

ACTA DE EVALUACIÓN DE LA TESIS DOCTORAL

Año académico 2018/19

DOCTORANDO: **GÓMEZ-PANTOJA GÜEMES, MARÍA**
D.N.I./PASAPORTE: ****981L

PROGRAMA DE DOCTORADO: **D415-QUÍMICA**
DPTO. COORDINADOR DEL PROGRAMA: **QUÍMICA ANALÍTICA, QUÍMICA FÍSICA E INGENIERÍA QUÍMICA**
TITULACIÓN DE DOCTOR EN: **DOCTOR/A POR LA UNIVERSIDAD DE ALCALÁ**

En el día de hoy 26/04/19, reunido el tribunal de evaluación nombrado por la Comisión de Estudios Oficiales de Posgrado y Doctorado de la Universidad y constituido por los miembros que suscriben la presente Acta, el aspirante defendió su Tesis Doctoral, elaborada bajo la dirección de **AVELINO MARTÍN ALONSO // CRISTINA SANTAMARÍA ANGULO**.

Sobre el siguiente tema: *COMPLEJOS DINUCLEARES DE TITANIO EN REACCIONES DE INSERCIÓN Y PROCESOS DE ACTIVACIÓN DE ENLACES CARBONO-HIDRÓGENO*

Finalizada la defensa y discusión de la tesis, el tribunal acordó otorgar la CALIFICACIÓN GLOBAL¹ de (no apto, aprobado, notable y sobresaliente): SOBRESALIENTE

Alcalá de Henares, 26 de abril de 2019

EL PRESIDENTE



Fdo.: ROSA MARÍA FANDOS PARIS

EL SECRETARIO



Fdo.: MIGUEL MENA MONTORO

EL VOCAL



Fdo.: MARÍA JOSÉ RUIZ GARCÍA

UNIVERSIDAD DE ALCALÁ. PATRIMONIO DE LA HUMANIDAD

Con fecha 27 de mayo de 2019 la Comisión Delegada de la Comisión de Estudios Oficiales de Posgrado, a la vista de los votos emitidos de manera anónima por el tribunal que ha juzgado la tesis, resuelve:

- Conceder la Mención de "Cum Laude"
 No conceder la Mención de "Cum Laude"



FIRMA DEL ALUMNO,

Fdo.: GÓMEZ-PANTOJA GÜEMES, MARÍA

La Secretaria de la Comisión Delegada



¹ La calificación podrá ser "no apto" "aprobado" "notable" y "sobresaliente". El tribunal podrá otorgar la mención de "cum laude" si la calificación global es de sobresaliente y se emite en tal sentido el voto secreto positivo por unanimidad.

INCIDENCIAS / OBSERVACIONES: _____



Universidad
de Alcalá

VICERRECTORADO DE INVESTIGACIÓN
Y TRANSFERENCIA

UNIVERSIDAD DE ALCALÁ. PATRIMONIO DE LA HUMANIDAD

En aplicación del art. 14.7 del RD. 99/2011 y el art. 14 del Reglamento de Elaboración, Autorización y Defensa de la Tesis Doctoral, la Comisión Delegada de la Comisión de Estudios Oficiales de Posgrado y Doctorado, en sesión pública de fecha 27 de mayo, procedió al escrutinio de los votos emitidos por los miembros del tribunal de la tesis defendida por **GÓMEZ-PANTOJA GÜEMES, MARÍA**, el día 26 de abril de 2019, titulada, **COMPLEJOS DINUCLEARES DE TITANIO EN REACCIONES DE INSERCIÓN Y PROCESOS DE ACTIVACIÓN DE ENLACES CARBONO-HIDRÓGENO** para determinar, si a la misma, se le concede la mención "cum laude", arrojando como resultado el voto favorable de todos los miembros del tribunal.

Por lo tanto, la Comisión de Estudios Oficiales de Posgrado **resuelve otorgar** a dicha tesis la

MENCIÓN "CUM LAUDE"

Alcalá de Henares, 31 de mayo de 2019
EL VICERRECTOR DE INVESTIGACIÓN Y TRANSFERENCIA
F. Javier de la Mata de la Mata

Copia por e-mail a:

Doctorando: GÓMEZ-PANTOJA GÜEMES, MARÍA
Secretario del Tribunal: MIGUEL MENA MONTORO
Directores de Tesis: AVELINO MARTÍN ALONSO // CRISTINA SANTAMARÍA ANGULO

Código Seguro De Verificación:	81aT+JjIyGoTpNxFS1bHnw==	Estado	Fecha y hora	
Firmado Por	Francisco Javier De La Mata De La Mata - Vicerrector de Investigación Y Transferencia	Firmado	03/06/2019 13:17:02	
Observaciones		Página	15/27	
Url De Verificación	https://vfirma.uah.es/vfirma/code/81aT+JjIyGoTpNxFS1bHnw==			



Universidad
de Alcalá

ESCUELA DE DOCTORADO
Servicio de Estudios Oficiales de
Posgrado

DILIGENCIA DE DEPÓSITO DE TESIS.

Comprobado que el expediente académico de D./D^a _____
reúne los requisitos exigidos para la presentación de la Tesis, de acuerdo a la normativa vigente, y habiendo
presentado la misma en formato: soporte electrónico impreso en papel, para el depósito de la
misma, en el Servicio de Estudios Oficiales de Posgrado, con el nº de páginas: _____ se procede, con
fecha de hoy a registrar el depósito de la tesis.

Alcalá de Henares a _____ de _____ de 20 _____

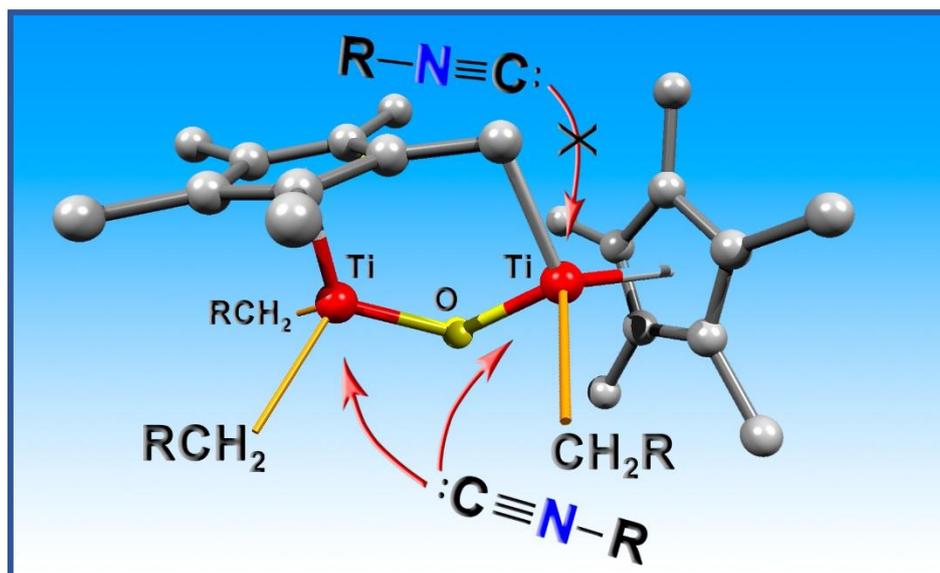


Fdo. El Funcionario



Doctorado en Química

**COMPLEJOS DINUCLEARES DE TITANIO
EN REACCIONES DE INSERCIÓN Y
PROCESOS DE ACTIVACIÓN DE ENLACES
CARBONO-HIDRÓGENO**



María Gómez-Pantoja Güemes

2019

Departamento de Química Orgánica y Química
Inorgánica



Departamento de Química Orgánica y Química Inorgánica
Doctorado en Química

**COMPLEJOS DINUCLEARES DE TITANIO EN
REACCIONES DE INSERCIÓN Y PROCESOS DE
ACTIVACIÓN DE ENLACES CARBONO-HIDRÓGENO**

María Gómez-Pantoja Güemes

Directores

Dr. Avelino Martín Alonso

Dra. Cristina Santamaría Angulo

Alcalá de Henares, 2019

AVELINO MARTÍN ALONSO, Profesor Titular del Departamento de Química Orgánica y Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá, y

CRISTINA SANTAMARÍA ANGULO, Profesora Titular del Departamento de Química Orgánica y Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá

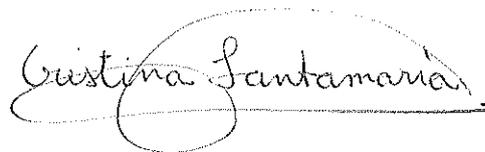
CERTIFICAN:

Que la presente Memoria titulada: **“Complejos dinucleares de titanio en reacciones de inserción y procesos de activación de enlaces carbono-hidrógeno”** ha sido realizada con nuestra inmediata dirección por Doña María Gómez-Pantoja Güemes en el Departamento de Química Orgánica y Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá e informan favorablemente autorizando su presentación para que sea calificada como Tesis Doctoral.

Alcalá de Henares, enero 2019



Fdo.: Dr. Avelino Martín Alonso



Fdo.: Dra. Cristina Santamaría Angulo

JESÚS ALBERTO ESCARPA MIGUEL, Coordinador de la Comisión Académica del Programa de Doctorado en Química

INFORMA:

Que la Tesis Doctoral titulada "**Complejos dinucleares de titanio en reacciones de inserción y procesos de activación de enlaces carbono-hidrógeno**", presentada por D^a María Gómez-Pantoja Güemes, con la dirección del Dr. Avelino Martín Alonso y la Dra. Cristina Santamaría Angulo, reúne los requisitos científicos de originalidad y rigor metodológicos para ser defendida ante un tribunal. Esta Comisión ha tenido también en cuenta la evaluación positiva anual del doctorando, habiendo obtenido las correspondientes competencias establecidas en el Programa.

Para que así conste y surta los efectos oportunos, se firma el presente informe en Alcalá de Henares a 11 de enero de 2019



Fdo.: Prof. Dr. Jesús Alberto Escarpa Miguel

Ahora que se acerca el final de esta gran etapa, siento la necesidad de dar las gracias a todas las personas que me han acompañado en esta aventura y han compartido conmigo tanto las ilusiones y el esfuerzo como las decepciones que hay detrás de este trabajo.

En primer lugar, quiero agradecer a Dr. Avelino Martín y a la Dra. Cristina Santamaría, directores de esta Tesis Doctoral, sus consejos, ayuda e inestimable confianza, así como la infinita paciencia que han demostrado conmigo. También su gran apoyo y ánimo en esas malas rachas. También agradecer al Dr. Avelino Martín la resolución de las estructuras cristalinas que aparecen en esta Memoria y su buen ojo a la hora de elegir los cristales.

Al Dr. Miguel Mena por su dedicación, apoyo y gran disponibilidad y también por esos grandes consejos e ideas y el desarrollo de esa química denominada “underground”.

A Esther Sánchez Barajas por los experimentos de análisis elemental y a los Dr. Mikhail Galakhov y Dr. Antonio Salgado por los estudios de resonancia nuclear.

A María Jesús Bueno, por estar siempre dispuesta a facilitarme los asuntos administrativos.

También quiero dar las gracias a todos aquellos con los que he compartido el laboratorio: Dr. Carlos Yélamos, Dr. Adrián Pérez, Laura y Paula. Y como no, a mis chicos y grandes amigos con los que he compartido tantas risas y buenos momentos: Nacho, Estefi y Cris.

A los orgánicos del módulo II que me acogieron como si fuera de su grupo y con los que he compartido grandes momentos. Gracias Pedro, Elena, Alberto, Marisol, Sara y Ana por esas grandes comidas de las que guardaré un gran recuerdo.

También a mis compañeros de Ionisos por ayudarme y enseñarme tanto del sorprendente mundo de la esterilización. También por animarme en el proceso de elaborar y preparar esta Memoria.

Como no, gracias a mis amigos, que siempre están ahí para lo que necesite, y sobre todo a esa gran amiga Jean, que siempre consigue contagiarme con su alegría, incluso en los momentos más difíciles.

Por último, gracias a mi familia, en especial a mis padres y hermanas, por su apoyo, por escucharme hablar tanto sobre mi trabajo y ayudarme en los momentos más complicados.

A mi familia

A Alberto

ÍNDICE GENERAL

Capítulo 1. Introducción General	1
Bibliografía	11
Capítulo 2.	
PARTE I: Síntesis y caracterización estructural de derivados alquilo [$\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{R}_2\}_2(\mu\text{-O})$]	13
2.A. Estudio preparativo	15
2.A.1. Caracterización estructural de los complejos 2-6	18
2.A.1.1. <i>Espectroscopía de resonancia magnética nuclear</i>	18
2.A.1.2. <i>Espectrofotometría Infrarroja</i>	20
2.A.1.3. <i>Estudio estructural del complejo 3</i>	21
2.A.1.4. <i>Estudio estructural del complejo 6</i>	23
Capítulo 2.	
PARTE II: Reactividad de los derivados [$\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{R}_2\}_2(\mu\text{-O})$]	29
2.B. Introducción	31
2.C. Reactividad de 2 y 3 con RNC (R = ^tBu, ⁱPr, CH₂SiMe₃, 2,6-Me₂C₆H₃)	42
2.C.1. Caracterización estructural de los complejos 7-12	46
2.C.1.1. <i>Espectroscopía de resonancia magnética nuclear</i>	46
2.C.1.2. <i>Espectrofotometría infrarroja</i>	50
2.C.1.3. <i>Estudio estructural de los complejos 7, 8 y 9</i>	51
2.C.1.4. <i>Estudio estructural del complejo 10</i>	54
2.C.1.5. <i>Estudio estructural del complejo 12</i>	57
2.D. Reactividad de 2 y 3 con RCN (R = ^tBu, ⁱPr, SiMe₃)	60
2.D.1. Caracterización estructural de los complejos 13-17	64
2.D.1.1. <i>Espectroscopía de resonancia magnética nuclear</i>	64
2.D.1.2. <i>Espectrofotometría infrarroja</i>	67

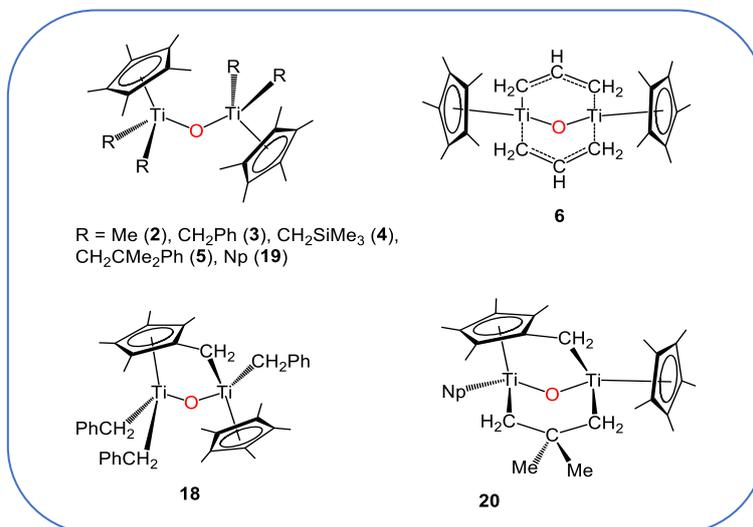
2.D.1.3. Estudio estructural del complejo 13	68
2.D.1.4. Estudio estructural del complejo 15	70
2.D.1.5. Estudio estructural de los complejos 16 y 17	72
2.E. Bibliografía	78
Capítulo 3: Derivados dimetálicos “tuck-over” de titanio	87
3.A. Introducción	89
3.B. Síntesis de complejos dimetálicos “tuck-over” de titanio	95
3.B.1. Estudio preparativo	95
3.B.2. Caracterización estructural	98
3.B.2.1 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear	98
3.B.2.2 Espectrofotometría infrarroja	100
3.B.2.3. Determinación estructural por difracción de rayos-X de monocristal de los complejos 18 y 20	101
<i>Estudio estructural del complejo 18</i>	101
<i>Estudio estructural del complejo 20</i>	103
3.B.3. Estudio teórico de los procesos de activación C-H en las especies dinucleares $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{R}_2\}_2(\mu\text{-O})]$ (R = CH ₂ Ph, CH ₂ SiMe ₃ , CH ₂ CMe ₃)	105
3.C. Reactividad de los complejos 18 y 20 con pequeñas moléculas orgánicas	109
3.C.1. Introducción	109
3.C.2. Reactividad del derivado 18 con isocianuros	111
3.C.2.1 Caracterización estructural de los derivados 21-24	112
3.C.2.1.1 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear	113
3.C.2.1.2 Espectrofotometría infrarroja	114
3.C.2.1.3 Determinación estructural por difracción de rayos-X de monocristal de los complejos 21 , 22 y 23	115
<i>Estudio estructural de los complejos 21 y 22</i>	115
<i>Estudio estructural del complejo 23</i>	118
3.C.3. Reactividad del derivado 20 con isocianuros	120

3.C.3.1. Caracterización estructural de los derivados 25-27	122
3.C.3.1.1 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear	122
3.C.3.1.2 Espectrofotometría infrarroja	124
3.C.3.1.3 Determinación estructural por difracción de rayos X de monocristal de los complejos 26 y 27	125
<i>Estudio estructural del derivado 26</i>	125
<i>Estudio estructural del producto 27</i>	128
3.C.4 Elucidación del mecanismo de reacción de las inserciones de isocianuros en los complejos 18 y 20 mediante cálculos DFT	130
3.D. Bibliografía	134
Parte experimental	139
4.A. Condiciones generales de trabajo	141
4.B. Técnicas estructurales y de análisis	141
4.B.1. Análisis elemental de C, H y N	141
4.B.2. Espectrofotometría infrarroja	142
4.B.3. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)	142
4.B.4. Estudios teóricos	142
4.B.5. Difracción de Rayos-X	143
4.C. Productos de partida	149
4.D. Descripción de las preparaciones	150
4.D.1. Síntesis del complejo 1	150
4.D.2. Síntesis del complejo 2	150
4.D.3. Síntesis del complejo 3	151
4.D.4. Síntesis del complejo 4	151
4.D.5. Síntesis del complejo 5	152
4.D.6. Síntesis del complejo 6	152
4.D.7. Síntesis del complejo 7	153
4.D.8. Síntesis del complejo 8	154

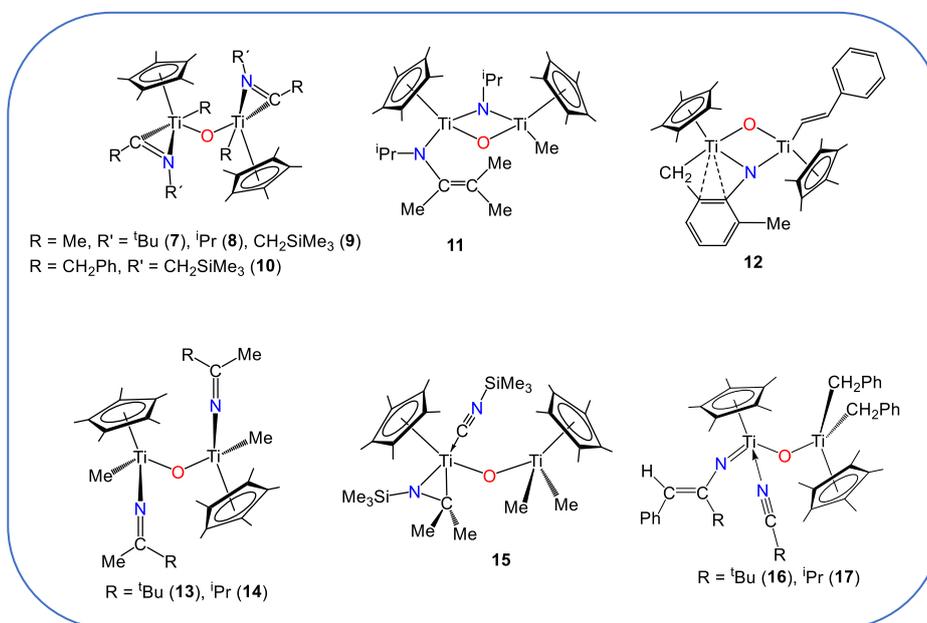
4.D.9. Síntesis del complejo 9	154
4.D.10. Síntesis del complejo 10	155
4.D.11. Síntesis del complejo 11	155
4.D.12. Síntesis del complejo 12	156
4.D.13. Síntesis del complejo 13	156
4.D.14. Síntesis del complejo 14	157
4.D.15. Síntesis del complejo 15	157
4.D.16. Síntesis del complejo 16	158
4.D.17. Síntesis del complejo 17	158
4.D.18. Síntesis del complejo 18	159
4.D.19. Síntesis del complejo 20	159
4.D.20. Síntesis del complejo 21	160
4.D.21. Síntesis del complejo 22	160
4.D.22. Síntesis del complejo 23	161
4.D.23. Síntesis del complejo 24	161
4.D.24. Síntesis del complejo 25	162
4.D.25. Síntesis del complejo 26	162
4.D.26. Síntesis del complejo 27	163
Bibliografía	164
Conclusiones	165
Summary	169
Apéndice.- Selección de espectros	185

ÍNDICE DE COMPUESTOS

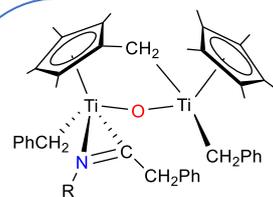
Productos de partida



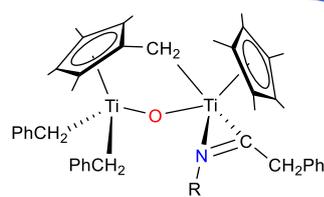
Reactividad de 2 y 3 con isocianuros y nitrilos



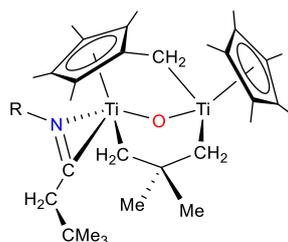
Reactividad de 18 y 20 con isocianuros



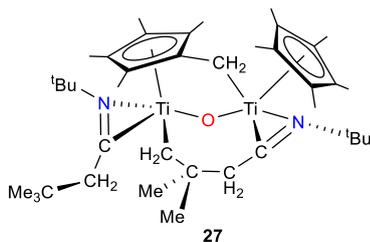
R = 2,6-Me₂C₆H₃ (21), CH₂SiMe₃ (22)



R = ^tBu (23), ⁱPr (24)



R = ^tBu (25), Xyl (26)



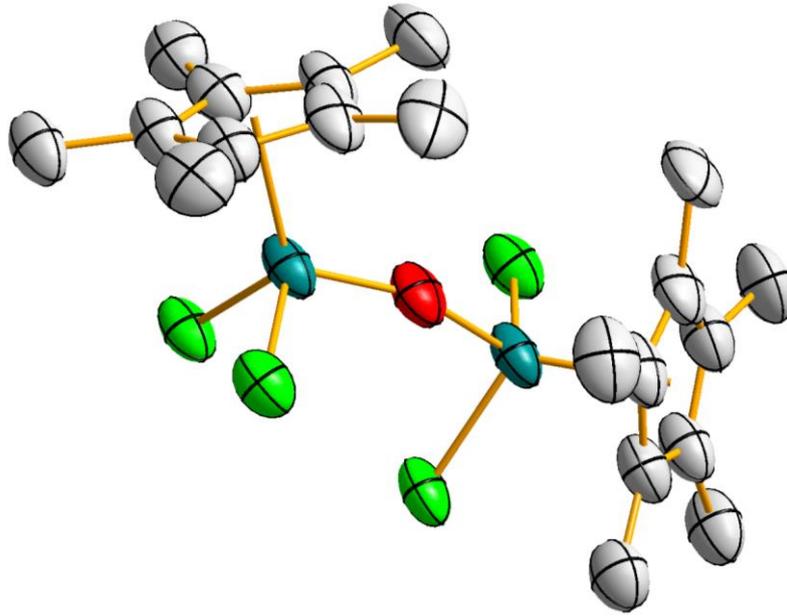
27

ABREVIATURAS

A continuación, se recoge una ordenación alfabética de las abreviaturas utilizadas para facilitar la lectura de los capítulos, tablas, esquemas y figuras incluidas en esta Memoria,

AB	acoplamiento indirecto de espín con $\Delta\nu_{AB}(\text{Hz})/J_{AB}(\text{Hz}) < 6$
Ar	arilo
AX	acoplamiento indirecto de espín con $\Delta\nu_{AX}(\text{Hz})/J_{AX}(\text{Hz}) > 6$
c	cuartete (RMN)
Cp	η^5 -ciclopentadienilo ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)
Cp*	pentametil- η^5 -ciclopentadienilo ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)
d	banda de absorción débil (IR), distancia de enlace (rayos-X), doblete (RMN), días
f	banda de absorción fuerte (IR)
h	horas
h ν	proceso inducido fotoquímicamente
HSQC	heteronuclear single quantum coherence
IR	espectrofotometría infrarroja
nJ	constante de acoplamiento espín-espín a través de n enlaces, en Hz (RMN)
L	ligando neutro
M	metal, concentración molar (mol/L)
m	banda de absorción media (IR), multiplete (RMN)
mf	banda de absorción muy fuerte (IR)
min	minutos
mL	mililitros
mmol	milimoles
Nf	neofilo ($\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$)
Np	neopentilo (CH_2CMe_3)

OAr	arilóxido
ppm	partes por millón (RMN)
py	piridina (C ₅ H ₅ N)
R	grupo alquilo
RMN	espectroscopía de resonancia magnética nuclear
RMN- ¹ H	espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón
RMN- ¹³ C	espectroscopía de resonancia magnética nuclear de carbono-13
RMN- ¹³ C{ ¹ H}	espectroscopía de resonancia magnética nuclear de carbono-13 desacoplado de protón
s	singlete RMN
sa	señal ancha (RMN)
t.a.	temperatura ambiente
t	triplete (RMN)
[Ti]	Ti(η ⁵ -C ₅ Me ₅)
thf	tetrahidrofurano
TMS	tetrametilsilano
tol	tolueno
<i>p</i> -tolilo	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄
X	halógeno
Xyl	Xililo (2,6-Me ₂ C ₆ H ₃)
Å	Ángstrom
Δ	proceso inducido térmicamente
δ	desplazamiento químico (RMN)
η ⁿ	coordinación de n átomos contiguos (n-hapto)
κ ⁿ	coordinación a través de n heteroátomos
μ	disposición puente entre dos átomos
μ _m	disposición puente entre m átomos
$\bar{\nu}$	número de onda (IR)
$\bar{\nu}_{st}$	vibración de tensión (IR)
τ	ángulo de torsión de enlace



Capítulo 1

Introducción, objetivos y
estructura de la Memoria

1.A. Introducción

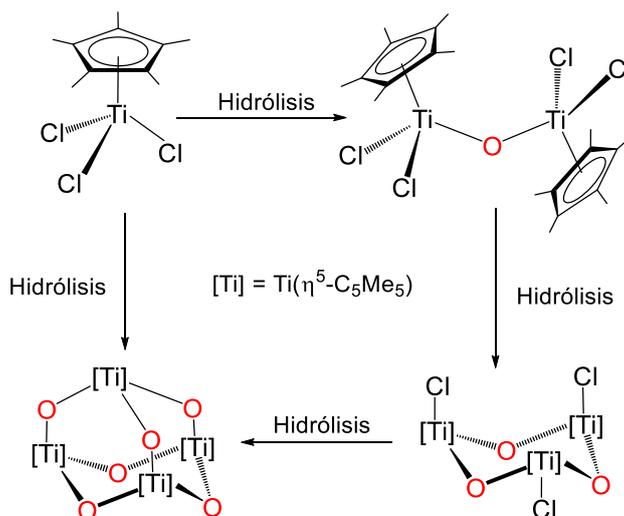
Los óxidos metálicos son materiales de gran importancia tecnológica con muchas y variadas aplicaciones. Por ejemplo, en la industria química los óxidos metálicos son componentes fundamentales de catalizadores, utilizados en numerosos procesos de conversión de hidrocarburos en diversos productos químicos. También se emplean en la fabricación de electrodos, materiales magnéticos, conductores, superconductores y revestimientos cerámicos. De todas estas aplicaciones, el uso de los óxidos metálicos como catalizadores es quizás el más importante, tanto desde el punto de vista tecnológico como económico. Por ello, el estudio teórico/práctico de los procesos que tienen lugar en estos sistemas constituye uno de los grandes desafíos de la Química actual.^[1]

Estos óxidos metálicos pueden describirse a nivel estructural como empaquetamientos compactos de aniones óxido con los cationes metálicos ocupando los huecos octaédricos y/o tetraédricos que forman dichos aniones. Esta existencia dual de aniones y cationes implica un comportamiento ácido-base que facilita la interacción con especies moleculares y su disociación heterolítica. Por otro lado, la variabilidad de los estados de oxidación de los centros metálicos faculta la implicación del óxido en la activación molecular mediante procesos redox.^[1a]

Dentro de los óxidos metálicos se encuentran los óxidos organometálicos que se caracterizan por poseer un núcleo inorgánico del tipo M_xO_y rodeado de fragmentos de carácter orgánico.^[2] Esta presencia resulta ventajosa, ya que confiere solubilidad a la molécula que favorece el estudio de su reactividad y permite aislar y caracterizar especies intermedias. Por otro lado, cabe destacar que los óxidos organometálicos tienen la capacidad de actuar como catalizadores, lo que conduce a que puedan ser considerados como modelos de superficies de óxidos metálicos.

Desde hace años, nuestro grupo desarrolla una línea de investigación sobre óxidos moleculares de titanio. Estas especies contienen un número discreto de centros metálicos en máximo estado de

oxidación y se sintetizan fácilmente mediante procesos de hidrólisis controlada a partir del complejo $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_3]$. En ese sentido, tal y como se muestra en el esquema, la hidrólisis de este compuesto mononuclear conduce inicialmente al derivado dimetálico $\{[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2]_2(\mu\text{-O})\}$ (**1**), después a la especie trinuclear $\{[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-O})]_3\}$ y finalmente al complejo tetrametálico $\{[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_4(\mu\text{-O})_6\}$ ^[3] (**esquema 1.1.**).



Esquema 1.1. Síntesis mediante hidrólisis de sistemas di-, tri- y tetrametálicos.

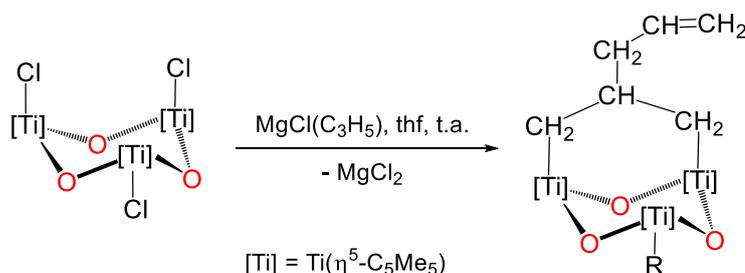
La posterior sustitución de los grupos haluro por ligandos alquilo/arilo mediante la utilización de los reactivos organolitados y magnesianos adecuados ha permitido conseguir, en el caso del sistema $\{[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-O})]_3\}$, la síntesis de un gran número de derivados $\{[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{R}(\mu\text{-O})]_3\}$ ^[4] ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{C}_3\text{H}_5, \text{CH}_2\text{Ph}, \text{Ph}, \dots$) (**esquema 1.2.**).



Esquema 1.2. Síntesis de los complejos $\{[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{R}(\mu\text{-O})]_3\}$

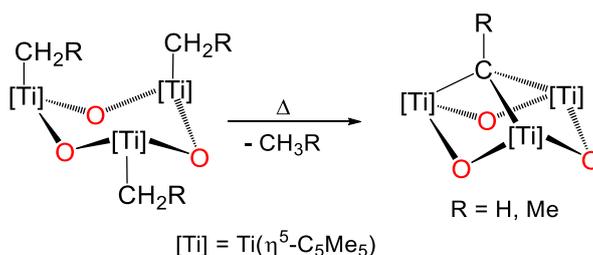
Entre ellos queremos destacar la formación del derivado $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_3\text{H}_5)(\mu\text{-O})\}_3]^{[5]}$ por su relación con algunas de las reacciones que se comentarán a lo largo de la Memoria. Esta especie se obtiene a través de un proceso de metátesis de los grupos haluro por ligandos alilo en tolueno a 0°C mediante la utilización de $\text{MgCl}(\text{C}_3\text{H}_5)$.

En cambio, si esta misma reacción se lleva a cabo en un disolvente polar como thf durante 36 horas a temperatura ambiente, se obtiene el dimetalaciclo $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-O})\}_3\{\mu_2\text{-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})\text{CH}_2\}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]^{[5]}$. Tal y como se muestra en el **esquema 1.3**, se produce el ataque nucleofílico intramolecular e intermetálico de un grupo alilo, inicialmente unido a un centro metálico, sobre el carbono central del grupo alilo de la posición contigua cis.



Esquema 1.3. Síntesis de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-O})\}_3\{\mu\text{-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\}(\text{C}_3\text{H}_5)]$

Por otro lado, el estudio del comportamiento térmico en disolución de algunos de estos oxoalquilos trimetálicos $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{R}(\mu\text{-O})\}_3]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$), a temperaturas entre $190\text{-}210^\circ\text{C}$, condujo a la síntesis de los primeros ejemplos de especies μ_3 -alquilidino soportadas sobre un óxido organometálico de titanio en máximo estado de oxidación $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-O})\}_3(\mu_3\text{-CR})]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$)^[4,6] (**esquema 1.4.**)



Esquema 1.4. Síntesis de los complejos $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-O})\}_3(\mu_3\text{-CR})]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$).

En estos derivados el fragmento alquilidino se encuentra soportado sobre el anillo Ti_3O_3 , mientras que los ligandos pentametilciclopentadienilo se orientan hacia al carbono apical del grupo alquilidino, proporcionando al sistema gran estabilidad y solubilidad en el medio de reacción (ver **figura 1.1.**).

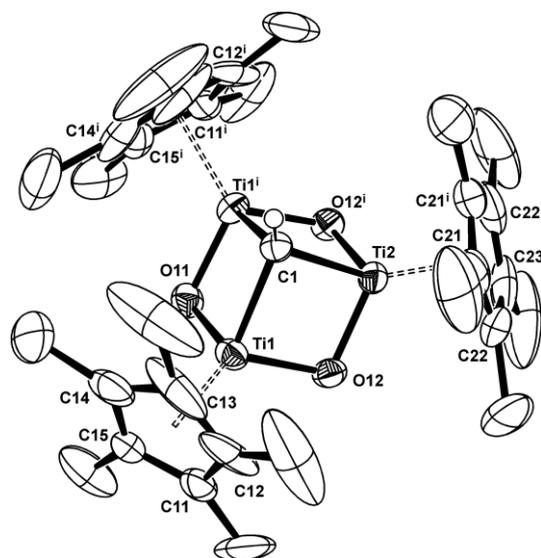
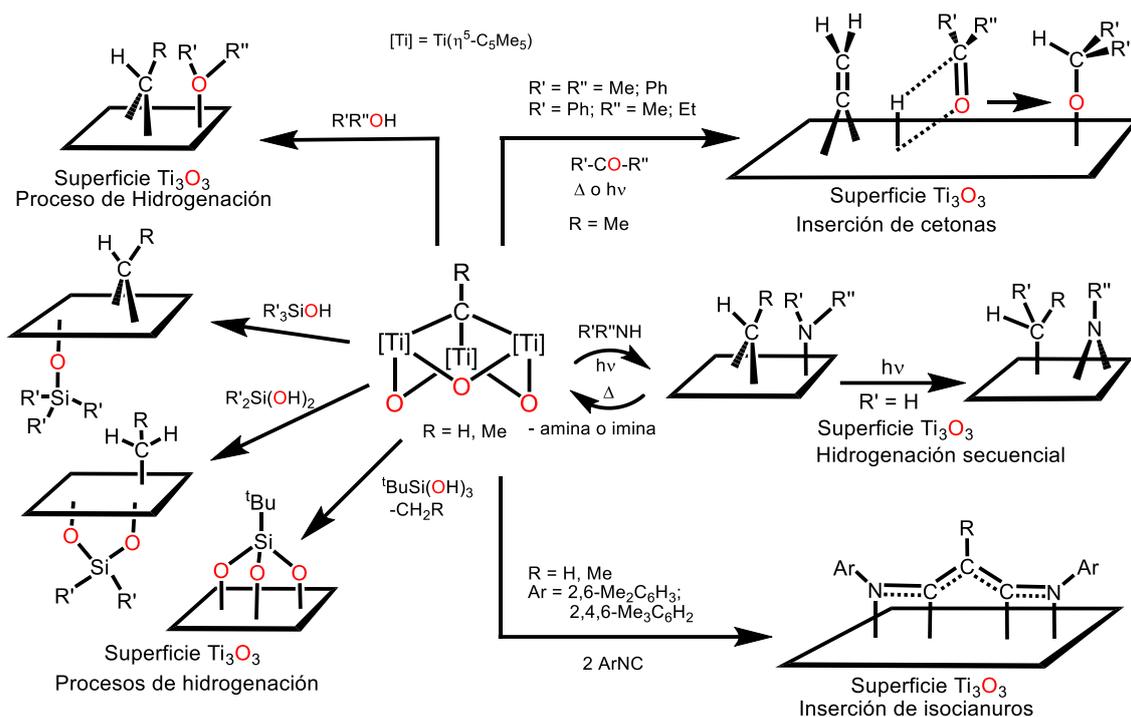


Figura 1.1. Estructura molecular del complejo $[\{Ti(\eta^5-C_5Me_5)(\mu-O)\}_3(\mu_3-CH)]$

La disposición estructural tan peculiar que muestran estas especies les otorga la posibilidad de actuar como modelos a escala molecular de óxidos metálicos sobre los que poder estudiar las transformaciones de reactivos tanto orgánicos como inorgánicos. Todo ello suscitó un amplio proyecto de investigación sobre la reactividad de los complejos alquilidino y la capacidad del sistema $[Ti_3(\eta^5-C_5Me_5)_3O_3]$ para incorporar diferentes sustratos. En el **esquema 1.5** se muestra una parte representativa de la reactividad de las especies μ_3 -alquilidino $[\{Ti(\eta^5-C_5Me_5)(\mu-O)\}(\mu_3-CR)]$ ($R = H, Me$), donde el sistema $[Ti_3(\eta^5-C_5Me_5)_3O_3]$ se representa como la superficie del óxido metálico que simula.



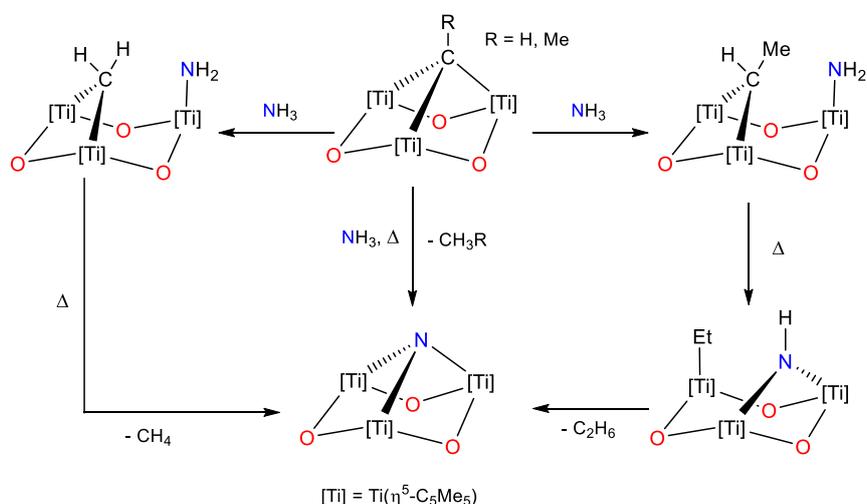
Esquema 1.5. Reactividad de los derivados $[Ti(\eta^5-C_5Me_5)(\mu-O)_3(\mu_3-CR)]$ ($R = H, Me$).

Las primeras reacciones consistieron en la inserción de moléculas insaturadas como monóxido de carbono e isocianuros.^[7] También se llevaron a cabo procesos de incorporación de cetonas sobre $[Ti(\eta^5-C_5Me_5)(\mu-O)_3(\mu_3-CMe)]$ que dieron lugar a los primeros ejemplos de especies vinilideno-alcóxido soportadas sobre un óxido organometálico.^[8]

Además, se abordó el comportamiento frente a distintas aminas orgánicas,^[9] alcoholes,^[10] y silanos.^[11] Estas reacciones se realizaron mediante tratamiento fotoquímico en condiciones suaves, observándose la transferencia de hidrógeno al grupo μ_3 -alquilidino soportado sobre el óxido organometálico $[Ti(\eta^5-C_5Me_5)(\mu-O)_3]$.

A continuación, la investigación se dirigió hacia la activación de enlaces E-H menos polares, utilizando el amoníaco como dador de hidrógeno. Así, la reacción de las especies $[Ti(\eta^5-C_5Me_5)(\mu-O)_3(\mu_3-CR)]$ ($R = H, Me$) con amoníaco produjo la hidrogenación total del fragmento μ_3 -alquilidino, que se elimina como metano o etano, y la formación del

derivado oxonitruro $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-O})\}_3(\mu_3\text{-N})]^{[12]}$ con elevado rendimiento (**esquema 1.6.**)

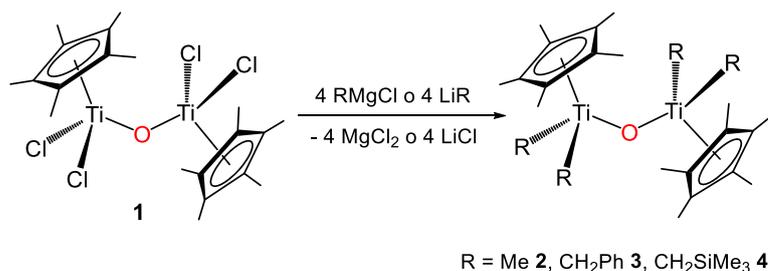


Esquema 1.6. Síntesis del oxonitruro $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-O})\}_3(\mu_3\text{-N})]$.

Modificando la temperatura, tiempo de reacción y la presencia o ausencia de luz, se lograron aislar los compuestos $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-O})\}_3(\mu\text{-CH}_2)(\text{NH}_2)]$ y $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-O})\}_3(\text{CH}_2\text{Me})(\mu\text{-NH})]$. Además, la especie $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-O})\}_3(\mu\text{-CHMe})(\text{NH}_2)]$ se pudo identificar mediante espectroscopía de RMN.

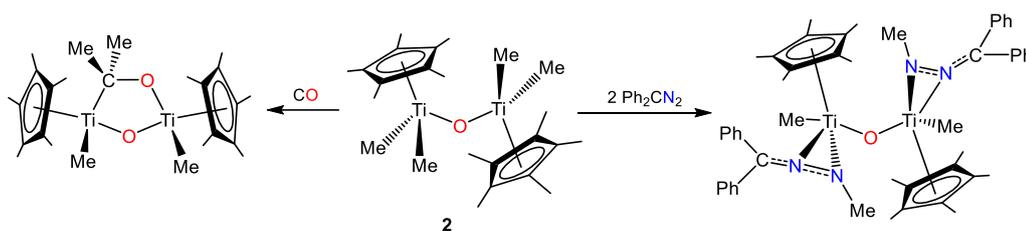
En resumen, la reactividad de los oxocomplejos trinucleares de titanio pone de manifiesto un marcado efecto cooperativo de los centros metálicos en el sistema Ti_3O_3 , semejante al que se da en superficies de óxidos metálicos.

Por otra parte, a finales de los años ochenta del siglo pasado, también se abordó el estudio de la reactividad del oxoderivado dimetálico $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2\}_2(\mu\text{-O})]$ (**1**) obtenido en el proceso de hidrólisis comentado en el **esquema 1.1**. En este sentido, se lograron sintetizar y caracterizar las especies alquilo dinucleares $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{R}_2\}_2(\mu\text{-O})]$ (R = Me **2**, CH_2Ph **3**, CH_2SiMe_3 **4**)^[13] mediante la reacción directa del derivado **1** con los organolitios y magnesianos adecuados (**esquema 1.7.**).



Esquema 1.7. Síntesis de los complejos $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{R}_2\}_2(\mu\text{-O})]$.

Aunque estos procesos de síntesis condujeron a la obtención de los complejos **2-4** puros y con elevado rendimiento, la dificultad de la obtención del oxoderivado de partida **1** con la pureza y rendimiento deseables generaba un obstáculo difícil de superar. De hecho, los únicos estudios de reactividad que se llevaron a cabo fueron los procesos de inserción de CO y Ph₂CN₂ sobre el complejo $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Me}_2\}_2(\mu\text{-O})]$ (**2**)^[4,14] (ver **esquema 1.8.**).



Esquema 1.8. Reactividad de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Me}_2\}_2(\mu\text{-O})]$ (**2**) con Ph₂CN₂ y CO

A pesar de las dificultades experimentales que se encontraron en los años 80 para obtener cantidades adecuadas que permitieran utilizar el derivado $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cl}_2\}_2(\mu\text{-O})]$ (**1**) como producto de partida, el interés químico suscitado por las especies obtenidas en el estudio de la reactividad de los complejos trimetálicos nos animó a insistir en la síntesis de las especies dinucleares y evaluar su comportamiento químico.

En este sentido, los objetivos que se pretenden alcanzar en este trabajo doctoral son:

- El desarrollo de nuevos protocolos sintéticos para la obtención y caracterización del producto de partida $[(\text{TiCp}^*\text{Cl}_2)_2(\mu\text{-O})]$ (**1**), así como de los complejos alquilo **2**, **3** y **4**. Posteriormente, el conocimiento adquirido se intentará aplicar a la síntesis de nuevas especies dinucleares.
- El estudio del comportamiento térmico de los oxoderivados alquilo dimetálicos sintetizados, así como abordar la reactividad de todas estas especies frente a pequeñas moléculas orgánicas insaturadas como isocianuros (RNC) y nitrilos (RCN).

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

El Capítulo 2 se ha estructurado en dos partes diferenciadas. En la primera parte se describen los nuevos procedimientos sintéticos y la caracterización tanto del producto de partida como de las especies alquilo $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{R}_2\}_2(\mu\text{-O})]$. Por otro lado, la segunda parte del capítulo 2 aborda el estudio de la reactividad química de dos de las especies dimetálicas sintetizadas ($\text{R} = \text{Me}, \text{CH}_2\text{Ph}$) con isocianuros y nitrilos.

A continuación, en el Capítulo 3 se describe el tratamiento térmico en disolución de las especies alquilo dimetálicas, así como la reactividad de los productos obtenidos con diferentes isocianuros.

Finalmente, la descripción de las preparaciones, condiciones generales del trabajo experimental y las técnicas de identificación estructural y de análisis se recogen en el Capítulo 4, dedicado a la parte experimental.

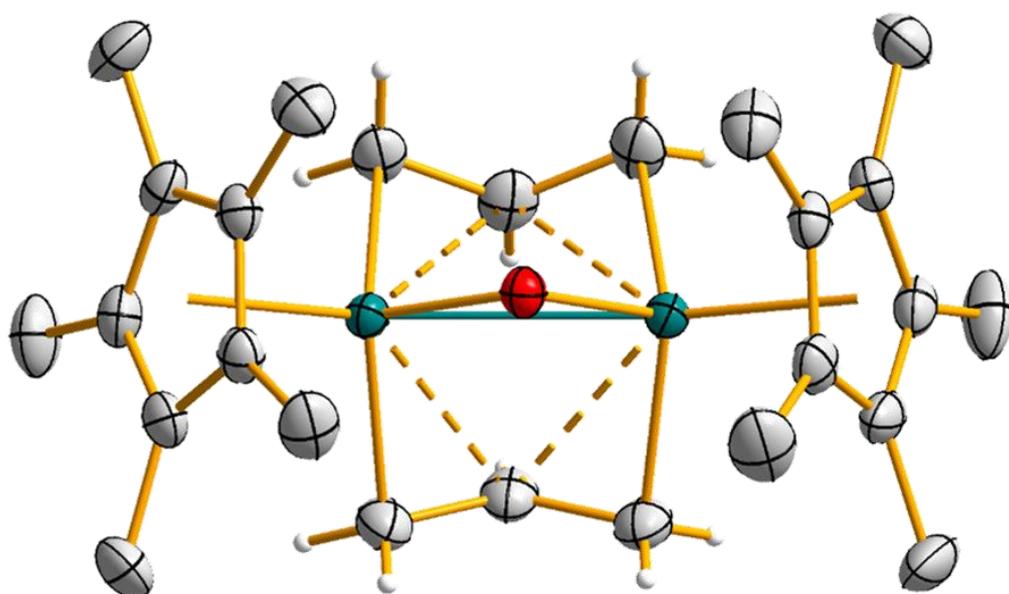
Al final de cada uno de los capítulos anteriores se recoge la relación de referencias bibliográficas que se han utilizado para la elaboración de esta Memoria.

Como último apartado se destacan a modo de conclusiones los resultados más relevantes de este trabajo y para facilitar la comprensión de la caracterización espectroscópica de cada uno de los derivados sintetizados, se incluye un pequeño apéndice con algunos de los espectros más significativos de infrarrojo y resonancia magnética nuclear.

Bibliografía

- [1] a) H. H. Kung, *Transition Metal Oxides: Surface Chemistry and Catalysis*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, **1989**. b) P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong, *Shriver & Atkins, Química Inorgánica*, 4ª ed., McGraw-Hill, Mexico D.F., **2008**. c) C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Química Inorgánica*, 1ª ed., Pearson Educación, Madrid, **2006**. d) N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*, 2ª ed., Butterworth-Heinemann Cambridge, **1997**.
- [2] a) R. B. King, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, John Wiley and Sons, Chichester (UK), **1994**. b) M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 34-48. c) M. H. Chisholm, D. L. Clark, M. J. Hampden-Smith, D. H. Hoffman, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 432-444. d) F. Bottomley, *Polyhedron* **1992**, 11, 1707-1731. e) H. W. Roesky, I. Haiduc, N. S. Hosmane, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 2579-2595. f) A. Conde, R. Fandos, A. Otero, A. Rodríguez, *Organometallics* **2008**, 27, 6090-6095. g) J.-P. Candy, C. Copéret, J.-M. Basset, *Surface and Interfacial Organometallic Chemistry and Catalysis* Vol. 16/2005 (Ed.: S. Berlin), Springer-Verlag, Heidelberg, **2005**, 151-210. h) F. Bottomley, L. Sutin, F. G. A. Stone, W. Robert, *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol. 28, Academic Press, **1988**, 339-396. i) V. W. Day, W. G. Klemperer, *Science* **1985**, 228, 533-541.
- [3] a) S. G. Blanco, M. P. Gómez-Sal, S. M. Carreras, M. Mena, P. Royo, R. Serrano, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1572-1573. b) M. P.

- Gómez-Sal, M. Mena, P. Royo, R. Serrano, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 358, 147-159. c) F. Palacios, P. Royo, R. Serrano, J. L. Balcazar, I. Fonseca, F. Florencio, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 375, 51-58. d) L. M. Babcock, V. W. Day, W. G. Klemperer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 858-859.
- [4] R. Andrés, M. V. Galakhov, A. Martín, M. Mena, C. Santamaría, *Organometallics* **1994**, 13, 2159-2163.
- [5] R. Andrés, M. Galakhov, M. P. Gómez-Sal, A. Martín, M. Mena, C. Santamaría, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 526, 135-143.
- [6] M. Gómez-Pantoja, P. Gómez-Sal, A. Hernán-Gómez, A. Martín, M. Mena, C. Santamaría, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 8964-8972.
- [7] a) R. Andrés, M. Galakhov, M. P. Gómez-Sal, A. Martín, M. Mena, C. Santamaría, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1206-1213. b) C. Santamaría, *Tesis Doctoral*, **1998**, Universidad de Alcalá.
- [8] M. Galakhov, M. Mena, C. Santamaría, *Chem. Commun.* **1998**, 691-692.
- [9] R. Andrés, M. V. Galakhov, M. P. Gómez-Sal, A. Martín, M. Mena, M. C. Morales-Varela, C. Santamaría, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 805-811.
- [10] J. J. Carbó, O. González-del Moral, A. Martín, M. Mena, J.-M. Poblet, C. Santamaría, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 643-653.
- [11] J. J. Carbó, O. González-del Moral, A. Martín, M. Mena, J.-M. Poblet, C. Santamaría, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 7930-7938.
- [12] S. Aguado-Ullate, J. J. Carbó, O. González-del Moral, A. Martín, M. Mena, J.-M. Poblet, C. Santamaría, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 6269-6279.
- [13] P. Gómez-Sal, M. Mena, F. Palacios, P. Royo, R. Serrano, S. Martínez-Carreras, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 375, 59-65.
- [14] J. C. Flores, M. Mena, P. Royo, R. Serrano, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 617-618.



Capítulo 2. Parte I

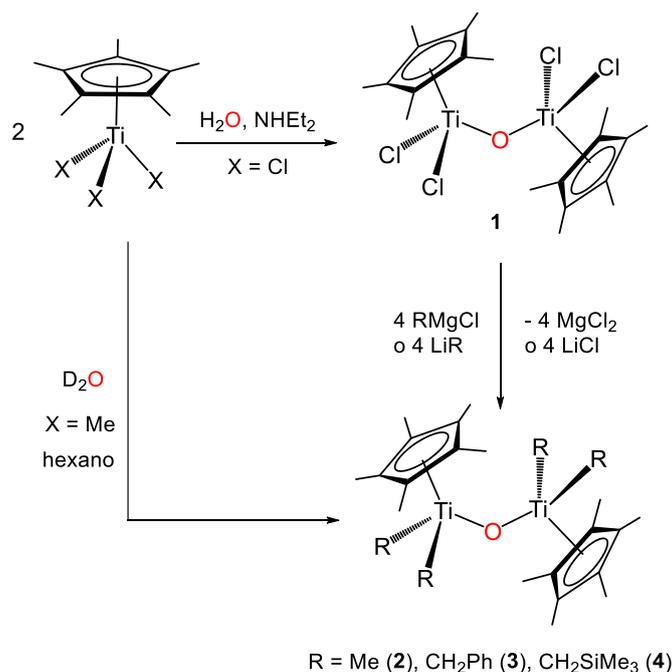
Síntesis y caracterización estructural de derivados alquilo $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{R}_2\}_2(\mu\text{-O})]$.

2.A. Estudio preparativo

Como hemos mencionado en el capítulo anterior, el interés de nuestro grupo de investigación por la química de los óxidos organometálicos se remonta a finales de los años 80 del siglo pasado y se centra, fundamentalmente, en el estudio de los oxoderivados trimetálicos. La dificultad encontrada en la síntesis del producto de partida $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2\}_2(\mu\text{-O})]$ (**1**), junto con la escasa reactividad química que se conocía, nos llevó a abordar su estudio de forma más detallada.

Así, comenzamos estudiando el proceso de síntesis del producto de partida, intentando identificar qué condiciones de reacción había que modificar para obtener **1** de forma selectiva en cantidades elevadas. Tras numerosos ensayos experimentales, se pudo comprobar como la modernización de los sistemas de trabajo ha condicionado de forma importante los resultados que se pueden obtener reproduciendo los procedimientos publicados en la bibliografía.^[1] En nuestro caso, la calidad y pureza de los disolventes que se utilizan hoy día, junto con las mejoras en las técnicas de Schlenk nos han permitido evitar la aparición tanto del derivado trimetálico $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-O})\}_3]$ como del tetrametálico $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\}_4(\mu\text{-O})_6]$ que se mostraban en el **esquema 1.1** del capítulo anterior, y que constituían el principal obstáculo de esta síntesis. En ese sentido, si el proceso de hidrólisis del derivado $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_3]$, con H_2O en presencia de dietilamina, se lleva a cabo en acetona con extremo cuidado (ver **esquema 2.1**), se pueden llegar a obtener en torno a 3 g puros del complejo $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2\}_2(\mu\text{-O})]$ (**1**) con un rendimiento del 82%, pudiendo constituir ahora un producto de partida idóneo.

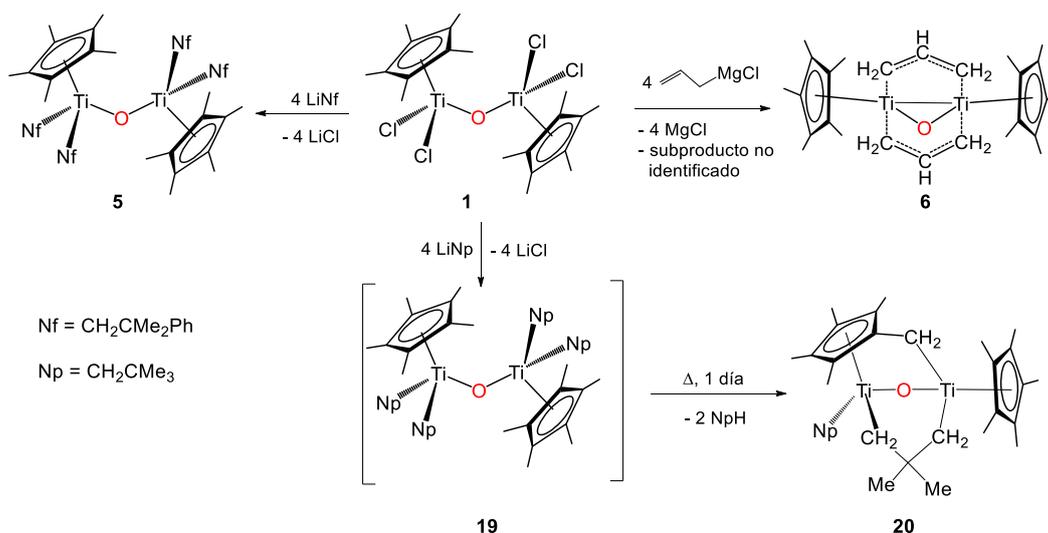
De forma similar, los rendimientos obtenidos en la preparación del compuesto $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Me}_2\}_2(\mu\text{-O})]$ (**2**) mejoran considerablemente, respecto a los publicados,^[2] si la reacción se lleva a cabo mediante la hidrólisis controlada con agua deuterada del complejo $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Me}_3]$, en hexano como disolvente (97%) (ver **esquema 2.1**). Este método, que requiere condiciones de reacción más sencillas, permite obtener **2** con rendimientos superiores a los obtenidos con la reacción de metátesis a partir del derivado dimetálico **1** con los reactivos magnesiano u organolitiado correspondientes.



Esquema 2.1. Síntesis de los complejos **2-4**.

Por el contrario, los derivados **3** y **4** se sintetizan mediante el tratamiento del cloroderivado $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\}_2(\mu\text{-O})\text{Cl}_2]$ (**1**) con el reactivo de Grignard, PhCH_2MgCl , o el correspondiente organolitio, $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$, en thf como disolvente (ver **esquema 2.1**). De esta forma se aíslan en cantidades razonables $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\text{CH}_2\text{Ph})_2\}_2(\mu\text{-O})]$ (**3**), como un sólido de color rojo anaranjado (73%) o $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\}_2(\mu\text{-O})]$ (**4**), como un sólido de color marrón amarillento (87%).^[1,3]

Los resultados obtenidos en las reacciones de metátesis nos animaron a ampliar el estudio a nuevas especies dinucleares y para ello realizamos los ensayos con otros organomagnesianos RMgCl ($\text{R} = \text{Et}$, alilo) y litiados LiR ($\text{R} = \text{Ph}$, *p*-tolilo, neofilo y neopentilo). Sin embargo, solamente en el caso de las reacciones con neofil litio, cloruro de alilmagnesio y neopentil litio se pudieron aislar y caracterizar los productos finales obtenidos (ver **esquema 2.2**).



Esquema 2.2.

La reacción de **1** con cuatro equivalentes de $\text{LiCH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$ (LiNf), a temperatura ambiente, da lugar a $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})_2\}_2(\mu\text{-O})]$ (**5**) como un sólido de color amarillo con rendimientos muy bajos (6%). La aleatoriedad en la obtención del derivado **5** junto con los bajos rendimientos impidieron la caracterización completa de este producto. No obstante, la cristalización de una pequeña fracción pura permitió su análisis en disolución mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.

En cambio, el procedimiento seguido en el tratamiento del halocompuesto **1** con cloruro de alilmagnesio en proporción 1:4 o exceso, en hexano y a -78°C , origina la obtención del derivado $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\}_2(\mu\text{-}\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2(\mu\text{-O})]$ (**6**) como un sólido microcristalino de color azul intenso, diamagnético y con rendimiento elevado (91%), junto con productos volátiles que no se pudieron caracterizar. El análisis de la estructura cristalina de **6** revela la existencia de una interacción metal-metal y dos fragmentos alilo que actúan como puente entre los dos átomos de titanio, tal y como se representa en el **Esquema 2.2**.

Por otro lado, el tratamiento de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2\}_2(\mu\text{-O})]$ (**1**) con $\text{LiCH}_2\text{CMe}_3$ en proporción 1:4 permite detectar en disolución mediante RMN de ^1H el complejo tetrasustituido $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2\}_2(\mu\text{-O})]$ (**19**), que rápidamente evoluciona al derivado “tuck-over” metalacido

$[\text{Ti}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{-}\kappa\text{C})(\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\mu\text{-CH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2)(\mu\text{-O})]$ (**20**), con eliminación de neopentano (CMe_4) (ver **esquema 2.2**). El estudio detallado de esta especie se llevará a cabo en el **Capítulo 3** de esta Memoria.

Los compuestos **2-5** son muy solubles en los disolventes comúnmente utilizados en el laboratorio (benceno, tolueno, hexano, pentano, thf), mientras que el derivado **6** es soluble en disolventes aromáticos o polares, como piridina o thf, y menos soluble en disolventes alifáticos, como hexano. Los derivados **2, 3 y 5** son estables en disolución a temperatura ambiente, pudiéndose almacenar en estado sólido durante largos períodos de tiempo bajo atmósfera inerte. Sin embargo, el compuesto **4** evoluciona en disolución a temperatura ambiente y su estudio ha sido el núcleo fundamental del Trabajo de Fin de Máster de D. Juan Ignacio González Pérez realizado en nuestro grupo de investigación. Por el contrario, el complejo **6** es inestable, tanto en disolución como en estado sólido, y es necesario almacenarlo a baja temperatura en atmósfera de argón.

2.A.1. Caracterización estructural de los complejos 2-6

Los derivados sintetizados se han caracterizado mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear, espectrofotometría de infrarrojo y análisis elemental. El compuesto **5** sólo ha podido identificarse mediante RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Además, el estudio estructural en estado sólido de los derivados **3 y 6** se ha realizado utilizando la técnica de difracción de rayos-X de monocristal.

2.A.1.1. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear

Los espectros de RMN- ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los derivados **2-6** se recogen en la **tabla 2.1**. La asignación de las resonancias de ^1H y ^{13}C se realizó en base al análisis detallado de los espectros de RMN y los experimentos 2D $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ gHSQC para **5 y 6**.

Tabla 2.1. Datos de RMN a 20°C para los complejos **2-6**.^a

Compuesto	Asignación	RMN- ¹ H	RMN- ¹³ C{ ¹ H}
2	$\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$	1.91 (s, 30H)	122.1
	$\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$		11.9
	TiMe ₂	0.66 (s, 12H)	52.4
3	Ph	7.19-6.74 (m, 20H)	149.6, 128.9 123.3, 122.0
	-CH ₂ Ph	2.94, 2.59 (AX, 8H, ² J _{HH} = 10.5 Hz)	85.3
	$\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$	1.72 (s, 30H)	12.0
	$\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$		124.2
4	$\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$	2.01 (s, 30H)	13.2
	$\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$		122.6
	-CH ₂ SiMe ₃	1.30, 1.21 (AB, 8H, ² J _{HH} = 10.7 Hz)	74.0
	-CH ₂ SiMe ₃	0.25 (s, 36H)	3.8
5	<i>m</i> -Ph	7.41 (m, 8H, ³ J _{HH} = 8.5 Hz, ⁴ J _{HH} = 1.0)	128.4
	<i>o</i> -Ph	7.28 (m, 8H, ³ J _{HH} = 8.5, 7.0, ⁴ J _{HH} = 1.5 Hz)	125.9
	<i>p</i> -Ph	7.12 (m, 4H, ³ J _{HH} = 7.0, ⁴ J _{HH} = 1.0, 1.5 Hz)	125.5
	-Ph		154.9
	$\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$	1.90 (s, 30H)	12.4
	$\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$		117.4
	-CH ₂ -CMeMe-Ph	1.56 (s, 12H)	35.5
	-CH ₂ -CMeMe-Ph	1.44 (s, 12H)	34.3
-CH ₂ -CMeMe-Ph		41.7	
-CH ₂ -CMeMe-Ph	1.17, 0.26 (AX, 8H, ² J _{HH} = 13.0 Hz)	79.5	
6	-CH ₂ -CH-CH ₂ -	6.16 (A ₂ M ₂ X, 1H, ³ J _{HH} = 10.0 Hz)	109.9
	$\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$	1.67 (s, 30H)	10.9
	$\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$		116.0
	-CH ₂ -CH-CH ₂ -	1.05, 1.67-(A ₂ M ₂ X, 8H)	72.8

^a. Desplazamiento químico (δ) en C₆D₆.

En los espectros de RMN-¹H de los complejos dimetálicos **2-5** se pone de manifiesto la equivalencia química de los anillos $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$, que se observan como una única señal en el intervalo de 1.72 a 2.01 ppm, valores muy similares a los que se encuentran en otros derivados mono-,^[4] di-^[5] y trimetálicos análogos.^[6] Además, se registran las resonancias correspondientes a los ligandos metilo (**2**), bencilo (**3**), trimetilsililmetilo (**4**) y neofilo (**5**), de las que destacamos un sistema de espín AX a δ 2.94 y 2.59 para el complejo **3**, uno AB a δ 1.30, 1.21 en el caso de **4** y, por último, otro sistema de espín AX a δ 1.17, 0.26 para el derivado **5**, correspondientes a los grupos metileno diastereotópicos presentes en cada uno de estos fragmentos (Ti-CH₂R).^[7]

Los espectros de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los complejos **2-5** avalan las estructuras propuestas en los **esquemas 2.1 y 2.2** y los valores de desplazamiento químico de los dos ligandos pentametilciclopentadienilo equivalentes son coherentes con los hallados en la bibliografía para compuestos similares.^[5] Además, los grupos metileno de los derivados **3, 4** y **5** aparecen a δ 85.3, 74.0 y 79.5, respectivamente, valores ligeramente inferiores a los de los derivados alquilo mononucleares $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ClR}_2]$ y $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{R}_3]$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$, CH_2SiMe_3), que aparecen en el intervalo entre 94.4 y 97.2 ppm.^[7]

El espectro de RMN de ^1H del derivado alilo **6** se caracteriza por la presencia de una única señal para los anillos pentametilciclopentadienilo a δ 1.67, significativamente desplazada a campo alto y que estaría de acuerdo con un aumento de la densidad electrónica sobre los átomos de titanio, como consecuencia de la reducción de los centros metálicos. Por otro lado, los fragmentos alilo aparecen en el espectro de RMN- ^1H con un patrón de acoplamiento $\text{A}_2\text{M}_2\text{X}$ similar a los publicados para un modo de coordinación η^3 -alilo, que se identifica por la existencia de un multiplete ancho δ 6.16 y dos resonancias que aparecen como dobletes anchos a δ 1.05 y el segundo coincide en desplazamiento con la resonancia asignada a los grupos metilo de los anillos pentametilciclopentadienilo (δ 1.67).^[8,9,10]

Por último, en el espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ se observa la equivalencia química de los carbonos metileno con un valor de desplazamiento químico intermedio entre los correspondientes para carbonos olefínicos ($-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $\delta \approx 115$)^[11] y grupos metileno ($-\text{CH}_2\text{R}$, $\delta \approx 69$)^[6] unidos a titanio en derivados que contienen el fragmento $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{O}]_3$.

2.A.1.2. Espectrofotometría Infrarroja

En la **tabla 2.2** aparece la asignación tentativa de las bandas de absorción de los espectros de infrarrojo en estado sólido (KBr) de los compuestos **2-4** y **6**.

En todos los espectros se muestran las vibraciones de tensión típicas del grupo Cp^* ^[12] así como las debidas a los enlaces Ti-Cp^* .^[13] También

aparecen como una serie de absorciones intensas en el intervalo de 610-807 cm^{-1} las vibraciones de tensión Ti-O-Ti, con valores similares a los encontrados en la bibliografía para otros compuestos con el mismo sistema Ti-O-Ti, como $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2\}_2(\mu\text{-O})]$ o $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}\}_3(\mu\text{-O})_3]$.^[1,11]

Tabla 2.2. Datos de IR ($\bar{\nu}$, cm^{-1}) para los complejos **2-6**.^a

Complejo	Cp*	Ti-Cp*	Ti-O-Ti	Otras bandas
2	2907 m, 1441 m, 1369 m	624 m, 420 d	761 f	2880 m
3	2905 m, 2837 m, 1486 f, 1448 f, 1435 m, 1374 m, 1030 d	612 d, 619 d, 565 d, 526 d, 505 m, 425 m	807 f, 729f, 698 f	1592 f, 1216 m, 1204 f, 989 f, 893 d
4	2947 f, 2903 f, 1436 d, 1376 d, 1022 d	508 d, 439 d, 379 d	762 f, 742 f, 678 m, 610 m	1256 mf, 1240 mf
6	2902 f, 2853 f, 1492 d, 1432 m, 1374 f, 1023 m	531 d, 418 d, 372 m	786 mf, 634 f, 615 f	1097 m, 945 m

^a En pastillas comprimidas de KBr

En el apartado de otras bandas quedan recogidas las vibraciones propias de los grupos alquilo/arilo unidos a titanio (R = Me, CH₂Ph, CH₂SiMe₃, alilo), destacando en el derivado **4** las bandas que aparecen a 1256 y 1240 cm^{-1} propias del fragmento SiMe₃, $\delta_s(\text{Si-CH}_3)$.^[14] En el espectro del derivado **6** la banda correspondiente al modo de coordinación η^3 del grupo alilo, que de acuerdo con la bibliografía debería aparecer en el intervalo 1450-1550 cm^{-1} ,^[15] solapa con las que en la **tabla 2.2** aparecen asignadas al grupo pentametilciclopentadienilo.

2.A.1.3. Estudio estructural del complejo **3**

El enfriamiento a -20°C de una disolución saturada del complejo **3** en tolueno permitió obtener monocristales de color rojo-anaranjado adecuados para su estudio por difracción de rayos-X.

En la **figura 2.1** se muestra la estructura molecular en estado sólido del derivado **3**, en la que se han omitido los átomos de hidrógeno para obtener

una mejor perspectiva del complejo, lo que se repetirá en la mayoría de las estructuras que se presentan en esta memoria. En la **tabla 2.3** se recogen los datos más significativos de distancias y ángulos de enlace. Las ocho unidades asimétricas que componen la celdilla unidad de **3** están ordenadas en el espacio de acuerdo con el grupo espacial *Cccb*.

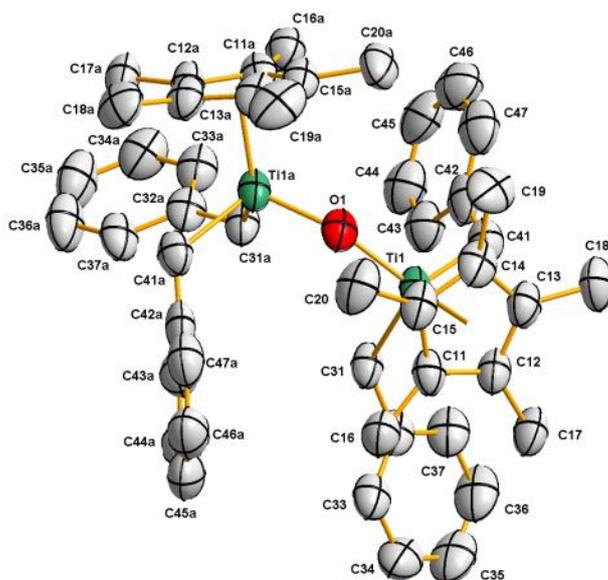


Figura 2.1. Estructura molecular del complejo **3** con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han eliminado para mayor claridad.

La estructura de **3** consiste en un sistema dinuclear en el que las dos mitades de la molécula se encuentran relacionadas por un eje de simetría que pasa por el átomo de oxígeno que actúa como puente. Cada titanio se encuentra enlazado a dos grupos bencilo, un anillo $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ y a un átomo de oxígeno presentando el típico entorno de taburete de piano de tres patas. Aunque los dos anillos pentameticiclopentadienilo se sitúan por encima del resto de los ligandos, se hallan ligeramente desplazados uno respecto del otro para aliviar la congestión estérica adquiriendo una conformación de tipo sinclinal con un valor de 76.4° para el ángulo de torsión $\text{Cp}^*1\text{-Ti1-Ti1a-Cp}^*1a$ (Cp^* tomado como centroide del anillo).^[16]

Según los datos recogidos en la **tabla 2.3**, las distancias Ti1-C31/C41 son muy similares al valor medio de $2.15(8) \text{ \AA}$ que se encuentra en el CSD^[17]

para el enlace sencillo Ti-C alquilo. De hecho, los valores están próximos a la distancia Ti-C hallada en los complejos dinucleares **2** (2.11(1) Å)^[2] y **4** (2.13(1) Å)^[1b] e incluso a las del derivado mononuclear [Ti(η⁵-C₅Me₅)(CH₂Ph)₃] (2.08(1)-2.16(1) Å).^[4] La distancia Ti-O también es similar a las de **2** (1.80(1) Å) y **4** (1.842(1) Å), aunque curiosamente es más próxima a la que encontramos en el complejo [Ti₂(η⁵-C₅Me₅)₂(μ-CH₂SiMe₂CH₂)₂(μ-O)] (1.811(2) Å)^[3] en el que además del átomo de oxígeno puente, entre los dos átomos de titanio aparecen dos grupos μ-CH₂SiMe₂CH₂.

Tabla 2.3. Selección de valores medios de distancias (Å) y ángulos (°) para el derivado **3**.

Ti1-O1	1.818(1)	C31-C32	1.486(7)
Ti1-C31	2.129(4)	C41-C42	1.411(8)
Ti1-C41	2.146(5)	C32-C33	1.376(8)
Ti1-O1-Ti1a	159.1(2)	C31-Ti1-C41	100.2(2)
O1-Ti1-C31	98.4(2)	C32-C31-Ti1	130.7(3)
O1-Ti1-C41	107.5(2)	C42-C41-Ti1	123.8(4)

En cambio, el ángulo Ti1-O1-Ti1 de 159.1(2)° es ligeramente superior al de otros oxo alquilo dinucleares como **2** (153.4(1)°)^[2] y **4** (155.9(1)°),^[1b] al igual que los ángulos O1-Ti1-C31/C41 de 98.4(2) y 107.5(2), inferior y superior a **2** (103.6(1)°) y **4** (102.1(1) y 105.8(1)°) debido al mayor volumen estérico que presentan los ligandos bencilo.

2.A.1.4. Estudio estructural del complejo **6**

El enfriamiento a -20°C de una disolución saturada del complejo **6** en tolueno permitió obtener monocristales de color azul adecuados para su estudio por difracción de rayos-X.

La estructura molecular del complejo **6**, que cristaliza en el grupo espacial monoclinico $P2_1/n$, se muestra en la **figura 2.2**. Como se puede observar, la estructura de **6** está formada por dos fragmentos Ti(η⁵-C₅Me₅) unidos mediante el enlace metal-metal, un átomo de oxígeno y dos ligandos alilo que actúan como puente.

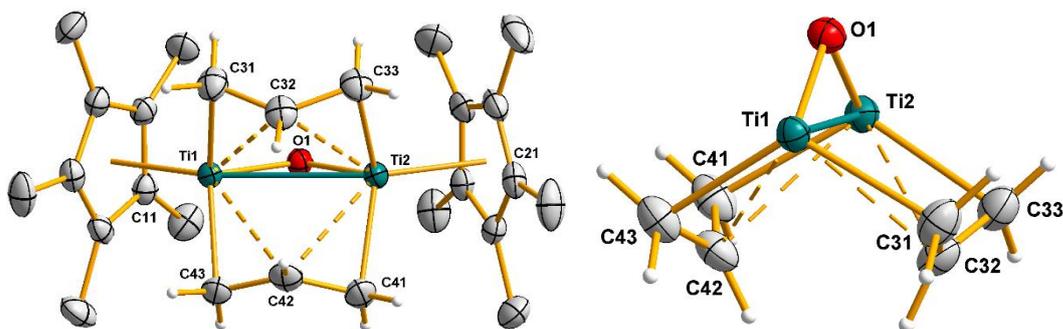


Figura 2.2. Estructura molecular del complejo **6** con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad (izquierda). Vista simplificada de **6** (derecha).

Los ligandos alilo y el puente oxo se encuentran distribuidos entre los dos centros metálicos optimizando el espacio disponible, como queda reflejado en la **tabla 2.4**, donde se recogen los valores de ángulos entre los planos destacables de la estructura. En ese sentido, el plano definido por Ti1, Ti2 y O1 genera un ángulo de $\approx 120^\circ$ con los planos Ti1C31Ti2C33 y Ti1C43Ti2C41. Asimismo, la congestión estérica que origina la existencia de tres puentes entre Ti1 y Ti2, obliga a que los anillos ciclopentadienilo se dispongan formando ángulos de $\approx 60^\circ$ con el plano constituido por O1, C32 y C42.

Tabla 2.4. Selección de ángulos entre planos en **6**. (Cp*1 = C11-C15, Cp*2 = C21-C25)

Plano 1	Plano 2	Ángulo(°)
Ti1O1Ti2	Cp*1	89.0(1)
Ti1O1Ti2	Cp*2	88.7(1)
Ti1O1Ti2	Ti1C31Ti2C33	121.4(1)
Ti1O1Ti2	Ti1C43Ti2C41	120.5(1)
Cp*1	Cp*2	60.3(1)
Ti1C31Ti2C33	Ti1C43Ti2C41	118.1(1)
Cp*1	Ti1C31Ti2C33	64.5(1)
Cp*1	Ti1C43Ti2C41	65.4(1)
Cp*2	Ti1C31Ti2C33	63.5(1)
Cp*2	Ti1C43Ti2C41	64.7(1)
C31C32C33	C41C42C43	73.8(3)
Ti1O1Ti2	C31C32C33	37.3(2)
Ti1O1Ti2	C41C42C43	36.4(3)
O1C32C42	Cp*1	60.2(1)
O1C32C42	Cp*2	59.5(1)

A la hora de analizar el sistema de enlace que se establece entre los grupos alilo puente y los dos centros metálicos, se puede observar (ver **tabla 2.5**) que las distancias entre los átomos de titanio y los átomos de carbono más cercanos (2.165(3)-2.191(3)Å) presentan valores superiores a los encontrados para complejos de titanio(IV) con un sistema de tres ligandos puente como $[\text{Ti}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\mu\text{-CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2)_2(\mu\text{-O})]$ (Ti-C = 2.104(9)Å)^[3] en el que los grupos $\mu\text{-CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2$ se encuentran unidos a los centros metálicos mediante un enlace σ . Sin embargo, estas distancias de **6** están más próximas a las publicadas para sistemas en los que un átomo de titanio(II) se encuentra unido a un grupo insaturado a través de una interacción de tipo π , como los derivados $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_3)\}_2(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)]$ ^[18] (2.167(4)Å), $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{tBu})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ (2.177(4)Å)^[19] y $[\text{Ti}\{1,3\text{-(Me}_3\text{C)}_2\text{C}_5\text{H}_3\}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$ (2.169(6) Å).^[20]

En la bibliografía también se encuentran sistemas alilo puente similares a **6**, aunque esta química se limita a compuestos de elementos de los grupos 6, 8, 9 y 10^[9,21]. En cuanto a combinaciones análogas con elementos de los grupos de la izquierda, el único ejemplo caracterizado cristalográficamente que hemos encontrado es la especie dinuclear de titanio paramagnética $[\text{Ti}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{dpme})_2(\mu\text{-}\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$, sintetizada por Cotton y colaboradores (ver **figura 2.3**), que presenta cierta similitud estructural con nuestro derivado alilo (Ti-C _{α} = 2.154(6) Å).^[22] En ese derivado el carbono central del alilo (C _{β}) se coloca de forma equidistante a los dos centros metálicos (Ti-C _{β} = 2.430(6) Å) al igual que ocurre en el compuesto **6**, aunque en éste con valores un poco mayores (valor medio Ti-C _{β} = 2.636(9) Å).

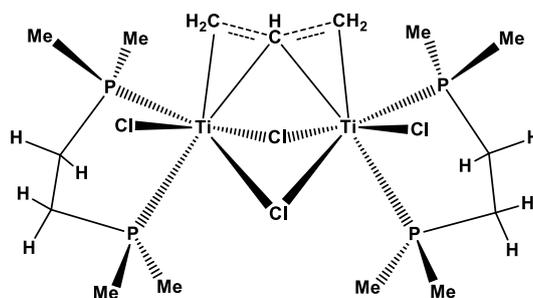


Figura 2.3.

Tabla 2.5. Selección de valores medios de distancias (Å) y ángulos (°) para **6**.

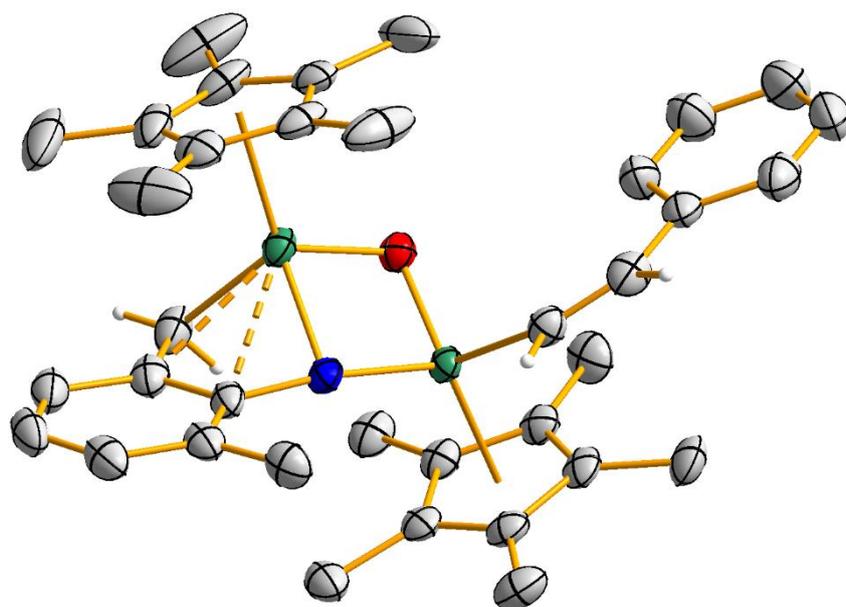
Ti1-C31	2.165(3)	Ti2-C32	2.633(3)
Ti1-C32	2.630(3)	Ti2-C33	2.179(3)
Ti1-C42	2.650(3)	Ti2-C41	2.191(3)
Ti1-C43	2.172(3)	Ti2-C42	2.629(3)
C31-C32	1.418(4)	C41-C42	1.415(4)
C32-C33	1.419(4)	C42-C43	1.418(4)
Ti1...Ti2	2.905(1)	Ti-O	1.838(1)
O1-Ti1-C31	103.9(1)	O1-Ti2-C41	103.3(1)
O1-Ti1-C43	104.2(1)	O1-Ti2-C33	104.7(1)
C31-C32-C33	124.9(3)	C41-C42-C43	124.8(3)
C32-C31-Ti1	94.0(2)	C42-C41-Ti2	91.0(2)
C42-C43-Ti1	92.7(2)	C32-C33-Ti2	91.6(2)
C31-Ti1-C43	116.9(1)	C33-Ti2-C41	117.7(1)
Ti1-O1-Ti2	104.4(1)		

Este complejo dinuclear sintetizado por Cotton y colaboradores presenta los centros metálicos en una valencia mixta Ti_2^{5+} y en él, el alilo actúa como sistema $\mu\text{-}\eta^3\text{-alilo}$. Aparte, exhibe dos puentes cloro y un cloro unido a cada titanio, además de una difosfina por cada centro metálico. Por lo tanto, podemos afirmar que el derivado **6** es la primera especie dinuclear que presenta átomos de titanio(III) unidos a anillos $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ y puentes alilo.

Por otra parte, el ángulo C-C-C de los ligandos alilo tiene un valor de $\approx 125^\circ$, muy próximo al esperable para sistemas con carbonos sp^2 . Debido a la disposición como puente de los grupos alilo, hay un ligero incremento en la distancia C-C (valor medio 1.416(2) Å) respecto a grupos alilo unidos a un solo centro metálico como en $[\text{TiCl}(\text{depe})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$ (C-C = 1.362(4)-1.397(4) Å)^[22] o $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{alil})]$ (C-C = 1.38(1) Å),^[23] al igual que ocurre en el complejo $[\text{Ti}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{dpme})_2(\mu\text{-}\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ (C-C = 1.433(1) Å),^[22] o en el derivado dinuclear de wolframio con dos grupos alilo puente $[\text{W}_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_5)_2(\text{NMe}_2)_4]$ (C-C = 1.47(1) Å).^[21a,24]

Finalmente, el ángulo Ti1-O1-Ti2 presenta un valor de 104.4(1)°, inferior al encontrado para el resto de sistemas dinucleares de Ti que se han descrito a lo largo de la memoria. Por el contrario, las distancias Ti-O de 1.838(1) Å se mantienen similares a las publicadas para óxidos organometálicos polinucleares de titanio.^[1b,25,26] Ambos parámetros

conducen a que los centros metálicos se encuentren localizados a una distancia de sólo 2.905(1) Å, muy similar a la del complejo dinuclear de Cotton $[\text{Ti}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{dpme})_2(\mu\text{-}\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ ($\text{Ti}\cdots\text{Ti} = 2.908(1)$ Å).^[22]



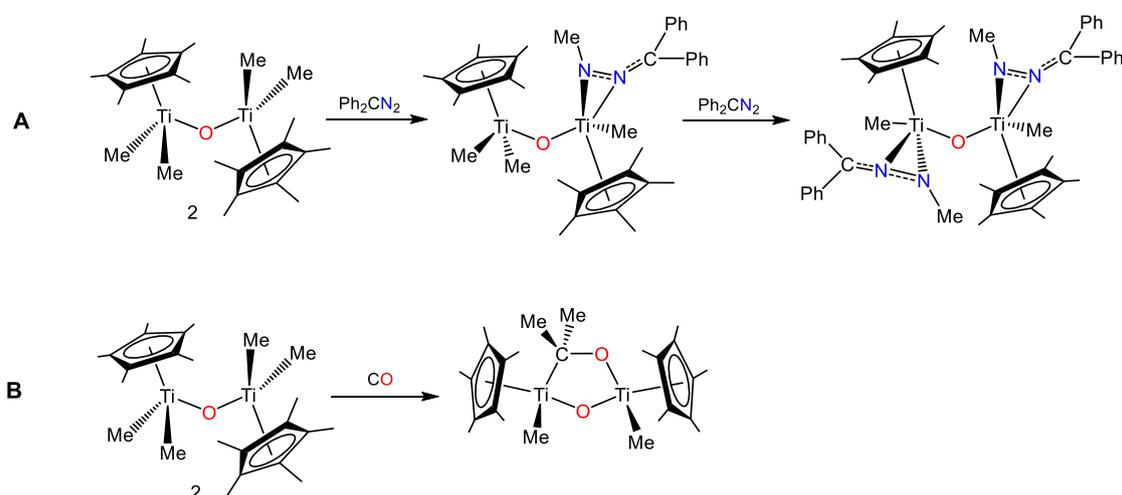
Capítulo 2. Parte II

Reactividad de los derivados
 $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{R}_2\}_2(\mu\text{-O})]$.

2.B. Introducción

Una vez sintetizados y caracterizados los derivados tetraalquilo $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{R}_2\}_2(\mu\text{-O})]$ ($\text{R} = \text{Me}$ **2**, CH_2Ph **3**, CH_2SiMe_3 **4**), decidimos estudiar tanto su reactividad química como su estabilidad térmica en disolución. Mientras que el comportamiento químico de los derivados tetrametilo (**2**) y tetrabencilo (**3**) se aborda en este capítulo de la memoria, el estudio de la estabilidad térmica en disolución constituye el núcleo central del trabajo de investigación llevado a cabo en el **Capítulo 3** de esta Tesis Doctoral. El compuesto **4**, tal y como se ha mencionado en la primera parte de este capítulo, ha sido objeto de un estudio previo; aunque estableceremos interesantes comparaciones a nivel de comportamiento químico que serán comentadas en el siguiente capítulo de la Tesis Doctoral.

Tal y como se indicaba en el **Capítulo 1**, los primeros y únicos estudios de reactividad que se han llevado a cabo con oxoderivados dimetálicos de titanio(IV) se remontan al año 1989 y consistieron en reacciones del derivado $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Me}_2\}_2(\mu\text{-O})]$ (**2**) con diazometano^[5a] (ver **esquema 2.4, A**) y CO ^[27] (ver **esquema 2.4, B**).



Esquema 2.4.

Como se puede observar, la reacción de **2** con Ph_2CN_2 o CO da lugar en ambos casos a la inserción de moléculas insaturadas en enlaces Ti-Me , con la correspondiente migración del grupo metilo sobre el átomo de nitrógeno de la molécula de diazometano o del átomo de carbono,

cuando se trata de monóxido de carbono. Además, en el caso de la reacción con CO, la gran afinidad que presenta el titanio por el oxígeno favorece la formación de un sistema puente η^2 -acetona, que experimenta reacciones posteriores de hidrólisis y oxidación para generar 2-metilpropanal o acetona, respectivamente. Por otro lado, en la reacción de **2** con dos equivalentes o exceso de Ph_2CN_2 tiene lugar una segunda inserción en el centro metálico adyacente.

A la vista de estos antecedentes, decidimos centrar nuestra atención en el estudio de la reactividad de **2** y **3** con isocianuros y nitrilos, especies con las que aún no se habían realizado ensayos, pero que parecían ser candidatos idóneos para desarrollar procesos de inserción.

En este sentido, las reacciones de inserción de isocianuros y nitrilos en enlaces M-C de elementos de los primeros grupos transición constituyen uno de los procesos más habituales y relevantes de la química, dado que los productos obtenidos presentan grandes aplicaciones en química orgánica y organometálica, actuando como sistemas catalíticos necesarios en la formación de enlaces C-C en condiciones suaves.^[28]

En el caso de los isocianuros, estas inserciones comportan la síntesis de sistemas iminoacilo, que presentan diferentes formas de coordinación (η^1 o η^2 -iminoacilo) dependiendo de la naturaleza del centro metálico (ver **figura 2.4**).^[29] Además, al ser un ligando menos reactivo y mucho más accesible que su homólogo η^2 -acilo,^[30] es un precursor idóneo para la formación de una gran variedad de sistemas.

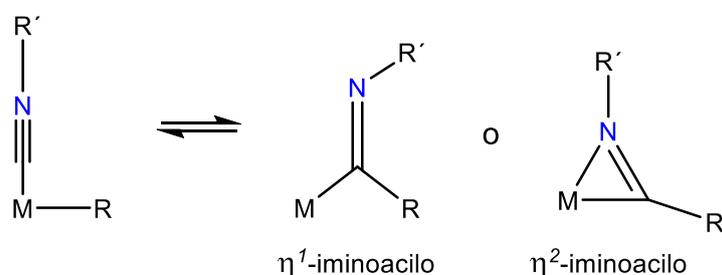
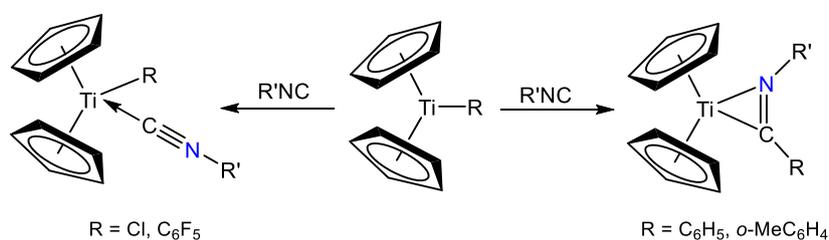


Figura 2.4.

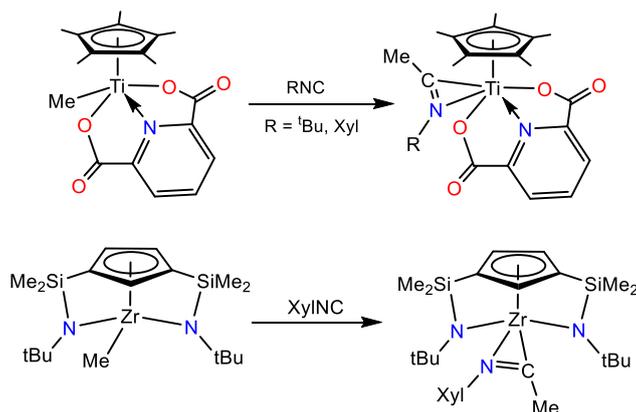
La formación de derivados iminoacilo, $[ML(RCNR')]$, se ve afectada por diversos factores como el tamaño del isocianuro ($R'NC$), el volumen estérico de los ligandos (L) y el grupo alquilo (R), dado que la inserción resulta más sencilla en alquilo primarios que en secundarios. A estos factores estéricos hay que sumar los factores electrónicos que, si bien no se ha determinado que una mayor densidad electrónica en el centro metálico favorezca el proceso de inserción, sí se ha concluido que su viabilidad depende de la naturaleza tanto de los ligandos como la del centro metálico.^[29]

Los primeros trabajos recogidos en la bibliografía sobre la reactividad de isocianuros con derivados alquilo de elementos del grupo 4 se remontan a 1979 y fueron realizados por Teuben et al.^[31] Así, el tratamiento de los derivados $[Ti(\eta^5-C_5H_5)_2R]$ ($R = Cl, C_6F_5, C_6H_5, o-MeC_6H_4$) con $R'NC$ ($R' = o-MeC_6H_4, 2,6-Me_2C_6H_3$) transcurría con la coordinación y/o inserción del isocianuro en el enlace $Ti(III)-C$ dependiendo de la naturaleza electrónica del sustituyente del centro metálico, tal y como se muestra en el **esquema 2.5**.

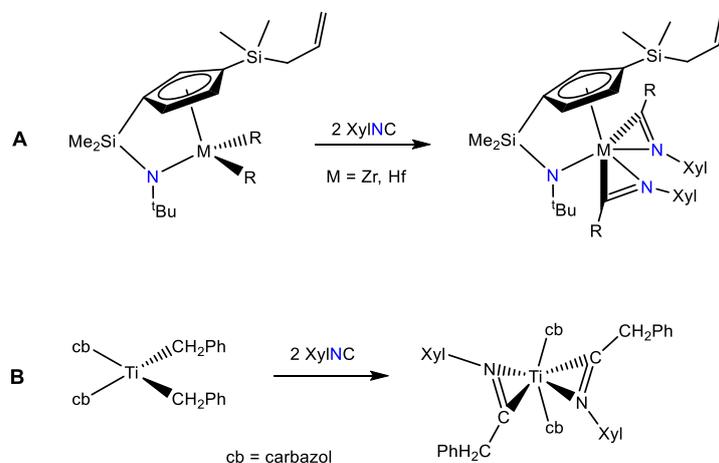


Esquema 2.5.

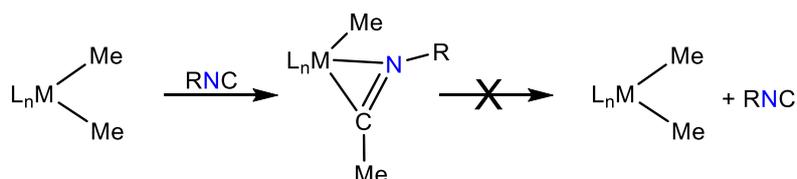
Desde entonces han sido muchos los ejemplos que han aparecido en la bibliografía para dar lugar a una química muy rica y variada.^[29,32] En este sentido, se conocen procesos de inserción de isocianuros en enlaces M-C en sistemas muy congestionados y rígidos del grupo 4 que contienen anillos porfirínicos,^[33] ligandos quelato,^[34] tipo ansa^[35] o incluso metalaciclos^[36] (ver algunos ejemplos en **esquema 2.6**).


Esquema 2.6.

En el caso de complejos con los elementos más voluminosos del grupo 4 (Zr y Hf), debido a su mayor radio atómico, se puede producir la inserción de dos moléculas de isocianuro por centro metálico para dar lugar a sistemas bis-iminoacilo como el que se muestra en el **esquema 2.7 (A)**.^[29,37] No obstante, la bibliografía también nos ha permitido encontrar un único ejemplo en el que un átomo de titanio se encuentra coordinado a dos grupos iminoacilo (**esquema 2.7 (B)**).^[38]

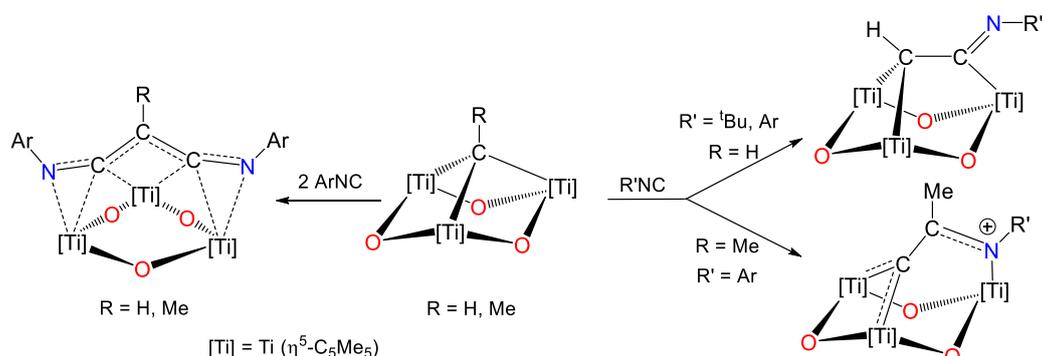

Esquema 2.7.

En general, los productos de inserción de isocianuros en enlaces M-C presentan una mayor estabilidad que los obtenidos con CO, lo que se traduce en que los procesos de desinserción (**esquema 2.8**) raramente se detecten experimentalmente, a diferencia de lo que sucede con CO.^[29]



Esquema 2.8.

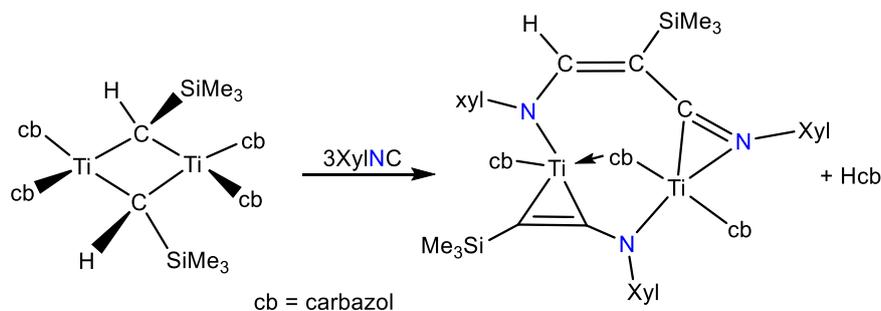
Hasta el momento todos los ejemplos mostrados hacen referencia a los procesos de inserción desarrollados sobre especies mononucleares. No fue hasta 1998 cuando se ensayaron sobre sistemas polinucleares. En este sentido, algunos años antes nuestro grupo de investigación había sintetizado los primeros ejemplos de derivados μ_3 -alquilidino de titanio en máximo estado de oxidación, $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-O})\}_3(\mu_3\text{-CR})]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$),^[6] y los primeros ensayos realizados para estudiar la reactividad química de estos compuestos consistieron en la inserción de moléculas insaturadas como monóxido de carbono e isocianuros.^[13a] En concreto, la reacción del oxocomplejo $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-O})\}_3(\mu_3\text{-CH})]$ con *tert*-butilisocianuro tiene lugar a temperatura ambiente y origina el producto derivado de la inserción de una molécula de isocianuro en uno de los tres enlaces titanio-carbono del grupo metilidino. El compuesto μ_3 -etilidino ($\text{R} = \text{Me}$), en las mismas condiciones, no experimenta reacción alguna. Sin embargo, el tratamiento de ambos complejos alquilidino con isocianuros aromáticos ($\text{Ar} = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3, 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) permite preparar las combinaciones resultantes de los procesos de mono y diinserción que aparecen en el **esquema 2.9**.



Esquema 2.9.

Hay que destacar que en la bibliografía solamente aparece un único ejemplo adicional de especie polinuclear de elementos del grupo 4 en la

que se haya desarrollado un proceso de inserción de isocianuro. El proceso de inserción en el complejo μ -alquilideno (**esquema 2.10**) transcurre de forma secuencial y evoluciona para generar la formación de un fragmento orgánico que contiene un grupo iminoacilo sobre uno de los centros metálicos.^[38]



Esquema 2.10

Por otro lado, los nitrilos, RCN, son especies isoelectrónicas de otros ligandos insaturados como N_2 , CO, isocianuros y alquinos. Se utilizan para sintetizar complejos metálicos en los que, por su baja capacidad dadora σ y aceptora π , se pueden desplazar fácilmente para dar nuevos compuestos organometálicos y de coordinación.^[39] Pueden presentar diferentes modos de coordinación con los centros metálicos, como se muestra en el **figura 2.5**, siendo el primero de ellos el más común.

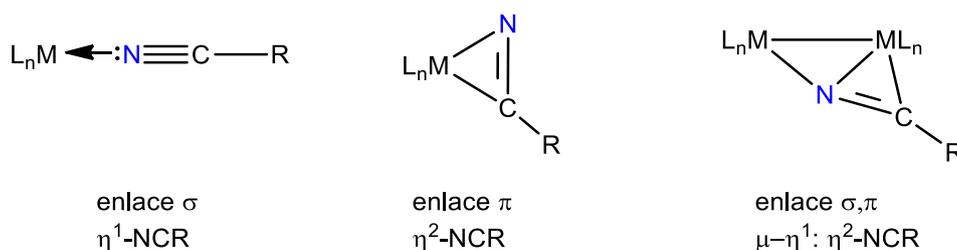
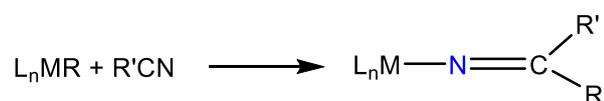


Figura 2.5

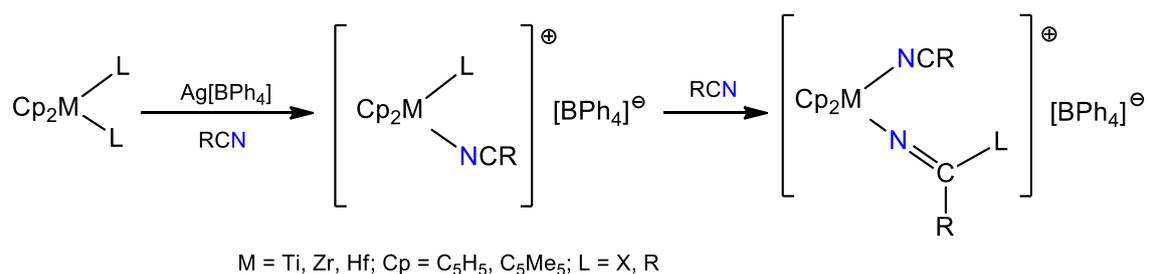
En general presentan menor reactividad que sus análogos isocianuros. Los procesos de inserción con estas moléculas no son frecuentes, sólo tienen lugar con metales con capacidad para polarizar el enlace $\text{C}\equiv\text{N}$ y facilitar la transferencia del grupo alquilo, como los de los primeros grupos de transición o del bloque f.^[39] Este proceso, además, se ve favorecido por la fortaleza del enlace M-N formado en la inserción, lo

que genera una especie que recibe habitualmente la denominación de cetimida, azavinilideno o alquilidenamido (**esquema 2.11**).^[40]



Esquema 2.11.

Si nos centramos en los elementos del grupo 4, la inserción de nitrilos en derivados neutros alquilo d^0 o d^1 como $[MCp_2RX]$, $[MCp^*_2R_2]$ o $[TiCp_2R]$ no se suele producir en condiciones suaves mientras que la coordinación tiene lugar inmediatamente.^[39] Sin embargo, estos procesos se ven favorecidos, de forma general, por la formación de especies catiónicas, que dejan una vacante de coordinación apropiada en el centro metálico para que la incorporación del nitrilo tenga lugar, y a continuación se desarrolle el proceso de inserción (ver **esquema 2.12**).^[38,41]



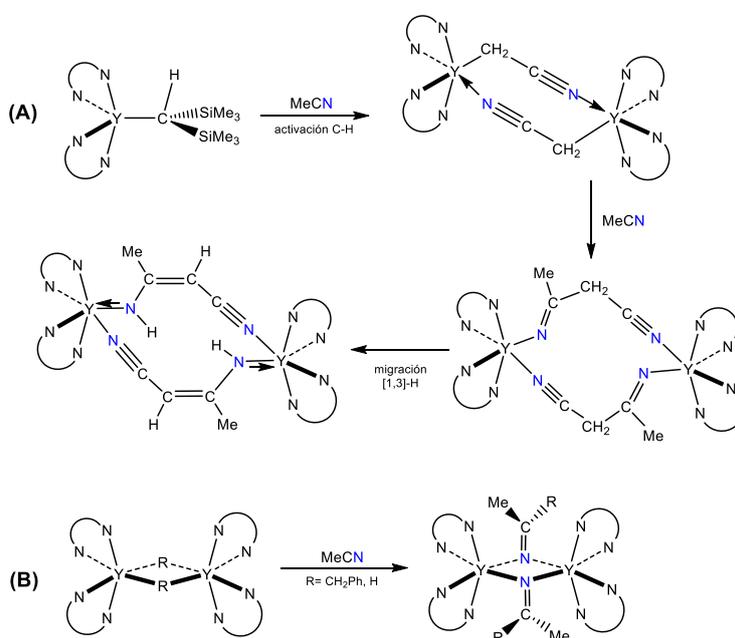
Esquema 2.12

La velocidad con la que transcurre el proceso a menudo encuentra como etapa limitante la migración del grupo R sobre la molécula de nitrilo coordinada, como ocurre en el complejo $[\text{ZrCp}_2\text{R}(\text{MeCN})_n][\text{BPh}_4]$ (R = H, Me, Ph, CH₂Ph). En este compuesto la coordinación del nitrilo se produce sin problemas, pero la posterior migración del grupo unido al centro metálico depende de su tamaño, teniendo lugar en segundos y a temperatura ambiente cuando R = H, en horas con R = Me y con R = CH₂Ph no se produce ni a 60°C.^[41b]

También se han llevado a cabo procesos similares utilizando otro tipo de ligandos auxiliares unidos a elementos del grupo 4, como indenilo,^[42a] carboranos^[42b] o grupos imido.^[42c] No debe resultar sorprendente que

también se encuentren ejemplos con metales del grupo 3, en los que los ligandos auxiliares toman la forma de ligandos benzamidatos o escorpionato.^[43]

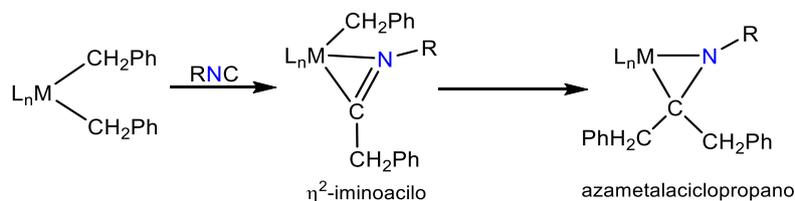
Curiosamente, en estas publicaciones se describen los procesos competitivos que se establecen cuando el grupo alquilo unido al centro metálico dispone de átomos de hidrógeno en posición β , en los que puede tener lugar únicamente el proceso de inserción o evolucionar posteriormente mediante una activación C-H, dependiendo del volumen del alquilo (ver **esquema 2.13**). Así, el tratamiento de los derivados benzamidato $[\text{Y}\{\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2\}_2\text{R}]$ con acetonitrilo permite obtener el producto resultado de un proceso de activación C-H o de una reacción de inserción, reflejando el diferente carácter del grupo R ($\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{Ph}\cdot\text{thf}$, $\mu\text{-H}$). La sustitución de un grupo alquilo voluminoso (**esquema 2.13 (A)**) por un grupo bencilo o hidruro aumenta la tendencia de los compuestos, $[\text{Y}\{\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2\}_2\text{R}]$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}\cdot\text{thf}$, $\mu\text{-H}$), a experimentar con mayor probabilidad los procesos de inserción antes que la activación de enlace C-H (**esquema 2.13 (B)**).^[43a]



Esquema 2.13

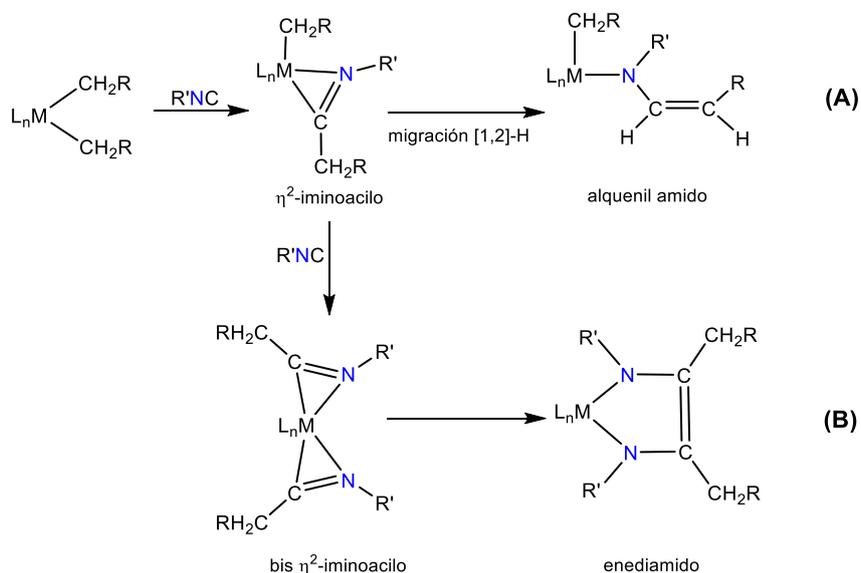
Tal y como hemos comentado anteriormente, las reacciones de inserción de isocianuros y nitrilos son procesos habituales y relevantes en

la formación de enlaces C-C en condiciones suaves. No obstante, en complejos en los que el centro metálico dispone de más de un ligando alquilo, el fragmento iminoacilo puede evolucionar hacia la formación de un grupo azametalaciclopropano mediante una doble migración de alquilo (ver **esquema 2.14**).^[44,45a-c]



Esquema 2.14.

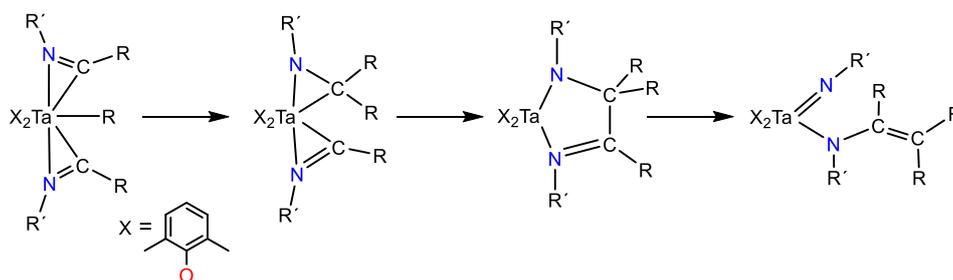
Además, los complejos iminoacilo formados también pueden evolucionar posteriormente mediante acoplamiento intramoleculares para dar la formación de derivados alquenil amido^[45] (ver **esquema 2.15 (A)**) o productos enediamido (ver **esquema 2.15 (B)**).^[46] Estas evoluciones se han observado sobre todo en sistemas mononucleares,^[29,32] siendo raros los ejemplos descritos con especies di- o trinucleares.^[47]



Esquema 2.15.

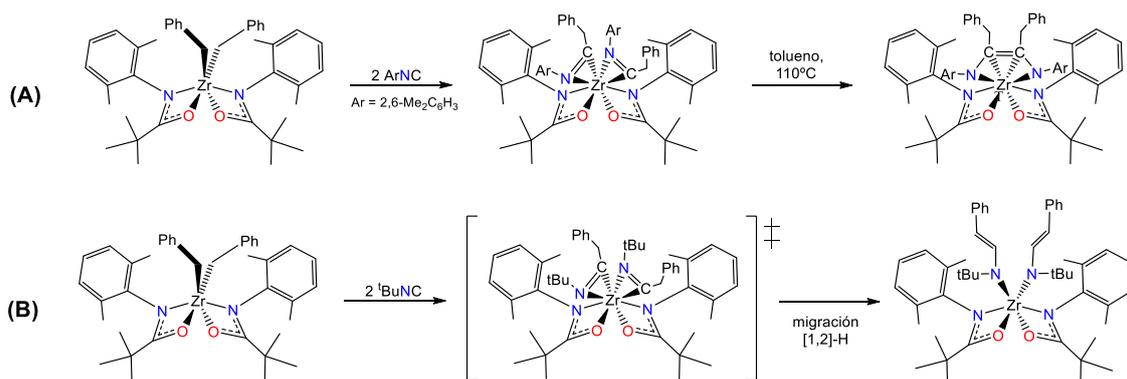
En 1989 Rothwell y col.^[45b] estudiaron el mecanismo de formación de un derivado alquenil amido, a partir de la reacción de los derivados de tántalo $[Ta(OAr)_2R_3]$ con dos moles de isocianuro. Así, determinaron que

primero tenía lugar la formación de un derivado bis(η^2 -iminoacilo) que evolucionaba, mediante migración de un tercer grupo alquilo al carbono α de uno de los grupos η^2 -iminoacilo, para formar un ligando azatantalaciclopropano (ver **esquema 2.16**). A continuación, el acoplamiento de este último con el fragmento iminoacilo existente origina un derivado diazatantalaciclopenteno, que tras la ruptura del enlace C-N sencillo, genera la especie imido-alquenil amido final que se muestra en el **esquema 2.16**.



Esquema 2.16.

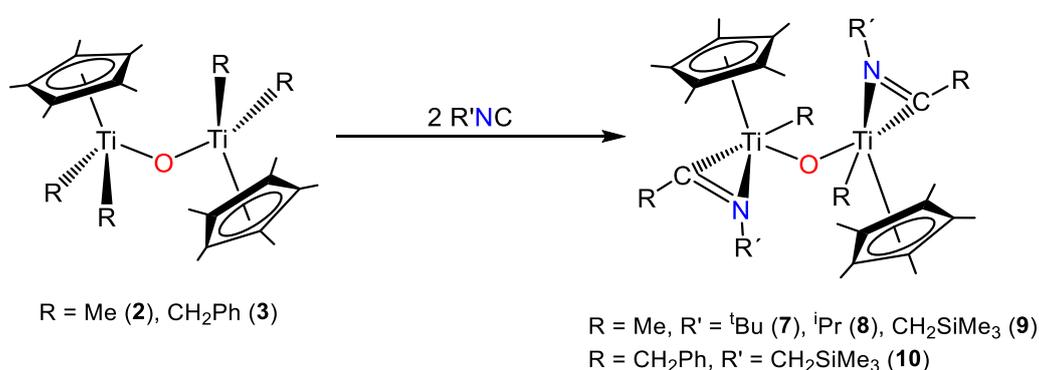
Estas reacciones de acoplamiento dependen en gran medida tanto de la naturaleza estérica y electrónica del isocianuro como de la del centro metálico, tal y como determinaron Thomson y Schafer en 2010 al estudiar la reactividad del derivado $[\text{Zr}(\text{DMP}(\text{NO})^{\text{tBu}})_2(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$ ($\text{DMP}(\text{NO})^{\text{tBu}}$ = 2,6-dimetilfenil-pivaloilamido) con isocianuros RNC.^[45d] Así, cuando R = arilo, tiene lugar el acoplamiento de los ligandos η^2 -iminoacilo para generar un sistema enediamido (**esquema 2.17 (A)**). En cambio, cuando R = alquilo, el proceso conduce a la formación de un sistema vinilamido, probablemente a través de un intermedio bis(η^2 -iminoacilo) como el anterior (**esquema 2.17 (B)**). Los autores explican este hecho por la dificultad de generar reacciones de acoplamiento en presencia de grupos dadores de electrones, como los grupos alquilo. Mientras que las reacciones de formación de sistemas enediamido se ven favorecidas por la presencia de grupos electroattractores en el fragmento iminoacilo.


Esquema 2.17.

A continuación, pasaremos a discutir los resultados obtenidos en los estudios de reactividad de los derivados de partida $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{R}_2](\mu\text{-O})$ ($\text{R} = \text{Me}$ **2**, CH_2Ph **3**) con diferentes isocianuros y nitrilos orgánicos. En ellos se pondrá de manifiesto que algunos de los procesos, comentados anteriormente, también pueden desarrollarse en sistemas dimetálicos de titanio(IV) como los nuestros.

2.C. Reactividad de 2 y 3 con RNC (R = ^tBu, ⁱPr, CH₂SiMe₃, 2,6-Me₂C₆H₃)

Los primeros ensayos de reactividad de los oxoalquilderivados $\{[Ti(\eta^5-C_5Me_5)R_2]_2(\mu-O)\}$ [R = Me (**2**), PhCH₂ (**3**)] se realizaron con los isocianuros alifáticos RNC (R = ^tBu, ⁱPr, CH₂SiMe₃) a temperatura ambiente, en tubo de RMN, en distintas estequiometrías (1:1, 1:2 y exceso) y utilizando como disolvente benceno-d₆. En todos los casos se observó la incorporación de una molécula de isocianuro en cada centro metálico, tal y como se muestra en el **esquema 2.18**.



Esquema 2.18. Síntesis de las especies **7-10**.

A escala preparativa las reacciones con el oxoderivado de partida **2** se llevaron a cabo en hexano en proporción molar 1:2, dejando enfriar las disoluciones resultantes a -35 °C durante varios días, inmediatamente después de su preparación. De esta forma se obtuvieron los derivados iminoacilo $\{[Ti(\eta^5-C_5Me_5)Me(\kappa^2-C,N-MeC=N^tBu)]_2(\mu-O)\}$ (**7**), $\{[Ti(\eta^5-C_5Me_5)Me(\kappa^2-C,N-MeC=N^iPr)]_2(\mu-O)\}$ (**8**) y $\{[Ti(\eta^5-C_5Me_5)Me(\kappa^2-C,N-MeC=NCH_2SiMe_3)]_2(\mu-O)\}$ (**9**) como sólidos microcristalinos, de colores amarillo, rojo y naranja, respectivamente, con rendimientos moderados. Afortunadamente, se pudieron resolver las estructuras cristalinas de **7-9** mediante difracción de rayos-X de monocristal, confirmando las propuestas que aparecen en el **esquema 2.18**, en las que tiene lugar la inserción de una molécula de isocianuro por cada centro metálico.

Un tratamiento similar con el oxoderivado tetrabencilo $\{[Ti(\eta^5-C_5Me_5)(CH_2Ph)_2]_2(\mu-O)\}$ (**3**), empleando los isocianuros ^tBuNC, ⁱPrNC

y $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{NC}$, permitió aislar y caracterizar el derivado análogo $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{Ph})(\kappa^2\text{-C,N-(PhCH}_2\text{)C=NCH}_2\text{SiMe}_3)\}_2(\mu\text{-O})]$ (**10**) como un sólido de color naranja con rendimiento moderado (**esquema 2.18**). La reacción con los isocianuros $^t\text{BuNC}$ y $^i\text{PrNC}$ condujo a mezclas intratables de compuestos que no se lograron identificar.

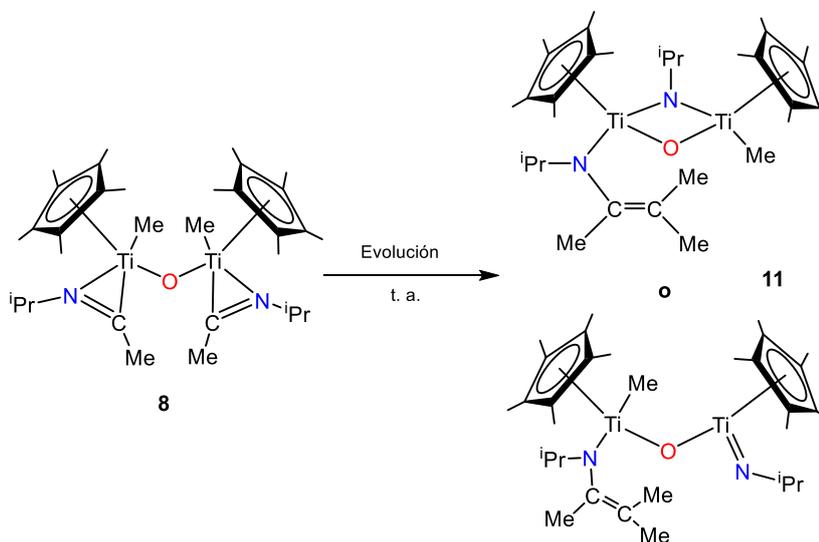
Los compuestos **7-9** son muy solubles en los disolventes habituales, tolueno, benceno, hexano, pentano, pero se descomponen a las pocas horas, tanto en estado sólido como en disolución, por lo que se deben guardar a baja temperatura en atmósfera de argón. Esto impidió su caracterización mediante RMN de ^{13}C . Además, cuando estos compuestos se disuelven en benceno- d_6 y se monitorizan mediante RMN de ^1H , se observa la existencia de otros conjuntos de señales, muy próximos en desplazamiento químico, debido posiblemente a la existencia de isómeros y/o productos de evolución.

El complejo **10**, cuya estructura molecular se estableció mediante el correspondiente estudio de difracción de rayos-X, es soluble en disolventes tanto alifáticos como aromáticos, y sus disoluciones se mantienen inalteradas a temperatura ambiente durante largos periodos de tiempo en atmósfera inerte, a diferencia de lo que sucedía con los derivados **7-9**.

Cuando se preparan disoluciones de los complejos **7**, **9** y **10** y se estudia su estabilidad térmica en disolución por espectroscopía de RMN de ^1H , se observa la formación de una mezcla de productos que no se pudieron identificar. En cambio, el complejo **8** evolucionaba lenta y limpiamente a temperatura ambiente para dar el compuesto **11**, que se aísla como un sólido de color rojo soluble en los disolventes habituales. Este complejo se puede sintetizar fácilmente en hexano con rendimientos elevados (90%) y es estable en atmósfera de argón, tanto en estado sólido como en disolución, durante largos periodos de tiempo.

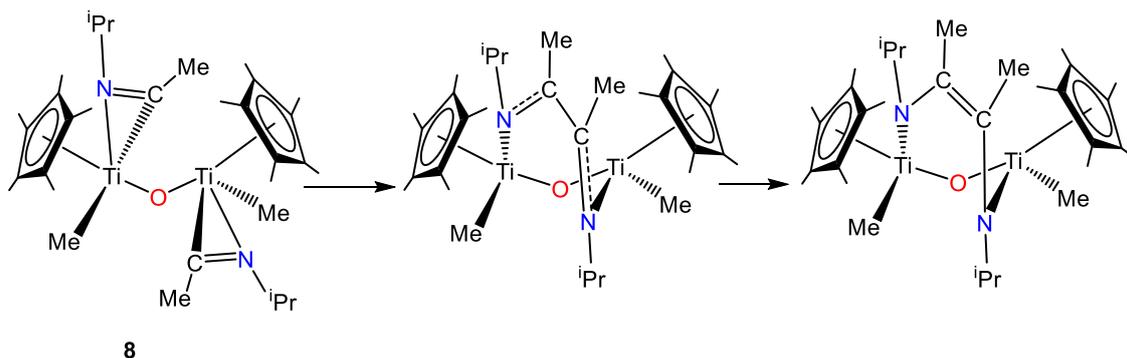
Todos los intentos para obtener monocristales adecuados de **11** y determinar su estructura cristalina fueron infructuosos. Un análisis detallado mediante espectroscopía de RMN nos permitió asignar los

fragmentos presentes en el compuesto, aunque no determinar de forma inequívoca su estructura molecular. Así, en el **esquema 2.19** se proponen dos posibles disposiciones estructurales para el compuesto imido alquenilamido **11**.



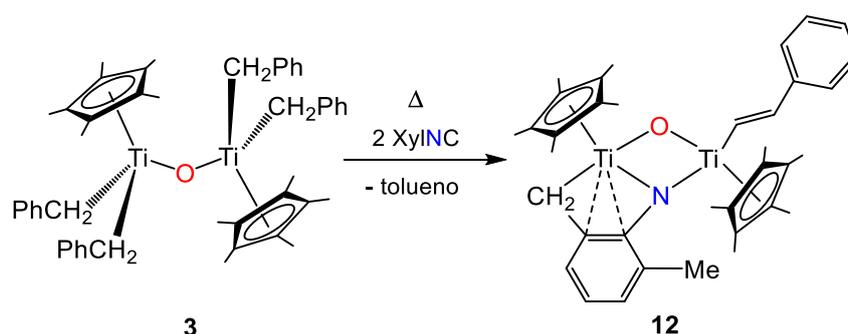
Esquema 2.19. Síntesis del compuesto **11**.

Como se puede observar en el **esquema 2.19**, ambas propuestas muestran la transformación de los grupos iminoacilo en un grupo imido y un fragmento alquenilamido.^[45] Si bien en la bibliografía se encuentran ejemplos de especies mononucleares que contienen estos dos motivos estructurales, resultado de acoplamiento de iminoacilos localizados sobre el mismo centro metálico,^[45] en nuestro caso el acoplamiento se lleva a cabo entre fragmentos iminoacilo de átomos metálicos adyacentes. Esto obliga a que esos dos mismos fragmentos tengan que aliviar la deficiencia electrónica de los dos centros metálicos, no de uno sólo, y que nos decantemos por la propuesta que aparece en la parte superior del **esquema 2.19**. Además, esta disposición estructural central $M(\mu-O)(\mu-NR)M$ está de acuerdo con el mayor número de ejemplos de complejos dinucleares que contienen grupos imido puente encontrado en la bibliografía. Por otra parte, en ningún momento se ha detectado el acoplamiento de los ligandos iminoacilo para dar lugar a un sistema enediamido como el que se muestra en el **esquema 2.20**.^[46a-b,48]



Esquema 2.20. Posible acoplamiento en **8** para generar una especie enediamido.

A continuación, decidimos completar el estudio de reactividad de los derivados tetrametilo **2** y tetrabencilo **3** con isocianuros aromáticos, para ello elegimos el 2,6-dimetilfenilisocianuro (XylNC). Las dos reacciones se monitorizaron mediante RMN de ^1H y, mientras que con el derivado **2** la reacción no transcurre limpiamente y no es posible identificar la mezcla de productos detectados, en el caso del compuesto **3** la reacción con dos equivalentes de XylNC permitió la caracterización del complejo $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{HC}=\text{C}(\text{H})(\text{Ph}))\}(\mu\text{-O})\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-}\kappa^2\text{-N,C-N}(\text{MeC}_6\text{H}_3)\text{CH}_2)\}]$ (**12**), tras el correspondiente estudio mediante difracción de rayos-X (**esquema 2.21**), como un sólido de color rojo oscuro con rendimiento bajo-moderado (52%). El compuesto **12** es soluble en tolueno, hexano o benceno, y se puede almacenar en atmósfera de argón durante largos periodos de tiempo, tanto en estado sólido como en disolución.



Esquema 2.21. Formación de la especie **12**.

En la monitorización de la reacción en proporción 1:1, mediante RMN de ^1H en benceno- d_6 , se observó la eliminación de tolueno y cómo la reacción se producía en una mínima extensión, siendo necesaria la adición

de otro equivalente de isocianuro para obtener la conversión completa. Este hecho, junto con el bajo rendimiento obtenido en la preparación de este compuesto, sugiere la formación de más de un producto en la reacción.

Como se ha podido apreciar a lo largo de este apartado, las reacciones de los derivados oxotetraalquilo **2** y **3** con isocianuros son sumamente complejas y, aunque se han tratado de monitorizar en disolución mediante RMN de ^1H , no siempre se han podido identificar los productos formados y/o eliminados. Además, el estudio de reactividad se ha realizado sobre sistemas tetraalquilo dinucleares donde se pueden producir reacciones de eliminación entre grupos alquilo localizados sobre un mismo centro metálico o sobre centros metálicos adyacentes. A esto habría que añadir la presencia de centros quirales en la molécula y la libertad de giro que permite el sistema Ti-O-Ti.

2.C.1. Caracterización estructural de los complejos 7-12

Los derivados **7-9** se han caracterizado mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ^1H , mientras que en el caso de los compuestos **10-12** se ha llevado a cabo su caracterización mediante RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, espectroscopía de infrarrojo y análisis elemental. Además, el estudio estructural en estado sólido de los derivados **7-10**, y **12** se ha realizado utilizando la técnica de difracción de rayos-X de monocristal.

2.C.1.1. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear

Los datos de RMN obtenidos a temperatura ambiente para los complejos **7-12** aparecen en la **tabla 2.6**. La asignación de las resonancias de ^1H y ^{13}C de los derivados **10-12** se realizó en base al análisis detallado de los espectros de RMN y los experimentos 2D $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ gHSQC y $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HMBC.

Tabla 2.6. Datos de RMN a 25°C para los complejos 7-12.^a

Compuesto	Asignación	RMN- ¹ H	RMN- ¹³ C{ ¹ H}
7	NMe	2.51 (s, 6H)	
	η^5 -C ₅ Me ₅	1.88 (s, 30H)	
	^t Bu	1.33 (s, 18H)	
	Ti-Me	0.42 (s, 6H)	
8	CHMe ₂	4.06 (m, 2H, ³ J _{HH} =6.6 Hz)	
	NMe	2.21 (s, 6H)	
	η^5 -C ₅ Me ₅	1.85 (s, 30H)	
	CHMe ₂	1.28 (d, 6H, ³ J _{HH} =6.6 Hz)	
	CHMe ₂	1.10 (d, 6H, ³ J _{HH} =6.3 Hz)	
	Ti-Me	0.42(s, 6H)	
9	CH ₂ SiMe ₃	3.57, 3.37 (AB, 4H, ² J _{HH} = 12.6 Hz)	
	NMe	2.22 (s, 6H)	
	η^5 -C ₅ Me ₅	1.88 (s, 30H)	
	Ti-Me	0.37 (s, 6H)	
	CH ₂ SiMe ₃	0.02 (s, 18H)	
10	NCCH ₂ Ph		233.5
	NCCH ₂ Ph	3.64 (s, 4H)	43.0
	CH ₂ Ph		154.3-118.9
	Ti-CH ₂ Ph	2.61 (s, 4H)	60.0
	CH ₂ SiMe ₃	4.33, 4.20 (AX, 4H, ² J _{HH} = 16.4Hz)	43.0
	CH ₂ SiMe ₃	-0.01(s, 18H)	-0.49
	η^5 -C ₅ Me ₅	1.82 (s, 30H)	12.5
	η^5 -C ₅ Me ₅		120.7
11	NCCHMe ₂	5.22, 3.55 (m, 2H, ³ J _{HH} = 6.6 Hz,)	61.2, 59.9
	NCCHMe ₂	1.36, 1.16, 1.13, 1.09 (d, 12H, ³ J _{HH} = 6.6 Hz)	29.3, 28.8
	η^5 -C ₅ Me ₅	2.01, 1.98 (s, 15H)	12.3, 12.2
	η^5 -C ₅ Me ₅		122.8, 119.2
	Me ₂ C=CMe	1.80, 1.71, 1.59 (s, 9H)	26.9, 22.5, 20.3
	Me ₂ C=CMe		141.5, 118.6
	Ti-Me	0.79 (s, 3H)	38.0
12	Ph	7.90-7.03 (8H)	124.7-143.2
	Ti-CH=CHPh	7.68, 7.60 (dd, 2H, ³ J _{HH} = 14.0 Hz)	190.3, 140.7
	Ti-CH ₂ MePh	3.05, 2.01 (AX, 2H, ² J _{HH} = 8.0 Hz)	65.4
	Ti-CH ₂ MePh	2.27 (s, 3H)	19.1
	η^5 -C ₅ Me ₅	1.83, 1.55 (s, 15H)	11.6, 10.9
	η^5 -C ₅ Me ₅		121.0, 120.7

^a Desplazamiento químico (δ) en C₆D₆.

Tal y como se ha comentado en el apartado anterior, los compuestos **7-9** evolucionan en disolución al cabo de unas horas. La existencia de quiralidad en los átomos de titanio se manifiesta en los espectros de RMN- ^1H con la presencia de un conjunto de señales ligeramente desplazado, idéntico al del producto mayoritario en una proporción aproximada de 1:5. Los datos que se muestran en la tabla se corresponden con los del producto mayoritario. Así, observamos una única señal de resonancia para los grupos metilo de los anillos $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ en el intervalo δ 1.85-1.88. Además, cabe destacar el desplazamiento químico del grupo metilo unido a titanio que experimenta la inserción. Mientras que en el compuesto de partida **2** aparece a δ 0.66, en los complejos **7-9** aparece desplazado ≈ 0.2 ppm a campo bajo. Este comportamiento es similar al encontrado en la bibliografía para otros derivados de titanio(IV).^[49]

Por otro lado, el espectro de RMN- ^1H del derivado **10** muestra solamente la presencia de un juego de señales, aunque la molécula presenta dos centros quirales. Así, se observa una única señal a δ 1.82 para los grupos metilo de los dos anillos $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$. Llama la atención la equivalencia química y magnética de todos los protones de los grupos CH_2 de los ligandos bencilo, tanto los unidos a titanio como los que experimentan el proceso de inserción, que aparecen como singletes a δ 2.61 y 3.64, respectivamente. Por el contrario, el grupo $-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ en el compuesto **10** presenta protones metilénicos diastereotópicos que resuenan como un sistema de espín AX a δ 4.33 y 4.20 con una constante de acoplamiento $^2J_{\text{HH}} = 16.4\text{Hz}$.

En el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cabe destacar las señales del carbono metileno, tanto del ligando bencilo que sufre la inserción, que resuena a δ 43, como del grupo bencilo unido directamente a titanio, que lo hace a un valor de δ 60, produciéndose un fuerte desplazamiento a campo alto si se compara con el derivado tetrabencilo **3** de partida (δ 85.3). Por último, la inserción de isocianuro se confirma con la señal a δ 233.5 del átomo de carbono del fragmento η^2 -iminoacilo.

Con la idea de conocer cómo tiene lugar el proceso de inserción en estas especies se monitorizó la reacción de **2** con ^tBuNC en tubo de RMN en benceno-d₆ en proporción 1:0.8. La reacción es inmediata y en el espectro de protón se observa la presencia del producto derivado de la inserción de una única molécula de isocianuro, junto con el complejo de partida **2** sin reaccionar. Por el contrario, cuando la proporción de isocianuro aumenta hasta 1:1.8, se detecta la presencia del producto de monoinsertión y del derivado bis(η²-iminoacilo) (**7**), coherente con el carácter secuencial del proceso de inserción.

A diferencia de los complejos **7-9**, el derivado **11** carece de simetría en su estructura, observándose en el espectro de RMN de ¹H dos señales para los anillos η⁵-C₅Me₅ a δ 2.02 y 1.99, cuya separación en ppm indica un entorno electrónico diferente en cada centro metálico. Por otro lado, la resonancia que aparece a δ 0.79 es consistente con un grupo metilo unido a titanio, de forma similar a como aparece en el derivado de partida **2** (δ = 0.66). Adicionalmente, los grupos metilo que sufren la inserción aparecen en el intervalo δ 1.59-1.80, que estaría de acuerdo con lo encontrado en la bibliografía para grupos metilo en fragmentos alquenilamido, como en el derivado de tántalo [Ta(η⁵-C₅Me₅)Me(NR)(NRCMe=CMe₂)] (R = 2,6-Me₂C₆H₃).^[45c] En el espectro de RMN-¹³C{¹H} estos metilos resuenan a campo más alto (δ 20.3-26.9) que el metilo unido directamente a titanio (δ 38.0). Además, se detectan dos señales a 118.6 y 141.5 ppm que se corresponderían con los dos átomos de carbono del fragmento olefínico.

Por último, el espectro de RMN de protón del derivado **12** muestra dos señales para los grupos metilo de los ligandos η⁵-C₅Me₅ a δ 1.83 y 1.55 ppm, que están de acuerdo con la estructura mostrada en el **esquema 2.21**, donde cada centro metálico presenta entornos electrónicos diferentes. Además, en el fragmento (2-metilen-6-metilfenil)imido destacan las resonancias a δ 2.27, que corresponde al metilo del ligando xylilo, y el sistema AX que resuena a δ 3.05 y 2.01 correspondiente al grupo metileno de este ligando. Asimismo, las señales que aparecen a δ 7.68 y 7.60 se

asignan al fragmento alquenilo ($^3J_{HH} = 14.0$ Hz), que en el espectro 2D $^1H/^{13}C$ gHSQC se correlacionan con las resonancias a δ 190.3 y 140.7.

2.C.1.2. Espectrofotometría infrarroja

En la **tabla 2.7** se muestran los datos de infrarrojo más significativos deducidos tras el estudio de los espectros de los compuestos **7-12**. En todos los espectros se muestran las vibraciones de tensión típicas del grupo $Cp^{*[12]}$ así como las debidas a los enlaces $Ti-Cp^{*.[13]}$ También destacan las bandas anchas de intensidad fuerte correspondientes a las vibraciones de tensión del sistema de enlace $Ti-O-Ti$, de acuerdo con las asignaciones que se recogen en bibliografía para compuestos que contienen dicho fragmento.^[1,9b]

Tabla 2.7. Datos de espectrofotometría infrarroja ($\bar{\nu}$, cm^{-1}) de los complejos **7-12**.

	Cp*	Ti-Cp*	Ti-O-Ti	C-N	Otras bandas
7	2911 f, 1457 m, 1365m, 1194 m, 1103 d, 1025 d	610 m	739 mf	1637 f	1225 m
8	2970 mf, 2889 mf, 1446 mf, 1419 mf, 1371 mf, 1329 mf, 1147 d, 1103 d, 1023 d	650 m, 614 m	798 mf	1618 f	905 d, 492 f, 483 f
9	2856 m, 1937 d 1443 m, 1377 m, 1097 m, 1027 m	621 m	765 mf	1630 f	1249 m
10	2955 f, 2913 f, 2867 m, 1483 f, 1451 m, 1086 m, 1026 f	614 d, 698 m	837 f, 807 f	1594 m	1249 m, 748 m, 506 d, 435 m
11	2909 f, 2575 d, 1491 d, 1449 f, 1375 f, 1127 mf, 1104 mf	610 mf, 669 mf, 643 mf	913 m, 811 m	1158 mf	1644 d, 1247 d, 1012 f, 497 m, 459 d
12	2964 m, 2906 mf, 2858 f, 1374 f, 1293 m, 1257m, 1234 m, 1076 d, 1022 d	645 mf, 496 m	775 mf, 740 m		1698 d, 1651 d, 1591 d, 553 mf

Un aspecto destacable en la caracterización de los compuestos **7-10** son las bandas de vibración de tensión que aparecen a 1637 (**7**), 1618 (**8**), 1630 (**9**) y 1594 (**10**) cm^{-1} que se asignan al grupo $C=N$ del fragmento η^2 -iminoacilo y que son coherentes con un proceso de inserción.^[29,32,49a,50] Además, en los complejos **9** y **10** se recogen en la columna de otras bandas, las vibraciones de tensión del enlace $Si-C$ que aparece en torno a 1200 cm^{-1} .^[14]

En el caso de los compuestos **11** y **12**, los espectros muestran bandas de intensidad media-fuerte en torno a 500 cm^{-1} , debidas al sistema de enlace Ti-N-Ti, valores similares a los encontrados en la bibliografía para imidos puente de titanio.^[51] También aparecen una serie de bandas de intensidad débil que aparecen en torno a 1600 cm^{-1} , correspondientes a la vibración de tensión del doble enlace carbono-carbono.^[52]

2.C.1.3. Estudio estructural de los complejos **7**, **8** y **9**.

Los monocristales de los compuestos **7-9** se obtuvieron por enfriamiento de disoluciones saturadas en hexano a -20°C . El derivado **7** cristaliza en el grupo espacial monoclinico $P2_1/c$, mientras que el complejo **8** lo hace en el ortorrómbico $Pccn$ y **9** en el monoclinico $C2/c$. En la **figura 2.6** se representan las estructuras moleculares de **7-9**, y en la **tabla 2.8** se recogen los datos de distancias y ángulos más significativos.

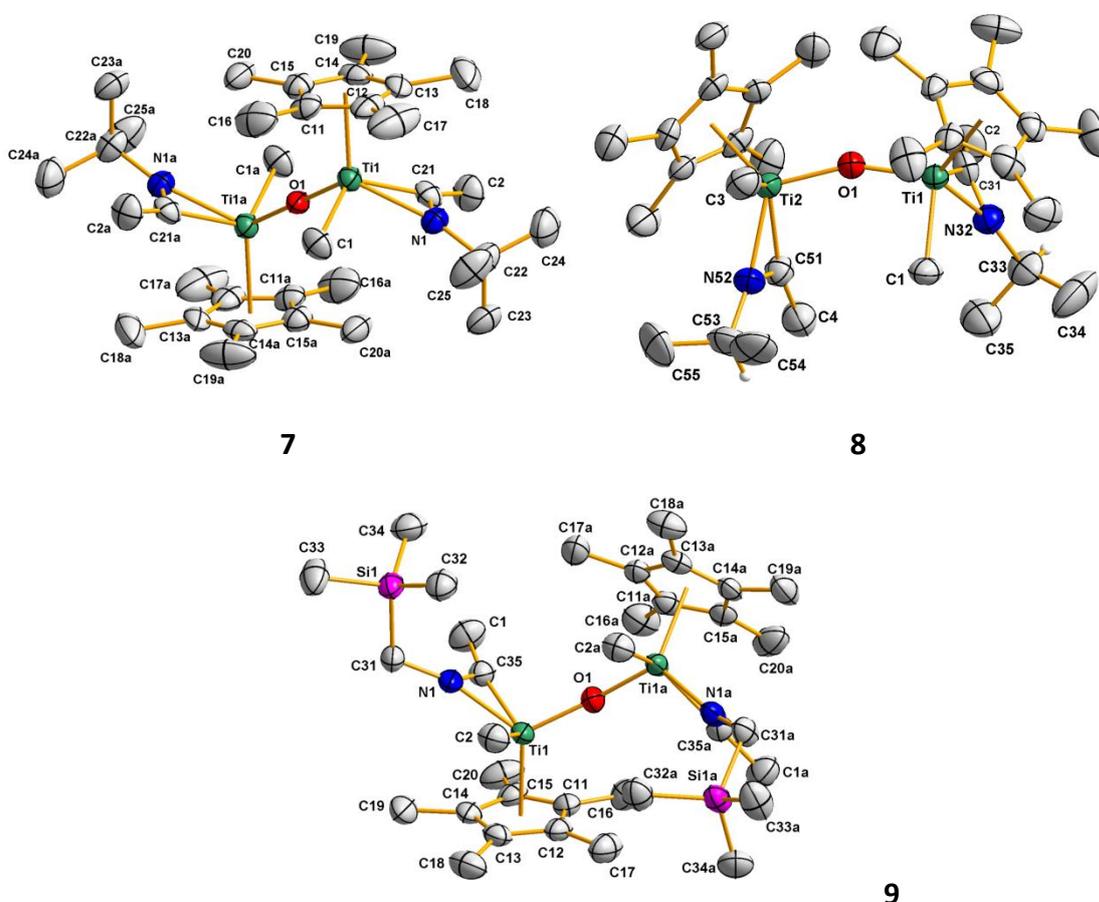


Figura 2.6. Estructuras moleculares de los complejos **7-9** con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad.

Tabla 2.8. Selección de distancias (Å) y ángulos (°) para las especies **7-9**.

7		8		9	
Ti1-O1	1.832(1)	Ti1-O1	1.816(4)	Ti1-O1	1.821(1)
Ti1-N1	2.105(4)	Ti1-O2	1.823(4)	Ti1-N1	2.054(3)
Ti1-C21	2.049(5)	Ti1-N32	2.092(6)	Ti1-C35	2.076(4)
Ti1-C1	2.170(5)	Ti2-N52	2.075(5)	Ti1-C2	2.170(4)
N1-C21	1.266(6)	Ti1-C31	2.090(7)	N1-C31	1.464(4)
N1-C22	1.491(7)	Ti2-C51	2.067(7)	N1-C35	1.277(5)
C2-C21	1.510(7)	Ti1-C1	2.164(6)	Si1-C31	1.890(4)
		Ti2-C3	2.174(6)	C1-C35	1.495(5)
		N32-C31	1.276(7)		
		N52-C51	1.316(7)		
		N52-C53	1.475(8)		
		N32-C33	1.484(8)		
		C4-C51	1.475(8)		
		C31-C2	1.464(8)		
Ti1-O1-Ti1a	180	Ti1-O1-Ti2	158.0(2)	Ti1-O1-Ti1a	166.7(2)
O1-Ti1-N1	117.9(1)	O1-Ti1-C31	98.7(2)	O1-Ti1-N1	118.4(1)
O1-Ti1-C21	97.2(1)	O1-Ti1-N32	118.9(2)	O1-Ti1-C35	102.9(1)
O1-Ti1-C1	95.2(2)	O1-Ti1-C1	95.4(2)	O1-Ti1-C2	96.6(2)
N1-Ti1-C1	88.2(2)	O1-Ti2-C51	98.9(2)	N1-Ti1-C2	82.6(2)
C21-Ti1-C1	120.0(2)	O1-Ti2-N52	114.4(2)	C35-Ti1-C2	117.4(2)
N1-C21-C2	131.1(5)	O1-Ti2-C3	96.9(2)	N1-C35-C1	126.7(4)
C21-N1-C22	131.7(5)	N52-Ti2-C3	84.1(2)	C31-N1-C35	130.9(3)
C22-N1-Ti1	158.2(4)	N32-Ti1-C1	85.4(2)	C31-N1-Ti1	155.7(3)
C2-C21-Ti1	153.9(4)	C1-Ti1-C31	117.5(3)	C1-C35-Ti1	162.1(3)
		C3-Ti2-C51	120.0(3)	N1-C31-Si1	116.3(2)
		N32-C31-C2	128.4(7)		
		N52-C51-C4	126.7(6)		
		C31-N32-C33	128.4(6)		
		C51-N52-C53	128.2(6)		
		Ti1-C31-C2	157.8(5)		
		Ti2-C51-C4	161.3(5)		
		Ti1-N32-C33	159.0(5)		
		Ti2-N52-C53	160.6(5)		

Tal y como se puede observar en la **figura 2.6**, las tres estructuras están formados por dos fragmentos idénticos unidos mediante un átomo de oxígeno que actúa como puente. En ellas, cada titanio presenta un entorno de taburete de piano de cuatro patas, en el que el centro metálico se encuentra unido al puente de oxígeno, un anillo pentametilciclopentadienilo, un metilo y un resto iminoacilo que ocupa dos de las cuatro patas del taburete. Los anillos Cp* se hallan dispuestos, para

aliviar la congestión estérica, de forma antiperiplanar en **7** ($\tau(\text{Cp}^*1\text{-Ti1-Ti1a-Cp}^*1a) = 180^\circ$), sinclinal/+gauche en el caso de **8** ($\tau(\text{Cp}^*1\text{-Ti1-Ti2-Cp}^*2) = 79.6^\circ$) y anticlinal/+gauche en **9** ($\tau(\text{Cp}^*1\text{-Ti1-Ti1a-Cp}^*1a) = 118^\circ$).^[16] En el caso de **8**, este valor es inferior al valor del ángulo de torsión que presenta el complejo de partida **2** ($\tau(\text{Cp}^*1\text{-Ti1-Ti2-Cp}^*2) = 85.9^\circ$);^[2] pero de esta forma se permitiría el acercamiento de los ligandos iminoacilo que explicaría la posterior evolución del derivado **8** a **11**.

Las distancias Ti-Me ($\approx 2.17 \text{ \AA}$) y Ti-O ($\approx 1.82 \text{ \AA}$) se encuentran dentro del rango habitual para enlaces sencillos Ti-C alquilo^[17] y Ti-O ($1.83(2) \text{ \AA}$),^[17] aunque son ligeramente superiores a las del producto de partida **2** (2.11 \AA y 1.80 \AA respectivamente). Por otra parte, el valor de los ángulos Ti-O-Ti en **7** (180°), **8** ($158.0(2)^\circ$) y **9** ($166.7(2)^\circ$) pone de manifiesto el menor impedimento estérico del fragmento ⁱPr y la mayor flexibilidad del grupo CH_2SiMe_3 , respecto al grupo ^tBu que aparece en **7**, aunque todos son claramente más abiertos que el que se ha obtenido en el precursor **2** (153.4°) con cuatro grupos metilo de menor requerimiento estérico.

Como se puede comprobar en la **tabla 2.8**, las distancias C=N ($1.266(6)\text{-}1.316(7) \text{ \AA}$) y Ti-C ($2.049(5)\text{-}2.090(7) \text{ \AA}$) de los fragmentos iminoacilo son similares a los valores publicados para otros complejos iminoacilo de titanio como $[\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}^i\text{Pr}_2)_2(\eta^2\text{-}^t\text{BuNCCH}_2\text{Ph})(\text{CH}_2\text{Ph})]$,^[46a] $[\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}\text{Ph}_2)_2(\eta^2\text{-}\text{PhNCCH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$ ^[53] o $[\text{TiCp}_2\{\eta^2\text{-}\text{MeCN}^t\text{Bu}\}\{\text{CN}^t\text{Bu}\}]\text{BPh}_4\cdot\text{MeCN}$.^[50] Sin embargo, las distancias Ti-N ($2.054(3)\text{-}2.105(4) \text{ \AA}$) se acercan más a los valores encontrados en estructuras que contienen grupos ciclopentadienilo.^[50] Finalmente, los ángulos Ti-C-C y Ti-N-C de las unidades iminoacilo de **7-9** también están de acuerdo con los valores hallados para los complejos de titanio que aparecen en la **tabla 2.9**.^[46, 50] Por lo tanto, los parámetros estructurales comentados permiten confirmar la existencia de sistemas de enlace η^2 -iminoacilo en nuestros complejos.

Tabla 2.9. Selección de distancias (Å) y ángulos (°) en complejos iminoacilo de titanio.

Complejo	Ti-C	Ti-N	C=N	Ti-C-C	Ti-N-C	Ref
$[\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)_2(\eta^2\text{-}^t\text{BuNCCH}_2\text{Ph})(\text{CH}_2\text{Ph})]$	2.096(5)	2.015(4)	1.257(6)	160.0(1)	146.8(8)	46a
$[\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{-2,6-Ph}_2)_2(\eta^2\text{-PhNCCH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$	2.086(6)	2.025(5)	1.279(7)	163.3(3)	156.7(6)	53
$[\text{TiCp}_2\{\eta^2\text{-MeCN}^t\text{Bu}\}\{\text{CN}^t\text{Bu}\}]$ BPh ₄ ·MeCN	2.080(6)	2.125(5)	1.240(6)	148.0(3)	153.4(2)	50

2.C.1.4 Estudio estructural del complejo **10**.

La obtención de un monocristal adecuado para su análisis, al enfriar una disolución saturada del compuesto **10** en tolueno a -20°C , permitió confirmar la estructura molecular propuesta. El complejo **10** cristaliza en el grupo espacial $P-1$. La celdilla unidad contiene cuatro moléculas del complejo al existir dos cristalográficamente independientes por cada unidad asimétrica. La **figura 2.7** muestra la estructura molecular obtenida para una de las dos moléculas independientes, mientras que los datos estructurales se recogen en la **tabla 2.10**, con una selección de las distancias y ángulos más significativos.

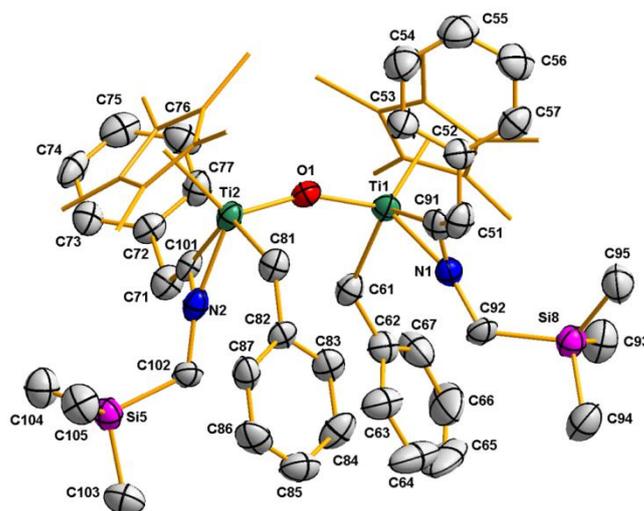


Figura 2.7. Estructura molecular del complejo **10** con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad. Los átomos de carbono de los grupos pentametilciclopentadienilo se han simplificado para mejorar la visualización.

Tabla 2.10. Selección de distancias (Å) de **10**.

Molécula 1		Molécula 2	
Ti1-O1	1.847(4)	Ti3-O2	1.846(4)
Ti2-O1	1.838(4)	Ti4-O2	1.836(4)
Ti1-N1	2.103(5)	Ti3-N3	2.082(6)
Ti2-N2	2.083(6)	Ti4-N4	2.083(5)
Ti1-C61	2.201(7)	Ti3-C121	2.215(6)
Ti1-C91	2.050(7)	Ti3-C151	2.047(7)
Ti2-C81	2.225(6)	Ti4-C141	2.205(7)
Ti2-C101	2.072(7)	Ti4-C161	2.081(7)
C91-N1	1.254(8)	C151-N3	1.268(7)
C92-N1	1.473(8)	C152-N3	1.465(8)
C101-N2	1.263(7)	C161-N4	1.261(8)
C102-N2	1.473(8)	C162-N4	1.477(7)
C92-Si8	1.874(7)	C152-Si6	1.886(7)
C102-Si5	1.878(7)	C162-Si7	1.881(7)
C51-C52	1.49(1)	C111-C112	1.478(9)
C51-C91	1.521(9)	C111-C151	1.502(9)
C61-C62	1.484(9)	C121-C122	1.494(8)
C71-C101	1.489(9)	C131-C161	1.492(9)
C71-C72	1.503(9)	C131-C132	1.496(9)
C81-C82	1.469(9)	C141-C142	1.470(9)

Como se puede observar en la **figura 2.7**, la especie dinuclear **10** presenta dos átomos de titanio que se encuentran enlazados a un anillo pentametilciclopentadienilo, un oxígeno, un grupo bencilo y a un fragmento iminoacilo, en un entorno típico de taburete de piano de cuatro patas distorsionado. Las desviaciones estructurales entre los parámetros geométricos alrededor de cada átomo de titanio impiden la presencia de un eje de simetría C_2 que convierta las dos mitades de las moléculas en equivalentes entre sí. Por otro lado, los anillos pentametilciclopentadienilo se hallan dispuestos de forma sinclinal/+gauche para aliviar la congestión estérica, presentando un ángulo de torsión ($\tau(\text{Cp}^*1\text{-Ti1-Ti2-Cp}^*2) = 30.7^\circ$),^[16] con un valor que resulta ser menos de la mitad del que presenta el producto de partida **3** ($\tau(\text{Cp}^*1\text{-Ti1-Ti2-Cp}^*2) = 70.6^\circ$).

Tabla 2.10 (cont.). Selección de ángulos (°) de **10**.

Molécula 1		Molécula 2	
Ti1-O1-Ti2	156.4(2)	Ti3-O2-Ti4	156.5(2)
O1-Ti1-N1	118.3(2)	O2-Ti3-N3	117.4(2)
O1-Ti1-C61	90.9(2)	O2-Ti3-C121	90.6(2)
O1-Ti1-C91	99.3(2)	O2-Ti3-C151	99.2(2)
N1-Ti1-C61	88.0(2)	N3-Ti3-C121	87.2(2)
C91-Ti1-C61	119.1(3)	C151-Ti3-C121	119.3(3)
O1-Ti2-N2	112.7(2)	O2-Ti4-N4	112.3(2)
O1-Ti2-C81	95.3(2)	O2-Ti4-C141	95.0(2)
O1-Ti2-C101	98.5(2)	O2-Ti4-C161	98.3(2)
N2-Ti2-C81	88.1(2)	N4-Ti4-C141	88.5(2)
C81-Ti2-C101	122.5(3)	C141-Ti4-C161	122.7(3)
C92-N1-Ti1	159.7(5)	C152-N3-Ti3	160.9(4)
C91-N1-C92	128.1(6)	C151-N3-C152	126.7(6)
C102-N2-Ti2	160.1(4)	C162-N4-Ti4	159.1(5)
C101-N2-C102	125.8(6)	C161-N4-C162	127.0(6)
C52-C51-C91	113.7(6)	C112-C111-C151	116.0(6)
C62-C61-Ti1	130.0(5)	C122-C121-Ti3	129.3(4)
C72-C71-C101	117.6(6)	C161-C131-C132	115.9(6)
C82-C81-Ti2	122.9(5)	C142-C141-Ti4	124.1(4)
N1-C91-C51	123.6(6)	N3-C151-C111	124.5(6)
C51-C91-Ti1	160.5(6)	C111-C151-Ti3	161.2(5)
N1-C92-Si8	123.0(5)	N3-C152-Si6	124.4(4)
N2-C101-C71	125.1(6)	N4-C161-C131	123.0(6)
C71-C101-Ti2	161.4(5)	C131-C161-Ti4	163.2(5)
N2-C102-Si5	121.7(4)	N4-C162-Si7	119.7(4)

La inserción de una molécula de $\text{CNCH}_2\text{SiMe}_3$ por cada centro metálico apenas produce modificaciones en los ángulos Ti1-O1-Ti2 ($156.4(2)^\circ$) y Ti3-O2-Ti4 ($156.5(2)^\circ$) respecto al valor presentado en el compuesto de partida **3** ($159.1(3)^\circ$). De forma análoga, la distancia Ti-O de $1.818(1) \text{ \AA}$ en **3** aparece en **10** en el intervalo $1.836(4)\text{-}1.847(4) \text{ \AA}$. Sin embargo, las distancias Ti-C bencilo si se ven influenciadas por el volumen de los ligandos iminoacilo, pasando de los valores $2.133(5)\text{-}2.149(5) \text{ \AA}$ en **3** a distancias de $2.201(7)\text{-}2.225(6) \text{ \AA}$ en **10**, sin que esto implique grandes modificaciones en los valores de los ángulos Ti-CH₂-Ph, que adquieren en el

complejo **10** un rango de valores de 122.9(5)-130.0(5)° frente a 124.1(4)° y 130.6(3)° de **3**.

Por otro lado, las distancias Ti-N, Ti-C iminoacilo y C=N, así como los ángulos Ti-C-C y Ti-N-C mostrados en la **tabla 2.10** se sitúan dentro del rango obtenido para los derivados **7**, **8** y **9** (ver **tabla 2.8**), así como los publicados para otros complejos η^2 -iminoacilo de titanio.^[50]

2.C.1.5 Estudio estructural del complejo **12**.

El estudio estructural del complejo **12** se pudo llevar a cabo tras obtener monocristales al enfriar una disolución saturada en hexano a -20°C. El análisis del patrón de difracción de rayos-X de monocristal condujo a realizar el estudio utilizando el grupo espacial monoclinico $P2_1/n$. Los datos más significativos de distancias (Å) y ángulos (°) quedan recogidos en la **tabla 2.11** mientras que en la **figura 2.8** se representa su estructura molecular.

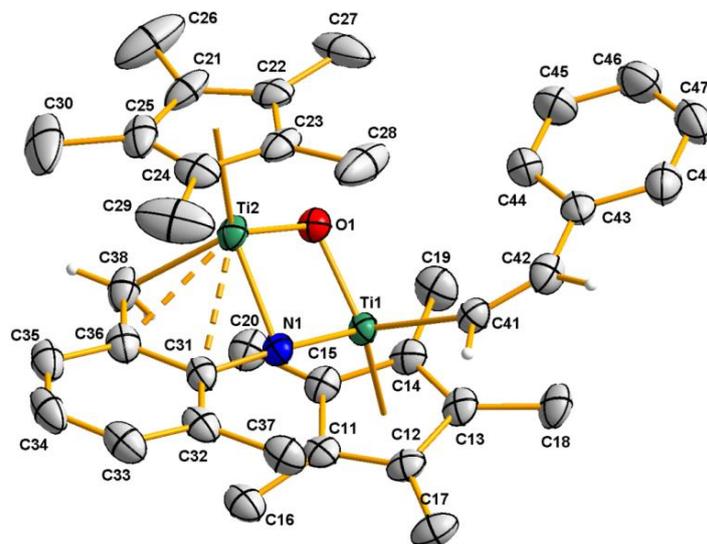


Figura 2.8. Estructura molecular del compuesto **12** con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad.

Como se puede observar en la estructura molecular del complejo **12**, los diferentes procesos de activación han dado lugar a una molécula en la que los átomos de titanio muestran un tipo de sustitución muy diferente a

la de los complejos estudiados anteriormente y también diferente entre sí. Además, el núcleo de la molécula está formado por dos átomos de titanio unidos mediante un átomo de oxígeno y un ligando imido adicional que actúan como puente.

El entorno de Ti1 se puede describir como de taburete de piano de tres patas, constituido por el centroide del anillo pentametilciclopentadienilo, el átomo de oxígeno, el grupo imido puente y un ligando estirilo. También se podría asignar el mismo entorno para Ti2, con el anillo Cp*, O1, N1 y un grupo metileno proveniente de un proceso de activación C-H del ligando xylilo, siempre que no tengamos en cuenta la posible interacción entre Ti2 y los átomos de carbono C31 y C36.

Tabla 2.11. Selección de distancias (Å) y ángulos (°) del complejo **12**.

Ti1-O1	1.833(2)	Ti2-O1	1.852(2)
Ti1-N1	1.862(3)	Ti2-N1	1.988(3)
Ti1-C41	2.144(4)	Ti2-C31	2.431(4)
Ti2-C38	2.123(4)	Ti2-C36	2.464(4)
C31-C36	1.430(5)	C31-N1	1.389(4)
C36-C38	1.454(6)	Ti1...Ti2	2.740(1)
C41-C42	1.324(5)		
Ti1-O1-Ti2	96.1(1)	N1-Ti2-C38	86.9(1)
Ti1-N1-Ti2	90.7(1)	N1-Ti1-C41	102.0(1)
O1-Ti2-C31	116.4(1)	C31-N1-Ti1	162.4(2)
O1-Ti2-C36	127.7(1)	C31-N1-Ti2	90.3(2)
O1-Ti2-C38	106.3(1)	C42-C41-Ti1	140.3(3)
O1-Ti1-C41	110.3(1)	N1-C31-C36	118.7(3)
O1-Ti1-N1	88.5(1)	C41-C42-C43	128.2(4)
O1-Ti2-N1	84.3(1)	C31-C36-C38	120.2(3)

Las distancias Ti2-C38 y Ti1-C41, de 2.123(4) Å y 2.144(4) Å respectivamente, están de acuerdo con una distancia Ti-C sencillo.^[17,54] Por otra parte, aunque todas las distancias Ti-O y Ti-N presentan valores dentro de los intervalos de enlaces sencillos, la coordinación del grupo (2-metilen-6-metilfenil)imido a los dos centros metálicos genera cierta asimetría en el anillo central, siendo las distancias Ti1-N1 (1.862(3) Å) y Ti1-O1 (1.833(2) Å) más cortas que Ti2-N1 (1.988(3) Å) y Ti2-O1 (1.852(2) Å). El valor medio del enlace sencillo Ti-N^[17] encontrado en la CSD es 1.97(9) Å, valor cercano a

Ti2-N1 y 0.11 Å más largo que Ti1-N1, lo que nos permite proponer una cierta interacción de tipo π en éste último. Aunque las distancias C31-N1 (1.389(4) Å), C31-C36 (1.430(5) Å) y C36-C38 (1.454(6) Å), con valores intermedios entre enlaces sencillos y dobles,^[55] no permiten descartar la existencia de deslocalización electrónica en este sistema de enlace, implicando al par solitario de N1.

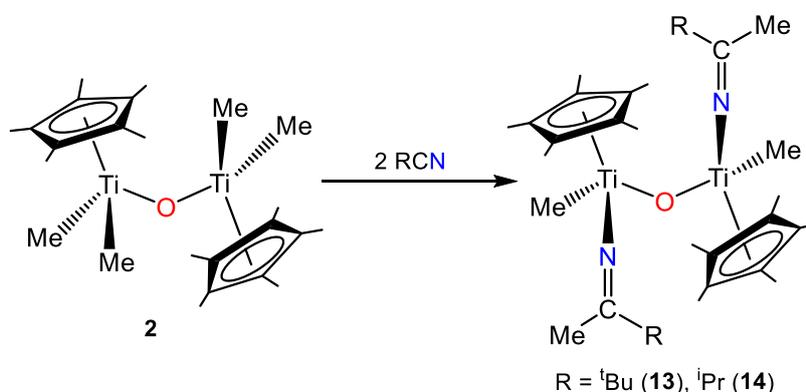
La coordinación del ligando (2-metilen-6-metilfenil)imido a través del átomo de nitrógeno y el grupo metileno para actuar como puente entre los dos centros metálicos impone ciertas restricciones estéricas, con valores muy cerrados para el ángulo Ti1-O1-Ti2 (96.1(1)°), mucho menor que en el derivado de partida **3** (159.1(3)°) o cualquiera de los sistemas dinucleares **2** (153.4(1)°)^[2] y **4** (155.9(1)°),^[1] y Ti1-N1-Ti2 (90.7(1)°). El sistema de enlace Ti₂ON recuerda al publicado para el complejo oxonitruro [$\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-O})\}_3(\mu_3\text{-N})$] con valores Ti-O-Ti (99.0(1)°) y Ti-N-Ti (86.1(1)°),^[56] que hacen que los dos centros metálicos se coloquen a una distancia de 2.820(1) Å, sólo un poco más larga que la que se encuentra en el complejo **12** (2.740(1) Å), en ambos casos cercanas a la suma de los radios covalentes de los átomos de titanio (2.720 Å).^[54]

Finalmente, en cuanto al grupo estirilo unido a Ti1, el enlace C41-C42 presenta un valor de 1.324(5) Å, propio de un doble enlace C=C,^[55] respecto del cual, el centro metálico y el anillo aromático adoptan una configuración cis.

2.D. Reactividad de **2** y **3** con RCN (R = ^tBu, ⁱPr, SiMe₃)

A la vista de los resultados obtenidos con isocianuros, decidimos completar el estudio de reactividad de los oxoalquilos **2** y **3** con nitrilos. Los reactivos elegidos fueron ^tBuCN, ⁱPrCN y Me₃SiCN.

La adición a una disolución del derivado **2** en tolueno de ^tBuCN o ⁱPrCN, en proporción 1:2, y el posterior calentamiento a 90°C durante varios días, produce un cambio de coloración en la disolución inicial que pasa de amarillo verdoso a rojo anaranjado. El enfriamiento de la disolución a -20°C permite aislar los complejos $[\{Ti(\eta^5-C_5Me_5)Me(N=C(Me)R)\}_2(\mu-O)]$ [R = ^tBu (**13**), ⁱPr (**14**)], como sólidos cristalinos de color naranja con rendimientos moderados (77 y 63% respectivamente). El análisis estructural de los mismos indica que ha tenido lugar, como cabía esperar,^[39] la reacción de inserción de una molécula de nitrilo en cada uno de los centros metálicos para generar la especie cetimida correspondiente (-N=CMeR) (ver **esquema 2.22**).

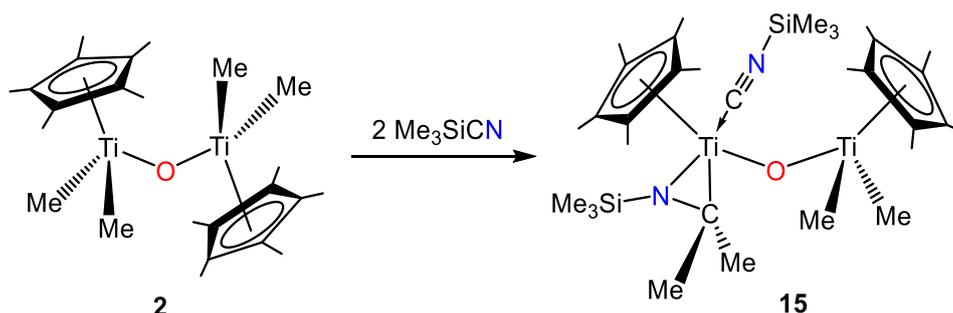


Esquema 2.22. Síntesis de los complejos **13** y **14**.

Los productos **13** y **14** son muy estables, bajo atmósfera de argón, a temperatura ambiente en estado sólido o en disolución y pueden ser almacenados largos periodos de tiempo sin que sufran cambios. Además, son muy solubles en los disolventes habituales utilizados en el laboratorio (tolueno, hexano, benceno,...).

Por otro lado, la reacción del compuesto **2** y Me₃SiCN, en proporción 1:2 a temperatura ambiente en hexano, no transcurre como las dos

anteriores, sino que de forma inesperada origina el compuesto $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Me}_2\}(\mu\text{-O})\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\kappa^2\text{-C,N-Me}_2\text{CNSiMe}_3)(\text{CNSiMe}_3)\}]$ (**15**) con un rendimiento moderado del 78%. Esta especie es inestable en disolución y se descompone a las pocas horas de su preparación, por lo que es necesario mantenerla a -35°C . En estas condiciones se obtuvieron cristales adecuados para el correspondiente estudio de difracción de rayos-X de monocristal, cuya estructura se detalla en el **esquema 2.23**.



Esquema 2.23. Síntesis del complejo **15**.

A la hora de explicar la formación del compuesto **15** llama la atención el proceso de isomerización que ha tenido lugar en la molécula de nitrilo, Me_3SiCN , para transformarse en el correspondiente isocianuro, Me_3SiNC . Aunque no son habituales, en la bibliografía encontramos varias referencias en las que se pone de manifiesto la isomerización nitrilo \leftrightarrow isocianuro para el caso concreto de este nitrilo. Así, en la reacción de Me_3SiCN con $[\text{TiCp}_2\text{Me}(\text{NCMe})][\text{BPh}_4]$ para dar el derivado $[\text{TiCp}_2(\text{Me}_3\text{SiNCMe})(\text{NCSiMe}_3)][\text{BPh}_4]$,^[42a] Bochmann y col. utilizan para explicar el proceso de isomerización del nitrilo una publicación de Seckar y Thayer de 1976,^[57] en la que los autores proponen la existencia de un equilibrio entre las formas R_3SiCN y R_3SiNC a través del intermedio bimolecular que aparece en la **figura 2.9**.

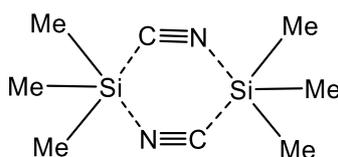


Figura 2.9.

Como comenta Bochmann en su publicación,^[42a] es curioso que estos sistemas presenten una marcada preferencia por la formación de enlaces Ti-C frente a Ti-N, en contraposición a la secuencia de energías encontrada para compuestos homolépticos de Ti(IV), tal y como se observa en la **tabla 2.12**. Curiosamente, esa misma variación, $\Delta H_{Si-C} = 72$ y $\Delta H_{Si-N} = 80$ kcal·mol⁻¹, permite entender la existencia del proceso de isomerización $Me_3SiCN \leftrightarrow CNSiMe_3$ comentado.

Tabla 2.12. Energías de enlace Ti-X en compuestos homolépticos de Ti(IV)

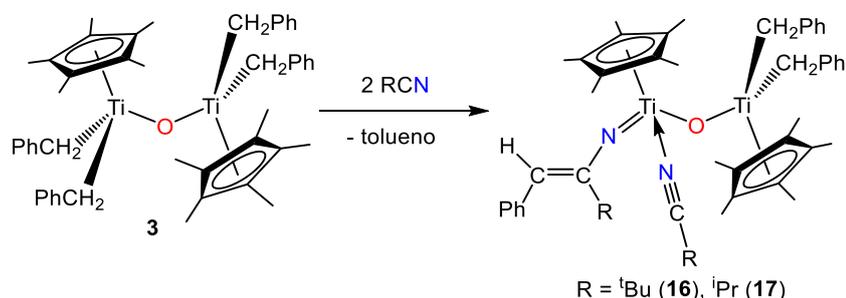
Enlace	Complejo	Energía de enlace (kcal·mol ⁻¹)	Referencia
Ti-C	$[Ti(CH_2CMe_3)_4]$	44	58
Ti-C	$[Ti(CH_2SiMe_3)_4]$	64	
Ti-C	$[Ti(CH_2Ph)_4]$	63	
Ti-N	$[Ti(NMe_2)_4]$	81	

La inserción del isocianuro generado en el equilibrio en uno de los enlaces Ti-Me, y la posterior migración de un segundo grupo metilo del mismo centro metálico, genera el sistema azatitanaciclopropano que se muestra en el **esquema 2.23**. La esfera de coordinación de ese centro metálico se completaría con la coordinación de una segunda molécula de Me_3SiNC .

Asimismo, se realizó el estudio de reactividad del derivado tetrabencilo **3** con los nitrilos ^tBuCN, ⁱPrCN y Me_3SiCN . En los primeros ensayos llevados a cabo con los nitrilos ^tBuCN y ⁱPrCN, a nivel de tubo de RMN en benceno-d₆ como disolvente, se observa la desaparición de las señales del producto de partida y la formación de tolueno. En cambio, cuando se utiliza Me_3SiCN no se produce cambio alguno.

A escala preparativa, el tratamiento térmico a 65°C durante varios días de la especie **3** en tolueno con dos equivalentes de ^tBuCN genera el complejo de color rojo caracterizado como $\{Ti(\eta^5-C_5Me_5)(CH_2Ph)_2\}(\mu-O)\{Ti(\eta^5-C_5Me_5)(=N(^tBu)C=C(H)(Ph))(NC^tBu)\}$ (**16**) con rendimiento moderado (78%). Tras numerosos intentos, el tratamiento análogo con ⁱPrCN solamente nos permitió aislar una pequeña fracción

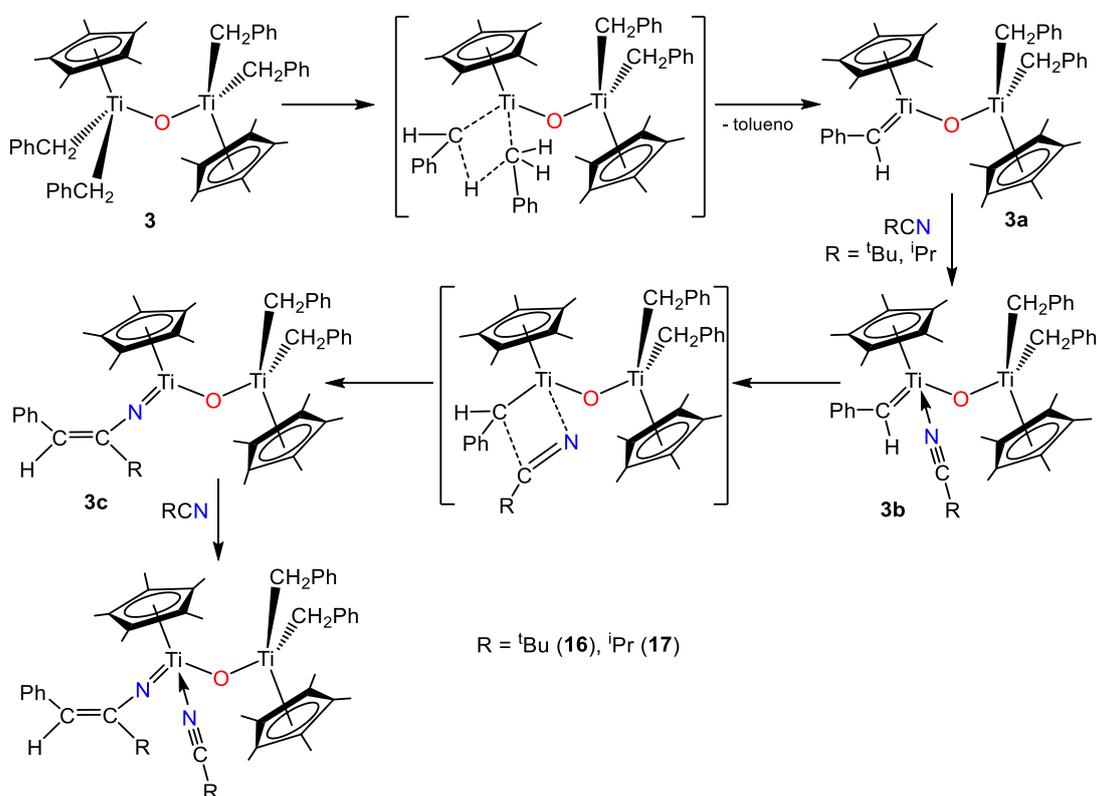
cristalina de **17** que, junto con los cristales de **16**, permitieron formularlos tal y como se representan en el **esquema 2.24** tras el correspondiente estudio de difracción de rayos-X.



Esquema 2.24. Síntesis de los derivados **16** y **17**.

El producto **16** es estable bajo atmósfera de argón, pudiendo almacenarse a temperatura ambiente en estado sólido o en disolución sin que sufra cambios. También es soluble en los disolventes habituales (tolueno, benceno, pentano, hexano,...).

El proceso que tiene lugar podría seguir el mecanismo que se representa en el **esquema 2.25**. Así, la reacción podría comenzar con la formación de un intermedio Ti-alquilideno **3a** y la pérdida de tolueno.



Esquema 2.25. Propuesta de formación de las especies **16** y **17**.

A continuación, tendría lugar la coordinación de la molécula de isocianuro (**3b**) en la posición vacante generada sobre ese átomo de titanio. La inserción en el enlace metal-alquilideno^[59] y su posterior evolución conduciría a la formación de un fragmento alquenil-imido. La presencia de la unidad imido terminal generaría una nueva vacante de coordinación que se ocuparía con una segunda molécula de nitrilo.

La formación de los compuestos **16** y **17** nos proporciona un aval adicional para proponer la existencia de un fragmento imido puente en la estructura del compuesto **11** y no terminal, dado que este último dejaría muy desprotegido el centro metálico. En el caso de **16** y **17** se hace necesaria la coordinación de una segunda molécula de nitrilo para ocupar la vacante generada.

2.D.1 Caracterización estructural de los complejos 13-17

Los complejos **13-16** han sido caracterizados mediante espectrofotometría infrarroja, análisis elemental y espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón y carbono-13. La inestabilidad de la especie **15** en disolución impidió su caracterización mediante RMN de carbono-13. Además, el estudio estructural en estado sólido de los derivados **13**, **15** y **16** se ha realizado también utilizando la técnica de difracción de rayos-X de monocristal. Como hemos mencionado, solamente se obtuvo una pequeña cantidad del compuesto **17**, lo que nos permitió caracterizarlo únicamente mediante espectroscopía de infrarrojo, análisis elemental y difracción de rayos-X.

2.D.1.1. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear

Los datos de RMN obtenidos a temperatura ambiente para los complejos **13-16** aparecen en la **tabla 2.13**. La asignación de las resonancias de 1H y ^{13}C de los derivados **13**, **14** y **16** se realizó en base al análisis detallado de los espectros de RMN y, cuando ha sido necesario, mediante experimentos 2D $^1H/^{13}C$ gHSQC.

De forma similar a como sucedía con los derivados **7-9**, la presencia de centros quirales en los derivados **13** y **14** origina en el espectro de RMN-

^1H dos conjuntos de señales muy próximas en desplazamiento químico, con intensidades muy diferentes (proporción 1:4 y 1:2 respectivamente). En la **tabla 2.13** se muestran los desplazamientos químicos del producto mayoritario.

En los espectros se observa la equivalencia química de los grupos metilo del anillo $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ que aparecen como una señal a δ 1.96 (**13**) y 1.98 (**14**), así como de los metilos del grupo cetimida (-N=CMeR), δ 1.83 (**13**) y 1.90 (**14**), valores muy similares a los encontrados en la bibliografía.^[41b,42a] También lo son los ligandos metilo unidos a titanio que resuenan en torno a 0.50 ppm.

Tabla 2.13. Datos de RMN a 25°C para los complejos **13-15**.^a

Compuesto	Asignación	RMN- ^1H	RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
13	N=CMe ^t Bu		183.0
	N=CMe ^t Bu	1.90 (s, 6H)	25.1
	$\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$	1.96 (s, 30H)	12.0
	$\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$		119.1
	N=CMe ^t Bu	1.08 (s, 18H)	28.5, 44.1
	Ti-Me	0.44 (s, 6H)	36.0
14	CHMe ₂	2.28 (hpt, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz)	41.6
	$\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$	1.98 (s, 30H)	12.0
	$\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$		119.1
	N=CMe ⁱ Pr	1.83 (s, 6H)	27.3
	N=CMe ⁱ Pr		180.9
	CHMeMe	1.04 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz)	20.7
	CHMeMe	1.00 (d, 6H $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz)	20.5
	Ti-Me	0.50 (s, 3H)	36.9
15	$\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$	1.99, 1.88 (s, 30H)	
	$\kappa^2\text{-C,N-Me}_3\text{SiN-CMeMe}$	1.85, 1.32 (s, 6H)	
	$\kappa^2\text{-C,N-Me}_3\text{SiN-CMeMe}$	0.52 (s, 9H)	
	Ti-Me	0.30, 0.29 (s, 6H)	
	CNSiMe ₃	0.14 (s, 9H)	

^a Desplazamiento químico (δ) en C_6D_6 .

La señales en los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ correspondientes a los átomos de carbono cuaternarios del fragmento cetimido aparecen a δ 183.0 (**13**), 180.9 (**14**), valores similares a los encontrados en la bibliografía, como por ejemplo en $[(\text{ZrCp}_2(\text{N=CMe}_2)(\text{MeCN}))^+]$ ($\delta = 180.9$ ppm),^[41b] $[\text{TiCp}_2(\text{NC-}n\text{-Pr})$

(N=CMe-*n*-Pr)]BPh₄ ($\delta = 175.6$ ppm)) o [TiInd₂(NC^tBu)(N=CMe^tBu)]BPh₄ ($\delta = 185.5$ ppm).^[42a]

Por otro lado, en los espectros de RMN del complejo **15** se muestra la inequivalencia química de los centros metálicos que se pone de manifiesto en las dos señales para los grupos metilo de los anillos $\eta^5-C_5Me_5$ que aparecen a δ 1.99 y 1.88. En esta línea, los dos ligandos metilo unidos a titanio son inequivalentes y aparecen desplazados a campo más alto, δ 0.30 y 0.29, que los metilos del complejo **2** de partida (δ 0.66).

En relación con el fragmento azatitanaciclopropano, destaca el fuerte desplazamiento a campo bajo de los dos ligandos metilo que experimentan la migración y que se observan a δ 1.32 y 1.85, si se compara con los del derivado de partida **2** (δ 0.66). Además, el motivo trimetilsilil (Me_3Si) del ligando azatitanaciclo aparece a δ 0.52, fuertemente desapantallado si se compara con la molécula Me_3SiNC coordinada (δ 0.14).

En la **tabla 2.14** se recogen las señales de RMN-¹H y ¹³C{¹H} del compuesto **16** en benceno-d₆ a temperatura ambiente. Al igual que en los complejos anteriores, se puede observar en el espectro la presencia de dos isómeros en proporción 1:5, aunque en la **tabla 2.14** sólo se indican los desplazamientos del isómero mayoritario.

Tabla 2.14. Datos de RMN para el complejo **16** en C₆D₆ a 25°C.^a

Compuesto	Asignación	RMN- ¹ H	RMN- ¹³ C{ ¹ H}
16	<i>Ph</i>	7.94-6.62 (15H)	150.3-121.5
	Ti=N-C(^t Bu)=CHPh	5.62(s, 1H)	106.2
	Ti=N-C(^t Bu)=CHPh	1.26 (s, 9H)	40.5
	Ti=N-C(^t Bu)=CHPh		123.9
	CH ₂ Ph	3.19, 2.66 (AX, 2H, ² J _{HH} =9.9Hz)	75.3
	CH ₂ Ph	2.74, 2.65 (AB, 2H, ² J _{HH} =9.9Hz)	71.3
	$\eta^5-C_5Me_5$	2.10, 1.85 (s, 30H)	12.2, 11.9
	$\eta^5-C_5Me_5$		122.1, 120.1
	NC ^t Bu	0.77 (s, 9H)	32.2
	NC ^t Bu		167.7

^a Desplazamiento químico (δ) (multiplicidad, constante de acoplamiento espín-espín en Hz).

El derivado **16** muestra en el espectro de RMN de protón dos señales asignables a los metilos de los grupos $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ a δ 1.85 y 2.10, que pone de manifiesto la existencia de entornos electrónicos claramente diferentes para los dos centros metálicos. De acuerdo con la estructura molecular de este compuesto, la resonancia que aparece a δ 5.62 se identifica con el átomo de hidrógeno del fragmento alqueno, mientras que los protones diastereotópicos del grupo metileno de los ligandos bencilo se observan como sistemas AB o AX, en el intervalo de δ 2.65-3.19. Estos últimos se asignaron mediante experimentos de RMN 2D gHSQC. En los espectros también se observan las resonancias de los protones aromáticos de los ligandos bencilo, así como del fragmento ^tBu en la zona característica de este grupo.

En los datos de RMN- ^{13}C destacan las señales que aparecen a δ 106.2 y 123.9, que se asignan a los átomos de carbono del motivo alqueno $\text{Ti}=\text{N}-\text{C}(^t\text{Bu})=\text{CHPh}$, y la resonancia del carbono cuaternario del ligando NC^tBu que aparece a δ 167.7.

2.D.1.2. Espectrofotometría infrarroja

Las señales más significativas de los espectros de IR en estado sólido (KBr) de los compuestos **13-17** se muestran en la tabla **tabla 2.15**. En todos los espectros destacan, por su intensidad y anchura, las bandas que aparecen entre 600 y 850 cm^{-1} que se asignan a los sistemas de enlace Ti-O-Ti.^[1,11,25] Además, los espectros muestran las bandas características del anillo $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$,^[12] así como del enlace Ti-Cp*.^[13]

Los complejos **13** y **14** presentan una banda de gran intensidad a 1674 (**13**) y 1680 (**14**) que se puede asignar a la vibración de enlace carbono-nitrógeno del grupo cetimido, que confirma el descenso de multiplicidad de enlace triple a doble.^[42,60]

Por el contrario, los compuestos **15-17** presentan bandas a 2036 (**15**), 2256 (**16**) y 2266 (**17**), características de la vibración de tensión del triple enlace carbono-nitrógeno, con valores cercanos a los publicados en la bibliografía para complejos que presentan tanto el grupo isocianuro,

$[Ti(N^tBu)(COT'')(CN^tBu)]^{[61]}$ ($\bar{\nu} = 2177\text{ cm}^{-1}$), $[Ti(MBP)Cl_2(CN^tBu)]^{[62a]}$ ($\bar{\nu} = 2223\text{ cm}^{-1}$) (MBP = 2,2'-metilenbis(6-ter-butil-4-metilfenolato), $[TiCl_4(CNXyl)]_2^{[62b]}$ ($\bar{\nu} = 2226\text{ cm}^{-1}$), $[Ti(N_2O)(NNPh_2)(py)(CNXyl)]^{[63]}$ ($\bar{\nu} = 2159\text{ cm}^{-1}$) ($N_2O = O(2-C_6H_4NSiMe_3)_2$), como el ligando nitrilo, $[Sc(\eta^5-C_5Me_5)_2(p\text{-tol})p\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{N}]$ (2200 cm^{-1})^[60a] o $[TiCp_2(NCMe^tBu)(NC^tBu)]$ BPh₄ (2270 cm^{-1}),^[42a] coordinados al centro metálico. Además, en los espectros de los compuestos **16** y **17** se observan señales en torno a 1600 cm^{-1} que se asignan tentativamente al doble enlace C=C del fragmento alquenilimido.^[52]

Tabla 2.15. Datos de IR ($\bar{\nu}$, cm^{-1}) de los complejos **13-17**.^a

	Cp*	Ti-Cp*	Ti-O-Ti	Otras bandas
13	2961 f, 2909 f, 2868 f, 1474 m, 1432 m, 1375 m, 1361 m, 1197 d, 1115 m, 1024 m	495 m	772 mf, 721 m	1674mf,
14	2958 f, 2908 f, 2863 m, 1453 f, 1429 m, 1373 m, 1088 d	497 d, 419 d	781 mf	1680 mf
15	2953 f, 2908 mf, 1436 m, 1377 m, 1310 d, 1080 m, 1042 f	747 m	836 mf, 787 mf	2036 m, 1245 f
16	2911 f, 1377 m, 1483 m, 1205 m, 1160 m, 1026 d	695 d, 614 d	749 mf	2256 d, 1590 m, 1533 m
17	2910 f, 1449 m, 1377 m, 1274 d, 1194 m, 1024 d	505 d, 422 d	755 mf	2266 d, 1583 m, 1449 d

^a En pastillas comprimidas de KBr.

2.D.1.3. Estudio estructural del complejo **13**.

El monocristal del compuesto **13** se obtuvo por enfriamiento de una disolución saturada en hexano a -20°C . La especie **13** cristaliza en el grupo espacial triclinico $P-1$, conteniendo la celdilla unidad una sola molécula en la que las dos mitades están relacionadas por un centro de inversión localizado sobre el átomo de oxígeno, como se puede observar en la **figura 2.10**.

Al igual que en el complejo **3**, descrito anteriormente, cada centro metálico presenta un entorno tetraédrico distorsionado, en el que el ligando pentametilciclopentadienilo se encuentra localizado en la posición

apical, mientras que el puente oxo, el grupo metilo y el fragmento cetimida ocupan las posiciones basales. Los anillos Cp* se sitúan en posición antiperiplanar para aliviar la congestión estérica ($\tau(\text{Cp}^*1\text{-Ti1-Ti2-Cp}^*2) = 180^\circ$).^[16]

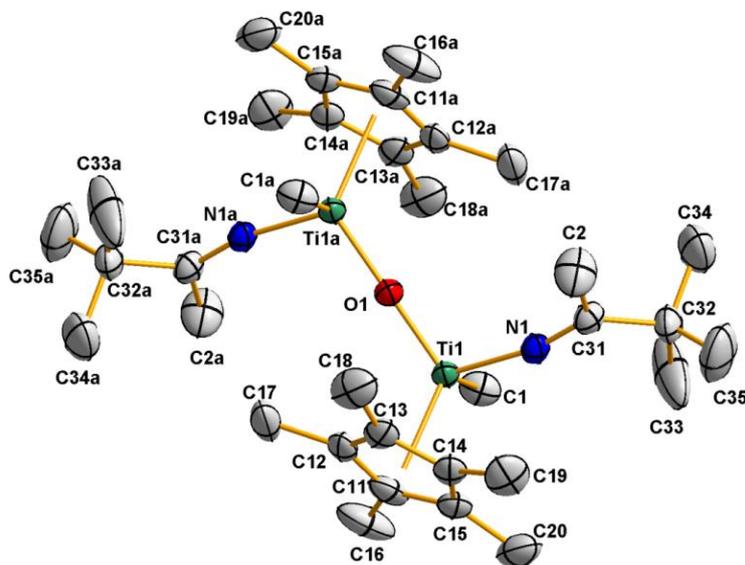


Figura 2.10. Estructura molecular del compuesto **13** con elipsoides térmicos al 50%.

Los datos que se recogen en la **Tabla 2.16** para el complejo **13**, revelan que la incorporación del derivado ^tBuCN provoca algunas modificaciones en el oxocomplejo de partida **2**, entre las que destaca la apertura del ángulo Ti-O-Ti hasta llegar a la linealidad (180.0°) respecto al complejo de partida ($\text{Ti-O-Ti} = 153.3(6)^\circ$) de forma similar a lo que se observaba en el complejo **7**.

Tabla 2.16. Selección de valores medios de distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) para **13**.

Ti1-O1	1.817(1)	N1-C31	1.257(3)
Ti1-N1	1.865(2)	C31-C32	1.534(4)
Ti1-C1	2.135(3)	C31-C2	1.512(4)
Ti1-O1-Ti1a	180.0	Ti1-N1-C31	167.5(2)
O1-Ti1-N1	108.8(1)	N1-C31-C2	120.1(3)
O1-Ti1-C1	100.2(1)	N1-C31-C32	122.4(2)
N1-Ti1-C1	100.2(1)	C2-C31-C32	117.5(2)

Los parámetros estructurales relacionados con el fragmento cetimida [$\text{Ti1-N1 } 1.865(2) \text{ \AA}$, $\text{N1-C31 } 1.257(3) \text{ \AA}$ y $\text{Ti1-N1-C31 } 167.5(2)^\circ$] son similares

a los publicados para otros derivados cetimida de titanio(IV) como los que se recogen en la **tabla 2.17**.

Tabla 2.17. Selección de distancias (Å) y ángulos (°) para derivados cetimida.

Complejo	Ti-N	N=C	Ti-N-C	Ref
[TiInd(N=C ^t Bu ₂)Cl ₂]	1.814(7)	1.271(1)	167.6(6)	64
[TiCp*(N=C ^t Bu ₂)Cl ₂]	1.844(7)	1.266(1)	166.4(7)	64
[TiCp*Cl ₂ (N=CPh ₂)]	1.827(2)	1.276(3)	170.5(2)	65
[{Ti ₃ Cp* ₃ (μ-O) ₄ }(NC(4-MeC ₆ H ₄)Ph)]	1.854(2)	1.270(3)	166.5(5)	66
[{Ti ₃ Cp* ₃ (μ-O) ₄ }(NC(2-MeC ₆ H ₄)Ph)]	1.855(4)	1.271(6)	165.5(4)	66

2.D.1.4. Estudio estructural del complejo **15**.

Al enfriar una disolución saturada en hexano del complejo **15** a -20°C se pudieron obtener cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos-X de monocristal. Tras el análisis de los resultados se comprobó que el grupo espacial en el que cristalizaba **15** era el monoclinico $P2_1/c$. En la **tabla 2.18** se recoge una selección de distancias y ángulos de enlace del complejo **15**.

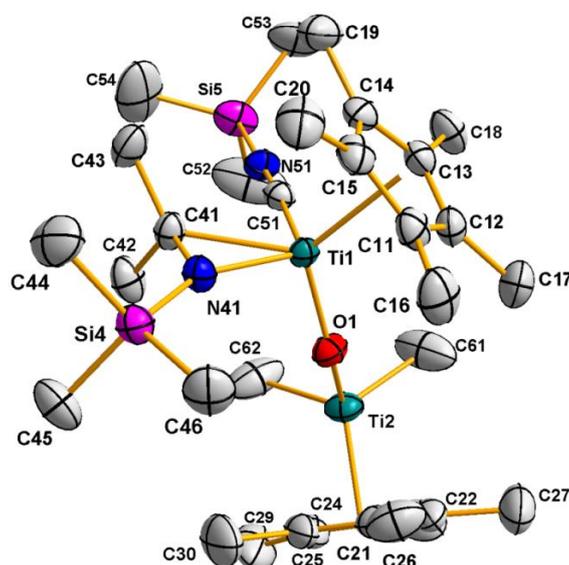


Figura 2.11. Estructura molecular de la especie **15** con elipsoides térmicos al 50%.

La estructura molecular del complejo **15** que se muestra en la **figura 2.11** pone de manifiesto la asimetría de los entornos de los dos centros metálicos. En ese sentido, Ti2 presenta un entorno pseudotetraédrico, en

el que se encuentra unido a un ligando pentametilciclopentadienilo, dos grupos metilo y al átomo de oxígeno puente. La similitud que sin duda se puede establecer con el entorno que presentaban los dos centros metálicos en el producto de partida **2**, nos permite descartar la participación de Ti2 en la reacción con NCSiMe₃. Esta situación constituye un hecho relevante si se compara con las estructuras dinucleares simétricas de los complejos **7**, **8**, **9** y **13**, descritos anteriormente. Las distancias Ti2-C61/62 de 2.118(4) Å y 2.090(4) Å son muy similares a las del derivado de partida **2** (2.11 Å) y se mantienen dentro del valor medio hallado en CSD para distancias de enlace sencillo Ti-C alquilo.^[17]

El segundo centro metálico de **15** (Ti1) presenta un entorno de taburete de piano de cuatro patas, en el que el grupo pentametilciclopentadienilo constituye el asiento, mientras que los cuatro vértices que constituyen las patas están ocupados por el átomo de oxígeno O1 que actúa como puente entre los dos titanios, C51 del isonitrilo coordinado, y finalmente N41 y C41 del ligando que forman parte del sistema de enlace azatitanaciclopropano.

Tabla 2.18. Selección de valores de distancias (Å) y ángulos (°) para **15**.

Ti1-O1	1.862(2)	Ti2-O1	1.786(2)
Ti1-N41	1.956(2)	N51-C51	1.160(4)
Ti1-C41	2.185(3)	C41-N41	1.408(4)
Ti1-C51	2.092(3)	C41-C42	1.522(4)
Ti2-C61	2.090(4)	C41-C43	1.514(4)
Ti2-C62	2.118(4)	N41-Si4	1.706(2)
		N51-Si5	1.758(2)
Ti1-O1-Ti2	153.7(1)	C61-Ti2-C62	97.0(2)
O1-Ti1-N41	105.6(1)	Ti1-N41-Si4	153.5(2)
O1-Ti1-C41	111.1(1)	C41-N41-Si4	126.7(2)
O1-Ti1-C51	95.4(1)	C51-N51-Si5	177.3(2)
N41-Ti1-C51	112.1(1)	Ti1-C41-C42	115.9(2)
C51-Ti1-C41	72.9(1)	Ti1-C41-C43	122.9(2)
O1-Ti2-C61	104.7(1)	Ti1-C51-N51	175.0(3)
O1-Ti2-C62	105.2(1)		

A pesar de la congestión estérica que se observa en torno a Ti1, el ángulo Ti-O-Ti de 153.7(1)° mantiene el valor que presentaba en el

producto de partida **2** (153.4(1)°). Sin embargo, sí se ven afectadas las distancias Ti-O, 1.786(2) Å y 1.862(2) Å, siendo Ti1-O1 más larga que Ti2-O1 debido al diferente entorno electrónico que presenta cada centro metálico.

Tabla 2.19. Selección de distancias (Å) y ángulos (°) para otros derivados con isocianuro coordinado.

Complejo	C≡N	Ti-C	Ti-C-N	Ref
$[TiCp^*\{MeC-(N^iPr)_2\}\{NNCPh_2\}(CNXyl)]$	1.160(3)	2.232(2)	167.0(1)	51a
$[TiCl_4(CNXyl)_2]$	1.147(8)	2.235(6)	177.3(5)	67
$[TiCl_4(CN^tBu)_2]$	1.145(1)	2.240(8)	178.6(6)	62b
	1.137(8)	2.256(6)	178.7(6)	
$[TiCl_4\{CN-2-OSiMe_3C_6H_4\}_2]$	1.142(5)	2.242(4)	172.9(3)	68
$[TiCp^*_2\{\kappa^2-C,C-CH_2C=C=NXyl\}(CNXyl)]$	1.167(3)	2.098(2)	178.2(1)	69

Por otro lado, el isocianuro coordinado a Ti1 presenta una geometría casi lineal (Ti1-C51-N51 (175.0(3)°) con una distancia N51-C51 de 1.160(4) Å, típica de triple enlace. Este valor es similar al de otros fragmentos isonitrilo coordinados a Ti(IV) encontrados en la bibliografía como los que se muestran en la **tabla 2.19**. En cambio, las distancias Ti-C que presentan estos complejos son superiores a la distancia Ti1-C51 que presenta **15** de 2.092(3) Å, excepto el derivado azacumuleno de Ti(IV) que muestra valores similares para todos los parámetros.

El sistema azatitanaciclopropano del derivado **15** presenta distancias Ti1-N41 de 1.956(2) Å, Ti1-C41 2.185(3) Å y C41-N41 de 1.408(4) Å, valores típicos de enlaces sencillos,^[17] similares a los pocos ejemplos de derivados titanaaziridina encontrados en la bibliografía,^[70] así como las obtenidas en los complejos de tántalo $[Ta(\eta^5-C_5Me_5)Me_2(\eta^2-Me_2CNXyl)]$ ^[45c] con N-C = 1.467(7) Å y $[Ta(\eta^5-C_5Me_5)(\kappa^2-Me_2CNXyl)(\kappa^3-tbcp)]$ ^[71] con C-N = 1.46(2) Å.

2.D.1.5. Estudio estructural de los complejos **16** y **17**.

Los cristales de los compuestos **16** y **17** se consiguieron mediante el enfriamiento a -20°C de disoluciones saturadas en hexano. Estos derivados cristalizan en el grupo espacial monoclinico $P2_1/c$. Las estructuras en estado sólido de estos complejos se muestran en la **figura 2.12**, mientras que los datos más relevantes de distancias y ángulos se encuentran resumidos en la **tabla 2.20**.

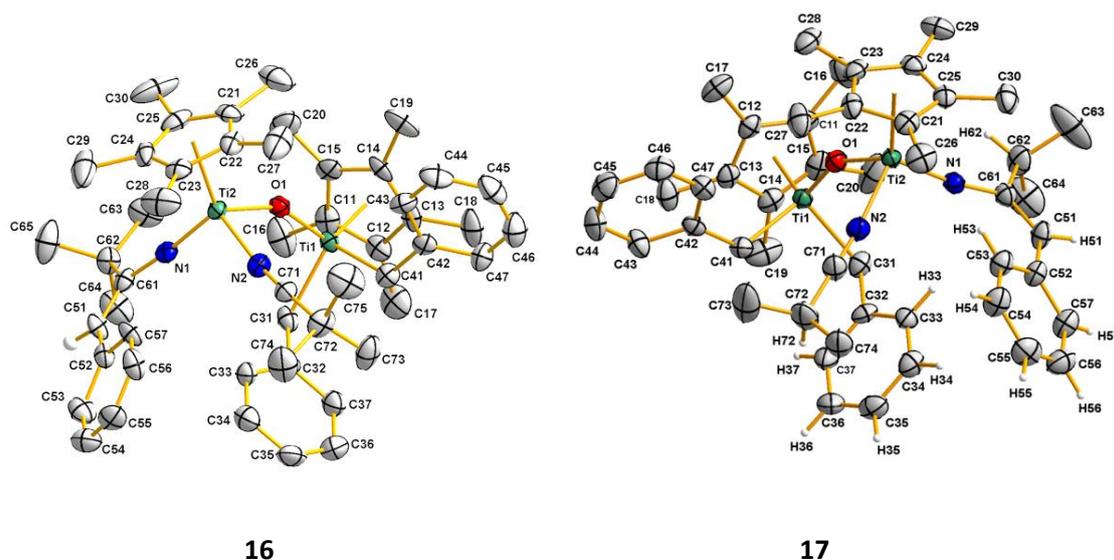


Figura 2.12. Estructura molecular de los derivados **16** y **17** con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad.

Tal y como se puede observar en la **figura 2.12**, las dos estructuras están formadas por dos unidades $\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2$ enlazadas a través de un átomo de oxígeno que actúa como puente. En ambos casos, el centro metálico Ti1 muestra un entorno idéntico al del producto de partida **3**, encontrándose unido a un ligando pentametilciclopentadienilo, dos grupos bencilo y a un átomo de oxígeno puente, presentando el típico entorno de taburete de piano de tres patas. Además, las distancias Ti-C bencilo se encuentran en un rango similar (2.126(5)-2.163(5) Å) al del complejo **3** (2.133(5)-2.149(5) Å), lo que nos permite descartar la participación de estos centros metálicos en la reacción con RCN (R = ^tBu, ⁱPr).

En la **figura 2.13** se muestra a modo de ejemplo el entorno del segundo centro metálico del complejo **16**, que también muestra un entorno pseudotetraédrico, en el que el grupo pentametilciclo-pentadienilo se sitúa en la posición axial, mientras que el puente oxo, el ligando estililimido y el nitrilo coordinado ocupan las posiciones basales.

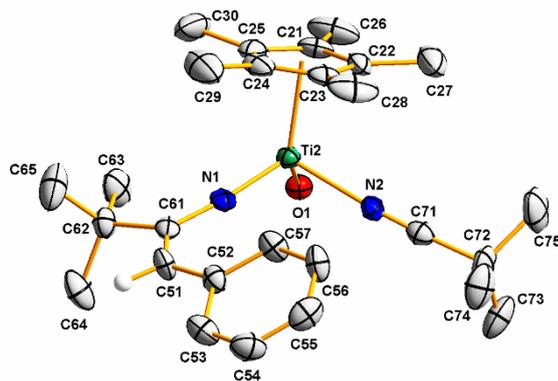


Figura 2.13. Detalle del entorno de Ti2 en **16**.

La presencia de los grupos estirilimido y nitrilo coordinados a Ti2, que aportan mayor densidad electrónica que los ligandos bencilo, da lugar a que las distancias Ti2-O1 (≈ 1.90 Å) sean aproximadamente 0.12 Å más largas que las Ti1-O1 (≈ 1.78 Å). Por otra parte, tanto en **16** como en **17** se produce el cierre del ángulo Ti1-O1-Ti2 ($\approx 149^\circ$) en unos 10° con respecto al encontrado en el producto de partida **3** (Ti1-O1-Ti1a = $159.1(3)^\circ$), lo que podría poner de manifiesto una menor congestión estérica del sistema, aunque como veremos más adelante este valor de ángulo en **17** podría estar condicionado por la existencia de interacciones C-H $\cdots\pi$ entre los anillos aromáticos, conllevando una ligera disminución de los ángulos O1-Ti1-C_{bencilo} ($\approx 104^\circ$) en los dos compuestos frente a los $107.3(2)^\circ$ de **3**.

En relación con el grupo estirilimido, las distancias Ti-N_{imido} ($1.747(4)$ Å **16**, $1.744(3)$ Å **17**) son similares a las publicadas para otros complejos con sistemas Ti=N como $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ti}=\text{NDipp}]$ (Ti-N = $1.764(1)$ Å),^[72] $[\text{Ti}(\text{N}_2\text{N}^{\text{Me}})\{\text{=NC(Ph)C(Me)NPh}_2\}(\text{py})]$ (Ti-N = $1.757(3)$ Å), $[\text{Ti}(\text{N}_2\text{N}^{\text{Me}})(=\text{N-C}(2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{F}_2)=\text{NNPh}_2)(\text{py})]$ (Ti-N = $1.776(1)$ Å) o $[\text{Ti}(\text{N}_2\text{N}^{\text{Me}})(=\text{N-C}(6\text{F}_5)=\text{NNPh}_2)(\text{py})]$ (Ti-N = $1.781(1)$ Å) (N₂N^{Me} = MeN(CH₂CH₂NSiMe₃)₂).^[73] Adicionalmente, las distancias de enlace C51-C61 ($1.361(7)$ Å **16**, $1.356(6)$ Å **17**) y C51-C52 ($1.452(7)$ Å **16**, $1.460(6)$ Å **17**) presentan valores típicos de doble enlace C=C o enlace sencillo C(sp²)-C(sp²), respectivamente.^[55]

Tabla 2.20. Selección de distancias (Å) y ángulos (°) para **16** y **17**.

	16	17
Ti1-O1	1.779(3)	1.777(3)
Ti2-O1	1.899(3)	1.901(3)
Ti2-N1	1.747(4)	1.744(3)
Ti2-N2	2.151(4)	2.131(3)
Ti1-C31	2.163(5)	2.158(4)
Ti1-C41	2.126(5)	2.133(4)
N1-C61	1.372(6)	1.374(5)
N2-C71	1.139(6)	1.151(5)
C31-C32	1.481(7)	1.494(6)
C41-C42	1.483(7)	1.482(5)
C51-C52	1.452(7)	1.460(6)
C51-C61	1.361(7)	1.356(6)
C61-C62	1.546(7)	1.527(6)
C71-C72	1.488(7)	1.461(6)
Ti1-O1-Ti2	149.2(2)	149.6(2)
O1-Ti1-C31	103.9(2)	105.2(2)
O1-Ti1-C41	103.6(2)	103.4(1)
O1-Ti2-N1	106.9(2)	107.6(1)
O1-Ti2-N2	93.5(1)	93.2(1)
N1-Ti2-N2	104.0(2)	103.4(1)
Ti2-N1-C61	174.0(4)	172.1(3)
Ti2-N2-C71	173.2(5)	170.1(3)
C32-C31-Ti1	117.9(4)	118.4(3)
C42-C41-Ti1	127.6(4)	126.1(3)
C61-C51-C52	130.6(5)	129.5(4)
N1-C61-C62	117.9(5)	114.0(3)
C51-C61-N1	124.6(5)	125.4(4)
C51-C61-C62	117.4(5)	120.5(4)
N2-C71-C72	177.6(6)	179.7(5)

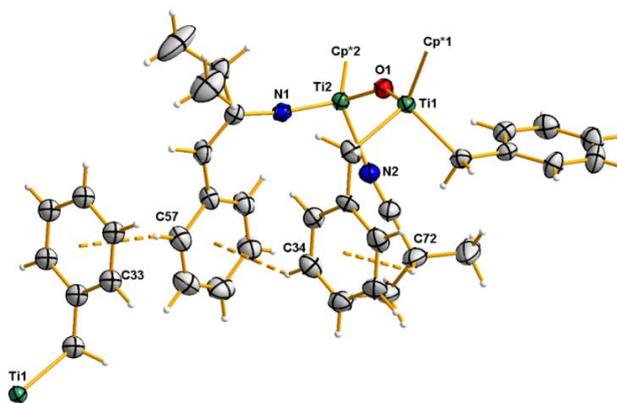
Los parámetros que permiten describir la coordinación del grupo nitrilo al átomo de titanio Ti2 (Ti2-N2 = 2.151(4) **16**, 2.131(3) Å **17**; N2-C71 = 1.139(6) **16**, 1.151(5) Å **17**; Ti2-N2-C71 = 173.2(5) **16**, 170.1(3)° **17**) presentan valores similares a los que se recogen en la **tabla 2.21** para otros complejos con sistemas Ti-nitrilo coordinado publicados en la bibliografía como [TiCl₃(NCMe)₃],^[74] [TiCl₃(NCMe)₃](NCMe)^[75] [{TiCl₃(NCMe)(μ-Cl)}₂]^[76] o [(Nacnac)Ti=NCHPh₂(NC^tBu)(OTf)]^[77] (Nacnac⁻ = [Ar]NC(CH₃)CHC(CH₃)N[Ar], Ar= 2,6-(CHMe₂)₂C₆H₃) en los que se pone de manifiesto la linealidad del fragmento Ti-N≡C.

Tabla 2.21. Selección de distancias (Å) y ángulos (°) para derivados de titanio con nitrilo coordinado.

Compuesto	Ti-N	C-N	Ti-C-N	Ref
$[TiCl_3(NCMe)_3]$	2.165	1.155	174.0	74
$[TiCl_3(NCMe)_3](NCMe)$	2.165	1.138	173.8	75
$\{TiCl_3(NCMe)(\mu-Cl)\}_2$	2.189	1.128	176.1	76
$(Nacnac)Ti=NCHPh_2(NC^tBu)(OTf)$	2.197(1)	1.141(2)	171.5(1)	77

Por último, se ha podido observar que en el complejo **17** existen dos posibles interacciones intramoleculares de tipo C-H $\cdots\pi$ entre los grupos isopropil nitrilo y estirilimido unidos a Ti2 y el bencilo C31-C37 unido a Ti1 como se muestra en la **figura 2.14**, que bien pudieran ser las responsables de la disposición espacial relativa de los grupos aromáticos. Adicionalmente, también se puede observar la existencia de una interacción similar de tipo intermolecular entre el grupo estirilimido y el bencilo C31-C37 de otra molécula.

La identificación de este tipo de situaciones representa un tema de gran interés pues, junto con otros tipos de interacciones intermoleculares, muestran aplicación directa en campos como ingeniería cristalina, interacciones proteína-ligando, predicción y determinación de estructuras cristalinas, entre otros. Por esta razón, Malone^[78] y colaboradores haciendo uso de la base de datos CSD,^[17] así como de cálculos teóricos,^[17] publicaron un estudio exhaustivo sobre interacciones C-H $\cdots\pi$, que les permitió establecer la clasificación que se muestra en la **figura 2.15**.

**Figura 2.14.** Interacciones C-H $\cdots\pi$ observadas en el complejo **17**.

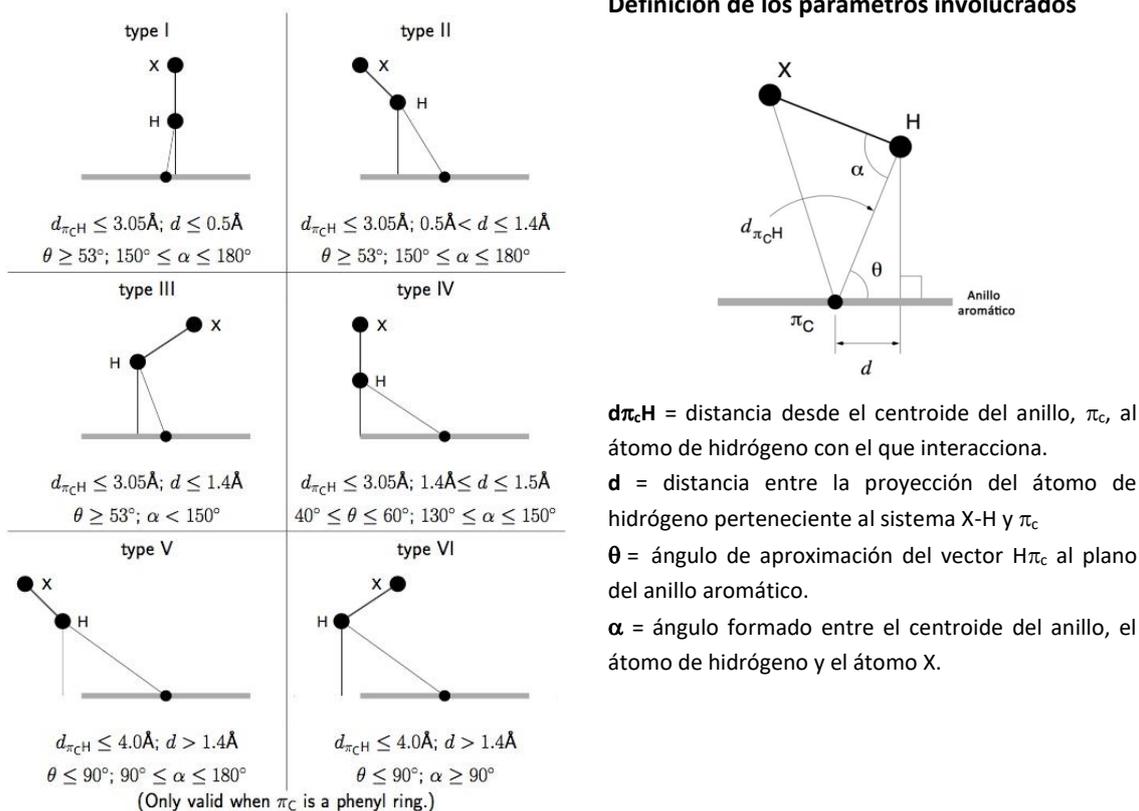


Figura 2.15. Clasificación de interacciones C-H... π según Malone.^[78]

Aplicando estos conceptos al complejo **17**, se pueden clasificar las tres interacciones mencionadas tal y como se muestra en la **tabla 2.22**.

Tabla 2.22. Parámetros que definen las interacciones C-H... π .

Interacción C-H Anillo	$d_{\pi\text{C}H}$ (\AA)	d (\AA)	θ ($^\circ$)	α ($^\circ$)	Tipo
C34-H34...C52-C57	2.81	0.11	87.7	148 $^\circ$	III
C72-H72...C32-C37	3.10	1.11	69.0	135 $^\circ$	III
C57-H57...C32-C37	2.71	0.33	81.9	168 $^\circ$	I

Bibliografía

- [1] a) F. Palacios, P. Royo, R. Serrano, J. L. Balcazar, I. Fonseca, F. Florencio, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 375, 51-58. b) P. Gómez-Sal, M. Mena, F. Palacios, P. Royo, R. Serrano, S. Martínez-Carreras, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 375, 59-65.
- [2] S. P. Varkey, M. Schormann, T. Pape, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, R. Herbst-Irmer, H. G. Schmidt, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2427-2429.
- [3] a) J. I. González-Pérez, Trabajo de Fin de Máster, **2015**, Universidad de Alcalá. b) J. I. González-Pérez, A. Martín, M. Mena, C. Santamaría, *Organometallics* **2016**, 35, 2488-2493.
- [4] M. Mena, M. A. Pellinghelli, P. Royo, R. Serrano, A. Tiripicchio, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1118-1119.
- [5] a) R. Serrano, J. C. Flores, P. Royo, M. Mena, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Organometallics* **1989**, 8, 1404-1408. b) A. Martín, M. Mena, C. Yélamos, R. Serrano, P. R. Raithby, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 467, 79-84. c) P. Gómez-Sal, A. M. Irigoyen, A. Martín, M. Mena, M. Monge, C. Yélamos, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 494, C19-C21.
- [6] R. Andrés, M. V. Galakhov, A. Martín, M. Mena, C. Santamaría, *Organometallics* **1994**, 13, 2159-2163.
- [7] M. Mena, P. Royo, R. Serrano, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Organometallics* **1989**, 8, 476-482.
- [8] E. B. Tjaden, G. L. Casty, J. M. Stryker, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9814-9815.
- [9] a) M. J. Chalkley, L. M. Guard, N. Hazari, P. Hofmann, D. P. Hruszkewycz, T. J. Schmeier, M. K. Takase, *Organometallics* **2013**, 32, 4223-4238. b) Y. Yamaguchi, K. Yamanishi, M. Kondo, N. Tsukada, *Organometallics* **2013**, 32, 4837-4842.
- [10] W. J. Evans, S. A. Kozimor, J. C. Brady, B. L. Davis, G. W. Nyce, C. A. Seibel, J. W. Ziller, R. J. Doedens, *Organometallics* **2005**, 24, 2269-2278.
- [11] R. Andrés, M. Galakhov, M. P. Gómez-Sal, A. Martín, M. Mena, C. Santamaría, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 526, 135-143.

- [12] R. B. King, M. B. Bisnette, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 287-297.
- [13] a) R. Andrés, M. Galakhov, M. P. Gómez-Sal, A. Martín, M. Mena, C. Santamaría, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1206-1213. b) M. Galakhov, M. Mena, C. Santamaría, *Chem. Commun.* **1998**, 691-692. c) P. Gómez-Sal, A. Martín, M. Mena, M. C. Morales-Varela, C. Santamaría, *Chem. Commun.* **1999**, 1839-1840. d) R. Andrés, M. V. Galakhov, M. P. Gómez-Sal, A. Martín, M. Mena, M. C. Morales-Varela, C. Santamaría, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 805-811. e) J. J. Carbó, O. González-del Moral, A. Martín, M. Mena, J. M. Poblet, C. Santamaría, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7930-7938. f) J. J. Carbó, O. González-del Moral, A. Martín, M. Mena, J. M. Poblet, C. Santamaría, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 643-653.
- [14] a) M. Mena, *Tesis Doctoral*, Universidad de Alcalá, **1988**. b) K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5^ªEd, John Wiley and sons, New York, part B, **1997**.
- [15] a) E. J. Larson, P. C. Van Dort, J. S. Dailey, J. R. Lakanen, L. M. Pederson, M. E. Silver, J. C. Huffman, S. O. Russo, *Organometallics* **1987**, *6*, 2141-2146. b) E. J. Larson, P. C. Van Dort, J. R. Lakanen, L. M. O'Neil, L. M. Pederson, M. E. McCandless, M. E. Silver, S. O. Russo, J. C. Huffman, *Organometallics* **1988**, *7*, 1183-1187.
- [16] W. Klyne, V. Prelog, *Experientia* **1960**, *16*, 521-523.
- [17] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst.* **2016**, *B72*, 171-179.
- [18] M. Horacek, V. Kupfer, U. Thewalt, P. Stepnicka, M. Polasek, K. Mach, *Organometallics* **1999**, *18*, 3572-3578.
- [19] J. Pinkas, I. Císarřová, R. Gyepes, J. Kubista, M. Horačěk, K. Mach, *Organometallics* **2012**, *31*, 5478-5493.
- [20] M. D. Walter, C. D. Sofield, R. A. Andersen, *Organometallics* **2008**, *27*, 2959-2970.
- [21] a) M. H. Chisholm, M. J. Hampden-Smith, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4070-4071. b) T. B. Gunnoe, P. S. White, J. L. Templeton, *Organometallics* **1997**, *16*, 3794-3799. c) L. C. Song, J. Cheng, F. H. Gong, Q. M. Hu, J. Yan, *Organometallics* **2005**, *24*, 3764-3771. d) R. J. Trovitch, K. D. John, R. L. Martin, S. J. Obrey, B. L. Scott, A. P. Sattelberger, R. T. Baker, *Chem. Commun.* **2009**, 4206-4208. e) D.

- P. Hruszkewycz, J. Wu, N. Hazari, C. D. Incarvito, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3280-3283. f) K. Riener, T. K. Zimmermann, A. Pöthig, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 4600-4602.
- [22] F. A. Cotton, C. A. Murillo, M. A. Petruknina, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *593-594*, 1-6.
- [23] J. Chen, Y. Kai, N. Kasai, H. Yasuda, H. Yamamoto, A. Nakamura, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *407*, 191-205.
- [24] R. H. Cayton, M. H. Chisholm, M. J. Hampden-Smith, J. C. Huffman, K. G. Moodley, *Polyhedron* **1992**, *24*, 3197-3210.
- [25] S. García Blanco, M. P. Gómez Sal, S. Martínez Carreras, M. Mena, P. Royo, R. Serrano. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1572-1573.
- [26] P. Gómez-Sal, A. Martín, M. Mena, C. Yelamos, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 242-243
- [27] J. C. Flores, M. Mena, P. Royo, R. Serrano, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 617-618.
- [28] a) J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1987**. b) L. S. Hegedus, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *343*, 147-397. c) B. E. Kahn, R. D. E. Rieke, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 733-745. d) A. M. Martins, J. R. Ascenso, C. G. de Azevedo, A. R. Dias, M. T. Duarte, J. F. da Silva, L. F. Veiros, S. S. Rodrigues, *Organometallics* **2003**, *22*, 4218-4228.
- [29] V. P. Boyarskiy, N. A. Bokach, K. V. Luzyanin, V. Yu. Kukushkin, *Chem Rev.* **2015**, *115*, 2698-2779.
- [30] F. De Angelis, S. Fantacci, A. N. R. Sgamellotti, *Theor. Chem. Acc.* **2003**, *110*, 196-204.
- [31] a) E. J. M. De Boer, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *166*, 193-198. b) E. Klei, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *188*, 97-107. c) E. Klei, J. H. Telgen, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *209*, 297-307.
- [32] L. D. Durfee, I. P. Rothwell, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1059-1079.

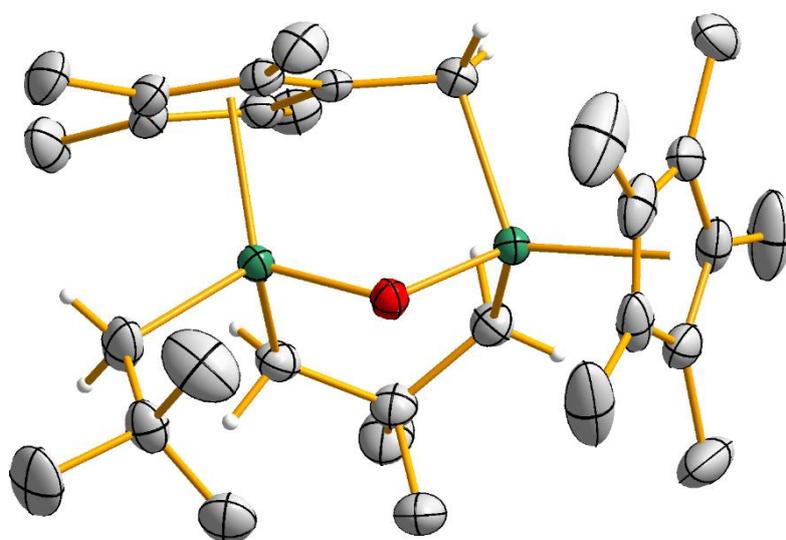
- [33] R. Crescenzi, E. Solari, C. Floriani, N. Re, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Organometallics* **1999**, *18*, 606-618.
- [34] a) F. Basuli, L. A. Watson, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *Dalton Trans.* **2003**, 4228-4229. b) R. Fandos, B. Gallego, A. Otero, A. Rodríguez, M. J. Ruiz, P. Terreros, C. Pastor, *Dalton Trans.* **2006**, 2683-2690. c) S. Batke, M. Sietzen, L. Merz, H. Wadepl, J. Ballmann, *Organometallics* **2016**, *35*, 2294-2308.
- [35] J. Cano, M. Sudupe, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4448-4459.
- [36] N. Vujkovic, J. L. Fillol, B. D. Ward, H. Wadepl, P. Mountford, L. H. Gade, *Organometallics* **2008**, *27*, 2518-2528.
- [37] a) C. Ramos, P. Royo, M. Lanfranchi, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3962-3970. b) M. J., Scott, S. J., Lippard, *Organometallics* **1997**, *16*, 5857-5868.
- [38] P. N. Riley, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Chem. Commun.* **1997** 1109-1110.
- [39] R. A. Michelin, M. Mozzon, R. Bertani, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *147*, 299-338.
- [40] H. Werner, W. Knaup, M. Dziallas, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 248-250.
- [41] a) M. Bochmann, L. M. Wilson, M. B. Hursthouse, M. Motevalli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1610-1611. b) Y. W. Alelyunas, R. F. Jordan, S. F. Echols, S. L. Borkowsky, P. K. Bradley, *Organometallics* **1991**, *10*, 1406-1416. c) R. F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 325-387. d) M. J. Ferreira, A. M. Martins, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 118-132.
- [42] a) M. Bochmann, L. M. Wilson, M. B. Hursthouse, M. Motevalli, *Organometallics* **1988**, *7*, 1148-1154. b) C. Kreuder, R. F. Jordan, H. Zhang, *Organometallics* **1995**, *14*, 2993-3001. c) P. D. Bolton, M. Feliz, A. R. Cowley, E. Clot, P. Mountford, *Organometallics* **2008**, *27*, 6096-6110.

- [43] a) R. Duchateau, C. T. van Wee, J. H. Teuben, *Organometallics* **1996**, *15*, 2291-2302. b) W. Yi, J. Zhang, Z. Chen, X. Zhou, *Organometallics* **2012**, *31*, 7213-7221.
- [44] K. W. Chiu, R. A. Jones, G. Wilkinson, A. M. R. Galas, M. B. Hursthouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7978-7979.
- [45] a) K. W. Chiu, R. A. Jones, G. Wilkinson, A. M. R. Galas, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 2088-2097. b) L. R. Chamberlain, I. P. Rothwell, B. D. Steffey, J. C. Huffman, *Polyhedron* **1989**, *8*, 3, 341-349. c) M. V. Galakhov, M. Gómez, G. Jiménez, P. Royo, *Organometallics* **1995**, *14*, 2843-2854. d) R. K. Thomson, L. L. Schafer, *Organometallics* **2010**, *29*, 3546-3555.
- [46] a) L. R. Chamberlain, L. D. Durfee, P. E. Fanwick, L. Kobriger, S. L. Latesky, A. K. McMullen, B. D. Steffey, I. P. Rothwell, K. Folting, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6068-6076. b) L. D. Durfee, A. K. McMullen, I. P. Rothwell, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1463-1467. c) L. Giannini, A. Caselli, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizolli, N. Re, A. Sgamellotti, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9709-9719. d) T. G. Ong, D. Wood, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Organometallics* **2002**, *21*, 1-3. e) F. De Angelis, A. Sgamellotti, N. Re, S. Fantacci, *Organometallics* **2005**, *24*, 1867-1875. f) Y. Takenaka, Z. Hou, *Organometallics* **2009**, *28*, 5196-5203. g) R. Fernández-Galán, A. Antiñolo, F. Carrillo-Hermosilla, I. López-Solera, A. Otero, A. Serrano-Laguna, E. Villaseñor, *Organometallics* **2012**, *31*, 8360-8369.
- [47] a) C. Visser, J. R. Van de Hende, A. Meetsma, B. Hessen, J. H. Teuben, *Organometallics* **2001** *20*, 1620-1628. b) S. Li, M. Wang, B. Liu, L. Li, J. Cheng, C. Wu, D. Liu, J. Liu, D. Cui, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 15493-15498.
- [48] S. L. Latesky, A. K. McMullen, G. P. Niccolai, I. P. Rothwell, J. C. Huffman, *Organometallics* **1985**, *4*, 1896-1898.
- [49] a) A. Martín, M. Mena, M. A. Pellinghelli, P. Royo, R. Serrano, A. Tiripicchio, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2117-2122. b) J. Chen, N. Yassin, T. Gunasekara, J. R. Norton, M. Rauch, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 8980-8989.
- [50] M. Bochmann, L. M. Wilson, *Organometallics* **1987**, *6*, 2556-2563.

- [51] 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) A. Abarca, P. Gómez-Sal, A. Martín, M. Mena, J. M. Poblet, C. Yélamos, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 642-651. c) K. Kaleta, P. Arndt, T. Beweries, A. Spannenberg, O. Theilmann, U. Rosenthal, *Organometallics* **2010**, *29*, 2604-2609.
- [52] B. Hessen, J. Blenkins, J. H. Teuben, G. Helgesson, S. Jagner, *Organometallics* **1989**, *8*, 830-835.
- [53] L. R. Chamberlain, L. D. Durfee, P. E. Fanwick, L. Kobriger, S. L. Latesky, A. K. McMullen, I. P. Rothwell, K. Felting, J. C. Huffman, W. E. Streib, J. R. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 390-402.
- [54] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770-12779.
- [55] M. B. Smith, J. March, *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanism and Structure*, 6^o edición, John Wiley and sons, **2007**.
- [56] S. Aguado-Ullate, J. J. Carbó, O. González-del Moral, A. Martín, M. Mena, J-M. Poblet, C. Santamaría, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6269-6279.
- [57] J. A. Seckar, J. S. Thayer, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 501-504.
- [58] M. F. Lappert, D. S. Patil, J. B. Pedley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 830-831.
- [59] a) R. R. Schrock, J. D. Fellmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3359-3370. b) C. D. Wood, S. J. McLain, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3210-3222. c) K. M. Doxsee, J. B. Farahi, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7239-7240. d) K. M. Doxsee, J. B. Farahi, *Chem. Commun.* **1990**, 1452-1454. e) K. M. Doxsee, J. B. Farahi, H. Hope, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8889-8898. f) K. M. Doxsee, J. K. M. Mouser, J. B. Farahi, *Synlett.* **1992**, 13-21. g) N. A. Petasis, D.-K. Fu, *Organometallics* **1993**, *12*, 3776-3780. h) W. Zhang, J. Yamada, K. Nomura, *Organometallics* **2008**, *27*, 5353-5360.
- [60] a) J. E. Bercaw, D. L. Davies, P. T. Wolczanski, *Organometallics* **1986**, *5*, 443-450. b) E. Boring, M. Sabat, M. G. Finn, R. Grimes, *Organometallics* **1997**, *16*, 3993-4000.

- [61] S. C. Dunn, N. Hazari, A. R. Cowley, J. C. Green, P. Mountford, *Organometallics* **2006**, *25*, 1755-1770.
- [62] a) C. Floriani, F. Corazza, W. Lesueur, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Angew. Chem., Int Ed. Engl.* **1989**, *28*, 66-67. b) T. Carofiglio, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4417-4419.
- [63] J. Unruangsri, H. Morgan, A. D. Schwarz, D. Schofield, P. Mountford, *Organometallics* **2013**, *32*, 3091-3107.
- [64] A. R. Dias, M. T. Duarte, A. C. Fernandes, S. Fernandes, M. M. Marques, A. M. Martins, J. F. da Silva, S. S. Rodrigues, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 203-213.
- [65] K. Nomura, J. Yamada, W. Wang, J. Liu, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4675-4682.
- [66] J. J. Carbó, D. García-López, O. González-del Moral, A. Martín, M. Mena, C. Santamaría, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9401-9412.
- [67] T. Carofiglio, P. G. Cozzi, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Organometallics* **1993**, *12*, 2726-2736.
- [68] F. E. Hahn, T. Lügger, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 341-346.
- [69] C. Santamaría, R. Beckhaus, D. Haase, R. Koch, W. Saak, I. Strauss, *Organometallics* **2001**, *20*, 1354-1359.
- [70] a) L. D. Durfee, J. E. Hill, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics* **1990**, *9*, 75-80. b) J. E. Hill, G. Balaich, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics* **1993**, *12*, 2911-2924. c) D. P. Steinhuebel, S. J. Lippard, *Organometallics* **1999**, *18*, 3959-3961. d) R. Tomaszewski, A. M. Arif, R. D. Ernst, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1883-1890. e) C. Adler, A. Bekurds, D. Haase, W. Saak, M. Schmidtman, R. Beckhaus, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 1289-1302.
- [71] R. Fandos, J. Fernández-Gallardo, M. I. López-Solera, A. Otero, A. Rodríguez, M. J. Ruiz, P. Terreros, *Organometallics* **2008**, *27*, 4803-4809.
- [72] M. Haehnel, M. Ruhmann, O. Theilmann, S. Roy, T. Beweries, P. Arndt, A. Spannenberg, A. Villinger, E. D. Jemmis, A. Schulz, U. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15979-15991.

- [73] a) J. D. Selby, C. D. Manley, M. Feliz, A. D. Schwarz, E. Clot, P. Mountford, *Chem. Commun.* **2007**, 4937-4939. b) A. D. Schofield, A. Nova, J. D. Selby, A. D. Schwarz, E. Clot, P. Mountford, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 265-285.
- [74] S. I. Troyanov, I. Tursina, *Koord. Khim.* **1986**, *12*, 1559-1562.
- [75] U. Scheffler, R. Stosser, R. Mahrwald, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 2648-2652.
- [76] E. Gauch, H. Hoppe, J. Strahle, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *593*, 175-179.
- [77] F. Basuli, B. C. Bailey, L. A. Watson, J. Tomaszewski, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *Organometallics* **2005**, *24*, 1886-1906.
- [78] J. F. Malone, C. M. Murray, M. H. Charlton, R. Docherty, A. J. Lavery, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, *93*, 3429-3436.



Capítulo 3

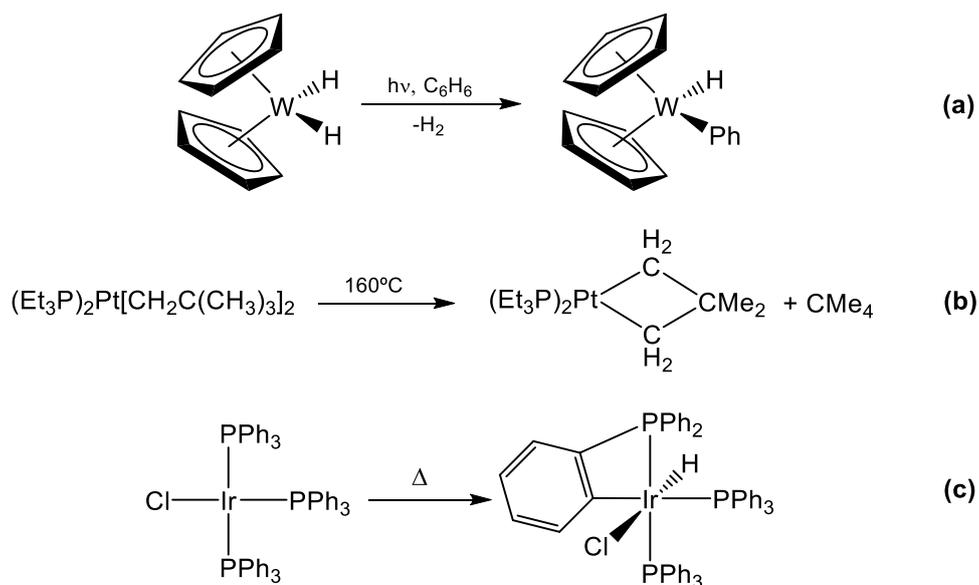
Derivados dimetálicos “tuck-over” de titanio

3.A. Introducción

Después de sintetizar los derivados alquilo homolépticos $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{R}_2\}_2(\mu\text{-O})]$ [R = Me (**2**), CH₂Ph (**3**), CH₂SiMe₃ (**4**)] y estudiar su reactividad frente a isocianuros y nitrilos, decidimos abordar la reactividad de estas especies en procesos de activación carbono-hidrógeno y, por consiguiente, analizar el efecto cooperativo que pudiera existir debido a la presencia de dos centros metálicos. La revisión bibliográfica que se ha realizado se centra, inicialmente, en las reacciones de activación carbono-hidrógeno de sistemas monometálicos, las especies estudiadas en mayor extensión, para posteriormente, y a la vista de los resultados que comentaremos a lo largo de este capítulo, explorar las reacciones de ciclometalación como un caso particular de las mismas.

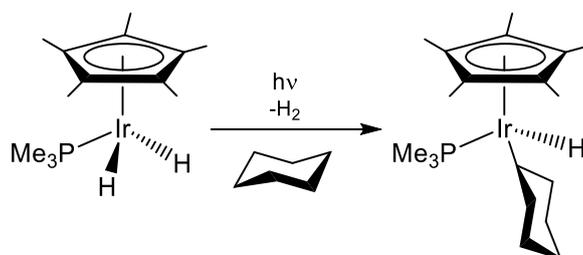
Los alcanos son moléculas relativamente inertes formadas por enlaces C-C y C-H fuertes y localizados, que no disponen de orbitales vacíos de baja energía ni de orbitales ocupados de alta energía que faciliten su reactividad, en contraste con sus homólogos insaturados como las olefinas y los alquinos.^[1] La participación de los centros metálicos en la activación de moléculas pequeñas, y relativamente inertes (O₂, CO₂, N₂, olefinas), supuso un punto de inflexión en la química de la coordinación a finales de los años 50 del siglo pasado.^[2] Los cambios que el centro metálico producía en la energía relativa de los orbitales de estas moléculas, o en su polaridad, llevó a pensar que también sería posible la activación de enlaces carbono-hidrógeno más inertes. Sin embargo, mientras que las moléculas anteriormente mencionadas disponen de pares de electrones libres y/o orbitales de tipo π que pueden interactuar con los orbitales vacíos de los centros metálicos, los alcanos no presentan estas características.

Los primeros ejemplos de activación de enlaces C-H en presencia de centros metálicos consistieron en reacciones en las que participaban orbitales de tipo π de enlaces de moléculas aromáticas (**esquema 3.1 (a)**) o implicaban reacciones intramoleculares (**esquema 3.1 (b)**), en las que el grupo que contenía el enlace carbono-hidrógeno a activar se encontraba ya unido al metal, o ambas situaciones a la vez (**esquema 3.1 (c)**).



Esquema 3.1.

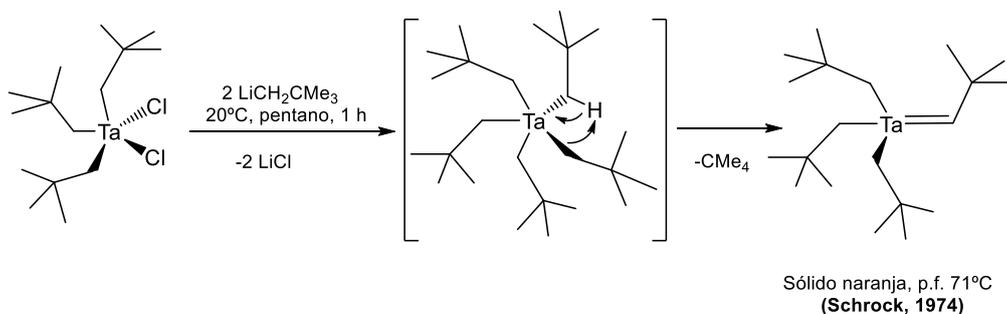
Años más tarde, el descubrimiento del llamado enlace agóstico, en el que un enlace carbono-hidrógeno de un ligando interactúa con el metal, llevó en 1982 a dos grupos de investigación a demostrar la activación intermolecular de alcanos.^[3] Una de estas reacciones se muestra en la reacción del **esquema 3.2**, a la que siguieron un amplio número de ejemplos.^[4]



Esquema 3.2.

Una forma de abordar la activación de enlaces carbono-hidrógeno consiste en utilizar grupos funcionales preexistentes en el complejo metálico ("directed groups"), que aumenten la selectividad del proceso de activación^[5] como, por ejemplo, el ligando alquilideno (=CR). Entre las estrategias que podemos citar que permiten preparar complejos alquilideno se encuentra la superpoblación de la esfera de coordinación del centro metálico, determinante a la hora de eliminar el alcano correspondiente. El mecanismo de esta reacción puede ser descrito como

una abstracción de protón en posición α de un grupo alquilo, que carece de H en posición β , por otro grupo alquilo, y la salida de este último en forma de alcano. De esta forma Schrock y colaboradores sintetizaron en 1974 el primer ejemplo de un complejo alquilideno, tal y como se muestra en el **esquema 3.3**.^[6a]



Esquema 3.3.

Desde entonces estos complejos han experimentado un gran desarrollo.^[6b-e] En el grupo 4 son frecuentes en titanio, mostrándose algunos ejemplos en la **figura 3.1**.

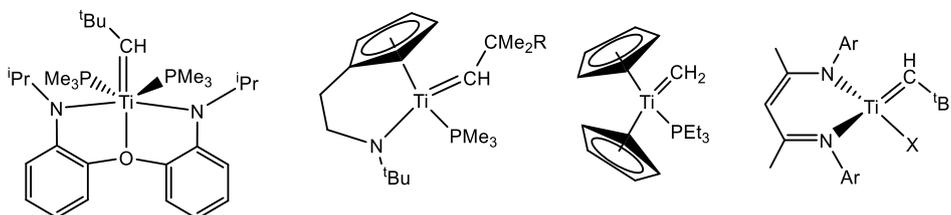
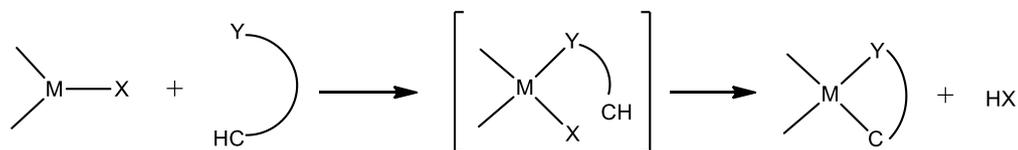


Figura 3.1.

Los procesos de activación dirigida carbono-hidrógeno en muchas ocasiones transcurren con formación de especies metalacido de cinco o seis miembros, termodinámicamente estables y por ello menos reactivos en la funcionalización posterior.^[7] La reacción de ciclometalación define una transformación en la que un ligando del complejo metálico experimenta una metalación inter- o intramolecular para dar un ligando quelato con un nuevo enlace metal-carbono. (**esquema 3.4**). La ciclometalación, descubierta a comienzos de los años 60 del siglo pasado, se ha convertido en una de las reacciones organometálicas típicas; por un lado, proporciona una estrategia de síntesis de compuestos organometálicos con enlaces sigma metal-carbono y, por otro lado, permite explicar aspectos clave en la

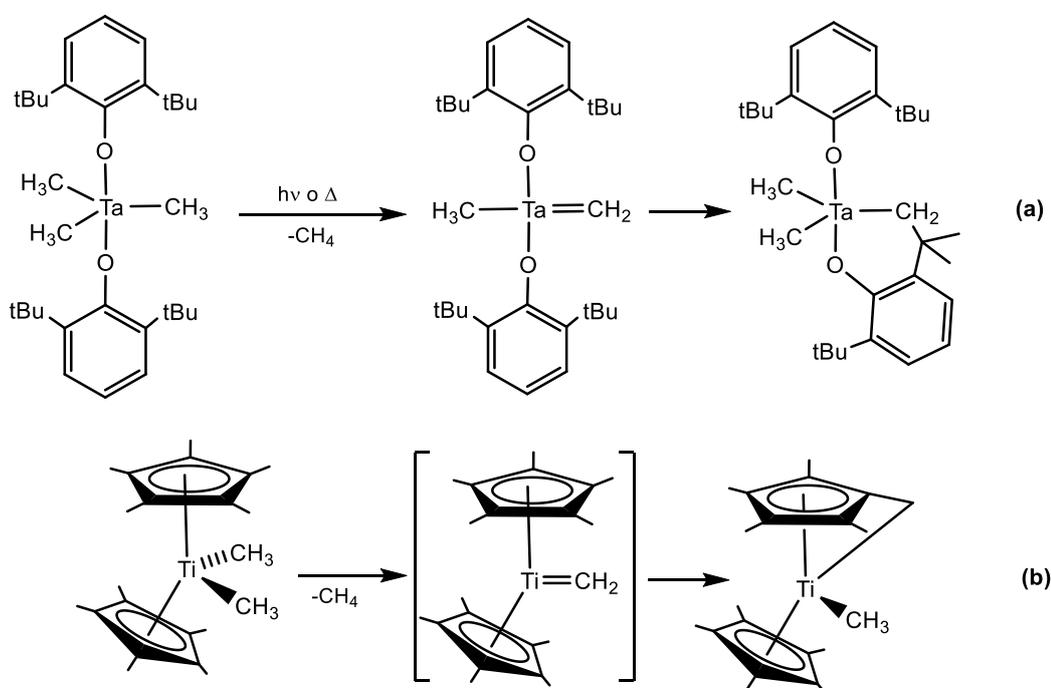
activación de enlaces poco reactivos, como son los enlaces carbono-hidrógeno. Además, cubre un amplio espectro de elementos de la tabla periódica, desde metales de los grupos principales, metales de transición y, más recientemente, metales de las tierras raras.



M: metal; Y: átomo dador o C; X: grupo saliente

Esquema 3.4.

Un buena parte de los estudios sintéticos y mecanísticos realizados sobre los procesos de ciclometalación implicaban, inicialmente, a complejos mononucleares de metales de los últimos grupos de transición, mientras que en complejos metálicos de los primeros grupos de la tabla periódica estos procesos eran menos conocidos.^[8] Los primeros ejemplos en los que especies alquilideno de elementos de los primeros grupos de transición facilitaban reacciones de ciclometalación se deben a Rothwell^[9] y a Bercaw.^[10]



Esquema 3.5.

Estos autores demostraron que las especies alquilideno intermedias ($M=CHR$, $M = Ti, Ta$) podían participar en procesos de ciclometalación de derivados arilóxido de tántalo en máximo estado de oxidación (**esquema 3.5 (a)**), o en la activación del ligando pentametilciclopentadienilo en el complejo $[Ti(\eta^5-C_5Me_5)_2Me_2]$ para dar el derivado “tuck-in” $[Ti(\eta^5-C_5Me_5)(C_5Me_4CH_2)Me]$ (**esquema 3.5 (b)**), respectivamente.

Actualmente, en la bibliografía se encuentra un gran número de precedentes de reacciones de ciclometalación que involucran a intermedios alquilideno de metales de los primeros grupos de transición en sistemas mononucleares,^[11] siendo desconocidos los procesos análogos en sistemas dimetálicos.

Un caso particular de reacción de ciclometalación, del que daremos debida cuenta a lo largo de este capítulo, es la activación carbonohidrógeno del ligando pentametilciclopentadienilo, no tan sorprendente como inicialmente se pensó. Pioneros en este trabajo fueron Brintzinger y Bercaw en los años 70 del siglo pasado, cuando prepararon los derivados tetrametilfulveno de titanio(III) $[Ti(\eta^5-C_5Me_5)\{C_5Me_4(CH_2)\}R]$ ($R = Me, H$),^[12] (**figura 3.2 (a)**) y, más tarde, Watson al proponer un intermedio “[$Lu(\eta^5-C_5Me_5)\{C_5Me_4(CH_2)\}$]” de esta naturaleza en la activación homogénea de metano (**figura 3.2 (b)**).^[13] Hasta la fecha han aparecido un número considerable de ejemplos que hacen referencia a este tipo de complejos con ligandos pentametilciclopentadienilo metalados. Además, la descripción de estos ligandos como un enlace $\eta^4:\eta^2$ en una formulación de tipo fulveno o como un enlace $\eta^5:\eta^1$ en una denominación “tuck-in” se ha ilustrado extensamente en bibliografía.^[14]

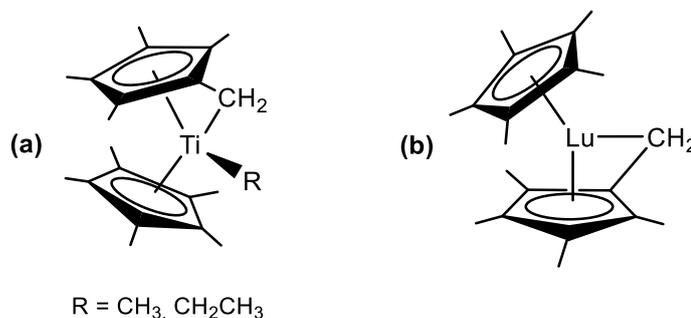
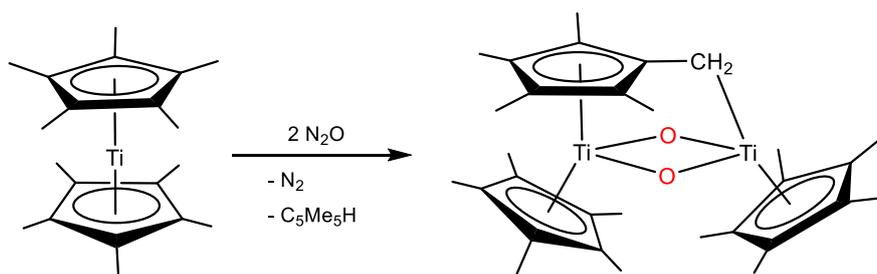


Figura 3.2.

Finalmente, un tipo de activación del ligando pentametiliciclopentadienilo, alternativa a la hasta ahora descrita, es aquella en la que el grupo metileno que se forma en la activación carbono-hidrógeno del anillo se une a un segundo centro metálico, para dar lo que se ha venido a denominar complejos “tuck-over”. El primer ejemplo de un derivado de este tipo, caracterizado cristalográficamente, lo sintetizaron en 1981 Bottomley y colaboradores^[15] mediante la oxidación controlada de una disolución de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$ con N_2O en tolueno (ver **esquema 3.6**).



Esquema 3.6.

Años después, Evans sintetizaría y cristalizaría el complejo $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Lu}(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{-}\kappa\text{C})\text{Lu}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$,^[16] primer derivado “tuck-over” dimetálico con un elemento del bloque f (ver **figura 3.3**).

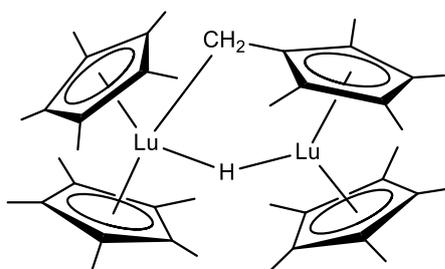


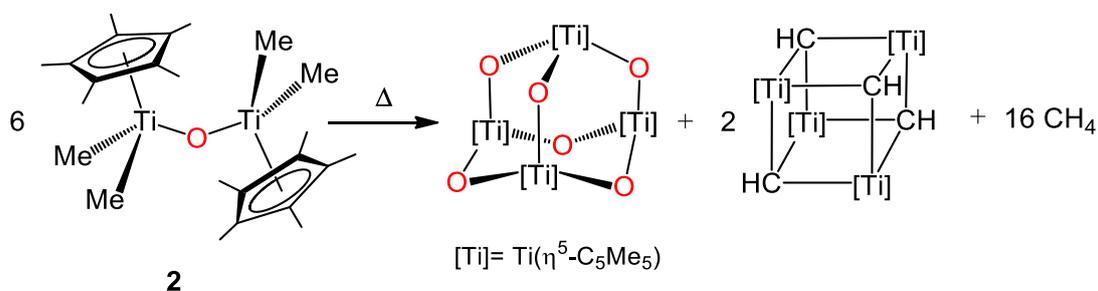
Figura 3.3

3.B. Síntesis de complejos dimetálicos “tuck-over” de titanio

3.B.1. Estudio preparativo

Una vez sintetizados y caracterizados los complejos oxoalquilo, $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{R}_2\}_2(\mu\text{-O})]$ [$\text{R} = \text{Me}$ (**2**), CH_2Ph (**3**), CH_2SiMe_3 (**4**)], decidimos estudiar su comportamiento térmico en disolución. Los primeros ensayos se realizaron a escala de tubo de RMN mediante el calentamiento gradual de una disolución del complejo **2**, en benceno deuterado como disolvente. A partir de 90°C se observó un cambio de color de la disolución, pasando de marrón amarillento a violeta oscuro, y la formación de un sólido cristalino de color violeta en el fondo del tubo. Por otro lado, en el espectro de RMN de ^1H de la disolución se detectaron las señales debidas a la formación de metano y del derivado tetranuclear $[\text{Ti}_4(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_4(\mu\text{-O})_6]$.^[17]

A continuación se repitió el proceso a escala preparativa, pudiendo caracterizar los cristales de color violeta mediante un estudio de difracción de rayos X de monocristal, que corroboró la formación del derivado de tipo cubo $[\text{Ti}_4(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_4(\mu\text{-CH})_4]$ (ver **esquema 3.7**), sintetizado previamente en nuestro grupo de investigación.^[18]

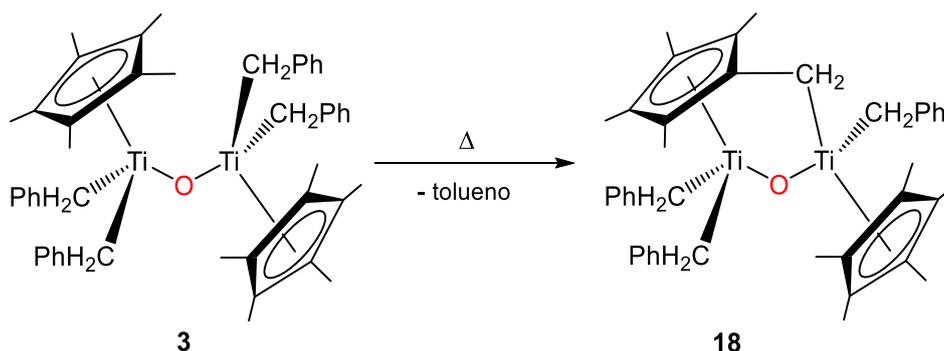


Esquema 3.7. Tratamiento térmico del complejo **2**

A la vista de estos resultados, intentamos llevar a cabo un estudio análogo con los complejos oxoalquilo **3** ($\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$) y **4** ($\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$), que además de ser grupos alquilo más voluminosos no presentaban átomos de hidrógeno en posición β .

Así, cuando se realiza el tratamiento térmico del derivado **3** y se monitoriza la reacción por espectroscopía de RMN de ^1H en benceno- d_6 , se observa la desaparición del compuesto **3** y la formación de la especie

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ti}_2(\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{-}\kappa\text{C})(\text{CH}_2\text{Ph})_3(\mu\text{-O})]$ (**18**) junto con tolueno, completándose la reacción a una temperatura de 70°C. La sorprendente estructura del nuevo oxoderivado, confirmada mediante el correspondiente análisis de difracción de rayos-X, indica que ha tenido lugar la abstracción de un átomo de hidrógeno de uno de los grupos metilo del anillo pentametilciclopentadienilo para dar el derivado “tuck-over” de titanio **18**, que se puede ver en el **esquema 3.8**.^[19]



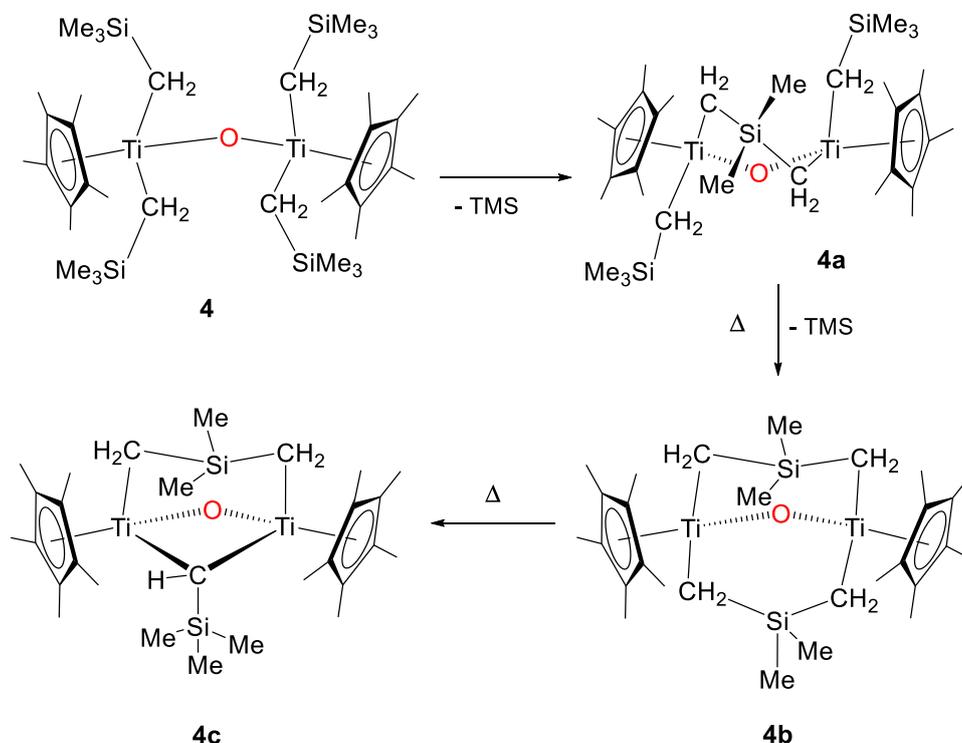
Esquema 3.8. Síntesis de la especie **18**

Como se ha comentado en la introducción de este capítulo, el otro ejemplo caracterizado estructuralmente con una situación de enlace análoga a **18** es el derivado $[\text{Ti}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{-}\kappa\text{C})(\mu\text{-O})_2]$,^[15] que se obtiene de la reacción de una disolución de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$ con N_2O .

El compuesto **18** se aísla como un sólido de color rojo oscuro con rendimiento moderado (75 %), y es muy soluble en disolventes aromáticos. Se trata de un producto que permanece estable en atmósfera de argón a temperatura ambiente en estado sólido y en disolución, pero que se descompone en dicho disolvente cuando se calienta a temperaturas superiores a los 100°C.

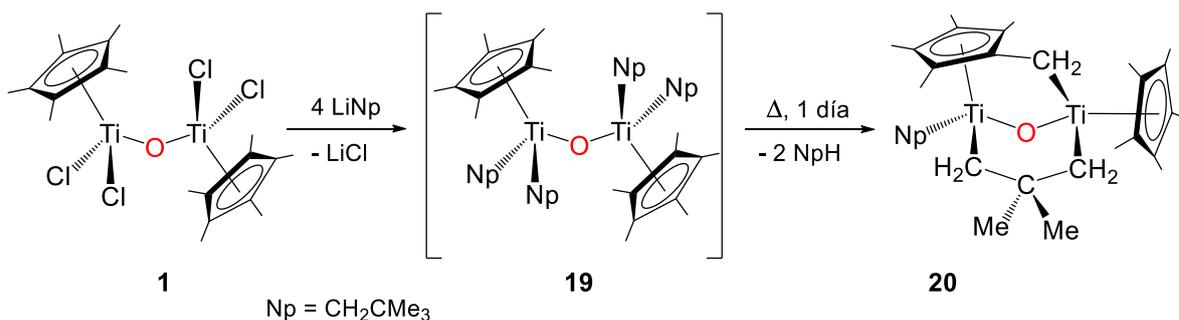
El tratamiento térmico del oxoalquilo $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\}_2(\mu\text{-O})]$ (**4**) ha sido realizado por el estudiante de doctorado Juan Ignacio González Pérez y constituyó el núcleo central de su Trabajo Fin de Máster.^[20] El estudio de la estructura molecular del complejo **4** indicaba la existencia de interacciones $\text{Ti}\cdots\text{H}\text{-C}$ de tipo agóstico,^[21] lo que le convertía en un buen candidato para el estudio de procesos cooperativos de

activación de enlaces C-H. Por ello se procedió a evaluar su estabilidad térmica en disolución. Así, se observa como el tratamiento térmico de la especie **4** conduce a la obtención de los complejos **4a**, **4b** y **4c**, mediante activaciones sucesivas de enlaces C-H, como se refleja en el **esquema 3.9**.^[22]



Esquema 3.9. Procesos de activación de enlace C-H en el derivado **4**.

Posteriormente se pensó en ampliar este estudio a otros derivados alquilo sin átomos de hidrógeno en posición β . Tal y como se comentó en el capítulo anterior de esta Memoria, el tratamiento de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2\}_2(\mu\text{-O})]$ (**1**) con $\text{LiCH}_2\text{CMe}_3$ en proporción 1:4 permite detectar en disolución, mediante RMN, el complejo tetrasustituido $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2(\mu\text{-O})\}_2]$ (**19**), que rápidamente evoluciona al derivado “tuck-over” metalaciclo $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ti}_2(\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{-}\kappa\text{C})(\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\mu\text{-CH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2)(\mu\text{-O})]$ (**20**), con eliminación de neopentano (CMe_4) (ver **esquema 3.10**).^[19]

Esquema 3.10. Síntesis del derivado **20**

Cuando la reacción se lleva a cabo a 65°C durante un día, se obtiene el compuesto **20** como un sólido de color marrón rojizo con buen rendimiento (87%). La formación de esta especie conlleva la activación de un grupo metilo de uno de los anillos $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$, así como la formación de un fragmento metalaciclo.

El compuesto **20** es soluble en disolventes alifáticos (hexano) y aromáticos (benceno, tolueno) y puede ser almacenado durante largos períodos de tiempo en atmósfera de argón a temperatura ambiente.

3.B.2. Caracterización estructural

La caracterización de los complejos **18** y **20** se ha realizado mediante espectroscopía de RMN, espectrofotometría de infrarrojo, análisis elemental de carbono, nitrógeno e hidrógeno, y se han podido estudiar sus estructuras moleculares mediante difracción de rayos-X de monocristal.

3.B.2.1 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear

Los datos de RMN-¹H y ¹³C{¹H} obtenidos a temperatura ambiente para los complejos **18** y **20** aparecen en la **tabla 3.1**. La asignación de las resonancias de ¹H y ¹³C se realizaron en base al análisis detallado de los espectros de RMN y los experimentos 2D ¹H/¹³C gHSQC.

Las especies **18** y **20** presentan en el espectro de protón una señal correspondiente a los grupos metilo equivalentes del anillo pentametilciclopentadienilo, a δ 1.69 (**18**) y 1.87 (**20**), y cuatro singletes asignables a los grupos metilo inequivalentes del sistema “tuck-over”, entre 1.06 y 2.13 ppm. Además, el grupo metileno del anillo activado ($\mu\text{-}\eta^5\text{-}$

$C_5Me_4CH_2-\kappa C$) aparece como un sistema de espín AB, a δ 2.40 y 2.37 ppm para el complejo **18** y otro AX, a δ 1.52 y 1.00 ppm en el caso de **20**. En estos espectros también se pueden observar las resonancias correspondientes a los ligandos bencilo (**18**) y neopentilo (**20**) terminales, así como el motivo puente ($CH_2CMe_2CH_2$) del compuesto **20** cuyos valores de desplazamiento químico son similares a los descritos para los derivados **4a-c**.^[22]

Tabla 3.1. Datos de RMN a 25°C para los complejos **18** y **20** en C_6D_6 .^a

Comp.	Asignación	RMN- ¹ H	RMN- ¹³ C{ ¹ H}	
18	<i>Ph</i>	7.22-6.80 (15H)	151.2, 150.7, 147.3 125.2-121.0	
	$\mu-\eta^5-C_5Me_4CH_2-\kappa C$	2.13 (s, 3H), 2.05 (s, 3H) 1.60 (s, 3H), 1.06 (s, 3H)	12.7, 12.18 12.16, 11.8	
	$\mu-\eta^5-C_5Me_4CH_2-\kappa C$		125.2-121.0, 110.3	
	$\mu-\eta^5-C_5Me_4CH_2-\kappa C$	2.40, 2.37 (AB, 2H, ² J _{HH} =11.5 Hz)	58.3	
	C_5Me_5	1.69 (s, 15H)	11.7	
	C_5Me_5		125.5	
		2.30, 2.17 (AB, 2H, ² J _{HH} =10.5 Hz)		
	$-CH_2Ph$	1.54, 1.33 (AX, 2H, ² J _{HH} =11.5 Hz) 0.98, solap. (AX, 2H, ² J _{HH} =12.0 Hz)	82.5, 81.6, 81.4	
	20	$\mu-\eta^5-C_5Me_4CH_2-\kappa C$	2.08 (s, 3H), 2.02 (s, 3H) 1.92 (s, 3H), 1.39 (s, 3H)	13.8, 13.1 11.8, 10.9
		$\mu-\eta^5-C_5Me_4CH_2-\kappa C$		123.8, 122.2 122.1, 121.3, 117.2
$\mu-\eta^5-C_5Me_4CH_2-\kappa C$		1.52, 1.00 (AX, 2H, ² J _{HH} =15.0 Hz)	57.6	
C_5Me_5		1.87 (s, 15H)	11.8	
C_5Me_5			121.8	
$-CH_2-CMe_2-CH_2-$		1.69 (s, 3H), 1.00 (s, 3H)	35.5, 43.5	
$-CH_2-CMe_2-CH_2-$		1.95, -0.79 (AX, 2H, ² J _{HH} =15.0 Hz) 1.93, 0.69 (AX, 2H, ² J _{HH} =15.0 Hz)	98.2, 92.6	
$-CH_2-CMe_2-CH_2-$			34.7	
$-CH_2CMe_3$		1.44(s, 9H)	34.5	
$-CH_2CMe_3$			54.0	
$-CH_2CMe_3$		1.37, 1.00 (AX, 2H, ² J _{HH} =15.0 Hz)	88.6	

^a. Desplazamiento químico (δ) (multiplicidad, constante de acoplamiento espín-espín en Hz).

Por otro lado, el análisis de los espectros de RMN de ¹³C y de 2D ¹H/¹³C gHSQC de las especies **18** y **20** permite la observación de resonancias a δ 58.3 (¹J_{CH} = 124.0) y 57.6 ppm (¹J_{CH} = 127.5Hz), respectivamente, que se corresponden con el carbono del grupo metileno del anillo pentametilciclopentadienilo activado. Los valores de desplazamiento

químico junto con las constantes de acoplamiento observadas encajan mejor con la asignación de una hibridación sp^3 ($Me_4C_5CH_2-$) que con una formulación de ligando tipo fulveno ($Me_4C_5=CH_2$).

Por último, en los espectros de RMN de ^{13}C se observan además las resonancias correspondientes a los átomos de carbono metileno de los grupos bencilo del complejo **18** que aparecen a δ 82.5, 81.6 y 81.4, valores muy similares a los encontrados en el derivado tetrabencilo $\{Ti(\eta^5-C_5Me_5)(CH_2Ph)_2\}_2(\mu-O)$ (**3**) ($\delta = 85.3$). De forma análoga, los grupos metileno del metalacido ($Ti-CH_2CMe_2CH_2-Ti$) en el compuesto **20** aparecen a δ 92.7 y 98.2, próximos a los valores encontrados para los derivados **4a-c**.^[22]

3.B.2.2 Espectrofotometría infrarroja

En la **tabla 3.2** se recogen las bandas de absorción observadas en los espectros de infrarrojo en estado sólido (KBr) de los complejos **18** y **20**.

Tabla 3.2. Datos de IR ($\bar{\nu}$, cm^{-1}) de los complejos **18** y **20**.

Complejo	Cp*	Ti-Cp*	Ti-O-Ti	Otras bandas
18	2911 m, 2852 m, 1486 d, 1447 m, 1376 m, 1204 m, 1028 m	692 mf	798 m, 744 mf	3055 d, 3015 d, 2954 m, 1593 f 445 d
20	2907 mf, 2859 mf, 1488 d, 1438 m, 1374 m, 1260 d, 1165 m, 1071 m, 1021 m	684 mf	776 mf	2939 mf, 549 m, 509 m, 393 d

Los espectros muestran las bandas típicas del ligando $\eta^5-C_5Me_5$,^[23] así como las de vibración de tensión de los enlaces Ti-Cp*.^[24] Las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión de los enlaces C(sp^3)-H de los grupos metilo quedan avaladas por la aparición de señales intensas en torno a 2900 cm^{-1} . También aparece una serie de absorciones anchas e intensas en el intervalo $700-800\text{ cm}^{-1}$, que asignamos a los enlaces Ti-O-Ti del anillo y que están en el mismo intervalo encontrado para otros óxidos organometálicos que contienen la unidad $\{Ti(\eta^5-C_5Me_5)(\mu-O)\}_3$ ^[25]

Finalmente se indican las vibraciones de combinación y armónicos $\bar{\nu}$ (C-H) a $3010-3070\text{ cm}^{-1}$ y, en torno a $400-500\text{ cm}^{-1}$, se encuentran las

absorciones de intensidad débil asignables a los grupos bencilo y neopentilo.

3.B.2.3. Determinación estructural por difracción de rayos-X de monocristal de los complejos **18** y **20**

Las estructuras de los complejos **18** y **20** se determinaron mediante difracción de rayos-X de monocristales obtenidos por enfriamiento a -20°C de disoluciones concentradas de los compuestos, en tolueno con el complejo **18** y en hexano en el caso de **20**.

*Estudio estructural del complejo **18***

La especie **18** cristaliza en el grupo espacial triclinico $P-1$ con una molécula de tolueno de solvatación. La **figura 3.4** muestra claramente la activación de un anillo $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ que se sitúa como puente entre los dos centros metálicos y que, tras la reacción, los dos centros metálicos presentan entornos de coordinación muy diferentes.

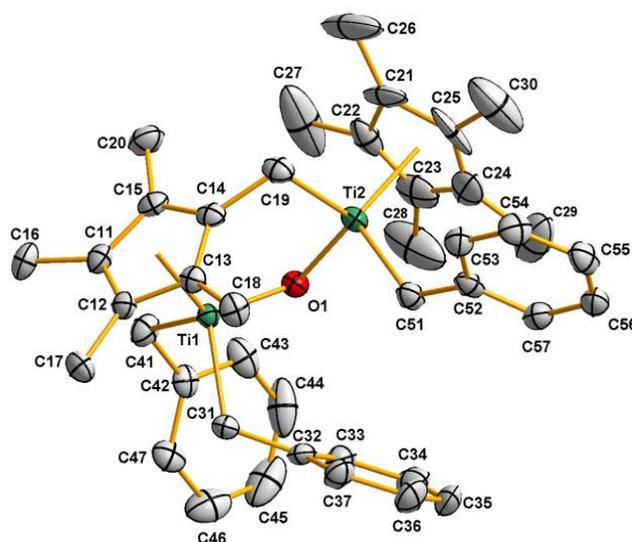


Figura 3.4. Estructura molecular del complejo **18** con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad.

Así, mientras que Ti1 se encuentra enlazado a dos ligandos bencilo, al sistema $\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{-}\kappa\text{C}$ y al átomo de oxígeno puente, Ti2 está unido a un grupo bencilo, a un ligando $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$, al grupo metileno del anillo Cp^*

activado puente y al grupo oxo, ambos en un entorno de taburete de piano de tres patas. El plano del anillo pentametilciclopentadienilo C21-C30 forma un ángulo de $74.4(3)^\circ$ con respecto al plano del anillo $\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{-}\kappa\text{C}$ para aliviar la congestión estérica.^[26]

La disposición de los dos ligandos bencilo alrededor de Ti1 se ve condicionada por la existencia de una interacción de tipo $\text{C-H}\cdots\pi$ entre el enlace C33-H33 y el anillo aromático C42-C47, con unos valores de $d_{\pi\text{C-H}} = 2.67 \text{ \AA}$, $d = 0.23 \text{ \AA}$, $\theta = 87.4^\circ$ y $\alpha = 165^\circ$, que permiten clasificar esta interacción como de tipo I según Malone y col.^[27]

Tabla 3.3. Selección de valores medios de distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) para **18**.

Ti1-O1	1.809(2)	Ti2-O1	1.828(2)
Ti1-C31	2.148(3)	Ti2-C19	2.158(3)
Ti1-C41	2.159(3)	Ti2-C51	2.128(3)
Ti1...Ti2	3.208(1)	CH ₂ -Ph	1.476(2)
C14-C19	1.483(5)		
Ti1-O1-Ti2	123.8(1)	C19-Ti2-C51	102.2(1)
O1-Ti1-C31	106.2(1)	C14-C19-Ti2	105.3(2)
O1-Ti1-C41	102.5(1)	C32-C31-Ti1	116.0(2)
C31-Ti1-C41	102.9(1)	C42-C41-Ti1	107.6(2)
O1-Ti2-C19	101.0(1)	C52-C51-Ti2	130.6(2)
O1-Ti2-C51	98.4(1)		

Los valores de distancias y ángulos más significativos de **18** se recogen en la **tabla 3.3**. Estos datos revelan que la formación del fragmento $\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{-}\kappa\text{C}$ y su coordinación al segundo centro metálico, adquiriendo una disposición “tuck-over”,^[28] conducen a que el ángulo Ti1-O1-Ti2 ($123.8(1)^\circ$) sea $\approx 36^\circ$ menor que el que presenta el complejo de partida **3** ($159.1(3)^\circ$) y que los dos centros metálicos se aproximen a una distancia de $3.208(1) \text{ \AA}$. Ciertamente el valor de este ángulo es muy superior al de $93.1(1)^\circ$ que publicaron Bottomley y col.,^[15a] en el que el sistema $\text{Ti}_2(\mu\text{-O})_2$ central genera una mayor congestión estérica alrededor de los centros metálicos, obligando a que los ángulos Ti-O-Ti y $\text{CH}_2\text{-Ti-O}$ ($91.8(1)^\circ$) presenten valores inferiores a los de **18** ($\text{O1-Ti2-C19} = 101.0(1)^\circ$). Asimismo, esa disposición espacial fuerza a que los centros metálicos se encuentren a una distancia de 2.724 \AA .^[15b]

Las escasas diferencias de los entornos electrónicos de Ti1 y Ti2 en **18** se traducen en distancias Ti-O muy parecidas entre sí (Ti1-O1 = 1.809(2) Å y Ti2-O1 = 1.828(2) Å), y cercanas al valor encontrado en el derivado **3** de partida (Ti-O = 1.818(1) Å). Del mismo modo, las distancias Ti-CH₂Ph en el complejo **18**, en un rango de 2.128(3)-2.159(3) Å, presentan valores similares a los encontrados para el producto de partida **3** (2.133(5) y 2.149(5) Å). Finalmente, la distancia Ti2-C19 de 2.158(3) Å entra dentro del rango de valores asignados a un enlace sencillo Ti-C,^[29] de forma análoga al valor publicado para [Ti₂(η⁵-C₅Me₅)₂(μ-η⁵-C₅Me₄CH₂-κC)(μ-O)₂] (2.178(6) Å).^[15b]

Estudio estructural del complejo **20**

El análisis del patrón de difracción de rayos-X de monocristal condujo a realizar el estudio utilizando el grupo espacial triclinico *P*-1. Los datos más significativos de distancias y ángulos de enlace se recogen en la **tabla 3.4** mientras que en la **figura 3.5** se muestra la estructura cristalina de **20**.

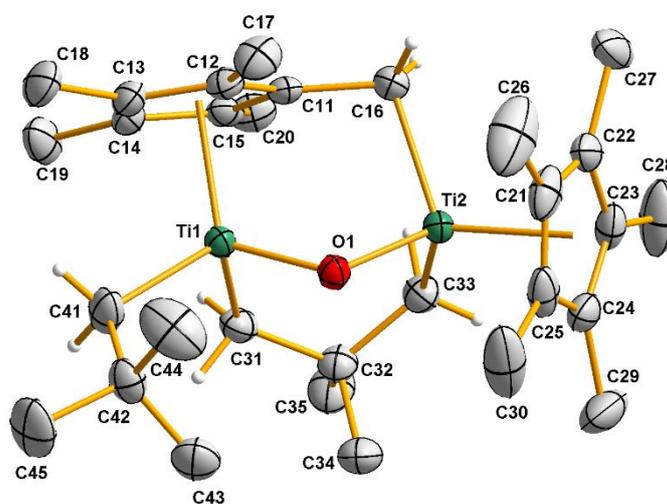


Figura 3.5. Estructura molecular del complejo **20** con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad.

Como se puede observar, la estructura del complejo **20** presenta una gran similitud con la que se acaba de describir para **18**. En ese sentido, los dos centros metálicos presentan de nuevo el entorno de taburete de piano de tres patas, y se encuentran unidos mediante un átomo de oxígeno

puente y un fragmento $\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{-}\kappa\text{C}$ con una disposición “tuck-over”. Las diferencias se obtienen a la hora de examinar los grupos alquilo unidos a los centros metálicos, así Ti1 se halla enlazado a un ligando neopentilo terminal como cabía esperar, pero, como consecuencia del proceso de activación C-H en el que se han involucrado los otros dos grupos neopentilo de **19**, Ti1 y Ti2 completan su esfera de coordinación con un fragmento 2,2-dimetilpropano-1,3-diilo dando lugar a la formación de un anillo oxodititanociclohexano. Al igual que en el compuesto **18**, el anillo pentametilciclopentadienilo C21-C30 forma un ángulo de $75.4(2)^\circ$ respecto al plano del anillo $\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{-}\kappa\text{C}$ para aliviar la congestión estérica.^[26]

Tabla 3.4. Selección de valores medios de distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) para **20**

Ti1-O1	1.823(2)	Ti2-O1	1.813(2)
Ti1-C31	2.117(3)	Ti2-C16	2.158(3)
Ti1-C41	2.134(3)	Ti2-C33	2.127(3)
C31-C32	1.552(4)	C41-C42	1.538(4)
C32-C33	1.540(4)	Ti1...Ti2	3.050(1)
Ti1-O1-Ti2	114.0(1)	O1-Ti2-C16	99.8(1)
O1-Ti1-C31	97.1(1)	O1-Ti2-C33	100.5(1)
O1-Ti1-C41	109.1(1)	C16-Ti2-C33	102.7(1)
C31-Ti1-C41	104.5(2)	Ti1-C31-C32	123.3(2)
Ti2-C16-C11	104.0(2)	C32-C33-Ti2	120.4(2)
C31-C32-C33	113.7(2)	C42-C41-Ti1	121.0(2)

La generación del sistema metalacilo, de forma adicional a la existencia del grupo $\mu\text{-oxo}$ y el fragmento $\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{-}\kappa\text{C}$ puente, conduce a que el ángulo Ti1-O1-Ti2 de $114.0(1)^\circ$ sea incluso $\approx 10^\circ$ más cerrado que el que presentaba el complejo **18** ($123.8(1)^\circ$). Este hecho pone de manifiesto la influencia del número de ligandos que actúan como puente entre los centros metálicos sobre el valor del ángulo Ti-O-Ti, que en **3** era de $159.1(3)^\circ$, y sobre la distancia Ti1...Ti2, de $3.050(1)$ Å en **20**, inferior a la de **18** ($3.208(1)$ Å) y de **3** ($3.575(2)$ Å). En cambio, los valores de las distancias Ti1-O1 de $1.823(2)$ Å y Ti2-O1 de $1.813(2)$ Å se mantienen dentro del mismo rango obtenido para **3**, **18** y otros oxoderivados organometálicos de titanio en general (Ti-O = $1.83(2)$ Å).^[29]

Las distancias titanio-carbono de los grupos neopentilo de 2.117(3)-2.134(3) Å son coherentes con la existencia de enlaces sencillos.^[29] Por otro lado, la distancia Ti2-C16 de 2.158(3) Å es idéntica a la hallada en la especie **18** (2.158(3) Å), y el ángulo O1-Ti1-C16 de 99.8(1)° apenas se ve afectado por la existencia de tres ligandos puente en comparación con su homólogo **18** (101.0(1)°).

Finalmente, en el metalaciclo formado por la cadena 2,2-dimetilpropano-1,3-diilo y el sistema Ti-O-Ti, el ángulo C31-C32-C33 presenta un valor de 113.7(2)° que se ajusta a una hibridación sp³ del átomo central.

3.B.3. Estudio teórico de los procesos de activación C-H en las especies dinucleares $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{R}_2\}_2(\mu\text{-O})]$ (R = CH₂Ph, CH₂SiMe₃, CH₂CMe₃)

Ante la imposibilidad de aislar intermedios que pudieran aclarar el mecanismo/s de reacción que conduce a la formación de las especies **18** y **20**, se decidió llevar a cabo un estudio teórico utilizando métodos basados en el funcional de la densidad (DFT). El trabajo lo realizó mi compañero de grupo de investigación Juan Ignacio González Pérez con la supervisión del Dr. Manuel Temprado Morena del departamento de Química Analítica, Química Física e Ingeniería Química.

A modo de resumen (ver **figura 3.6**),^[19] los cálculos de tipo DFT sugieren que la reacción comienza con la formación del interesante intermedio Ti-alquilideno **3'** y la pérdida de tolueno, con una barrera de energía libre calculada de 28.5 kcal·mol⁻¹. A continuación, la abstracción-β en un enlace C-H del fragmento η⁵-C₅Me₅ (14.6 kcal·mol⁻¹), para conducir a la obtención del complejo **18**, se encuentra favorecida con respecto a la abstracción de tipo γ-H de un átomo de carbono sp² de un ligando bencilo (17.3 kcal·mol⁻¹) que permitiría obtener **18a**, producto éste que no ha sido detectado experimentalmente.

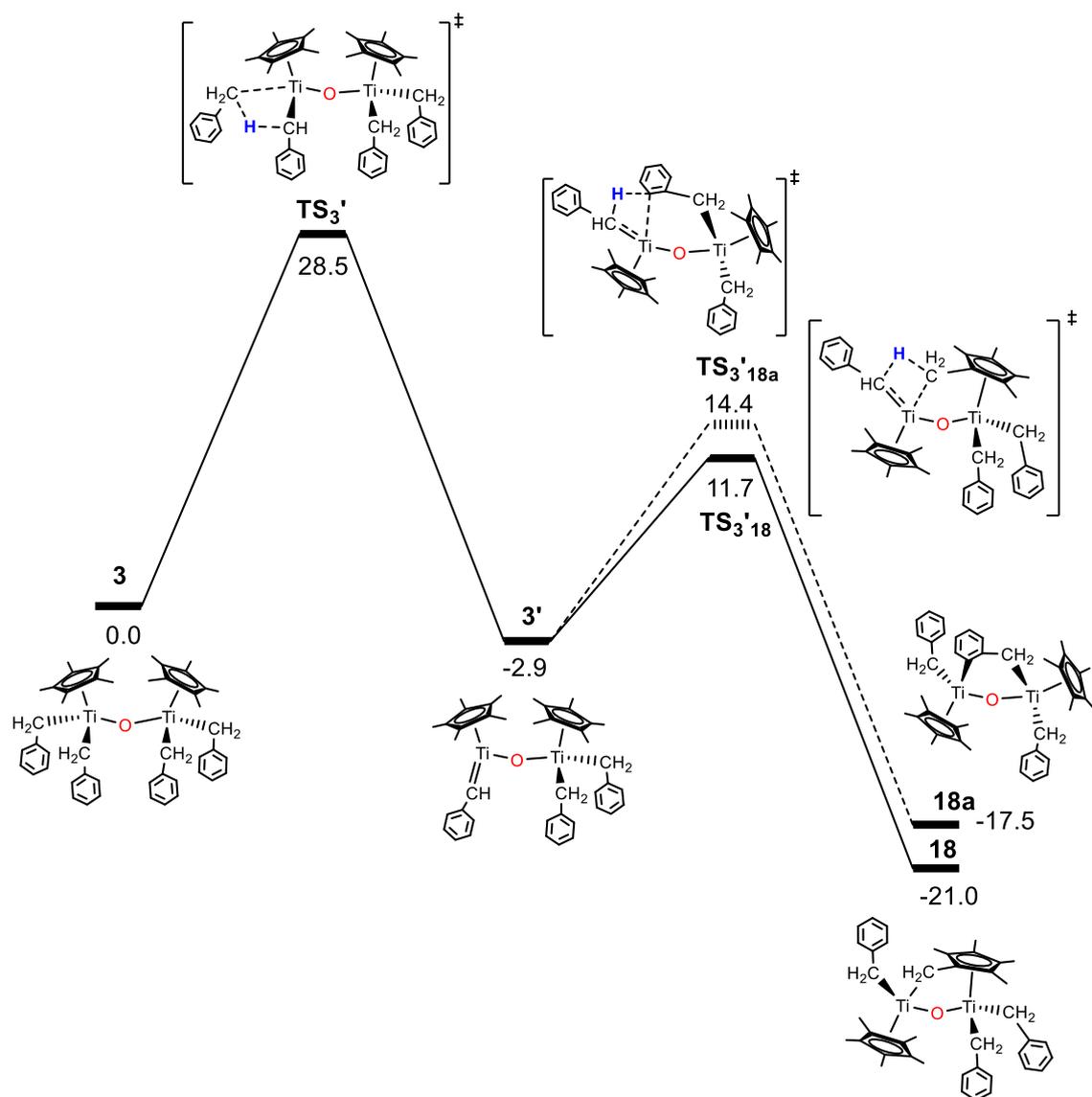


Figura 3.6. Perfil de la energía libre de Gibbs (kcal·mol⁻¹) para el proceso de activación intramolecular C(sp³)-H en $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{Ph})_2\}_2(\mu\text{-O})]$ (**3**).

También resultaba interesante analizar los resultados que se podían obtener a partir del complejo $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2\}_2(\mu\text{-O})]$ (**19**), en el que se había observado la activación de dos tipos de enlace C-H diferentes: β en un enlace C-H del fragmento $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ y $\gamma\text{-C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ en un grupo neopentilo. El perfil completo de la energía libre de Gibbs para las sucesivas activaciones intramoleculares de enlaces C-H en el complejo **19** se pueden observar en las **figuras 3.7** y **3.8**.

Al igual que en el proceso descrito para **3**, la primera etapa consiste en la formación de un intermedio Ti-alquilideno **A**. Como segunda etapa

aparecen dos vías de activación posibles (ver **figura 3.7**), entre las que la abstracción β -H de un grupo pentametilciclopentadienilo para dar lugar a la formación del intermedio de tipo “tuck-over” **B**, con una barrera de energía de 14.1 kcal·mol⁻¹, se encuentra claramente favorecida sobre la abstracción γ -H en el grupo alquilo para dar el intermedio **C** (16.2 kcal·mol⁻¹).

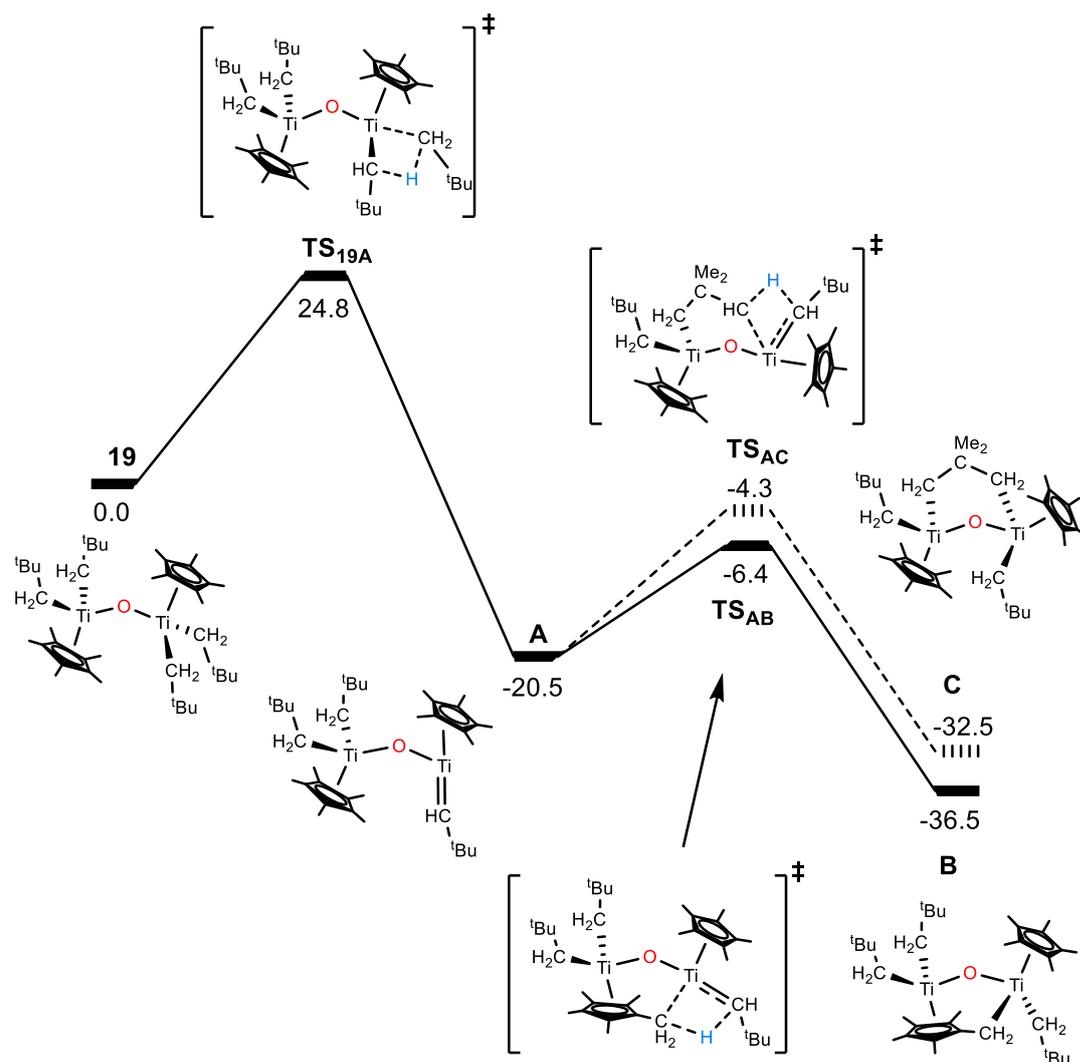


Figura 3.7. Perfil de la energía libre de Gibbs (kcal·mol⁻¹) en los sucesivos procesos de activación de enlaces C-H en el compuesto $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2(\mu\text{-O})\}]$ (**19**).

Este intermedio **B** puede seguir evolucionando, formando un segundo intermedio titanio-alquilideno **D**, a partir del cual se podría obtener un complejo **E** de tipo doble “tuck-over” (ver **figura 3.8**). Sin embargo, la necesaria abstracción β -H del segundo grupo pentametilciclopentadienilo se encuentra cinética y termodinámicamente

desfavorecida con respecto a una abstracción de tipo γ sobre el ligando alquilo del átomo de titanio vecino ($\Delta G^\circ = 18.4$ y 8.8 kcal·mol⁻¹ para los estados de transición TS_{DE} and TS_{D20}, respectivamente) para dar el compuesto **20**.

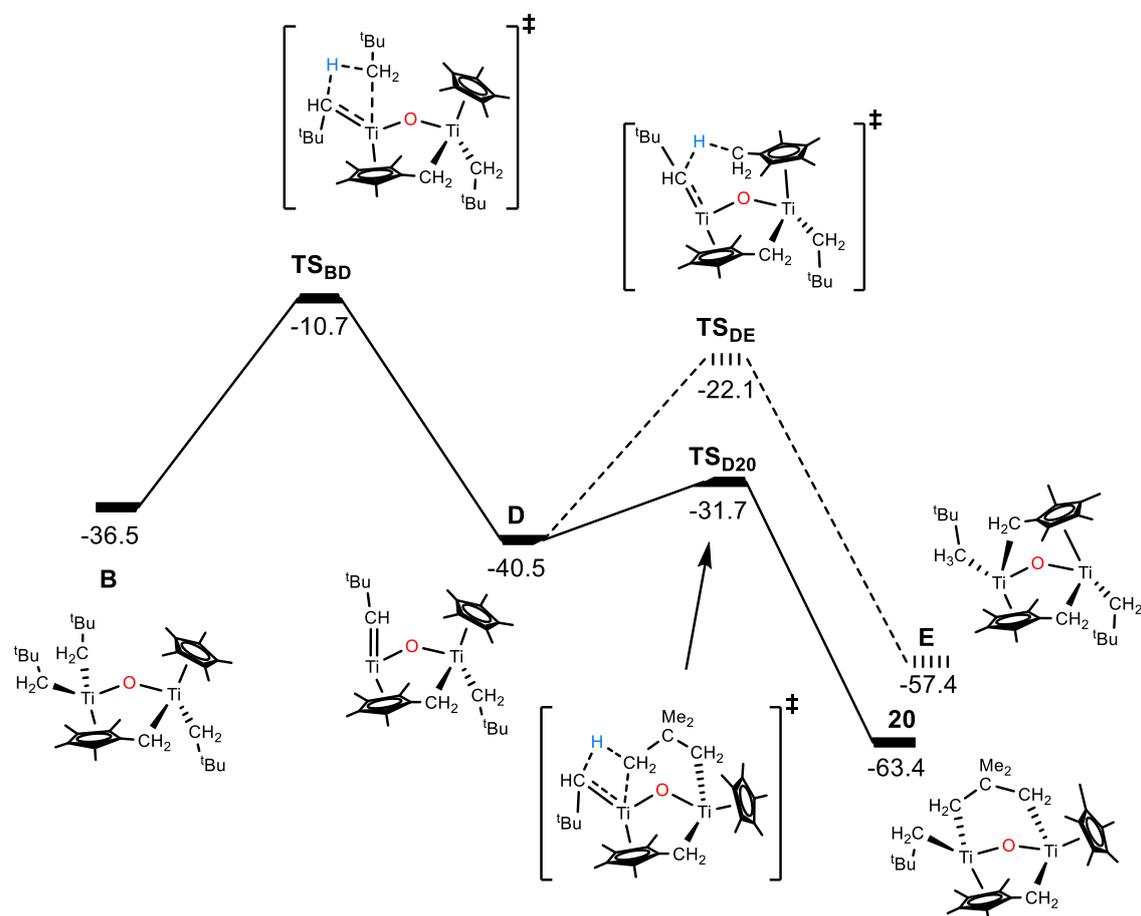


Figura 3.8. Continuación del estudio teórico de la formación del derivado **20**

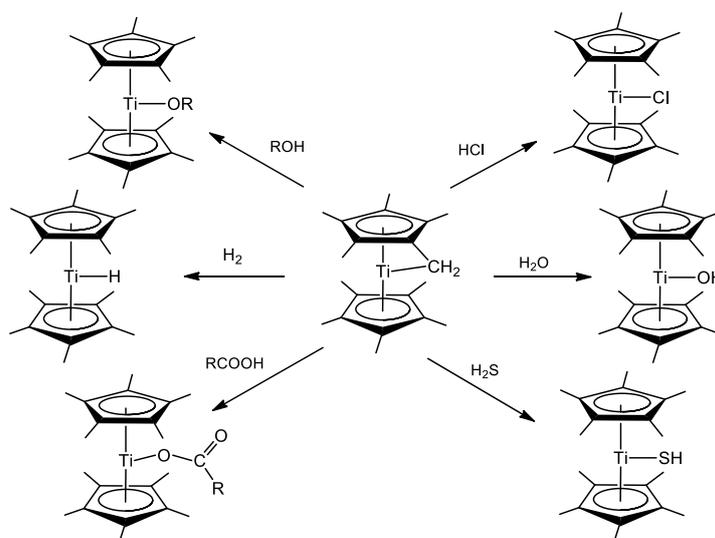
Así pues, los cálculos de tipo DFT concluyen que los dos mecanismos de reacción estudiados involucran un proceso en dos etapas vía formación de ligandos alquilideno intermedios, que resultan ser lo suficientemente efectivos para activar enlaces C-H aparentemente inertes. La generación de estos intermedios tiene lugar a través de una abstracción α sobre ligandos unidos a un mismo centro metálico de titanio, siendo la etapa determinante, mientras que las abstracciones β - y γ -H se llevan a cabo entre ligandos coordinados a diferentes centros metálicos. Este comportamiento cooperativo intramolecular permite la activación selectiva de enlaces C-H distales.

3.C. Reactividad de los complejos **18** y **20** con pequeñas moléculas orgánicas

3.C.1. Introducción

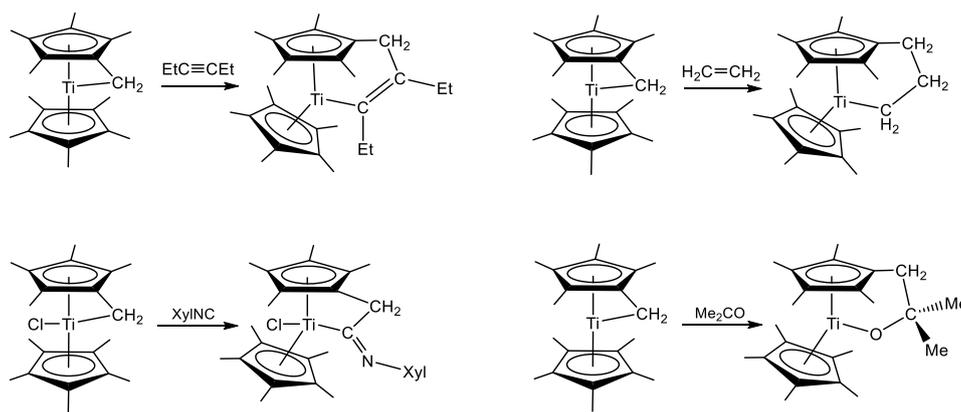
Una vez sintetizados y caracterizados los derivados dinucleares “tuck-over” de titanio **18** y **20**, decidimos investigar su reactividad frente a pequeñas moléculas orgánicas e inorgánicas para poder comparar la reactividad de estos sistemas con anillos $\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{-}\kappa\text{C}$ con la descrita en el anterior capítulo con sus predecesores **2** y **3**.

En la bibliografía se encuentran ejemplos en los que se ha estudiado la reactividad de complejos de titanio mononucleares con un sistema de enlace “tuck-in” como el que se muestra en el **esquema 3.11** frente a reactivos tales como H_2 ,^[30] H_2O ,^[31] H_2S ,^[32] HCl ,^[30] alcoholes,^[33] etc. Como se puede observar, en todas estas reacciones se produce la recuperación del ligando $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$.



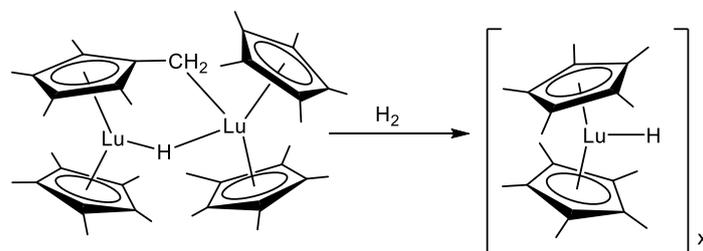
Esquema 3.11

También se encuentran estudios en los que se ponen en juego sistemas mononucleares de titanio con anillos $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ activados en disposición “tuck-in” frente a moléculas insaturadas sencillas tales como alquinos,^[34] alquenos,^[34] isocianuros^[35] o cetonas,^[33] generando la inserción de la molécula en el enlace Ti-CH_2 (ver **esquema 3.12**).



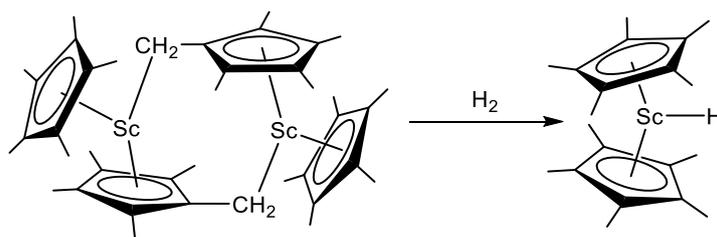
Esquema 3.12.

Sin embargo, la reactividad de los sistemas “tuck-over” está menos explorada y sólo se ha estudiado con elementos de transición interna. En este sentido, destaca la reactividad del complejo $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Lu}(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{-}\kappa\text{C})\text{Lu}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$ sintetizado por Evans y colaboradores.^[16] La hidrogenación de esta especie conduce a la formación del sistema $[\text{Lu}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{H}]_x$ (ver **esquema 3.13**), compuesto polimérico que presenta una unidad el mismo complejo obtenido en la hidrogenación de las especies mononucleares de titanio con disposición “tuck-in”.



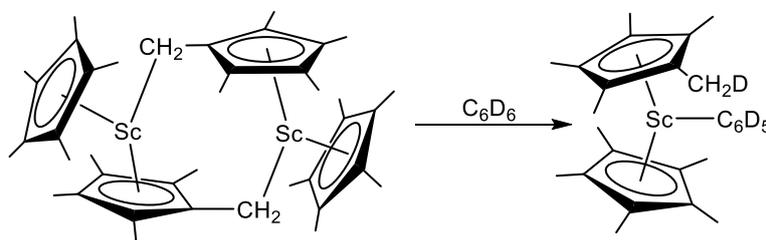
Esquema 3.13.

También se ha observado la formación del derivado $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{H}]$ con otros metales de transición, como es el caso de la reacción de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Sc}(\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{-}\kappa\text{C})_2]^{[8d,36]}$ con H_2 (ver **esquema 3.14**).



Esquema 3.14.

Además, este complejo de escandio experimenta una reacción de deutерación en presencia de C_6D_6 ,^[8d,36] tal y como se muestra en el **esquema 3.15**.



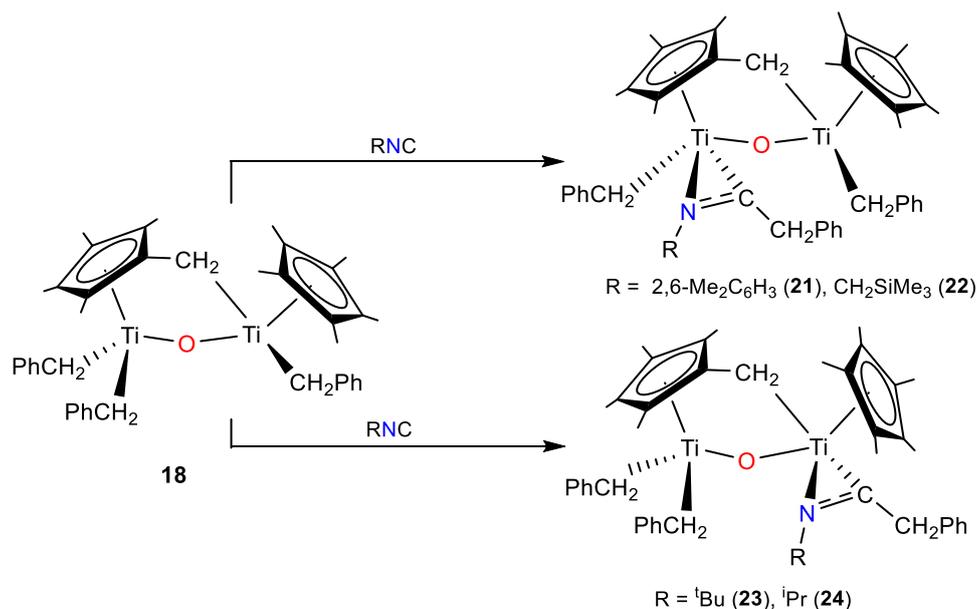
Esquema 3.15.

Con estos antecedentes, parece lógico que los primeros ensayos realizados con los complejos **18** y **20** consistieran en reacciones de transferencia de hidrógeno, aparentemente sencillas. Se utilizaron como reactivos hidrógeno molecular, C_5Me_5H , C_5H_6 y $PhC\equiv CH$, entre otros. Aunque en todos los casos se observó una evolución en la mezcla de reacción, todos los intentos para identificar los productos generados fueron infructuosos.

A la vista de estos resultados, y ante las dificultades que presentaban este tipo de reacciones, pasamos a estudiar procesos de inserción con nitrilos, alquinos,^[34] CO ,^[37] CO_2 ,^[38] cetonas^[33] e isocianuros.^[35] Lamentablemente, solamente en el caso de las reacciones con isocianuros fuimos capaces de aislar y caracterizar los correspondientes productos de reacción.

3.C.2. Reactividad del derivado **18** con isocianuros

Cuando se hace reaccionar el derivado de partida **18**, a temperatura ambiente en hexano o tolueno, con los isocianuros RNC ($R = 2,6-Me_2C_6H_3$, CH_2SiMe_3 , tBu , iPr), en proporción 1:1 o exceso, tiene lugar la formación de los derivados **21-24** que se muestran en el **esquema 3.16** Los datos analíticos y espectroscópicos de estos compuestos son coherentes con la inserción de una molécula de isocianuro en uno de los enlaces $Ti-C_{alquilo}$ y no sobre el enlace $Ti-CH_2C_5Me_4$.^[39]



Esquema 3.16. Reacciones de **18** con isocianuros.

La confirmación de las estructuras moleculares de **21-23** fue posible mediante el estudio de difracción de rayos-X de monocristal. Curiosamente, mientras que en el caso de los isocianuros 2,6-Me₂C₆H₃NC y Me₃CH₂SiNC, la inserción tiene lugar en el centro metálico que soporta el anillo activado, cuando se utiliza ^tBuNC, la inserción se produce sobre enlaces Ti-C localizados en el entorno del otro centro metálico. La similitud del patrón de señales encontrado en el espectro de RMN-¹H de **24** con el obtenido para el complejo **23** permite proponer el mismo tipo de estructura para los dos compuestos.

Los complejos **21-24** son solubles en disolventes tanto alifáticos como aromáticos y muy inestables tanto en disolución como en estado sólido, por lo que es necesario almacenarlos a baja temperatura en estado sólido para evitar la posterior evolución.

3.C.2.1 Caracterización estructural de los derivados 21-24

Los derivados **21-24** han sido caracterizados mediante espectroscopía de RMN-¹H y 2D ¹H/¹³C gHSQC, espectrofotometría infrarroja y análisis elemental. Además, se han determinado las estructuras cristalinas de los compuestos **21**, **22** y **23** mediante difracción de rayos-X de monocristal.

3.C.2.1.1 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear

Los datos de los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H a temperatura ambiente se recogen en la **tabla 3.5**. La gran inestabilidad que muestran estas especies en disolución nos impidió realizar los correspondientes espectros de RMN de ^{13}C .

Tabla 3.5. Datos de RMN a 25°C para los complejos **23-26** en C_6D_6 . ^a

Comp.	Asignación	RMN- ^1H
21	<i>Ph</i>	7.18-6.76 (m, 18H)
	<i>CH</i> ₂	3.71 (s, 2H)
		2.42, solap. (AB, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 12.5$ Hz)
		2.10 (s, 2H)
	$\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{-}\kappa\text{C}$	1.52, solap. (AB, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 11.0$ Hz)
	$\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$	2.15 (s, 3H), 1.84 (s, 3H), 1.81 (s, 3H), 1.34 (s, 3H)
<i>2,6-Me</i> ₂ <i>PhNC</i>	1.76 (s, 15H)	
22	<i>Ph</i>	7.56-6.86 (m, 15H)
	<i>CH</i> ₂	3.68 (s, 2H)
		3.16, 3.02 (AB, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 13.0$ Hz)
		2.60 (s, 2H)
	$\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{-}\kappa\text{C}$	2.22, solap. (AB, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 11.7$ Hz)
	$\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$	1.36, solap. (AB, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 11.7$ Hz)
<i>Me</i> ₃ <i>SiCH</i> ₂ <i>NC</i>	2.10 (s, 3H), 1.82 (s, 3H), 1.56 (s, 3H), 1.05 (s, 3H)	
23	<i>Ph</i>	7.75-6.75 (m, 15H)
	<i>CH</i> ₂	3.97, 3.79 (AB, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 18.0$ Hz)
		2.63, 1.81 (AX, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 10.0$ Hz)
		2.53, 1.93 (AX, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 10.5$ Hz)
		2.36, 1.85 (AX, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 10.0$ Hz)
	$\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{-}\kappa\text{C}$	2.09 (s, 3H), 1.74 (s, 3H), 1.72 (s, 3H), 1.56 (s, 3H)
$\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$	1.69 (s, 15H)	
<i>Me</i> ₃ <i>CNC</i>	1.28 (s, 9H)	
24	<i>Ph</i>	7.55-6.85 (m, 15H)
	<i>CH</i> ₂	3.68, 3.39 (AB, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 15.0$ Hz)
		2.56, 2.46 (AB, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 10.0$ Hz)
		2.11, 2.05 (AB, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 10.0$ Hz)
		1.84, 1.28 (AX, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 15.0$ Hz)
	$\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{-}\kappa\text{C}$	2.10 (s, 3H), 1.90 (s, 3H), 1.51 (s, 3H), 1.05 (s, 3H)
	$\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$	1.87 (s, 15H)
<i>MeMeHCNC</i>	3.95 (hp, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz)	
<i>MeMeHCNC</i>	1.13 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz)	
<i>MeMeHCNC</i>	0.84 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz)	

^a. Desplazamiento químico (δ) (multiplicidad, constante de acoplamiento espín-espín en Hz).

Los espectros de RMN de ^1H de los complejos **21-24** muestran singletes entre 1.87 y 1.69 ppm que ponen de manifiesto la equivalencia química de los metilos de uno de los anillos de $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$. La activación carbono-hidrógeno del anillo contiguo supone la aparición de cuatro resonancias entre 2.15 y 1.05 ppm, mientras que los protones del grupo metileno se observan en el intervalo de 3.97 a 1.28 ppm. Los experimentos de RMN 2D gHSQC nos han permitido hacer una asignación tentativa para las señales de los grupos metileno de las moléculas correspondientes.

En los espectros también se observan las resonancias de los protones aromáticos de los ligandos bencilo, así como de los fragmentos R del ligando iminoacilo ($\text{R} = \text{}^t\text{Bu}, \text{}^i\text{Pr}, \text{CH}_2\text{SiMe}_3, \text{Xyl}$), en zonas características de estos grupos.

3.C.2.1.2 Espectrofotometría infrarroja

Los datos más relevantes deducidos tras el estudio de los espectros de espectrofotometría infrarroja en estado sólido (KBr) de los complejos **21-24** quedan recogidos en la **tabla 3.6**.

Todos los espectros exhiben una serie de bandas propias de la vibración de tensión de los enlaces $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ del anillo Cp^* ^[23] y del enlace Ti-Cp^* .^[24] Además, destacan, por su intensidad y anchura, las bandas que aparecen en el intervalo $745\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ debidas a las vibraciones de tensión de los enlaces titanio-oxígeno, similares a las encontradas en los espectros de otros derivados ya descritos que contienen el mismo sistema de enlace Ti-O-Ti .^[25]

Por otro lado, las bandas de absorción que se asignan tentativamente a la vibración de tensión del enlace N=C , y que aparecen en un rango de $1585\text{ a }1593\text{ cm}^{-1}$, presentan valores similares a los hallados en la bibliografía.^[40] Al igual que en otros compuestos η^2 -iminoacilo ya descritos en este trabajo, esta banda sufre un desplazamiento en torno a $500\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ respecto a la molécula de isocianuro libre.

Tabla 3.6. Datos de espectrofotometría infrarroja ($\bar{\nu}$, cm^{-1}) de los complejos **21-24**.

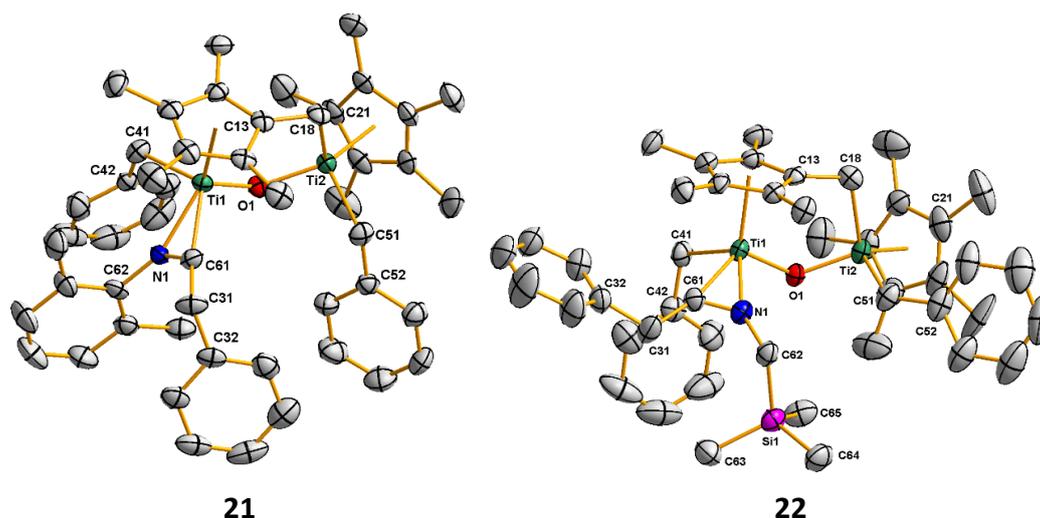
Compuestos	Cp*	Ti-Cp*	Ti-O-Ti	C=N	Otras bandas
21	2955 m, 2906 m, 2861 m, 1487 m, 1448 d, 1378 m, 1207 d, 1173 m, 1093 m, 1027 m	745 m	710 mf	1592 m	3061 d, 3020 d, 1564 m, 655 d, 618 d, 594 d, 528 d
22	2905 f, 1486 m, 1444 d, 1375 m, 1096 m, 1201 m, 1023 m	849 f, 800 d	745 mf, 710 mf	1585 f	3061 d, 1253 m, 966 m, 745 mf, 703 mf, 589 d, 510 m, 427 d
23	2905 f, 2857 m, 1639 m 1484 f, 1447 m, 1363 m, 1263 m, 1207 m, 1029 m	802 f	745 mf, 710 mf	1592 f	978 d, 696 mf, 655 d, 506 d, 468 d, 388 f
24	2955 d, 2911 d, 2848 d, 1485 m, 1447 d, 1376 m, 1214 m, 1204 m, 1027 m	798 m	744 mf, 692 mf	1593 f	3055 d, 3015 d, 967 d, 625 d, 445 m

3.C.2.1.3 Determinación estructural por difracción de rayos-X de monocristal de los complejos **21**, **22** y **23**.

Todos los compuestos se han podido cristalizar mediante el enfriamiento a -20°C de disoluciones concentradas del complejo **21** en tolueno y de los complejos **22** y **23** en hexano.

*Estudio estructural de los complejos **21** y **22***

Las especies **21** y **22** cristalizan en el sistema cristalino triclinico $P-1$. En la **figura 3.9** se muestran las estructuras moleculares de los complejos **21** y **22**, mientras que en la **tabla 3.7** aparece una selección de las distancias y ángulos de enlace más significativos.

Figura 3.9. Estructuras moleculares de **21** y **22**Tabla 3.7. Selección de distancias (Å) y ángulos (°) para **21** y **22**

	21	22		21	22
Ti1-O1	1.852(3)	1.886(4)	Ti1-O1-Ti2	127.2(2)	125.1(2)
Ti2-O1	1.800(3)	1.769(4)	O1-Ti1-N1	106.1(1)	94.7(2)
Ti1-N1	2.085(3)	2.041(5)	O1-Ti1-C41	98.3(2)	93.5(2)
Ti1-C41	2.196(4)	2.177(6)	O1-Ti1-C61	108.4(2)	122.4(2)
Ti1-C61	2.085(4)	2.070(6)	N1-Ti1-C41	84.0(2)	116.8(2)
Ti2-C18	2.142(4)	2.134(6)	C61-Ti1-C41	117.8(2)	91.4(2)
Ti2-C51	2.133(4)	2.146(6)	O1-Ti2-C18	100.5(2)	101.1(2)
N1-C61	1.266(5)	1.246(6)	O1-Ti2-C51	98.9(2)	98.2(2)
N1-C62	1.436(5)	1.475(6)	C61-N1-C62	130.3(4)	130.9(5)
C31-C32	1.507(7)	1.489(8)	C62-N1-Ti1	156.1(3)	155.5(4)
C31-C61	1.515(6)	1.509(8)	C13-C18-Ti2	106.4(3)	106.5(4)
C41-C42	1.481(6)	1.483(8)	C32-C31-C61	113.4(4)	117.7(5)
C51-C52	1.487(6)	1.464(8)	C42-C41-Ti1	116.7(3)	111.4(4)
Ti...Ti	3.271(1)	3.244(5)	C52-C51-Ti2	121.5(3)	132.9(5)
			N1-C61-C31	124.8(4)	123.7(5)
			C31-C61-Ti1	161.2(4)	165.0(4)
			N1-C62-Si1		115.5(4)

Como se muestra en la **figura 3.9**, se trata de especies dinucleares que mantienen el fragmento $\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{-}\kappa\text{C}$ del precursor **18**, aunque la inserción del isocianuro no se produce sobre el enlace $\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{-Ti}$ como se pensó inicialmente, sino sobre los enlaces $\text{Ti1-C}_{\text{bencilo}}$, manteniendo Ti2 el entorno que ya presentaba en el derivado **18**. En cambio, Ti1 al estar

involucrado en la reacción de **18** con XylNC y $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{NC}$, adquiere un entorno de taburete de piano de cuatro patas; encontrándose unido a O1, al sistema “tuck-over”, así como a un grupo bencilo y al sistema iminoacilo.

Hay que destacar la existencia de una diferencia notable entre **21** y **22** debida a la naturaleza del isocianuro empleado, puesto que la inserción del ligando XylNC conduce a que el grupo iminoacilo presente una configuración *endo*, mientras que la inserción de $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{NC}$ nos permite obtener la configuración *exo*. Así, la configuración *exo* en **22** alivia la congestión estérica al alejar el grupo CH_2SiMe_3 del ligando $\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{-}\kappa\text{C}$. Sin embargo, en **21**, la configuración *endo* podría estar favorecida por la existencia de dos interacciones de tipo apilamiento π (π stacking), como se puede observar en la **figura simplificada 3.10**.

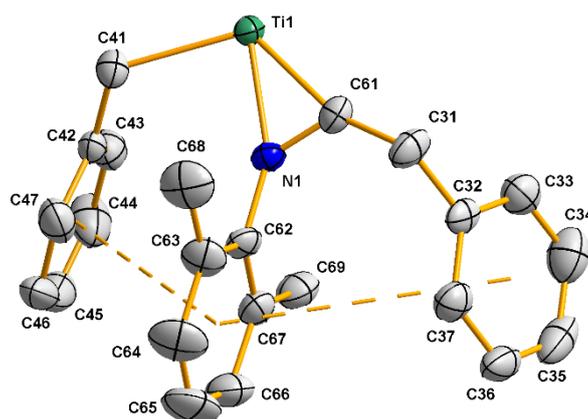


Figura 3.10. Interacciones de tipo π -stacking en **21**

En la **tabla 3.8** se recogen los parámetros estructurales que definen las interacciones de apilamiento π en **21** que, de acuerdo con la bibliografía, se pueden describir como planos paralelos desplazados.^[41]

Tabla 3.8. Parámetros estructurales de **21** que permiten definir el apilamiento π .

	Cg(I)	C32-C37	C42-C47
	Cg(J)	C62-C67	C62-C67
	Cg-Cg	4.671(3) Å	4.039(4) Å
	α	24.5(3)°	16.4(3)°
	β	54.2°	39.3°
	γ	40.0°	30.5°
	CgI_Perp	3.579(2)Å	-3.482(2)Å
	CgJ_Perp	-2.729(2)Å	3.128(2)Å

Por otra parte, la coordinación del grupo iminoacilo a Ti1 genera un aumento de densidad electrónica en el centro metálico y una elongación en los valores de las distancias Ti1-O1 (1.852(3) Å en **21** y 1.886(4) Å en **22**) si los comparamos con los valores de Ti2-O1 (1.800(3) Å en **21** y 1.769(4) Å en **22**). Adicionalmente, el sistema Ti1-O1-Ti2 experimenta una apertura de 2-4° en el ángulo Ti1-O1-Ti2 (127.2(2)° en **21** y 125.1(2)° en **22**) respecto a **18** (Ti1-O1-Ti2 = 123.8(1)°).

Como cabía esperar, la inserción del isocianuro en un enlace Ti1-CH₂Ph no genera cambios importantes en los parámetros estructurales involucrados en la interacción Ti2-CH₂C₅Me₄ (Ti2-C18/O1-Ti2-C18: 2.142(4) Å/100.5(2)° **21**, 2.134(6) Å/101.1(2)° **22**) respecto al derivado **18** (2.158(3)/101.0(1)°Å).

Por otro lado, los parámetros que definen el sistema iminoacilo, Ti1-N1, Ti1-C61, N1-C61, Ti1-C61-C31 y Ti1-N1-C62 presentan valores similares a los descritos en el capítulo anterior para los productos de inserción de isocianuros en sistemas tetralquilados, complejos **7**, **8**, **9** y **10**, y los de otros procesos de inserción de isocianuros en derivados de Ti(IV) publicados en la bibliografía.^[40a,42,43,44]

Finalmente, las distancias Ti-C bencilo de los complejos **21** y **22** presentan un rango de valores de 2.133(4)-2.196(4) Å similares a los del compuesto **18** (2.128(3)-2.159(3) Å) y se encuentran dentro del intervalo que el CSD permite asignar al enlace sencillo Ti-C(sp³) en especies organometálicas de titanio(IV).^[29]

Estudio estructural del complejo 23

Tras el análisis de los resultados, se determinó que la especie **23** cristaliza en el sistema monoclinico en el que las dos unidades asimétricas se disponen según el grupo espacial no centrosimétrico $P2_1$.

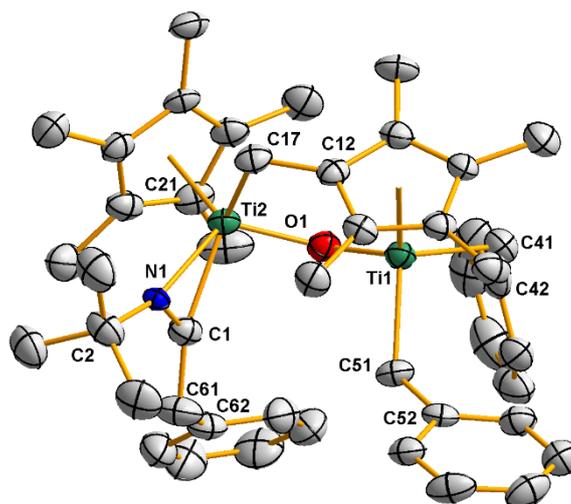


Figura 3.11. Estructura molecular del complejo **23**

La **figura 3.11** muestra la estructura dinuclear del derivado **23** en la que los dos centros metálicos de Ti(IV) presentan entornos estructurales distintos. Al contrario de lo que ocurría en **21** y **22**, en la estructura de **23** es Ti1 el que presenta un entorno idéntico al que mostraba en el derivado **18** al estar enlazado al ligando $\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{-}\kappa\text{C}$, dos grupos bencilo y un átomo de oxígeno puente; lo que nos permite afirmar que este centro metálico no ha participado en la reacción con el isocianuro. En cambio, la inserción se ha producido en el enlace Ti2-CH₂Ph, por lo que este centro metálico adquiere un entorno de taburete de piano de cuatro patas al encontrarse unido a la unidad $\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{-}\kappa\text{C}$, al átomo de oxígeno puente, un anillo pentametilciclopentadienilo y al fragmento iminoacilo.

Por otro lado, la **tabla 3.9**, que recoge una selección de parámetros estructurales para el complejo **23**, muestra diferentes valores para las distancias Ti-O, de manera similar a lo que sucedía en **21** y **22**, como consecuencia del distinto entorno que exhibe cada centro metálico. Así, la distancia Ti1-O1 (1.797(4) Å) es inferior a Ti2-O1 (1.853(4) Å), manifestando un entorno electrónico más pobre de electrones; aunque ambas se mantienen próximas a las distancias Ti1-O1 (1.809(2) Å) y Ti2-O1 (1.828(2) Å) del complejo de partida **18**.

Tabla 3.9. Selección de distancias (Å) y ángulos (°) para **23**

Ti1-O1	1.797(4)	Ti2-O1	1.853(4)
Ti1-C41	2.141(6)	Ti2-N1	2.122(5)
Ti1-C51	2.142(5)	Ti2-C1	2.073(6)
N1-C1	1.276(7)	Ti2-C17	2.243(5)
N1-C2	1.502(7)	C12-C17	1.485(7)
C1-C61	1.496(8)	C41-C42	1.492(8)
Ti1...Ti2	3.307(1)	C51-C52	1.478(8)
		C61-C62	1.509(9)
Ti1-O1-Ti2	129.9(2)	C2-N1-Ti2	159.4(4)
O1-Ti1-C41	105.9(2)	C1-N1-C2	130.4(5)
O1-Ti1-C51	99.5(2)	N1-C1-C61	128.9(5)
O1-Ti2-N1	117.9(2)	C61-C1-Ti2	156.5(5)
O1-Ti2-C1	95.7(2)	C17-C12-Ti1	116.3(3)
O1-Ti2-C17	91.7(2)	C42-C41-Ti1	114.8(4)
N1-Ti2-C17	92.0(2)	C52-C51-Ti1	126.1(4)
C1-Ti2-C17	121.8(2)	C1-C61-C62	114.0(5)

Aparte, se produce un elongamiento en la distancia Ti2-CH₂C₅Me₄ (2.243(5) Å) de ≈0.09 Å en comparación con **18** (2.158(3) Å) como consecuencia de la formación del fragmento iminoacilo, que implica una mayor densidad electrónica y demanda estérica en torno a Ti2. Esa congestión también origina la apertura del ángulo Ti1-O1-Ti2 (129.9(2)°) en ≈6° respecto al derivado de partida **18** (123.8(1)°), y que los planos constituidos por Ti2-N1-C1 y el grupo pentametilciclopentadienilo C21-C30 se dispongan formando ángulos con el plano del anillo μ-η⁵-C₅Me₄CH₂-κC de 77.8(4)° y 80.0(2)°, respectivamente.

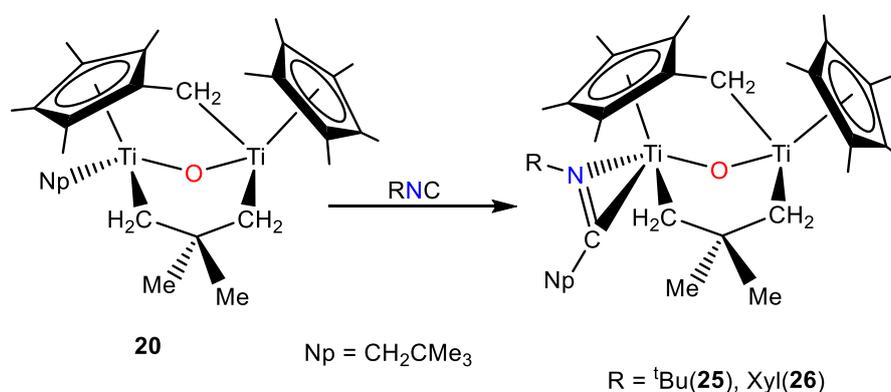
Los valores de los diferentes parámetros que definen el ligando iminoacilo (Ti2-C1 = 2.073(6) Å, Ti2-N1 = 2.122(5) Å, C1-N1 = 1.276(7) Å, C61-C1-Ti2 = 156.5(5)°, C2-N1-Ti2 = 159.4(4)°) son similares a los publicados para sistemas iminoacilo típicos ^[40a,c] y a los descritos en el capítulo anterior para los complejos **7**, **8**, **9** y **10**, así como **21** y **22**.

3.C.3. Reactividad del derivado **20** con isocianuros

Continuando con los estudios de reactividad, pasamos a considerar el comportamiento químico del complejo **20**, que al igual que sucedía con

el derivado **18**, solamente reacciona con isocianuros. Para llevar a cabo el estudio elegimos ${}^t\text{BuNC}$ y XylNC .

Así, el tratamiento a temperatura ambiente durante 30 min del derivado “tuck-over” **20** con ${}^t\text{BuNC}$ o XylNC en proporción 1:1, utilizando hexano como disolvente, dio lugar a los complejos **25** y **26**, en forma de sólidos de color rojizo con rendimientos moderados. La obtención de monocristales adecuados del compuesto **26** para su correspondiente estudio de difracción de rayos-X permitió determinar la estructura que se propone en el **esquema 3.17**.

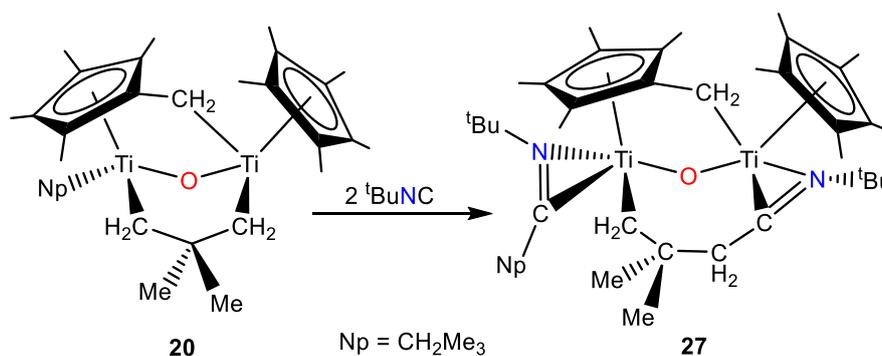


Esquema 3.17. Síntesis de los productos de monoinserción **25** y **26**

Los productos **25** y **26** son sólidos solubles en los disolventes de uso habitual (hexano, benceno, tolueno,...) y, a diferencia de los derivados **21-24**, estables durante largos períodos de tiempo en atmosfera inerte, tanto en estado sólido como en disolución.

La formación de estos compuestos tiene lugar mediante la inserción de una molécula de isocianuro en el enlace titanio-carbono del grupo neopentilo. Asimismo, también se llevó a cabo el tratamiento análogo de **20** en un tubo de RMN a temperatura ambiente con dos equivalentes o exceso de ${}^t\text{BuNC}$ en benceno- d_6 . Tras monitorizar la reacción mediante RMN- ${}^1\text{H}$ se pudo observar que la reacción con el aril isocianuro conducía a una mezcla intratable de productos, mientras que con ${}^t\text{BuNC}$ se producía la desaparición de las señales de partida y la aparición de unas nuevas que se correspondían con la inserción de dos moléculas de isocianuro. Lamentablemente, los ensayos realizados para sintetizar la nueva especie a escala preparativa fueron infructuosos, pero la obtención de unos pocos

monocristales en el tubo de RMN nos permitió formularlo como el compuesto **27** (esquema 3.19). Del análisis de difracción de rayos-X se deduce que la inserción del segundo equivalente de ^tBuNC tiene lugar en el enlace Ti-CH₂(metalacido) que se encuentra más alejado del grupo iminoacilo formado en primer lugar y, por tanto, menos impedido estéricamente.



Esquema 3.19. Obtención del producto **27**

3.C.3.1. Caracterización estructural de los derivados 25-27

La caracterización estructural de los complejos **25** y **26** se ha realizado mediante espectrofotometría infrarroja, espectroscopía de RMN de ¹H, ¹³C{¹H} y 2D ¹H/¹³C gHSQC, y análisis elemental de carbono e hidrógeno. Además, se han estudiado mediante difracción de rayos-X de monocristal las estructuras cristalinas de **26** y **27**.

3.C.3.1.1 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear

Los datos obtenidos por espectroscopía de RMN de ¹H, ¹³C{¹H} y 2D ¹H/¹³C gHSQC para los compuestos **25-27** se recogen en la **tabla 3.10**. En los espectros de ¹H se observa una única señal para el ligando η⁵-C₅Me₅, 1.97 (**25**), 1.92 (**26**) y 2.00 (**27**), y las cuatro señales características de los grupos metilo del anillo Cp* metalado. Asimismo, hay que destacar las señales de los protones diastereotópicos de los fragmentos metileno que aparecen como sistemas de espín AB o AX, tanto el del anillo que ha sufrido la activación carbono-hidrógeno, como los del fragmento metalacido o el del ligando neopentilo, con constantes de acoplamiento en el intervalo de 10.0 a 15.5 Hz, características de una hibridación sp³ en todos los casos.

Tabla 3.10. Datos de RMN a 25°C para los complejos **25-27** en C₆D₆.^a

Comp.	Asignación	RMN- ¹ H	RMN- ¹³ C{ ¹ H}
25	Me ₃ CNC		245.0
	CH ₂	3.15, 2.25 (AX, 2H, ² J _{HH} = 14.5 Hz)	
		2.15, 1.02 (AX, 2H, ² J _{HH} = 11.0 Hz)	49.5, 65.9,
		1.53, 1.35 (AX, 2H, ² J _{HH} = 11.5 Hz)	54.0, 98.0
		2.13, -0.13 (AX, 2H, ² J _{HH} = 12.5 Hz)	
	μ-η ⁵ -C ₅ Me ₄ CH ₂ -κC	2.29(s, 3H), 1.83(s, 3H)	14.2, 13.6,
		1.70(s, 3H), 1.47(s, 3H)	12.7, 11.8
	μ-η ⁵ -C ₅ Me ₄ CH ₂ -κC		127.1, 123.4, 118.2, 117.1, †
	η ⁵ -C ₅ Me ₅	1.97 (s, 15H)	11.8
	η ⁵ -C ₅ Me ₅		120.2
	-CH ₂ -CMeMe-CH ₂ -	1.34 (s, 3H), 1.17 (s, 3H)	45.5, 35.0
	-CH ₂ -CMeMe-CH ₂ -		32.5
	-CH ₂ CMe ₃	1.43 (s, 9H)	31.0
	-CH ₂ CMe ₃		54.5
	Me ₃ CNC	1.09 (s, 9H)	30.6
Me ₃ CNC		62.6	
26	2,6-Me ₂ PhNC		247.2
	2,6-Me ₂ PhNC	7.05 (t, 1H, ³ J _{HH} = 4.5 Hz)	
		6.97 (d, 2H, ³ J _{HH} = 4.5 Hz)	146.4-125.0
	CH ₂	2.50, 2.30 (AB, 2H, ² J _{HH} = 14.5 Hz)	
		2.08, 1.12 (AX, 2H, ² J _{HH} = 15.5 Hz)	50.2, 63.8, 56.4,
		1.65, 1.53 (AB, 2H, ² J _{HH} = 12.0 Hz)	98.9
		2.03, 0.01 (AX, 2H, ² J _{HH} = 12.0 Hz)	
	2,6-Me ₂ PhNC	2.37 (s, 3H), 1.90 (s, 3H)	20.3, 19.4
	μ-η ⁵ -C ₅ Me ₄ CH ₂ -κC	2.32 (s, 3H), 1.98 (s, 3H)	14.6, 14.2
		1.82 (s, 3H), 1.52 (s, 3H)	13.1, 11.5
	μ-η ⁵ -C ₅ Me ₄ CH ₂ -κC		126.2-116.0
	η ⁵ -C ₅ Me ₅	1.92 (s, 15H)	11.8
	η ⁵ -C ₅ Me ₅		120.4
	-CH ₂ -CMeMe-CH ₂ -	1.24 (s, 3H), 1.13 (s, 3H)	45.2, 36.7
	-CH ₂ -CMeMe-CH ₂ -		†
-CH ₂ CMe ₃	1.04 (s, 9H)	30.9	
-CH ₂ CMe ₃		†	

^a Desplazamiento químico (δ) (multiplicidad, constante de acoplamiento espín-espín en Hz).

† No se observa.

Por otra parte, los espectros de ¹³C{¹H} constatan la presencia de los fragmentos η²-iminoacilo en los complejos **25-27**, que aparecen como una señal a δ 245.0 (**25**) y 247.2 (**26**), mientras que aparecen dos señales a

δ 250.4 y 245.2 en el compuesto **27**, valores muy parecidos a los de los derivados descritos en el segundo capítulo.

Tabla 3.10 (cont.). Datos de RMN a 25°C para los complejos **25-27** en C₆D₆.^a

Comp.	Asignación	RMN- ¹ H	RMN- ¹³ C{ ¹ H}
27	Me ₃ CNC		250.4, 245.2
	CH ₂	3.21, 2.39 (AX, 2H, ² J _{HH} = 13.0 Hz)	54.1, 50.2, 49.3, 37.5
		3.19, 2.32 (AX, 2H, ² J _{HH} = 14.0 Hz)	
		2.20, 1.95 (AX, 2H, ² J _{HH} = 10.0 Hz)	
		1.15, 0.27 (AX, 2H, ² J _{HH} = 13.0 Hz)	
	μ - η^5 -C ₅ Me ₄ CH ₂ - κ C	2.18(s, 3H), 2.06(s, 3H)	14.9, 14.0
		1.53(s, 3H), 1.43(s, 3H)	12.0, 11.9
	μ - η^5 -C ₅ Me ₄ CH ₂ - κ C		120.5, 118.0, 115.5, 115.2, 112.2
	η^5 -C ₅ Me ₅	2.00 (s, 15H)	12.6
	η^5 -C ₅ Me ₅		118.4
	-CH ₂ -CMeMe-CH ₂ -	1.36 (s, 3H), 1.15 (s, 3H)	38.4, 38.1
	-CH ₂ -CMeMe-CH ₂ -		39.0
	-CH ₂ CMe ₃	1.55 (s, 9H)	31.2
	-CH ₂ CMe ₃		32.4
	Me ₃ CNC	1.46 (s, 9H), 1.17 (s, 9H)	31.5, 31.3
Me ₃ CNC		62.0, 61.6	

^a Desplazamiento químico (δ) (multiplicidad, constante de acoplamiento espín-espín en Hz).

3.C.3.1.2 Espectrofotometría infrarroja

La asignación de las bandas de absorción más significativas en los espectros de infrarrojo de los compuestos **25** y **26** queda recogida en la **tabla 3.11**.

Todos los espectros presentan las señales típicas del ligando η^5 -C₅Me₅,^[23] así como las correspondientes a la vibración de tensión de los enlaces Ti-Cp*^[24] y Ti-O-Ti^[25].

En los derivados **25** y **26**, las bandas de absorción más destacables corresponden a la existencia del fragmento η^2 -iminoacilo (η^2 -NCR), que origina una banda a 1596 (**25**)/ 1566 (**26**) cm⁻¹ que se asigna tentativamente a la vibración de tensión del enlace C=N. Estos valores son similares a los registrados para los derivados iminoacilo que se han descrito a lo largo de esta Memoria.

Tabla 3.11. Datos de espectrofotometría infrarroja ($\bar{\nu}$, cm^{-1}) de los complejos **25** y **26**.

Complejos	Cp*	Ti-Cp*	Ti-O-Ti	C=N	Otras bandas
25	2937 f, 2902 f, 1374 m, 1362 f, 1231 d, 1157 d, 1194 m, 1021 d,	803 d	707 mf	1596 m	655 d, 618 d, 566 d, 544 f, 425 d
26	2944 f, 2894 f, 2864 f, 1437 m, 1376 m, 1363 m, 1203 m, 1172 m, 1093 d, 1022 d	766 m	699 mf	1566 m	652 d, 624 d, 599 d, 585 d, 510 d, 427 d

3.C.3.1.3 Determinación estructural por difracción de rayos X de monocristal de los complejos **26** y **27**.

El enfriamiento a -20°C durante varios días de disoluciones concentradas de los complejos **26** y **27** en hexano permitió obtener monocristales adecuados para su estudio mediante difracción de rayos-X de monocristal, en ambos casos los cristales presentaron un color rojo.

*Estudio estructural del derivado **26***

En la **figura 3.12** se muestra la estructura molecular del complejo **26** que cristaliza en el grupo espacial monoclinico $P2_1/n$. Los datos de distancias y ángulos más relevantes del derivado **26** se recogen en la **tabla 3.12**.

Como se puede observar en la **figura 3.12**, la estructura cristalina de **26** constata la mayor facilidad que ofrece el enlace Ti1-Np del complejo **20** para experimentar el proceso de inserción con XylNC frente al resto de los enlaces Ti-CH₂. De esta forma, el centro metálico Ti1 exhibe un entorno de taburete de piano de cuatro patas, al encontrarse enlazado a un átomo de oxígeno puente, al anillo del fragmento $\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{-}\kappa\text{C}$, al sistema iminoacilo y a C31. En cambio, Ti2, que no ha participado en la reacción con el isocianuro, presenta un entorno geométrico pseudotetraédrico, idéntico al del derivado **20**; ya que se encuentra unido a un ligando $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$, al átomo de oxígeno puente, al metileno del grupo $\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{-}\kappa\text{C}$ y a C33.

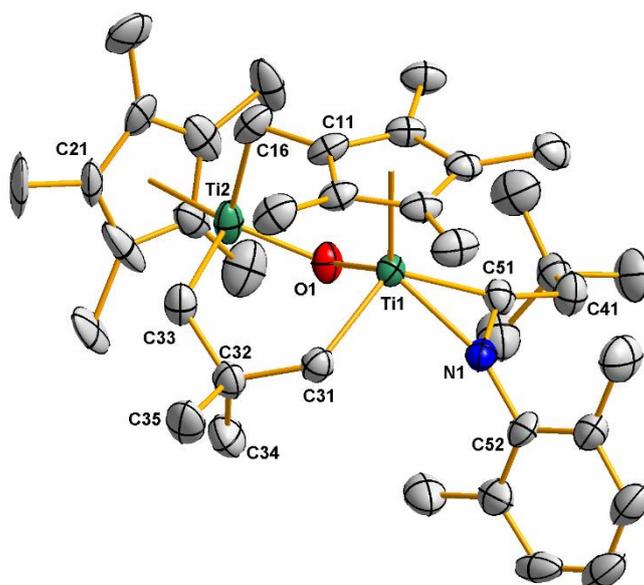


Figura 3.12. Estructura molecular del complejo **26**.

Al igual que en los complejos metalados anteriores, el anillo C11-C15 se encuentra formando un ángulo de $76.3(4)^\circ$ con el definido por C21-C25 para aliviar la congestión estérica. Adicionalmente, el fragmento 2,2-dimetilpropano-1,3-diilo se acomoda formando un ángulo de $18.6(1)^\circ$ con el anillo C11-C15.

Tabla 3.12. Selección de distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) para el compuesto **26**.

Ti1-O1	1.841(2)	N1-C51	1.273(5)
Ti2-O1	1.802(3)	N1-C52	1.445(5)
Ti1-N1	2.089(3)	C41-C42	1.541(6)
Ti1-C51	2.103(4)	C41-C51	1.495(5)
Ti1-C31	2.212(4)	C31-C32	1.553(5)
Ti2-C33	2.108(4)	C32-C35	1.543(6)
Ti2-C16	2.147(4)	C32-C34	1.524(6)
Ti1...Ti2	3.093(1)	C32-C33	1.556(6)
Ti1-O1-Ti2	116.2(1)	C51-N1-C52	127.7(3)
O1-Ti1-N1	112.7(1)	C52-N1-Ti1	159.1(3)
O1-Ti1-C31	93.8(1)	C32-C31-Ti1	122.2(2)
O1-Ti1-C51	98.2(1)	C31-C32-C33	115.0(3)
N1-Ti1-C31	87.1(1)	C32-C33-Ti2	120.0(3)
C51-Ti1-C31	121.0(1)	C51-C41-C42	116.6(3)
O1-Ti2-C16	101.7(1)	N1-C51-C41	125.4(4)
O1-Ti2-C33	100.7(1)	C41-C51-Ti1	162.7(3)
C33-Ti2-C16	100.7(2)		

La inserción de la molécula de 2,6-Me₂C₆H₃NC provoca una apertura de $\approx 2^\circ$ en el ángulo de enlace Ti1-O1-Ti2 (116.2(1) $^\circ$) respecto al complejo **20** (114.0(1) $^\circ$), así como un aumento en la distancia Ti1-O1 (1.841(3) Å) y la disminución de la distancia Ti2-O1 (1.803(2) Å en relación con **20** (1.823(2) Å y 1.813(2) Å, respectivamente), que pone de manifiesto la diferencia de densidad electrónica existente entre los dos centros metálicos. Otra consecuencia del proceso de inserción la encontramos en el aumento de la distancia Ti1-C31, 2.212(4) Å en **26** frente a 2.117(3) Å en **20**, y que el ángulo O1-Ti1-C31 (93.8(1) $^\circ$) se cierre $\approx 3^\circ$ respecto al complejo de partida **20** (97.1(1) $^\circ$).

Por otra parte, la disposición del fragmento 2,2-dimetilpropano-1,3-diilo modifica los parámetros de enlace en los que se encuentra involucrado. Así, los ángulos C16-Ti2-C33/C31-C32-C33 de 100.7(2)/115.0(3) $^\circ$ en **26** experimentan variaciones de $\approx 2^\circ$ respecto a los valores de **20** (102.7(1)/113.7(2) $^\circ$). Sin embargo, la distancia Ti2-C33 (2.108(4) Å) mantiene un valor similar al de **20** (2.127(3) Å), al igual que el enlace Ti2-C16 (2.147(4) Å en **26** y 2.158(3) Å en **20**) y el ángulo O1-Ti2-C33 (100.7(1) $^\circ$ en **26** y 100.5(1) $^\circ$ en **20**).

Finalmente, las distancias de enlace en el sistema iminoacilo (Ti1-C51 = 2.103(4) Å, Ti1-N1 = 2.089(3) Å, C51-N1 = 1.273(5) Å) son similares a las obtenidas en los derivados **7-9**, **10**, y **21-23**, así como las publicadas para otros complejos de titanio con sistemas η^2 -iminoacilo.^[40a,c,43,44] No obstante, se podrían establecer ligeras diferencias en los valores obtenidos para **26** de los ángulos Ti1-N1-C52 = 159.1(3) $^\circ$ y Ti1-C51-C41 = 162.7(3) $^\circ$, respecto a los encontrados en **9** (Ti1-N1-C31 = 155.7(3) $^\circ$ y Ti1-C35-C1 = 162.1(3) $^\circ$), **21** y **22** (Ti1-N1-C62 = 156.1(3) $^\circ$ y 155.5(4) $^\circ$, respectivamente y Ti1-C61-C31 = 161.2(4) $^\circ$ y 165.0(4) $^\circ$) y **23** (Ti2-N1-C2 = 159.4(4) $^\circ$ y Ti2-C1-C61 = 156.5(5) $^\circ$), probablemente debido al mayor volumen estérico de sus sustituyentes.

Estudio estructural del producto 27

La **figura 3.13** muestra la estructura molecular del complejo **27**, que cristaliza en el grupo espacial triclínico *P*-1. En la **tabla 3.13** quedan recogidos las distancias (Å) y ángulos de enlace (°) más característicos.

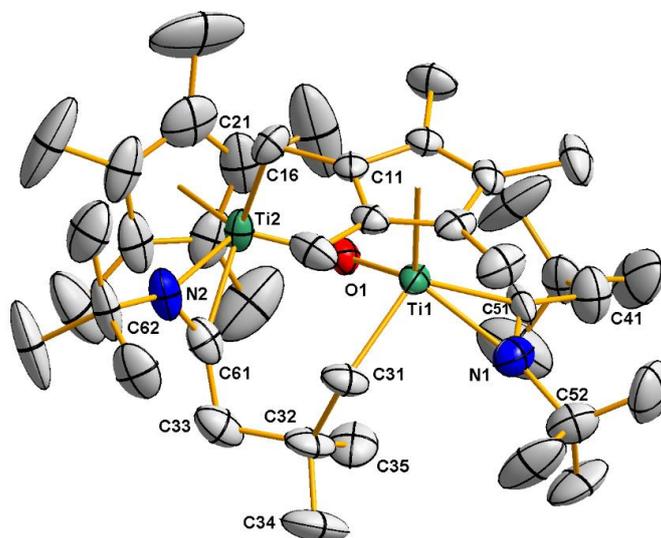


Figura 3.13. ORTEP del complejo **27**.

Tabla 3.13. Selección de distancias (Å) y ángulos (°) para **27**.

Ti1-O1	1.854(3)	Ti2-O1	1.831(4)
Ti1-N1	2.120(5)	Ti2-N2	2.140(5)
Ti1-C31	2.202(5)	Ti2-C16	2.232(6)
Ti1-C51	2.090(5)	Ti2-C61	2.036(6)
N1-C51	1.286(8)	N2-C61	1.273(7)
N1-C52	1.539(8)	N2-C62	1.521(7)
C31-C32	1.561(7)	C41-C42	1.493(9)
C32-C33	1.555(9)	C41-C51	1.491(8)
C33-C61	1.479(9)	Ti1...Ti2	3.266(2)
Ti1-O1-Ti2	124.8(2)	O1-Ti2-N2	121.5(2)
O1-Ti1-N1	127.5(2)	O1-Ti2-C16	90.8(2)
O1-Ti1-C31	94.4(2)	O1-Ti2-C61	95.6(2)
O1-Ti1-C51	104.1(2)	N2-Ti2-C16	90.4(2)
N1-Ti1-C31	86.9(2)	C16-Ti2-C61	116.6(2)
C31-Ti1-C51	117.4(2)	C61-N2-C62	132.6(6)
C51-N1-C52	129.0(5)	Ti2-N2-C62	159.5(5)
Ti1-N1-C52	160.0(4)	N1-C51-C41	126.9(7)
C32-C31-Ti1	121.4(4)	C41-C51-Ti1	159.7(7)
C31-C32-C33	110.6(5)	N2-C61-C33	132.1(6)
C32-C33-C61	111.4(5)	C33-C61-Ti2	149.8(6)
C42-C41-C51	113.9(6)		

Como se puede observar, la inserción de una segunda molécula de ^tBuNC sobre **20** tiene lugar sobre el enlace Ti-C más alejado del sistema iminoacilo unido a Ti1. Al igual que en el derivado **26**, el complejo **27** mantiene el fragmento $\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{-}\kappa\text{C}$ inalterado, lo que demuestra una vez más la estabilidad del sistema de enlace $\text{Ti1}(\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{-}\kappa\text{C})\text{Ti2}$. Además, como consecuencia de la inserción de una segunda molécula de isocianuro, ambos centros metálicos muestran en **27** entornos de taburete de piano de cuatro patas, incrementándose al mismo tiempo el número de eslabones del sistema metalacilo respecto a lo mostrado por **20** y **26**.

La similitud de los entornos electrónicos de los dos átomos de titanio hace que las distancias Ti-O sean similares entre sí (1.854(3) y 1.831(4) Å), a diferencia de lo que ocurría en las estructuras de los compuestos sobre los que se ha llevado a cabo un único proceso de inserción **21**, **22**, **23** y **26**. Sin embargo, esta similitud ya se encontraba en los complejos de partida **18** y **20**, aunque en **27** la distancia Ti-O es ligeramente más larga debido a la congestión estérica que generan los dos grupos iminoacilo y el mayor número de electrones en **26** y, sobre todo, en **27**. Dicha congestión también influye en:

- a) la apertura de $\approx 10^\circ$ del ángulo Ti1-O1-Ti2 (124.8(2)°) respecto al producto de partida **20** (114.0(1)°) y $\approx 8^\circ$ en relación con el producto de monoinsertión **26** (116.2(1)°).
- b) un aumento significativo de la distancia entre los dos centros metálicos, 3.266(2)Å en **27** frente a 3.050(1)Å en **20** o 3.093(1)Å en **26**.
- c) la elongación del enlace Ti2-C16 (2.232(6)Å) respecto al producto de partida **20** (2.158(3)Å) o el producto de monoinsertión **26** (2.147(4)Å).
- d) la disminución del valor del ángulo O1-Ti2-C16 (90.8(2)°) frente a 99.8(1)° en **20**.
- e) un ángulo C31-C32-C33 (110.6(5)°) $\approx 3^\circ$ más cerrado que en **20** (113.7(2)°).
- f) y un aumento de la distancia Ti1-C31 (2.202(5)Å) respecto al valor encontrado para **20** (2.117(3)Å), tal y como ya sucedía en **26** (2.212(4)Å).

Finalmente, los **sistemas** iminoacilo presentan valores para las distancias Ti-N, Ti-C y C-N, y los ángulos Ti-C_{iminoacilo}-C, Ti-N-C (ver **tabla 3.13**) similares a los descritos en el capítulo anterior para los complejos **7-9** y **10** y dentro del intervalo típico publicado para este tipo de sistemas. [40a,c,43,44]

3.C.4. Elucidación del mecanismo de reacción de las inserciones de isocianuros en los complejos **18** y **20** mediante cálculos DFT.

Con el fin de obtener una mejor comprensión de la reactividad exhibida por los complejos **18** y **20** con isocianuros, se llevó a cabo un estudio teórico similar al desarrollado para explicar su formación mediante cálculos tipo DFT. Para simplificar el proceso se utilizó el isocianuro MeNC como reactivo modelo. El responsable del estudio fue de nuevo Juan Ignacio González Pérez con la supervisión del Dr. Manuel Temprado Morena. En la **figura 3.14** se muestra el mecanismo de reacción propuesto para la inserción del isocianuro en el complejo **18**.

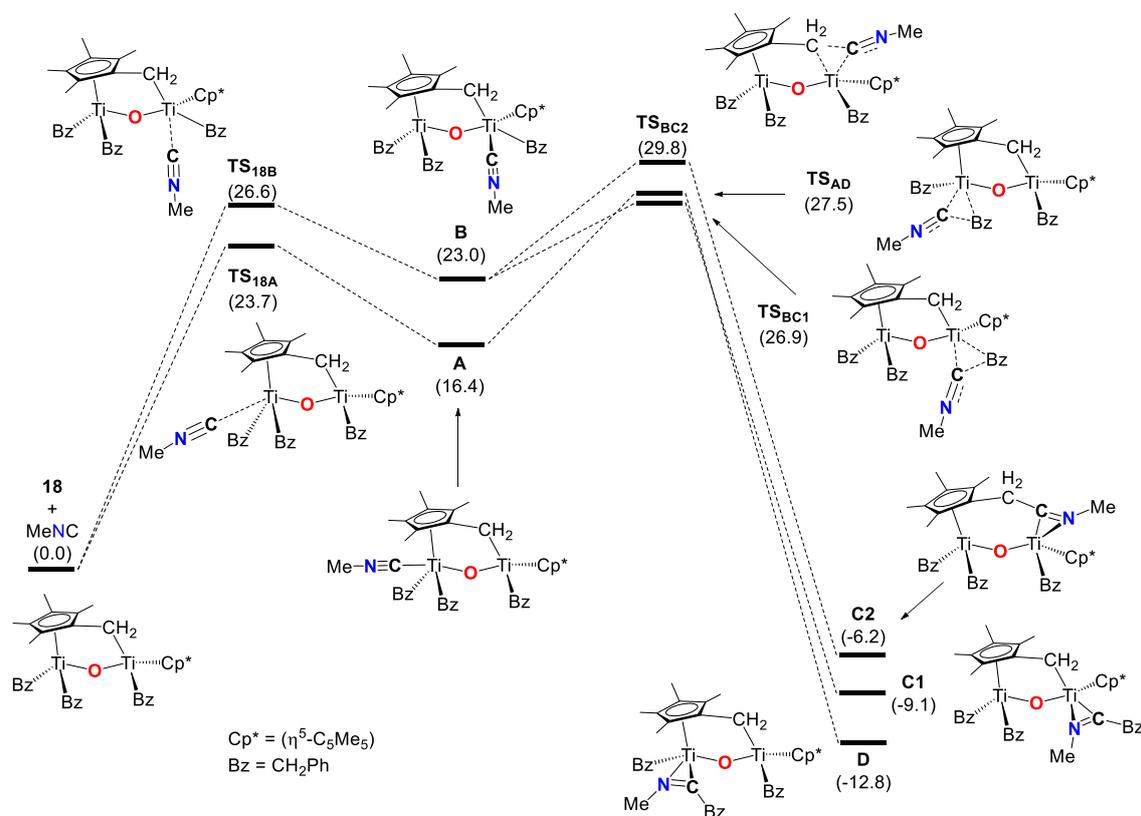


Figura 3.14: Perfil de energía-libre de Gibbs (kcal·mol⁻¹) para la inserción de MeNC en el complejo **18**.

En primer lugar, se analizó el proceso de aproximación de la molécula de isocianuro a ambos centros metálicos. Los cálculos muestran que la aproximación al átomo de titanio que se encuentra unido a dos grupos bencilo se encuentra favorecida con respecto a la aproximación al otro centro metálico, conduciendo al modelo de intermedio **A**, claramente más estable que **B**. Sin embargo, para explicar las diferentes estructuras que hemos obtenido experimentalmente, no se puede descartar la formación del intermedio **B** en este punto.

A continuación, nos preguntamos cómo y dónde podía tener lugar el proceso de inserción en **A** o en **B**. Resulta interesante observar que la barrera de energía para la inserción del isocianuro en el enlace Ti-CH₂C₅Me₄, para pasar de **B** a TS_{BC2}, no parece ser demasiado grande, pero lo cierto es que las otras dos rutas alternativas propuestas en la **figura 3.14**, A→TS_{AD}→D y B→TS_{BC1}→C1, son desde un punto de vista global, termodinámica y cinéticamente más favorables, descartando la formación de TS_{BC2} y C2, lo que concuerda con nuestros resultados experimentales. En ese sentido, en las estructuras cristalinas de **21-23** hemos observado que los procesos de inserción nos han permitido aislar solamente complejos de tipo **C1** o **D**, que presentan un contenido energético similar en el caso del isocianuro modelo utilizado. No obstante, en los complejos reales, las energías relativas finales dependerán del fragmento orgánico de la molécula de isocianuro.

Adicionalmente, el estudio del mecanismo de reacción de inserción de isocianuros en el compuesto **20** también se llevó a cabo utilizando cálculos tipo DFT con el mismo modelo de isocianuro, MeNC, como se puede observar en la **figura 3.15**. La aproximación del isocianuro también muestra dos posibilidades, siendo el intermedio **A** más estable que el **B**, es decir, sobre el átomo de titanio unido al anillo $\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{-}\kappa\text{C}$, como ya ocurría para el compuesto **18**.

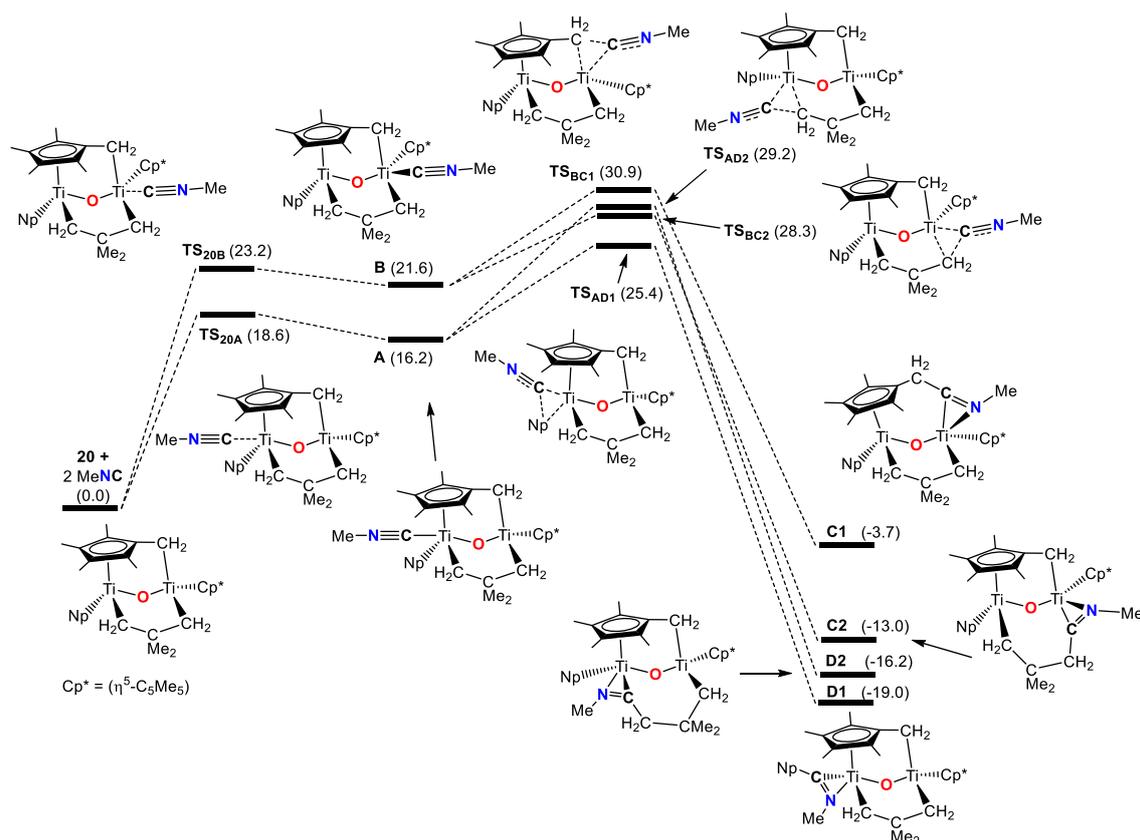


Figura 3.15: Perfil de energía-libre de Gibbs ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) para la inserción de MeNC en el complejo **20**.

En la siguiente etapa, cuando se desarrolla el proceso de inserción, las barreras de energía varían desde 6.7 a $13.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, siendo el proceso más favorable el que conduce a la formación del intermedio **D1**, con una barrera cinética para el proceso global, coordinación del isocianuro e inserción, de $\Delta G^\ddagger_{298\text{K}} = 25.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, 1.5 - $2.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ inferior al calculado para el complejo **18**. Como se puede comprobar, la estructura de este intermedio es análoga a la obtenida experimentalmente para el complejo **26** (ver figura 3.12).

Finalmente, se estudió la ruta que posiblemente seguiría un segundo proceso de inserción. Una vez que ya se había incorporado una primera molécula de isocianuro en uno de los átomos de titanio para obtener **D1**, la aproximación de la segunda se orienta hacia el otro centro metálico, menos saturado electrónicamente y estéricamente, generándose el intermedio **E**. Como se muestra en la figura 3.16, la etapa siguiente, inserción del isocianuro, se puede llevar a cabo en el enlace $\text{Ti}-\text{CH}_2\text{C}_5\text{Me}_4$ o

en el $\text{Ti}-(\mu\text{-CH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2)$. Ambas posibilidades presentan barreras de energía moderadas, pero la última es menor y simultáneamente conduce a un complejo **F1** más estable. Así, no resulta sorprendente que la estructura de este complejo modelo **F1** coincida con la determinada cristalográficamente para el compuesto **27** (ver **esquema 3.19** y **figura 3.13**).

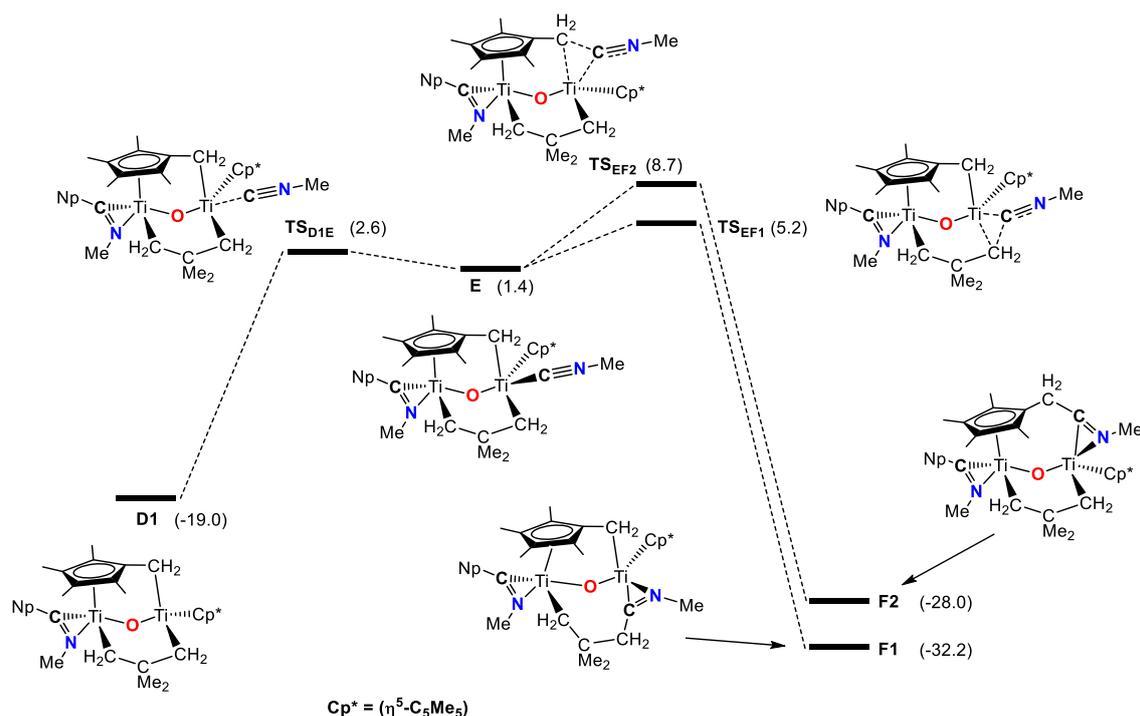


Figura 3.16: Perfil de energía libre de Gibbs (kcal·mol⁻¹) para el segundo proceso de inserción de MeNC en el complejo **20**.

Bibliografía

- [1] J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Nature* **2002**, *417*, 507-514.
- [2] a) R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds Ch. 4*, Academic, New York, **1981**. b) J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry Ch. 7*, 2nd edn, Univ. Science, Mill Valley, **1987**. c) M. D. Fryzuk, S. A. Johnson, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200-202*, 379-409.
- [3] a) A. H. Janowicz, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 352-354. b) J. K. Hoyano, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3723-3725.
- [4] A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *Activation and Catalytic Reactions of Saturated Hydrocarbons in the Presence of Metal Complexes*, Kluwer Academic, Dordrecht, **2000**.
- [5] a) H. M. L. Davies, J. R. Manning, *Nature* **2008**, *451*, 417-424. b) Y. J. Park, J.-W. Park, C.-H. Jun, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 222-234. c) X.-Q. Dong, Q. Zhao, P. Li, C. Chen, X. Zhang, *Org. Chem. Front.* **2015**, *2*, 1425-1431. d) F.-L. Zhang, K. Hong, T.-J. Li, H. Park, J.-Q. Yu, *Science* **2016**, *351*, 252-256. e) M. Peña-López, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 46-48. f) D.-S. Kim, W.-J. Park, C.-H. Jun, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 8977-9015.
- [6] a) R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796-6797. b) B. J. J. van de Heisteeg, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *310*, C25-C28. c) P.-J. Sinnema, L. van der Veen, A. L. Spek, N. Veldman, J. H. Teuben, *Organometallics* **1997**, *16*, 4245-4247. d) R. Baumann, R. Stumpf, W. M. Davis, L. Liang, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7822-7836. e) F. Basuli, B. C. Bailey, J. Tomaszewski, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6052-6053.
- [7] R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 245-269.
- [8] a) A. D. Ryabov, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 403-424. b) M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 576-623. c) K. M. Engle, T.-S. Mei, M. Wasa, J.-Q. Yu, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 788-802. d) K. R. D Johnson, P. G. Hayes, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1947-1960.

- [9] L. R. Chamberlain, A. P. Rothwell, I. P. Rothwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1847-1848.
- [10] C. McDade, J. C. Green, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1982**, *1*, 1629-1634.
- [11] a) L. R. Chamberlain, I. P. Rothwell, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1502-1509. b) D. J. Duncalf, R. J. Harrison, A. McCamley, B. W. Royan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2421-2422. c) J. S. Vilardo, M. A. Lockwood, L. G. Hanson, J. R. Clark, B. C. Parkin, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3353-3362. d) J. L. Polse, A. W. Kaplan, R. A. Andersen, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6316-6328. e) H. Lee, J. B. Bonanno, T. Hascall, J. Cordaro, J. M. Hahn, G. Parkin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1365-1368. f) J. E. Kickham, F. Guérin, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11486-11494. g) H. van der Heijden, B. Hessen, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *345*, 27-36. h) T. E. Hanna, I. Keresztes, E. Lobkovsky, W. H. Bernskoetter, P. J. Chirik, *Organometallics* **2004**, *23*, 3448-3458. i) F. Basuli, B. C. Bailey, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *Organometallics* **2005**, *24*, 3321-3334.
- [12] J. E. Bercaw, R. H. Marvich, L. G. Bell, H. H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1219-1238.
- [13] P. L. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6491-6493. b) P. L. Watson, G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 51-56.
- [14] a) G. Erker, U. Korek, R. Petrenz, A. L. Rheingold, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *421*, 215-231. b) R. Beckhaus, J. Sang, J. Oster, T. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *484*, 179-190. c) P. H. P. Brinkmann, M.-H. Prosenc, G. A. Luinstra, *Organometallics* **1995**, *14*, 5481-5482. d) M. Horáček, P. Stepnicka, R. Gyepes, I. Cisarova, M. Polasek, K. Mach, P.-M. Pellny, V. V. Burlakov, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10638-10639. e) U. Rosenthal, P.-M. Pellny, F. G. Kirchbauer, V. V. Burlakov, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 119-129. f) R. Beckhaus, A. Lützen, D. Haase, W. Saak, J. Stroot, S. Becke, J. Heinrichs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2056-2058. g) M. Diekmann, G. Bockstiegel, A. Lützen, M. Friedemann, W. Saak, D. Haase, R. Beckhaus, *Organometallics* **2006**, *25*, 339-348. h) J. Liu, X. Wu, J. A. Iggo, J. Xiao, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 782-809. i) A. Raith, P. Altmann, M. Cokoja, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 608-634.

- [15] a) F. Bottomley, I. J. B. Lin, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 703-704. b) F. Bottomley, G. O. Egharevba, I. J. B. Lin, P. S. White, *Organometallics* **1985**, *4*, 550-553.
- [16] W. J. Evans, T. M. Champagne, J. W., Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14270-14271.
- [17] a) L. M. Babcock, V. W. Day, W. G. Klemperer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 858-859. b) L. M. Babcock, W. G. Klemperer, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2003-2007.
- [18] R. Andrés, P. Gómez-Sal, E. de Jesús, A. Martín, M. Mena, C. Yelamos, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 115-117.
- [19] J. J. Carbó, D. García-López, M. Gómez-Pantoja, J. I. González-Pérez, A. Martín, M. Mena, C. Santamaría, *Organometallics* **2017**, *36*, 3076-3083.
- [20] J. I. González-Pérez, *Trabajo Fin de Máster*, Universidad de Alcalá, **2016**.
- [21] P. Gómez-Sal, M. Mena, F. Palacios, P. Royo, R. Serrano, S. Martínez-Carreras, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *375*, 59-65.
- [22] J. I. González-Pérez, A. Martín, M. Mena, C. Santamaría, *Organometallics* **2016**, *35*, 2488-2493.
- [23] R. B. King, M. B. Bisnette, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 287-297.
- [24] a) R. Andrés, M. Galakhov, M. P. Gómez-Sal, A. Martín, M. Mena, C. Santamaría, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1206-1213. b) M. Galakhov, M. Mena, C. Santamaría, *Chem. Commun.* **1998**, 691-692. c) P. Gómez-Sal, A. Martín, M. Mena, M. C. Morales-Varela, C. Santamaría, *Chem. Commun.* **1999**, 1839-1840. d) R. Andrés, M. V. Galakhov, M. P. Gómez-Sal, A. Martín, M. Mena, M. C. Morales-Varela, C. Santamaría, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 805-811. e) J. J. Carbó, O. González-del Moral, A. Martín, M. Mena, J. M. Poblet, C. Santamaría, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7930-7938. f) J. J. Carbó, O. González-del Moral, A. Martín, M. Mena, J. M. Poblet, C. Santamaría, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 643-653.
- [25] a) S. García Blanco, M. P. Gómez Sal, S. Martínez Carreras, M. Mena, P. Royo, R. Serrano. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1572-1573. b) M. P. Gómez-Sal, M. Mena, P. Royo, R. Serrano, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *358*, 147-159. c) F. Palacios, P. Royo, R.

- Serrano, J. L. Balcázar, I. Fonseca, F. Florencio. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *375*, 51-58. d) A. Martín, M. Mena, C. Yélamos, R. Serrano, P. R. Raithby. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *467*, 79-84.
- [26] a) A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 7-13. b) A. L. Spek, *Acta Cryst.*, **2015**, *C71*, 9-18.
- [27] J. F. Malone, C. M. Murray, M. H. Charlton, R. Docherty, A. J. Lavery, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, *93*, 3429-3436.
- [28] M. K. Takase, N. A. Siladke, J. W. Ziller, W. J. Evans, *Organometallics* **2011**, *30*, 458-465.
- [29] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst.* **2016**, *B72*, 171-179.
- [30] J. W. Pattiasina, Ph.D. Thesis, University of Groningen, Groningen, The Netherlands, **1988**; 35-77.
- [31] M. Horacek, R. Gyepes, J. Kubista, K. Mach, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 155-159.
- [32] J. Pinkas, I. Cisarova, M. Horacek, J. Kubista, K. Mach, *Organometallics* **2011**, *30*, 1034-1045.
- [33] R. Gyepes, V. Varga, M. Horacek, J. Kubista, J. Pinkas, K. Mach, *Organometallics* **2010**, *29*, 3780-3789.
- [34] J. Pinkas, I. Cisarová, R. Gyepes, M. Horáček, J. Kubista, J. Cejka, S. Gómez-Ruiz, E. Hey-Hawking, K. Mach, *Organometallics* **2008**, *27*, 5532-5547.
- [35] a) R. Fandos, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics* **1991**, *10*, 2665-2671. b) T. Beweries, V. V. Burlakov, S. Peitz, M. A. Bach, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2007**, *26*, 6827-6831.
- [36] M. E. Thompson, S. M. Baxter, A. R. Bulls, B. J. Burger, M. C. Nolan, B. D. Santarsiero, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 203-219.
- [37] L. Fan, M. L. Turner, H. Adams, N. A. Bailey, P. M. Maitlis, *Organometallics* **1995**, *14*, 676-684.

- [38] P.-M. Pellny, F. G. Kirchbauer, V. V. Burlakov, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8313-8323.
- [39] M. Gómez-Pantoja, J. I. González-Pérez, A. Martín, M. Mena, C. Santamaría, M. Temprado, *Organometallics* **2018**, *37*, 2046-2053.
- [40] a) L. D. Durfee, I. P. Rothwell, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1059-1079. b) A. Martín, M. Mena, M. A. Pellinghelli, P. Royo, R. Serrano, A. Tiripicchio, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1993**, 2117-2122. c) V. P. Boyarskiy, N. A. Bokach, K. V. Luzyanin, V. Yu. Kukushkin, *Chem Rev.* **2015**, *115*, 2698-2779.
- [41] a) C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525-5534. b) J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, 2^a edición, John Wiley & Sons, United Kingdom, **2009**.
- [42] a) F. Basuli, L. A. Watson, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *Dalton Trans* **2003**, 4228-4229. b) F. Basuli, B. C. Bailey, L. A. Watson, J. Tomaszewski, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *Organometallics* **2005**, *24*, 1886-1906. c) R. Fandos, B. Gallego, A. Otero, A. Rodríguez, M. J. Ruiz, P. Terreros, C. Pastor, *Dalton Trans.* **2006**, 2683-2690. d) S. Batke, M. Sietzen, L. Merz, H. Wadepohl, J. Ballmann, *Organometallics* **2016**, *35*, 2294-2308.
- [43] L. R. Chamberlain, L. D. Durfee, P. E. Fanwick, L. Kobriger, S. L. Latesky, A. K. McMullen, I. P. Rothwell, K. Folting, J. C. Huffman, W. E. Streib, R. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 390-402.
- [44] M. Bochmann, L. M. Wilson, *Organometallics* **1987**, *6*, 2556-2563.



Capítulo 4

Parte experimental

4.A. Condiciones generales de trabajo

Todas las experiencias y preparaciones que se describen en esta Memoria se han llevado a cabo bajo atmósfera inerte de argón tipo U-N45, con cantidades de O₂ y H₂O ≤ 3 ppm, empleando técnicas de Schlenk y línea de vacío-argón. Cuando la sensibilidad de los productos así lo requería, su manipulación y caracterización se llevó a cabo en una caja seca (MBraun, modelos MB 150-GII y MB 200B) con un contenido de O₂ y H₂O inferior a 1 ppm.^[1]

Los disolventes orgánicos empleados en las preparaciones fueron suministrados por Carlo Erba y se purificaron según los métodos descritos en la bibliografía,^[1,2] tal y como se recogen en la **tabla 4.1**. Además, antes de su uso, se destilaron y se recogieron bajo atmósfera inerte.

Tabla 4.1. Disolventes y agentes desecantes empleados.

Disolvente	Agente desecante
Pentano	Na/K
Hexano	Na/K
Tetrahidrofurano	Na/Benzofenona
Tolueno	Na/K
Acetona	-

4.B. Técnicas estructurales y de análisis

4.B.1. Análisis elemental de C, H y N

Los análisis cuantitativos de carbono, hidrógeno y nitrógeno se realizaron en los microanalizadores Leco CHNS-932 y Perkin Elmer CHNS/O 2400. Las muestras se prepararon en el interior de una caja seca, pesando el producto en cápsulas cilíndricas de estaño de dimensiones ≈7 x 3 mm que, posteriormente, se sellaron por presión. Los datos analíticos de los complejos sintetizados aparecen en la descripción de las correspondientes preparaciones.

4.B.2. Espectrofotometría infrarroja

Los espectros de IR se han obtenido en el espectrofotómetro Perkin-Elmer IR-FT Spectrum 2000 registrando la zona comprendida entre 4000 y 360 cm^{-1} . Las muestras se prepararon en pastillas de KBr, bajo atmósfera inerte.

4.B.3. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

Los espectros de RMN se han registrado a temperatura ambiente y utilizando los espectrómetros de la compañía Varian modelos Unity-300 Plus (300 MHz), Mercury-300 (300 MHz) y Unity-500 Plus (500 MHz). 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 . Los datos correspondientes a los disolventes deuterados usados se muestran en la **tabla 4.2**.³ Todos los disolventes se mantuvieron y utilizaron bajo atmósfera inerte.

Tabla 4.2. Disolventes deuterados utilizados.

Disolventes	%D	Purificación	Firma/ V(mL)	δ_{H} (ppm)	δ_{C} (ppm)
Benceno- d_6	>99.6	Destilado sobre Na/K	Eurisotop /100	7.15	128.6
Tolueno- d_8	>99.5	Destilado sobre Na/K	Eurisotop /25	2.11, 7.02 7.13	21.1, 125.7, 128.6, 129.3, 137.9

4.B.4. Estudios teóricos

Los estudios teóricos han sido realizados por Juan Ignacio González Pérez, compañero del grupo de investigación, con la tutela del Dr. Manuel Temprado Morena en la unidad docente de Química Física de la Universidad de Alcalá. Los cálculos de estructuras electrónicas se llevaron a cabo utilizando el funcional de la densidad B3LYP^[4] con el conjunto de bases lanl2dz y el correspondiente pseudopotencial para Ti,^[5] y bases 6-31G(d) para el resto de los elementos. Las optimizaciones de geometría se

realizaron sin restricciones de simetría, corrigiéndose la energía del punto cero, la energía térmica y la entropía para transformar las energías electrónicas obtenidas en valores de ΔG^0 (298K). En todo momento se ha utilizado el paquete Gaussian09.^[6]

4.B.5. Difracción de Rayos-X

El estudio de las estructuras cristalinas de **3, 6-10, 12, 13, 15-18, 20-23, 26 y 27** se realizó utilizando un difractómetro Bruker-Nonius Kappa CCD del Centro de Apoyo de Química de la Universidad de Alcalá.

Para llevar a cabo el estudio estructural de la muestra, se extrae una pequeña cantidad de cristales recubiertos por una capa de un perfluoropoliéter viscoso (Fomblin[®]Y). Con la ayuda de un microscopio se selecciona un monocristal adecuado y, soportado en un cryoloop[®], se sitúa inmediatamente en el difractómetro bajo una corriente de N₂ a baja temperatura (200 K). En todos los casos se utilizó como fuente de rayos-X un tubo de molibdeno que proporciona, tras pasar a través de un monocromador de grafito y un colimador, una radiación Mo_{K α} con $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$.

La resolución de las estructuras cristalinas se llevó a cabo mediante el conjunto de programas WINGX,^[7] por métodos directos (SHELXS-97) y refinado por mínimo cuadrados para F^2 (SHELXS-97).^[8] Las tomas de datos y la resolución de todas las estructuras de la memoria fueron realizadas por el Dr. Avelino Martín.

Tabla 4.3. Datos cristalográficos de los complejos **3**, **6**, **7** y **8**.

Compuesto	3	6	7	8
Fórmula empírica	C ₄₈ H ₅₈ OTi ₂	C ₂₆ H ₄₀ OTi ₂	C ₃₄ H ₆₀ N ₂ OTi ₂	C ₃₂ H ₅₆ N ₂ OTi ₂
Mr	746.74	464.38	608.64	580.58
T (K)	200	200	200	200
λ (MoKα) [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	ortorrómbico	monoclínico	monoclínico	ortorrómbico
Grupo espacial	Cccb	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c	Pccn
a (Å)	20.492(4)	7.815(1)	10.607(1)	16.600(1)
b (Å)	23.101(5)	15.219(1)	14.713(1)	35.533(3)
c (Å)	18.411(5)	20.497(3)	11.397(1)	11.161(1)
α(°)	90	90	90	90
β(°)	90	99.32(1)	103.17(1)	90
γ(°)	90	90	90	90
V (Å ³)	8716(3)	2405.5(4)	1731.8(2)	6583(1)
Z	8	4	2	8
ρ calcd (g·cm ⁻³)	1.138	1.282	1.167	1.172
F(000)	3184	992	660	2512
Tamaño cristal mm ³	0.39 x 0.18 x 0.16	0.31 x 0.13 x 0.12	0.36 x 0.23 x 0.14	0.31 x 0.31 x 0.15
μ (mm ⁻¹)	0.398	0.678	0.485	0.510
Reflexiones totales	27254	43860	34884	20448
Reflexiones únicas	3846	5515	6114	5938
Reflexiones observadas [F>4σ(F)]	1824	4134	3026	1970
R1/wR2 [F>4σ(F)]	0.068/0.164	0.044/0.091	0.075/ 0.163	0.068 / 0.127
R1/ wR2 (todos los datos)	0.151/0.207	0.073/ 0.105	0.168/ 0.191	0.241 / 0.181
GOF	0.987	1.111	0.931	0.862
Mayor dif. pico/hoyo	0.509/-0.344	0.344/ -0.332	0.922/-0.362	0.443 /-0.317

Tabla 4.4. Datos cristalográficos de los complejos 9, 10, 12 y 13.

Compuesto	9	10	12	13
Fórmula empírica	C ₃₄ H ₆₄ N ₂ OSi ₂ Ti ₂	C ₅₈ H ₈₀ N ₂ OSi ₂ Ti ₂	C ₃₆ H ₄₅ NOTi ₂	C ₃₄ H ₆₀ N ₂ OTi ₂
Mr	668.85	973.22	603.53	608.64
T (K)	200	200	200	200
λ (MoKα) [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	monoclínico	triclínico	monoclínico	triclínico
Grupo espacial	C 2/c	P -1	P 2 ₁ /n	P -1
a (Å)	18.718(3)	13.60(1)	17.651(1)	9.150(2)
b (Å)	8.769(1)	17.741(4)	9.483(1)	10.134(2)
c (Å)	23.780(3)	26.63(2)	19.064(2)	10.782(1)
α(°)	90	75.43(3)	90	68.28(1)
β(°)	100.17(1)	80.95(5)	99.72(1)	84.02(1)
γ(°)	90	84.61(4)	90	76.81(1)
V (Å³)	3841.9(9)	6129(7)	3145.2(4)	904.1(3)
Z	4	4	4	1
ρ calcd (g·cm⁻³)	1.156	1.055	1.275	1.118
F(000)	1448	2088	1280	330
Tamaño cristal mm³	0.30 x 0.24 x 0.20	0.48 x 0.15 x 0.12	0.15 x 0.14 x 0.09	0.26 x 0.23 x 0.10
μ (mm⁻¹)	0.504	0.335	0.536	0.467
Reflexiones totales	35134	79181	68044	18426
Reflexiones únicas	4406	21629	7214	4118
Reflexiones observadas [F>4σ(F)]	2982	9338	4552	3078
R1/wR2 [F>4σ(F)]	0.071/ 0.150	0.099/ 0.190	0.071 / 0.109	0.056/ 0.122
R1/ wR2 (todos los datos)	0.112/ 0.172	0.230/ 0.251	0.137 / 0.130	0.088/ 0.136
GOF	1.103	1.024	1.128	1.061
Mayor dif. pico/hoyo	0.761/ -0.368	0.398/ -0.505	0.409 / -0.351	0.513/ -0.24

Tabla 4.5. Datos cristalográficos de los complejos **15**, **16**, **17** y **18**

Compuesto	15	16	17	18
Fórmula empírica	C ₃₂ H ₆₀ N ₂ OSi ₂ Ti ₂	C ₅₁ H ₆₈ N ₂ OTi ₂	C ₄₉ H ₆₄ N ₂ OTi ₂	C ₄₁ H ₅₀ OTi ₂ ·C ₇ H ₈
Mr	640.8	820.87	792.82	746.74
T (K)	200	200	200	200
λ (MoKα) [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	monoclínico	monoclínico	monoclínico	triclínico
Grupo espacial	P 2 ₁ /c	P 2 ₁ /c	P 2 ₁ /c	P -1
a (Å)	12.650(1)	15.168(2)	14.909(1)	11.6279(9)
b (Å)	15.630(2)	17.990(2)	17.655(2)	11.8624(8)
c (Å)	19.031(2)	16.738(2)	16.830(1)	17.699(1)
α(°)	90	90	90	72.693(5)
β(°)	93.063(6)	94.067(9)	93.32(1)	72.264(6)
γ(°)	90	90	90	61.554(6)
V (Å³)	3757.5(6)	4555.6(9)	4422.6(6)	2010.4(3)
Z	4	4	4	2
ρ calcd (g·cm⁻³)	1.133	1.197	1.191	1.234
F(000)	1384	1760	1696	796
Tamaño cristal mm³	0.35 x 0.31 x 0.30	0.27 x 0.14 x 0.13	0.36 x 0.26 x 0.21	0.36 x 0.36 x 0.19
μ (mm⁻¹)	0.513	0.388	0.398	0.432
Reflexiones totales	44827	30131	92329	59000
Reflexiones únicas	8483	7896	10129	9206
Reflexiones observadas [F>4σ(F)]	6131	4303	5517	6312
R1/wR2 [F>4σ(F)]	0.054/ 0.114	0.086 / 0.122	0.069 / 0.148	0.067 / 0.156
R1/ wR2 (todos los datos)	0.089/ 0.136	0.179 / 0.151	0.159 / 0.202	0.113 / 0.190
GOF	1.137	1.114	1.061	1.048
Mayor dif. pico/hoyo	0.781/ -0.474	0.323 /-0.360	1.02 / -0.439	1.464/-0.664

Tabla 4.6. Datos cristalográficos de los complejos 20, 21, 22 y 23

Compuesto	20	21	22	23
Fórmula empírica	C ₃₀ H ₅₀ OTi ₂	C ₅₀ H ₅₉ NOTi ₂	C ₄₆ H ₆₁ NOSi ₂	C ₄₆ H ₅₉ NOTi ₂
Mr	522.5	785.78	767.84	737.74
T (K)	200	200	200	200
λ (MoKα) [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	triclínico	triclínico	triclínico	monoclínico
Grupo espacial	P -1	P -1	P -1	P 2 ₁
a (Å)	9.3892(9)	11.475(2)	12.20(2)	12.0629(6)
b (Å)	11.1727(9)	12.514(2)	13.18(2)	15.222(1)
c (Å)	14.4000(9)	16.677(3)	15.835(9)	12.1127(8)
α(°)	89.020(6)	72.42(1)	113.03(8)	90
β(°)	87.644(8)	75.63(1)	97.86(8)	116.406(5)
γ(°)	76.071(8)	66.62(1)	100.41(7)	90
V (Å ³)	1464.9(2)	2072.8(7)	2243(5)	1992.1(3)
Z	2	2	2	2
ρ calcd (g·cm ⁻³)	1.185	1.259	1.137	1.23
F(000)	564	836	820	788
Tamaño cristal mm ³	0.22 x 0.11 x 0.11	0.18 x 0.12 x 0.07	0.22 x 0.13 x 0.10	0.19 x 0.15 x 0.10
μ(mm ⁻¹)	0.564	0.424	0.414	0.435
Reflexiones totales	25607	39155	22675	37883
Reflexiones únicas	6523	7567	8198	9117
Reflexiones observadas [F>4σ(F)]	4531	4893	4479	6390
R1/wR2 [F>4σ(F)]	0.052 / 0.106	0.077 / 0.133	0.087/0.145	0.060 / 0.097
R1/ wR2 (todos los datos)	0.096 / 0.126	0.138 / 0.155	0.175/ 0.177	0.112 / 0.118
GOF	1.069	1.120	1.089	1.110
Mayor dif. pico/hoyo	0.385 / -0.352	0.432 / - 0.457	0.405/ -0.319	0.56 / -0.507

Tabla 4.7. Datos cristalográficos de los derivados **26** y **27**

Compuesto	26	27
Fórmula empírica	C ₃₉ H ₅₉ NOTi ₂	C ₄₀ H ₆₈ N ₂ OTi ₂
Mr	653.67	688.76
T (K)	200	200
λ (MoKα) [Å]	0.7013	0.71073
Sistema cristalino	monoclínico	triclinico
Grupo espacial	P 2 ₁ /n	P -1
a (Å)	15.478(3)	9.017(4)
b (Å)	15.369(3)	12.793(6)
c (Å)	15.729(2)	18.40(1)
α(°)	90	86.70(4)
β(°)	100.38(1)	76.00(5)
γ(°)	90	72.39(3)
V (Å ³)	3680(1)	1963(2)
Z	4	2
ρ calcd (g·cm ⁻³)	1.180	1.165
F(000)	1408.0	748.0
Tamaño cristal mm ³	0.37 × 0.22 × 0.15	0.15 × 0.11 × 0.04
μ (mm ⁻¹)	0.464	0.441
Reflexiones totales	62606	18359
Reflexiones únicas	8365	6891
Reflexiones observadas [F>4σ(F)]	5258	4309
R1/wR2 [F>4σ(F)]	0.072/0.141	0.081/0.155
R1/ wR2 (todos los datos)	0.136/0.177	0.143/0.184
GOF	1.270	1.081
Mayor dif. pico/hoyo	0.678/-0.716	0.654/-0.487

4.C. Productos de partida

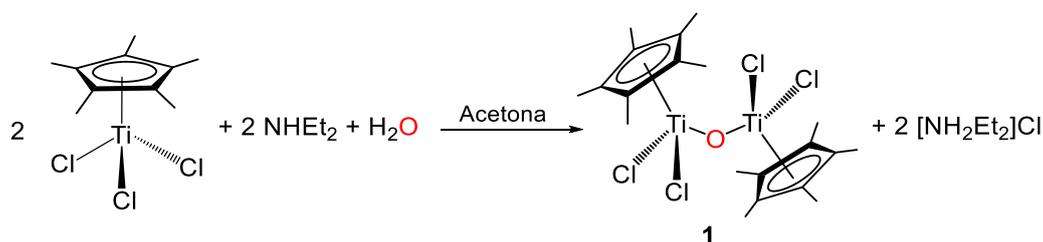
En la **tabla 4.8** se recogen los reactivos de partida utilizados y la firma comercial que los suministra, así como los productos de partida no disponibles comercialmente, junto con las referencias bibliográficas donde se detalla su preparación.

Tabla 4.8. Reactivos de partida usados y sus métodos de purificación

Reactivo	Firma/ Referencia	Observaciones
NH ₄ Et ₂	Aldrich	Líquido, 99.5%, ρ=0.707
D ₂ O	Eurisotop	Líquido, 99,96%
PhCH ₂ MgCl	Aldrich	2.0 M en THF
LiCH ₂ SiMe ₃	9	
LiCH ₂ CMe ₃	10	
LiCH ₂ CMe ₂ Ph	11	
Mg(C ₃ H ₅)Cl	Aldrich	2.0 M en THF
^t BuNC	Aldrich	Líquido, 98%, ρ=0.735
ⁱ PrNC	Aldrich	Líquido, 97%, ρ=0.733
XylNC	Aldrich	Sólido sublimado
Me ₃ SiCH ₂ NC	Aldrich	Líquido, 97%, ρ=0.803
Me ₃ SiCN	Aldrich	Líquido, 98%, ρ=0.783
^t BuCN	Aldrich	Líquido, 98%, ρ=0.750
ⁱ PrCN	Aldrich	Líquido, 97%, ρ=0.770

4.D. Descripción de las preparaciones

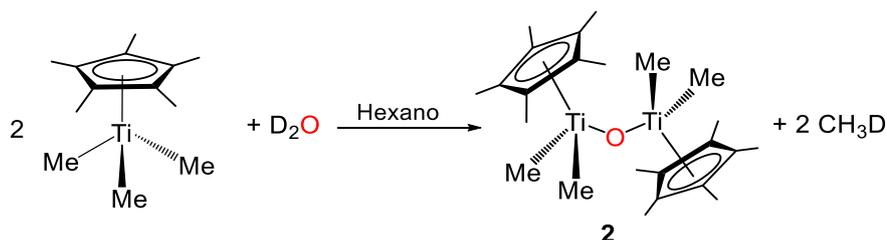
4.D.1. Síntesis del complejo 1



En un Schlenk de 500 mL, se disuelven 4g (13.82 mmol) de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_3]$ en 300 mL de acetona calidad de síntesis. Por otra parte, en un vial de 10 mL se prepara una disolución de 1.45 mL de NHEt_2 (14.02 mmol) y 125 μL de agua destilada (6.94 mmol) que se adiciona sobre la suspensión roja anterior, que inmediatamente cambia de color hasta volverse de color naranja brillante. La mezcla de reacción se mantiene en agitación durante toda la noche y al día siguiente se lleva a sequedad a presión reducida. A continuación, se extrae con 5 fracciones de 50 mL de tolueno y se filtra. La disolución se vuelve a llevar a sequedad, obteniéndose 2.97 g de un sólido naranja brillante caracterizado como el complejo **1** con un rendimiento del 82%.

Análisis elemental calculado (%) para $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Cl}_4\text{OTi}_2$ ($M = 524,02$): C, 45.84; H, 5.77; encontrado: C, 45.25; H, 5.73.

4.D.2. Síntesis del complejo 2

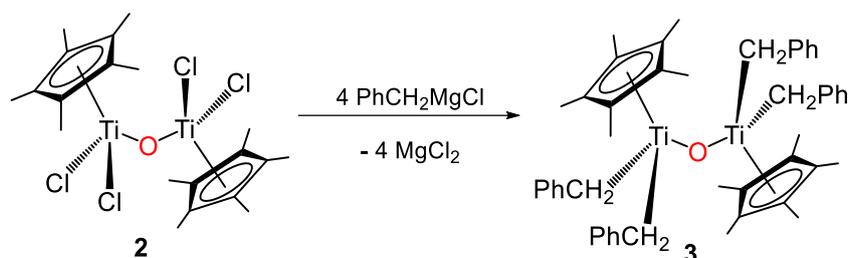


Sobre una disolución de 3 g (13.1 mmol) de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Me}_3]$ en 200 mL de hexano a 0°C , se agregan lentamente 119 μL de agua deuterada con una microjeringa. La mezcla de reacción se deja en agitación durante 3 horas y se observa como cambia el color de la disolución de verde pálido a amarillo. Esta disolución se lleva a sequedad a presión reducida en la línea de vacío-argón para obtener 2.91 g de un

sólido marrón amarillento caracterizado como el derivado **2** con buen rendimiento (97%).

Análisis elemental calculado (%) para $C_{24}H_{42}OTi_2$ ($M = 442.32$): C, 65.17; H, 9.57; encontrado: C, 65.30; H, 9.69.

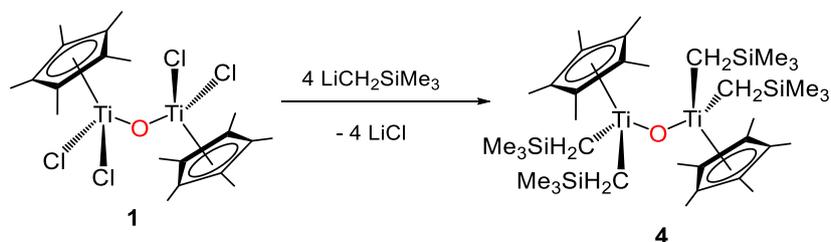
4.D.3. Síntesis del complejo **3**



Sobre una suspensión naranja de **1** (2.00 g, 3.82 mmol) en 120 mL de thf a 0°C, se adicionan lentamente 8.0 mL de una disolución 2.0 M de $PhCH_2MgCl$ (16 mmol) en thf. La mezcla de reacción pasa inmediatamente de color naranja brillante a color rojo oscuro. La agitación se mantiene durante toda la noche. A la mañana siguiente la disolución se lleva a sequedad y se extrae el producto con una mezcla aproximadamente 2:1 hexano/tolueno (200 mL) y se filtra. La disolución obtenida se concentra a presión reducida proporcionando distintas fracciones del compuesto **3** con un rendimiento global moderado (2.08 g, 73%) como un sólido microcristalino de color rojo.

Análisis elemental calculado (%) para $C_{48}H_{58}OTi_2$ ($M = 746.71$): C, 77.21; H, 7.83; encontrado: C, 77.00; H, 8.16.

4.D.4. Síntesis del complejo **4**

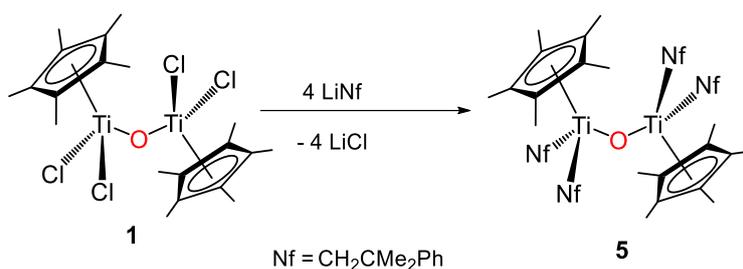


A una suspensión naranja de **1** (1.00 g, 1.91 mmol) en 40 mL de thf, en el interior de la caja seca, se le añade lentamente una disolución de $LiCH_2SiMe_3$ (0.72 g, 7.65 mmol) en 10 mL de thf. La mezcla de reacción se

deja en agitación durante 20 min y después se lleva a sequedad para extraerla con 50 mL de hexano. Tras filtrar y eliminar el disolvente a vacío, se obtiene un sólido microcristalino de color amarillo verdoso caracterizado como **4** (1.21 g, 87%).

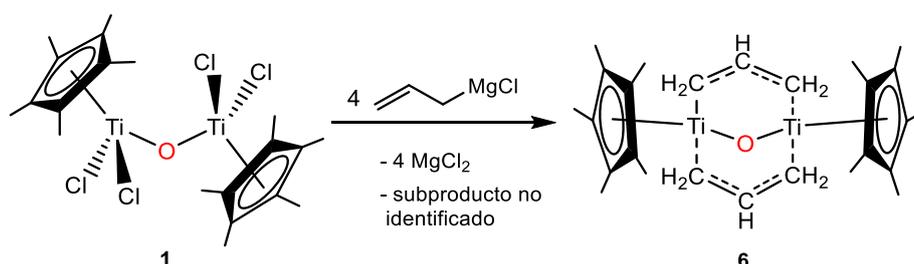
Análisis elemental calculado (%) para $C_{36}H_{74}OSi_4Ti_2$ ($M = 731.05$): C, 59.15; H, 10.20; encontrado: C, 59.23; H, 10.86

4.D.5. Síntesis del complejo 5



Sobre una disolución de **1** (0.20 g, 0.38 mmol) en 10 mL de tolueno se adiciona una disolución de $LiCH_2CMe_2Ph$ (0.214 g, 1.53 mmol) en 5 mL de tolueno. Una vez transcurridos 10 min, con agitación a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se lleva a sequedad a presión reducida. Después se extrae el producto con pentano (50 mL) y se concentra la mezcla de reacción hasta aproximadamente 5 mL para enfriarla a $-20^\circ C$. Después de 5 días se obtiene un sólido cristalino de color amarillo caracterizado como el compuesto **5** (0.022 g, 6%).

4.D.6. Síntesis del complejo 6

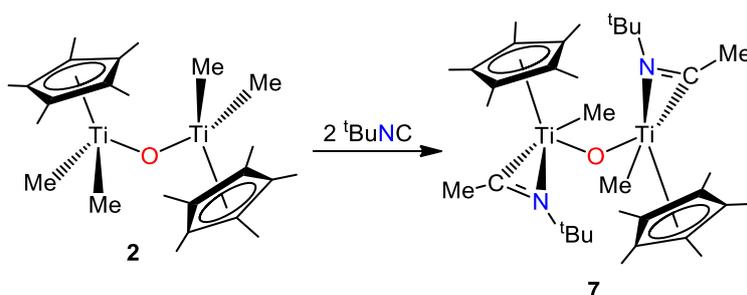


Se prepara una suspensión de **1** (1.00 g, 1.91 mmol) en unos 50 mL aproximadamente de thf, en una ampolla de llave Young dentro de la caja seca. Ya en la línea de vacío-argón, la ampolla se enfría a $-78^\circ C$ con un baño de hielo seco/acetona y se adicionan gota a gota 4 mL de una disolución 2 M (8 mmol) de cloruro de alilmagnesio disueltos en unos 10

mL de thf. La disolución, que en un principio era naranja, se vuelve roja, evoluciona a un color marrón verdoso y después azulado conforme alcanza la temperatura ambiente. A las 2 horas aproximadamente, cuando se ha estabilizado la temperatura, se introduce la disolución en la caja seca para ser tratada. Después se lleva a sequedad la disolución azul verdosa mediante presión reducida y, para eliminar la sal formada, se extrae el producto con hexano. Se concentra la disolución y se obtiene el producto **6** como un sólido microcristalino de color azul turquesa intenso que pesa 0.810 g (91%).

Análisis elemental calculado (%) para $C_{26}H_{40}OTi_2$ ($M = 464.33$): C, 67.25; H, 8.68; encontrado: C, 66.86; H, 8.03.

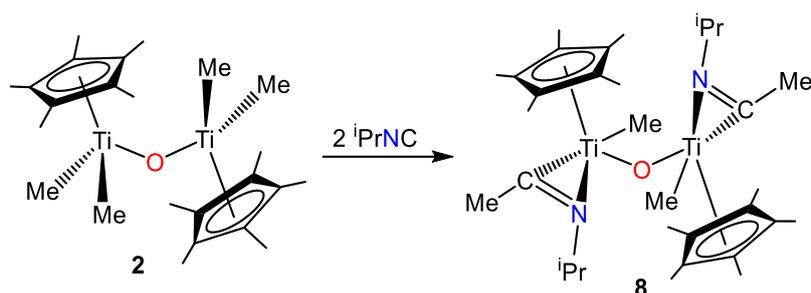
4.D.7. Síntesis del complejo **7**



Sobre una disolución de **2** (0.20 g, 0.45 mmol) en 10 mL de hexano se añaden 106 μL (0.078 g, 0.92 mmol) de $^t\text{BuNC}$. La disolución se enfría inmediatamente a -35°C en la nevera de la caja seca, obteniéndose a los 6 días un sólido cristalino de color amarillo, que se separa de la disolución por decantación y se seca a vacío, aislándose 0.255 g (93%) del complejo **7**.

Análisis elemental calculado (%) para $C_{34}H_{60}N_2OTi_2$ ($M = 608.58$): C, 67.10; H, 9.94; N, 4.60; encontrado: C, 67.05; H, 9.00; N, 4.80.

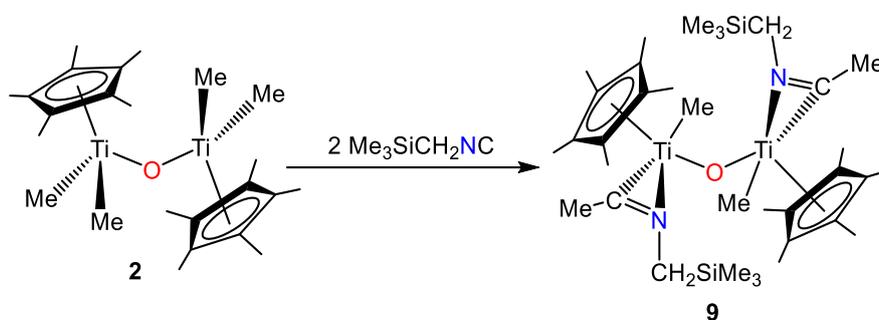
4.D.8. Síntesis del complejo 8



En un Schlenk de 25 mL se mezclan 0.20 g (0.45 mmol) de **2** y 89 μL (0.065 g, 0.91 mmol) de $i\text{PrNC}$ en 10 mL de hexano. La disolución pasa inmediatamente de color verde amarillento a naranja y, tras enfriar a -35°C en el interior de la nevera de la caja seca durante 10 días, se obtiene un producto cristalino de color naranja, el cual se aísla de la disolución por decantación y, finalmente, se seca a vacío para obtener 0.175 g (67%) del derivado **8**.

Análisis elemental calculado (%) para $\text{C}_{32}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{OTi}_2$ ($M = 580.53$): C, 66.21; H, 9.72; N, 4.83; encontrado: C, 65.97; H, 9.07; N, 4.97.

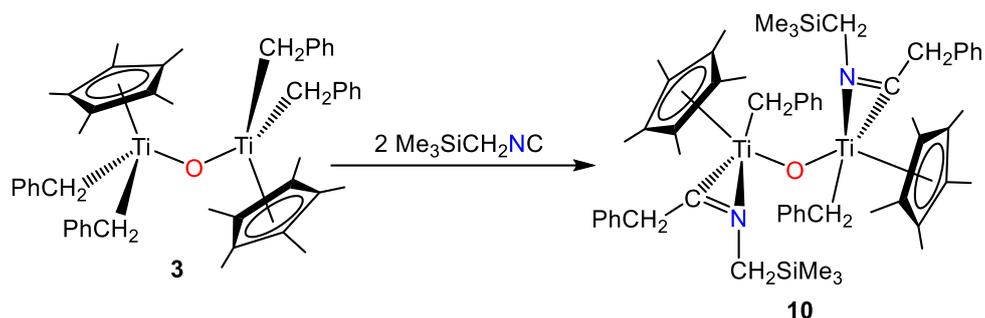
4.D.9. Síntesis del complejo 9



A una disolución del derivado **2** (0.20 g, 0.45 mmol) en 10 mL de hexano se le adicionan 127 μL (0.102 g, 0.90 mmol) de $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{NC}$. A continuación, tras dejarla unos minutos en agitación, la disolución se enfría a -35°C en la nevera de la caja seca, obteniéndose a los 3 días un producto cristalino de color amarillo. Por último, se decanta la disolución y se seca el sólido cristalino dando lugar a 0.265 g (88%) del complejo **9**.

Análisis elemental calculado (%) para $\text{C}_{34}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{OSi}_2\text{Ti}_2$ ($M = 668.79$): C, 61.06; H, 9.65; N, 4.19; encontrado: C, 61.03; H, 8.92; N, 4.58.

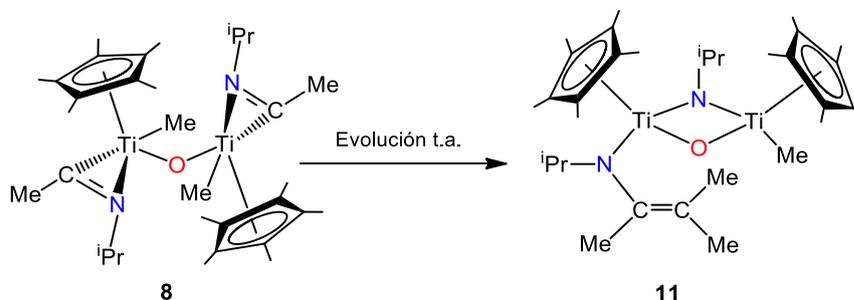
4.D.10. Síntesis del complejo **10**



Sobre una disolución de **3** (0.10 g, 0.13 mmol) en 20 mL de tolueno, se adicionan 39 μL (0.031 g, 0.27 mmol) de $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{NC}$. La mezcla de reacción se mantiene con agitación durante 90 min para después llevarla a sequedad a presión reducida, obteniendo 0.118 g del bruto de reacción. Después, este se redisuelve en hexano y se filtra para cristalizarlo a -35°C , dando lugar a 0.085g (65%) del complejo **10** en forma cristalina.

Análisis elemental calculado (%) para $\text{C}_{58}\text{H}_{80}\text{N}_2\text{OSi}_2\text{Ti}_2$ ($M = 973.17$): C, 71.58; H, 8.29; N, 2.88; encontrado: C, 71.03; H, 8.70; N, 3.61.

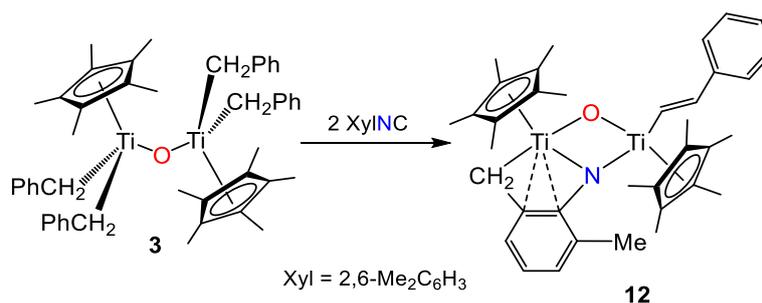
4.D.11. Síntesis del complejo **11**



Con los mismos reactivos y estequiometría utilizados para la preparación del complejo **8**, la mezcla de reacción se mantiene a temperatura ambiente sin agitación; observándose como a los tres días la disolución se vuelve de color rojo. Tras filtrar la disolución, el disolvente se elimina bajo presión reducida, dando lugar a un sólido de color rojo oscuro caracterizado como **11** (0.237 g, 91%).

Análisis elemental calculado (%) para $\text{C}_{32}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{OTi}_2$ ($M = 580.53$): C = 66.21; H = 9.72; N = 4.83; encontrado: C = 66.15; H = 9.11; N = 5.29.

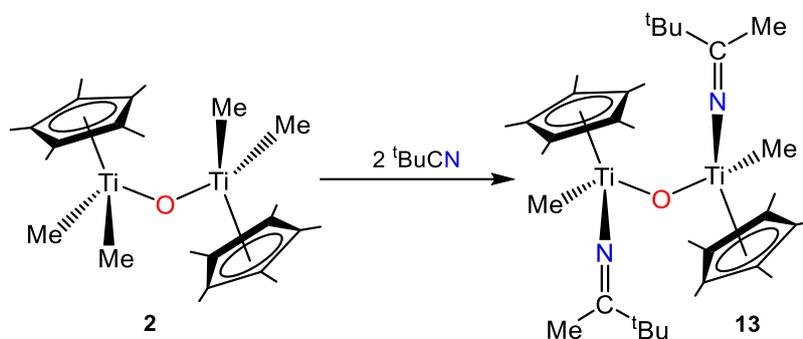
4.D.12. Síntesis del complejo 12



En una ampolla con llave Young se prepara una disolución de 0.10 g (0.13 mmol) del derivado **3** en 10 mL de tolueno y se le añaden 0.036 g (0.27 mmol) de XylINC. Esta mezcla de reacción se calienta a 65°C durante 4 días. Finalmente, la disolución se filtra y se lleva a sequedad a presión reducida, obteniendo 0.040 g (51%) de un sólido de color rojo oscuro caracterizado como **12**.

Análisis elemental calculado (%) para C₃₆H₄₅NOTi₂ (M = 603.48): C, 71.65; H, 7.52; N, 2.32; encontrado: C, 71.97; H, 7.07; N, 2.74.

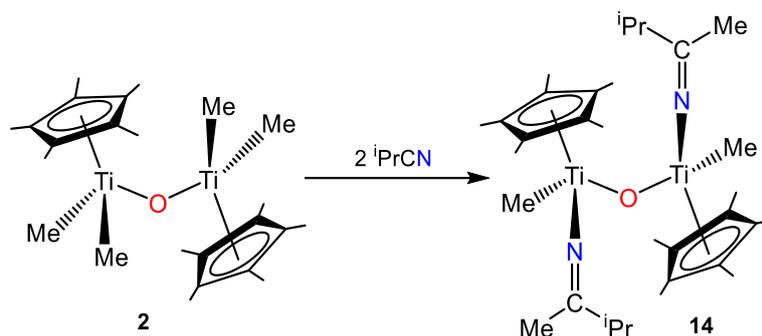
4.D.13. Síntesis del complejo 13



En una ampolla de 50 mL con llave Young se prepara una disolución del derivado **2** (0.20 g, 0.45 mmol) y 104 µL (0.078 g, 0.92 mmol) de ^tBuCN en 20 mL de tolueno. La mezcla de reacción se calienta a 90°C durante 4 días. Pasado este tiempo, la disolución naranja se filtra, se concentra a la mitad del volumen y se enfría a -35°C en el interior de la caja seca. Tras un proceso de cristalización lento, se obtienen 0.211 g (77%) de un sólido cristalino color naranja caracterizado como el derivado **13**.

Análisis elemental calculado (%) para C₃₄H₆₀N₂OTi₂ (M = 608.58): C, 67.10; H, 9.94; N, 4.60; encontrado: C, 67.78; H, 9.33; N, 4.54.

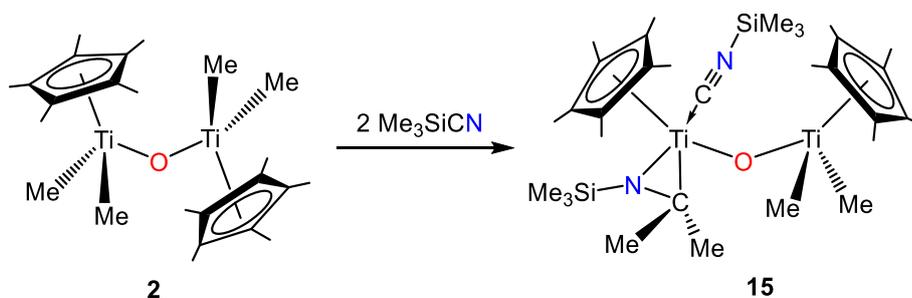
4.D.14. Síntesis del complejo 14



Al igual que en la síntesis de la especie **13**, en una ampolla con llave Young de 50 mL se prepara una disolución del derivado **2** (0.30 g, 0.68 mmol) y 126 μL (0.097 g, 1.36 mmol) de $i\text{PrCN}$ en 20 mL de tolueno. La mezcla de reacción se calienta a 90°C durante 4 días. Transcurrido este tiempo, la disolución naranja se concentra a la mitad y se enfría a -35°C en el interior de la caja seca para obtener 0.249 g (63%) de un sólido color naranja caracterizado como el compuesto **14**.

Análisis elemental calculado (%) para $\text{C}_{32}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}\text{Ti}_2$ ($M = 580.53$): C, 66.21; H, 9.72; N, 4.83; encontrado: C, 66.97; H, 8.50 N, 4.74.

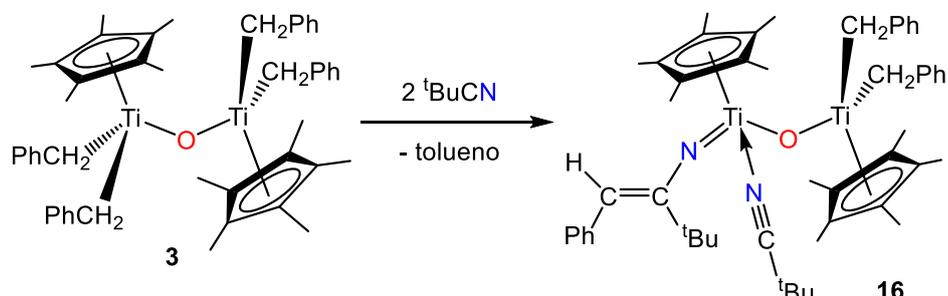
4.D.15. Síntesis del complejo 15



A una disolución del complejo **2** (0.20 g, 0.45 mmol) en 10 mL de hexano se le adicionan 117 μL (0.092 g, 0.91 mmol) de Me_3SiCN . La mezcla de reacción de color verde oscuro se deja en agitación durante toda la noche. A la mañana siguiente la disolución se filtra y se concentra hasta 5 mL aproximadamente. A continuación, se introduce en el interior de la nevera de la caja seca, donde se enfría a -35°C , precipitando un sólido cristalino de color verde oscuro, que se separa por decantación y se seca a presión reducida para dar 0.226 g (78%) del producto **15**.

Análisis elemental calculado (%) para $C_{32}H_{60}N_2OSi_2Ti_2$ ($M = 640.73$): C, 59.98; H, 9.44; N, 4.37; encontrado: C, 60.34; H, 8.83; N, 4.98.

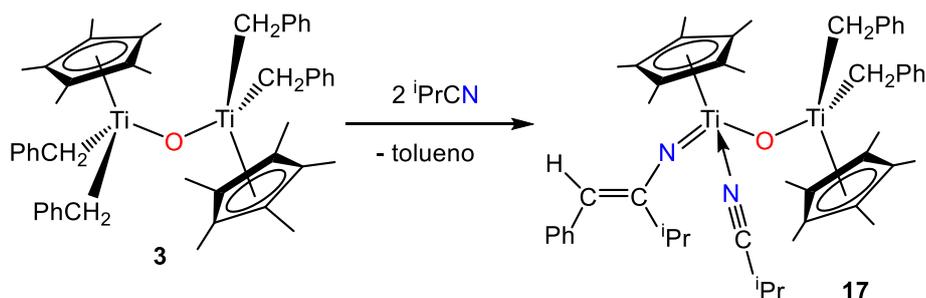
4.D.16. Síntesis del complejo 16



En una ampolla con llave Young, se prepara una disolución de 0.10 g (0.13 mmol) del derivado **3** en unos 20 mL de tolueno y se le añaden 31 μL (0.023 g, 0.27 mmol) de $tBuCN$. La mezcla de reacción se calienta a $65^\circ C$ durante 3 días. A continuación, la disolución se filtra y se lleva a sequedad a presión reducida, obteniéndose 0.083 g (78%) de un sólido rojo oscuro caracterizado como **16**.

Análisis elemental calculado (%) para $C_{51}H_{68}N_2OTi_2$ ($M = 820.83$): C, 74.63; H, 8.35; N, 3.41; encontrado: C, 74.17; H, 7.95; N, 3.67.

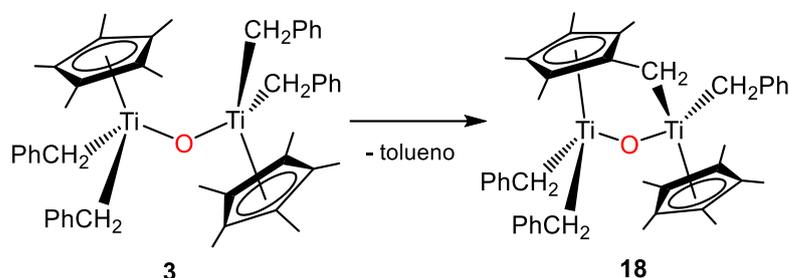
4.D.17. Síntesis del complejo 17



Al igual que para el complejo **16**, en una ampolla con llave Young, se prepara una disolución de 0.10 g (0.13 mmol) del derivado **3** en unos 10 mL de hexano y se le añaden 26 μL (0.020 g, 0.28 mmol) de $iPrCN$. La mezcla de reacción de color rojo se calienta a $65^\circ C$ durante 4 días. A continuación, la disolución se filtra y se lleva a sequedad a presión reducida, obteniéndose 0.010 g (10%) del complejo **17**.

Análisis elemental calculado (%) para $C_{49}H_{64}N_2OTi_2$ ($M = 792.78$): C, 74.24; H, 8.14; N, 3.53; encontrado: C, 73.97; H, 8.26; N, 3.81.

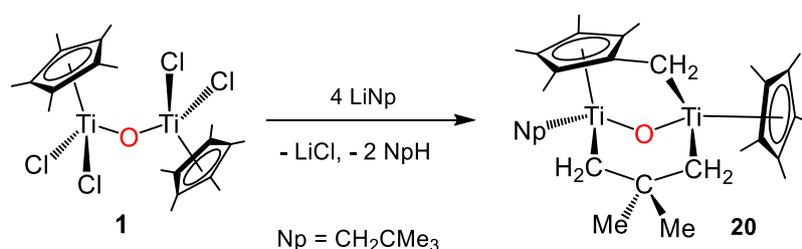
4.D.18. Síntesis del complejo 18



En una ampolla de 100 mL con llave Young se prepara una disolución de **3** (1.00 g, 1.34 mmol) en unos 30 mL de tolueno. La disolución se calienta a 70°C y se mantiene en agitación durante 5 días. Después del tratamiento térmico, la disolución se lleva a sequedad a vacío y se lava con 20 mL de pentano, obteniéndose un sólido de color marrón rojizo con buenos rendimientos (0.657 g, 74%) caracterizado como **18**.

Análisis elemental calculado (%) para $C_{41}H_{50}OTi_2$ ($M = 654.57$): C, 75.23; H, 7.70; encontrado: C, 75.29; H, 8.00.

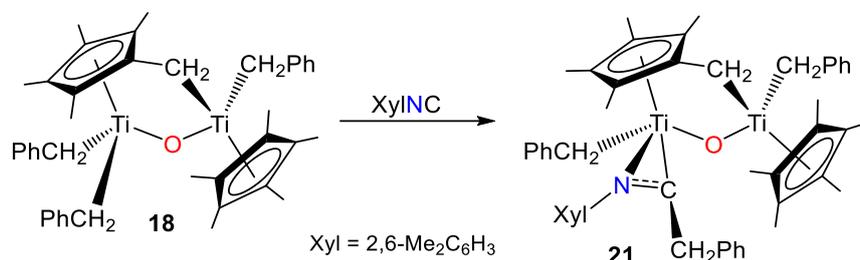
4.D.19. Síntesis del complejo 20



En un Schlenk de 100 mL se prepara una suspensión de **1** (1.00 g, 1.91 mmol) en unos 50 mL de tolueno, y se añaden 0.60 g de $\text{LiCH}_2\text{CMe}_3$ (7.68 mmol) en pequeñas porciones. La mezcla de reacción se calienta a 65°C durante 24 horas para dar lugar a una disolución de color rojizo que se lleva a sequedad. El sólido se extrae con 50 mL de pentano, obteniéndose una disolución marrón rojiza, que posteriormente se lleva a sequedad a presión reducida para dar una espuma cristalina de color marrón brillante con un rendimiento del 87% (0.87 g) caracterizada como el complejo **20**.

Análisis elemental calculado (%) para $C_{30}H_{50}OTi_2$ ($M = 522.45$): C, 68.97; H, 9.65; encontrado: C, 69.17; H, 9.74.

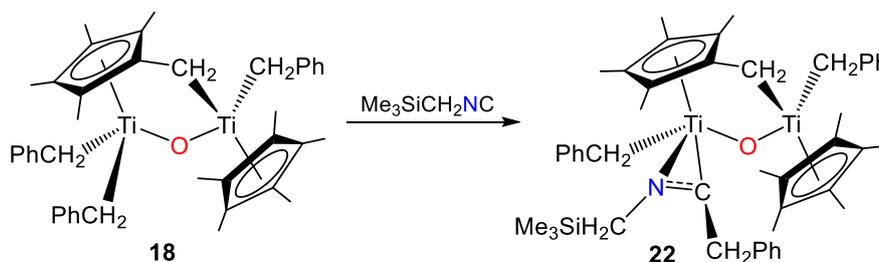
4.D.20. Síntesis del complejo **21**



Sobre una disolución de **18** (0.20 g, 0.31 mmol) en 10 mL de tolueno, se añade otra de XylINC (0.040 g, 0.31 mmol) en 10 mL de tolueno. La mezcla de reacción se agita fuertemente durante unos minutos, se filtra, se concentra hasta ≈ 5 mL y se enfría a $-20^\circ C$ en el interior de la nevera de la caja seca. De esta forma se obtienen cristales de color rojo del derivado **21** con un rendimiento del 57% (0.139 g).

Análisis elemental calculado (%) para $C_{50}H_{59}NOTi_2$ ($M = 785.74$): C, 76.43; H, 7.57; N, 1.78; encontrado: C, 76.32; H, 7.59; N, 1.74.

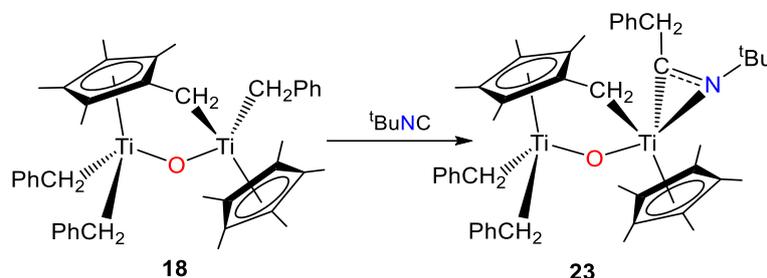
4.D.21. Síntesis del complejo **22**



Utilizando el mismo procedimiento que para **21**, a una dispersión de **18** (0.20, 0.31 mmol) en 20 mL de hexano, se le agregan 45 μL de Me_3SiCH_2NC (0.036 g, 0.31 mmol). La mezcla de reacción se agita fuertemente durante unos minutos, se filtra, se concentra hasta los 5 mL aproximadamente y se enfría a $-20^\circ C$ en el interior de la nevera de la caja seca. Tras varios días se obtienen cristales de color rojo del complejo **22** con un rendimiento del 52% (0.124 g).

Análisis elemental calculado (%) para $C_{46}H_{61}NOSiTi_2$ ($M = 767.80$): C, 71.96; H, 8.01; N, 1.82; encontrado: C, 71.92; H, 7.90; N, 1.95.

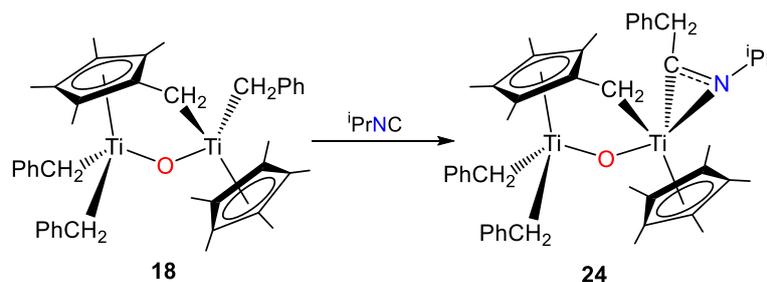
4.D.22. Síntesis del complejo 23



Al igual que para **21** y **22**, se agregan 35 μL de $tBuNC$ (0.026 g, 0.31 mmol) sobre una dispersión de **18** (0.20, 0.31 mmol) en 20 mL de hexano. La mezcla de reacción se agita fuertemente durante unos minutos, se filtra, se concentra hasta 5 mL aproximadamente y se enfría a -20°C en el interior de la nevera de la caja seca. Al cabo de unos días se obtienen cristales de color naranja con un rendimiento del 40% (0.092 g) caracterizados como el complejo **23**.

Análisis elemental calculado (%) para $C_{46}H_{59}NOTi_2$ ($M = 737.70$): C, 74.89; H, 8.06; N, 1.90; encontrado: C, 74.89; H, 8.19; N, 3.20.

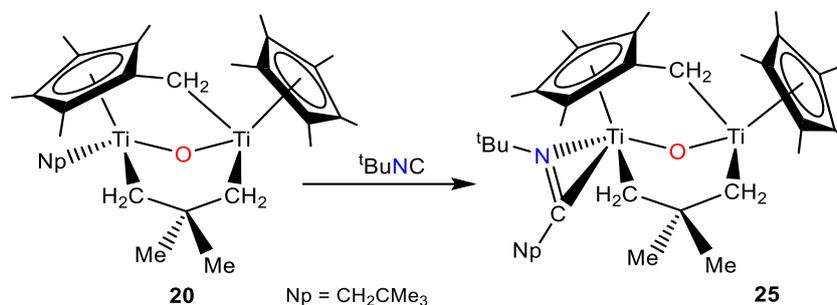
4.D.23. Síntesis del complejo 24



Sobre una suspensión de **18** (0.20, 0.31 mmol) en 20 mL de hexano, se agregan 30 μL de $iPrNC$ (0.022 g, 0.31 mmol). La mezcla de reacción se agita fuertemente durante unos minutos, se filtra, se concentra hasta los 5 mL aproximadamente y se enfría a -20°C en el interior de la nevera de la caja seca, obteniéndose cristales de color naranja del derivado **24** con un rendimiento del 35% (0.079 g) tras varios días de cristalización.

Análisis elemental calculado (%) para $C_{45}H_{57}NOTi_2$ ($M = 723.67$): C, 74.69; H, 7.94; N, 1.94; encontrado: C, 75.02; H, 7.79; N, 1.11.

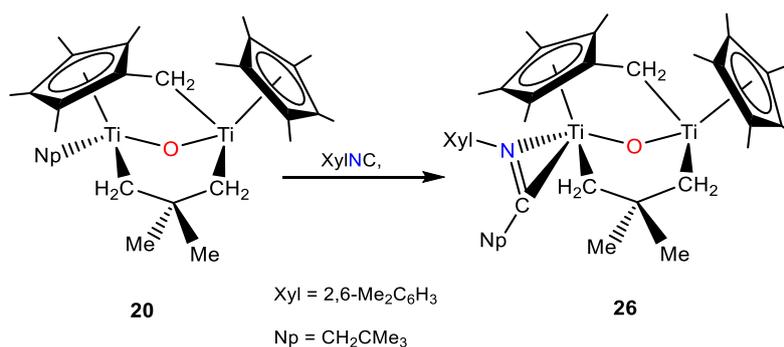
4.D.24. Síntesis del complejo 25



Sobre una disolución del compuesto **20** (0.20 g, 0.38 mmol) en 20 mL de hexano se adicionan con una microjeringa 45 μ L (0.033 g, 0.39 mmol) de $tBuNC$. Una vez transcurridos treinta minutos a temperatura ambiente con agitación, la mezcla de reacción se filtra y la disolución roja se concentra hasta aproximadamente 5 mL para enfriarla a $-20^\circ C$. De este proceso se aísla un sólido microcristalino de color rojo (0.196 g, 85%) caracterizado como el derivado **25**.

Análisis elemental calculado (%) para $C_{35}H_{59}NOTi_2$ ($M = 605.58$): C, 69.42; H, 9.82; N, 2.31; encontrado: C, 69.34; H, 10.91; N, 2.39.

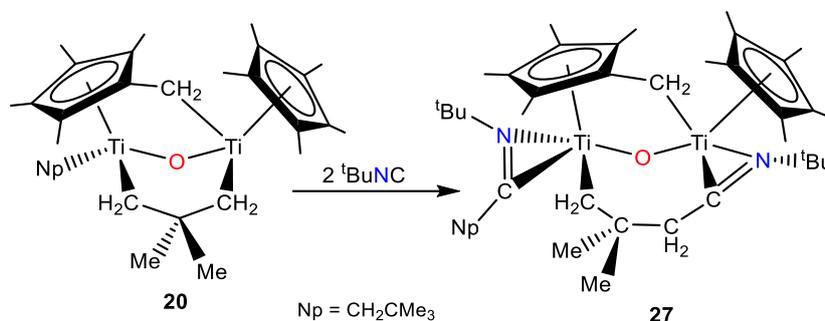
4.D.25. Síntesis del complejo 26



A una disolución del complejo **20** (0.20 g, 0.38 mmol) en 20 mL de hexano se adiciona XylNC (0.05 g, 0.38 mmol). Tras treinta minutos a temperatura ambiente con agitación, la mezcla de reacción se filtra y la disolución roja oscura se concentra hasta aproximadamente 5 mL y se enfría a $-20^\circ C$. De este modo, se aíslan 0.237 g (95%) de sólido microcristalino de color rojo oscuro que se corresponde con la especie **26**.

Análisis elemental calculado (%) para $C_{39}H_{59}NOTi_2$ ($M = 653.62$): C, 71.66; H, 9.10; N, 2.14; encontrado: C, 71.40; H, 8.96; N, 2.17.

4.D.26. Síntesis del complejo **27**



En un tubo de RMN con llave Young de 5 mL que contiene **20** (0.02 g, 0.03 mmol) en 0.5 mL de benceno- d_6 , se añade lentamente $tBuNC$ (8 μL , 0.006 g, 0.07 mmol). La mezcla de reacción se mantiene a temperatura ambiente durante una noche. La disolución se estudia mediante espectroscopía de RMN y los cristales obtenidos después de mantener la disolución varios días a temperatura ambiente se caracterizaron mediante difracción de rayos-X de monocristal.

Bibliografía

- [1] R. J. Errington, *Advanced Practical Inorganic and Metalorganic Chemistry*, Chapman & Hall, London, UK, **1997**.
- [2] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 5^a ed., Elsevier Science, Burlington, **2003**.
- [3] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512-7515.
- [4] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652. b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B.* **1988**, *37*, 785-789.
- [5] W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284-298.
- [6] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Peterson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Haa, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2013**.
- [7] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 837-838.
- [8] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2008**, *A64*, 112-122.
- [9] C. Tessier-Young, O. T. Jr. Beachley, *Inorganic Synthesis* **1986**, *24*, 95-97.
- [10] R. R. Schrock, J. D. Fellmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3559-3370.
- [11] A. Cano, T. Cuenca, M. Galakhov, G. M. Rodríguez, P. Royo, C. J. Cardin, M. A. Convery, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, 17-25.

Conclusiones

El análisis del trabajo de investigación presentado en esta Memoria permite establecer las siguientes conclusiones:

- El objetivo de diseñar un protocolo sintético adecuado para utilizar los complejos **1**, **2** y **3** como productos de partida se ha alcanzado con éxito, logrando obtener estos compuestos mediante procesos escalables.
- Se ha ampliado el número de derivados alquilo por tratamiento del cloroderivado **1** con los correspondientes agentes alquilantes. Cabría destacar la reacción con alilMgCl que conduce a la síntesis del derivado dinuclear diamagnético **6**, en el que dos ligandos alilo actúan como puente entre los átomos de titanio que han experimentado un proceso de reducción.
- La reacción de **2** con dos equivalentes de isocianuro permite sintetizar los complejos **7**, **8** y **9**, en los que cada centro metálico se encuentra unido a un grupo η^2 -iminoacilo. La evolución del derivado inestable **8** a temperatura ambiente conduce a la obtención del complejo imido-alquenilamido **11**.
- El tratamiento análogo con el compuesto **3** permitió sintetizar y caracterizar únicamente el derivado η^2 -iminoacilo **10** por reacción con $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{NC}$. Sin embargo, el tratamiento con $2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC}$ da lugar al compuesto **12**, como resultado de diferentes activaciones de enlace.
- La reacción de **2** con los nitrilos $^t\text{BuNC}$ y $^i\text{PrCN}$ permite obtener los correspondientes derivados cetimida **13** y **14**. Sin embargo, el tratamiento con Me_3SiCN conduce al complejo azatitanaciclopropano **15**, tras producirse una isomerización nitrilo-isocianuro del reactivo.
- La reacción de **3** con nitrilos transcurre sorprendentemente con eliminación de una molécula de tolueno y formación de un

fragmento estirilimido, junto con la coordinación de una segunda molécula de cianuro.

- El tratamiento térmico de la especie **3**, a temperaturas suaves, genera el derivado “tuck-over” **18** mediante la activación de un grupo metilo de uno de los anillos pentametilciclopentadienilo.
- Curiosamente, el tratamiento del cloroderivado **1** con cuatro equivalentes de $\text{Li}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)$, tras sufrir diferentes procesos de activación C-H, da lugar a la activación de un anillo $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ y obtención del derivado metalacilo “tuck-over” **20**.
- El estudio del mecanismo de formación de los derivados “tuck-over” **18** y **20**, realizado utilizando cálculos tipo DFT, revela el papel clave de especies intermedias tipo alquilideno en las sucesivas activaciones, lo que ha supuesto una contribución importante en el estudio del comportamiento de especies dinucleares de titanio.
- Los procesos de inserción de isocianuros llevados a cabo con **18** y **20** transcurren en todos los casos sobre los enlaces Ti-C de los ligandos alquilo, no habiéndose detectado en ningún caso actividad en el enlace $\text{Ti-CH}_2\text{C}_5\text{Me}_4$. Estos resultados experimentales han quedado avalados por los correspondientes estudios teóricos basados en cálculos tipo DFT.

Dinuclear titanium complexes in insertion reactions and carbon-hydrogen bonds activation processes

Summary

Chapter 1.- Introduction.

Chapter 2.-

Part I: Synthesis and characterization of the alkyl derivatives $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{R}_2\}_2(\mu\text{-O})]$.

Part 2: Reactivity of complexes $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{R}_2\}_2(\mu\text{-O})]$.

Chapter 3.- “Tuck-over” titanium dimetallic derivatives.

Chapter 4.- Experimental section.

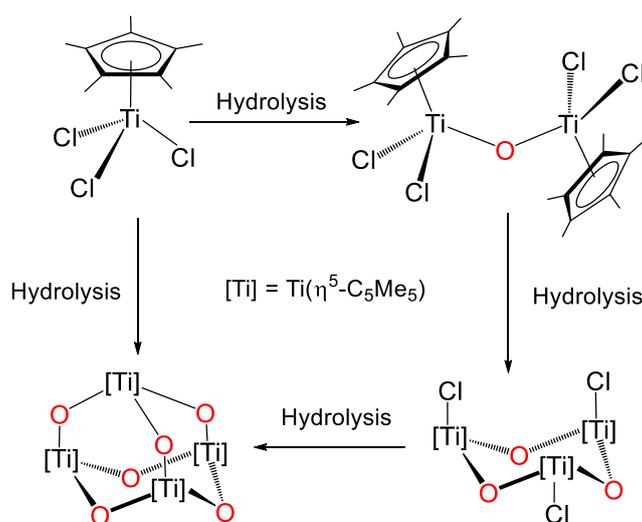
Conclusions

References

Chapter 1. Introduction

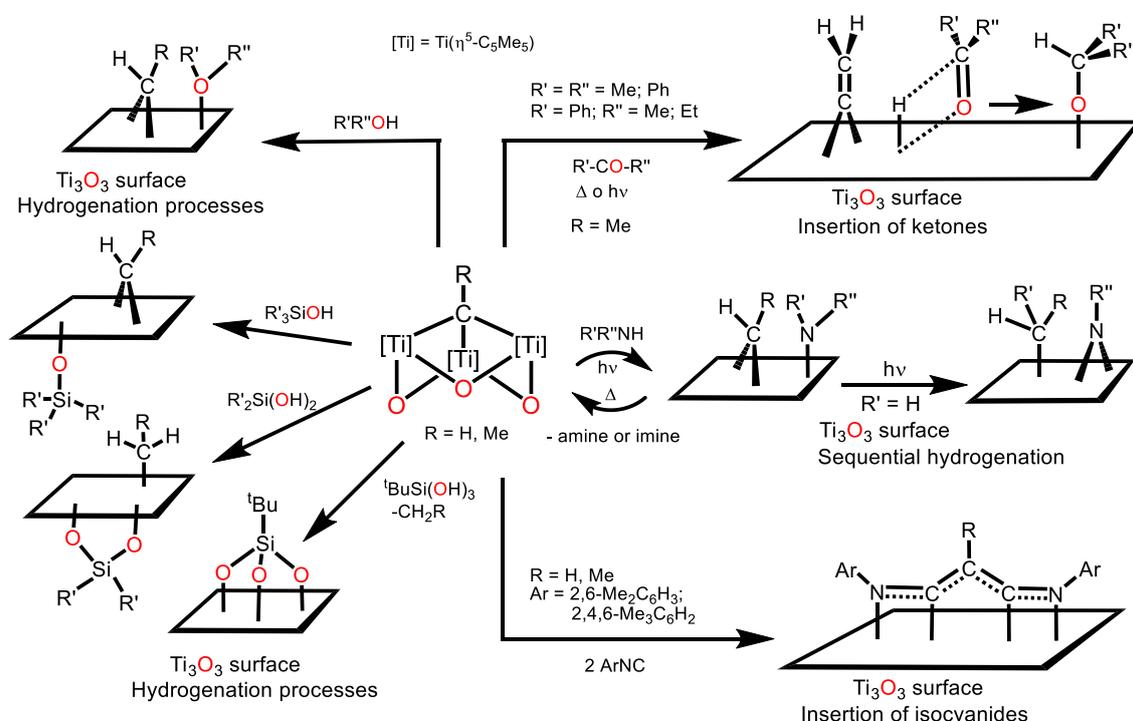
Metal oxides are materials of technological importance in many different applications. For example, metal oxides are key components of catalytic converters used in the chemical industry in many hydrocarbon conversion processes. They are also used in the manufacture of electrodes, magnetic materials, conductors, superconductor and ceramic coatings. However, the use of metal oxides as heterogeneous catalysts is perhaps the most important application, both from the technological and economical points of view. Therefore, the theoretical/practical study of the processes that occur on the surface of these systems is one of the great challenges of Chemistry today.^[1]

An approach to heterogeneous catalysis is the use of the compounds called organometallic oxides. They are constituted by an inorganic M_xO_y core surrounded by organic fragments.^[2] The latter provide solubility to these compounds and let to study their reactivity, sometimes isolating intermediate species. It is important to note that these organometallic oxides can act as catalysts and be considered as surface models of metallic oxides. In this context, our research group developed some time ago the synthesis of oxotitanium derivatives by hydrolysis of $[Ti(\eta^5-C_5Me_5)Cl_3]$ (see **scheme 1**).



Scheme 1. Synthesis of titanium oxo derivatives.

Substitution of chlorides by alkyl groups lead us to obtain a great variety of $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{R}(\mu\text{-O})\}_3]$ compounds.^[3] Thermal treatment of these alkyl species allowed us to report in the 90's the synthesis of the first μ_3 -alkylidyne oxotitanium complexes $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-O})\}_3(\mu_3\text{-CR})]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$), which constitute a molecular approach to hydrocarbon-metal (oxo) surface interactions.^[3,4] These complexes show a surprising and unprecedented chemical reactivity in which substrates as metal carbonyl hydrides, carbon monoxide, isocyanides, ketones, amines, imines, alcohols, silanols and ammonia are incorporated on the Ti_3O_3 core, by transformation of the alkylidyne units (see **scheme 2**).⁵



Scheme 2. Reactivity of $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-O})\}_3(\mu_3\text{-CR})]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$).

On the other hand, the chemistry of the dinuclear species $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2\}_2(\mu\text{-O})]$ had been also explored. Unfortunately, the synthesis of this compound and that of some of its derivatives did not let to use them as ideal starting materials. Therefore, their reactivity was hardly explored, and the research was not continued.

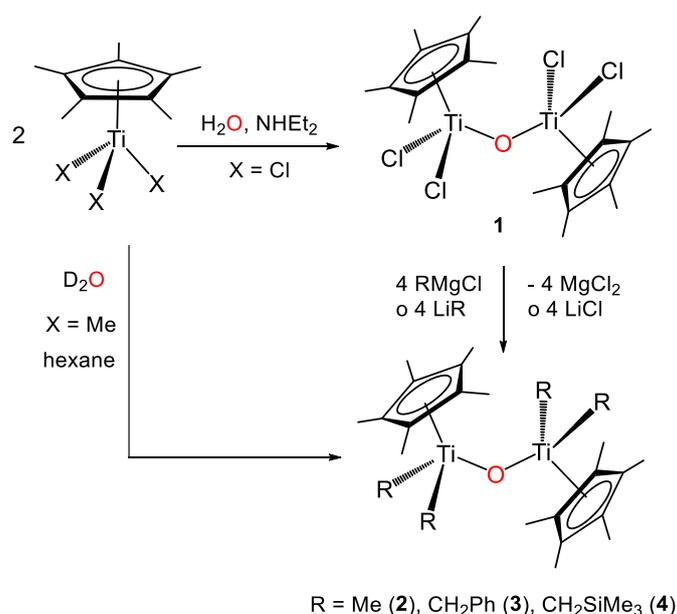
Two decades later, technological advances let us to perform those syntheses in better conditions and use these compounds as the base of our research project with the following goals:

- To research on new synthetic protocols to obtain $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2\}_2(\mu\text{-O})]$ (**1**) and its alkyl derivatives with high yield and purity to use them as starting materials.
- To gain insight on the thermal behaviour of the dinuclear oxoalkyl derivatives and explore their reactivity towards unsaturated organic molecules such as isocyanides ($\text{RN}\equiv\text{C}$) and nitriles ($\text{RC}\equiv\text{N}$).

Chapter 2.

Part I: Synthesis and characterization of the alkyl derivatives $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{R}_2\}_2(\mu\text{-O})]$.

Controlled and improved hydrolysis reaction of $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Me}_3]$ let us to obtain $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Me}_2\}_2(\mu\text{-O})]$ (**2**), while treatment of $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2\}_2(\mu\text{-O})]$ (**1**) with PhCH_2MgCl and $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ led to the synthesis of $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{Ph})_2\}_2(\mu\text{-O})]$ (**3**) and $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\}_2(\mu\text{-O})]$ (**4**) (See **scheme 3**).



Scheme 3. Synthesis of complexes **2-4**.

The new synthetic protocols allowed us to use these compounds as good starting materials as both, yields and purity, were enhanced with respect to published procedures.

In view of these results we decided to extend this study to the synthesis of new alkyl species, by treatment with several LiR (R = Ph, Np, neophyl) and RMgCl (R = allyl, ethyl) reagents. However, only complexes $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})_2\}_2(\mu\text{-O})]$ (**5**) and $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\}_2(\mu\text{-}\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2(\mu\text{-O})]$ (**6**) could be isolated and properly characterized.

Compounds **3-6** were spectroscopically characterized and, in the case of complexes **3** and **6** their molecular structures were elucidated by single crystal X-ray diffraction. Complex **6** consists of a dinuclear species comprising two $\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ units bridged by one oxygen atom and two allyl ligands, where the geometry around both titanium atoms corresponds to the common three-legged piano stool arrangement (see **figure 1**). The μ -allyl ligands and the oxo bridge optimize the available space and shortens significantly the distance $\text{Ti1}\cdots\text{Ti2}$ (2.905(1) Å), in agreement with the existence of a metal-metal interaction and the diamagnetic behaviour of **6** in solution.

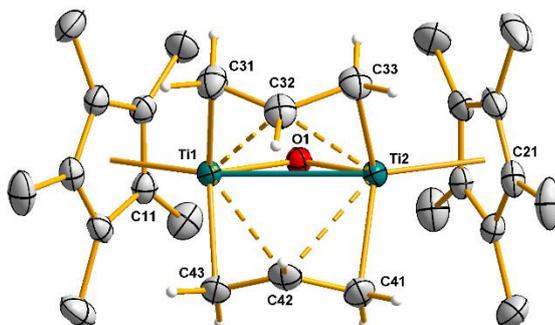


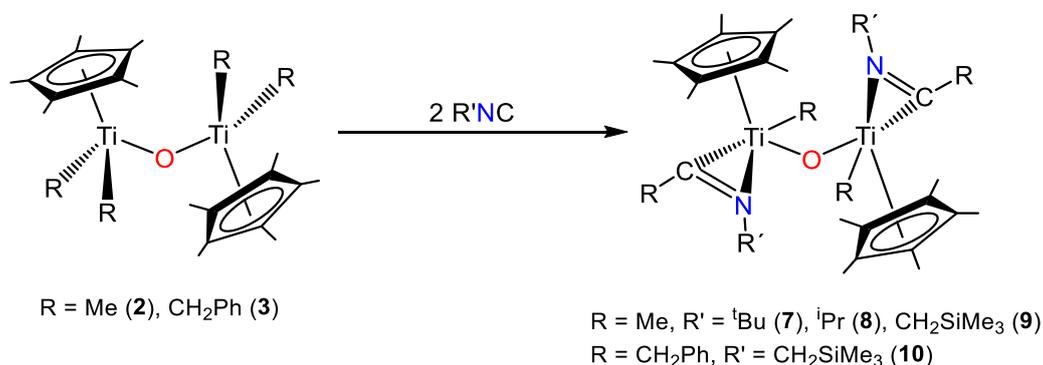
Figure 1. Molecular structure of complex **6**.

Chapter 2.

Part II: Reactivity of complexes $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{R}_2\}_2(\mu\text{-O})]$.

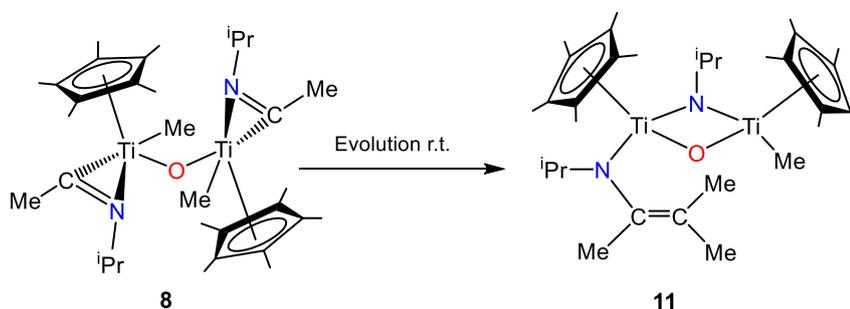
The reactivity of complexes $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{R}_2\}_2(\mu\text{-O})]$ (R = Me **2**, CH_2Ph **3**) was initially explored by treatment with two equivalents of $\text{RN}\equiv\text{C}$ (R =

^tBu, ⁱPr, CH₂SiMe₃) in hexane at room temperature, affording the new compounds **7-10** (see **scheme 4**).



Scheme 4. Synthesis of complexes **7-10**.

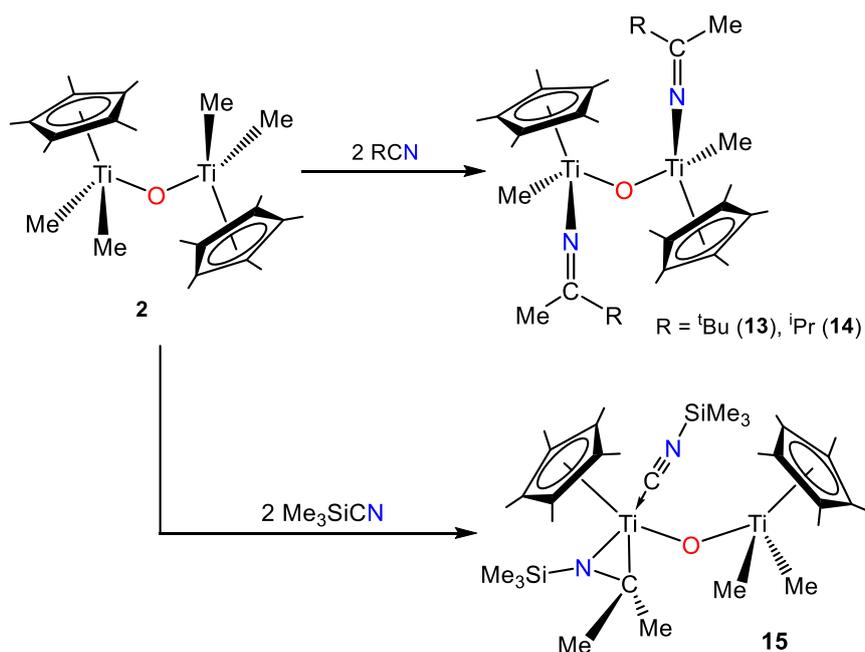
Complexes **7**, **9**, and **10** show thermal instability in solution (degradation is observed after a few minutes at room temperature), leading to an intractable mixture of products, and therefore, they must be stored in a solid state at low temperatures (< -20 °C). However, compound **8** cleanly evolves to give the new species **11** (see **scheme 5**).



Scheme 5. Evolution of **8**.

An analogous treatment of **3** and XylNC (Xyl = 2,6-Me₂C₆H₃) in hexane afforded the complex $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{HC}=\text{C}(\text{H})(\text{Ph}))\}(\mu\text{-O})\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\kappa^2\text{-N,C-N}(\text{Me})(\text{C}_6\text{H}_3)\text{CH}_2)\}]$ (**12**).

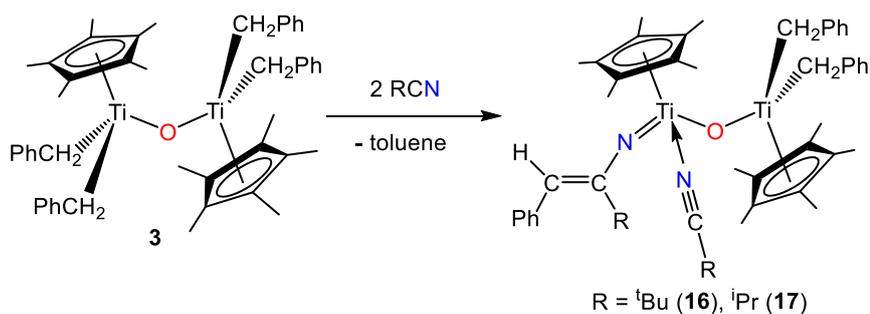
On the other hand, the reactions of **2** and **3** and RC≡N produced the formation of a great variety of complexes in which different processes had been taken place. For example, treatment of **2** with ^tBuCN or ⁱPrCN generated the species $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Me}(\text{N}=\text{C}(\text{Me}))\}_2(\mu\text{-O})]$ [R = ^tBu (**13**), ⁱPr (**14**)] in which one ketimide moiety is linked to each metallic centre (see **scheme 6**).



Scheme 6. Synthesis of complexes **13-15**.

Surprisingly, in the case of **2** with Me₃SiCN, an isomerization process occurred, in such way that the insertion of Me₃SiNC took place giving rise, after a double migration of Me groups, an azatitanacyclopropane moiety (see **scheme 6**). At the same time, a second molecule of Me₃SiNC completes the coordination sphere of that metal centre in $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Me}_2\}(\mu\text{-O})\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\kappa^2\text{-C,N-Me}_2\text{CNSiMe}_3)(\text{CNSiMe}_3)\}]$ (**15**).

However, complex **3** reacted with ^tBuCN and ⁱPrCN to give the alkenyl imido derivatives $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{Ph})_2\}(\mu\text{-O})\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(=\text{N}(\text{R})\text{C}=\text{C}(\text{H})(\text{Ph}))(\text{NCR})\}]$ (R = ^tBu **16**, ⁱPr **17**) (see **scheme 7**). A possible reaction pathway would involve an C-H activation, formation of a transient alkylidene fragment, insertion of the nitrile unit and, finally, coordination of a second nitrile molecule to cover the vacant left at the metal centre.

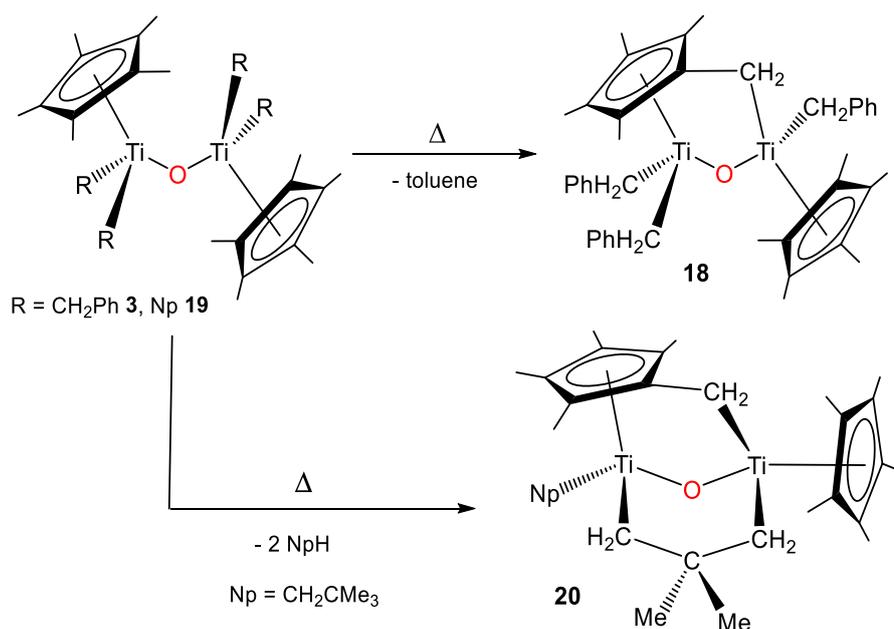


Scheme 7. Synthesis of **16** and **17**.

Complexes **7-17** were spectroscopically characterized (IR, NMR) and elemental microanalysis. Additionally, single crystal X-ray diffraction studies could be performed for compounds **7-10**, **12**, **13**, and **15-17**.

Chapter 3.- “Tuck-over” titanium dimetallic derivatives.

Remote carbon-hydrogen activation on titanium dinuclear complexes **2**, **3** and **5** have been examined both synthetically and theoretically. While thermal treatment of the oxoderivative **2** led to an intractable mixture of products, tetrabenzyl complex **3** yielded the “tuck-over” complex $[\text{Ti}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{-}\kappa\text{C})(\text{CH}_2\text{Ph})_3(\mu\text{-O})]$ (**18**), as result of hydrogen abstraction from a $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$. On the other hand, the thermolysis of **5** gave rise to the formation of the metallacycle “tuck-over” species $[\text{Ti}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{-}\kappa\text{C})(\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\mu\text{-CH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2)(\mu\text{-O})]$ (**20**) (see **scheme 8**).^[6]



Scheme 8. Synthesis of **18** and **20**.

Compounds **18** and **20** were fully characterized by NMR and IR spectroscopy, elemental analysis, and single-crystal X-ray diffraction. The molecular structures of **18** and **20** showed a $(\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{-}\kappa\text{C})$ ligand engaged in a tuck-over bonding mode to both titanium atoms (see **figure 2**).

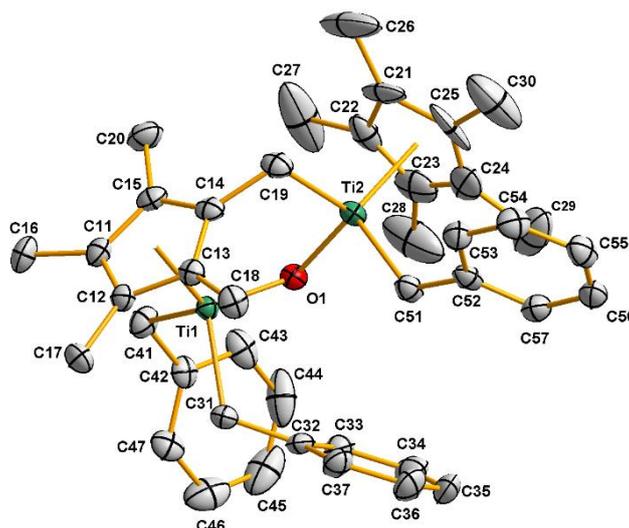
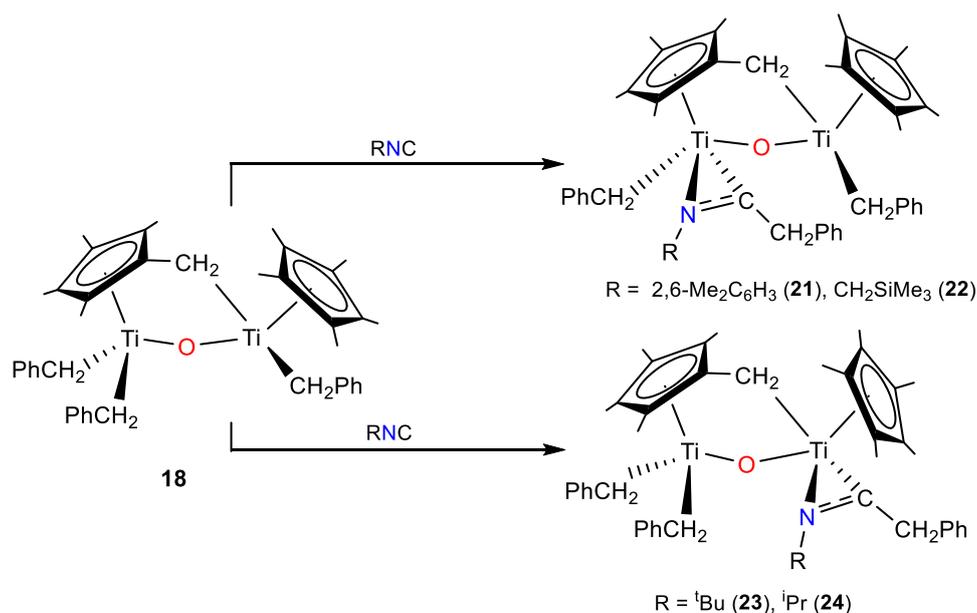


Figure 2. Molecular structure of complex **18**.

DFT calculations show that the mechanistic pathway of such transformations observed in **18** and **20** involve a two-step process, via first α -hydrogen abstraction to generate a transient titanium alkylidene, which enables to activate β - and γ -C(sp³)-H bonds on the adjacent titanium centre. This cooperative behaviour allows the selective activation of the distal C-H bond. In addition, the calculations let us also to establish a reactivity order for the different type of γ -H abstractions, neopentyl > benzyl, allowing to explain the observed selectivity.

In order to expand our research, we decided to study the reactivity of the tuck-over complexes **18** and **20** toward isocyanides.^[7] Addition of RN \equiv C, R = 2,6-Me₂C₆H₃, Me₃SiCH₂, ^tBu, ⁱPr, to a hexane or toluene solution of **18** in a 1:1 molar ratio or an excess enabled selective monoinsertion, and complexes **21–24** were isolated, as outlined in Scheme **9**. These compounds show thermal instability in solution (degradation is observed after a few minutes at room temperature), leading to an intractable mixture of products, and therefore, they must be stored in a solid state at low temperatures (< -20 °C).



Scheme 9. Reactivity of **18** with isocyanides.

The confirmation of their molecular structures, relative position and bonding of the molecule of isocyanide came from the X-ray diffraction analysis for **21–23**. The solid-state structures of these compounds show a ($\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{-}\kappa\text{C}$) ligand engaged in a tuck-over binding mode to the titanium atoms and clear up that the insertion of the isocyanide molecule only has taken place into a titanium–benzyl bond. Curiously, complex **23** shows the insertion of the isocyanide molecule into the unique $\text{Ti2-CH}_2\text{Ph}$ bond (see **figure 3**), while complexes **21** and **22** experienced it at the adjacent metal centre.

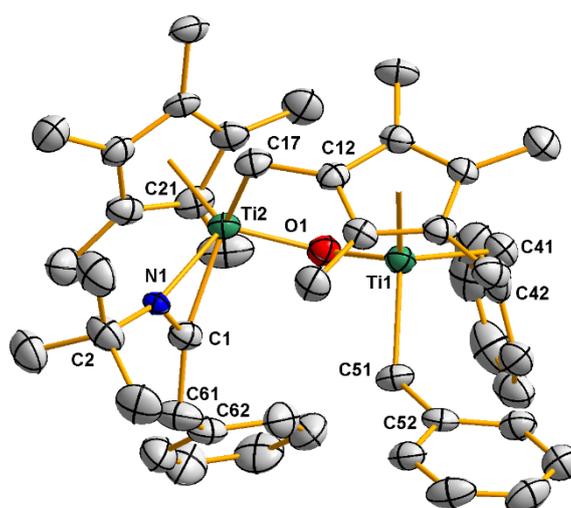
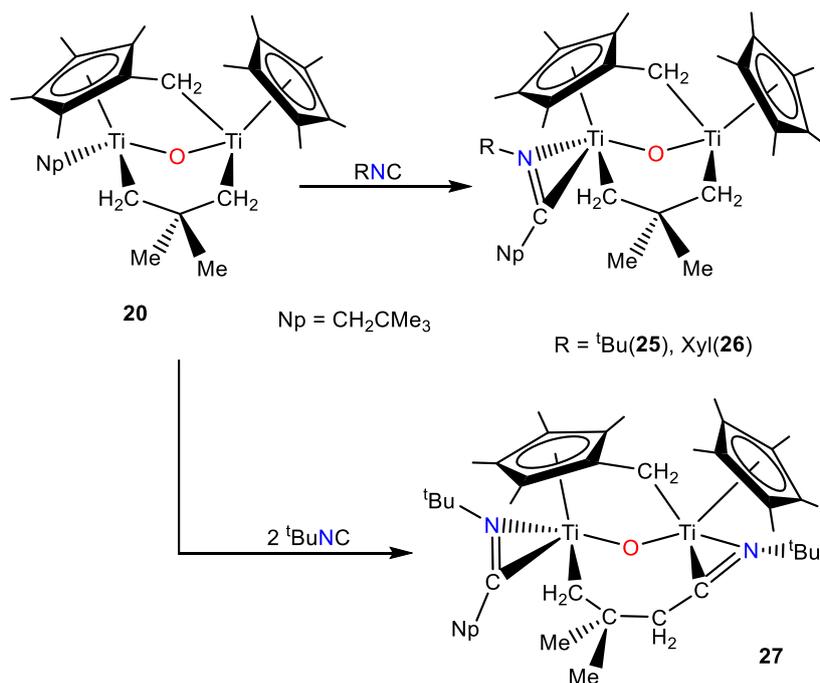


Figure 3. Molecular structure of **23**.

Complex **20** also reacts quickly with 1 equiv. of 2,6-dimethylphenyl or tert-butyl isocyanide to generate compounds **25** and **26** (see **scheme 10**). The products were widely characterized by the usual spectroscopic techniques and elemental analysis, but the definitive identification was not possible until the single crystal X-ray diffraction study of compound **26** was completed. This species confirmed the preference of the isocyanide molecule to be inserted into the Ti-neopentyl bond.



Scheme 10. Synthesis of **25**, **26** and **27**.

On the other hand, the reaction of compound **20** with 2 equiv. or a slight excess of tert-butyl- or 2,6-dimethylphenyl isocyanides were monitored by ¹H NMR spectroscopy in benzene-d₆ at room temperature, showing first the formation of **25** and **26**, and later the incorporation of a second isocyanide molecule. While the reaction with the aryl isocyanide generated a complex reaction mixture, an analogous procedure with tert-butyl isocyanide evidenced the presence of a new species **27** (see **scheme 10**). All attempts to obtain this compound on a preparative scale failed, but a few crystals collected at the bottom of an NMR tube allowed us to elucidate its structure.

As previously stated, isocyanide insertions occur exclusively into the titanium–carbon bonds of the terminal benzyl or neopentyl groups of **18** and **20**, and not on the tuck-over ligand. To gain a better understanding of this selective reactivity at a mechanistic level, DFT calculations were performed on the complexes **18** and **20**, and the simplest isocyanide substrate MeNC as a model.^[7]

Chapter 4.- Experimental section.

The experimental procedures for the synthesis of all the complexes are described in **Chapter 4**. All manipulations were carried out under argon atmosphere using Schlenk techniques. Solvents were refluxed over an appropriate drying agent and distilled. The starting reagents were purchased commercially or prepared according to published methods.

Conclusions

The analysis of the research work presented in this Thesis allows us to establish the following conclusions:

- The objective of designing a suitable synthetic protocol to use complexes **1**, **2** and **3** as starting products has been successfully achieved, obtaining these compounds through scalable processes.
- The number of alkyl derivatives has been extended by treatment of the chloroderivative **1** with the corresponding alkylating agents. The reaction with allylMgCl leading to the synthesis of the diamagnetic dinuclear derivative **6**, in which two allyl ligands act as a bridge between the titanium atoms that have undergone a reduction process, should be emphasized.
- The reaction of **2** with two isocyanide equivalents makes it possible to synthesize complexes **7**, **8** and **9**, in which each metal centre is linked to a η^2 -iminoacyl group. The evolution of the unstable derivative **8** at room temperature leads to obtain the imido-alkenylamido complex **11**.

- The analogous treatment with compound **3** made it possible to synthesize and characterize only the η^2 -iminoacyl derivative **10** by reaction with $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{NC}$. However, the reaction with 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC}$ yields the compound **12**, as a result of different bond activations.
- The reaction of **2** with the nitriles $^t\text{BuNC}$ and $^i\text{PrCN}$ allows the corresponding derivatives ketimide **13** and **14** to be obtained. However, treatment with Me_3SiCN leads to the azatitanacyclopropane complex **15**, after a nitrile–isocyanide isomerization of the reagent.
- The reaction of **3** with nitriles proceeds surprisingly with removal of one molecule of toluene and formation of a styrylimide fragment, together with the coordination of a cyanide molecule.
- Thermal treatment of **3**, at mild temperatures, generates the "tuck-over" derivative **18** by activation of a methyl group of one of the pentamethylcyclopentadienyl rings.
- Interestingly, treatment of **1** with four equivalents of $\text{Li}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)$, after undergoing different processes of C-H activation, results in the activation of a $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$, obtaining the "tuck-over" metallacycle derivative **20**.
- The study of the mechanism of formation of the tuck-over derivatives **18** and **20**, carried out using DFT type calculations, reveals the key role of alkylidene intermediary species in the successive activations, which has made an important contribution in the study of the behaviour of titanium dinuclear species.
- The isocyanide insertion processes in **18** and **20** take place in all cases on the Ti-C bonds of the alkyl ligands, but in no case the Ti- $\text{CH}_2\text{C}_5\text{Me}_4$ bond was involved. These experimental results have been supported by the corresponding DFT calculations.

References

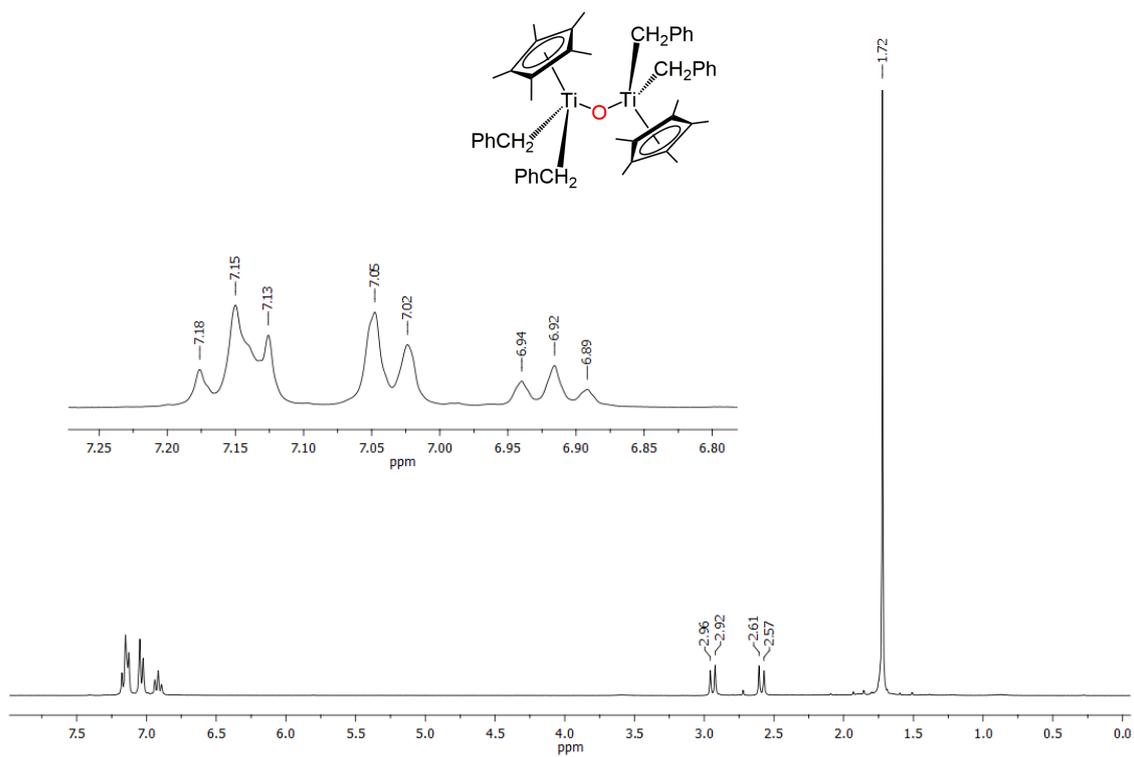
- [1] a) H. H. Kung, *Transition Metal Oxides: Surface Chemistry and Catalysis*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, **1989**. b) P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong, Shriver & Atkins, *Química Inorgánica*, 4^a ed., McGraw-Hill, Mexico D.F., **2008**. c) C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Química Inorgánica*, 1^a ed., Pearson Educación, Madrid, **2006**. d) N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*, 2^a ed., Butterworth-Heinemann Cambridge, **1997**.
- [2] a) R. B. King, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, John Wiley and Sons, Chichester (UK), **1994**. b) M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 34-48. c) M. H. Chisholm, D. L. Clark, M. J. Hampden-Smith, D. H. Hoffman, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 432-444. d) F. Bottomley, *Polyhedron* **1992**, 11, 1707-1731. e) H. W. Roesky, I. Haiduc, N. S. Hosmane, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 2579-2595. f) A. Conde, R. Fandos, A. Otero, A. Rodríguez, *Organometallics* **2008**, 27, 6090-6095. g) J.-P. Candy, C. Copéret, J.-M. Basset, *Surface and Interfacial Organometallic Chemistry and Catalysis* Vol. 16/2005 (Ed.: S. Berlin), Springer-Verlag, Heidelberg, **2005**, 151-210. h) F. Bottomley, L. Sutin, F. G. A. Stone, W. Robert, *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol. 28, Academic Press, **1988**, 339-396. i) V. W. Day, W. G. Klemperer, *Science* **1985**, 228, 533-541.
- [3] R. Andrés, M. V. Galakhov, A. Martín, M. Mena, C. Santamaría, *Organometallics* **1994**, 13, 2159-2163.
- [4] M. Gómez-Pantoja, P. Gómez-Sal, A. Hernán-Gómez, A. Martín, M. Mena, C. Santamaría, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 8964-8972.
- [5] a) R. Andrés, M. Galakhov, M. P. Gómez-Sal, A. Martín, M. Mena, C. Santamaría, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1206-1213. b) M. Galakhov, M. Mena, C. Santamaría, *Chem. Commun.* **1998**, 691-692. c) R. Andrés, M. V. Galakhov, M. P. Gómez-Sal, A. Martín, M. Mena, M. C. Morales-Varela, C. Santamaría, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 805-811. d) J. J. Carbó, O. González-del Moral, A. Martín, M. Mena, J.-M. Poblet, C. Santamaría, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 643-653. e) J. J. Carbó, O. González-del Moral, A. Martín, M. Mena, J.-M. Poblet, C. Santamaría, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 7930-7938.

- [6] J. J. Carbó, D. García-López, M. Gómez-Pantoja, J. I. González-Pérez, A. Martín, M. Mena, C. Santamaría, *Organometallics* **2017**, *36*, 3076-3083.
- [7] M. Gómez-Pantoja, J. I. González-Pérez, A. Martín, M. Mena, C. Santamaría, M. Temprado, *Organometallics* **2018**, *37*, 2046-2053.

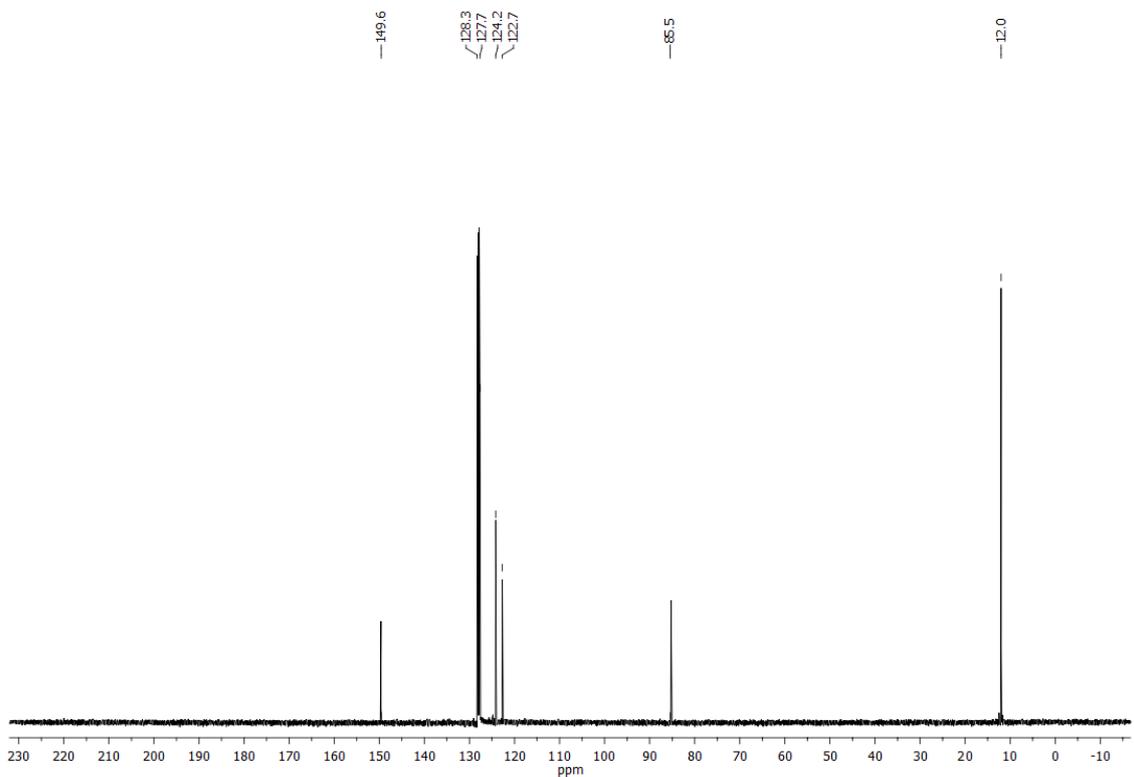


Apéndice

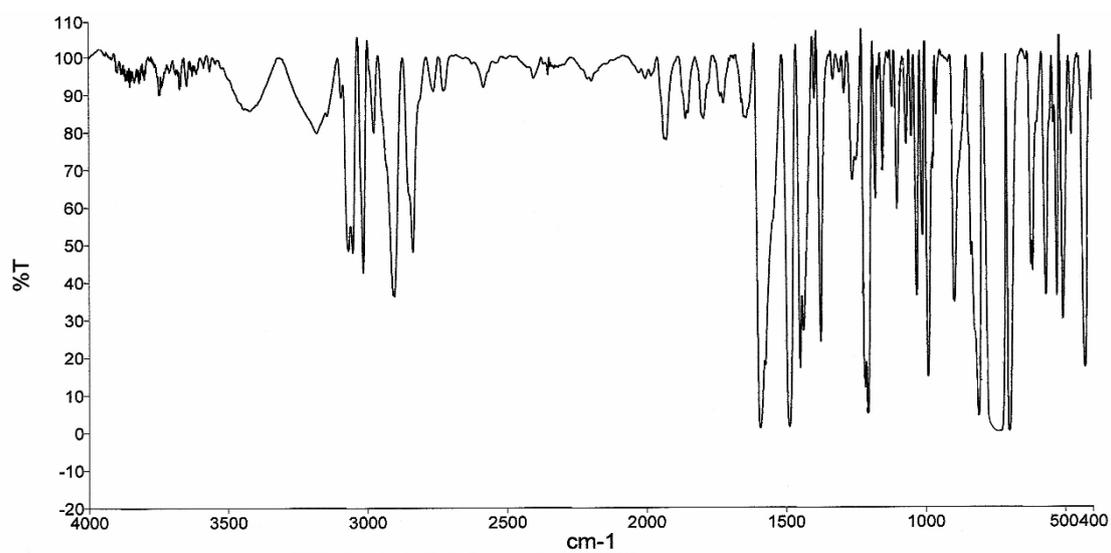
Selección de espectros



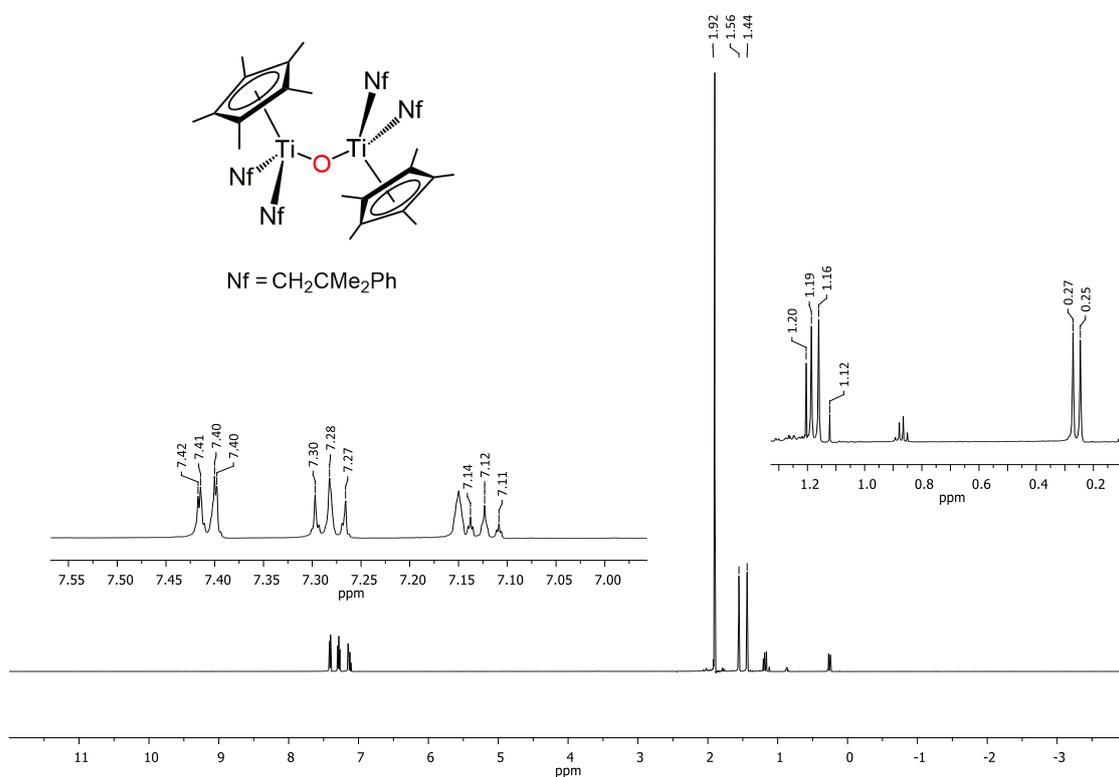
RMN- ^1H (en C_6D_6) de **3**



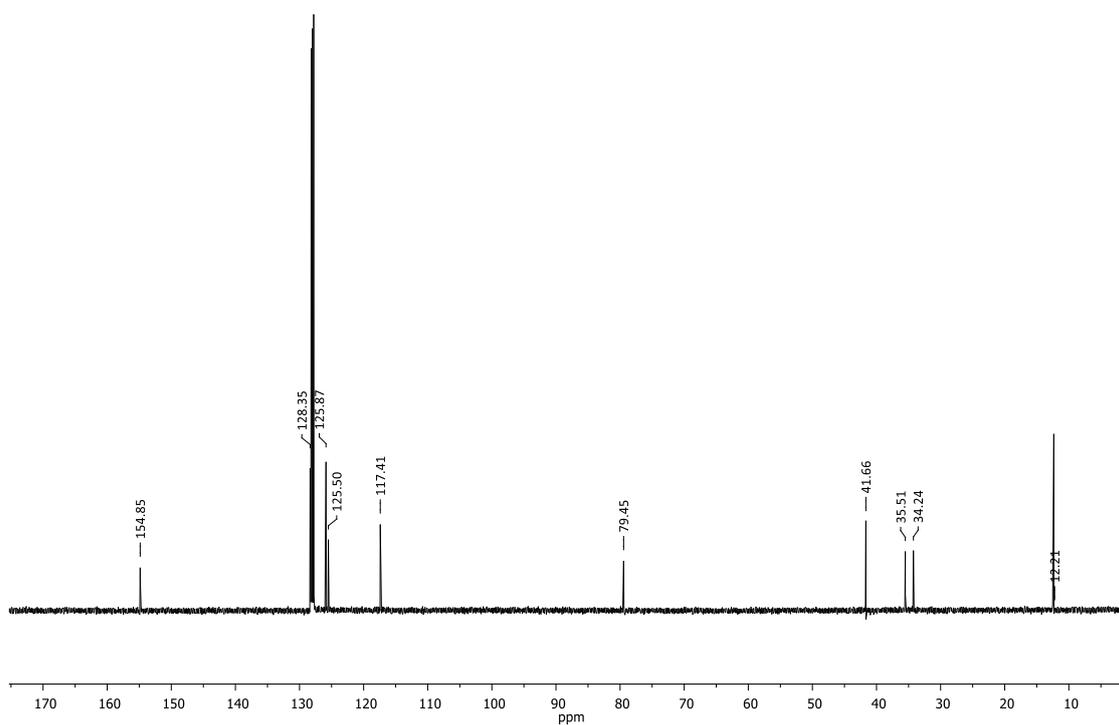
RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (en C_6D_6) de **3**



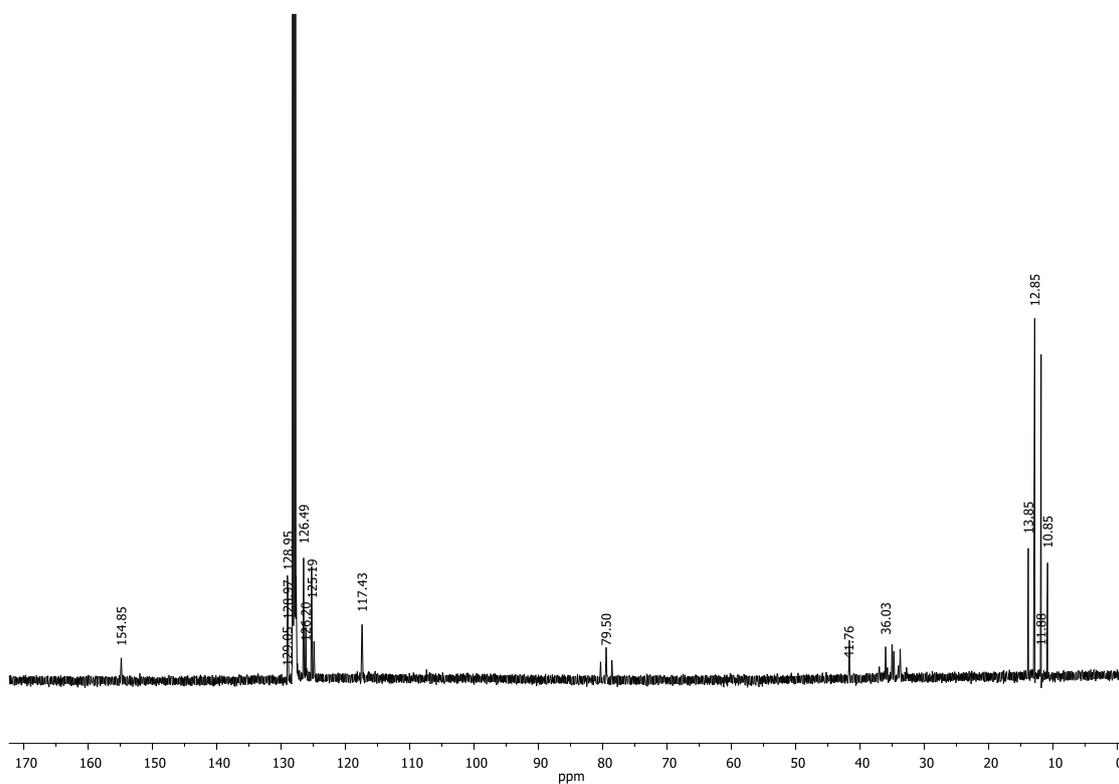
IR (en KBr) de **3**



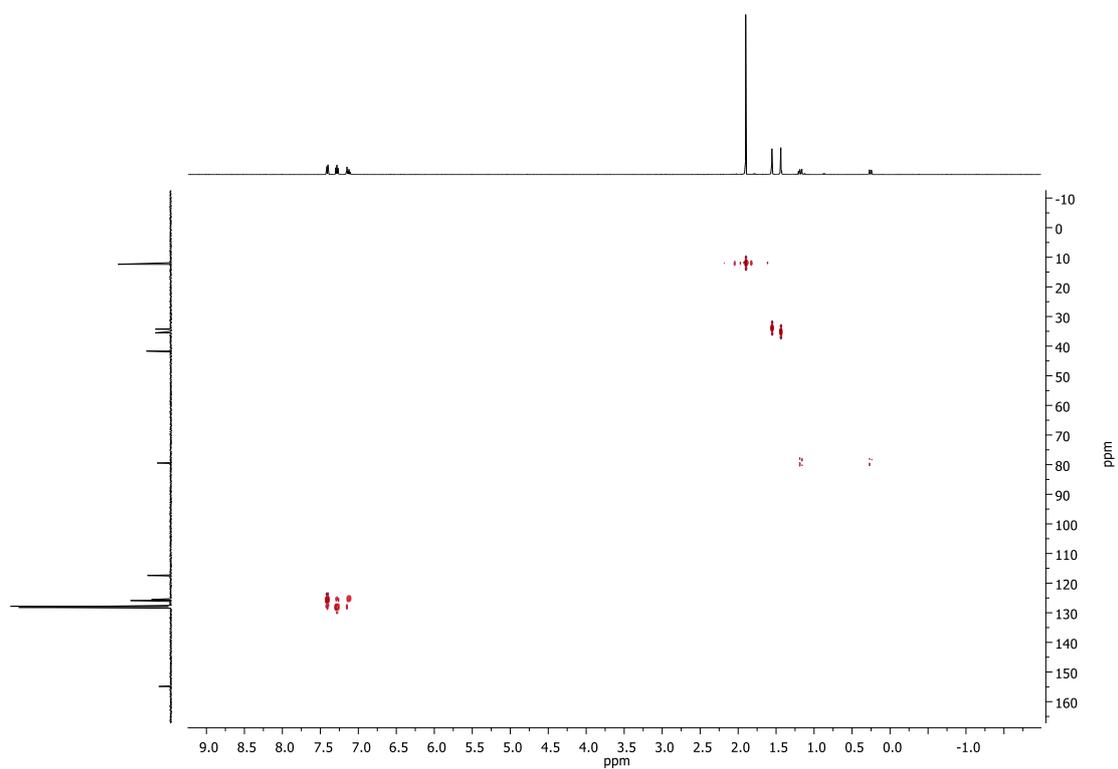
RMN-¹H (en C₆D₆) de **5**



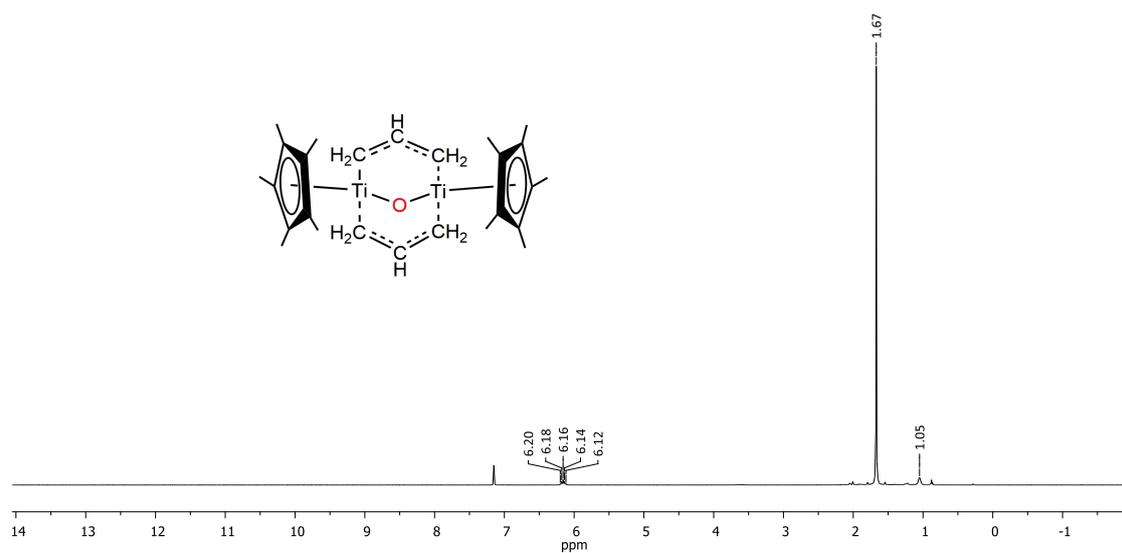
RMN-¹³C{¹H} (en C₆D₆) de 5



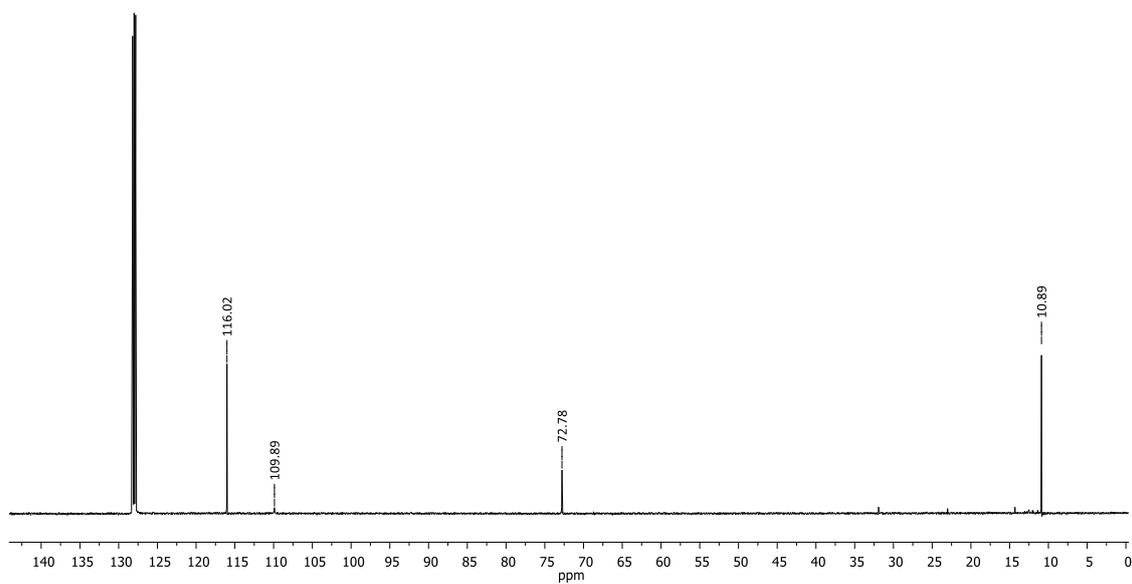
RMN-¹³C (en C₆D₆) de 5



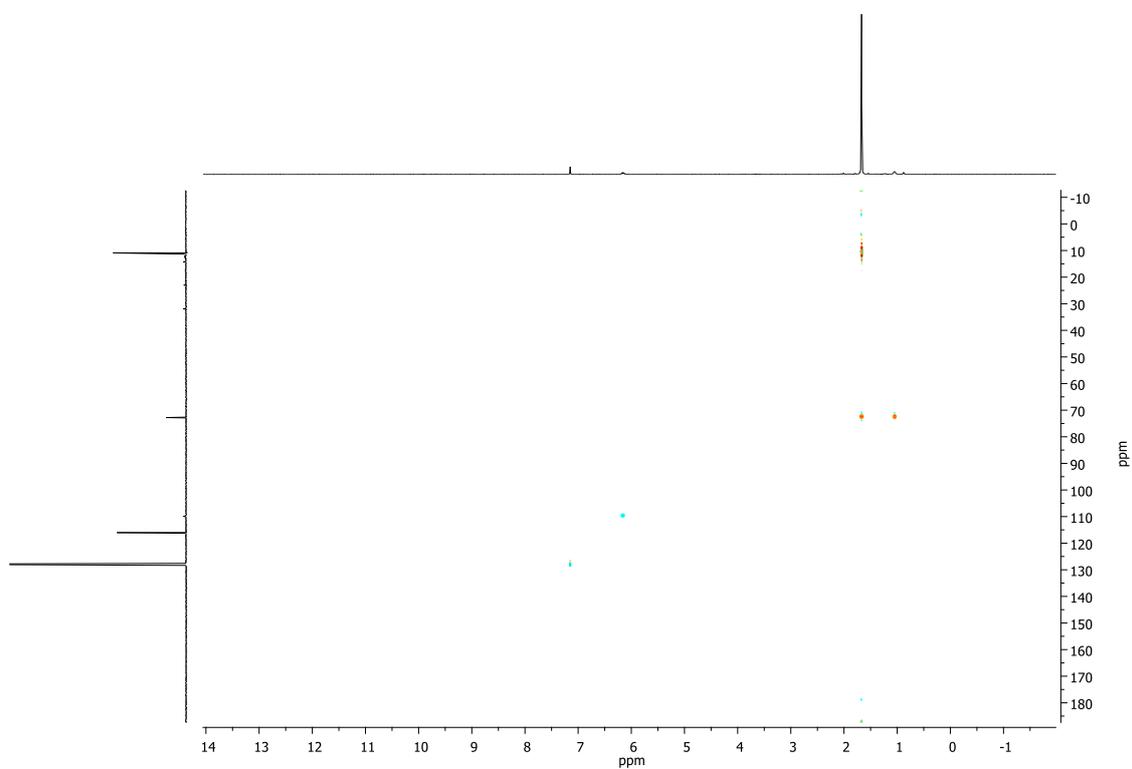
RMN ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ HSQC (en C_6D_6 , eje X: ^1H , eje Y: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) de **5**



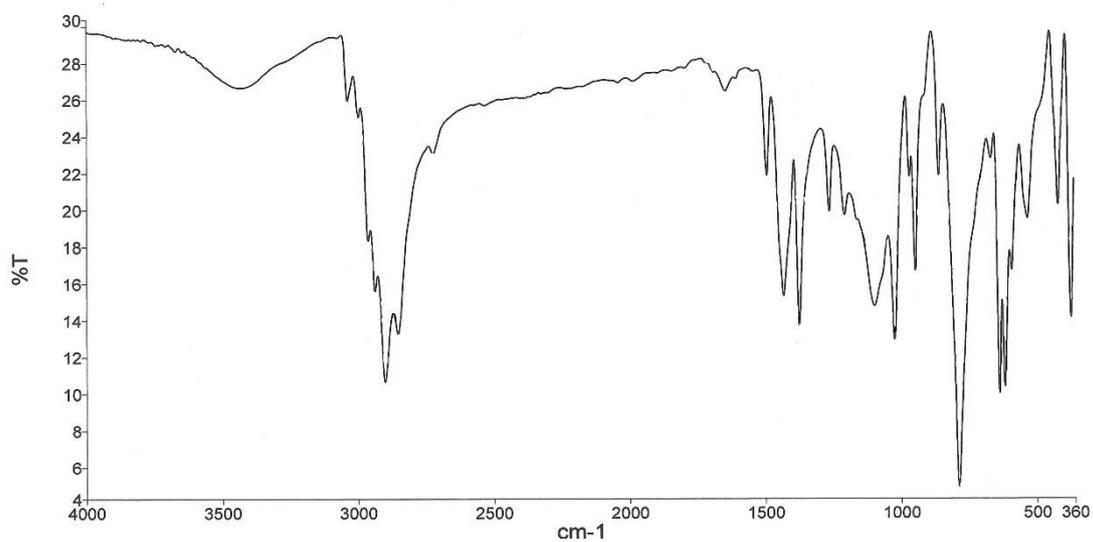
RMN- ^1H (en C_6D_6) de **6**



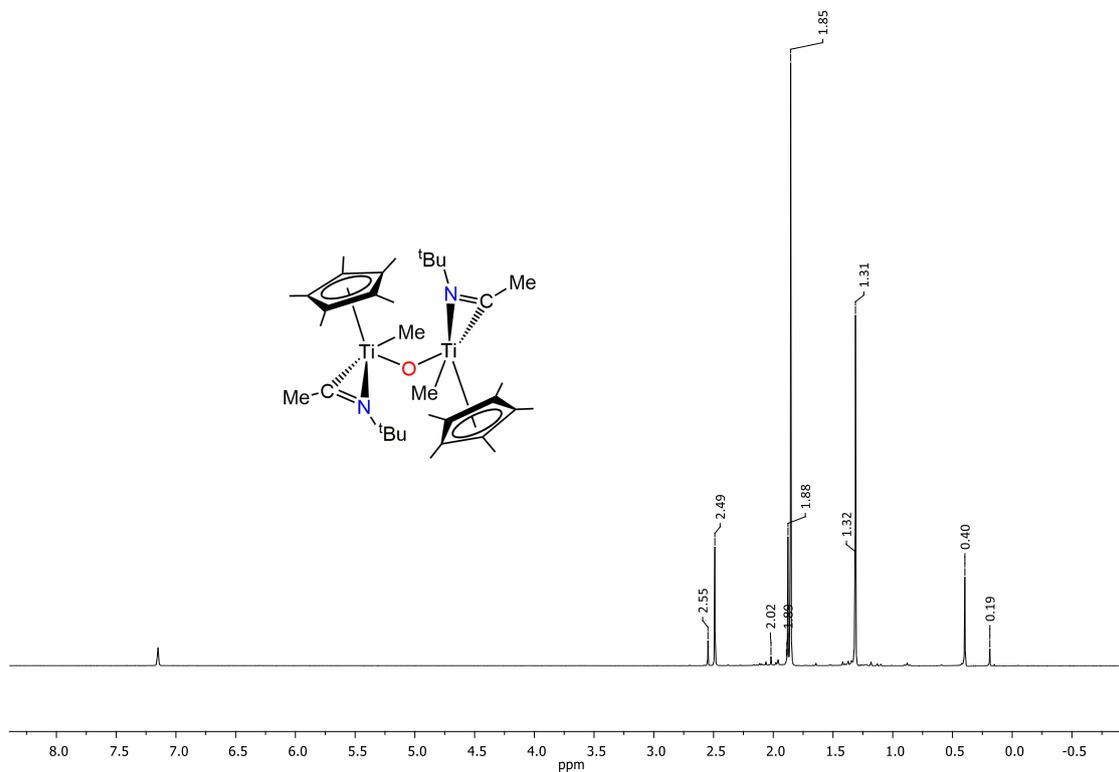
RMN-¹³C{¹H} (en C₆D₆) de **6**



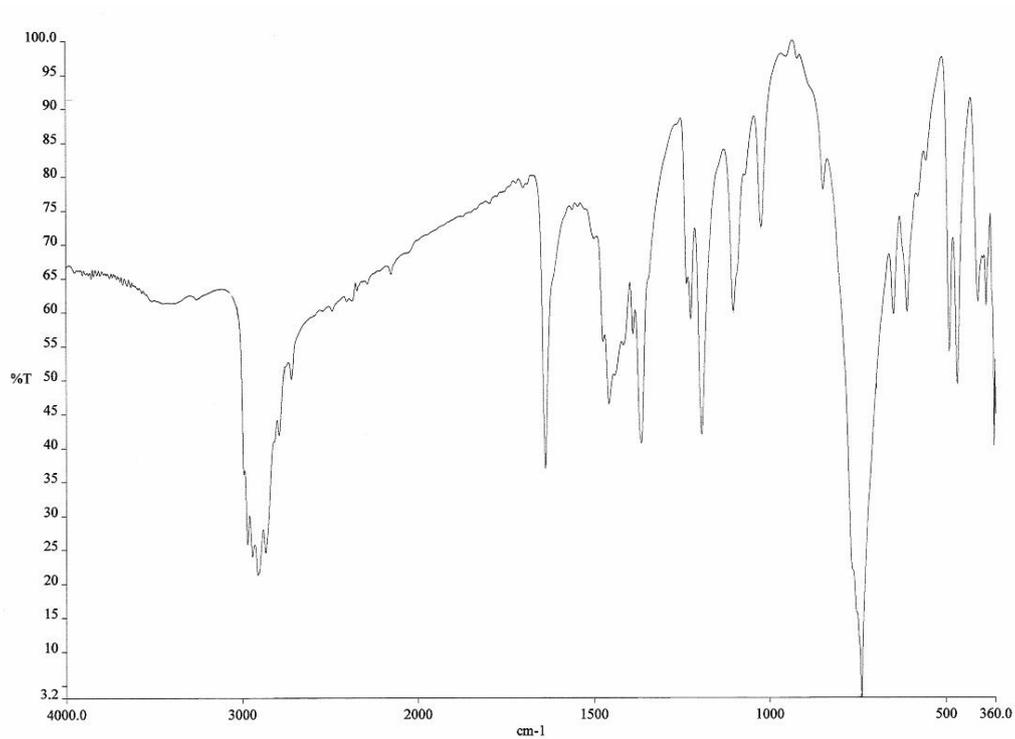
RMN¹H-¹³C{¹H} HSQC (en C₆D₆, eje X: ¹H, eje Y: ¹³C{¹H}) de **6**



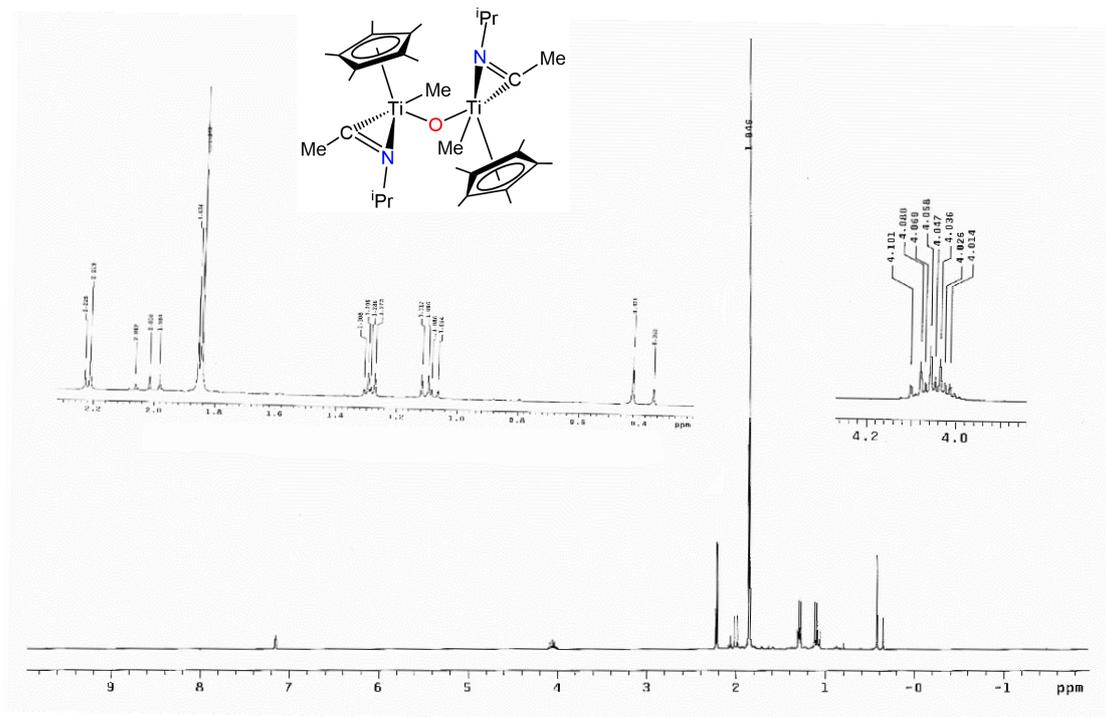
IR (en KBr) de **6**



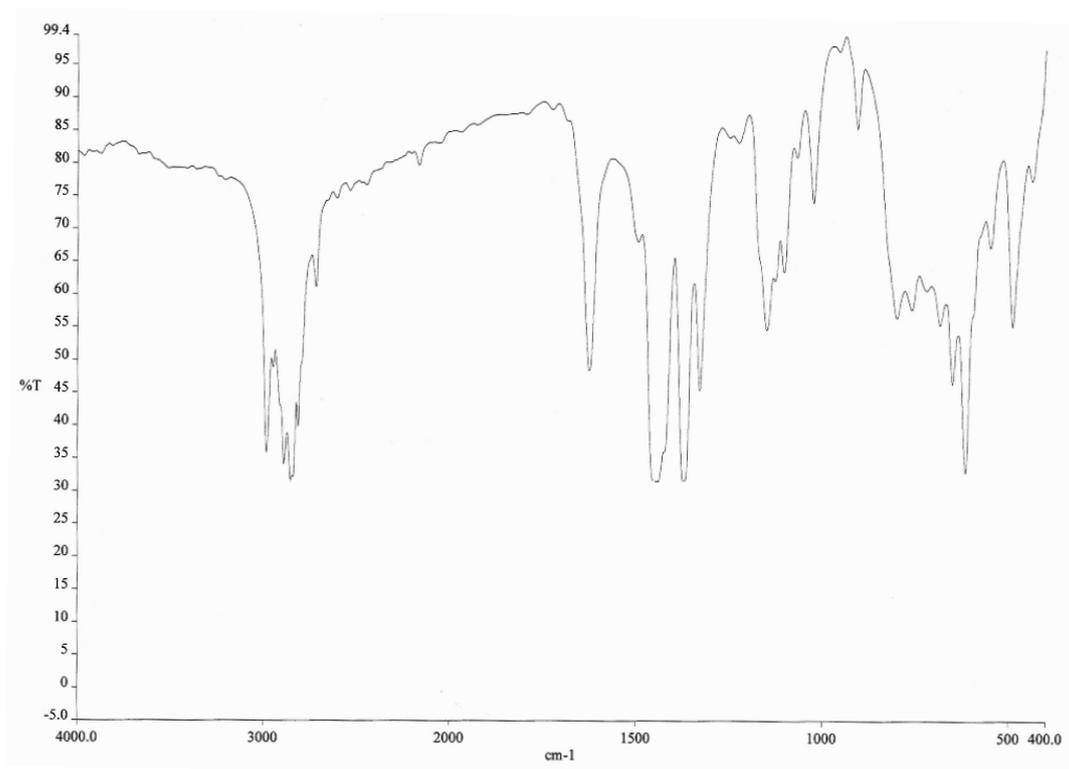
RMN-¹H (en C₆D₆) de **7**



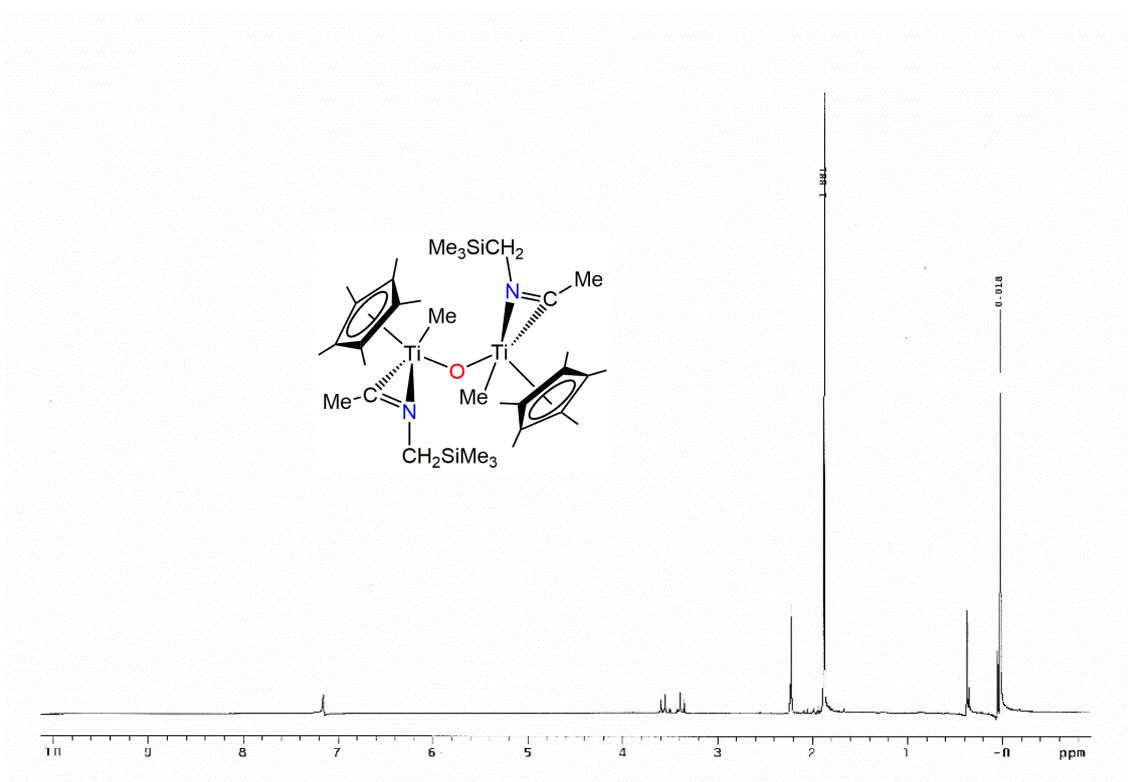
IR (en KBr) de **7**



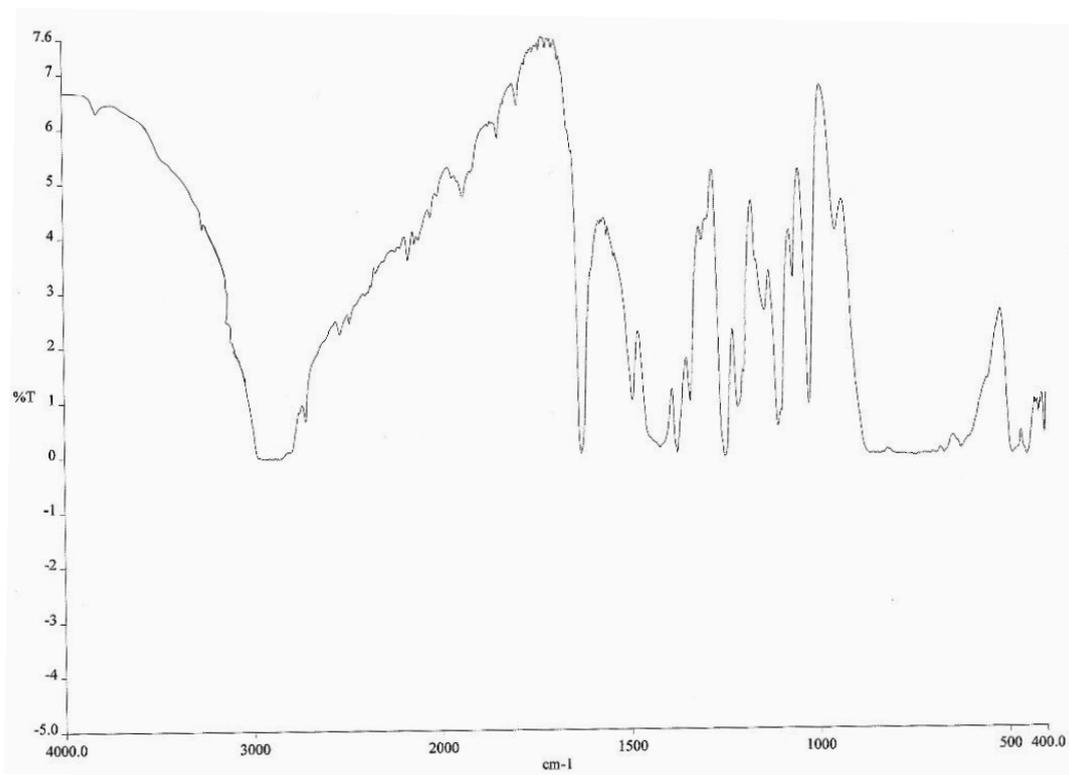
RMN-¹H (en C₆D₆) de **8**



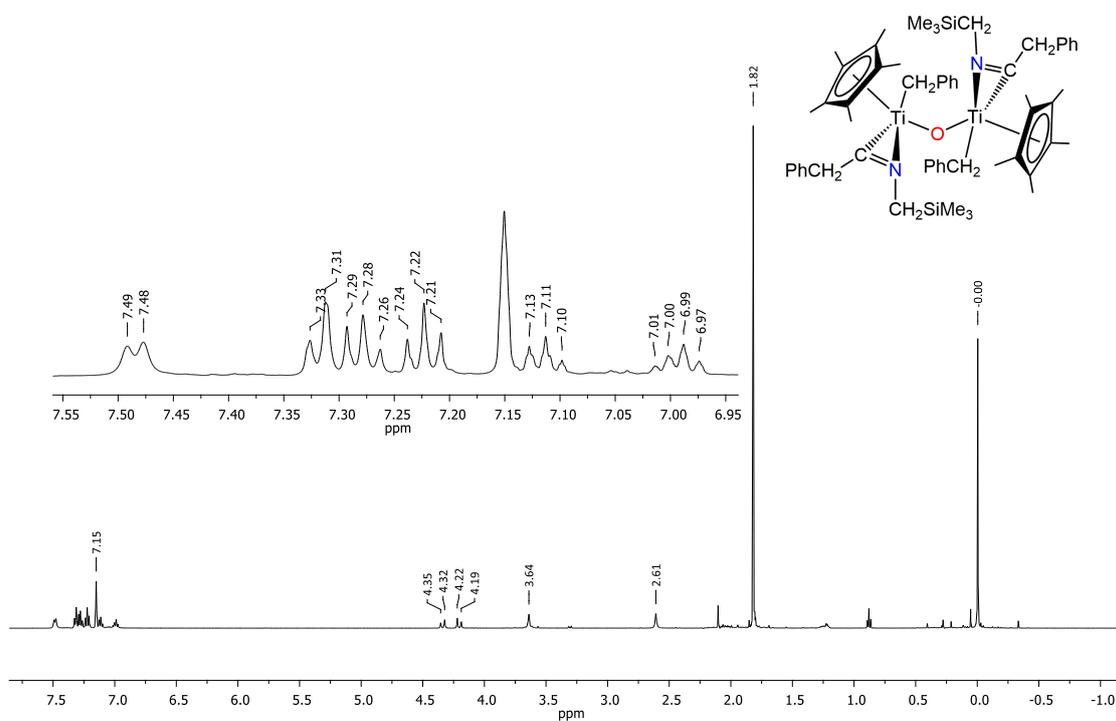
IR (en KBr) de **8**



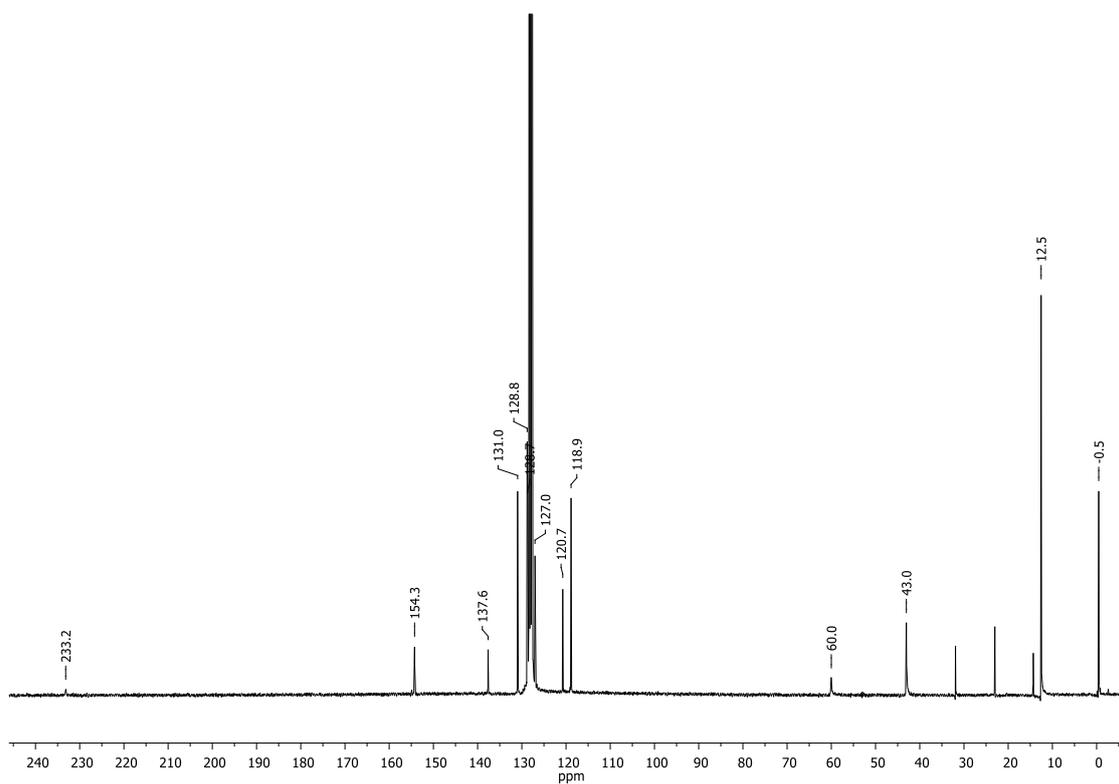
RMN-¹H (en C₆D₆) de **9**



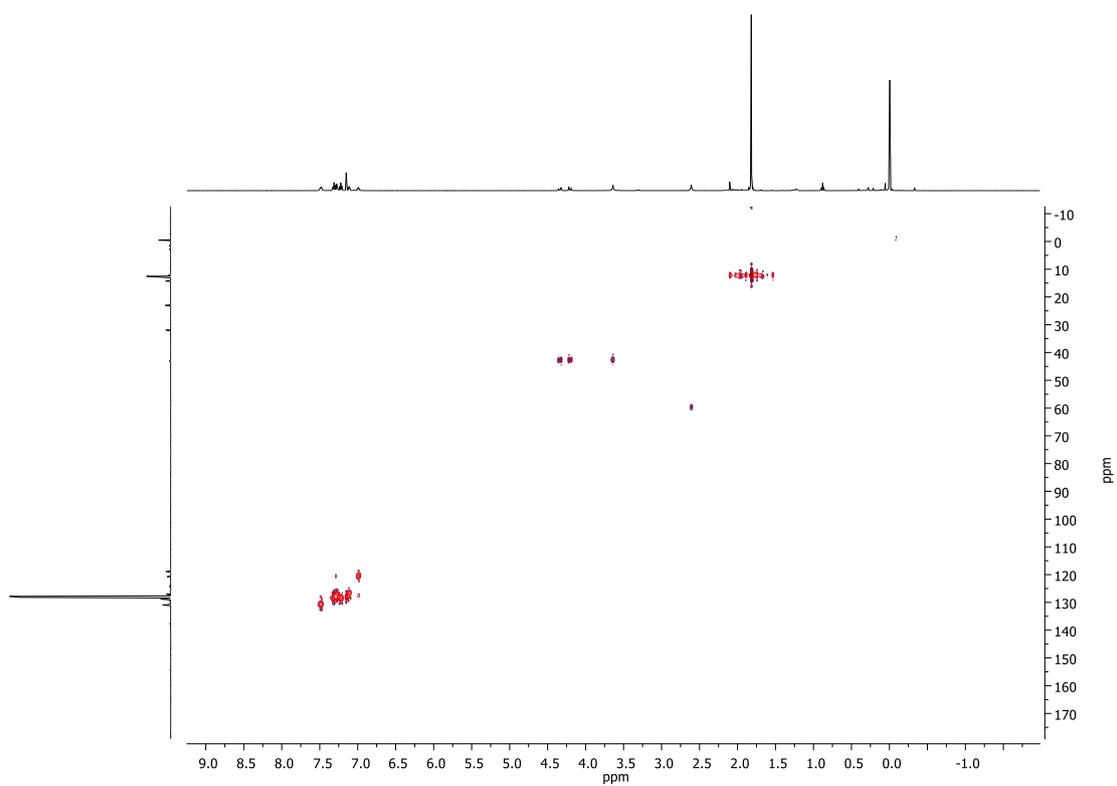
IR (en KBr) de **9**



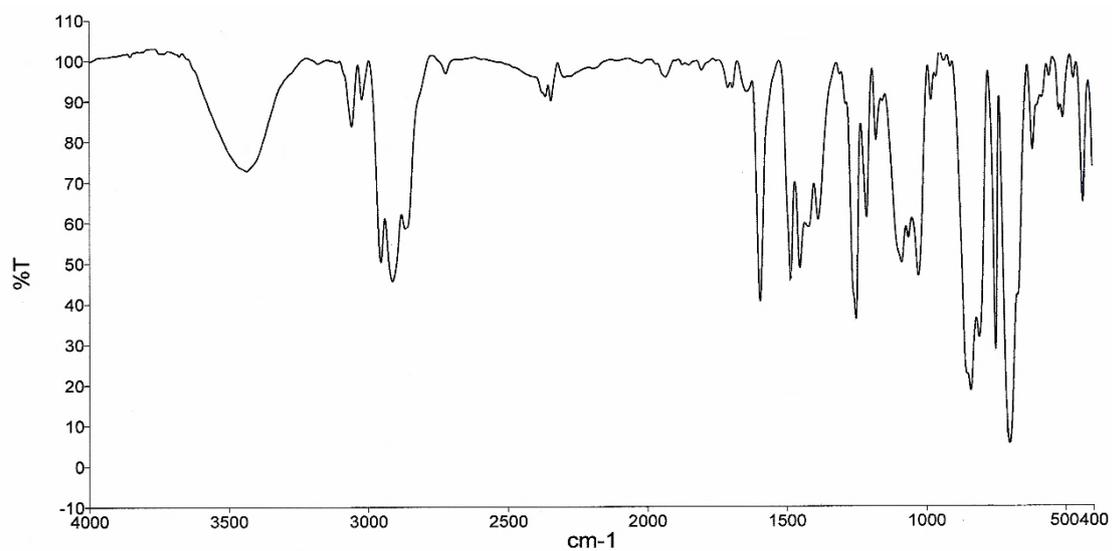
RMN- ^1H (en C_6D_6) de **10**



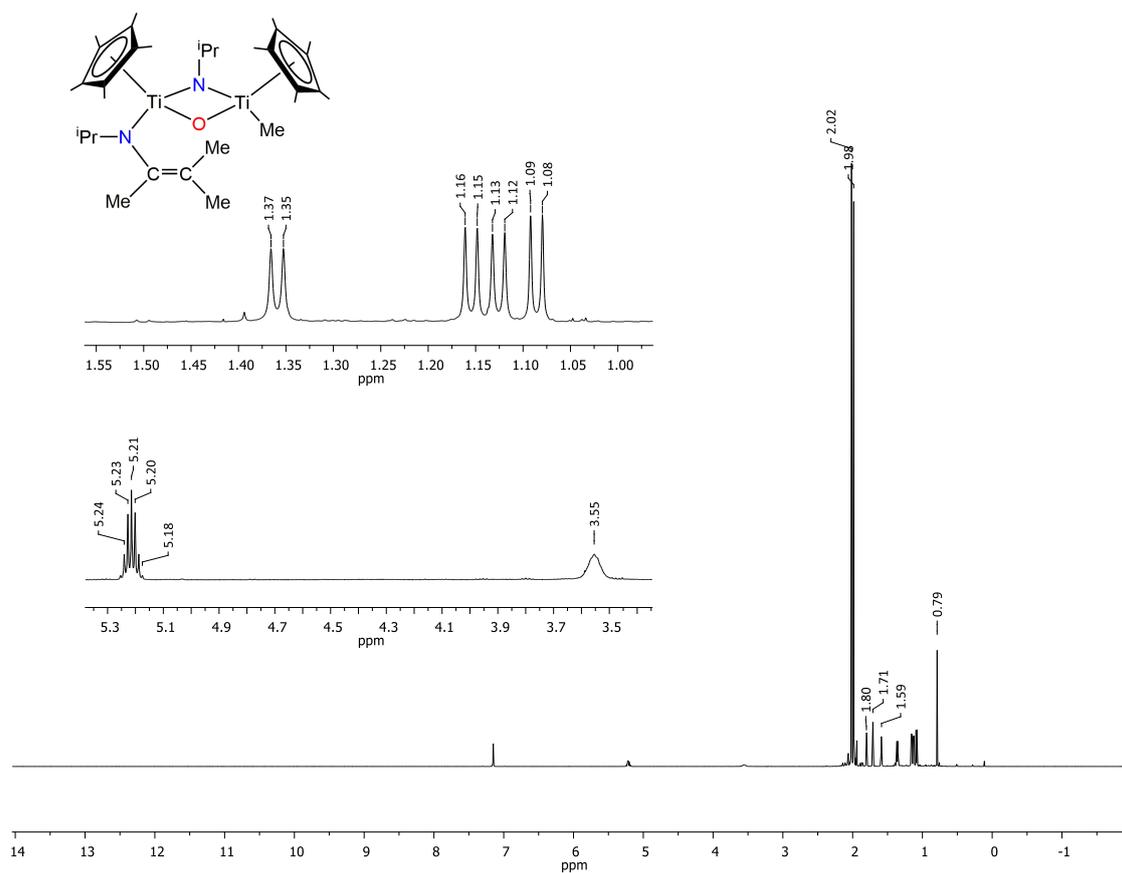
RMN-¹³C{¹H} (en C₆D₆) de **10**



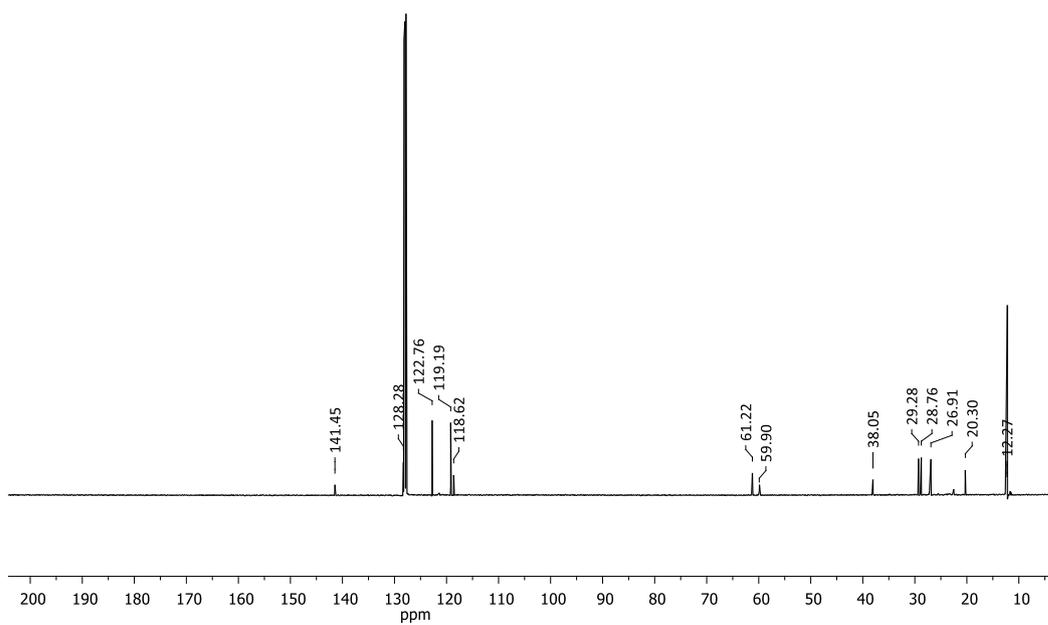
RMN ¹H-¹³C{¹H} HSQC (en C₆D₆, eje X: ¹H, eje Y: ¹³C{¹H}) de **10**



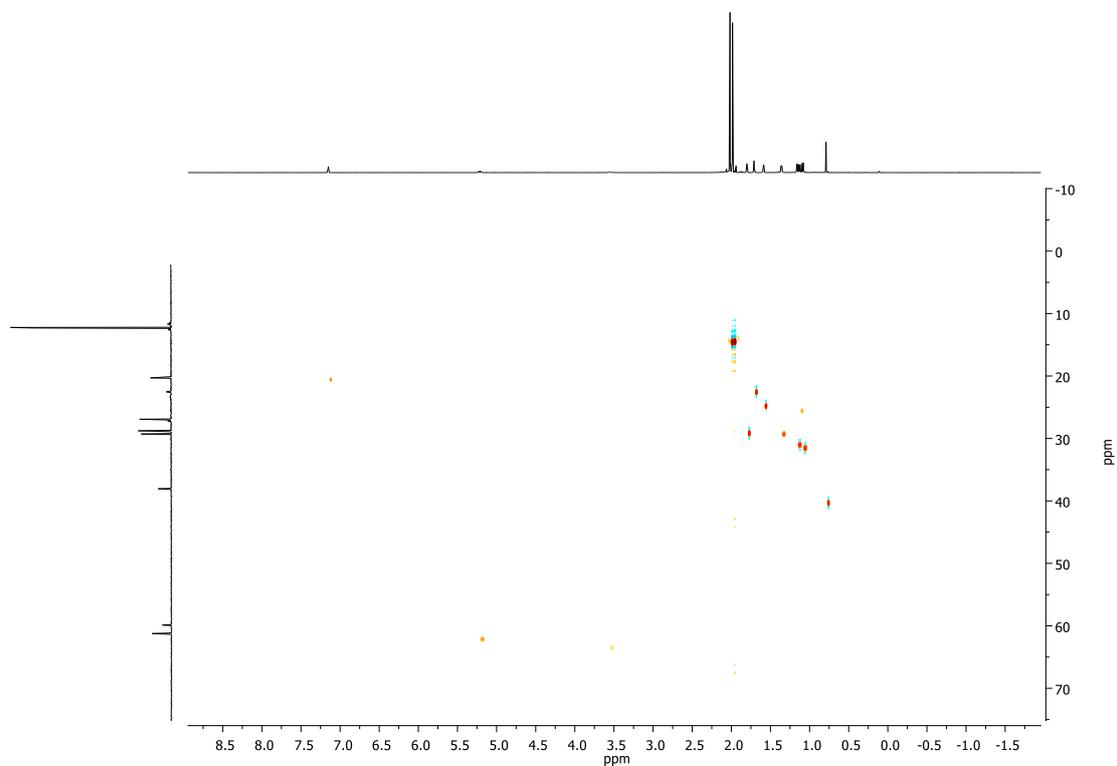
IR (en KBr) de **10**



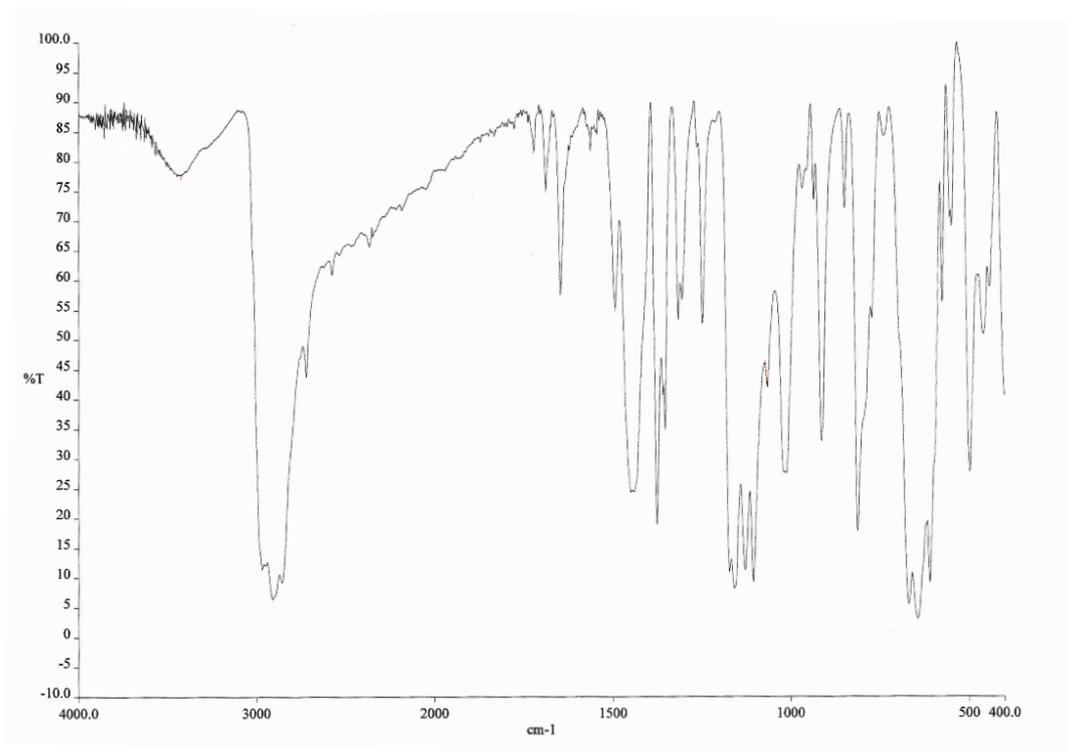
RMN-¹H (en C₆D₆) de **11**



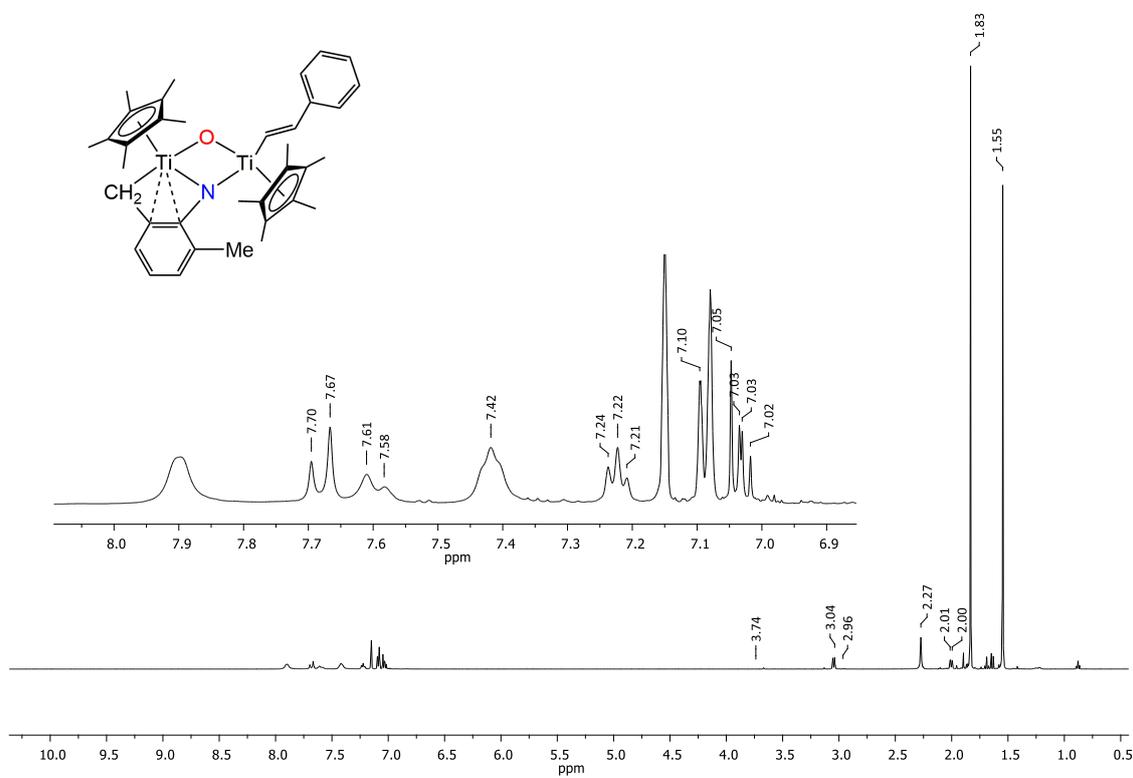
RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (en C_6D_6) de **11**



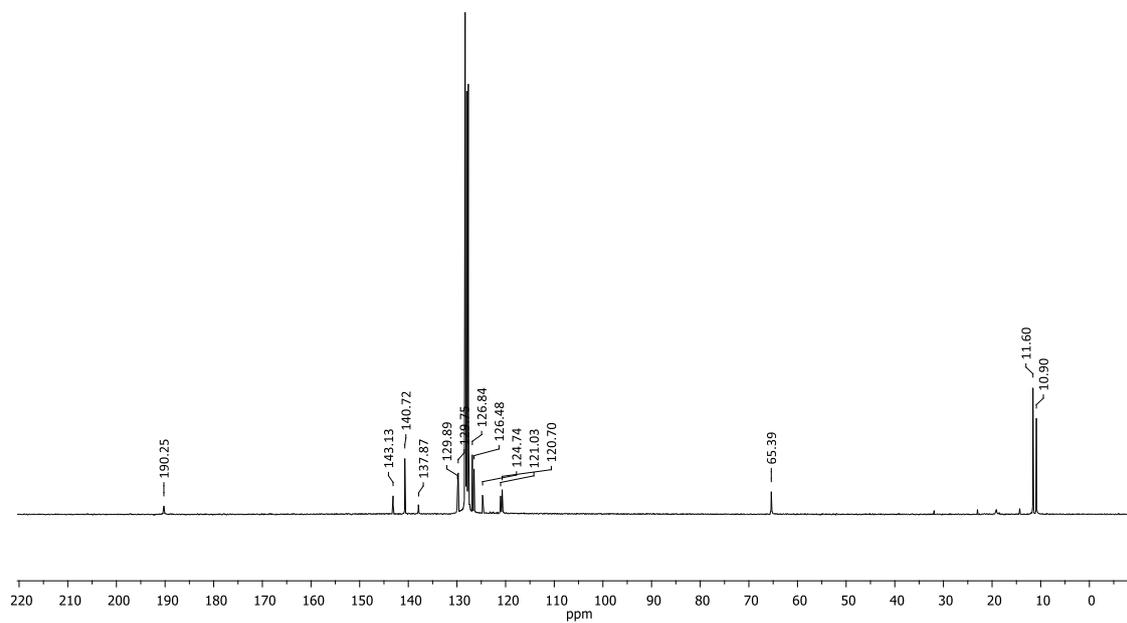
RMN $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ HSQC (en C_6D_6 , eje X: ^1H , eje Y: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) de **11**



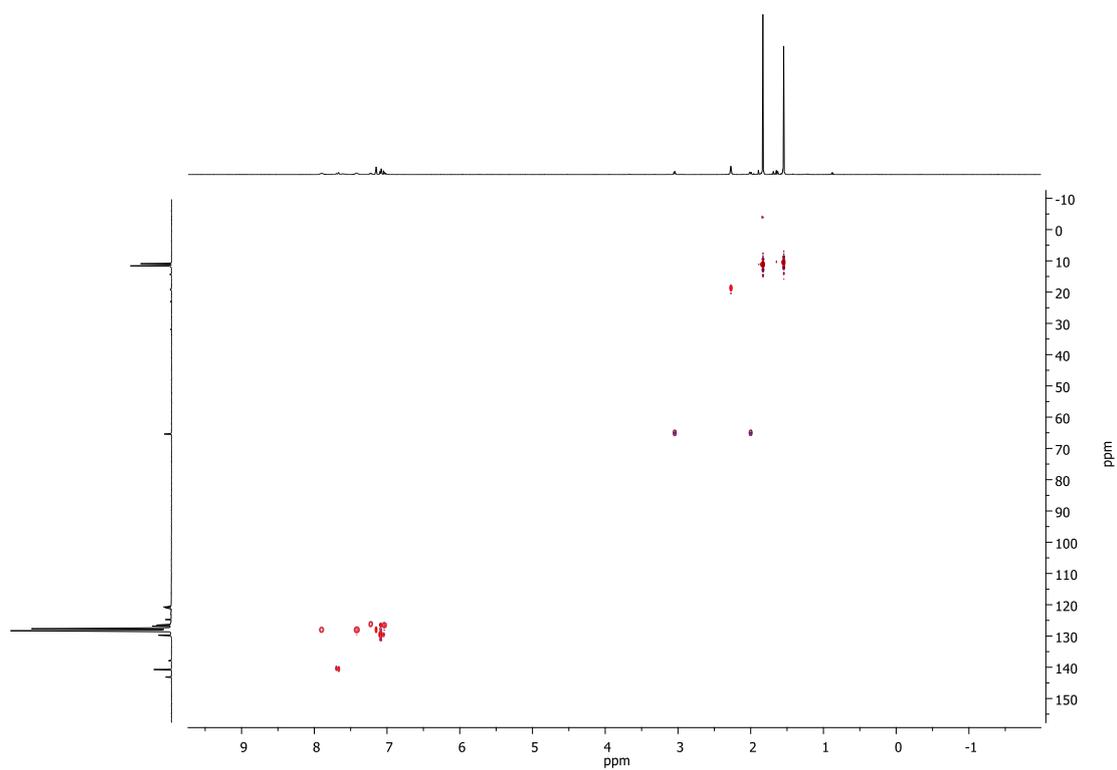
IR (en KBr) de **11**



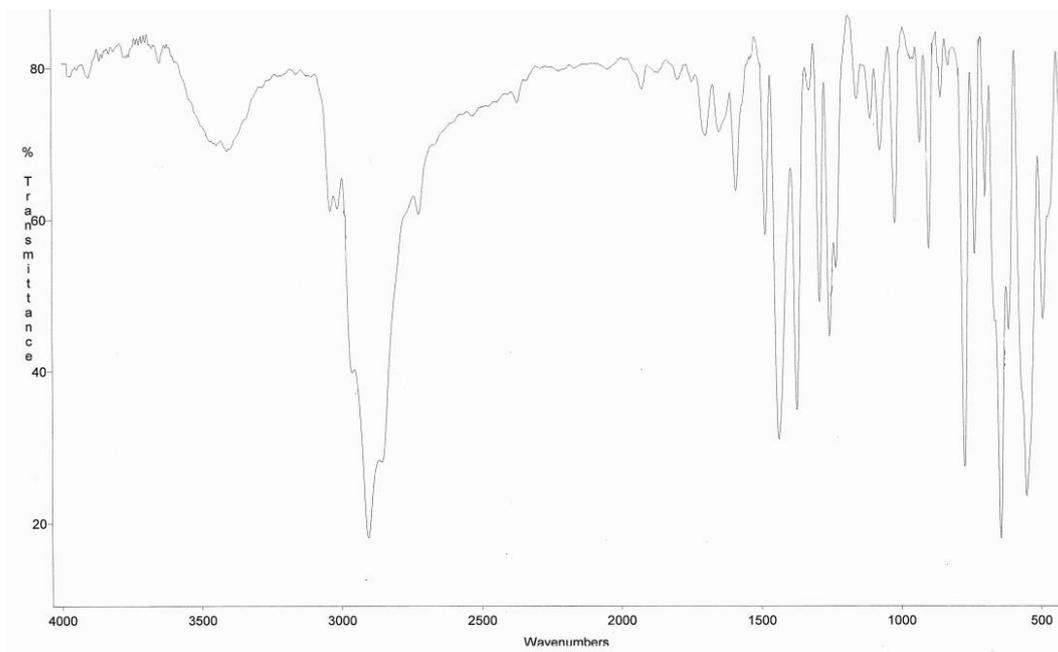
RMN-¹H (en C₆D₆) de **12**



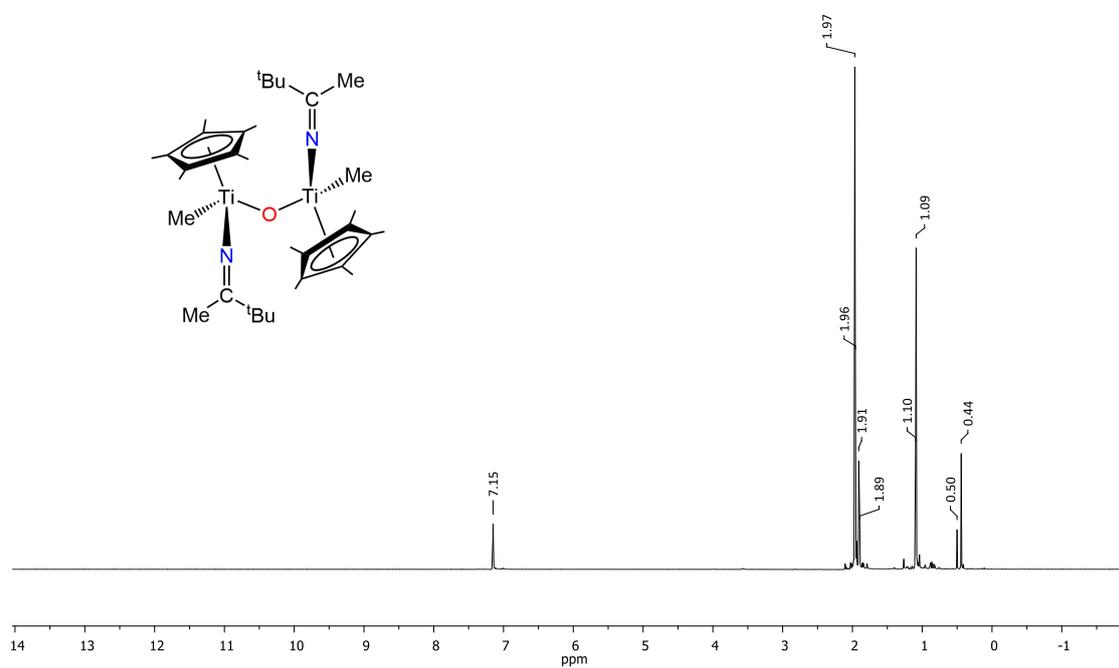
RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (en C_6D_6) de **12**



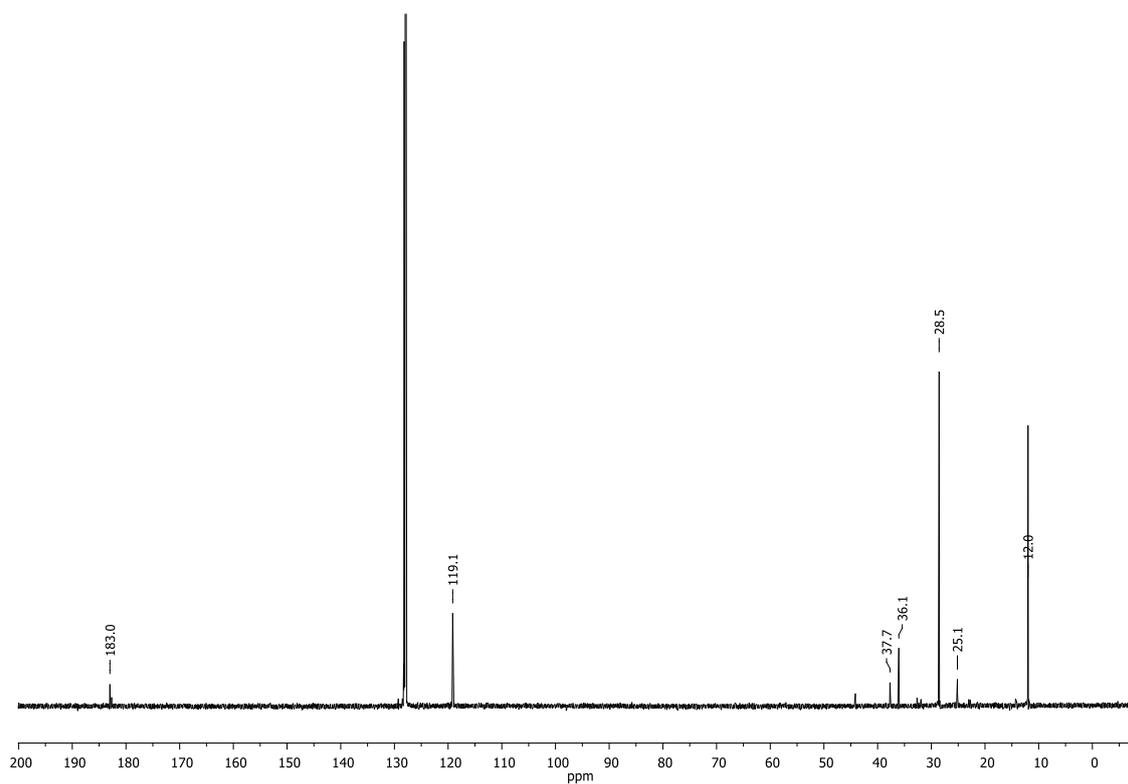
RMN $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ HSQC (en C_6D_6 , eje X: ^1H , eje Y: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) de **12**



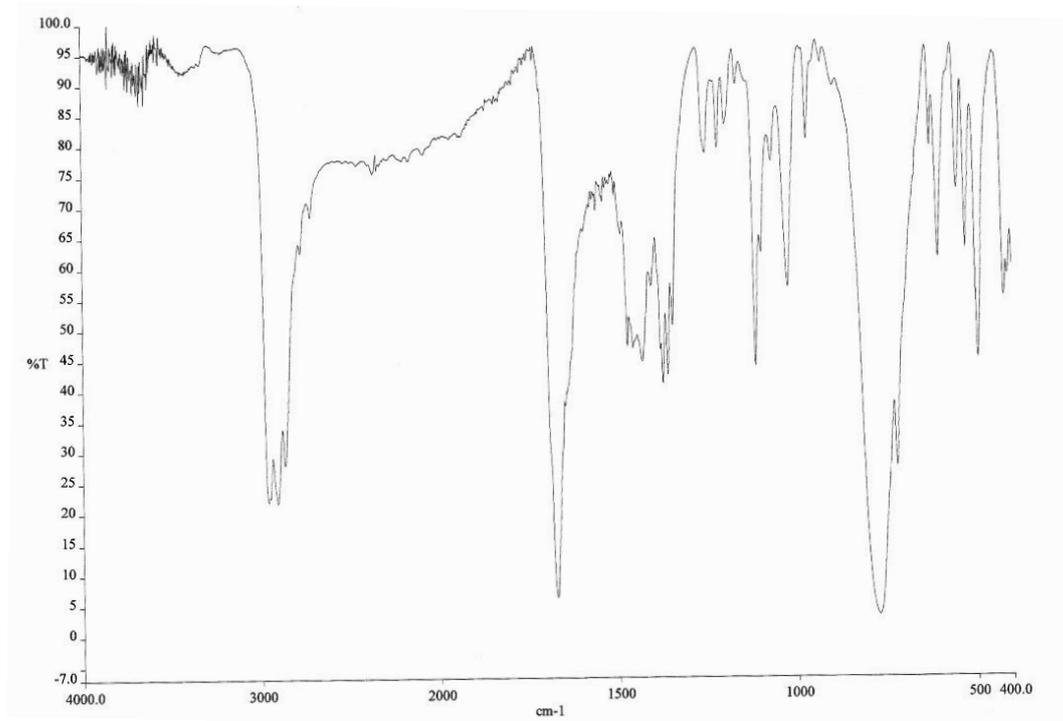
IR (en KBr) de **12**



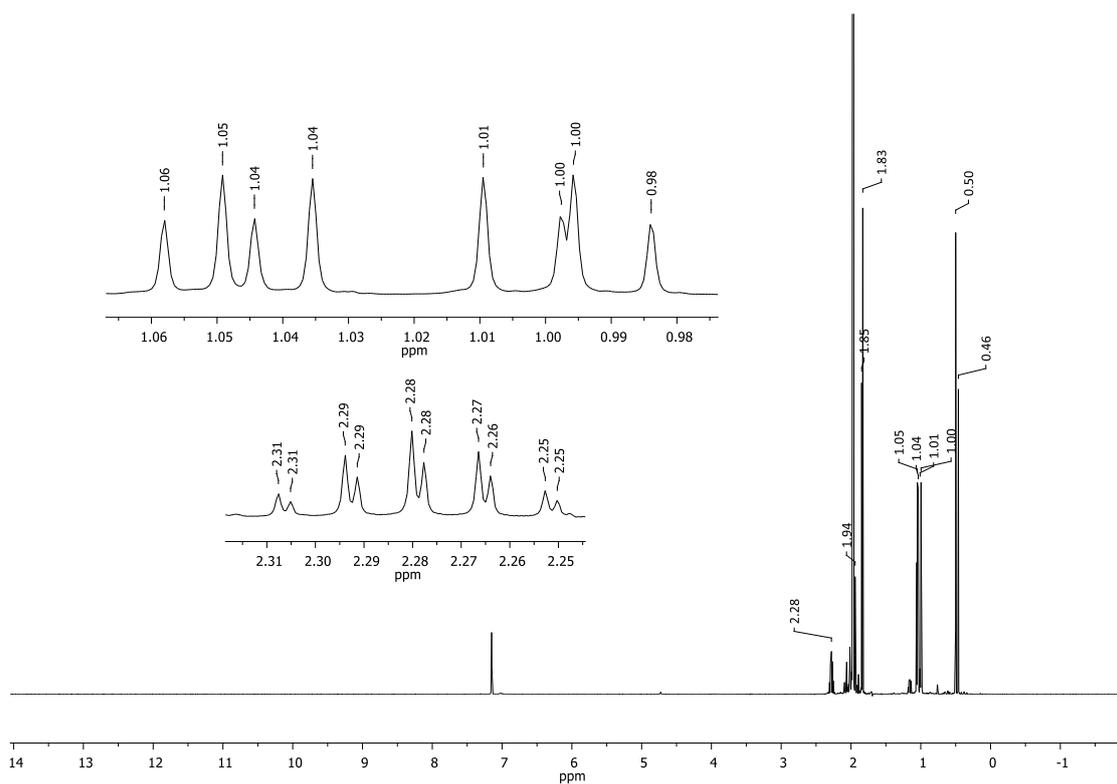
RMN-¹H (en C₆D₆) de **13**



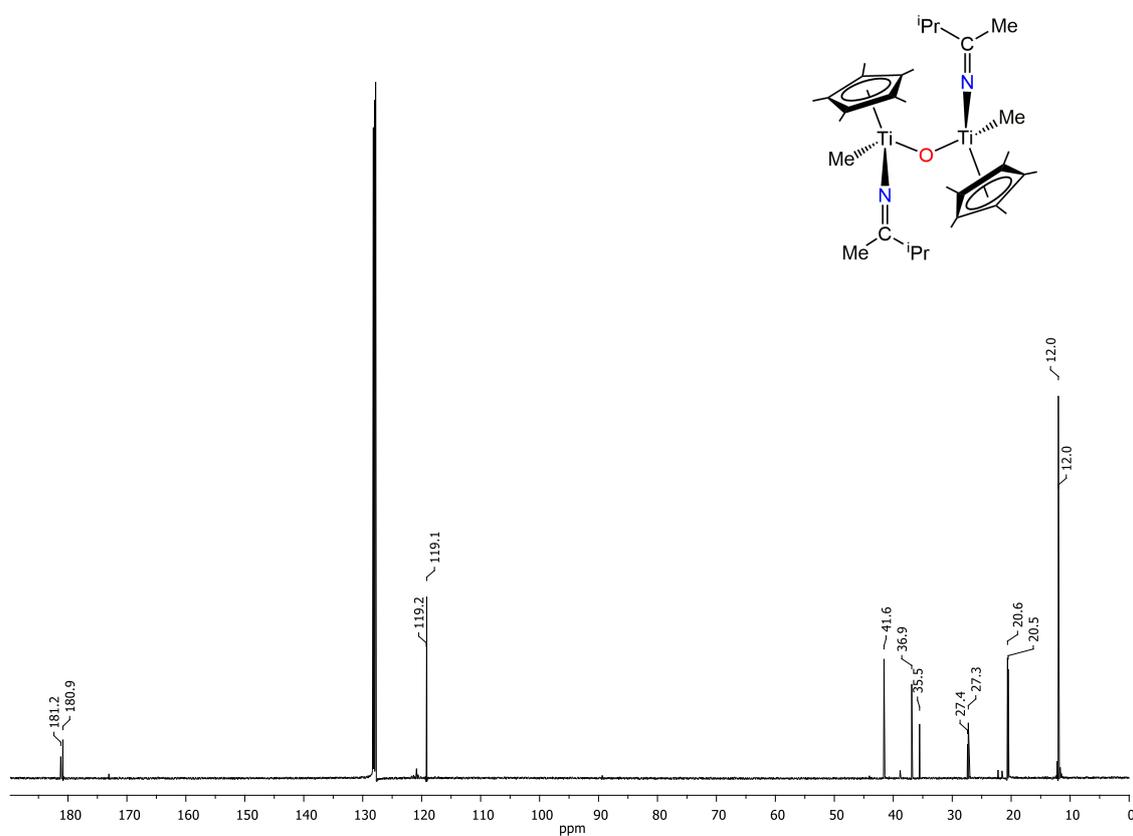
RMN-¹³C{¹H} (en C₆D₆) de **13**



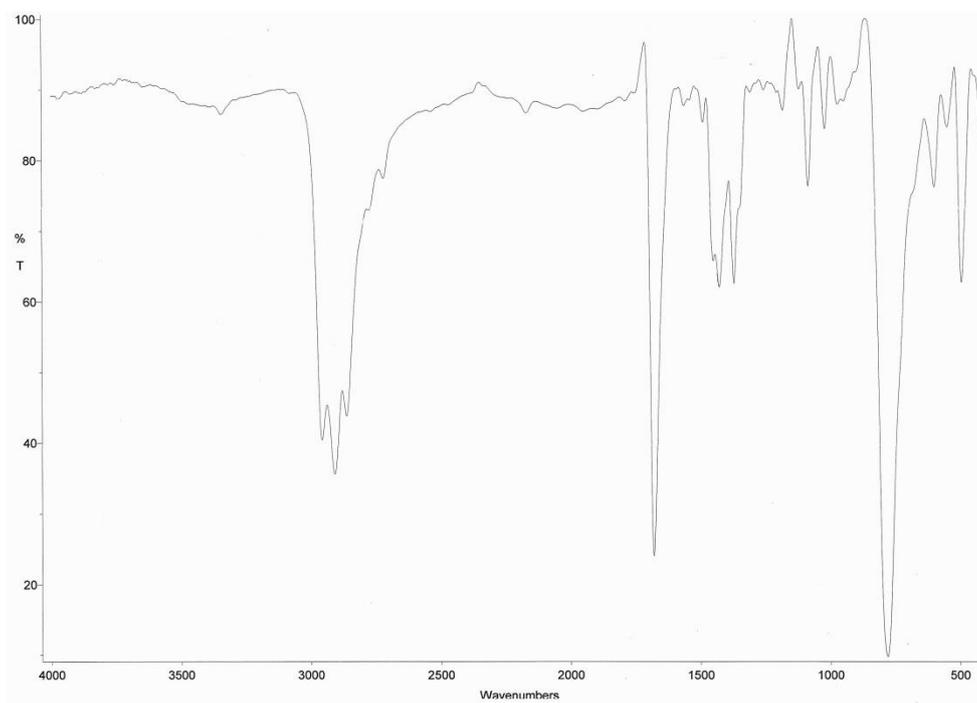
IR (en KBr) de **13**



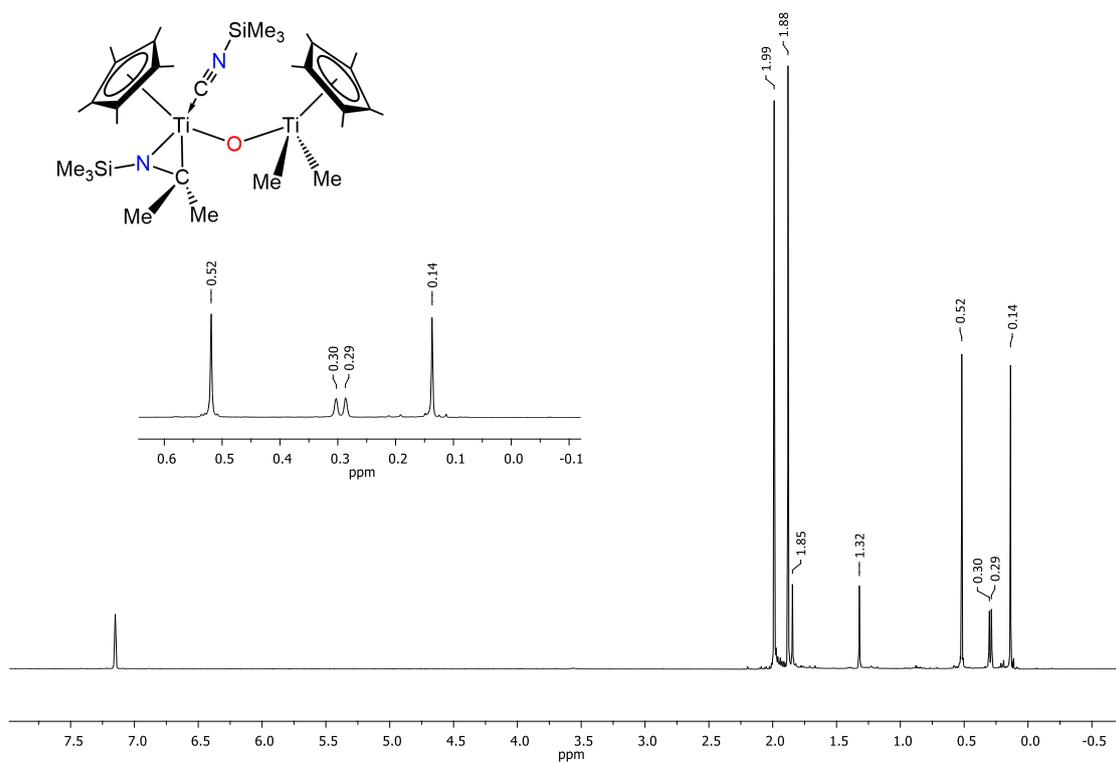
RMN- ^1H (en C_6D_6) de **14**



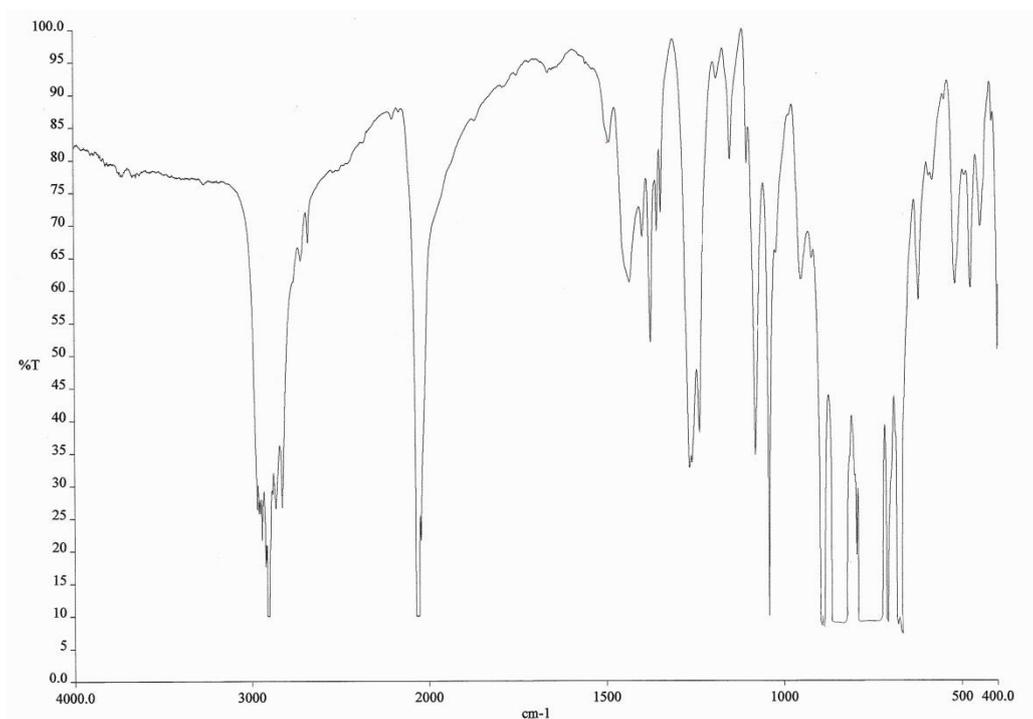
RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (en C_6D_6) de **14**



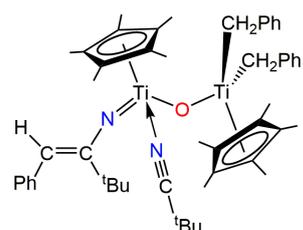
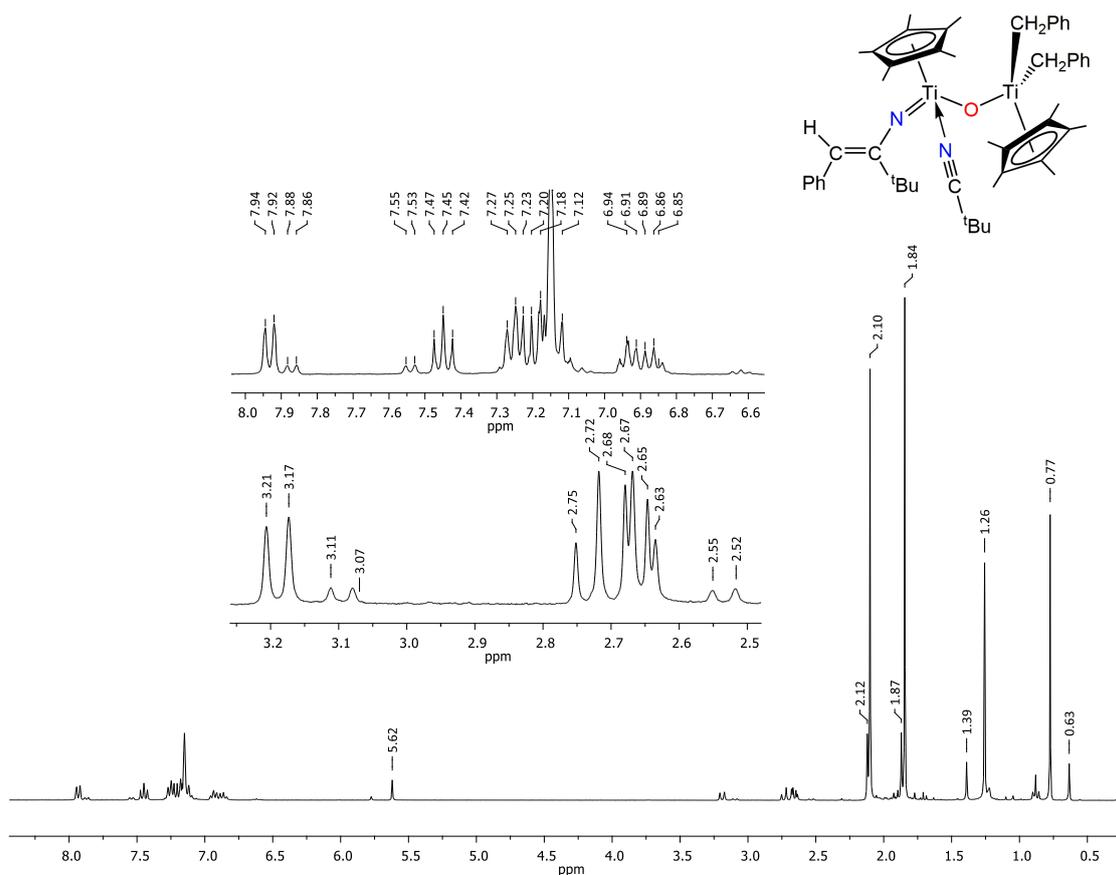
IR (en KBr) de **14**



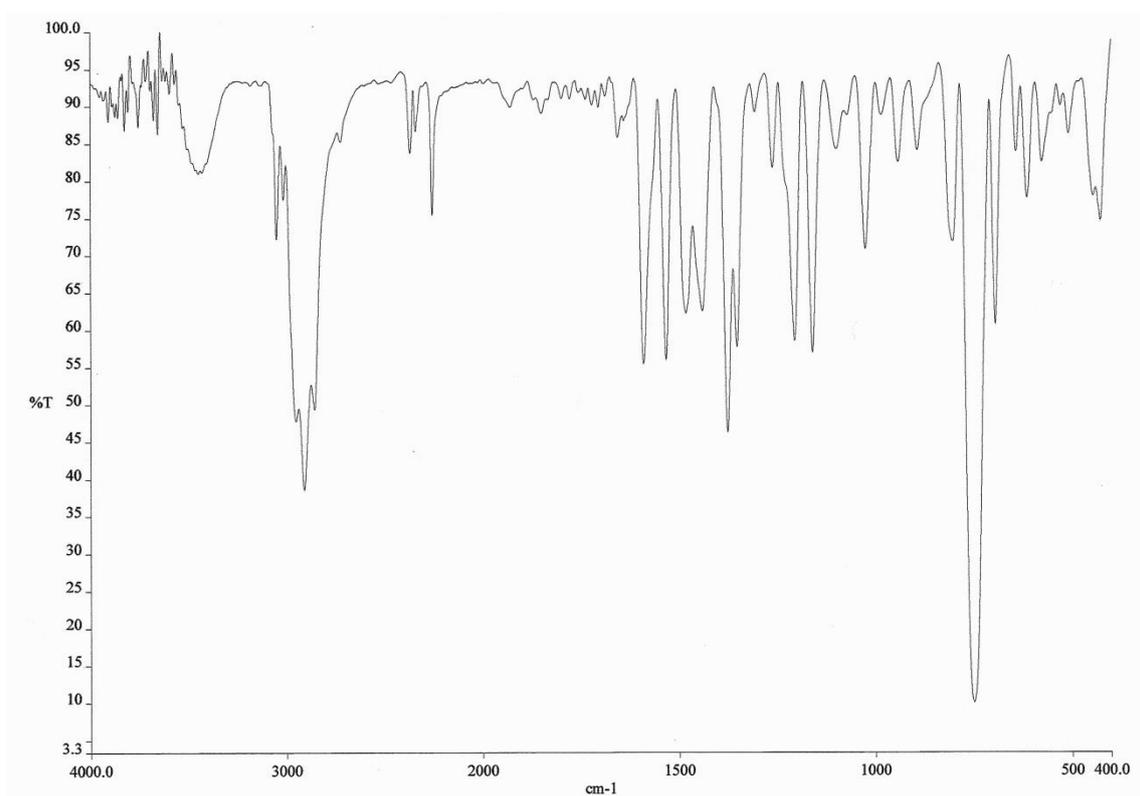
RMN-¹H (en C₆D₆) de **15**



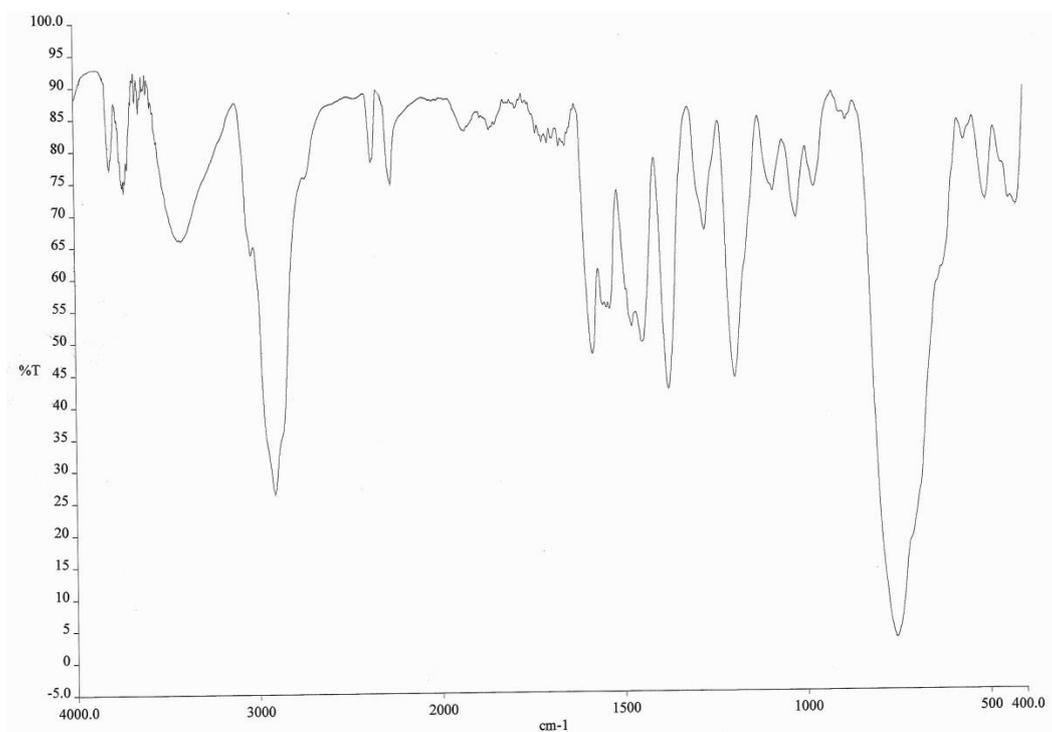
IR (en KBr) de **15**



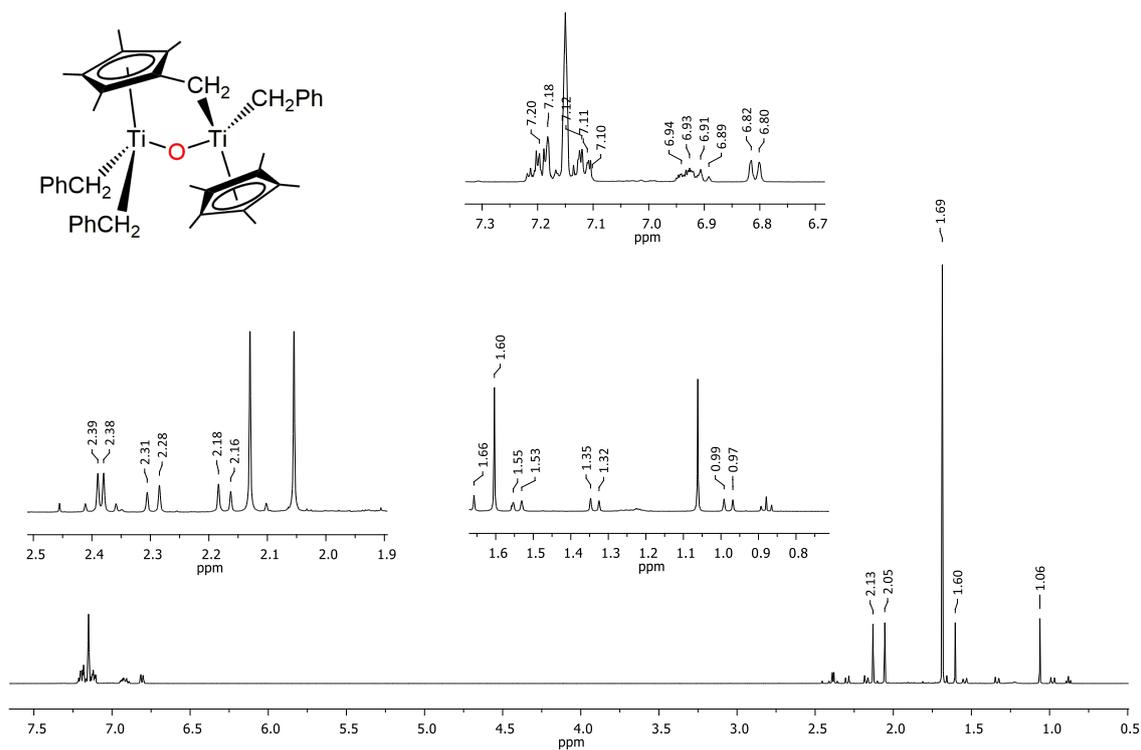
RMN-¹H (en C₆D₆) de **16**



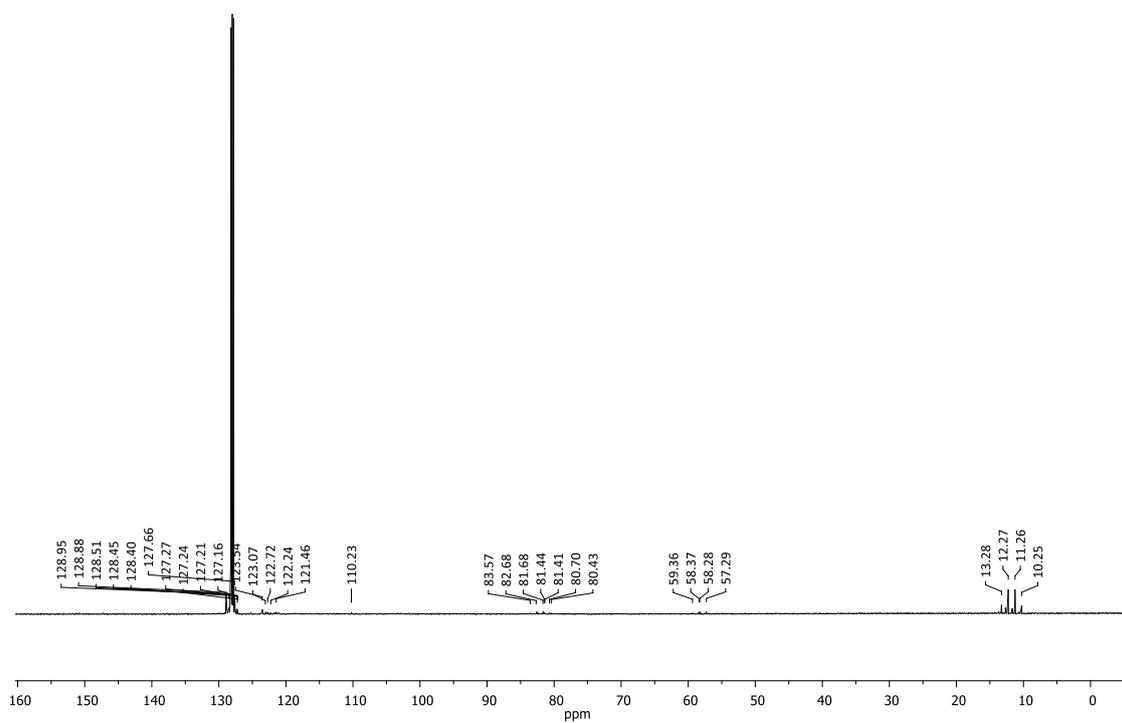
IR (en KBr) de **16**



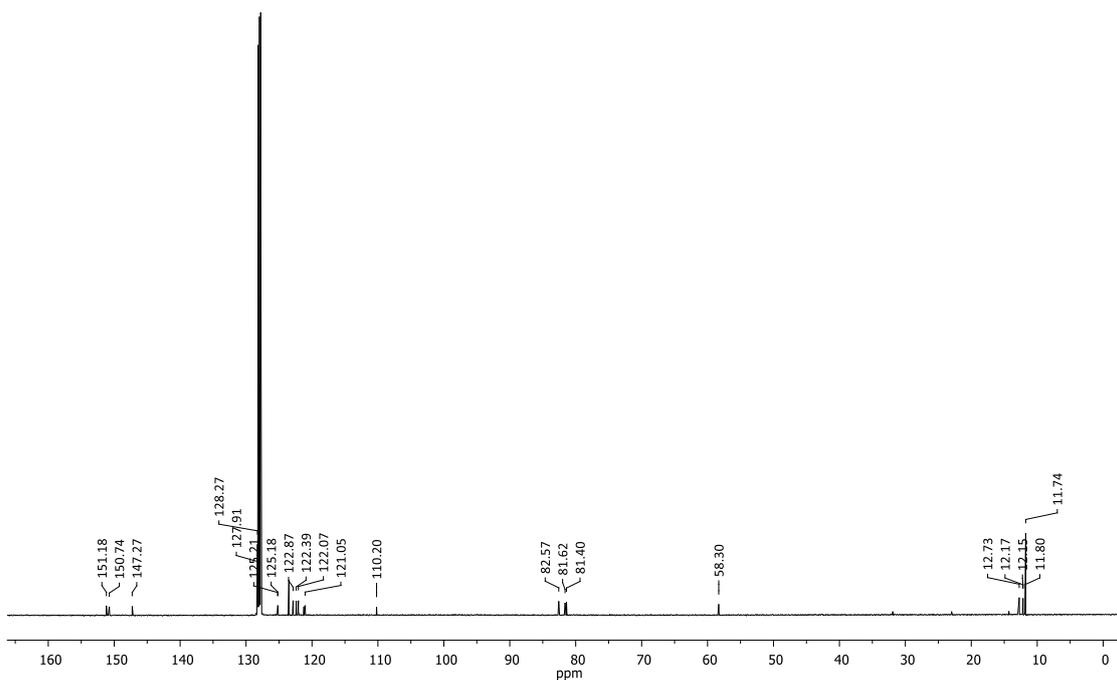
IR (en KBr) de **17**



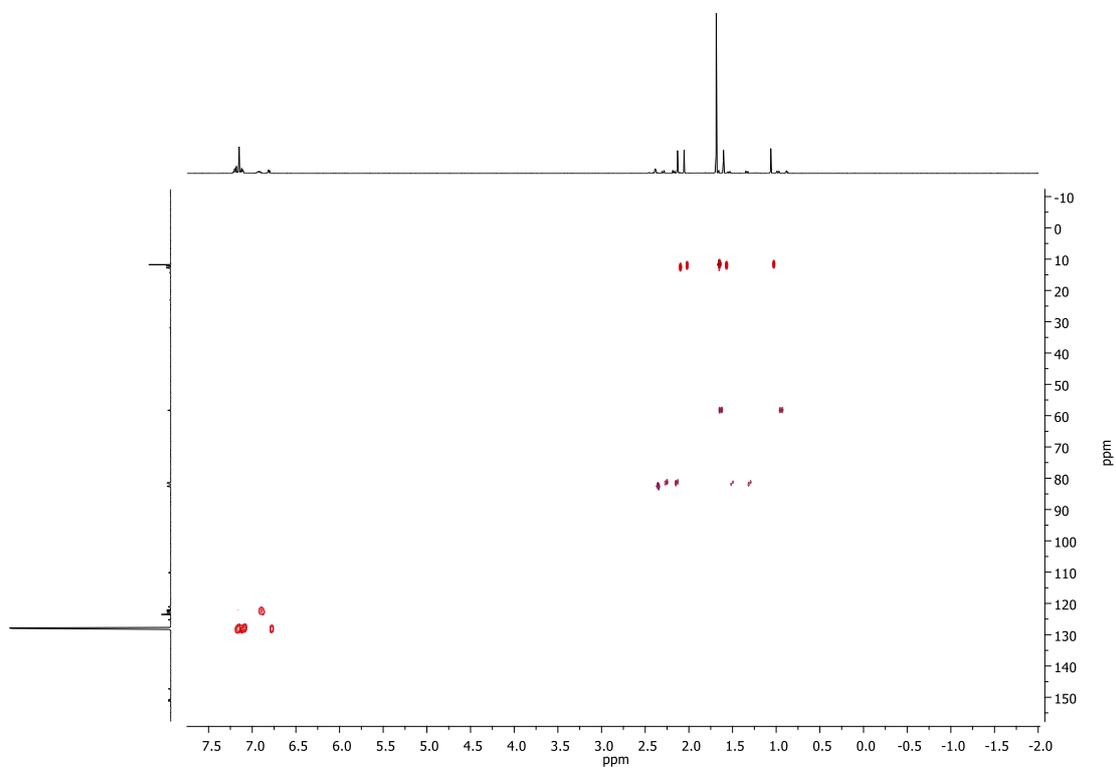
RMN- ^1H (en C_6D_6) de **18**



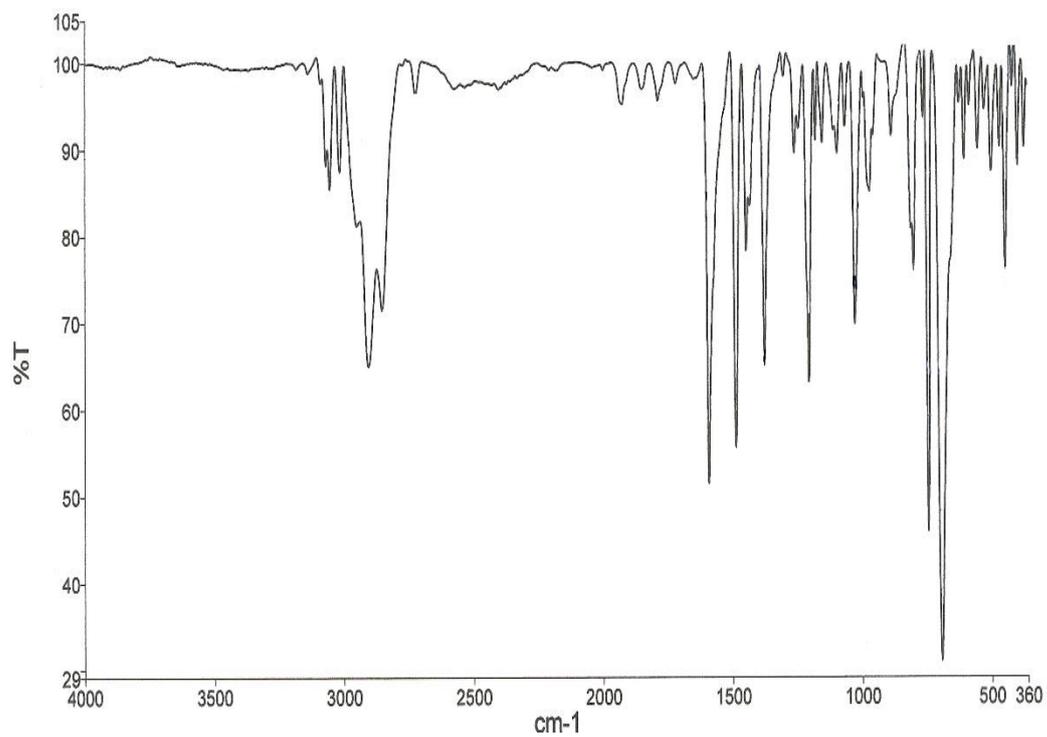
RMN- ^{13}C (en C_6D_6) de **18**



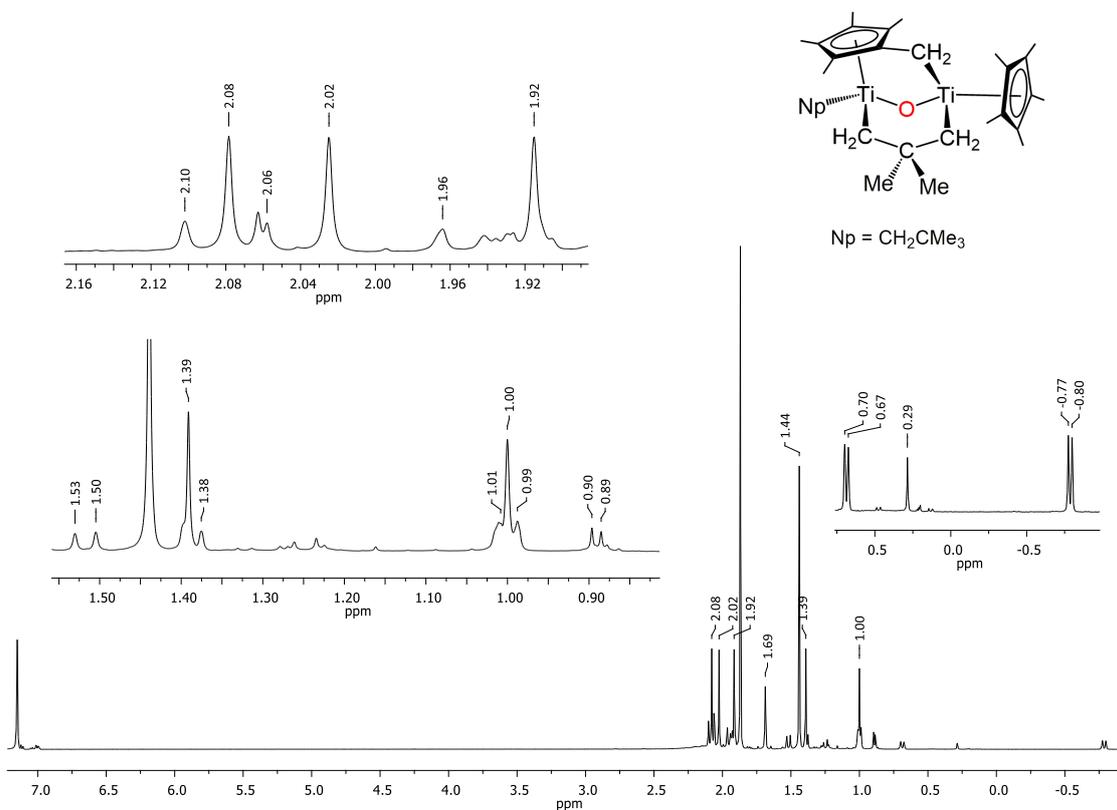
RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (en C_6D_6) de **18**



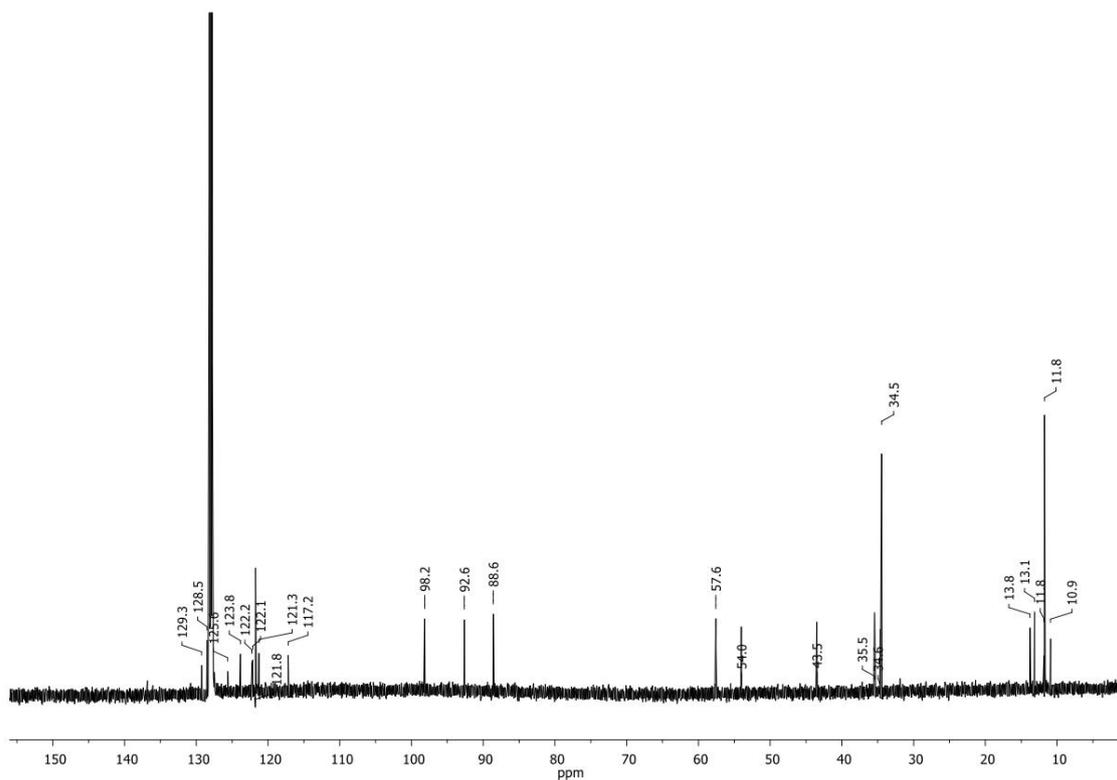
RMN $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ HSQC (en C_6D_6 , eje X: ^1H , eje Y: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) de **18**



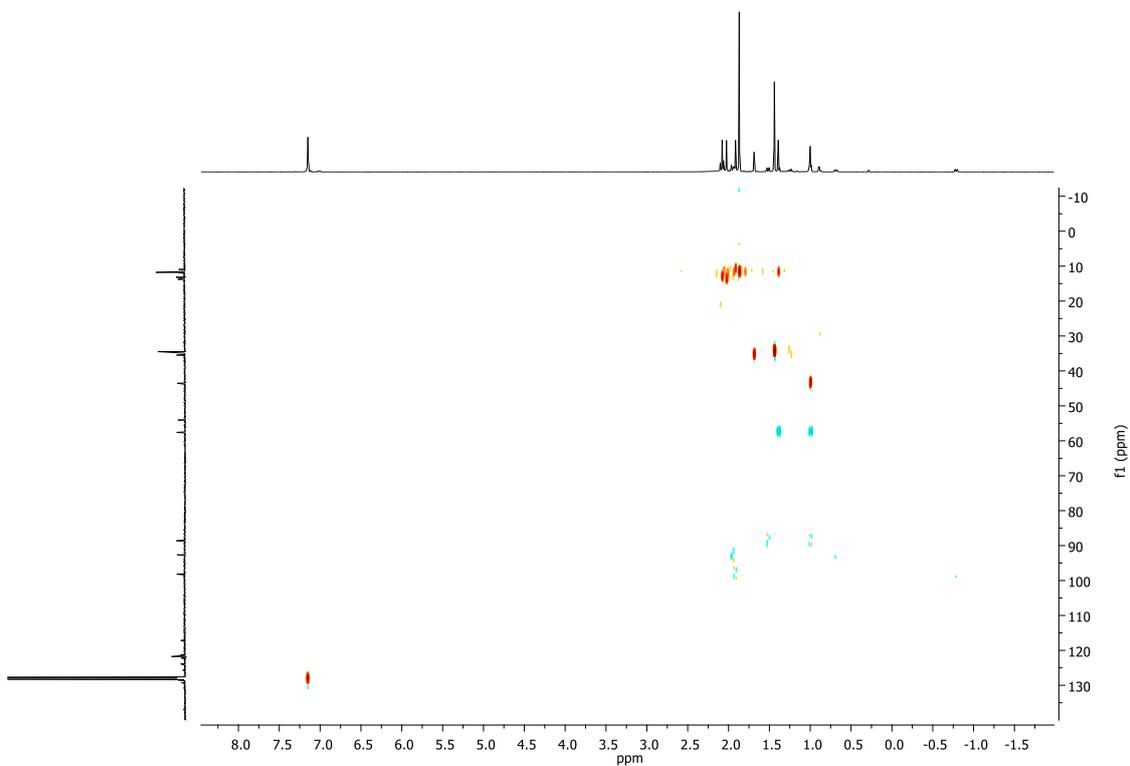
IR (en KBr) de **18**



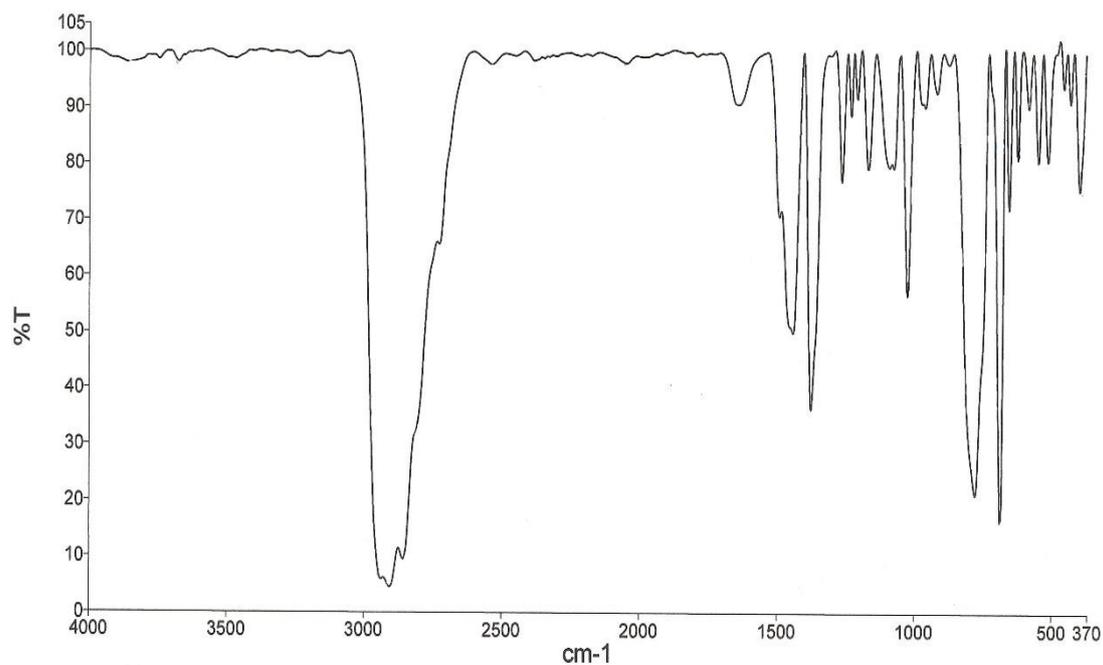
RMN-¹H (en C₆D₆) de **20**



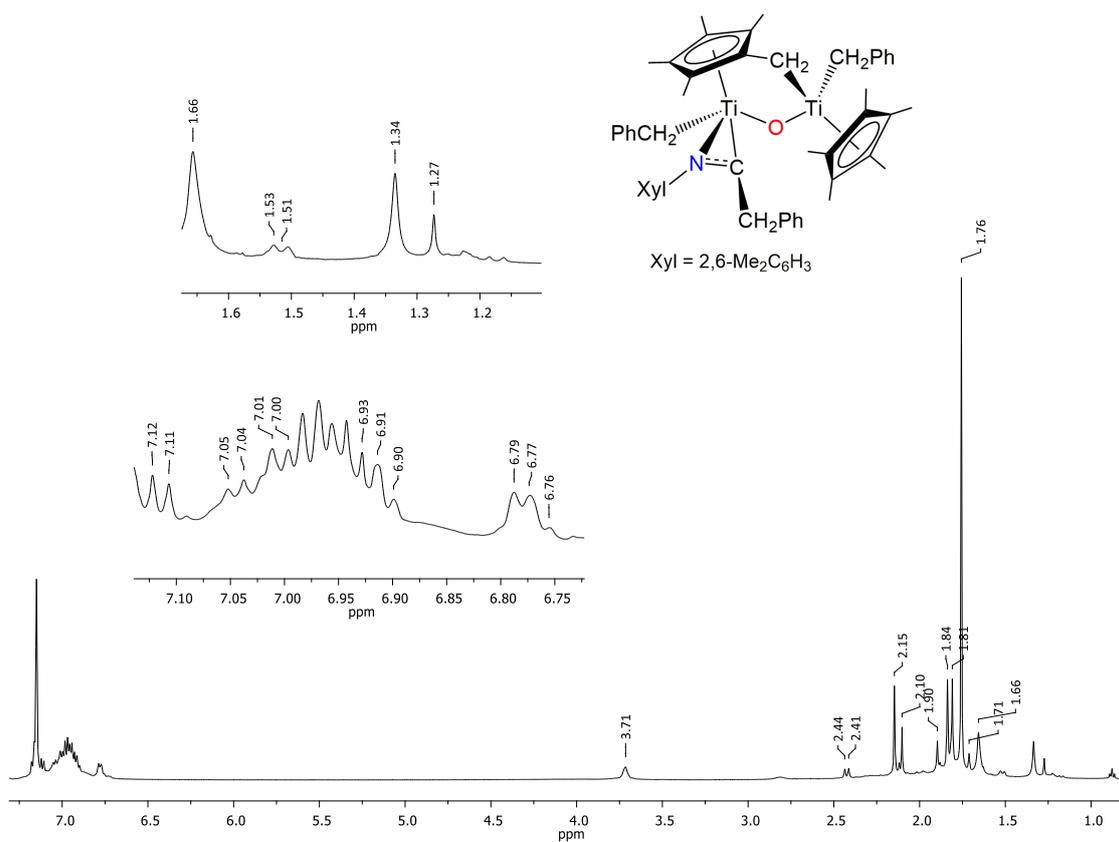
RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (en C_6D_6) de **20**



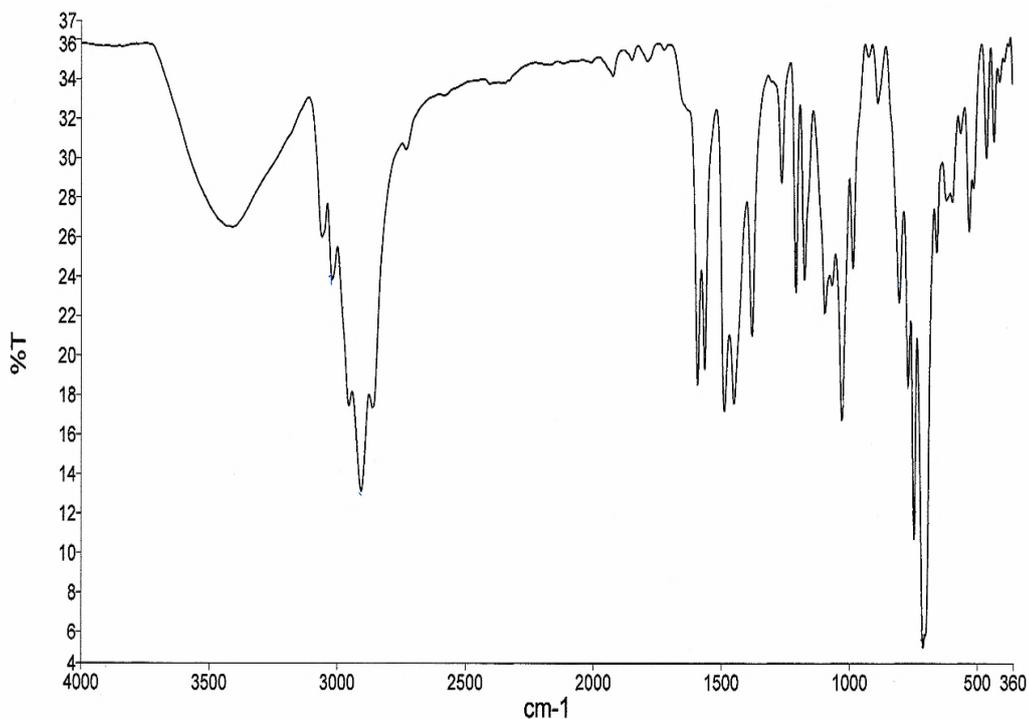
RMN $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ HSQC (en C_6D_6 , eje X: ^1H , eje Y: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) de **20**



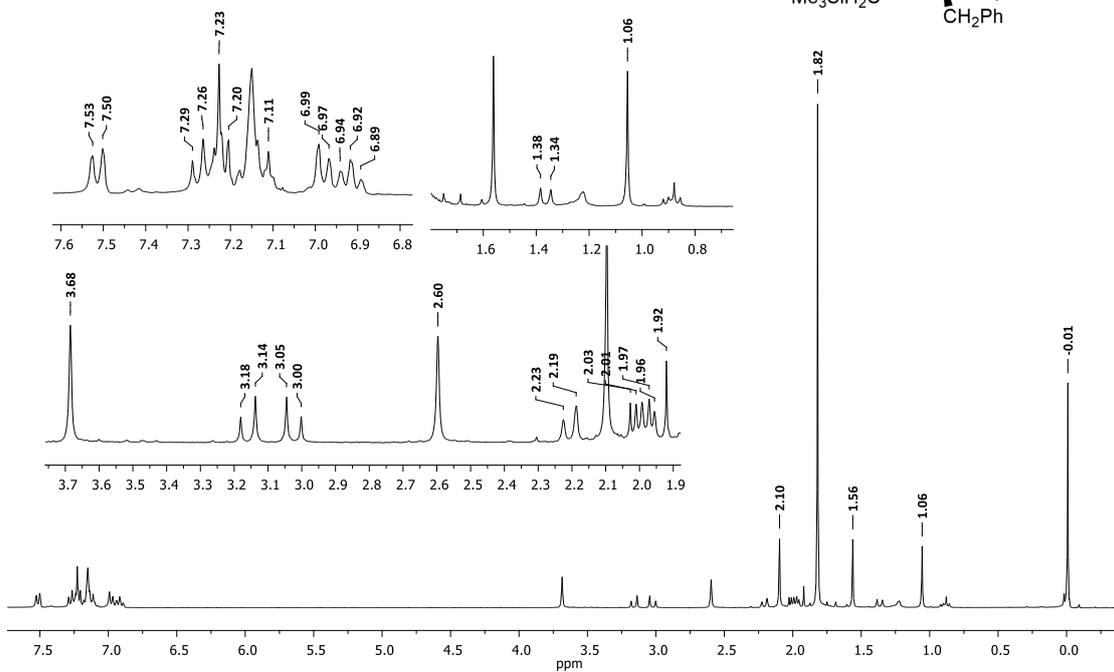
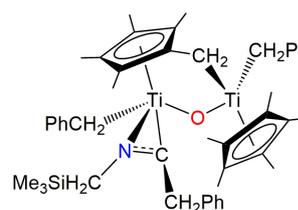
IR (en KBr) de **20**



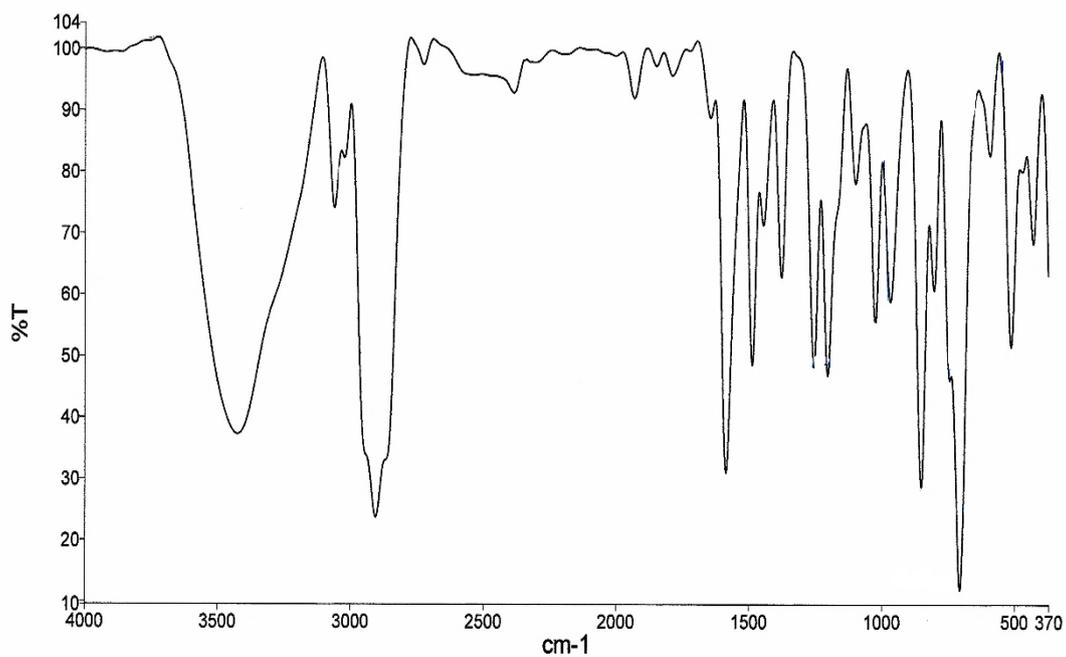
RMN-¹H (en C₆D₆) de **21**



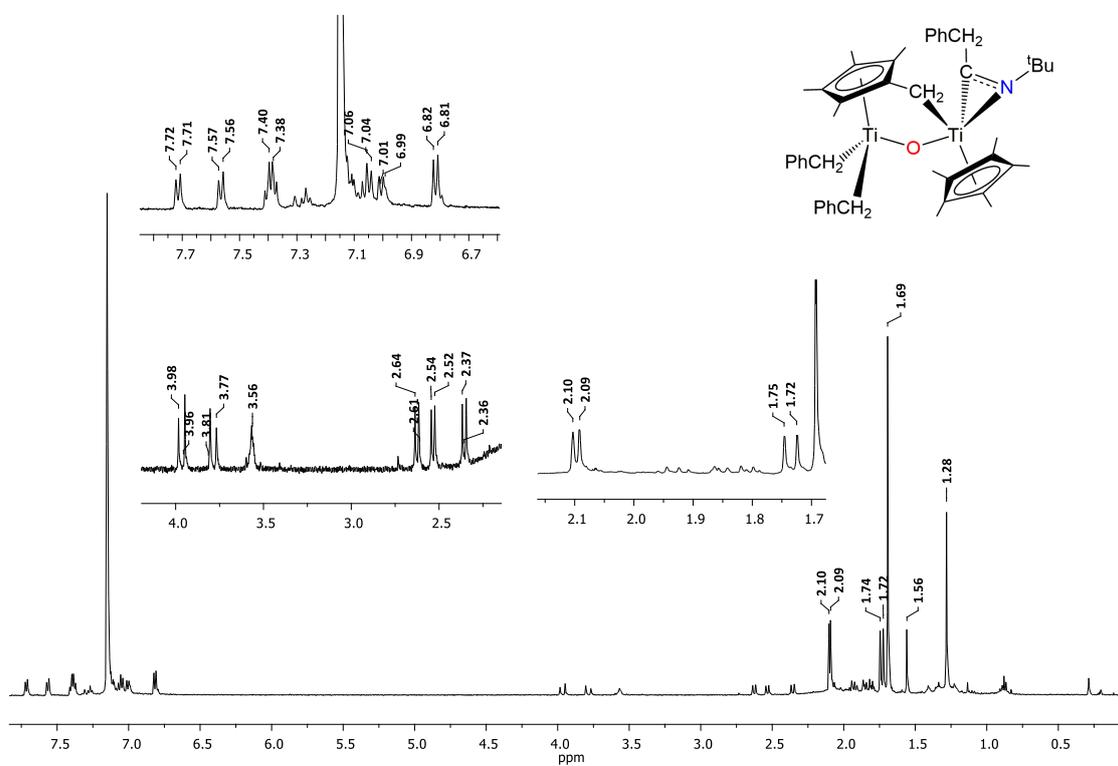
IR (en KBr) de **21**



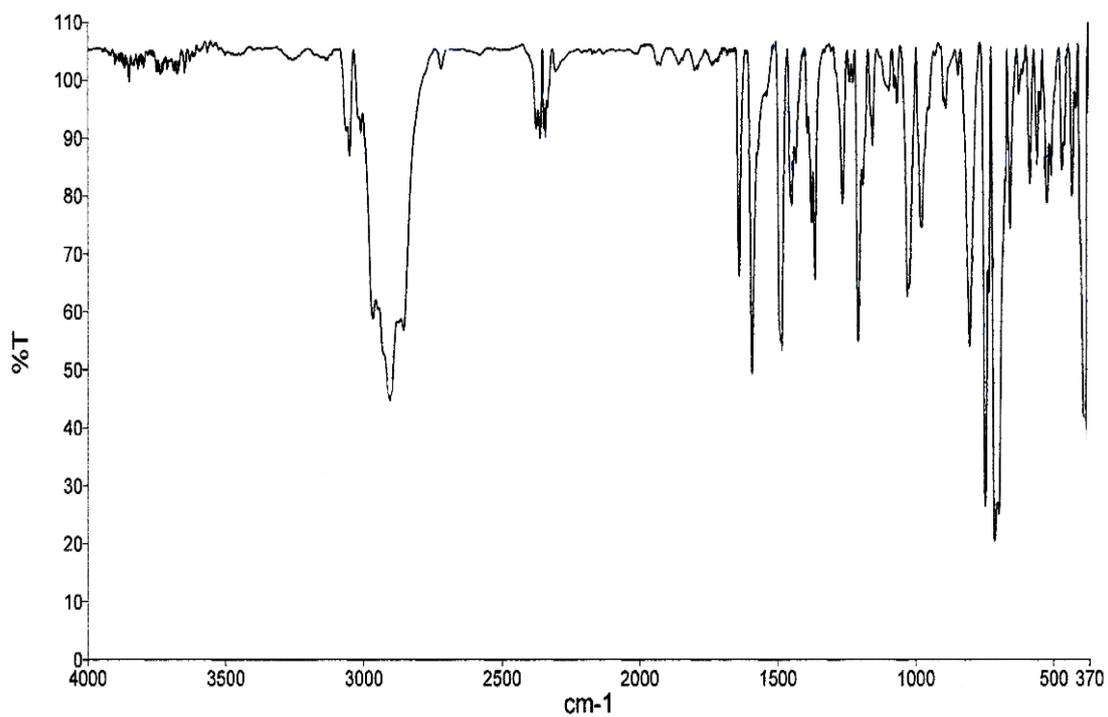
RMN-¹H (en C₆D₆) de **22**



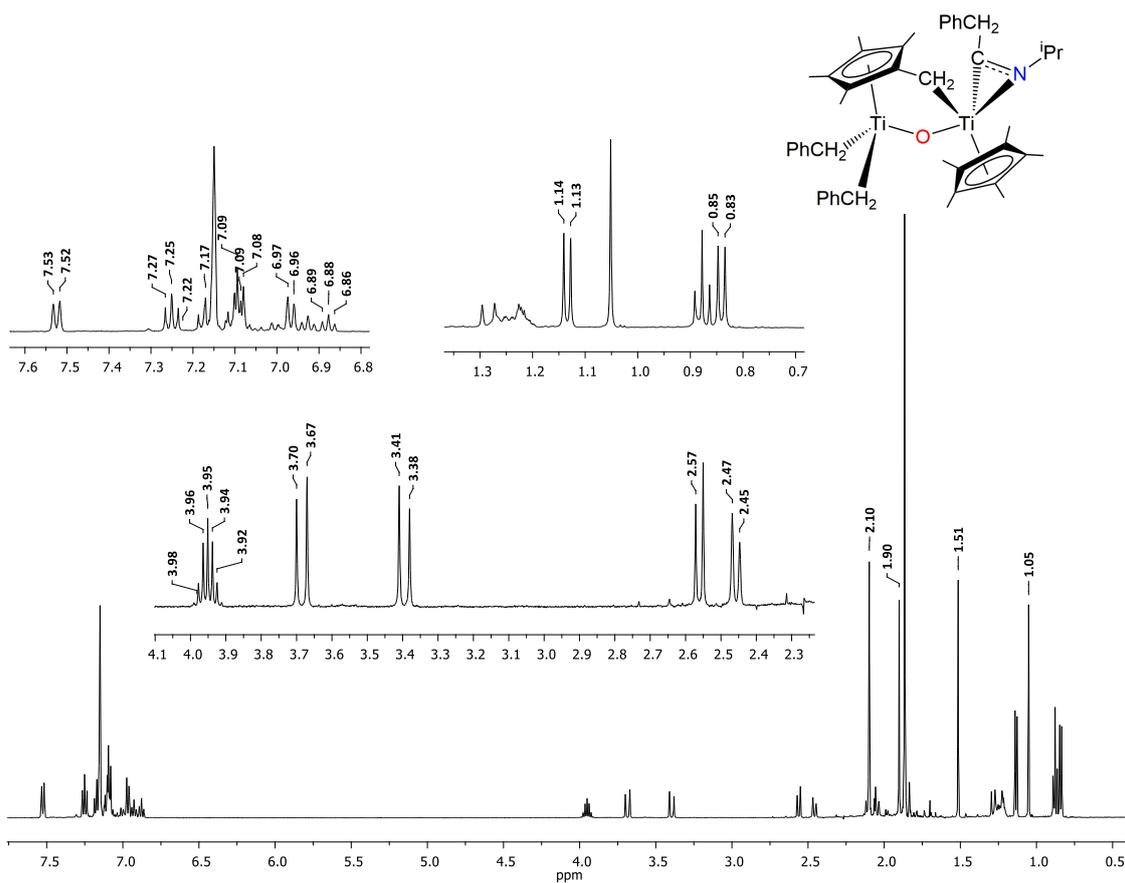
IR (en KBr) de **22**



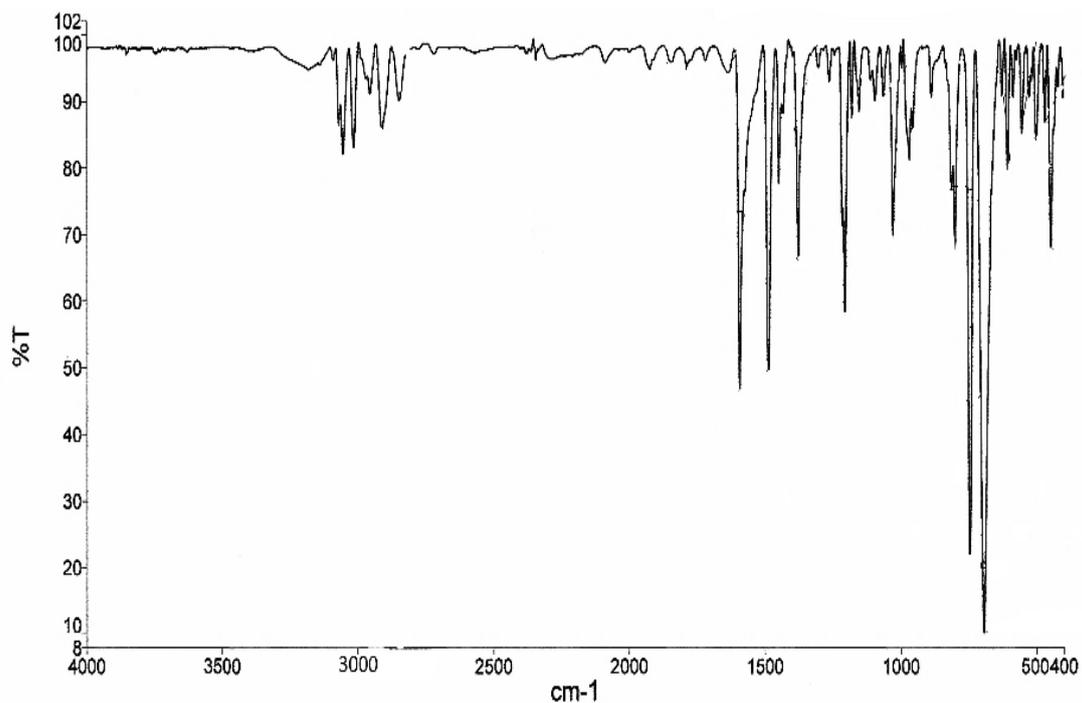
RMN-¹H (en C₆D₆) de **23**



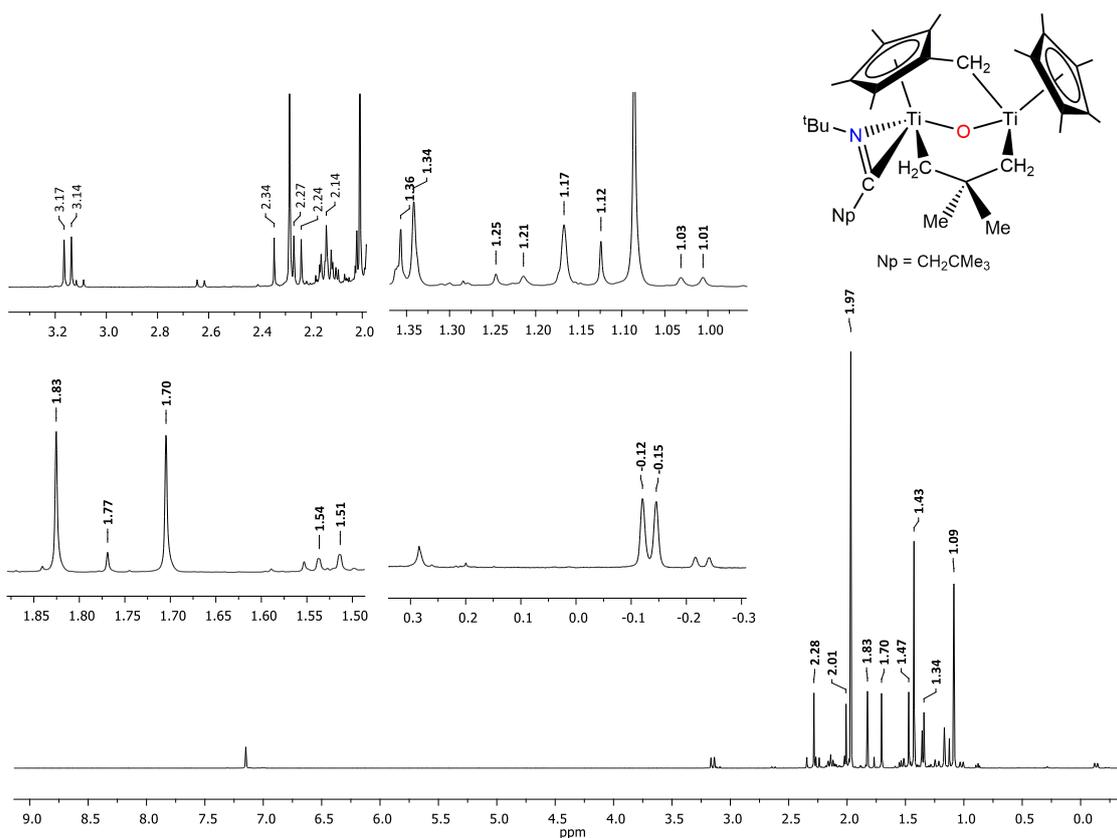
IR (en KBr) de **23**



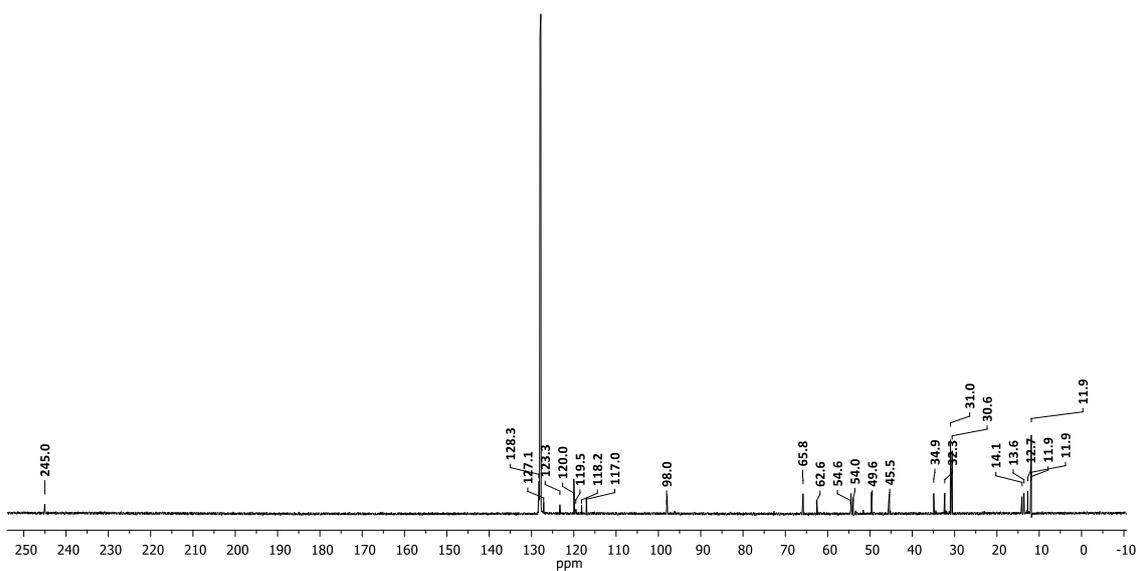
RMN-¹H (en C₆D₆) de **24**



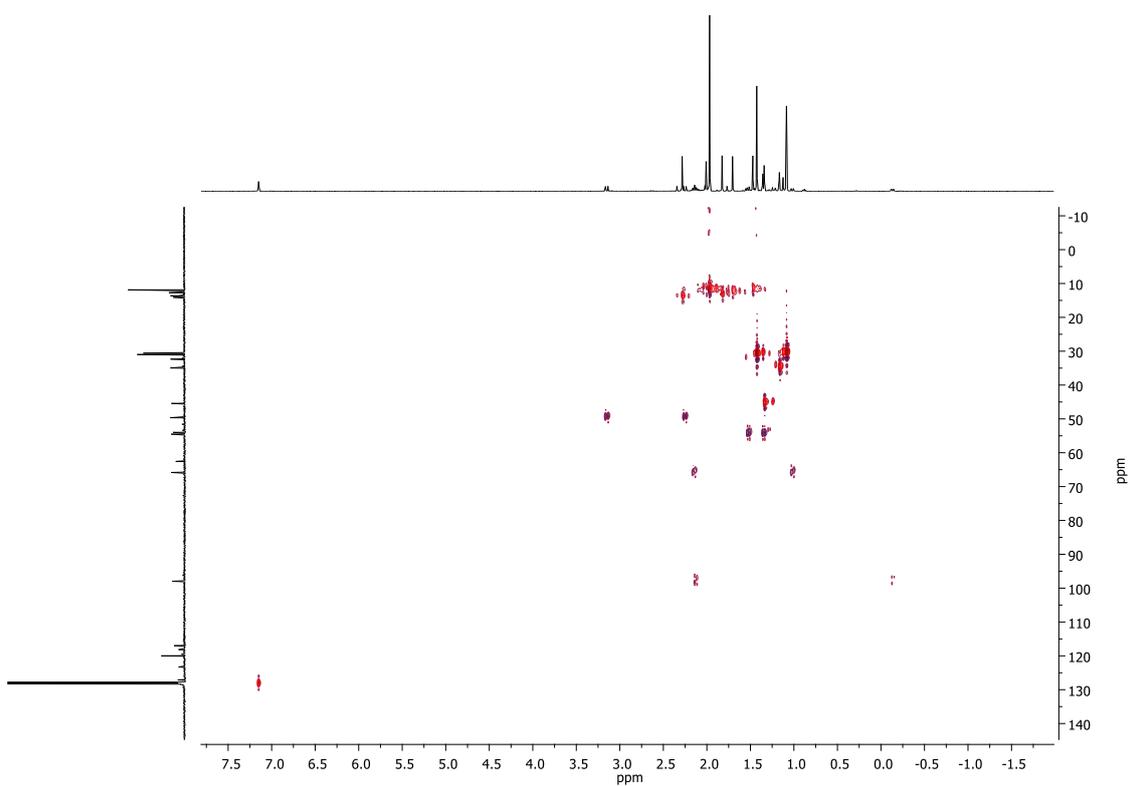
IR (en KBr) de **24**



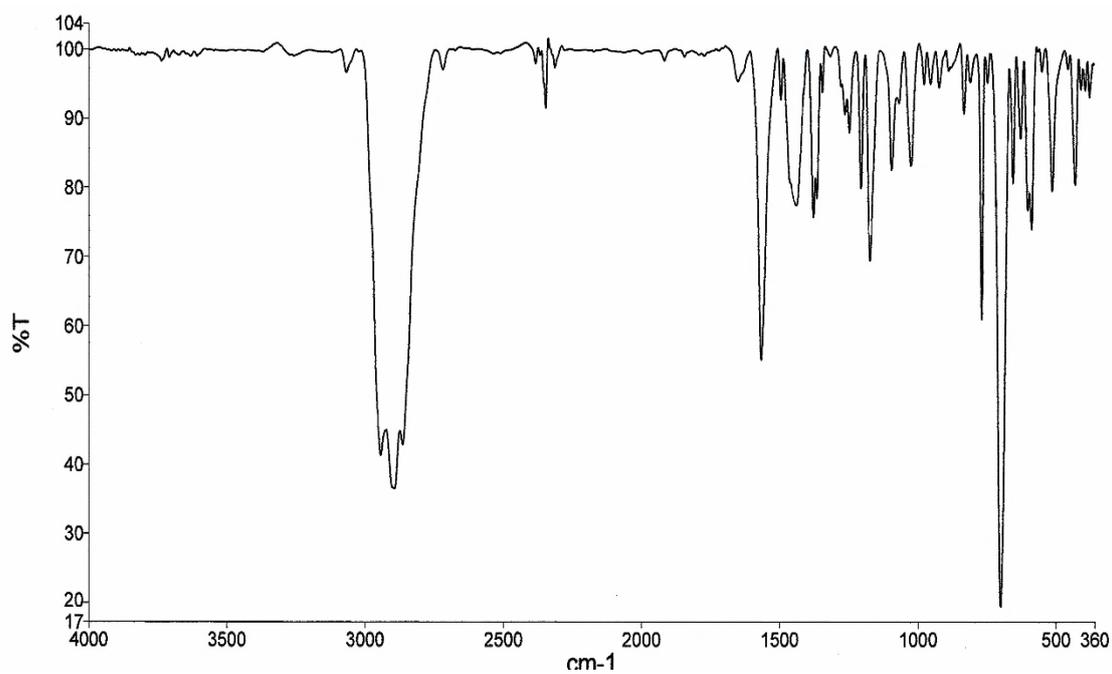
RMN-¹H (en C₆D₆) de **25**



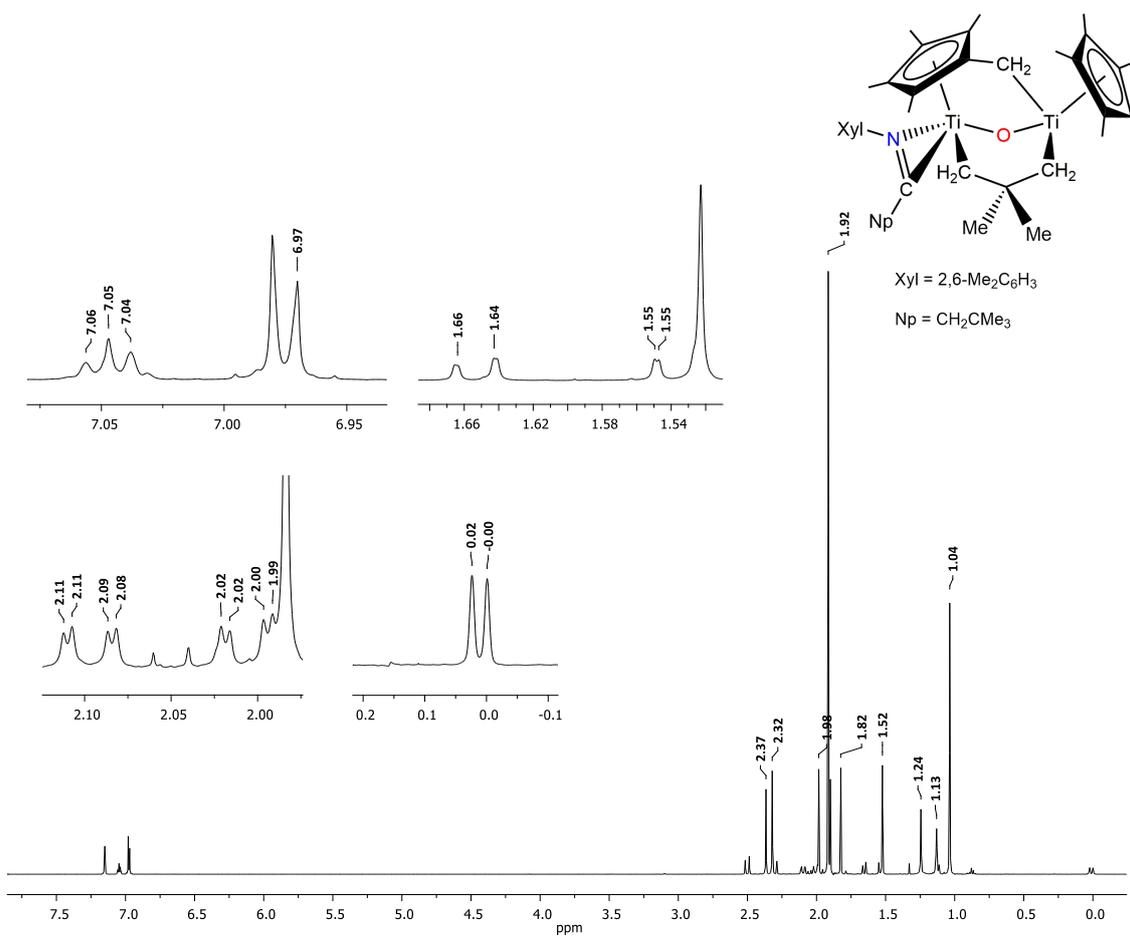
RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (en C_6D_6) de **25**



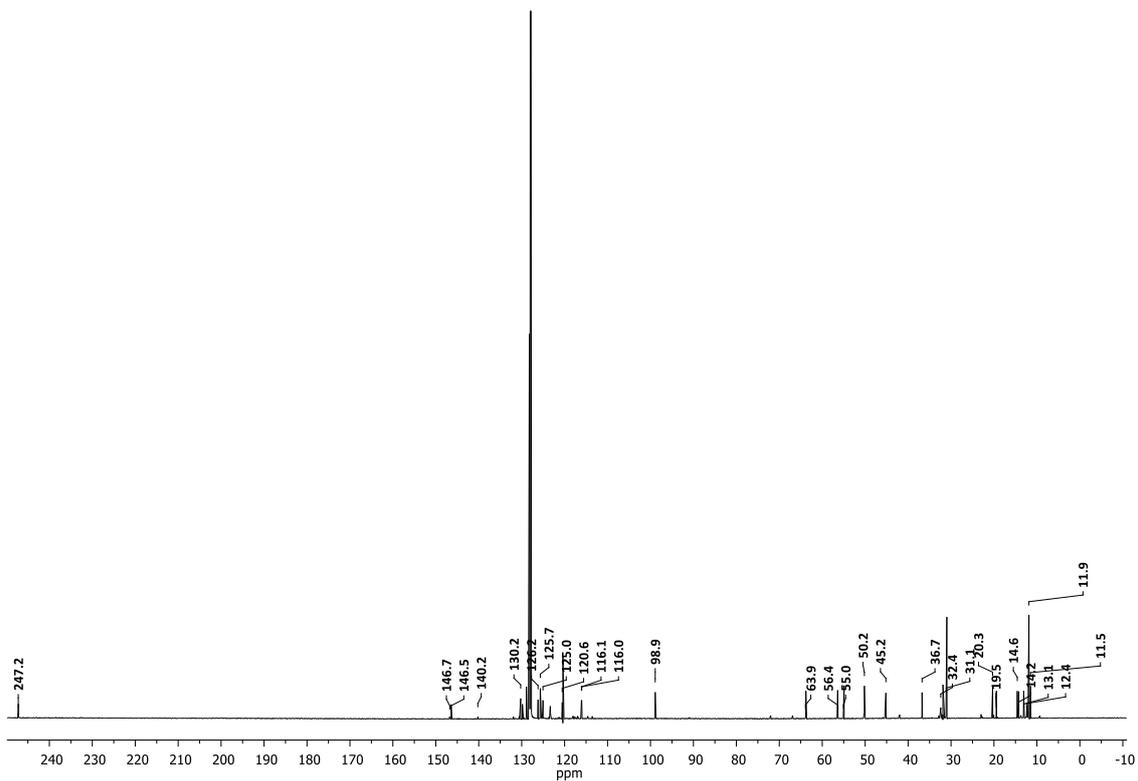
RMN $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ HSQC (en C_6D_6 , eje X: ^1H , eje Y: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) de **25**



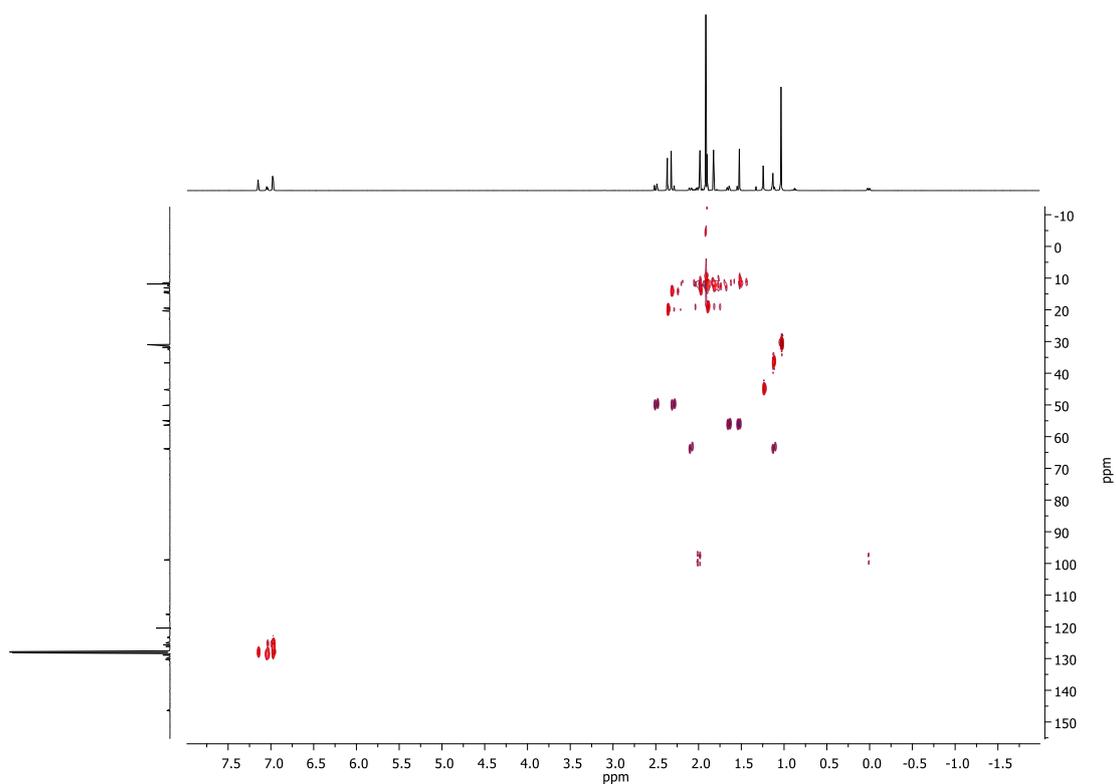
IR (en KBr) de **25**



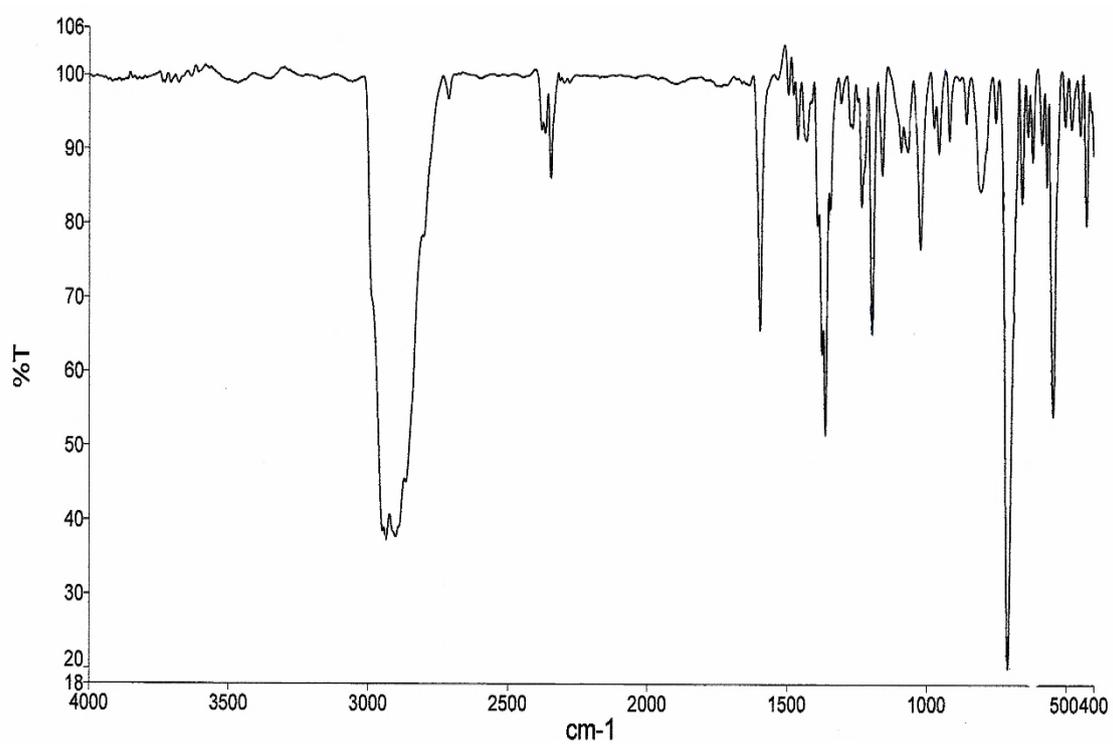
RMN-¹H (en C₆D₆) de **26**



RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (en C_6D_6) de **26**



RMN $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ HSQC (en C_6D_6 , eje X: ^1H , eje Y: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) de **26**

IR (en KBr) de **26**

