



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO  
DE MÉXICO**



**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“COMPLEJOS DE TITANIO DERIVADOS DE LIGANTES 3-(4'-R-  
FENIL)-3-HIDROXI-2-PROPEN-DI-OATO DE METILO”**

**TESIS**

Para obtener el grado de:

**MAESTRA EN CIENCIAS QUÍMICAS**

Presenta:

**QFB. MARIA DEL CARMEN MANCILLA GONZALEZ**

Dirigida por:

**Dr. Iván García Orozco**

**Dr. Vojtech Jancik**

**Dra. Mónica Mercedes Moya Cabrera**

Toluca, Edo. De México, Julio 2014



**UAEM** | Universidad Autónoma del Estado de México

3° (EV. DE GRADO)  
OFICIO NO 274/2014

Toluca, México, 09 de Junio de 2014

**P. DE MAESTRIA EN CIENCIAS QUIMICAS  
MARIA DEL CARMEN MANCILLA GONZÁLEZ  
FACULTAD DE QUIMICA  
P R E S E N T E**

La que suscribe Directora de la Facultad de Química, dependiente de la Universidad Autónoma del Estado de México, comunica a Usted que el Jurado de su Evaluación de Grado estará formado por:

Dr. Telésforo Jesús Morales Juárez  
**PRESIDENTE**

**FIRMA**

Dra. Monica Mercedes Moya Cabrera  
**SECRETARIO**

Dr. Iván García Orozco  
**PRIMER VOCAL**

Dr. Diego Martínez Otero  
**SEGUNDO VOCAL**

Dr. Luis Edmundo Lugo Uribe  
**TERCER VOCAL**

Dra. Rosa María Gómez Espinosa  
**SUPLENTE**

Dr. David Corona Becerril  
**SUPLENTE**

**ATENTAMENTE  
PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO  
"2014, 70 Aniversario de la Autonomía ICLA-UAEM"**

**M. en A.P. GUADALUPE OFELIA SANTAMARIA GONZALEZ  
DIRECTORA**



c.c.p.Archivo

[www.uaemex.mx](http://www.uaemex.mx)

Facultad de Química • Paseo Colón Esq. Paseo Tollocan • Toluca Estado de México  
Tel. y Fax: 217-5109 y 217-3890 • [fquim@uaemex.mx](mailto:fquim@uaemex.mx)

## **AGRADECIMIENTOS**

A CONACYT por la beca otorgada No. 273697

A la Universidad Autónoma del Estado de México

Al Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM

A la Facultad de Química de la Universidad Autónoma del Estado de México

A DGAPA-UNAM (PAPIIT IN210313)

A todos ellos que contribuyeron en la realización del trabajo:

Dra. Mónica Mercedes Moya Cabrera

Dr. Vojtech Jancik

Dr. Diego Martínez Otero

Dr. Iván García Orozco

M. en C. Alejandra Núñez

M. en C. María de las Nieves Zavala Segovia

M. en C. Lizbeth Triana Cruz

## **DEDICATORIAS**

Me gustaría dedicar esta tesis a la Dra. Mónica Mercedes Moya Cabrera, ya que gracias a su apoyo y consejos se concluyó con el trabajo de la maestría. De hecho solo me sobra decir GRACIAS.

Este trabajo está dedicado a mis padres, hermanos por haberme apoyado durante todo este tiempo, ya que gracias a ellos aprendí a levantarme a pesar de las adversidades.

También está dedicada a todos mis amigos que me estuvieron conmigo durante este tiempo: Cris, Azucena, Emiliano, Paty, Miriam, Nash, Rene, Ramón, Ricardo, Omar, Ricardo Daniel, Ale y Ase. También a los que se han ido, gracias Cinthia por tu apoyo.

# ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS.....	2
DEDICATORIAS.....	3
ÍNDICE.....	4
ÍNDICE DE TABLAS.....	5
ÍNDICE DE FIGURAS Y ESQUEMAS.....	6
ABREVIATURAS.....	8
RESUMEN.....	9
I.    INTRODUCCIÓN.....	11
II.   ANTECEDENTES.....	12
III.  JUSTIFICACIÓN.....	23
IV.   HIPÓTESIS.....	24
V.    OBJETIVOS.....	24
Objetivo general.....	24
Objetivos específicos.....	24
VI.   REACTIVO Y MÉTODOS.....	25
VII.  DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	27
a) Síntesis de los ligantes 3-(4'-R-fenil)-3-hidroxi-2-propenditioato de metilo (LR) R= H(1), MeO(2), Me(3), Cl(4), Br(5).....	27
b) Síntesis de los complejos ciclopentadienildicloro-[3-(4'-R-fenil)-3-oxo-2-propenditioato de metilo] titanio (IV) (LRTiCpCl) R= H(6), MeO(7), Me(8), Cl(9), Br (10).....	29
VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	32
a.1) Síntesis de los ligantes <b>1-5</b> .....	32
a.2) Caracterización espectroscópica de los ligantes <b>1-5</b> .....	32
a.3) Estudio de estructuras cristalinas de los ligantes <b>1, 2, 4 y 5</b> .....	33
b) Síntesis de complejos bisquelato.....	36
c) Síntesis de los complejos <b>6-10</b> .....	37
c.1) Espectroscopia IR de los complejos <b>6-10</b> .....	38
c.2) Resonancia Magnética Nuclear de los complejos <b>6-10</b> .....	39

c.3) Estudio de estructuras cristalinas de los complejos <b>6-10</b> .....	43
IX. CONCLUSIONES.....	50
X. BIBLIOGRAFÍA.....	51
XI. ANEXOS.....	54

## ÍNDICE DE TABLAS

1. Principales distancias de los ligantes <b>1-5</b> en Å.....	35
2. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) del puente de hidrógeno observado en los ligantes <b>1-5</b> .....	36
3. Señales en RMN de <sup>1</sup> H (ppm) para los complejos <b>6-10</b> .....	41
4. Asignación de las señales de RMN de <sup>13</sup> C para los complejos <b>6-10</b> .....	43
5. Datos de α, β y τ para los complejos de titanio <b>6-10</b> .....	46
6. Distancias (Å) y ángulos (°) más representativas de los complejos <b>6-10</b> ...	47
7. Desviación media del plano del átomo de titanio con respecto al plano.....	49

# ÍNDICE DE FIGURAS Y ESQUEMAS

## a) FIGURAS

1. Compuesto metallocénico $Cp_2TiCl_2$ .....	13
2. Metalloceno sintetizado por Brintzinger .....	13
3. Estructura general de complejos de a) “geometría forzada” y b) “doblemente forzada” .....	14
4. Catalizador FI desarrollado por Fujita.....	15
5. Estructura de complejo medio sandwich con ligante N,N-donador.....	15
6. Estructura de complejo monociclopentadienilfenoxiimina Ti (IV).....	16
7. Estructuras de a) Bochmann, b) Li y c) Jin.....	16
8. Complejo con ligante $\beta$ -dicetona.....	16
9. Estructura de los compuestos 3-(4'-R-fenil)-3-hidroxi-2-propenditioato de metilo. R= MeO, Me, H, Cl y Br.....	18
10. Complejo de Pd(II) reportado por Weigand.....	18
11. Complejo de Co(III) reportado por Weigand.....	19
12. Complejo de Cu(I) con el ligante 3-(4'-fenil)-3-hidroxi-2-propenditioato.....	20
13. Polímero de coordinación 1D con ligantes puente 4,4'bipiridina.....	20
14. Complejo de hierro con ligante 3-(4'-R-fenil)-3-hidroxi-2-propenditioato de metilo .....	21
15. Complejo de hierro con ligante 2-hidroxi-1-pentenditiocarboxilato de metilo.....	22
16. Estructura molecular de <b>1-5</b> con elipsoides térmicos al 30% de probabilidad. Los átomos de hidrogeno (con excepción del correspondiente grupo OH) se han omitido para efectos de claridad. ....	34
17. Espectro de IR comparando el complejo <b>6</b> y el ligante <b>1</b> .....	39
18. Espectro RMN de $^1H$ del complejo de <b>6</b> .....	40
19. Espectro RMN de $^{13}C$ del complejo <b>6</b> .....	42

20. Mezcla racémica del complejo <b>6</b> .....	44
21. Estructura ORTEP del complejo <b>6-10</b> con elipsoides térmicos al 30 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno y las partes desordenadas se han omitido para efectos de claridad.....	45
22. Ángulos $\alpha$ y $\beta$ para obtener el parámetro $\tau$ .....	46
23. Anillo de seis miembros formado por el átomo de Ti y el fragmento S1C1C2C3O1, donde se observa al metal fuera del plano.....	49

b) Esquemas

1. Síntesis de ligantes <b>1-5</b> .....	32
2. Ruta de síntesis, propuesta para la obtención del complejo bisquelato	37
3. Síntesis de los complejos de titanio(IV). .....	38



## ABREVIATURAS

IR	Infrarrojo
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
DRX	Difracción de Rayos X
Cp	Ciclopentadienilo
MAO	Metil aluminoxano
Fc	Ferroceno
Cen.	Centroide
Cov.	Covalente
ppm	Partes por millón
FI	Fujita group Invented catalysts
Desc.	Descomposición

## RESUMEN

Se sintetizaron los ligantes 3-(4'-R-fenil)-3-hidroxi-2-propenditioato de metilo [R = H(**1**), MeO(**2**), Me(**3**), Cl(**4**) y Br(**5**)], realizando ciertas modificaciones a lo informado en la literatura. Se caracterizaron por IR, RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , así como Análisis Elemental. Se obtuvieron cristales adecuados de **1**, **2**, **4** y **5** para su estudio por Difracción de Rayos X. A partir del análisis de las distancias de enlace se puede concluir la deslocalización electrónica del fragmento S1C1C2C3O1, además de la presencia de un puente de hidrogeno intramolecular.

Se sintetizaron cinco complejos LRTiCpCl [(R = H(**6**), MeO(**7**), Me(**8**), Cl(**9**) y Br(**10**)], a partir de reacción de la sal del ligante y  $\text{CpTiCl}_3$ . Los complejos **6-10** se obtuvieron como sólidos de color amarillo oscuro que se caracterizaron por IR, RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  y Análisis Elemental. Se obtuvieron cristales rojos de la evaporación lenta de una solución concentrada de los compuestos **6-10** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , que fueron estudiados de Difracción de Rayos X. En todos los casos se observa una molécula con geometría de pirámide de base cuadrada, con el átomo de titanio en el centro de la pirámide, el anillo Cp en posición apical, en la base se encuentran dos átomos de cloro y el ligante coordinado por los átomos de O y S, formando un quelato de seis miembros.

Las distancias Ti-Cp<sub>cen.</sub> y Ti-S tienen valores típicos a lo reportado para complejos similares. La distancia de enlace Ti-O es más corta a lo reportado para complejos de medio sandwich de titanio con ligantes de tipo  $\beta$ -dicetona. La distancia de enlace Ti-Cl se incrementa en comparación a la observada para  $\text{CpTiCl}_3$  y es similar con aquellas informadas en complejos de estructura similar que presentan actividad catalítica en la polimerización de olefinas. Estas moléculas podrían considerarse como posibles catalizadores en polimerización debido a las similitudes en la geometría, número de electrones del compuesto y a la presencia de dos átomos de cloro en posición *cis* en comparación a las informadas en la literatura que han presentado actividad catalítica en polimerización de olefinas.

## ABSTRACT

Ligands methyl 3-(4'-R-phenyl)-3-hydroxy-2-propenedithioate (R = H (**1**), MeO (**2**), Me (**3**), Cl (**4**) and Br (**5**)) were synthesized by a modification to the informed method and characterized by IR,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR and elemental analysis. Crystals of ligands **1**, **2**, **4** and **5** were obtained for single crystal X-ray diffraction studios. The fragment S1C1C2C3O presents electronic delocalization. In **1**, **2**, **4-5** were observed an intramolecular hydrogen bond.

The complexes  $\text{LRTiCpCl}$  [R = H (**6**), MeO (**7**), Me (**8**), Cl (**9**) and Br (**10**)] were obtained of the reaction of the ligand's salt and  $\text{CpTiCl}_3$ . The compounds were characterized by IR,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR and Elemental Analysis. Slow evaporation of a concentrated solution of **6-10** gave red crystals suitable for X-ray diffraction studies. In all cases displayed molecular geometry is a distorted square pyramid with titanium atom in the center of the polyedra, the Cp ring at the apical position and the base of the pyramid is formed by two chlorine atoms and the ligand coordinated by O, S atoms in a 6-membered chelate.

Ti-Cp<sub>cen.</sub> and Ti-S distances are typical for similar complexes. The Ti-O bond length is shorter than those informed to Ti-Cp complexes bearing  $\beta$ -diketone ligands. The Ti-Cl bond length is longer than that observed for  $\text{CpTiCl}_3$ , being similar to those informed for olefin polymerization catalysts with similar structures. The complexes **6-10** can be proposed as polymerization catalysts due to the similarity structure to molecules with polymerization activity.

## I. INTRODUCCIÓN

La química de los metales del grupo 4 se ha desarrollado en gran medida en el área de catálisis, debido a la actividad en polimerización de olefinas tanto de sus sales metálicas como de sus compuestos de coordinación. Los complejos  $Cp_2MCl_2$  (M= Ti, Zr en conjunto con MAO) sintetizados por Kaminsky fueron los primeros catalizadores homogéneos en polimerización, que permitieron actividades catalíticas más altas que los catalizadores de Ziegler-Natta, además de producir polímeros con características estructurales más específicas por medio de la modificación estructural del catalizador.

La siguiente generación de complejos con actividad catalítica modificó un anillo Cp de los metallocenos por un ligante con átomos donadores diferentes a carbono, los denominados compuestos medio sandwich. Se han informado complejos medio sandwich con ligantes bidentados N, N-, N, O- y O, O-donadores. La principal ventaja de estos es el cambio en la dureza del átomo donador, lo cual afecta al centro metálico.

Hasta el momento existen pocos ejemplos reportados de complejos medio sandwich con ligantes bidentados O, S-donadores. Por lo cual resulta interesante obtener complejos medio sandwich con ligantes que presenten un átomo donador blando como azufre, para estudiar su estructura y proponerlos como posibles catalizadores en polimerización. En este trabajo se reporta la primera síntesis de complejos medio sandwich de titanio derivados de los ligantes del tipo 3-(4'-R-fenil)-3-hidroxi-2-propenoato de metilo, que fueron caracterizados estructuralmente por IR, RMN de  $^1H$  y  $^{13}C$ , Análisis Elemental y por estudios de Difracción de Rayos X de monocristal.

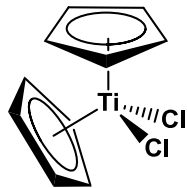
## II. ANTECEDENTES

### a) Polimerización de olefinas por compuestos de coordinación.

El titanio es el noveno elemento [1] y el segundo metal de transición más abundante en la corteza terrestre [2]. Este metal tiene muchos usos cotidianos, tales como en pinturas ( $\text{TiO}_2$ ), en la fabricación de bicicletas (aleaciones de hierro, aluminio y titanio) [2], hasta otros más especializados como parte estructural de aviones militares y submarinos nucleares [3]. Sin embargo, el mayor interés radica en el estudio de la química de coordinación de este metal, para la síntesis de moléculas que puedan tener aplicaciones como posibles catalizadores en polimerización de olefinas.

El uso de compuestos de coordinación de titanio en polimerización inició con el trabajo de Karl Ziegler, que descubre la actividad catalítica de mezclas de sales de metales de transición, como titanio y trimetilaluminio, para la polimerización de etileno a presiones entre 10–20 atm y temperaturas de 50–75 °C [4]. Por su parte, el químico italiano Giulio Natta probó el catalizador desarrollado por Ziegler en monómeros como propileno o estireno, llegando a la conclusión que la estructura de la cadena polimérica depende de manera directa del catalizador [5]. A raíz de estos descubrimientos se comenzó a entender que no solo el metal era el responsable de la actividad catalítica, sino también del ligante que rodeaba al centro activo.

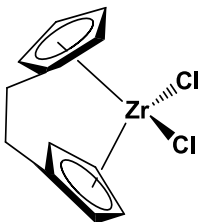
A partir de esta premisa y buscando hacer el proceso en un medio homogéneo, Sinn y Kaminsky propusieron una nueva forma para llevar a cabo la polimerización, utilizando catalizadores conocidos como metalocénicos (Figura 1). Estos sistemas compuestos por anillos ciclopentadienilo y metales de transición  $[\text{Cp}_2\text{MCl}_2]$  ( $\text{M} = \text{Ti}$  y  $\text{Zr}$ ) alcanzaron actividades catalíticas comparables a los sistemas heterogéneos, cuando se adicionaba agua a la reacción, debido a la formación del metilaluminoxano (MAO). Los polímeros obtenidos presentaron además distribuciones estrechas de pesos moleculares [6].



**Figura 1.** Compuesto metalocénico  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ .

La especie catalíticamente activa propuesta por Kaminsky presenta un centro metálico unido a la cadena alifática en crecimiento y un sitio vacante para coordinar un nuevo monómero. En este tipo de sistemas se observó que la presencia de los ligantes ciclopentadienilos (Cp) modifica el ambiente estérico del metal aumentando su actividad [7]. Específicamente los titanocenos ( $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ ) han sido empleados con éxito en la polimerización de etileno, así como en la formación de copolímeros a partir de monómeros como 1-buteno, 1-hexeno y estireno [6].

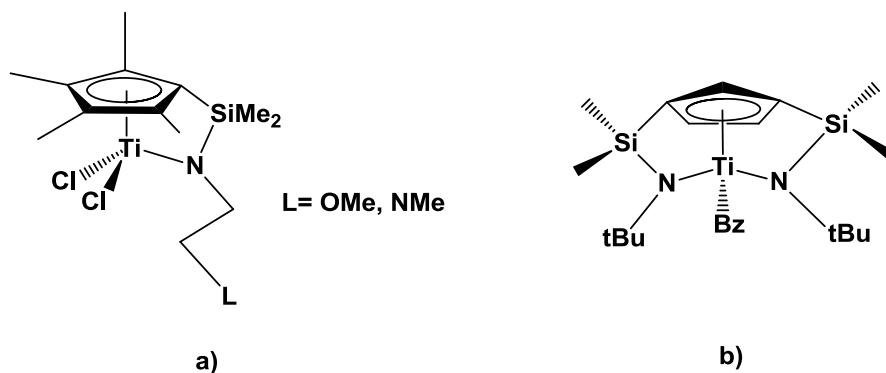
A partir del descubrimiento de Kaminsky, se sintetizaron muchos compuestos realizando modificaciones al anillos Cp. Brintzinger introdujo un puente entre los dos anillos ciclopentadienilo, obteniendo los llamados complejos *ansa*-metalocénicos (Figura 2). Estos compuestos tienen una restricción en la rotación de dichos anillos, consiguiendo un mayor control en la estereorregularidad del polímero [8].



**Figura 2.** Metaloceno sintetizado por Brintzinger.

En este mismo contexto, J. Okuda modificó el ángulo de mordida del complejo, utilizando ligantes del tipo  $\eta^5$ -ciclopentadienilsililamido (Figura 3) con metales del grupo 4, consiguiendo una mayor actividad catalítica que los catalizadores de Ziegler-Natta. A este tipo de compuestos se les conoce como catalizadores de “geometría forzada” (constrained geometry catalyst, CGC por sus siglas en inglés) [9], los cuales propician

el acceso más fácil de la olefina a la esfera de coordinación, obteniendo un mayor control sobre la estructura del polímero. La introducción de dos unidades sililamido al ligante ciclopentadienilo generó compuestos que se conocen como complejos de “geometría doblemente forzada” (Figura 3), los cuales también presentaron alta actividad en la polimerización de etileno [9].

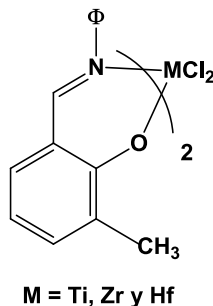


**Figura 3.** Estructura general de complejos de a) “geometría forzada” y b) “doblemente forzada”.

Es importante hacer notar que la introducción de átomos donadores diferentes al carbono no disminuyó la actividad catalítica (Figura 3), a partir de esto comenzó el estudio de compuestos de coordinación con ligantes diferentes a los ciclopentadienilos llamados no metallocénicos o post metallocénicos.

Los catalizadores no metallocénicos iniciaron formalmente con los trabajos de Brookhart en complejos de níquel y paladio con ligantes de tipo diimina [10]. La polimerización se lleva a cabo con la ayuda de un cocatalizador (MAO) de manera similar al mecanismo propuesto para los catalizadores metallocénicos. La ventaja de estos catalizadores sobre los sistemas metallocénicos es la modificación del ligante de forma más fácil y económica, con gran versatilidad debido a los bloques estructurales disponibles (átomos donadores, grupos funcionales, esqueletos rígidos o flexibles, etc.).

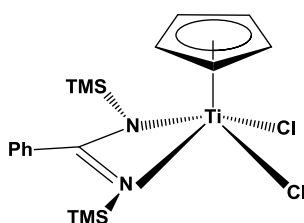
En este tema, Fujita y colaboradores obtuvieron toda una familia de compuestos llamados “Catalizadores FI” (Figura 4) a partir de ligantes bis(fenoxiimina) y metales como Ti, Zr y Hf [11]. Los complejos de titanio resultaron ser potentes catalizadores para polimerización y copolimerización de etileno [12].



**Figura 4.** Catalizador FI desarrollado por Fujita.

El desarrollo de nuevas moléculas como posibles catalizadores se ha enfocado a conjuntar los sistemas catalíticos con anillos Cp y con un ligante de tipo quelato como los informados por Fujita, los denominados medio sandwich. Estos sistemas presentan las ventajas de ser modificados fácilmente a partir de sales como  $\text{CpTiCl}_3$ , además de presentar alta actividad catalítica en polimerización.

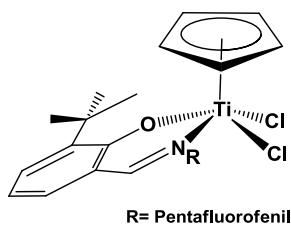
En la literatura se encuentran ejemplos de complejos medio sandwich con ligantes N, O que presentan variación en el anillo quelato. Ejemplo de ello son los sintetizados por Gómez [13], quien utiliza un ligante bidentado N, N-donador (Figura 5), que forma un anillo quelato de cuatro miembros. Este tipo de compuestos fueron utilizados como catalizadores en la polimerización de etileno o propeno.



**Figura 5.** Estructura de complejo medio sandwich con ligante N, N-donador

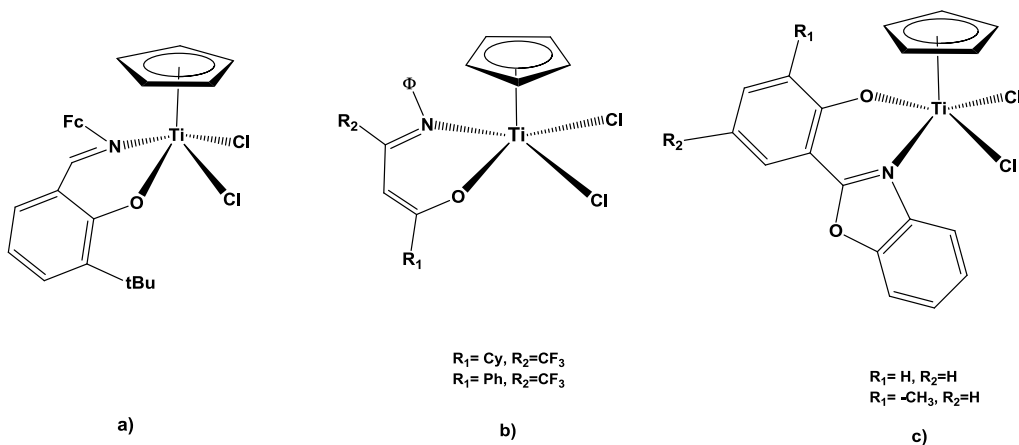
También existen ejemplos de la formación de anillos quelato de mayor tamaño. Lancaster utilizó ligantes bidentados O, N-donadores, para obtener un anillo de seis miembros (Figura 6). Este compuesto presentó actividad en polimerización de etileno, copolimerización de etileno y 1-hexeno, así como oligomerización de 1-hexeno [14].





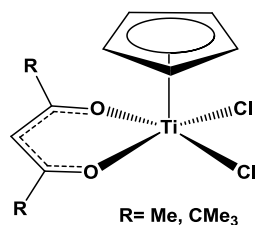
**Figura 6.** Estructura de complejo monociclopentadienilfenoxiimina Ti (IV).

Compuestos similares han sido reportados en los últimos años por Bochmann et al.[15], Li et.al[16] y Jin et.al.[17], con diferentes ligantes bidentados O,N-donadores (Figura 7). En todos los casos se presenta un anillo quelato de seis miembros, los cuales tienen similitudes en su actividad catalíticas. En todos los casos el átomo de titanio mostró una geometría de pirámide de base cuadrada alrededor del titanio, donde el anillo Cp ocupa la posición apical y el ligante junto con los átomos de cloro forman la base de la pirámide.



**Figura 7.** Estructuras de a) Bochmann, b) Li y c) Jin.

También se han reportado ligantes diferentes a los fenoxiimínicos, como los compuestos obtenidos por Kang, utilizando ligantes bidentados O, O-donadores de tipo β-dicetona [18]. En este caso se mantiene la geometría de pirámide de base cuadrada alrededor del metal (Figura 8).



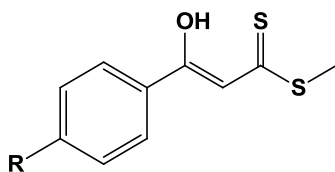
**Figura 8.** Complejo con ligante  $\beta$ -dicetonas

### **a.1) Características de las moléculas para considerarse como catalizadores.**

En 2002, Fujita resume las características básicas que debe tener una molécula para considerarse como un catalizador. La primera de ellas es tener dos posiciones vacantes de coordinación, donde se puede llevar a cabo la unión de la olefina al metal y la cadena en crecimiento. La segunda es un ligante que debe de tener la capacidad de recibir electrones cuando se da la coordinación de la olefina sobre el metal y donarlos cuando la cadena crezca. Un punto importante a resaltar es el hecho de que el complejo forme especies con 16 electrones o menos. De hecho en este informe se considera que el éxito de los catalizadores metalocénicos se debe a que estos compuestos forman complejos de 14 electrones [19]. Cabe resaltar que los compuestos medio sandwich, mencionados con anterioridad [13-17] cumplen con las condiciones planteadas por Fujita y por consiguiente se entiende su capacidad catalítica.

### **b) Compuestos obtenidos a partir de ligantes 3-(4'-R-fenil)-3-hidroxi-2-propenditioato de metilo.**

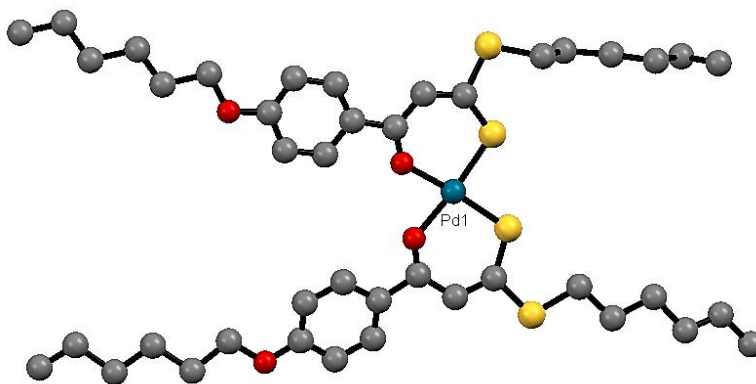
Los compuestos del tipo 3-(4'-R-fenil)-3-hidroxi-2-propenditioato de metilo (Figura 9) [20], han sido comúnmente utilizados como ligantes bidentados similares a monotio- $\beta$ -dicetonas. De hecho sus compuestos de coordinación tienden a presentar alta deslocalización electrónica en el anillo quelato.



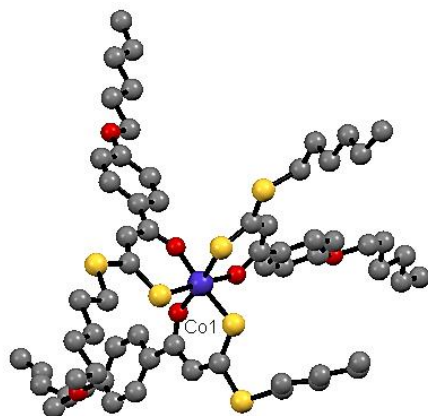
**Figura 9.** Estructura de los compuestos 3-(4'-R-fenil)-3-hidroxi-2-propenditioatoato de metilo. R= MeO, Me, H, Cl y Br

La síntesis de estos compuestos se ha llevado a cabo por diferentes procedimientos, como: la adición nucleofílica de acetofenonas a tritioarbonato de metilo [21]; la reacción de los ditiacetales en presencia de disulfuro de hidrógeno y trifloruro de boro [22] o la alquilación de los ditiácidos correspondientes [23], entre otros.

Los ligantes del tipo 3-(4'-R-fenil)-3-hidroxi-2-propenditioatoato de metilo presentan en su estructura un anillo aromático conjugado con un grupo enol y un grupo ditióester, por lo que tienen la capacidad de coordinar de forma quelato centros metálicos por medio de los átomos de oxígeno y azufre. Weigand ha obtenido compuestos de coordinación de Fe(II), Co(III), Cu(II), Ni(II), Pd(II), Pt(II), Zn(II) y Mn(II) [24-25] con ligantes de estructura similar. La estructura de rayos X de los complejos de platino(II) y cobalto(III) muestran la coordinación del ligante de forma quelato O, S-donador, con geometrías plano cuadradas y octaédricas, respectivamente. Las conformaciones de estos complejos *cis*- y *fac*-, respectivamente para Pd(II) y Co(III), (Figura 10 y 11) se asociaron a la estabilidad que le otorgan al complejo las interacciones electrónica y espacial de los átomos de azufre.



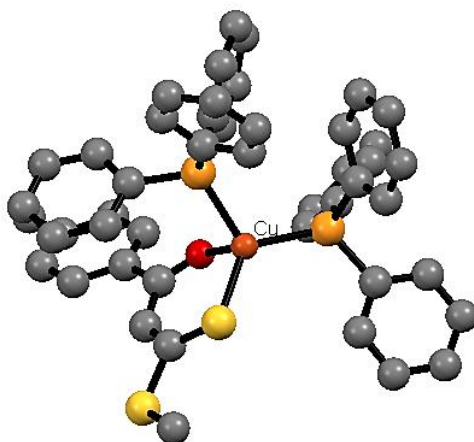
**Figura 10.** Complejo de Pd(II) reportado por Weigand.



**Figura 11.** Complejo de Co(III) reportado por Weigand

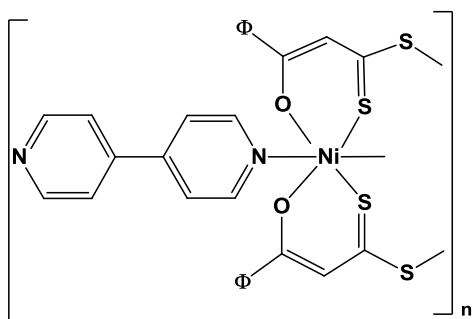
Nuestro grupo de investigación, está interesado en el comportamiento coordinativo de los ligantes del tipo 3-(4'-R-fenil)-3-hidroxi-2-propenditioato de metilo, además de que se ha estudiado su coordinación a diferentes metales de transición. A continuación se presenta una recapitulación de lo informado en la literatura como lo realizado en el grupo.

Los complejos Cu(I) de dichos ligantes y dos moléculas de trifenilfosfina [19] presentan una geometría tetraédrica distorsionada en el estado sólido (Figura 12). Estos complejos muestran la influencia electrónica del sustituyente en el anillo aromático sobre el centro metálico. Se ha mostrado una correlación del ambiente químico de los átomos de cobre, azufre y fósforo, respecto a su citotoxicidad *in vitro* en líneas celulares cancerígenas humanas de colon y mama [26].



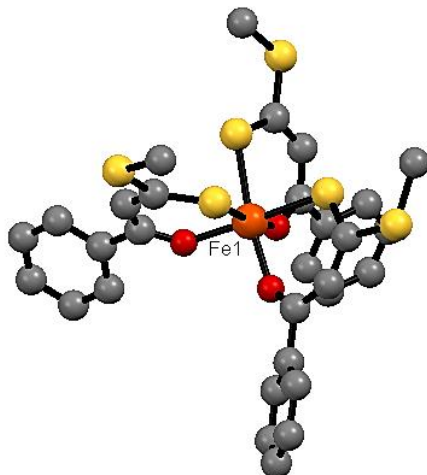
**Figura 12.** Complejo de Cu(I) con el ligante 3-(4'-fenil)-3-hidroxi-2-propenditioato

Inicialmente Dorange reporto complejos de Ni(II) de los ligantes 3-(4'-R-fenil)-3-hidroxi-2-propenditioato [27], proponiendo dos posibles isómeros (*cis* y *trans*), sin concluir su estructura. Con el fin de confirmar la estructura de dichos complejos, en el grupo de investigación se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de los complejos con el sustituyente R= H, Me y Cl. Los complejos presentaron una geometría plano cuadrada en isomería *cis*, la cual no depende de la influencia electrónica del sustituyente [28]. Estos complejos pueden aceptar dos ligantes más en su esfera de coordinación para transformarse en compuestos paramagnéticos hexacoordinados. Este hecho dio pauta para la preparación de un polímero de coordinación 1D con ligantes puente 4,4'bipiridina (Figura 13) el cual muestra marcadas propiedades ferrimagnéticas [29].



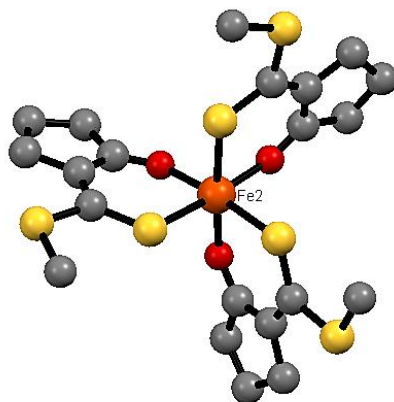
**Figura 13.** Polímero de coordinación 1D con ligantes puente 4,4'bipiridina

El estudio de coordinación de estos ligantes frente a hierro(III) permitió obtener compuestos hexacoordinados de geometría octaédrica, en isomería *fac*- (Figura 14) [30]. Es importante resaltar que los estudios de voltamperometría cíclica pusieron en evidencia la estabilización del estado de oxidación 3<sup>+</sup> en el centro de hierro, en un proceso redox pseudoreversible, así como la influencia del sustituyente en el potencial redox de los complejos.



**Figura 14.** Complejo de hierro con ligante 3-(4'-R-fenil)-3-hidroxi-2-propendioato de metilo

Este mismo fenómeno se presenta en la estructura básica del quelato, ya que con el ligante 2-hidroxi-1-pentenditiocarboxilato de metilo de estructura similar a los ligantes 3-(4'-R-fenil)-3-hidroxi-2-propendioato de metilo se ha logrado también la estabilización de Fe(III) [31]. El complejo de hierro obtenido tiene una estructura similar, con un ambiente de coordinación octaédrico en isomería *fac*- (Figura 15), pero una menor resonancia del anillo quelato respecto al ligante con grupos aromáticos.



**Figura 15.** Complejo de hierro con ligante 2-hidroxi-1-pentenditiocarboxilato de metilo

Por lo tanto, debido a que los ligantes 3-(4'-R-fenil)-3-hidroxi-2-propenditiocato de metilo han mostrado la capacidad de evitar cambios en el estado de oxidación del metal, además de que generan complejos con isomería *cis* y *fac* en complejos de metales de transición, es factible proponer su uso para obtener complejos de Ti(IV), utilizando sustituyentes de diferente carácter electrodonador (R = MeO-, Me-, H-, Cl- o Br-), que al coordinarse al fragmento CpTiCl<sub>2</sub> presentarán una estructura similar a moléculas reportadas con actividad catalítica en las reacciones de polimerización de olefinas.

### III. JUSTIFICACIÓN

Los estudios de Brookhart de catalizadores no metallocénicos han mostrado la importancia de los aspectos electrónicos y estéricos sobre la actividad del centro metálico. Dichas observaciones han sido confirmadas en otros complejos con ligantes N, O y P donadores. Sin embargo la presencia de átomos de azufre como donadores en un ligante tiene otros inconvenientes derivados de las capacidades de enlace de dicho átomo, que de forma extrema pueden desactivar por completo al centro metálico. Por lo tanto, el reto del presente fue la obtención de complejos de titanio(IV) con ligantes O, S-donadores como posibles candidatos en la polimerización de olefinas.



## IV. HIPÓTESIS

Debido a las características coordinantes de los ligante 3-(4'-R-fenil)-3-hidroxi-2-propenditioato de metilo, será posible obtener sus complejos de titanio (IV) con las características estructurales necesarias para considerarse como posibles catalizadores en polimerización.

## V. OBJETIVOS

### Objetivo general

Síntesis y caracterización de los complejos de titanio (IV) derivados de los ligantes 3-(4'-R-fenil)-3-hidroxi-2-propenditioato de metilo (cuando R = MeO, Me, H, Cl y Br).

### Objetivos específicos

1. Sintetizar los complejo de Titanio (IV) de los ligantes LH, LMeO, LMe, LCl y LBr con una relación 1:1 (ligante/titanio).
2. Caracterizar los complejos obtenidos por medio de IR, RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , análisis elemental, y en caso de obtener un monocristal adecuado, por difracción de rayos X (DRX).
3. Estudiar las características estructurales de los complejos de Ti.

## VI. REACTIVOS Y METODOS

Los reactivos para la síntesis de los compuestos se adquirieron de fuentes comerciales. Las reacciones de formación de los ligantes se llevaron a cabo a temperatura y presión ambiente, el éter utilizado para la síntesis del ligante se secó con sodio, utilizando benzofenona como indicador. Todos los demás disolventes utilizados para la síntesis de los ligantes no se secaron o desgasificaron para su uso. Las muestras se prepararon a presión y temperatura ambiente.

Todas las reacciones de formación de los compuestos de coordinación y la manipulación de los reactivos se llevaron a cabo bajo atmósfera de nitrógeno, mediante el uso de técnicas de Schlenk y caja de guantes, con niveles de O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O por debajo de 1.0 ppm y 0.1 ppm respectivamente. Todo el material de vidrio se secó en estufa por 24 h a 150 °C, se ensambló caliente y se enfrió al alto vacío antes de utilizarse.

Los disolventes THF, hexano y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> utilizados para la síntesis de los complejos fueron adquiridos de fuentes comerciales de pureza HPLC o anhidros y fueron secados mediante un purificador de disolvente MBraun SPS, equipado con columnas de alúmina tipo Grubbs. El CDCl<sub>3</sub> utilizado para la caracterización por RMN se secó agitando por cinco minutos en P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> y se filtró usando material roscado libre de grasa de silicón. Los puntos de fusión fueron determinados en capilares sellados empleando un aparato Melt-Temp II. Los espectros de infrarrojo de los ligantes y complejos se midieron en un intervalo entre 400–4000 cm<sup>-1</sup> en un espectrómetro FTIR Bruker Tensor 27 con módulo de Reflectancia Total Atenuada (ATR) de la marca Bruker modelo Platinum ATR. Todas las muestras se corrieron con 32 escaneos. La corrección de la línea base se hizo por un método manual, ajustando la línea a 100%T sin modificar la tendencia de las señales del espectro original. El suavizado de los espectros se realiza con 25 puntos tratando de no eliminar ninguna señal original. Los espectros de resonancia magnética nuclear se obtuvieron en un equipo Bruker Avance de 300 MHz. Los desplazamientos químicos se informan en ppm. Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C se referenciaron a partir de CDCl<sub>3</sub>. Los análisis elementales se realizaron en un equipo marca Elementar

modelo Vario micro CUBE, con una temperatura de 1150 °C en el tubo de combustión y 850 °C en el tubo de reducción, con una corriente de He de 20 ml/min y O<sub>2</sub> de 30 ml/min, la introducción de la muestra se realizó en charolas de estaño y se utilizó el estándar de sulfanilamida exhibiendo una variación de 0.02% en el porcentaje atómico.

### **Análisis de Difracción de rayos X.**

Las estructuras de rayos X fueron determinadas a -173 °C (complejos) y 24°C (ligantes) en un difractómetro marca Bruker SMART APEX DUO de tres ciclos con detector Apex CCD usando radiación Mo K $\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) (microfuentes Inocoatec 1 $\mu$ S con óptica QUAZAR). Los cristales se cubrieron con un aceite hidrocarbonado, se recogieron con un aro de nylon e inmediatamente se montaron en el difractómetro bajo un flujo frío de nitrógeno gas (esto solo para los complejos). Las estructuras fueron resueltas mediante métodos directos (SHELXS-97) y los datos fueron refinados por matrices de mínimos cuadrados contra  $F_2$  usando SHELXS-97 [32]. Los átomos de hidrógeno en enlaces C-H fueron colocados en posiciones idealizadas, mientras que los átomos de hidrogeno fueron localizados en el mapa de densidad electrónica residual y fueron refinados isotrópicamente utilizando restricciones de distancia cuando fue necesario. El desorden, fue trabajado empleando restricciones de distancia o valores  $U_{ij}$  (SAME, SIMU, DELU, FLAT). La suma de las ocupancias fue restringida a un valor unitario usando variables libres.

## VII. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### a) Síntesis de los ligantes 3-(4'-R-fenil)-3-hidroxi-2-propenditioato de metilo (LR) R= H(1), MeO(2), Me(3), Cl(4), Br (5)

Los ligantes 1–5 fueron sintetizados a partir del siguiente método de reacción, el cual es una modificación a lo reportado en la literatura [20, 23]. A una suspensión de terbutóxido de potasio (50 mmol) en éter anhidro se le adicionó una solución de CS<sub>2</sub> (20 mmol) y de la acetofenona correspondiente (20 mmol), dejándose en agitación por hora y media en baño de hielo. Posteriormente se adicionó una solución de yoduro de metilo (20 mmol) en éter y se dejó en agitación por otra hora y media más, manteniendo la reacción en el baño de hielo. Al término, el sólido obtenido se filtró, para posteriormente disolverse en agua. A esta solución se le adicionó HCl al 10% hasta alcanzar un pH de 4, obteniéndose un sólido naranja, el cual se filtró y lavó con agua, purificándose por columna de sílica gel con hexano como eluente.

#### a.1) Síntesis del ligante 4-fenil-3-hidroxi-2-propenditioato de metilo (1)

Se obtuvo un sólido amarillo cristalino (2.50 g, 11.90mmol. 53%R). Pf.= 53–55 °C. IR (ATR, cm<sup>-1</sup>)  $\tilde{\nu}$ : 1590m(C=C), 1557m(C=C), 1232m(C=S), 1055d(C-O), 763f(C-S). RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 2.66 (s, 3H, -SCH<sub>3</sub>), 6.96 (s, 1H, -C=CH), 7.45 (t, 2H, J = 6.9 Hz, *m*-Ar), 7.51 (t, 1H, J = 6.6 Hz, *p*-Ar), 7.87 (d, 2H, J = 6.9 Hz, *o*-Ar), 15.09 (1H, s, -OH). RMN de <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 17.1 (S- CH<sub>3</sub>), 107.9 (-C=CH), 126.7 (*m*-Ar), 128.8 (*o*-Ar), 131.9 (*p*-Ar), 134.2 (C-*ipso*), 169.3 (C-O), 217.3 (C=S). Análisis elemental calculado para C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>OS<sub>2</sub>: C, 57.14; H, 4.76; S, 30.47. Obtenido: C, 56.8; H, 4.76; S, 30.47.

#### a.2) Síntesis del ligante 3-(4'-metoxifenil)-3-hidroxi-2-propenditioato de metilo (2)

Se obtuvo un sólido color amarillo (1.00 g, 4.16 mmol. 22%R), p.f. = 67–69 °C. IR (ATR, cm<sup>-1</sup>)  $\tilde{\nu}$ : 1580m(C=C), 1557d(C=C), 1226f(C=S), 1048d(C-O), 778f(C-S). RMN de <sup>1</sup>H (300MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 2.65 (s, 3H, -S CH<sub>3</sub>), 3.87 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 6.94 (d, 3H, J = 8.7 Hz, -C=CH, *m*-Ar), 7.85 (d, 2H, J = 8.7 Hz, *o*-Ar), 15.19 (s, 1H, -OH). RMN de <sup>13</sup>C (75 MHz,

CDCl<sub>3</sub>) δ: 16.9 (-SCH<sub>3</sub>), 55.5 (-OCH<sub>3</sub>), 107.1 (-C=CH), 114.2 (*m*-Ar), 126.3 (C-*ipso*), 128.7 (*o*-Ar), 162.8 (*p*-Ar), 169.6 (C-O), 215.7 (C=S). Análisis elemental calculado para C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: C, 54.97; H, 5.03; S, 26.68. Obtenido: C, 54.81; H, 5.03; S, 26.44.

### a.3) Síntesis del ligante 3-(4'-metil-fenil)-3-hidroxi-2-propenditioato de metilo (3)

Se obtuvo un sólido color amarillo. (1.50 g, 6.69 mmol. 30%R), p.f. = 52–54 °C. IR (ATR, cm<sup>-1</sup>)  $\tilde{\nu}$ : 1580m(C=C), 1554m(C=C), 1231f(C=S), 1047m(C-O), 765f(C-S). RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.40 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 2.65 (s, 3H, -SCH<sub>3</sub>), 6.96 (s, 1H, -C=CH), 7.25 (d, 2H, J = 8.2 Hz, *m*-Ar), 7.77 (d, 2H, J = 8.2 Hz, *o*-Ar), 15.12 (s, 1H, -OH). RMN de <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 17.0 (-SCH<sub>3</sub>), 21.62 (-CH<sub>3</sub>), 107.5 (-C=CH), 126.7 (*m*-Ar), 129.5 (*o*-Ar), 131.3 (C-*ipso*), 142.7 (*p*-Ar), 169.6 (C-O), 216.6 (C=S). Análisis elemental calculado para C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>OS<sub>2</sub>: C, 58.93; H, 5.36; S, 28.57. Obtenido: C, 58.62; H, 5.47; S, 28.68.

### a.4) Síntesis del ligante 3-(4'-cloro-fenil)-3-hidroxi-2-propenditioato de metilo (4)

Se obtuvo un sólido color amarillo (3.12 g, 9.05 mmol. 62 %R), p.f. = 75–76 °C. IR (ATR, cm<sup>-1</sup>)  $\tilde{\nu}$ : 1582f(C=C), 1551m(C=C), 1252m(C=S), 1051m(C-O), 775f(C-S). RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.67 (s, 3H, -SCH<sub>3</sub>), 6.91 (s, 1H, -C=CH), 7.44 (d, 2H, J = 8.7 Hz, *m*-Ar), 7.81 (d, 2H, J = 8.7 Hz, *o*-Ar), 15.06 (s, 1H, OH). RMN de <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 17.2 (-SCH<sub>3</sub>), 107.7 (-C=CH), 127.9 (*m*-Ar), 129.1 (*o*-Ar), 132.7 (C-*ipso*), 138 (*p*-Ar), 167.8 (C-O) 217.6 (C=S). Análisis elemental calculado para C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>ClOS<sub>2</sub>: C, 49.08; H, 3.68; S, 26.18. Obtenido: C, 48.92; H, 3.75; S, 26.14.

### a.5) Síntesis del ligante 3-(4'-bromo-fenil)-3-hidroxi-2-propenditioato de metilo (5)

Se obtuvo un sólido color amarillo (2.22 g, 7.68 mmol. 60%R), p.f. = 88–90 °C. IR (ATR, cm<sup>-1</sup>)  $\tilde{\nu}$ : 1579f(C=C), 1552m(C=C), 1229f(C=S), 1048m(C-O), 752f(C-S). RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.66 (s, 3H, -SCH<sub>3</sub>), 6.91 (s, 1H, -C=CH), 7.59 (d, 2H, J = 8.5 Hz, *m*-Ar), 7.73 (d, 2H, J = 8.5 Hz, *o*-Ar), 15.05 (s, 1H, OH). RMN de <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 17.2 (-SCH<sub>3</sub>), 107.6 (-C=CH), 126.5 (*m*-Ar), 128.1 (*o*-Ar), 132.1 (C-*ipso*), 133.2 (*p*-Ar),

167.8 (C-O) 217.6 (C=S). Análisis elemental calculado para C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>BrOS<sub>2</sub>: C, 41.52; H, 3.11; S, 22.14. Obtenido C, 41.54; H, 3.20; S, 22.35.

**b) Síntesis de los complejos ciclopentadienildicloro-[3-(4'-R-fenil)-3-oxo-2-propenditioato de metilo]titanio(IV) (LRTiCpCl). R= H(6), MeO(7), Me(8), Cl(9), Br (10).**

A una solución de 1 mmol de ligante en 15 mL de THF se adicionó 1.50 mmol de trietilamina y se dejó agitando por 1hr. A esta solución se le adicionó por cánula una solución de 1 mmol de CpTiCl<sub>3</sub> en 5 mL de THF, dejándose en agitación por 2 hr. Al término, la suspensión se filtró y el solvente se concentró a vacío, adicionando 10 mL de hexano en agitación para precipitar el compuesto. El sólido obtenido se filtró y lavo con tres porciones de 5 mL de hexano, obteniéndose un sólido de color amarillo oscuro.

**b.1) Síntesis del complejo ciclopentadienildicloro-[3-(4'-fenil)-3-oxo-2-propenditioato de metilo]titanio(IV) (6).**

Se obtuvo un sólido amarillo oscuro (0.41 g, 0.89 mmol, 73 %R), p.f = 118 °C (desc). IR (ATR, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  1590d(C=C), 1562d(C=C), 1261f(C=S), 1020d(C=C), 818f(C-S), 728m(C-H). RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 2.74 (s, 3H, -SCH<sub>3</sub>), 6.69 (s, 5H, Cp), 7.35 (s, 1H, -C=CH), 7.53 (t, 2H, J = 7.2 Hz, *m*-Ar), 7.59 (t, 1H, J = 7.8 Hz, *p*-Ar), 8.05 (2H, d, J = 7.2 Hz, *o*-Ar). RMN de <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 17.52 (-SCH<sub>3</sub>), 109.79 (-C=CH), 122.2 (Cp), 128.3 (*m*-Ar), 129.3 (*o*-Ar), 133.4 (C-*ipso*), 133.9 (*p*-Ar), 177.3 (C-O), 202.9 (C=S). Análisis elemental Calculado para C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>OS<sub>2</sub>Ti: C, 45.80; H, 3.56; S, 16.28. Encontrado: C, 46.29; H, 3.95; S, 15.83.

**b.2) Síntesis del complejo ciclopentadienildicloro-[3-(4'-metoxi-fenil)-3-oxo-2-propenditioato de metilo]titanio(IV) (7).**

Se obtuvo un sólido de color naranja oscuro. (0.35 g, 0.83 mmol. 66%R), p.f. = 167 °C (desc). IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\tilde{\nu}$ : 1574d(C=C), 1526d(C=C), 1246f(C=S), 823f(C-S). RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.73 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 3.92 (s, 3H, -SCH<sub>3</sub>), 6.68 (s, 5H, Cp), 7.04 (d, 2H, J = 8.8 Hz, *m*-Ar), 7.30 (s, 1H, -C=CH), 8.03 (d, 2H, J = 8.8 Hz, *o*-Ar). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 17.3 (-SCH<sub>3</sub>), 55.6 (-OCH<sub>3</sub>), 109.3 (-C=CH), 114.8 (*o*-Ar), 119.5 (C-*ipso*), 121.6 (Cp), 122.1 (*m*-Ar), 164.23 (*p*-Ar), 177.4 (C-O), 200.5 (C=S). Análisis elemental Calculado para C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Ti: C, 45.39; H, 3.78; S, 15.13. Encontrado: C, 44.98; H, 3.83; S, 14.38.

**b.3) Síntesis del complejo ciclopentadienildicloro-[3-(4'-metil-fenil)-3-oxo-2-propenditioato de metilo]titanio(IV) (8).**

Se obtuvo un sólido de color amarillo oscuro. (0.51 g, 1.25 mmol. 79%R), p.f. = 164 °C (desc). IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\tilde{\nu}$ : 1581d(C=C), 1559d(C=C), 1263f(C=S), 823f(C-S). RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.45 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 2.73 (s, 3H, -SCH<sub>3</sub>), 6.68 (s, 5H, Cp), 7.33 (s, 1H, C=CH), 7.35 (d, 2H, J = 8.2 Hz, *m*-Ar), 7.93 (d, 2H, J = 8.2 Hz, *o*-Ar). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 17.4 (-SCH<sub>3</sub>), 55.6 (-CH<sub>3</sub>), 109.6 (-C=CH), 122.1 (Cp), 128.5 (*m*-Ar), 130.1 (*o*-Ar), 131.1 (C-*ipso*), 144.8 (*p*-Ar), 177.6 (C-O), 201.9 (C=S). Análisis elemental Calculado para C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>OS<sub>2</sub>Ti: C, 47.29; H, 3.69; S, 15.76. Encontrado: C, 47.29; H, 4.13; S, 14.86.

**b.4) Síntesis del complejo ciclopentadienildicloro-[3-(4'-cloro-fenil)-3-oxo-2-propenditioato de metilo]titanio(IV) (9).**

Se obtuvo un sólido de color amarillo oscuro. (0.31 g, 0.72 mmol. 53%R), p.f. = 168 °C (desc). IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\tilde{\nu}$ : 1588d(C=C), 1572d(C=C), 1251f(C=S), 833f(C-S). RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.75 (s, 3H, -SCH<sub>3</sub>), 6.69 (s, 5H, Cp), 7.29 (s, 1H, -C=CH), 7.52 (d, 2H, J = 8.5 Hz, *m*-Ar), 7.97 (d, 2H, J = 8.5 Hz, *o*-Ar). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 17.6 (-SCH<sub>3</sub>), 109.5 (-C=CH), 122.3 (Cp), 128.5 (C-*ipso*), 129.6(*o*-Ar), 132.6 (*m*-Ar), 133.0 (*p*-Ar), 175.9 (C-O) 203.6 (C=S). Análisis elemental Calculado para C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>3</sub>OS<sub>2</sub>Ti: C, 42.10; H, 3.04; S, 14.97. Encontrado: C, 41.96; H, 3.21; S, 14.46.

**b.5) Síntesis del complejo ciclopentadienildicloro-[3-(4'-bromo-fenil)-3-oxo-2-propendioato de metilo]titanio(IV) (10).**

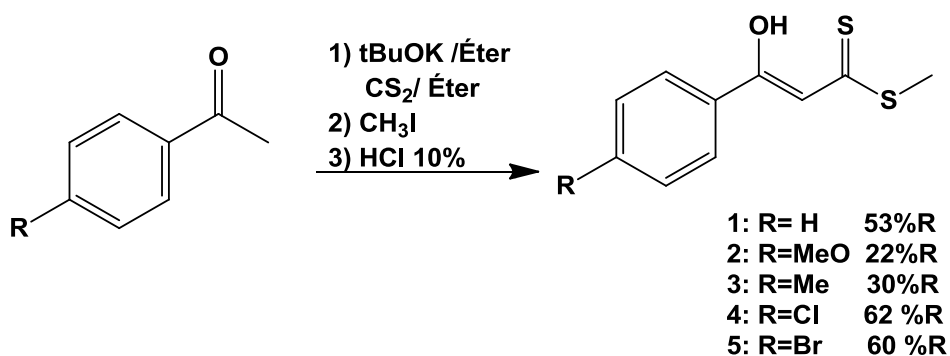
Se obtuvo un sólido de color amarillo oscuro. (0.40g, 0.84 mmol, 78%R), p.f. = 161 °C (desc). IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\tilde{\nu}$ : 1582m(C=C), 1512f(C=C), 1251f(C=S), 831f(C-S). RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.75 (s, 3H, -SCH<sub>3</sub>), 6.69 (s, 5H, Cp), 7.29 (s, 1H, -C=CH), 7.68 (d, 2H, J = 8.7 Hz, *m*-Ar), 7.89 (d, 2H, J = 8.7 Hz, *o*-Ar). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 17.6 (-SCH<sub>3</sub>), 109.5 (-C=CH), 122.3 (Cp), 128.5 (*o*-Ar), 129.6 (*m*-Ar), 132.7 (C-*ipso*), 133.0 (*p*-Ar), 175.9 (C-O) 203.6 (C=S). Análisis elemental Calculado para C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>BrCl<sub>2</sub>OS<sub>2</sub>Ti: C, 38.13; H, 2.75; S, 13.56. Encontrado: C, 37.47; H, 2.90; S, 12.68.



## VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### a.1) Síntesis de los ligantes 1-5

Los ligantes **1–5** se sintetizaron de acuerdo con una modificación sobre la metodología informada en la literatura [20,23] principalmente en los tiempos de reacción y el uso de baño de hielo durante toda la síntesis. Además la preparación se realiza en un solo paso de reacción, a diferencia de lo informado donde el proceso se realiza en dos pasos (Esquema 1).



Esquema 1. Síntesis de ligantes 1–5.

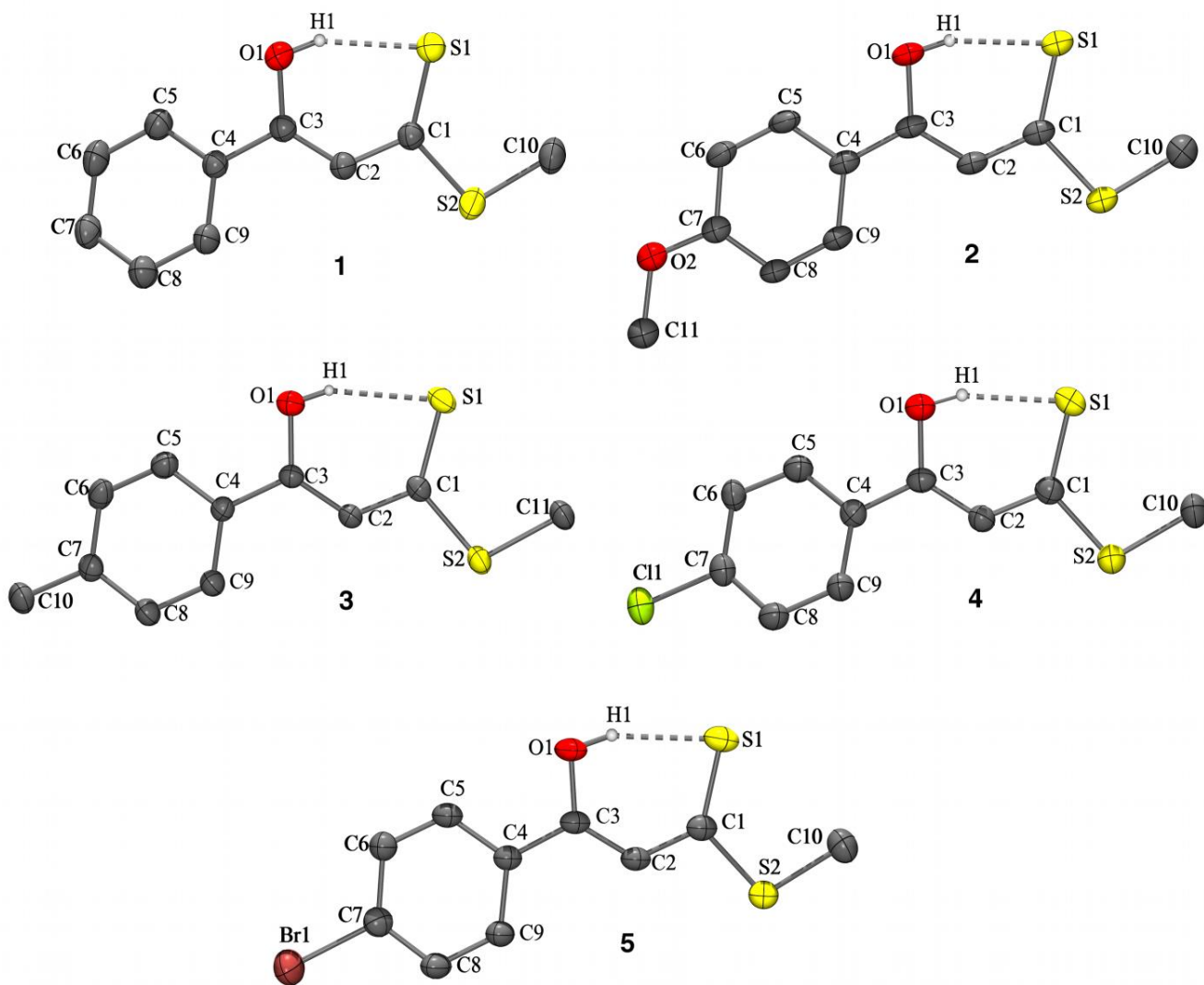
### a.2) Caracterización espectroscópica de los ligantes 1–5

La espectroscopia de IR (ATR) obtenida para los ligantes **1–5** exhibe las bandas características de un enlace C=C de tipo vinílico entre 1600–1550 cm<sup>-1</sup> [33]. En 1220–1240 cm<sup>-1</sup> una banda de intensidad media se asignó a la vibración de tensión del enlace C=S [20,33] del grupo ditiocarbonilo y en 760 cm<sup>-1</sup> se observa la banda correspondiente al enlace C-S [20,33]. La señal alrededor de 1055 se asigna al enlace C-O de un alcohol primario. Todas las señales descritas aparecen para todos los ligantes (**4–5**) y coinciden con lo reportado en la literatura [20,33]. Cabe resaltar que la banda del OH no presenta las características comunes que se reportan en la literatura (ancha e intensa), debido posiblemente a que en la molécula se presenta un puente de hidrogeno intramolecular fuerte [34].

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los ligantes **1-5**, presentan todas las señales características del ligante [20] es importante resaltar la presencia de la señal sencilla arriba de 15 ppm asignada al OH del enol (Tabla 2) confirmando la presencia de dicho grupo en la molécula. Es importante resaltar que debido al desplazamiento químico de esta señal se propone la presencia de una interacción intramolecular. Las señales más importantes en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  son aquellas observadas en 107.9, 169.3 y 217.3 ppm que corresponden a los átomos de carbono de tipo vinílico, base del enol y del ditiocarbonilo respectivamente [33].

### **a.3) Estudio de estructuras cristalinas de los ligantes 1, 2, 4 y 5.**

Se obtuvieron cristales adecuados para los estudios de DRX por evaporación lenta de una solución saturada de los ligantes **1, 2, 4 y 5** en Hexano. En la Figura 16 se presentan las estructuras moleculares de estos compuestos. Es importante mencionar que la estructura de **3** ya ha sido informada [20], por lo que solo se citaran los parámetros de este para efectos de comparación.



**Figura 16.** Estructura molecular de **1-5** con elipsoides térmicos al 30% de probabilidad. Los átomos de hidrogeno (con excepción del correspondiente grupo OH) se han omitido para efectos de claridad.

Los compuestos **1**, **2** y **4**, cristalizaron en los grupos  $P2_1/n$ ,  $C2/c$  y  $P2_1/c$  respectivamente. Por otra parte **5** cristaliza en un grupo triclinico  $P\bar{1}$ . Cabe hacer hincapié que las moléculas no presentan interacciones intermoleculares de ningún tipo en el cristal. En todos los ligantes se observa la presencia de un puente de hidrogeno intramolecular entre el átomo de oxígeno del enol y el átomo de azufre del grupo ditiocarboxilato, el análisis de este se retomara más adelante.

El análisis de las distancias de enlace del fragmento OC1C2C3S1 de los ligantes nos lleva a proponer deslocalización electrónica en esta fracción de la molécula, debido al comportamiento de enlace doble y sencillo de algunos enlaces presentes en este fragmento. Para **1**, las distancias C1-C2 y C2-C3 presentan valores de 1.42 Å y 1.36 Å respectivamente, los cuales al ser comparados con la literatura (C-C 1.54 Å y C=C 1.34 Å [35]), se observa que el primero presenta un carácter intermedio entre un enlace C-C sencillo y un enlace doble, mientras la distancia de enlace C2-C3 es característica de un enlace doble. Las distancias de enlace C1-S1 [1.67 Å] y C1-S2 [1.74 Å] presentan valores de enlace doble (C=S 1.60 Å [35]) y sencillo (C-S 1.82 Å [35]). Por último el enlace C3-O1 [1.33 Å] presenta un valor intermedio entre el reportado para el enlace sencillo C-O (1.43 Å [35]), y el enlace doble C=O (1.20 Å [35]). En la Tabla 1 se resumen las distancias más representativas de los ligantes.

**Tabla 1.** Principales distancias de los ligantes **1-5** en Å.

Ligante/Enlace	1	2	3 <sup>[20]</sup>	4	5
<b>C1-C2</b>	1.424(2)	1.412(3)	1.412(3)	1.426(2)	1.419(4)
<b>C2-C3</b>	1.357(2)	1.369(3)	1.358(4)	1.365(4)	1.357(4)
<b>C1-S1</b>	1.670(1)	1.670(1)	1.665(3)	1.668(3)	1.663(3)
<b>C1-S2</b>	1.740(1)	1.739(2)	1.742(3)	1.734(3)	1.740(3)
<b>C3-O1</b>	1.330(1)	1.330(2)	1.336(4)	1.331(3)	1.330(3)

El análisis del puente de hidrogeno intramolecular se llevó a cabo por las distancias de enlace O-H, S...H y O...S, así como el ángulo <OHS (Tabla 2). Las distancias de enlace O-H [0.78–0.93 Å] son menores a las observadas para puentes de hidrogeno de fuerza moderada, que presentan el valores típicos de 0.98 Å [36]). Las distancias S...H [2.01–2.19 Å] son más largas a lo informado [1.92-2.06 Å] [36,37]. Para las distancias O...S [2.90–2.94 Å] son más cercanas a los valores informados para compuestos con puentes de hidrógeno intramolecular [2.83-2.89 Å] que para intermolecular [2.847-2.979 Å] [38]. Las características del puente de hidrogeno intramolecular, así como las

distancias del fragmento OC3C2C1S1 analizadas anteriormente, nos permiten considerarlo como un puente de hidrógeno asistido por resonancia, similar a los observados en compuestos  $\beta$ -dicetona [39]. Este efecto se puede presentar debido a la deslocalización  $\pi$  del fragmento OC1C2C3S1 que permite el flujo de carga del átomo de oxígeno al átomo de azufre.

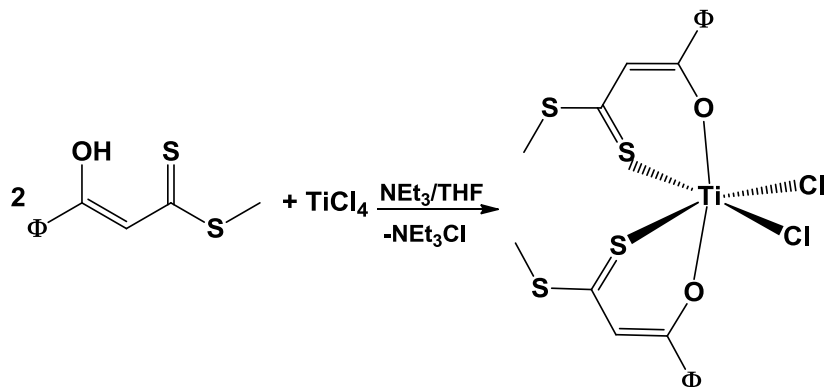
**Tabla 2.** Distancias de enlace (Å) y ángulos ( $^{\circ}$ ) del puente de hidrógeno observado en los ligantes **1-5**.

	O-H	S...H	O...S	Angulo <(OHS)
<b>1</b>	0.83(2)	2.16(2)	2.940(1)	156(2)
<b>2</b>	0.85(1)	2.11(1)	2.930(1)	161(2)
<b>3</b> <sup>[20]</sup>	0.78(3)	2.20(3)	2.938(3)	158(3)
<b>4</b>	0.85(2)	2.10(2)	2.910(1)	158(3)
<b>5</b>	0.85(2)	2.14(3)	2.945(3)	159(5)

## b) Síntesis de complejos bisquelato

Se propuso inicialmente obtener el complejo bisquelato de titanio de los ligantes **1-5** utilizando una relación 2:1 (ligante:titanio) (Esquema 2), evaluando diferentes bases como NaH, n-BuLi y trietilamina, también se utilizaron dos fuentes de titanio como precursores metálicos TiCl<sub>4</sub> y [TiCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>]. Desafortunadamente en todos los casos, aun cuando se observó la formación de un producto diferente del ligante, en los espectros de RMN de <sup>1</sup>H se observaba en todo momento ligante libre y otras impurezas que no pudieron eliminarse completamente.

Los sólidos obtenidos fueron, además caracterizados por IR(ATR); en los espectros se observa la mezcla de señales del ligante y el complejo. Se obtuvieron los espectros de masas (Ionización química negativa) donde el ion molecular solo se observaba en algunos casos. Se intentó realizar Electrospray, sin embargo el compuesto se degradaba aun utilizando condiciones anhidras.

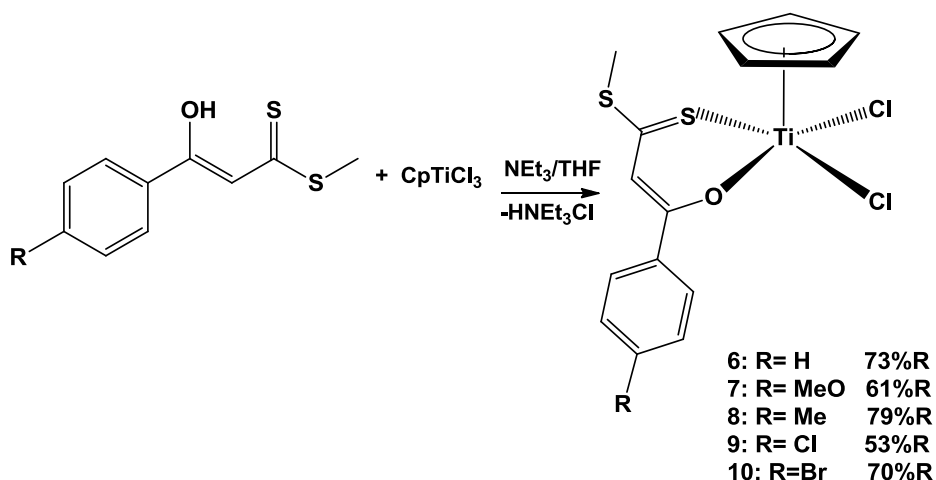


**Esquema 2.** Ruta de síntesis, propuesta para la obtención del complejo bisquelato.

Otra prueba que se realizó fue la síntesis de los complejos utilizando  $\text{CpTiCl}_3$  como precursor de titanio en una relación 2:1 (ligante:  $\text{CpTiCl}_3$ ), utilizando trietilamina como base. Bajo estas condiciones se obtuvo un sólido rojizo que mostró ser la mezcla de al menos tres productos esto en base a su espectro de RMN de  $^1\text{H}$  y tomando como referencia la señal asignada al  $-\text{SCH}_3$ . Así que se prosiguió a continuar con  $\text{CpTiCl}_3$  en vez de  $\text{TiCl}_4$  en una relación 1:1 (ligante:  $\text{CpTiCl}_3$ ), utilizando trietilamina como base, debido a que en los bisquelatos se obtenían compuestos más limpios que con  $\text{NaH}$  y  $n\text{-BuLi}$ .

### c) Síntesis de los complejos 6–10.

En el Esquema 3 se muestra la reacción general para la síntesis de los complejos a partir de los ligantes 3-(4'-R-fenil)-3-hidroxi-2-propenditioato de metilo utilizando ciclopentadieniltricloro titanio(IV) como sal metálica precursora.



**Esquema 3.** Síntesis de los complejos de titanio(IV).

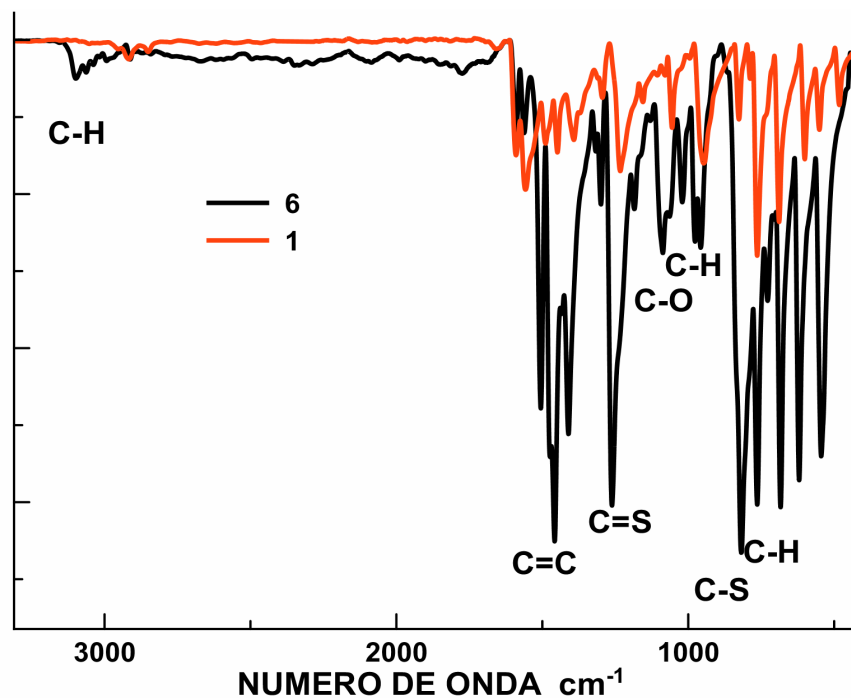
Para la obtención de los complejos se utilizó una relación de 1.5 moles de trietilamina con 1 mol el ligante, para extraer el protón de este y así formar la sal que reaccionó con un equivalente de ciclopentadieniltriclorotitanio(IV) formando el complejo deseado a temperatura ambiente. El producto se lavó con hexano obteniéndose un sólido amarillo oscuro de apariencia terrosa. Los compuestos obtenidos fueron inestables al ambiente y solubles en THF, diclometano, cloroformo, benceno y tolueno e insolubles en hexano y pentano.

### c.1) Espectroscopia IR de los complejos 6–10.

En el espectro de IR (ATR) del complejo **6** (Figura 17), se observan las vibraciones de los grupos C=C ( $1590$  y  $1562\text{ cm}^{-1}$ ), C-O ( $1087\text{ cm}^{-1}$ ), C=S ( $1261\text{ cm}^{-1}$ ) y C-S ( $763\text{ cm}^{-1}$ ), que nos corroboran la presencia del ligante **1** en el producto obtenido. Adicionalmente, las señales asignadas a C-O y C=S sufren un desplazamiento hacia mayores números de onda, debido a la posible coordinación del ligante al centro metálico.

En el espectro de IR también se observan en  $3100$ ,  $1432$ ,  $1020$  y  $728\text{ cm}^{-1}$  las señales características al anillo Cp. Debido a que la ventana de trabajo del equipo de IR es de  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  no se pueden observar las señales de Ti-S y Ti-Cl que se encuentran

debajo de  $400\text{ cm}^{-1}$ . La señal de Ti-O se traslapa con las señales asociadas al Cp ( $600 - 700\text{ cm}^{-1}$ ) y por ende no se pueden identificar con precisión. Los espectros de IR de los complejos (**7-10**) presentan las mismas características que **6**.



**Figura 17.** Espectro de IR comparando el complejo **6** y el ligante **1**

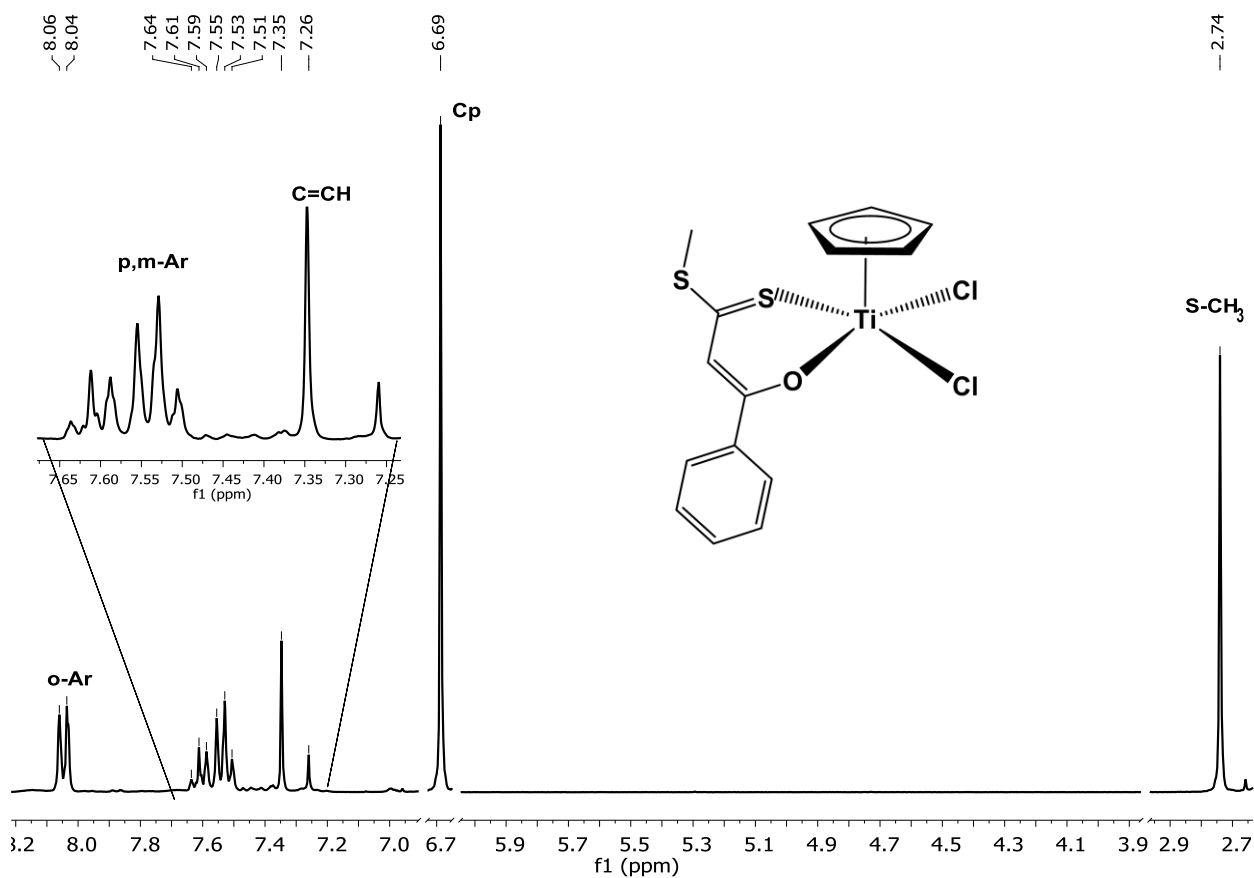
### c.2) Resonancia Magnética Nuclear de los complejos **6-10**.

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de **6-10** exhiben las señales correspondientes a los ligantes desprotonados. La ausencia de la señal sencilla alrededor de 15 ppm (correspondiente al grupo OH) y la presencia de una señal sencilla alrededor de 6.68-6.69 ppm (asignada al grupo Cp) sugieren la coordinación del ligante al metal.

Otra característica distintiva de los compuestos **6-10** corresponde a la señal del hidrógeno vinílico que se desplaza hacia campos bajos en comparación al ligante sin coordinar. La disminución de la densidad electrónica del C=CH se puede asociar a un aumento de la deslocalización electrónica del fragmento S1C1C2C3O1 debido a la



coordinación. En la figura 18 se presenta el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **6** donde se observa las señales antes mencionadas.



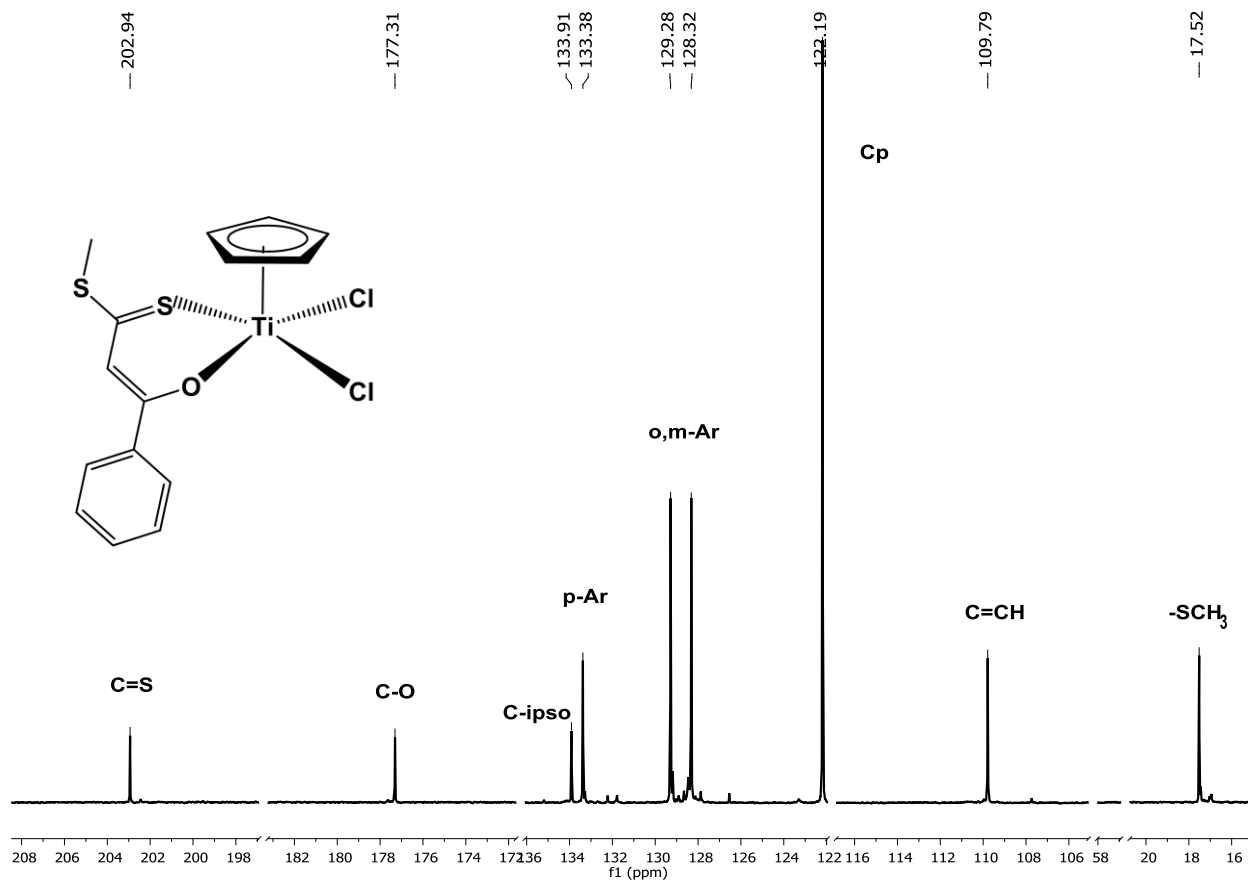
**Figura 18.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del complejo **6**

En la tabla 3 se presentan las señales en RMN de  $^1\text{H}$  (ppm) para los complejos **6–10**.

**Tabla 3.** Señales en RMN de  $^1\text{H}$  (ppm) para los complejos **6–10**.

Compuesto/ Señal	6	7	8	9	10
-SCH <sub>3</sub>	2.74	2.73	2.73	2.75	2.75
C=CH	7.35	7.30	7.33	7.29	7.29
<i>p</i> -Ar	7.59	---	---	---	---
-CH <sub>3</sub> <i>p</i> -Ar	---	3.92	2.45	---	---
<i>o</i> -Ar	7.53	7.04	7.33	7.52	7.68
<i>m</i> -Ar	8.05	8.03	7.94	7.97	7.89
Cp	6.69	6.68	6.68	6.69	6.69

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para el complejo **6** (Figura 19) se observa una señal en 17.5 ppm que fue asignada al grupo CH<sub>3</sub>S-. La señal en 109.8 ppm corresponde al átomo de carbono de tipo C=CH. La señal de 122.2 ppm pertenece a los átomos de carbono del anillo. Las señales en 128.3, 129.3 y 133.9 ppm se asignan a los átomos de carbono en posiciones *meta*-, *orto*- y *para*- del anillo bencénico, respectivamente. La señal en 133.38 ppm pertenece al C<sub>ipso</sub> del anillo bencénico unido al grupo enolato. Las señales en 177.3 y 202.9 ppm corresponden a los átomos de carbono del enolato y del ditiocarbonilo respectivamente.



**Figura 19.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del complejo 6

Para todos los complejos las señales observadas en los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  se encuentran en la tabla 4.

**Tabla 4.** Asignación de las señales de RMN de  $^{13}\text{C}$  para los complejos **6-10**.

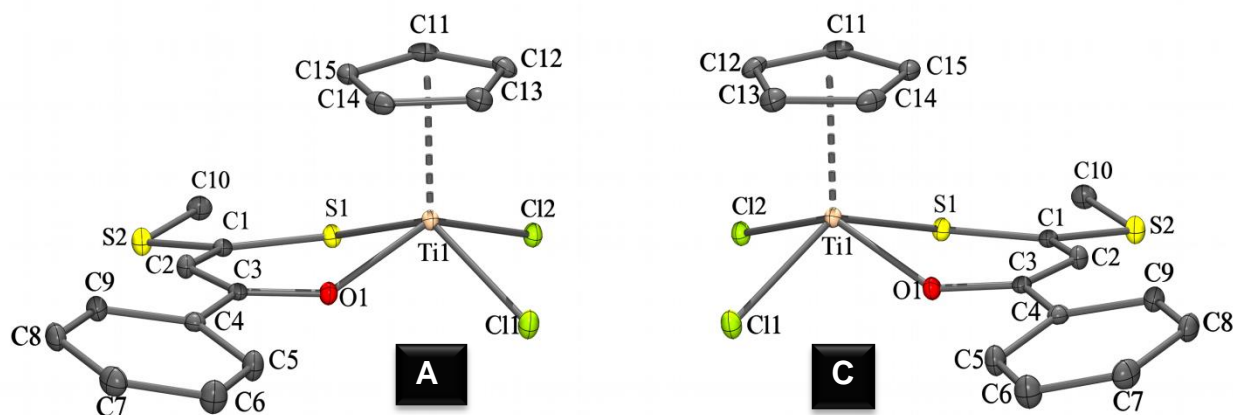
Sustituyente/ Señal	6	7	8	9	10
<b>C=S</b>	202.9	200.5	201.9	203.6	203.6
<b>C=CH</b>	109.8	109.3	109.6	109.5	109.5
<b>C-O</b>	177.3	177.4	177.6	175.9	175.9
<b>C-<i>ipso</i></b>	133.4	119.5	131.1	132.6	132.7
<b><i>o</i>-Ar</b>	129.3	114.8	130.1	129.6	129.6
<b><i>m</i>-Ar</b>	128.3	122.0	128.5	128.5	128.5
<b><i>p</i>-Ar</b>	133.9	164.2	144.8	133.0	133.0
<b>-SCH<sub>3</sub></b>	17.5	17.3	17.4	17.6	17.6
<b>Cp</b>	122.2	121.6	122.1	122.3	122.3
<b>-CH<sub>3</sub> <i>p</i>-Ar</b>	-	55.6	21.8	-	-

En el espectro de  $^{13}\text{C}$  se observa que todos los átomos de carbono del ligante coordinado se modifican en comparación al mismo sin coordinar. Sin embargo, los átomos de carbono más afectados son los que enlazados a los átomos de oxígeno y azufre. El átomo de carbono del C-O se desplaza 12.1 ppm hacia campos bajos, mientras que la señal asociada al grupo C=S se desplaza 14.4 ppm hacia campos altos. Esto nos permite sugerir una disminución de la densidad electrónica en el C-O y un aumento de la densidad electrónica sobre C=S, producto de la coordinación con el titanio y la deslocalización electrónica en el quelato.

### c.3) Estudio de estructuras cristalinas de los complejos **6-10**.

Se obtuvieron monocristales de color rojo con las características apropiadas para realizar estudios de difracción de rayos X, a partir de evaporación lenta de la solución concentrada de **6-10** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Los compuestos **6-9** cristalizaron en el grupo espacial triclinico  $\text{P}\bar{1}$ , mientras que **10** cristalizó en el grupo espacial monoclinico C 2/c. Cabe

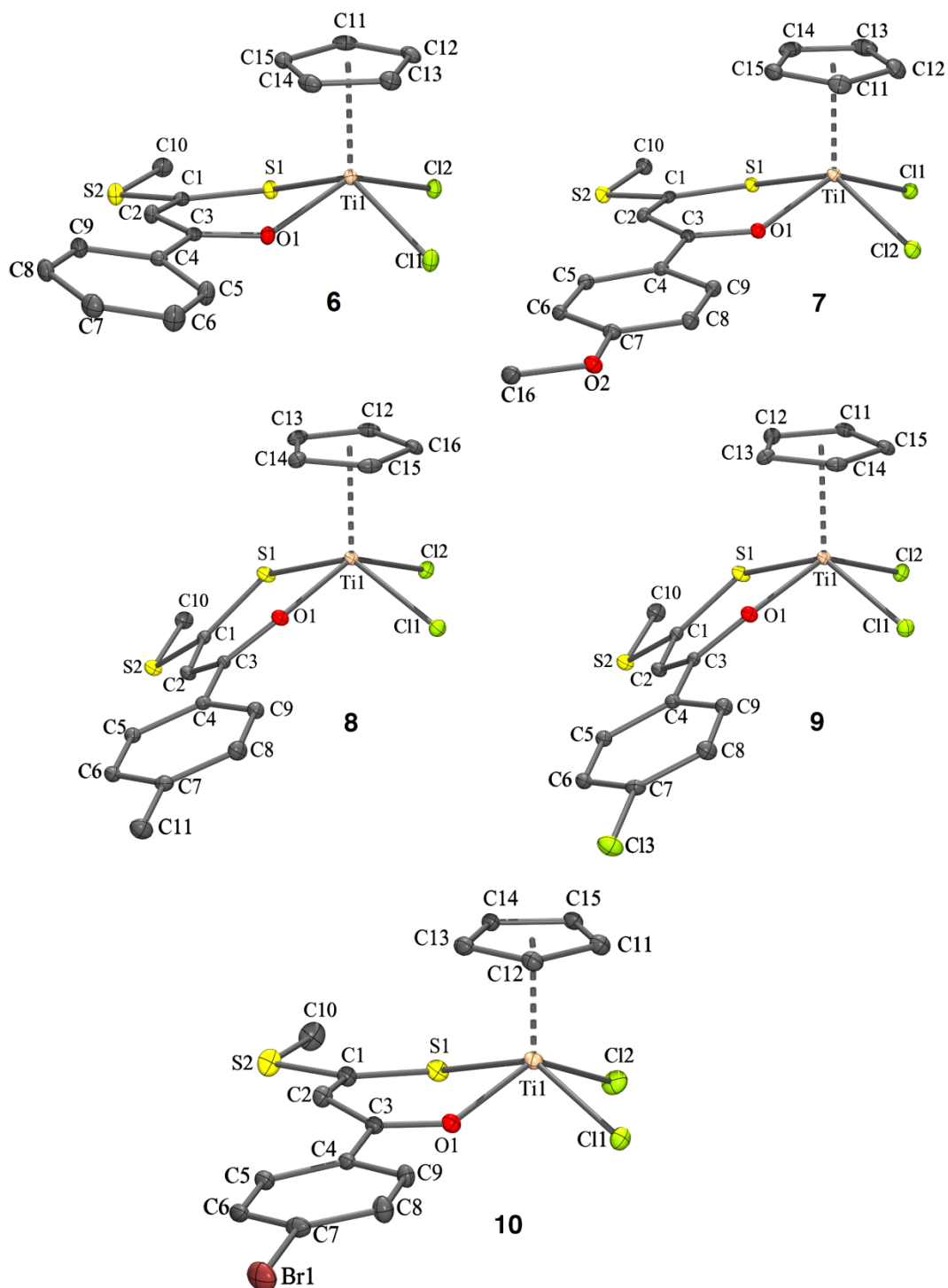
destacar que debido a las propiedades centrosimétricas de los grupos espaciales, las celdas unitarias presentan una mezcla racémica de los isómeros C y A de los complejos [40]. En la Figura 20 se observa la mezcla racémica de **6**.



**Figura 20.** Mezcla racémica del complejo **6**.

En la Figura 21 se presenta la estructura cristalina de los complejos **6–10**. El átomo de titanio de los compuestos **6–10** se encuentra pentacoordinado por el ligante quelato O,S-donador, dos átomos de cloro y un anillo Cp. La geometría en los compuestos se puede considerar como una pirámide de base cuadrada distorsionada.

El grado de distorsión fue evaluado con el parámetro de Addison  $\tau$  (Tabla 5), considerando que el anillo de Cp se encuentra en la posición apical de la pirámide y la base de la misma está conformada por el ligante O,S-donador y dos átomos de cloro en posición *cis*.

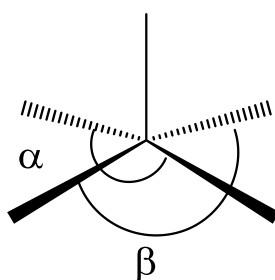


**Figura 21.** Estructuras moleculares del isómero A de los compuestos **6–10** con elipsoides térmicos al 30 % de probabilidad. Los átomos de carbono que se encuentran desordenados se han omitido para efectos de claridad.

De acuerdo al parámetro de Addison  $\tau$  (índice de trigonalidad) se definió el ángulo  $\beta$  como el mayor de los dos ángulos (Cl-Ti-S1 y Cl-Ti-O1) (Figura 22). La fórmula para evaluar la distorsión está definida por  $\tau = (\beta - \alpha)/60$ . Para una geometría ideal de pirámide de base cuadrada  $\alpha = \beta = 180^\circ$ , por lo tanto  $\tau = 0$ ; mientras que en una geometría ideal de bipirámide trigonal  $\alpha = 180^\circ$  y  $\beta = 120^\circ$ , en cuyo caso  $\tau = 1$  [41]. En la tabla 5 se muestra los valores de  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\tau$  para los complejos. En todos los casos se observa una ligera distorsión de la geometría de pirámide de base cuadrada, siendo el complejo **10** el que presenta la distorsión más alta de ellos.

**Tabla 5.** Datos de  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\tau$  para los complejos de titanio **6-10**.

Complejos		$\alpha$		$\beta$	$\tau$
<b>6</b>	Cl1-Ti-S1	136.9(1)	Cl2-Ti-O1	138.4(1)	0.03
<b>7</b>	Cl2-Ti-O1	138.1(1)	Cl1-Ti-S1	141.1(1)	0.05
<b>8</b>	Cl1-Ti-O1	136.2(1)	Cl2-Ti-S1	141.2(1)	0.08
<b>9</b>	Cl2-Ti-O1	138.4(1)	Cl1-Ti-S1	141.2(1)	0.05
<b>10</b>	Cl2-Ti-O1	133.8(1)	Cl1-Ti-S1	143.7(1)	0.17



**Figura 22.** Ángulos  $\alpha$  y  $\beta$  para obtener el parámetro  $\tau$ .

En la tabla 6 se presentan las distancias (Å) y ángulos ( $^\circ$ ) más representativas de los complejos **6-10**.

**Tabla 6.** Distancias (Å) y ángulos (°) más representativas de los complejos **6-10**

Enlace /Compuesto	6	7	8	9	10
<b>Ti-Cp<sub>cen.</sub></b>	2.033	2.049	2.040	2.041	2.048
<b>Ti1-O1</b>	1.920(2)	1.900(2)	1.910(1)	1.910(2)	1.905(3)
<b>Ti1-S1</b>	2.509(1)	2.503(1)	2.514(1)	2.517(1)	2.531(1)
<b>Ti1-Cl1</b>	2.335(1)	2.357(1)	2.366(1)	2.351(1)	2.350(1)
<b>Ti1-Cl2</b>	2.358(1)	2.352(1)	2.355(1)	2.359(1)	2.340(1)
<b>C1-C2</b>	1.407(3)	1.409(2)	1.401(2)	1.406(2)	1.405(6)
<b>C2-C3</b>	1.384(3)	1.383(2)	1.376(2)	1.372(2)	1.384(5)
<b>S1-C1</b>	1.690(2)	1.690(2)	1.680(2)	1.680(2)	1.692(4)
<b>O1-C3</b>	1.300(2)	1.305(2)	1.300(2)	1.300(2)	1.299(4)
<b>O1-Ti-S1</b>	80.1(1)	80.0(1)	81.1(1)	80.9(1)	78.8(1)
<b>Cl1-Ti-Cl2</b>	88.1(1)	89.4(1)	88.7(1)	89.2(2)	90.2(1)

Las distancias de enlace Ti-C (2.32–2.39 Å) son diferentes para cada complejo, por lo que se toma como referencia la distancia del centroide del Cp al átomo de titanio (Ti-Cp). En todos los complejos estas distancias difieren ligeramente a los informado para anillos Cp  $\eta^5$ -coordinados (2.053 Å [14, 15]) sin embargo, estas variaciones no se consideraron significativas. Las distancias de enlace Ti-O presenta valores menores a la suma de sus radios covalentes (corregidos por polaridad) [ $\Sigma r_{cov}$  (O-Ti) = 2.09 Å] [42,43] y a lo reportado para compuestos de Ti (IV) y Ti (III) [CpTi( $\beta$ -dicetonato)Cl<sub>2</sub>] [1.99 Å] [18], [Ti(acac)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> [1.940(2) Å] [44], [Ti(acac)<sub>3</sub>] [2.014(5)Å] [45]; esta distancia es muy similar a lo reportado para compuestos de [Cp{2,4-Bu<sup>t</sup><sub>2</sub>-6-(2,4,6-trimetilfenil'NCH<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O}TiCl<sub>2</sub>] [1.875 Å] [14], [(FcPI)TiCpCl<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] [1.873 Å] [15]. La distancia Ti-S presenta valores cercanos a la suma de sus radios covalentes [ $\Sigma r_{cov}$  (S-Ti) = 2.56 Å] [42,43] y a complejos [CpTi[SNO]Cl] [2.448 Å] [46], Cp\*<sub>2</sub>Ti(SC(Ph)HC(Me)C(H)O) [2.423 Å] [47], [CpTi(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S)Cl] [2.60, 2.36 y 2.34 Å] [48], por lo que se puede considerar habitual para un enlace sencillo Ti-S. Esto distancia es menor a las reportadas para interacciones débiles Ti...S [Ti{2,2'-S(OC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-4-Me-6-<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>}( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Cl] [2.907 Å] [49].



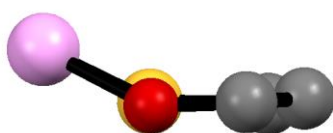
La distancia C1-C2 presenta un ligero decremento en comparación al ligante, mientras que la distancia C2-C3 que presentan un ligero aumento. Ambas distancias tienen valores similares, presentando carácter intermedio entre enlaces carbono-carbono doble y sencillo. Al analizar la distancia C3-O1, esta disminuye en comparación al ligante, aumentando su carácter de enlace doble. La distancia C1-S1 presenta un ligero alargamiento, manteniendo sin embargo el carácter de doble enlace. Con estos datos se puede concluir que en el complejo existe una mayor deslocalización electrónica en el fragmento O1C3C2C1S1 en comparación al ligante libre.

Las distancias de enlace Ti-Cl son similares a lo informado para complejos pentacoordinados de titanio con un ligante bidentado [13,15-18]. Es ligeramente más largo a lo informado para  $\text{TiCpCl}_3$  (2.20–2.48 Å [50]) debido a la donación  $\pi$  de ligante sobre el metal, lo cual nos lleva a suponer una disminución en la fuerza del enlace Ti-Cl. El ángulo de mordida del ligante O1-Ti-S1 es más agudo al informado en la literatura para el complejo  $\text{Cp}^*_2\text{TiSCH(Ph)C(Me)CHO}$  (87.7° [47]). El ángulo Cl1-Ti-Cl2 obtenido en la molécula es más grande a lo ya reportado (86.16–87.85° [18]) debido a la coordinación más efectiva por parte del ligante bidentado y al menor impedimento estérico de este.

El anillo quelato de seis miembros (TiS1C1C2C3O1) en los complejos no es completamente plano (Figura 23). Lo anterior se corroboró al obtener la desviación media de dicho plano, que presenta valores altos para los complejos **6**, **7** y **10** (0.15, 0.16 y 0.19 Å respectivamente) y bajos para los complejos **8** y **9** (0.06 Å ambos). Adicionalmente, la suma de los ángulos internos del anillo quelato presentan valores de 704.5°, 707.5°, 718.4°, 717.8° y 703.4°, respectivamente para los complejos **6–10**. Estos valores son menores a 720°, correspondiente para un anillo plano de seis miembros. El átomo de titanio se encuentra fuera del plano formado por S1C1C2C3O1 (Tabla 7). El centro metálico está más alejado del plano en los complejos **6**, **7** y **10**.

**Tabla 7.** Desviación media del plano del átomo de titanio con respecto al plano.

Complejo	Desviación ( $\Delta$ )
6	0.78
7	0.72
8	0.28
9	0.30
10	0.86



**Figura 23.** Anillo de seis miembros formado por el átomo de Ti y el fragmento S1C1C2C3O1, donde se observa al metal fuera del plano.

A partir del estudio estructural de los complejos 6-10 se puede proponer su uso como catalizadores en la polimerización de olefinas. Debido a que los compuestos exhiben un centro metálico enlazado a ligantes que otorgan estabilidad estructural, así como dos átomos de cloro en conformación *cis*-, que pueden permitir la unión de la olefina y la cadena en crecimiento. Esta molécula presenta también similitudes en la geometría, distancias (Ti-Cp, Ti-Cl y Ti-O) y en el número de electrones de valencia de complejos medio sandwich activos en polimerización de olefinas [15-17].

## IX. CONCLUSIONES

Después de realizar varios estudios de la síntesis de los compuestos de titanio con ligantes **1-5**, se encontró que la trietilamina fue la mejor base para abstraer el hidrógeno de los ligantes.

En los espectros de IR de los complejos **6-10** se observó el desplazamiento de las señales asignadas a las vibraciones C=S y C-O, cuyos valores proponen deslocalización electrónica en el fragmento S1C1C2C3O1.

Los espectros de RMN ( $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ ) de los complejos confirman la coordinación del ligante al átomo de titanio. Adicionalmente se puede proponer deslocalización electrónica en el quelato.

La estructura obtenida por análisis de difracción de rayos X de los complejos **6-10** muestra que los complejos presentan una geometría de pirámide de base cuadrada distorsionada. El anillo quelato S1C1C2C3O1 presenta deslocalización electrónica, así como una disminución en la fuerza del enlace Ti-Cl. De acuerdo con estas características y a las similitudes que presentan estos complejos a la estructura de complejos medio sandwich de titanio que han presentado actividad catalítica en polimerización de olefinas, se pueden proponer los complejos obtenidos como posibles catalizadores en la polimerización de olefinas.

## X. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Chang R., College W. *Química*, Editorial McGraw-Hill, México. **2002**
- [2] Zumdahl S. S., Zumdahl S. A. *Chemistry*, Publishing Houghton Mifflin Company, U.S.A. **2007**
- [3] Rayner-Canham G. *Química inorgánica descriptiva*, Pearson Educación, México, **2000**
- [4]PDF disponible en [http://www.kofo.mpg.de/media/2/D1105213/0478051227/Festschrift\\_e.pdf](http://www.kofo.mpg.de/media/2/D1105213/0478051227/Festschrift_e.pdf) [Fecha de acceso: 22 de enero de 2013].
- [5] Bender M.L., Brubacher L.J. *Catálisis y acción enzimática*, Editorial Reverte. Barcelona. **1977**.
- [6] Kuran W. *Principles of Coordination Polymerization*, John Wiley & Sons, New York. **2001**.
- [7] Bochmann M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**. 255.
- [8] Wild F. R. W. P., Zsolnai L., Huttner G., Brintzinger H-H. *Organomet. Chem.* **1982**. 232.
- [9] a) Plooy D., Moll U., Wocadlo S., Massa W., Okuda J. *Organometallics* **1995**. 14, 3129; b) Cano J., Royo P., Lanfranchi M., Pellinghelli M. A., Tiripicchio A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**. 40, 2495.
- [10] Ittel S.D., Johnson L.K., Brookhart M. *Chem. Rev.* **2000**. 100, 1169.
- [11] Makio H., Kashiwa N., Fujita T. *Adv. Synth. Catal.* **2002**. 344, 477.
- [12] Mitani M., Mohri J., Yoshida Y., Saito J., Ishii S., Tsuru K., Matsui S., Furuyama R., Nakano T., Tanaka H., Kojoh S., Fujita T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**. 124, 3327.
- [13] Gómez R., Duchateau R., Chernega A. N., Teuben J. H., Edelmann F. T., Green M. H.T. *Journal of Organometallic Chemistry* **1995**. 491, 153.
- [14] Lancaster S. J., Bott R. K.J., Hughes D. L., Schormann M., Bochmann M. *Journal of Organometallic Chemistry* **2003**. 665, 135.
- [15] Bott R.K.J., Schormann M., Hughes D.L., Lancaster S.J., Bochmann M. *Polyhedron* **2006**. 25, 387.
- [16] Li Y-S, Liu S-R, Li B-X, Liu J-Y. *Polymer* **2010**. 51, 1, 1921.
- [17] G-X Jin, X-Ch Shi. *Dalton Trans.* **2011**. 40, 11914.

- [18] Kang S. K., Lee S., Seo K-C, Yun S. S. *Journal of Coordination Chemistry* **2005**. 58, 695.
- [19] Makio H., Kashiwa N., Fujita T. *Adv. Synth. Catal.* **2002**. 344, 477
- [20] Garcia I., Ortega M.C., López J.G., Toscano R.A., Álvarez C. *Inorg. Chem.* **2006**. 45, 1766.
- [21] Singh, G., Bhattacharjee S. S., Ila, H.; Junjappa, H. *Synthesis* **1982**. 8, 693.
- [22] Nair S. K., Asokan C. V. *Synth. Commun.* **1999**. 29, 791.
- [23] Larsson F. C. V., Lawesson S. O. *Tetrahedron* **1972**. 28, 5341.
- [24] Saumweber R., Robl C., Weigand W. *Inorganica Chimica Acta* **1998**. 269 83.
- [25] Schubert K., Saumweber R., Görls H., Weigand W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**. 629, 2091. b) Martin A. G., Harms S., Weigand W., Gin D. L.. *Adv. Mater.* **2005**. 17, 602. c) Schubert K., Alpermann T., Nicksch T., Görls H., Weigand W.. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**. 632, 1033.
- [26] Ávila A. *Estudio estructura actividad de complejos de cobre (I) con ligantes del tipo 3-(4'-R-fenil)-3-hidroxi-2-propenditioato de metilo*. Tesis de Licenciatura. **2012**. Toluca: Universidad Autónoma del Estado de México.
- [27] Dorange G., Kergoat R., Guercfhais J. E. *Bull Soc. Chim. Fr.* **1969**. 656, 3835.
- [28] Nieto M.D.C. *Complejos de níquel (II) con ligantes 3-(4'-R-fenil)-3-hidroxi-2-propenditioato de metilo: síntesis y caracterización*. Tesis de Licenciatura. **2011**. Toluca: Universidad Autónoma del Estado de México.
- [29] Rosas Reyes R. *Supraestructura 1D del complejo [bis-(3-hidroxi- 3-fenil-2-hidroxi-2-propenditioato de metilo-O,S)Niquel(II)] con puentes 4,4-Bipiridina*. Tesis de Licenciatura. **2013**. Toluca: Universidad Autónoma del Estado de México.
- [30] Gutiérrez D. *Síntesis y caracterización de complejos de hierro con ligantes del tipo 3-(4'-R-fenil)-3-hidroxi-2-propenditioato de metilo*. Tesis de Maestría. **2012**. Toluca: Universidad Autónoma del Estado de México
- [31] Mancilla M. C. *Síntesis y caracterización del complejo [tris-(2-hidroxi-1-ciclopentenditiocarboxilato de metilo-O, S) hierro (III)]*. Tesis de Licenciatura. **2012**. Toluca: Universidad Autónoma del Estado de México.
- [32] Sheldrick, G. M. in *SHELXL-97. Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, Göttingen, Germany. **1997**.

- [33] Garcia Orozco I. Estudio comparativo de la capacidad coordinativa de los ácidos 3-hidroxi-3-(p-R-fenil)-2-propenditióicos frente a cobre(I). Tesis de Doctorado. **2005**. México: Universidad Nacional Autónoma de México.
- [34] Silverstein R.M., Clayton Basler G., Morrill T. *Spectrometric identification of organic compounds*. John Wiley and Sons. **1991**
- [35] Huheey J. E., Keiter E. A., Keiter R. L. *Química Inorgánica. Principios de estructura y reactividad*. Oxford. **1997**
- [36] Steiner T. and Saenger W. *Acta Crystallogr. Sec. B*. **1994**. 50, 348
- [37] Steiner T. *Chem. Commun.* **1998**. 411.
- [38] Allen F. H, Bird C. M., Rowland R. S., Raithby P. *Acta Cryst.* **1997**. B53, 680
- [39] (a) Gilli, G.; Bellucci, F.; Ferretti, V.; Bertolasi, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**. 111, 1023. (b) Bertolasi, V.; Gilli, P.; Ferretti, V.; Gilli, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**. 113, 4917. (c) Gilli, P.; Bertolasi, V.; Ferretti, V.; Gilli, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**. 116, 909. (d) Gilli, P.; Bertolasi, V.; Ferretti, V.; Gilli, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**. 122, 10405.
- [40] Zelewski A. von. *Stereochemistry of Coordination Compounds*. John Wiley & Sons, Chichester. **1996**.
- [41] Addison, A.; Nageswara, T. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**. 7, 1349.
- [42] Schomsker V., Stevenson D.P. *J. Chem. Phys. J. Amer. Chem. Soc.* **1941**. 63, 37
- [43] Cordero B., Gomez V., Platero-Prats A.E., Revés M., Echeverria J., Cremades E., Barragan F., Alvarez S. *Dalton Trans.* **2008**. 2832
- [44] Thewalt U., Adam T.Z., *Naturforscher* **1978**. 33b, 142
- [45] Yun S.-S., Suh I.-L., Choi S.-S., Kim T.-H., Lee S., *J. Coord. Chem.* **1999**. 47, 315
- [46] Zhang J., Lin Y.-J., Jin G.-X. *Organometallics* **1991**. 26, 4042
- [47] Sweeney Z.K., Polse J.L., Anderson R.A., Bergman R.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**. 120, 7825
- [48] Nadasdi T.T., Huang Y., Stephan D.W. *Inorg. Chem.* **1993**. 32, 347
- [49] Amor F., Fokken S., Kleinhenn T., Spaniol T.P., Okuda J. *J. Organomet. Chem.* **2001**. 621, 3
- [50] Rogers R. D., Benning M. M., Kurihara L. K., Moriaty K. J., Rausch M. D. *J. Organomet. Chem.* **1985**. 293, 91.

# XI. ANEXOS

## ANEXO 1. Artículo enviado.

2/7/2014 Submission Confirmation - OutlookWeb Access Light

Microsoft Office Outlook Web Access

Escriba aquí para realizar la búsqueda Esta carpeta Libreta de direcciones Opciones Cerrar sesión

Correo Responder Responder a todos Reenviar Mover Eliminar Cerrar

### Submission Confirmation

ees.jorganchem.0.2a4a60.90d0bfe3@eesmail.elsevier.com  
[ees.jorganchem.0.2a4a60.90d0bfe3@eesmail.elsevier.com] en nombre de Journal of Organometallic Chemistry [esubmissionsupport@elsevier.com]

**Enviado el:** miércoles, 02 de julio de 2014 12:16 a.m.  
**Para:** Ivan Garcia Orozco; ivan.garcia.orozco@gmail.com

Dear Dr. Ivan Garcia-Orozco,

Your submission entitled "Half-sandwich titanium complexes with <beta>-oxodithioester ligands" has been received by Journal of Organometallic Chemistry

You may check on the progress of your paper by logging on to the Elsevier Editorial System as an author. The URL is <http://ees.elsevier.com/jorganchem/>.

Your username is: igarcia@uaemex.mx  
If you need to retrieve password details, please go to:  
[http://ees.elsevier.com/jorganchem/automail\\_query.asp](http://ees.elsevier.com/jorganchem/automail_query.asp)  
Your manuscript will be given a reference number once an Editor has been assigned.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,  
Journal of Organometallic Chemistry

For further assistance, please visit our customer support site at <http://help.elsevier.com/app/answers/list/p/7923>. Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions and learn more about EES via interactive tutorials. You will also find our 24/7 support contact details should you need any further assistance from one of our customer support representatives.

Conectado a Microsoft Exchange

<https://correoweb.uaemex.mx/owa/?ae=PreFormAction&t=IPM.N.ote&a=Prev&i=d-RgAAAADsk%2fJsB7SRKjCLPw%2fplk4BwDocZEeOqsnQouHErYPxQGR...> 1/1

## Half-sandwich titanium complexes with $\beta$ -oxodithioester ligands.

María del Carmen Mancilla-González, Vojtech Jancik, Diego Martínez-Otero, Mónica Moya-Cabrera,\* Iván García-Orozco.\*

*Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Carretera Toluca-Atacomulco Km. 14.5, C. P. 50200, Toluca, Estado de México, México.*

Corresponding authors (\*): Phone +52 (722) 2766610 Ext. 7726, 7729; monica.moya@unam.mx (M. Moya-Cabrera); igarciao@uaemex.mx (I. Garcia-Orozco).

**Key words:** Titanium, X-ray diffraction, O,S ligands.

### Abstract

The reaction of  $\text{CpTiCl}_3$  with  $\text{HL}^{\text{X}}$  [ $\text{HL}^{\text{X}}$  = methyl 3-(4'-X-phenyl)-3-hydroxy-2-propenedithioate ligands; X= H(1), Me(2), OMe(3), Cl(4), Br(5)] in the presence of  $\text{NEt}_3$  yielded the corresponding half-sandwich complexes  $\text{TiCpCl}_2(\text{L}^{\text{X}})$  [X= H(6), Me(7), OMe(8), Cl(9), Br(10)]. Compounds **1–10** were characterized by elemental analyses, infrared,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy and EI mass spectrometry, while ligands **1,3–5** and complexes **6–10** were also characterized by single-crystal X-ray diffraction studies. The structural arrangements observed in **1,3–5** include an intramolecular O–H $\cdots$ S hydrogen bond. The metal center in **6–10** exhibits a square pyramidal geometry by means of the O $\square$ S coordination mode of ligands, which led to the *racemic* form of the A, C enantiomers, associated by an inversion center.



## Introduction

Metallocenes derived from group 4 metals are highly active catalysts for the polymerization of olefins [1,2]. A large number of modified metallocenes, such as *ansa*-metallocenes and so called constrained geometry metallocenes with group 4 metals have been synthesized and evaluated for their catalytic activity [3,4]. Nonetheless, the low yields, high-dilution conditions and poor selectivity for the desired racemic isomer, are considerable disadvantages in these types of compounds [5]. On the other hand, non-bridged half-sandwich group 4 metal complexes are interesting due to the easy modification of their structure, accessible by varying the ancillary ligand. In this regard, ancillary ligands bearing hard donor atoms have been widely used for the preparation of half-sandwich titanium complexes [6–12]. However, complexes of this type bearing soft donor atoms have been significantly less studied [13,14], despite the fact that cyclopentadienyl-free titanium complexes supported by sulfur donor atoms have been relevant to catalytic processes [15–19]. Indeed, the combination of cyclopentadienyl and ancillary ligands bearing both *soft* and *hard* donor atoms [O,S] can yield titanium complexes with interesting applications and structural features [20, 21]. In this regard, our research group reported on the preparation of copper (I) complexes derived from  $\beta$ -oxodithioester ligands, namely methyl 3-(4'-X-phenyl)-3-hydroxy-2-propenedithioate [22]. These ligands have received considerable attention due to their similarity with monothio- $\beta$ -diketones [23], which is in part responsible for their stability and ability to show delocalization over six-membered chelated ring systems.

Herein, we report on the preparation of titanium half-sandwich complexes supported by methyl 3-(4'-X-phenyl)-3-hydroxy-2-propenedithioate ligands (X = H, Me, OMe, Cl, Br), their molecular structures and a modified procedure for the preparation of the ligands.

## Results and Discussion

Ligands **1–5** were previously described in the literature and were synthesized according to a modification made on the published method [22]. This modification involves a one-pot procedure, treating the acetophenone derivative with KO<sup>t</sup>Bu followed by the addition of CS<sub>2</sub> and the subsequent methylation reaction using MeI, yielding the desired ligands **1–5** (Figure 1).

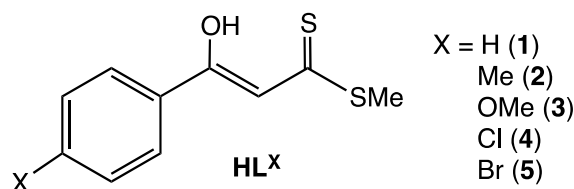


Figure 1. Ligands used in this study.

During the isolation of the ligands, single crystal for **1**, **3–5** were obtained by a slow evaporation of hexane solutions and their molecular structures were determined by X-ray diffraction studies. Compounds **1**, **3** and **4** crystallize in the monoclinic space groups *C2/c*, *P2<sub>1</sub>/n* and *P2<sub>1</sub>/c*, respectively, while **5** crystallized in the triclinic *P $\bar{1}$*  space group (Table 1). In all cases, the asymmetric unit contains one molecule of the corresponding ligand (Figure 2). During the preparation of this manuscript, the crystal structure of **3** was published [24], however, as our data have a better quality and the original study does not contain details about the O–H···S hydrogen bond, we decided to include the structure determination of **3**.

Compounds **1**, **3–5** show identical structural features to those observed in the structure of **2** [22] and their selected bonds and angles are listed in Table 2. The C(1)–C(2) [1.412(3)–1.426(2) Å] bond lengths in **1**, **3–5** are longer than a single C–C bond (1.54 Å) [25] but shorter than the corresponding double C=C bond (1.34 Å) [25]. Also, the C(3)–O(1) [1.329(2)–1.334(3) Å] bonds show values between a single and double bond (C–O 1.43 Å and C=O 1.20 Å) [25], while

the C(1)–S(1) (1.666(3)–1.674(2) Å) bond distances are longer than expected for a carbon-sulfur double bond (1.60 Å [25]) but they are significantly shorter than the single C(10)–S(2) bond [1.786(3)–1.801(3) Å]. The O(1)–C(3)–C(2) [122.0(2)–123.7(1)°], C(1)–C(2)–C(3) [125.5(2)–127.6(2)°] and S(1)–C(1)–C(2) angles [125.6(1)–126.5(2)°] belong to sp<sup>2</sup> hybridized carbon atoms. All these data confirm the delocalization and enol form of the O(1)–C(3)–C(2)–C(1)–S(1) fragment. This enol form is stabilized by conjugation of this fragment with the phenyl ring and the formation of a strong O–H···S hydrogen bond (the O···S distances are 2.90–2.95 Å which is significantly shorter than the sum of their VdW radii 3.32 Å) (Table 3) [26].

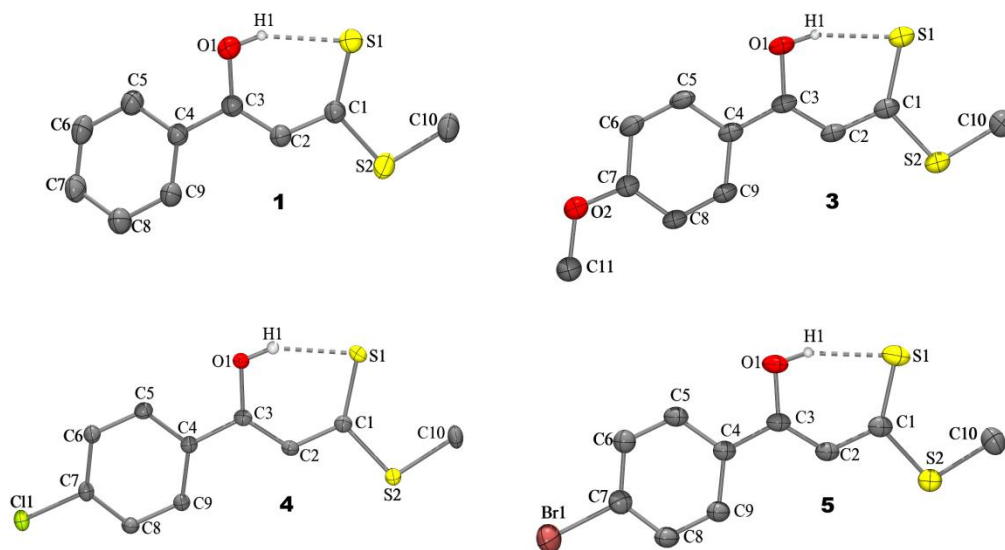
**Table 1.** Crystallographic data and structure refinement parameters for **1, 3–5**.

	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
Molecular formula	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> OS <sub>2</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> ClOS <sub>2</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> BrOS <sub>2</sub>
<i>M<sub>r</sub></i> , gmol <sup>-1</sup>	210.30	240.33	244.74	289.20
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic	triclinic
Space group	<i>C2/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>T</i> , K	296(2)	296(2)	100(2)	293(2)
<i>a</i> , Å	13.962(3)	9.5123(11)	13.1620(10)	6.2811(15)
<i>b</i> , Å	9.671(2)	11.8684(13)	7.1530(5)	8.155(2)
<i>c</i> , Å	15.392(3)	10.9811(12)	11.6207(8)	12.012(3)
<i>α</i> , deg	90	90	90	75.587(4)
<i>β</i> , deg	92.466(4)	112.374(2)	103.757(1)	89.450(3)
<i>γ</i> , deg	90	90	90	73.385(3)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2076.2(7)	1146.4(2)	1062.68(13)	569.8(2)
<i>Z</i>	8	4	4	2
<i>D<sub>c</sub></i> , g·cm <sup>-3</sup>	1.346	1.392	1.530	1.686
<i>μ</i> (MoK $\alpha$ ), mm <sup>-1</sup>	0.469	0.441	0.713	3.937
<i>F</i> (000)	880	504	504	288
crystal size, i <sup>3</sup>	0.403 x 0.342 x 0.335	0.340 x 0.151 x 0.106	0.259 x 0.244 x 0.044	0.199 x 0.185 x 0.156
<i>θ</i> range, deg	2.563 to 25.268	2.418 to 25.275	3.187 to 25.345	1.754 to 25.349
Refl. collected	9143	13772	11989	6574
Unique reflns it)	1881 (0.0145)	2085 (0.0235)	1929 (0.0143)	2091 (0.0162)
Data / restr. / .	1881 / 0 / 122	2085 / 1 / 141	1929 / 659 / 255	2091 / 1 / 131
GoF on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.089	1.081	1.131	1.042
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> ( <i>I</i> > <i>I</i> )	0.0287, 0.0817	0.0363, 0.0995	0.0236, 0.0639	0.0346, 0.0921
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> (all a)	0.0311, 0.0840	0.0473, 0.1115	0.0246, 0.0647	0.0423, 0.0971
Residuals, e·Å <sup>-3</sup>	0.178 / -0.209	0.202 / -0.208	0.343 / -0.159	0.616 / -0.659

<sup>a</sup>  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ , <sup>b</sup>  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum (F_o^2)^2]^{1/2}$ .

**Table 2.** Selected bond lengths (Å) and angles (°) for **1**, **3–5**.

	<b>1</b>	<b>2</b> <sup>[22]</sup>	<b>3</b>	<b>3</b> <sup>[24]</sup>	<b>4</b>	<b>5</b>
C(1)–C(2)	1.424(2)	1.414(4)	1.412(3)	1.414(4)	1.426(2)	1.419(4)
C(2)–C(3)	1.357(2)	1.368(3)	1.369(3)	1.368(3)	1.371(2)	1.358(4)
C(1)–S(1)	1.671(2)	1.664(3)	1.670(2)	1.669(2)	1.674(2)	1.666(3)
C(1)–S(2)	1.738(2)	1.742(3)	1.739(2)	1.742(2)	1.744(2)	1.744(3)
C(3)–O(1)	1.329(2)	1.326(3)	1.330(2)	1.331(2)	1.334(2)	1.332(3)
C(10)–S(2)	1.789(2)	1.786(3)	1.789(2)	1.787(3)	1.796(3)	1.801(3)
S(1)–C(1)–C(2)	125.6(1)	125.8(2)	125.8(2)	125.8(2)	125.8(1)	126.5(2)
C(1)–C(2)–C(3)	126.9(1)	127.7(2)	127.6(2)	127.7(2)	125.5(2)	126.8(3)
C(2)–C(3)–O(1)	123.7(1)	122.0(2)	122.0(2)	122.0(2)	123.5(2)	123.2(3)
S(1)–C(1)–S(2)	123.3(1)	122.5(2)	122.5(1)	122.5(2)	122.4(1)	122.3(2)

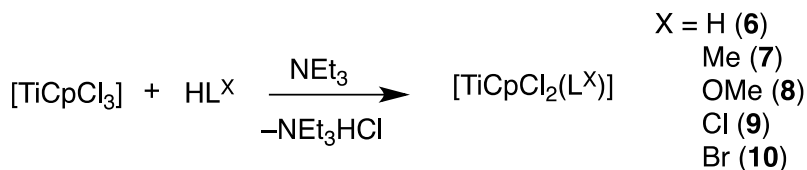
**Figure 2.** Molecular structures for **1**, **3–5** with thermal ellipsoids at 50 % probability level. All carbon-bound hydrogen atoms have been omitted for the sake of clarity.

**Table 3.** Bond lengths (Å) and angles (°) for the hydrogen bond O(1)–H(1)···S(1) in **1**, **3–5**.

	d(O–H)	d(H···S)	d(O···S)	<(OHS)
<b>1</b>	0.83(2)	2.16(2)	2.940(1)	156(2)
<b>2</b>	0.78(3)	2.20(3)	2.938(3)	157(3)
<b>3</b>	0.85(1)	2.11(1)	2.930(2)	161(2)
<b>4</b>	0.85(2)	2.11(2)	2.904(1)	155(2)
<b>5</b>	0.85(2)	2.14(3)	2.945(3)	159(5)

### *Synthesis of the titanium complexes*

The titanium complexes **6–10** were synthesized from TiCpCl<sub>3</sub> by addition of the respective ligand and NEt<sub>3</sub> in THF (Scheme 1). Compounds **6–10** were isolated as thermally stable solids, which are moderately air- and moisture-sensitive and highly soluble in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and THF but insoluble in hexane and pentane.

Scheme 1. Preparation of titanium complexes **6–10**.

On the other hand, attempts to prepare complexes starting from TiCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub> resulted in a multitude of intractable products. This outlines the importance of the electronic and steric properties of the cyclopentadienyl group in controlling the stability of these complexes.

All complexes were characterized by analytical, spectroscopic and by X-ray diffraction studies. The IR spectra of these compounds are devoid of the O–H stretching vibration, thus confirming the deprotonation of the ligands. In addition, a sharp band at *ca* 3100 cm<sup>-1</sup> assigned to the C–H stretching for the cyclopentadienyl group is also observed in these spectra. The

molecular ion  $[M^+]$  for the titanium complexes is not observed on the EI-MS spectra. However, characteristic peaks with the proper isotopic patterns are observed at  $m/z$  258  $[C_{10}H_9OS_2Ti]^+$ , 272  $[C_{11}H_{11}OS_2Ti]^+$ , 288  $[C_{11}H_{11}O_2S_2Ti]^+$ , 292  $[C_{10}H_8ClOS_2Ti]^+$  and 336  $[C_{10}H_8BrOS_2Ti]^+$  for **6–10**, respectively.

The  $^1H$  NMR spectra of **6–10** exhibit the same pattern of signals for all the compounds, corresponding to the deprotonated ligands with the enol hydrogen disappearing upon coordination to the metal center. The single signal near  $\delta$  7.30, assigned to  $C=CH$  hydrogen atom, is shifted downfield with respect to that of the ligands. Furthermore, a signal at *ca*  $\delta$  6.70 ppm, owing to the cyclopentadienyl group, is observed for these complexes. The  $^{13}C$  NMR spectra for the complexes, exhibit at  $\delta$  155 ppm, a signal assigned to the Cp moiety. The signal at  $\sim \delta$  109 ppm, corresponding to the  $C=CH$  carbon atom, is shifted downfield ( $\Delta\delta = 2.0$ ) with respect to that of the free ligands, while the  $C=S$  signal at  $\sim \delta$  202 ppm is shifted upfield ( $\Delta\delta = 15$ ) regarding the latter.

### *Crystal structures of the titanium complexes*

Single-crystals of the titanium complexes were obtained by the slow evaporation of their  $CH_2Cl_2$  solutions. Complexes **6–9** crystallize in the triclinic space group  $P\bar{1}$  with one molecule in the asymmetric unit, while **10** crystallized in the monoclinic space group  $C2/c$  with one molecule in the asymmetric unit (Figure 3, Table 4). Due to the chiral nature of these complexes and their crystallization in centrosymmetric space groups, the crystals of **6–10** contain the *racemic* form of the *C* and *A* enantiomers, related by an inversion center (Figure 4) [27]. The coordination environment around the titanium atom is best described as a slightly distorted square pyramid with a degree of trigonal distortion ( $\tau$ ) below 0.1 for **6–9** and 0.16 in the case of **10** (Table 5) [28]. The titanium atom is bonded to one Cp ring which occupies the apical position, two

chlorine atoms, the enolate oxygen atom, and one sulfur atom of the dithiocarboxylate moiety at the four corners of the basal plane of the square pyramid. The coordination of the ligand to the titanium center through the O and S atoms results in the formation of a six-membered C<sub>3</sub>OSTi ring. The Ti–Cp<sub>centroid</sub> distances in **6–10** (2.033–2.049 Å) are typical for a  $\eta^5$  coordination of the cyclopentadienyl ring (reference value 2.053 Å) [6,7]

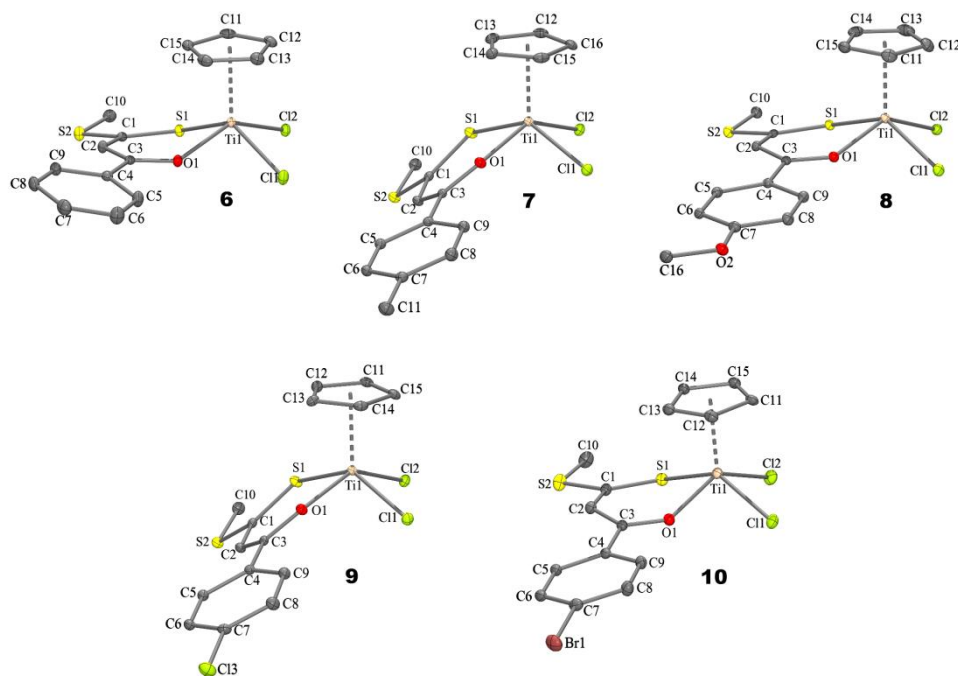


Figure 3. Molecular structures corresponding to the *C* enantiomers of **6–10** with thermal ellipsoids at 30 % probability level. Hydrogen atoms and minor parts of disordered groups were omitted for the sake of clarity.

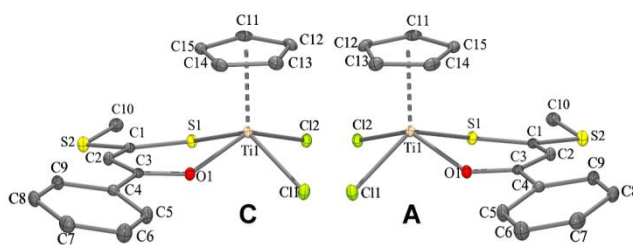


Figure 4. Comparison of the *C* and *A* enantiomers observed in **6**.



**Table 4.** Crystallographic data and structure refinement parameters for **6–10**.

	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
Molecular nula	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> O S <sub>2</sub> Ti	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> O S <sub>2</sub> Ti	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Ti	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>3</sub> OS <sub>2</sub> Ti	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> Br <sub>0.974</sub> Cl <sub>2</sub> I <sub>0.026</sub> OS <sub>2</sub> Ti
<i>M<sub>r</sub></i> , gmol <sup>-1</sup>	393.18	407.21	423.21	427.62	473.31
Crystal system	triclinic	triclinic	triclinic	triclinic	monoclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>T</i> , K	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
<i>a</i> , Å	6.4039(4)	7.3139(4)	8.2136(8)	7.2226(3)	16.2931(9)
<i>b</i> , Å	10.6918(7)	9.7350(6)	9.2388(9)	9.8866(4)	9.0658(5)
<i>c</i> , Å	12.8158(9)	13.0542(8)	12.7643(13)	13.1929(5)	23.5411(13)
<i>α</i> , deg	73.7623(9)	71.7510(10)	70.0062(16)	70.1611(6)	90
<i>β</i> , deg	81.3647(10)	86.2830(11)	79.2656(17)	82.8211(6)	95.5231(11)
<i>γ</i> , deg	76.9115(11)	74.0708(10)	84.9256(17)	72.0427(6)	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	817.05(9)	848.60(9)	893.98(15)	842.77(6)	3461.1(3)
<i>Z</i>	2	2	2	2	8
<i>D<sub>c</sub></i> , g·cm <sup>-3</sup>	1.598	1.594	1.572	1.685	1.817
<i>μ</i> (MoK $\alpha$ ), mm <sup>-1</sup>	1.100	1.062	1.015	1.227	3.336
<i>F</i> (000)	400	416	432	432	1876
crystal size, mm <sup>3</sup>	0.225 x 17 x 0.066	0.457 x 0.190 x 0.162	0.249 x 0.135 x 0.044	0.405 x 0.120 x 0.085	0.209 x 0.207 x 0.168 1.738 to 25.345
<i>θ</i> range, deg	1.662 to 348	2.287 to 348	2.347 to 349	2.285 to 25.349	
Refl. collected	10602	15506	13227	13876	15243
Unique reflns	3001	3117	3278	3083 (0.0166)	3169 (0.0386)
<i>h</i> ) Data / restr. / par.	(0.0158) 3001 / 272 / 237	(0.0192) 3117 / 0 / 201	(0.0210) 3278 / 272 / 256	3083 / 260 / 246	3169 / 1358 / 441
GoF on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.059	1.042	1.034	1.065	1.067
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> ( <i>I</i> > <i>I</i> )	0.0243, 0.0585	0.0203, 0.0521	0.0228, 0.0550	0.0194, 0.0522	0.0240, 0.0592
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> (all a)	0.0272, 0.0604	0.0214, 0.0529	0.0269, 0.0574	0.0208, 0.0531	0.0262, 0.0600
Residuals, e·Å <sup>-3</sup>	0.682 / -0.228	0.291 / -0.195	0.323 / -0.229	0.329 / -0.208	0.453 / -0.239

$$^a R_1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}, \quad ^b wR_2 = \left[ \frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum (F_o^2)^2} \right]^{1/2}.$$

**Table 5.** Trigonal index ( $\tau$ ) for **6–10**.

		$\alpha(^{\circ})$		$\beta(^{\circ})$	$\tau$
<b>6</b>	Cl(2)-Ti(1)-O(1)	136.9	Cl(1)-Ti(1)-S(1)	138.4	0.03
<b>7</b>	Cl(2)-Ti(1)-O(1)	138.4	Cl(1)-Ti(1)-S(1)	141.2	0.05
<b>8</b>	Cl(2)-Ti(1)-O(1)	136.2	Cl(1)-Ti(1)-S(1)	141.2	0.08
<b>9</b>	Cl(2)-Ti(1)-O(1)	138.4	Cl(1)-Ti(1)-S(1)	141.2	0.05
<b>10</b>	Cl(2)-Ti(1)-O(1)	133.9	Cl(1)-Ti(1)-S(1)	143.7	0.16

The Ti–O bond distances [1.904(1)–1.918(1) Å] are shorter than the sum of their covalent radii [ $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Ti–O}) = 2.09$  Å] [29], considering the Schomaker-Stevenson correction [30] for bond polarity, but shorter than those reported for acetylacetonate (acac) complexes: CpTiCl<sub>2</sub>(acac) (1.991 Å) [11] and [Ti(acac)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (1.940 Å) [31]. However, similar short Ti–O bond lengths have been reported for [TiCpCl<sub>2</sub>(2-<sup>t</sup>Bu-6-(2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>NCH)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O)] (1.875 Å) [7], [TiCpCl<sub>2</sub>(2-<sup>t</sup>Bu-6-(FcNCH)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O)] (1.873 Å) [8]. The Ti–S distances in **6–10** [2.503(1)–2.525(1) Å] are similar to the sum of their covalent radii [ $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Ti–S}) = 2.56$  Å] [29,30], but slightly longer than the Ti–S bond lengths in the related complexes: [TiCpCl{6-(2'-SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NCH)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O}] (2.448 Å) [32], [TiCp\*<sub>2</sub>{SC(Ph)(H)C(Me)C(H)O}] (2.423 Å) [33], [TiCpCl(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S)] (2.363, 2.600, 2.342 Å) [34]. The C(1)–C(2) [1.401(2)–1.409(2) Å] and C(2)–C(3) [1.372(2)–1.384(3) Å] bond lengths in **6–10** are in the range of aromatic carbon-carbon bonds. The difference between these two bond lengths is smaller than in the corresponding free ligands, suggesting that the coordination of titanium atom results in a better electron delocalization within the C(1)-C(2)-C(3) fragment. This is further supported by the downfield displacement of the H(2) atom corresponding the C=CH group in the <sup>1</sup>H NMR experiment.

Moreover, there is no change in the C(1)–S(2) bond lengths in **6–10** when compared to the free ligands **1–5**, and only slight a elongation is observed for the C(1)–S(2) and C(3)–O(1) bonds upon the coordination of the S(1) and O(1) atoms to the metal center. The Ti(1)–Cl(1) and Ti(1)–Cl(2) bond lengths are practically identical, pointing to the same *trans* effect of oxygen and sulfur in **6–10**, and are similar to those reported for pentacoordinated titanium complexes with bidentate ligands [6,8–11], but longer than those reported for TiCpCl<sub>3</sub> (2.20–2.48 Å) [35]. The Cl(1)–Ti(1)–Cl(2) angles in **6–10** [88.1(1)–90.0(1)°] are comparable to those reported for CpTiCl<sub>2</sub> complexes containing other types of bidentate ligands (86.2–87.9°) [11]. The O(1)–Ti(1)–S(1) angles in **6–10** [79.0(1)–81.1(1)°] are smaller than that observed for the Cu(I) complexes with ligands **2** and **4** (96.7 and 97.3°) [22] and that reported for the complex TiCp\*<sub>2</sub>{SC(Ph)(H)C(Me)C(H)O} (87.7°) [33]. In the six-membered ring C<sub>3</sub>OSTi in **6–10**, the C<sub>3</sub>OS fragment is almost planar, while the titanium atom is out of this plane by 0.78 (**6**), 0.28 (**7**), 0.72 (**8**), 0.30 (**9**) and 0.85 Å (**10**). The difference in these deviations is caused by a different orientation between the C<sub>3</sub>OS and Cl<sub>2</sub>OS planes. The smaller angle between these planes in compounds **6**, **8** and **10** (2.5–4.2°) results in a shorter distance between the Ti atom and the C<sub>3</sub>OS plane, whereas in compounds **7** and **9**, the angle between the planes is 37.8 and 38.1°, respectively. However, in all the complexes the distance of the titanium atom from the Cl<sub>2</sub>OS plane is almost identical (0.77–0.81 Å). Selected bond lengths and angles for compounds **6–10** are listed in Table 6.

**Table 6.** Selected bond length (Å) and angles (°) for complexes **6–10**

	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
Ti(1)-Cp <sub>centroid</sub>	2.033	2.041	2.049	2.041	2.048
Ti(1)-O(1)	1.918(1)	1.909(1)	1.904(1)	1.911(1)	1.908(2)
Ti(1)-S(1)	2.509(1)	2.514(1)	2.503(1)	2.517(1)	2.525(1)
Ti(1)-Cl(1)	2.335(1)	2.366(1)	2.353(1)	2.351(1)	2.346(1)
Ti(1)-Cl(2)	2.358(1)	2.355(1)	2.358(1)	2.359(1)	2.340(1)
C(1)-C(2)	1.407(3)	1.401(2)	1.409(2)	1.406(2)	1.408(4)
C(2)-C(3)	1.384(3)	1.376(2)	1.383(2)	1.372(2)	1.381(3)
S(1)-C(1)	1.692(2)	1.686(2)	1.697(2)	1.683(2)	1.693(3)
O(1)-C(3)	1.300(2)	1.299(2)	1.305(2)	1.300(2)	1.300(3)
S(2)-C(1)	1.740(2)	1.745(2)	1.738(2)	1.741(2)	1.738(2)
S(2)-C(10)	1.799(2)	1.794(2)	1.797(2)	1.796(2)	1.789(2)
O(1)-Ti(1)-S(1)	80.1(1)	81.1(1)	80.0(1)	80.9(1)	79.0(1)
Cl(1)-Ti(1)-Cl(2)	88.1(1)	88.7(1)	89.4(1)	89.2(1)	90.0(1)
O(1)-Ti(1)-Cl(1)	86.4(1)	85.2(1)	85.4(1)	85.3(1)	84.7(1)
S(1)-Ti(1)-Cl(1)	136.9(1)	141.1(1)	141.2(1)	141.2(1)	143.7(1)
O(1)-Ti(1)-Cl(2)	138.4(1)	138.1(1)	136.2(1)	138.4(1)	133.9(1)
S(1)-Ti(1)-Cl(2)	76.1(1)	78.1(1)	77.4(1)	78.0(1)	78.9(3)
S(1)-C(1)-C(2)	127.4(1)	128.1(1)	127.8(1)	128.0(1)	127.3(2)
Ti(1)-O(1)-C(3)	141.0(1)	150.1(1)	144.8(1)	149.5(1)	142.9(1)
Ti(1)-S(1)-C(1)	109.5(1)	111.7(1)	109.7(1)	111.9(1)	108.5(1)
C(1)-C(2)-C(3)	124.6(2)	125.0(1)	124.1(2)	125.0(1)	123.9(2)
C(2)-C(3)-O(1)	121.9(2)	122.4(1)	121.2(2)	122.6(1)	121.8(2)
S(1)-C(1)-S(2)	120.1(1)	119.3(1)	119.6(1)	119.6(1)	120.6(2)

## Conclusions

$\beta$ -oxodithioesters are efficient ligands for the stabilization of half-sandwich titanium complexes. The O $\square$ S coordination mode of L<sup>X</sup> to the metal center afforded *A,C* enantiomers for a square pyramidal geometry. X-ray diffraction analysis of **6–10** confirmed the chirality of these

compounds, identifying the *racemic* form of these enantiomers. Furthermore, the methyl 3-(4'-X-phenyl)-3-hydroxy-2-propenedithioate ligands adopt two different orientations towards the TiCl<sub>2</sub> unit, where the C<sub>3</sub>OS fragment can be in the same plane with the chlorine atoms or out-of-the plane by approximately 38°. Nonetheless, the difference in the conformations does not affect the bond distances or angles, which remain practically identical. Furthermore, the nature of the X groups on the aromatic ring does not seem to have any significant influence on the chemical behavior or structural features of the complexes. Finally, complexes **6–10** exhibit promising structural features as potential candidates for olefin-polymerization studies. Such studies are the subject of ongoing research and will be published in due course.

## Experimental Section

### General Comments.

All manipulations were performed under a dry and oxygen-free atmosphere (N<sub>2</sub>) using Schlenk-line and glovebox techniques. The solvents were dried using a MBraun SPS using Grubb's type columns. Commercially available chemicals were purchased from Sigma-Aldrich and used without further purification unless otherwise stated. NEt<sub>3</sub> was dried with Na<sup>0</sup> and freshly distilled prior to use. CDCl<sub>3</sub> was dried with P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, filtered and degassed using a freeze-pump-thaw procedure. Ligands **1–5** were prepared according to the literature procedure with some modifications [22]. The NMR spectra were recorded on a Bruker Avance 300 spectrometer. <sup>1</sup>H NMR spectra were referenced to residual protons from the deuterated solvent and <sup>13</sup>C chemical shifts referenced to CDCl<sub>3</sub>. Mass spectra (MS) were measured on a Shimadzu GCMS-QP2010 Plus using direct injection and electron impact (EI) ionization technique. IR spectra were recorded on a Bruker Alpha FT-IR spectrometer with an ATR measurement setup (diamond) under inert atmosphere in a glovebox in the 4000–400 cm<sup>-1</sup> range. Elemental analyses (C, H, S)

were performed on an Elementar MicroVario Cube analyzer. Melting points were measured in sealed glass tubes on a Büchi B-540 melting point apparatus and are not corrected. Crystallographic data for **1**, **3–10** were collected on a Bruker SMART APEX DUO three-circle diffractometer equipped with an Apex II CCD detector using MoK $\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , Incoatec I $\mu$ S microsource and Helios optic monochromator) at 23 (**1** and **3**), 20 (**5**) or  $-173 \text{ }^\circ\text{C}$  (**4**, **6–10**) [36]. Suitable crystals of **1**, **3** and **5** were glued to a glass fiber and mounted in the diffractometer, whereas in case of **4**, **6–10**, the crystals were coated with a hydrocarbon oil, picked up with a nylon loop, and immediately mounted in the cold nitrogen stream ( $-173 \text{ }^\circ\text{C}$ ) of the diffractometer. The structures were solved by direct methods (SHELXS-97) [37] and refined by full-matrix least-squares on  $F^2$  [37] using the shelXle GUI [38]. The hydrogen atoms of the C–H bonds were placed in idealized positions whereas the hydrogen atoms from the OH moieties were localized from the difference electron density map, and their position was refined with  $U_{\text{iso}}$  tied to the parent atom with distance restraints. The disordered groups were refined using geometry and distance restraints (SAME, SADI) together with the restraints for the  $U_{ij}$  values (SIMU, DELU, RIGU) and occupancy (SUMP) implemented in SHELXL [37]. Compounds **4** and **10** feature full molecule disorder, which led to lower data to parameter ratio. In the case of **10**, approximately 2.6 % of the bromine atoms are substituted by iodine. This substitution probably occurred during the methylation of the ligand. The molecular graphics were prepared using GRETEP, POV-RAY and GIMP [39]. CCDC 1011077–1011085 (for **1**, **3–10**) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

**General procedure for the preparation of 1–5.**

A solution of CS<sub>2</sub> (20 mmol) and the corresponding acetophenone (20 mmol) in anhydrous diethylether (20 mL) was added to a suspension of KO<sup>t</sup>Bu (50 mmol) in anhydrous diethylether (50 mL). The reaction mixture was allowed to stir in a cold bath (0 °C) for 90 min. Then a solution of CH<sub>3</sub>I (20 mmol) was added to the reaction mixture and stirring was continued for another 90 min. The precipitate was filtered and acidified with a 10 % HCl solution until a pH of 4. The solid was filtered and dried under vacuum. The product was purified by column chromatography using hexane as the eluent.

**Compound 1.** Crystalline yellow solid. Yield 53 % (2.50 g, 11.90 mmol). Mp: 53–55 °C. IR (ATR, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  1590m, 1557m(C=C), 1232m, 1055w (C–O), 763s (C–S). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  2.66 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 6.96 (s, 1H, C=CH), 7.45 (t, 2H, *J* = 6.9 Hz, *m*-Ar), 7.51 (t, 1H, *J* = 6.6 Hz, *p*-Ar), 7.87 (d, 2H, *J* = 6.9 Hz, *o*-Ar), 15.09 ppm (1H, s, OH). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):  $\delta$  17.1 (SCH<sub>3</sub>), 107.9 (C=CH), 126.7 (*m*-Ar), 128.8 (*o*-Ar), 131.9 (*p*-Ar), 134.2 (C<sub>ipso</sub>), 169.3 (C–O), 217.3 ppm (C=S). Anal. Calcd for C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>OS<sub>2</sub>: C, 57.14; H, 4.76; S, 30.47. Found: C, 56.80; H, 4.76; S, 30.47.

**Compound 2.** Crystalline yellow solid. Yield 30 % (1.50 g, 6.69 mmol). Mp: 52–54 °C. IR (ATR, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  1580m, 1554m, 1231s (C=S), 1047m (C–O), 765s (C–S). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):  $\delta$  2.40 (s, 3H, *p*-CH<sub>3</sub>), 2.65 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 6.96 (s, 1H, C=CH), 7.25 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz, *m*-Ar), 7.77 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz, *o*-Ar), 15.12 ppm (s, 1H, OH). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):  $\delta$  17.0 (SCH<sub>3</sub>), 21.6 (*p*-CH<sub>3</sub>), 107.5 (C=CH), 126.7 (*m*-Ar), 129.5 (*o*-Ar), 131.3 (C<sub>ipso</sub>), 142.7 (*p*-Ar), 169.6 (C–O), 216.6 ppm (C=S). Anal. Calcd. for C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>OS<sub>2</sub>: C, 58.93; H, 5.36; S, 28.57. Found: C, 58.62; H, 5.47; S, 28.68.

**Compound 3.** Crystalline yellow solid. Yield 21.7% (1.00 g, 4.16 mmol). Mp: 67–69 °C. IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  1580m, 1557w, 1226s (C=S), 1048w (C-O), 778s (C-S).  $^1\text{H}$  NMR (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  2.65 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 3.87 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.92 (s, 1H,  $J$  = 8.7 Hz, C=CH), 6.94 (d, 2H,  $J$  = 8.7 Hz, *m*-Ar), 7.85 (d, 2H,  $J$  = 8.7 Hz, *o*-Ar), 15.19 ppm (s, 1H, OH).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  16.9 (SCH<sub>3</sub>), 55.5 (OCH<sub>3</sub>), 107.1 (C=CH), 114.2 (*m*-Ar), 126.3 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 128.7 (*o*-Ar), 162.8 (*p*-Ar), 169.6 (C-O), 215.7 (C=S). Anal. Calcd for C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: C, 54.97; H, 5.03; S, 26.68. Found: C, 54.81; H, 5.03; S, 26.44.

**Compound 4.** Crystalline yellow solid. Yield 62 % (3.12 g, 12.76 mmol). Mp: 75–76 °C. IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  1582s, 1551m, 1252m (C=S), 1051m (C-O), 775s (C-S).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  2.67 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 6.91 (s, 1H, C=CH), 7.44 (d, 2H,  $J$  = 8.7 Hz, *m*-Ar), 7.81 (d, 2H,  $J$  = 8.7 Hz, *o*-Ar), 15.06 ppm (s, 1H, OH).  $^{13}\text{C}$  RMN (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  17.2 (SCH<sub>3</sub>), 107.7 (C=CH), 127.9 (*m*-Ar), 129.1 (*o*-Ar), 132.7 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 138 (*p*-Ar), 167.8 (C-O) 217.6 ppm (C=S). Anal. Calcd. for C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>ClOS<sub>2</sub>: C, 49.08; H, 3.68; S, 26.18. Found: C, 48.92; H, 3.75; S, 26.14.

**Compound 5.** Crystalline yellow solid. Yield 60 % (2.22 g., 7.68 mmol). Mp: 88–90 °C. IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  1579s, 1552m, 1229s (C=S), 1048m (C-O), 752s (C-S).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  2.66 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 6.91 (s, 1H, C=CH), 7.59 (d, 2H,  $J$  = 8.5 Hz, *m*-Ar), 7.73 (d, 2H,  $J$  = 8.5 Hz, *o*-Ar), 15.05 ppm (s, 1H, OH).  $^{13}\text{C}$  RMN (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  17.2 (SCH<sub>3</sub>), 107.6 (C=CH), 126.5 (*m*-Ar), 128.1 (*o*-Ar), 132.1 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 133.2 (*p*-Ar), 167.8 (C-O) 217.6 ppm (C=S). Anal. Calcd. for C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>BrOS<sub>2</sub>: C, 41.52; H, 3.11; S, 22.14. Found: C, 41.54; H, 3.20; S, 22.35.



**General procedure for the preparation of 6–10.**

Triethylamine (0.21 mL, 1.50 mmol) was added to a solution of the ligand (1.00 mmol) in THF (15 mL) at ambient temperature and stirred for 1 h. A solution of CpTiCl<sub>3</sub> (0.22 g, 1.00 mmol) in THF (5 mL) was then added and the solution was allowed to stir for 2 h. The reaction mixture was filtered and the volume of the solution was reduced to 5 mL, after which hexane (10 mL) was added to obtain a precipitate. The solid was filtered and washed with hexane (3 x 5 mL).

**Compound 6.** Dark yellow solid. Yield 66 % (0.35 g, 0.89 mmol). Mp: 118 °C (dec). IR (ATR, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  3100w, 1590w, 1557w, 1261s (C=S), 1020w, 818s (C-S), 728m (C-H). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  2.74 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 6.69 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 7.35 (s, 1H, C=CH), 7.53 (t, 2H, *J* = 7.2 Hz, *m*-Ar), 7.59 (t, 1H, *J* = 7.8 Hz, *p*-Ar), 8.05 ppm (d, 2H, *J* = 7.2 Hz, *o*-Ar). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  17.5 (SCH<sub>3</sub>), 109.8 (C=CH), 122.2 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 128.3 (*m*-Ar), 129.3 (*o*-Ar), 133.4 (C<sub>ipso</sub>), 133.9 (*p*-Ar), 177.3 (C-O), 202.9 ppm (C=S). MS-EI (70eV) *m/z*: 258(20) [C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>OS<sub>2</sub>Ti]<sup>+</sup>. Anal. Calcd. for C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>OS<sub>2</sub>Ti: C, 45.80; H, 3.56; S, 16.28. Found: C, 46.29; H, 3.95; S, 15.83.

**Compound 7.** Dark yellow solid. Yield 79 % (0.51 g, 1.25 mmol). Mp: 164 °C (dec). IR (ATR, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  3105w, 1520m, 1482s, 1263s (C=S), 1016m, 823s (C-S), 725m. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  2.45 (s, 3H, *p*-CH<sub>3</sub>), 2.73 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 6.68 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 7.33 (s, 1H, C=CH), 7.35 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz, *m*-Ar), 7.93 ppm (d, 2H, *J* = 8.2 Hz, *o*-Ar). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  17.4 (SCH<sub>3</sub>), 55.6 (*p*-CH<sub>3</sub>), 109.6 (C=CH), 122.1 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 128.5 (*m*-Ar), 130.1 (*o*-Ar), 131.1 (C<sub>ipso</sub>), 144.8 (*p*-Ar), 177.6 (C-O), 201.9 (C=S) ppm. MS-EI (70eV) *m/z*: 272(9) [C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>OS<sub>2</sub>Ti]<sup>+</sup>. Anal. Calcd. for C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>OS<sub>2</sub>Ti: C, 47.29; H, 3.69; S, 15.76. Found: C, 47.29; H, 4.13; S, 14.86.

**Compound 8.** Dark yellow-orange solid. Yield 66 % (0.35 g 0.83 mmol). Mp: 167 °C (dec). IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  3008w, 1481m, 1440m, 1246s (C=S), 1021m, 823s (C-S), 730w.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  2.73 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.92 (s, 3H,  $\text{SCH}_3$ ), 6.68 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 7.04 (d, 2H,  $J = 8.7$  Hz, *m*-Ar), 7.30 (s, 1H, C=CH), 8.03 ppm (d, 2H,  $J = 9$  Hz, *o*-Ar).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  17.3 ( $\text{SCH}_3$ ), 55.6 ( $\text{OCH}_3$ ), 109.3 (C=CH), 114.8 (*o*-Ar), 119.5 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 121.6 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 122.1 (*m*-Ar), 164.2 (*p*-Ar), 177.4 (C-O), 200.5 ppm (C=S). MS-EI (70eV)  $m/z$ : 288(17) [ $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{S}_2\text{Ti}$ ] $^+$ . Anal. Calcd. for  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{Ti}$ : C, 45.39; H, 3.78; S, 15.13. Found: C, 44.98, H, 3.83, S, 14.38.

**Compound 9.** Dark yellow solid. Yield 53 % (0.31 g, 0.72 mmol). Mp: 168 °C (dec). IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  3105w, 1514s, 1471s, 1251s (C=S), 1024w, 833s (C-S), 723m.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  2.75 (s, 3H,  $\text{SCH}_3$ ), 6.69 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 7.29 (s, 1H, C=CH), 7.52 (d, 2H,  $J = 8.5$  Hz, *m*-Ar), 7.97 ppm (d, 2H,  $J = 8.5$  Hz, *o*-Ar).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  17.6 ( $\text{SCH}_3$ ), 109.5 (C=CH), 122.3 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 128.5 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 129.6 (*o*-Ar), 132.6 (*m*-Ar), 133.0 (*p*-Ar), 175.9 (C-O) 203.6 ppm (C=S). MS-EI (70eV)  $m/z$ : 292(14) [ $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ClOS}_2\text{Ti}$ ] $^+$ . Anal. Calcd. for  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{Cl}_3\text{OS}_2\text{Ti}$ : C, 42.10; H, 3.04; S, 14.97. Found: C, 41.96; H, 3.21; S, 14.46.

**Compound 10.** Dark yellow solid. Yield 78 % (0.40 g, 0.84 mmol). Mp: 161 °C (dec). IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  3102w, 1512s, 1471s, 1251s (C=S), 1021w, 831s (C-S), 730m.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  2.75 (s, 3H,  $\text{SCH}_3$ ) 6.69 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 7.29 (s, 1H, C=CH), 7.68 (d, 2H,  $J = 8.7$  Hz, *m*-Ar), 7.89 ppm (d, 2H,  $J = 8.7$  Hz, *o*-Ar).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  17.6 ( $\text{SCH}_3$ ), 109.5 (C=CH), 122.3 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 128.5 (*o*-Ar), 129.6 (*m*-Ar), 132.7 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 133.0 (*p*-Ar), 175.9 (C-O), 203.6 ppm (C=S). MS-EI (70eV)  $m/z$ : 336(7) [ $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{BrOS}_2\text{Ti}$ ] $^+$ . Anal. Calcd. for  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{BrCl}_2\text{OS}_2\text{Ti}$ : C, 38.13; H, 2.75; S, 13.56. Found, C, 37.47; H, 2.90; S, 12.68.

## Acknowledgements

M.M.-C. is grateful to the DGAPA-UNAM (PAPIIT Grant IN210313) for financial support. M.C.M.-G. thanks the CONACyT for the MSc fellowship (273697). The authors acknowledge N. Zavala-Segovia, A. Núñez-Pineda and L. Triana-Cruz for their technical assistance.

## References

- [1] (a) G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 2975–2976.  
(b) D. S. Breslow, N. R. Newberg, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 5072–5073.
- [2] (a) W. Kaminsky, N. R. Vollmer, E. Heins, H. Sinn, *Makromol. Chem.* 175 (1974) 443–465.  
(b) H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem.* 19 (1980) 396–402.
- [3] (a) F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* 232 (1982) 233–247.  
(b) P. A. Kelly, G. O. Berger, J. K. Wyatt, M. H. Nantz, *J. Org. Chem.* 68 (2003) 8447–8452  
(c) W. Mengele, J. Diebold, C. Troll, W. Roll, H. H. Brintzinger, *Organometallics* 12 (1993) 1931–1935.
- [4] (a) K. E. D. Plooy, U. Moll, S. Wocadlo, W. Massa, J. Okuda, *Organometallics* 14 (1995) 3129–3131.  
(b) K. Kunz, G. Erker, S. Döring, S. Bredeau, G. Kehr, R. Fröhlich, *Organometallics* 21 (2002) 1031–1041.
- [5] I. E. Nifant'ev, P. V. Ivchenko, *Organometallics* 16 (1997) 713–715.
- [6] R. Gómez, R. Duchateau, A. N. Chernega, J. H. Teuben, F. T. Edelmann, M. H. T. Green, *J. Organomet. Chem.* 491(1995) 153–158.

- [7] R. K. J. Bott, D. L. Hughes, M. Schormann, M. Bochmann, S. J. Lancaster, *J. Organomet. Chem.* 665 (2003) 135–149.
- [8] R. K. J. Bott, M. Bochmann, D. L. Hughes, S. J. Lancaster, M. Schormann, *Polyhedron* 25 (2006) 387–396.
- [9] S. R. Liu, B. X. Li, J. Y. Liu, Y. S. Li, *Polymer* 51 (2010) 1921–1925.
- [10] X. Ch. Shi, G. X. Jin, *Dalton Trans.* 40 (2011) 11914–11919.
- [11] S. Lee, K. C. Seo, S. S. Yun, S. K. Kang, *J. Coord. Chem.* 58 (2005) 695–700.
- [12] M. A. Casado, J. J. Perez-Torrente, M. A. Ciriano, A. J. Edwards, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Organometallics* 18 (2003) 5299–5310.
- [13] K. Matsuzaki, H. Kawaguchi, P. Voth, K. Noda, S. Itoh, H. D. Takagi, K. Kashiwabara, K. Tatsumi, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 5320–5329.
- [14] M. A. Spence, G. M. Rosair, W. E. Lindsell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1998) 1581–1586.
- [15] C. Capacchione, R. Manivannan, M. Barone, K. Beckerle, R. Centore, L. Oliva, A. Proto, A. Tuzi, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* 24 (2005) 2971–2982.
- [16] G.-J. M. Meppelder, K. Beckerle, R. Manivannan, BingLian, G. Raabe, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Chem. Asian J.* 3 (2008) 1312–1323.
- [17] G.-J. M. Meppelder, H.-T. Fan, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 7379–7388.
- [18] Y. Takashima, Y. Nakayama, M. Hashiguchi, T. Hosoda, H. Yasuda, T. Hirao, A. Harada, *Polymer* 47 (2006) 5762–5774.
- [19] Y. Nakayama, K. Miyamoto, N. Ueyama, A. Nakamura, *Chem Lett.* (1999) 391–392.
- [20] B. Lian, C. M. Thomas, C. Navarro, J. F. Carpentier, *Organometallics* 26 (2007) 187–195.

- [21] R. Fandos, A. Otero, A. Rodriguez, P. Terreros, G. Aullon, S. Alvarez Eur. J. Inorg. Chem. (2009) 1079–1085.
- [22] I. Garcia-Orozco, M. C. Ortega-Alfaro, J. G. López-Cortés, R. A. Toscano, C. Álvarez-Toledano, Inorg. Chem. 45 (2006) 1766–1773.
- [23] (a) R. Saumweber, C. Robl, W. Weigand, Inorg. Chim. Acta 269 (1998) 83–90.  
(b) K. Schubert, R. Saumweber, H. Görls, W. Weigand Z. Anorg. Allg. Chem. 629 (2003) 2091–2096.  
(c) A. G. Martin, S. Harms, W. Weigand, D. L. Gin, Adv. Mater. 17 (2005) 602–606.  
(d) K. Schubert, T. Alpermann, T. Nicksch, H. Görls, W. Weigand, Z. Anorg. Allg. Chem. 632 (2006) 1033–1042.
- [24] S. Chowdhury, T. Chanda, A. Gupta, S. Koley, B. J. Ramulu, R. C. F. Jones, M. S. Singh, Eur. J. Org. Chem. (2014) 2964–2971.
- [25] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, O. K. Medhi, H. Collins, Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity, 4<sup>th</sup> ed. Pearson Education, New York, 2006.
- [26] (a) A. Bondi, J. Phys. Chem. 68 (1964) 441–452.  
(b) E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, D. J. Nesbitt, Pure Appl. Chem. 83 (2011) 1619–1636.
- [27] The stereochemistry of the complexes under study is described according the C/A convention for a square pyramid geometry; C (clockwise) and A (anticlockwise). The polyhedron is oriented along the formal C<sub>4</sub> axis and the priority was set according to the Cahn-Ingold-Prelog sequence. R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, Angew. Chem. Int. Ed. 5 (1966) 385–415.

- [28] The trigonal index  $\tau$  is defined as,  $\tau = (\beta - \alpha)/60$ , where  $\beta > \alpha$ .  $\tau$  has a value of 0 for a perfect square pyramidal geometry and unity for a perfect trigonal bipyramidal geometry. A. Addison, T. J. Nageswara, Chem. Soc. Dalton Trans. 7 (1984), 1349–1356.
- [29] B. Cordero, V. Gomez, A.E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverria, E. Cremades, F. Barragan, S. Alvarez, Dalton Trans. (2008) 2832–2838.
- [30] V. Schomaker, D. P. J. Stevenson Chem. Phys. J. Am. Chem. Soc. 63 (1941) 37–40.
- [31] U. Thewalt, T. Z. Adam, Naturforscher, 33b (1978) 142.
- [32] J. Zhang, Y. J. Lin, G. X. Jin, Organometallics 26 (1991) 4042–4047.
- [33] Z. K. Sweeney, J. L. Polse, R. A. Anderson, R. G. Bergman, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 7825–7834.
- [34] T. T. Nadasdi, Y. Huang, D. W. Stephan, Inorg. Chem. 32 (1993) 347–356.
- [35] R. D. Rogers, M. M. Benning, L. K. Kurihara, K. J. Moriaty, M. D. Rausch, J. Organomet. Chem. 293 (1985) 51–60.
- [36] APEX 2 software suite. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [37] SHELX, G.M. Sheldrick, Acta Crystallogr., Sect. A 64 (2008) 112–122.
- [38] shelXle, C.B. Hübschle, G.M. Sheldrick, B. Dittrich, J. Appl. Cryst. 44 (2011) 1281–1284.
- [39] (a) LMGP-Suite Suite of Programs for the interpretation of X-ray Experiments, by Jean laugier and Bernard Bochu, ENSP/Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, BP 46. 38042 Saint Martin d'Hères, France. WWW: <http://www.inpg.fr/LMGP> and <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp/>;
- (b) Persistence of Vision Raytracer (Version 3.6), Persistence of Vision Pty. Ltd. (2004) <http://www.povray.org>;
- (c) GIMP 2.8: The GNU Image Manipulation Program. <http://www.gimp.org>.

**ANEXO 2.** Datos generales de difracción de rayos-X de las estructuras de los ligantes

	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Formula	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> OS <sub>2</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> ClOS <sub>2</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> BrOS <sub>2</sub>
Peso molecular	210.3	240.33	244.74	289.2
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico
Espacio de grupo	C 2/c	P 21/n	P 1 21/c 1	P -1
a (Å)	13.962(3) Å	9.5123(11) Å	13.2033(14) Å	6.2673(10) Å
b (Å)	9.671(2) Å	11.8684(13) Å	7.3330(8) Å	8.1356(14) Å
c (Å)	15.392(3) Å	10.9811(12) Å	11.7218(13) Å	11.986(2) Å
α,deg	90°	90°	90°	75.564(3)°
β,deg	92.466(4)°.	112.374(2)°.	103.961(2)°	89.444(2)°
γ,deg	90°	90°	90°	73.370(2)°
Volumen Å <sup>3</sup>	2076.2(7) Å <sup>3</sup>	1146.4(2) Å <sup>3</sup>	1101.4(2) Å <sup>3</sup>	565.84(16) Å <sup>3</sup>
Z	8	4	4	2
Densidad <sub>calculada</sub> (mg/cm <sup>3</sup> )	1.346 Mg/m <sup>3</sup>	1.392 Mg/m <sup>3</sup>	1.476 g/cm <sup>3</sup>	1.697 g/cm <sup>3</sup>
μ, mm <sup>-1</sup>	0.469 mm <sup>-1</sup>	0.441 mm <sup>-1</sup>	0.688 mm <sup>-1</sup>	3.965 mm <sup>-1</sup>
Temperatura (K)	296(2) K	296(2) K	296(2) K	293(2) K
Longitud de onda (Å)	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
F (000)	880	504	504	288

Tamaño del cristal, mm <sup>3</sup>	0.403 x 0.342 x 0.335 mm <sup>3</sup>	0.340 x 0.151 x 0.106 mm <sup>3</sup>	0.040 mm x 0.240 mm x 0.260 mm	0.160 x 0.190 x 0.200 mm
Datos	R1 = 0.0311, wR2 = 0.0840	R1 = 0.0473, wR2 = 0.1115	R1 = 0.0481, wR2 = 0.1249	R1 = 0.0400, wR2 = 0.0937

**ANEXO 3.** Distancias (Å) y ángulos (°) para los ligantes LR.

1		2	
Enlace	Distancia/ Ángulo	Enlace	Distancia/Ángulo
S(1)-C(1)	1.6712(15)	S(1)-C(1)	1.6695(18)
S(2)-C(1)	1.7383(16)	S(2)-C(1)	1.739(2)
S(2)-C(10)	1.7893(19)	S(2)-C(10)	1.789(2)
O(1)-C(3)	1.3286(18)	O(1)-C(3)	1.330(2)
C(1)-C(2)	1.424(2)	O(2)-C(7)	1.355(3)
C(2)-C(3)	1.357(2)	O(2)-C(11)	1.412(2)
C(3)-C(4)	1.478(2)	C(1)-C(2)	1.412(3)
C(4)-C(9)	1.389(2)	C(2)-C(3)	1.369(3)
C(4)-C(5)	1.393(2)	C(3)-C(4)	1.461(3)
C(5)-C(6)	1.380(2)	C(4)-C(5)	1.394(3)
C(6)-C(7)	1.372(3)	C(4)-C(9)	1.396(2)
C(7)-C(8)	1.375(3)	C(5)-C(6)	1.372(3)
C(8)-C(9)	1.382(2)	C(6)-C(7)	1.385(3)
C(1)-S(2)-C(10)	105.15(9)	C(8)-C(9)	1.370(3)
C(2)-C(1)-S(1)	125.61(12)	C(1)-S(2)-C(10)	105.28(11)
C(2)-C(1)-S(2)	111.14(11)	C(7)-O(2)-C(11)	118.69(16)
S(1)-C(1)-S(2)	123.24(9)	C(2)-C(1)-S(1)	125.81(15)
C(3)-C(2)-C(1)	126.92(14)	C(2)-C(1)-S(2)	111.73(13)
O(1)-C(3)-C(2)	123.69(14)	S(1)-C(1)-S(2)	122.47(13)
O(1)-C(3)-C(4)	113.71(13)	C(3)-C(2)-C(1)	127.55(18)
C(2)-C(3)-C(4)	122.58(13)	O(1)-C(3)-C(2)	122.02(19)
C(9)-C(4)-C(5)	118.27(15)	O(1)-C(3)-C(4)	113.86(16)
C(9)-C(4)-C(3)	121.13(14)	C(2)-C(3)-C(4)	124.12(17)
C(5)-C(4)-C(3)	120.60(14)	C(5)-C(4)-C(9)	116.81(18)
C(6)-C(5)-C(4)	120.36(16)	C(5)-C(4)-C(3)	120.85(17)
C(7)-C(6)-C(5)	120.73(16)	C(9)-C(4)-C(3)	122.34(17)
C(6)-C(7)-C(8)	119.59(16)	C(6)-C(5)-C(4)	121.81(18)



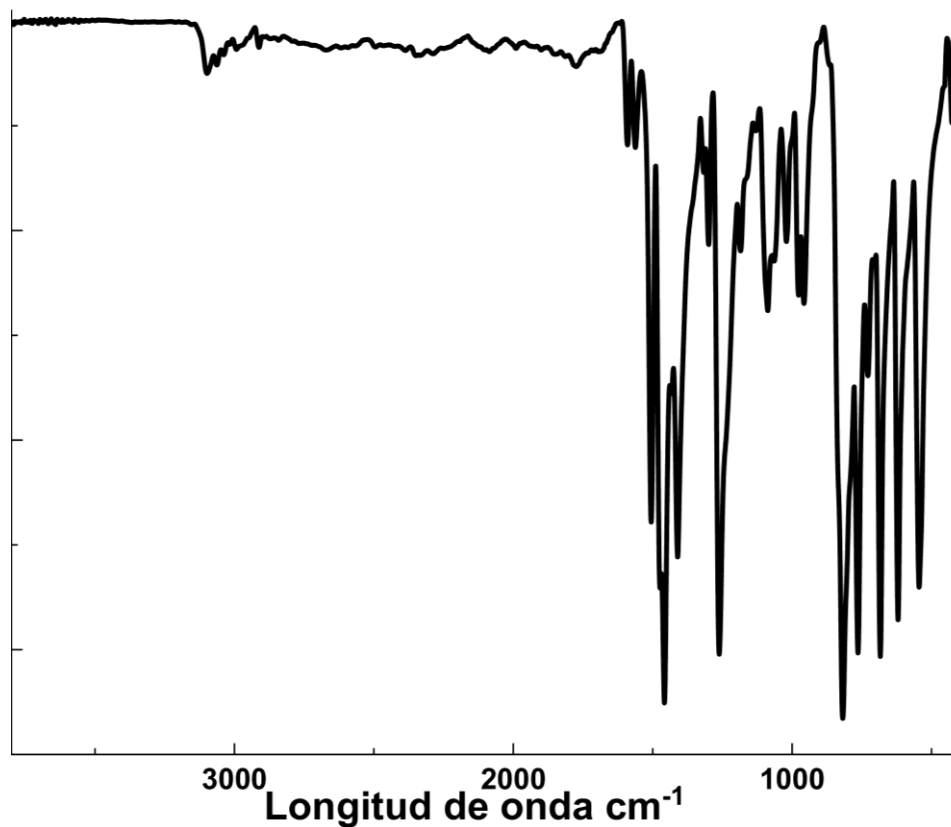
C(7)-C(8)-C(9)	120.24(17)	C(5)-C(6)-C(7)	120.02(18)
C(8)-C(9)-C(4)	120.80(16)	O(2)-C(7)-C(8)	124.46(17)
		O(2)-C(7)-C(6)	116.12(17)
		C(8)-C(7)-C(6)	119.42(19)
		C(9)-C(8)-C(7)	119.94(18)
		C(8)-C(9)-C(4)	121.97(18)

4		5	
Enlace	Distancia/ Ángulo	Enlace	Distancia/ Ángulo
O1-C3	1.331(3)	Br1-C7	1.899(3)
S1-C1	1.668(3)	S2-C1	1.740(3)
S2-C10	1.823(3)	O1-C3	1.330(3)
C2-C3	1.365(4)	C2-C3	1.357(4)
C4-C9	1.383(4)	C4-C9	1.391(4)
C5-C6	1.360(4)	C5-C6	1.367(5)
C7-C8	1.365(4)	C7-C8	1.372(4)
Cl1-C7	1.742(3)	S1-C1	1.663(3)
S2-C1	1.734(3)	S2-C10	1.799(3)
C1-C2	1.412(3)	C1-C2	1.414(4)
C3-C4	1.461(3)	C3-C4	1.466(4)
C4-C5	1.404(4)	C4-C5	1.402(4)
C6-C7	1.409(4)	C6-C7	1.377(4)
C1-S2-C10	105.05(14)	C1-S2-C10	104.93(17)
C2-C1-S2	112.49(18)	C2-C1-S2	111.2(2)
C3-C2-C1	127.6(2)	C3-C2-C1	126.9(3)
O1-C3-C4	113.7(2)	O1-C3-C4	112.6(3)
C9-C4-C5	118.1(2)	C9-C4-C5	117.2(3)
C5-C4-C3	118.7(2)	C5-C4-C3	120.2(2)
C5-C6-C7	117.6(2)	C5-C6-C7	118.7(3)
C8-C7-Cl1	118.0(2)	C8-C7-Br1	118.8(2)
C7-C8-C9	118.0(3)	C7-C8-C9	119.4(3)
C2-C1-S1	125.2(2)	C2-C1-S1	126.6(2)
S1-C1-S2	122.31(16)	S1-C1-S2	122.24(19)
O1-C3-C2	121.8(2)	O1-C3-C2	123.0(3)
C2-C3-C4	124.4(2)	C2-C3-C4	124.4(2)
C9-C4-C3	123.1(2)	C9-C4-C3	122.6(3)
C6-C5-C4	122.4(2)	C6-C5-C4	122.0(3)
C8-C7-C6	122.6(2)	C8-C7-C6	121.4(3)
C6-C7-Cl1	119.4(2)	C6-C7-Br1	119.8(2)
C4-C9-C8	121.3(2)	C8-C9-C4	121.3(3)

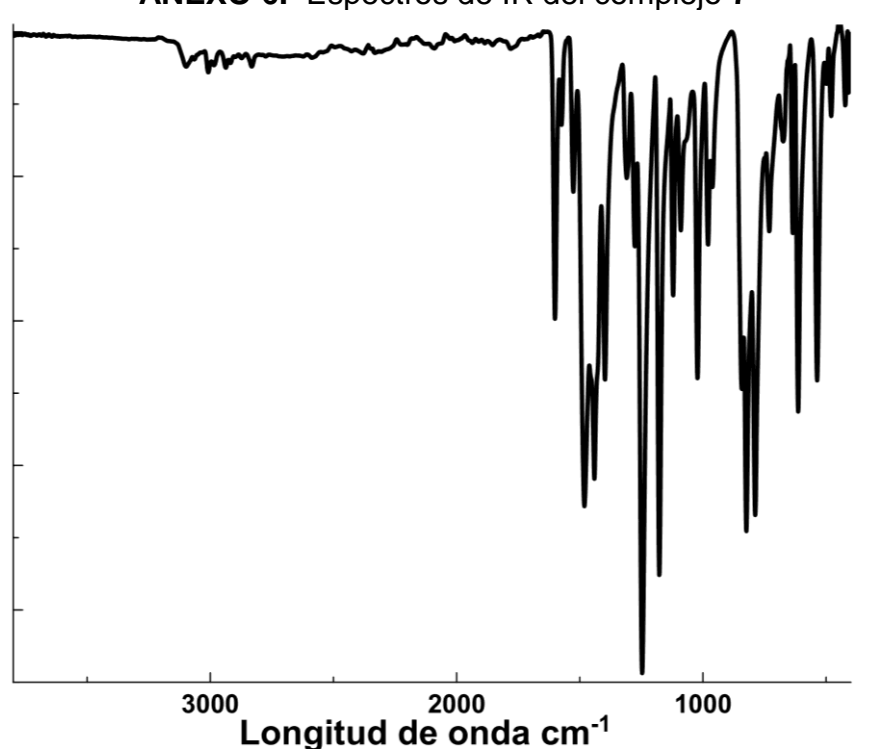
#### ANEXO 4. Enlace de hidrogeno (Å y °) de los ligantes

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
1 O(1)-H(1)...S(1)	0.83(2)	2.16(2)	2.9401(14)	156(2)
2 O(1)-H(1)...S(1)	0.851(10)	2.111(13)	2.9296(17)	161(2)
4 O(1)-H(1)...S(1)	0.853(18)	2.10(2)	2.9065(19)	158(3)
5 O(1)-H(1)...S(1)	0.848(19)	2.14(3)	2.945(3)	159(5)

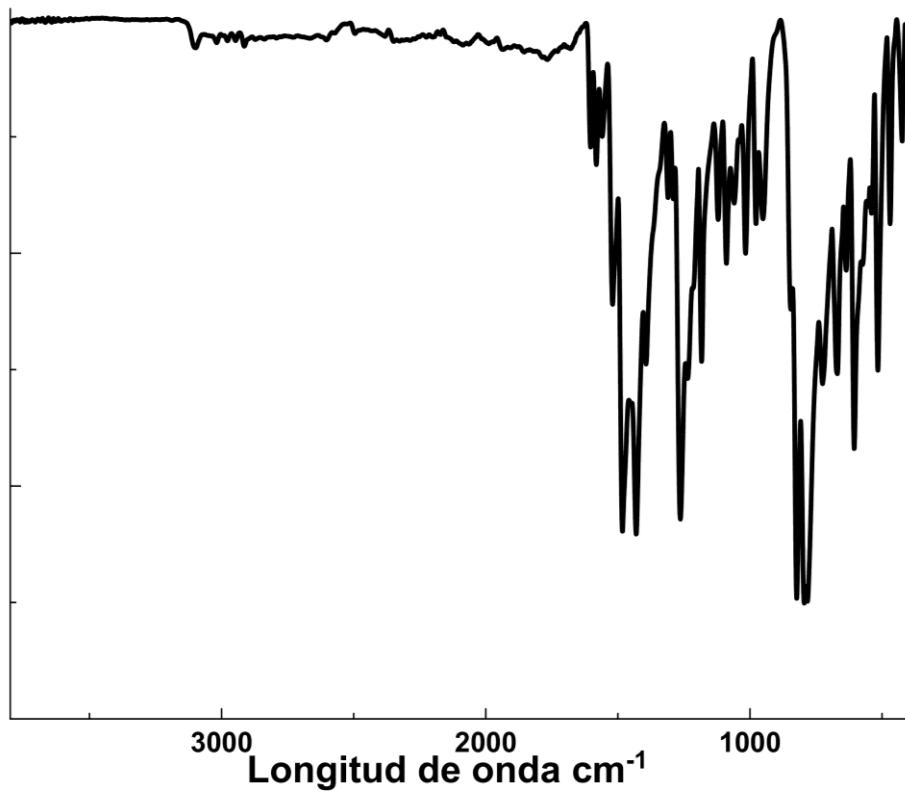
#### ANEXO 5. Espectros de IR del complejo 6



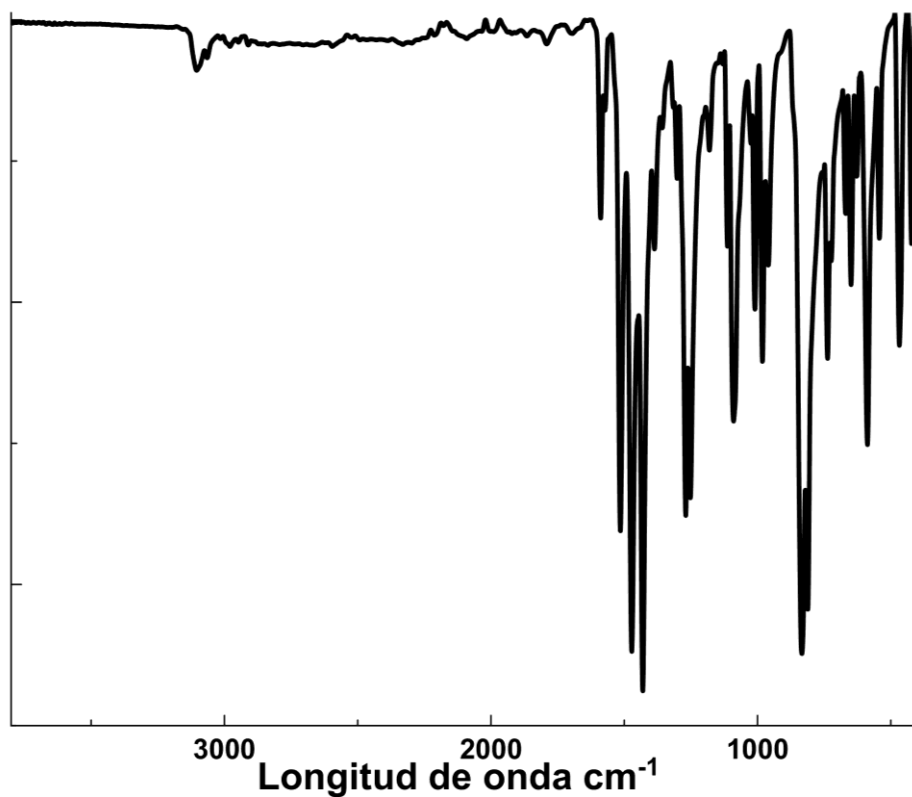
**ANEXO 6.** Espectros de IR del complejo 7



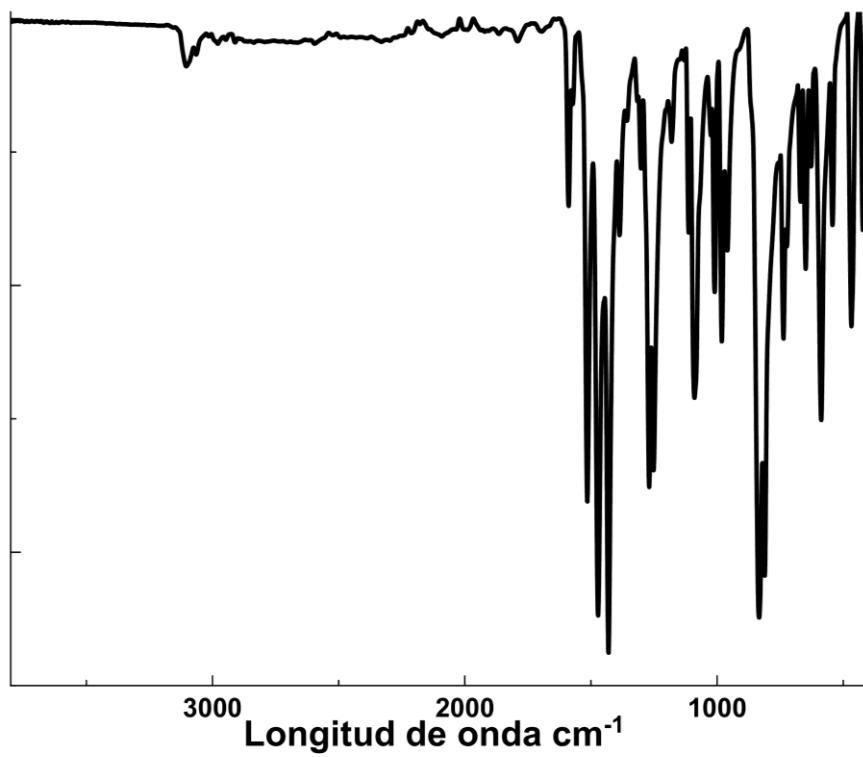
**ANEXO 7.** Espectros de IR del complejo 8



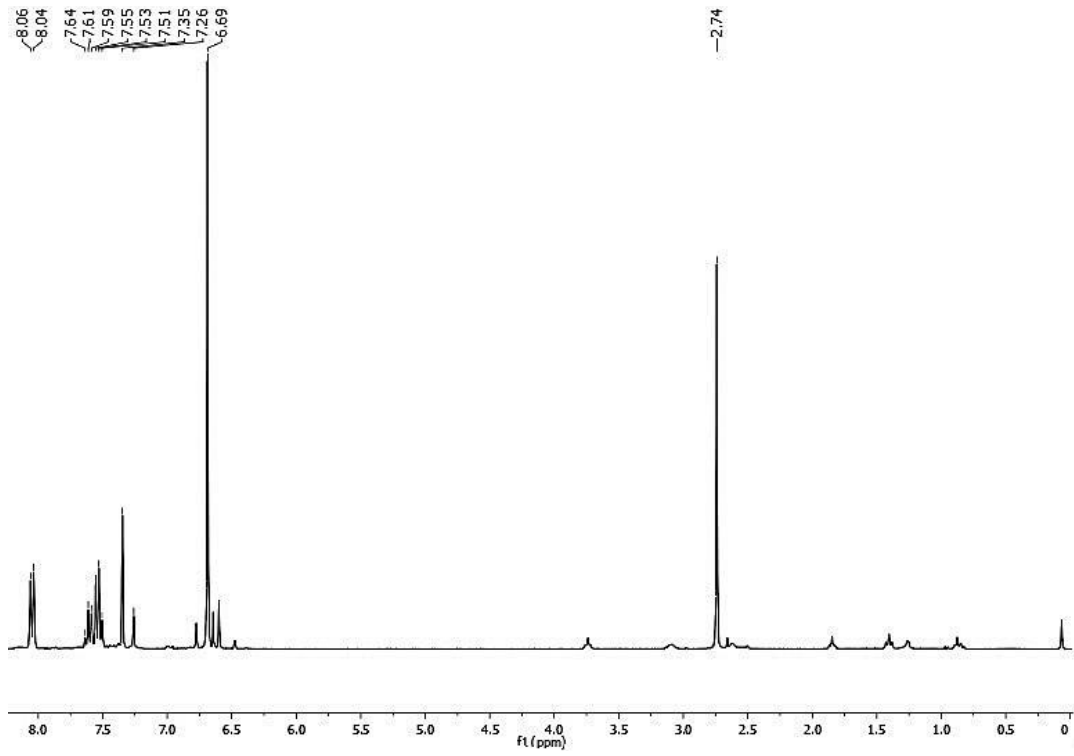
**ANEXO 8.** Espectros de IR del complejo 9



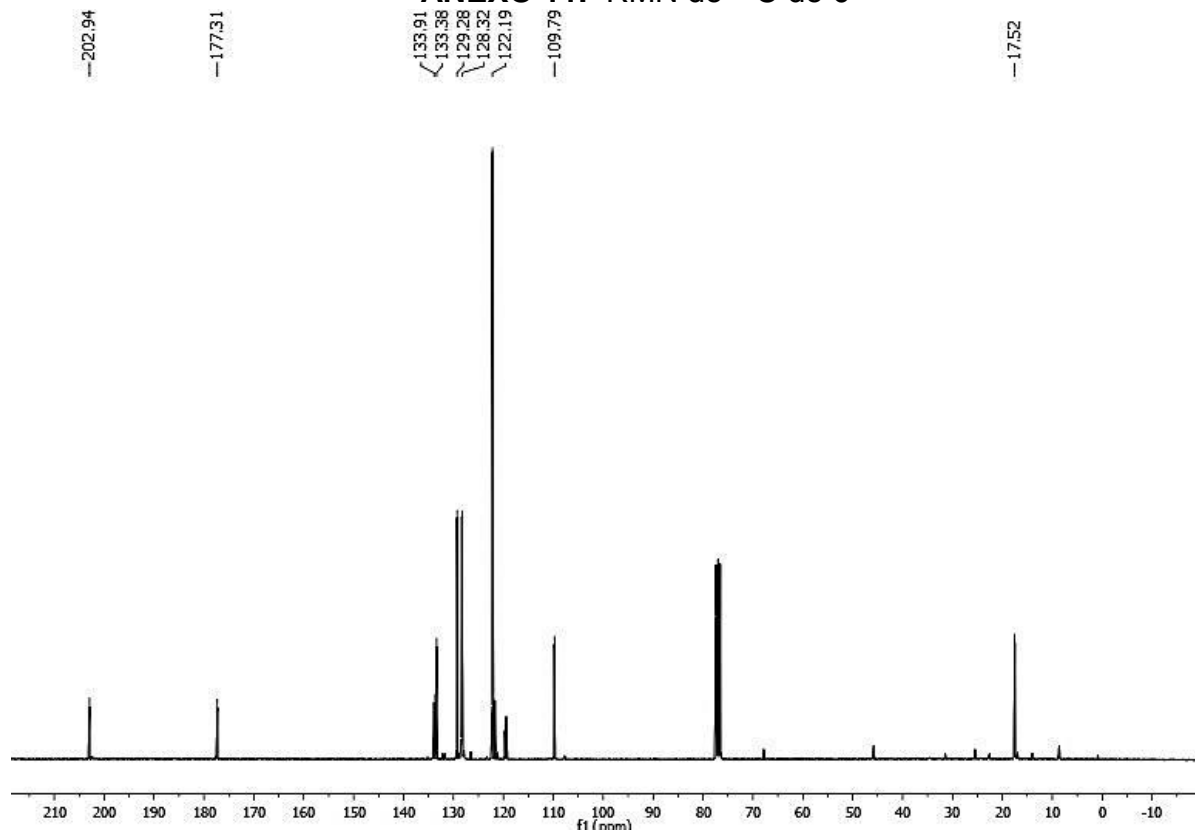
**ANEXO 9.** Espectros de IR del complejo 10



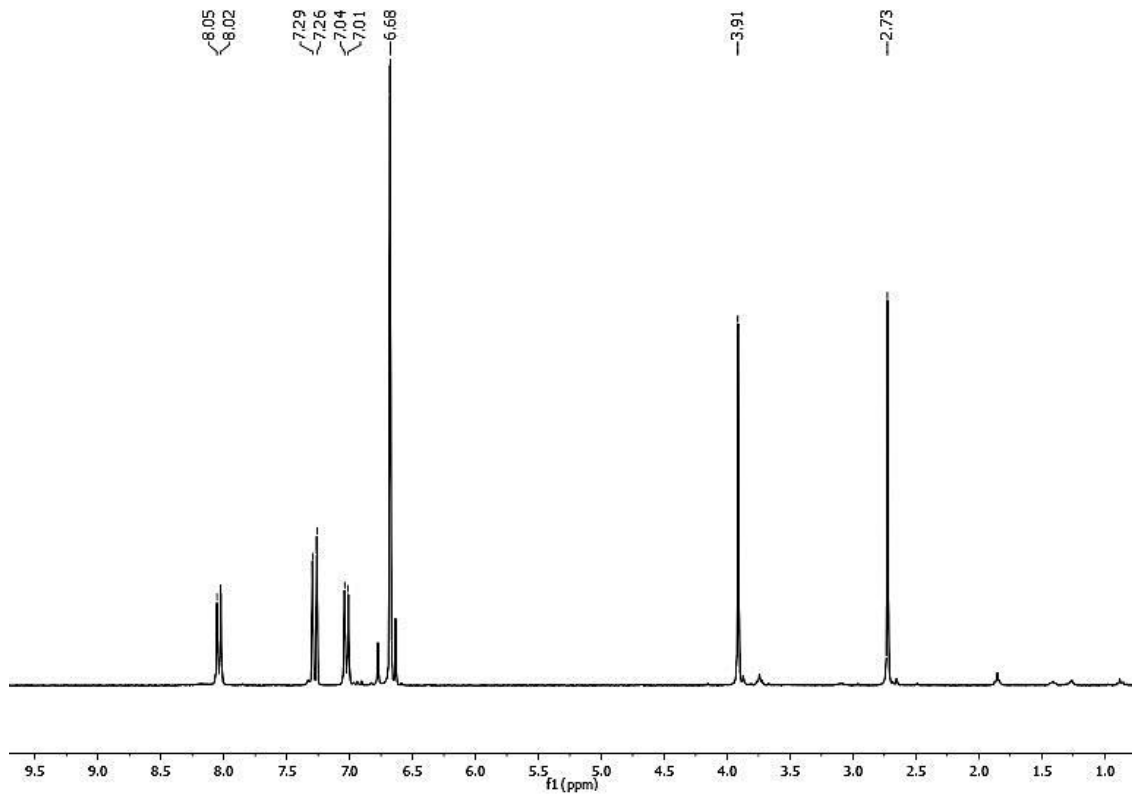
**ANEXO 10. RMN de  $^1\text{H}$  de 6**



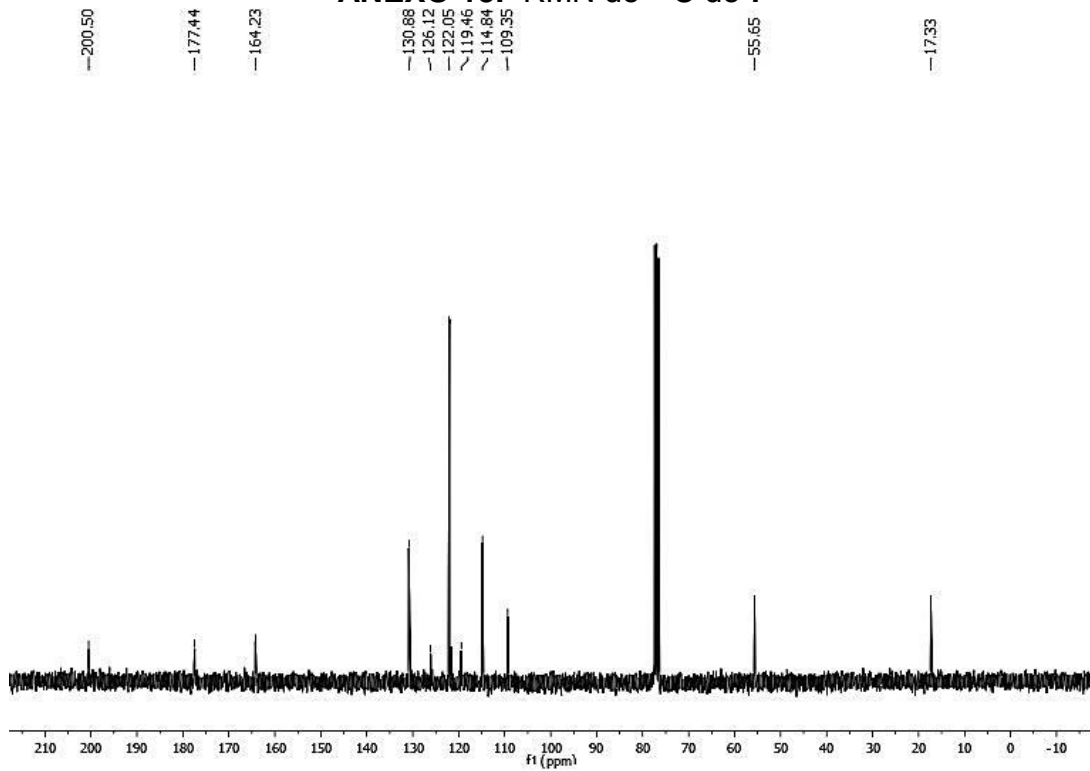
**ANEXO 11. RMN de  $^{13}\text{C}$  de 6**



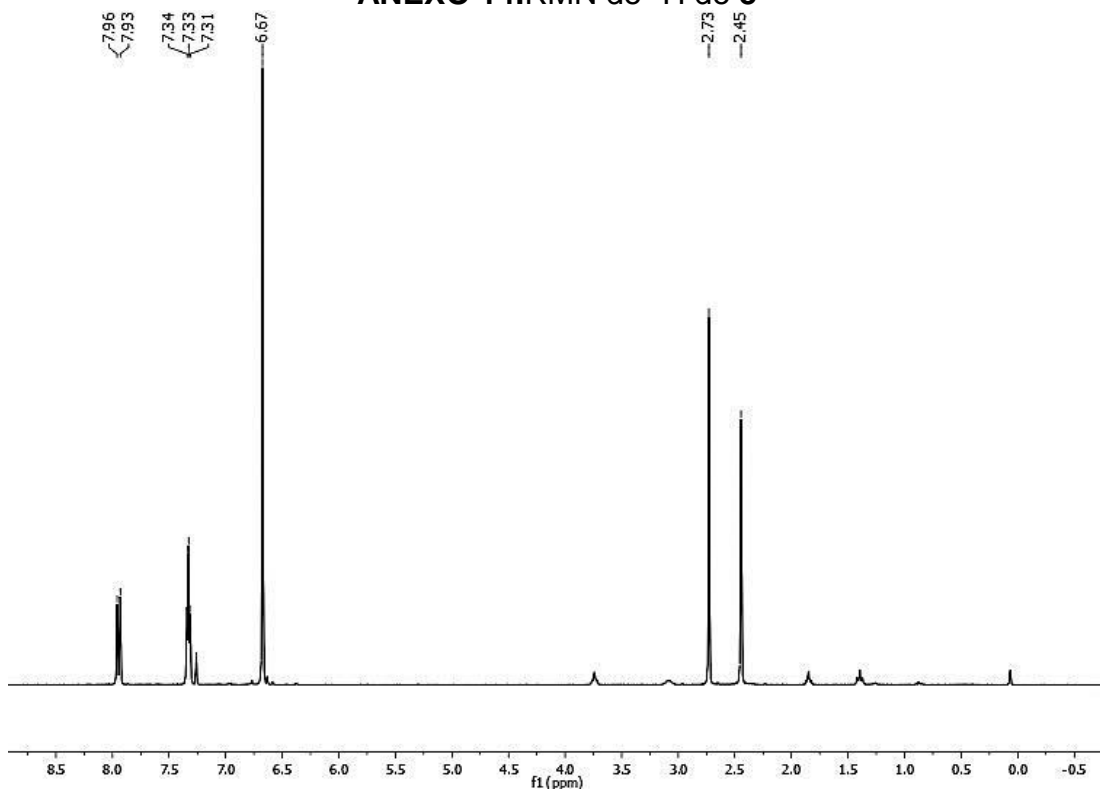
### ANEXO 12. RMN de $^1\text{H}$ de 7



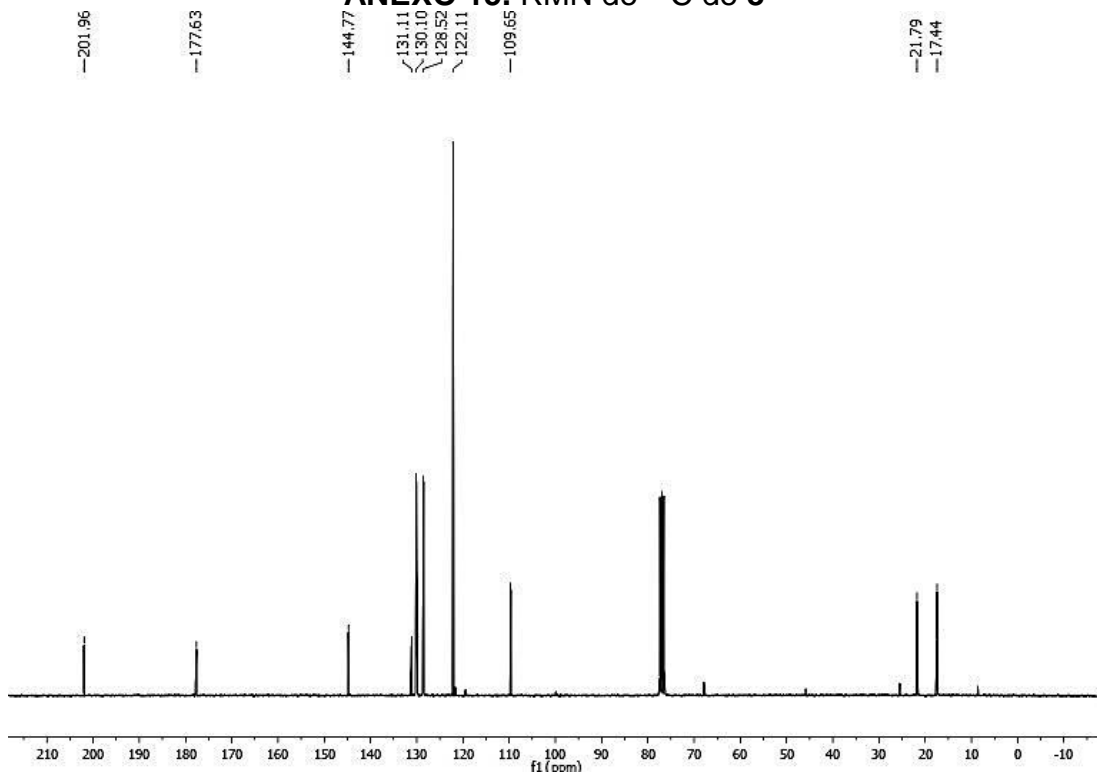
### ANEXO 13. RMN de $^{13}\text{C}$ de 7



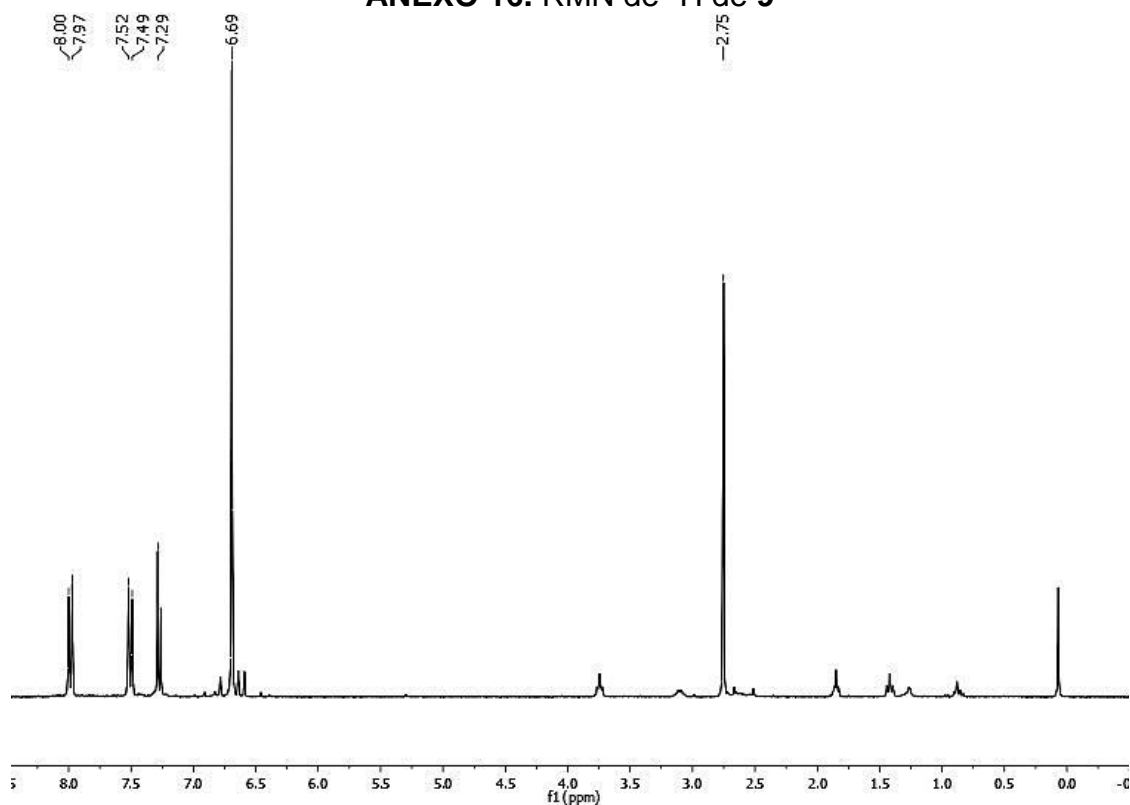
ANEXO 14. RMN de  $^1\text{H}$  de **8**



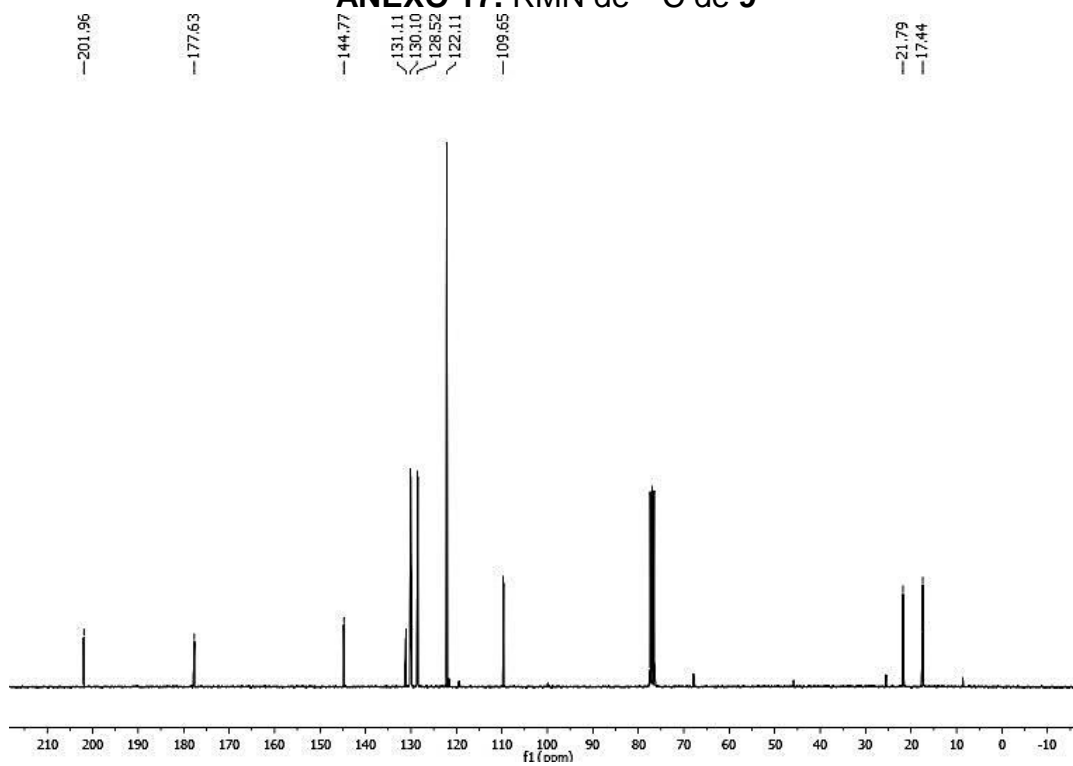
ANEXO 15. RMN de  $^{13}\text{C}$  de **8**



### ANEXO 16. RMN de $^1\text{H}$ de 9

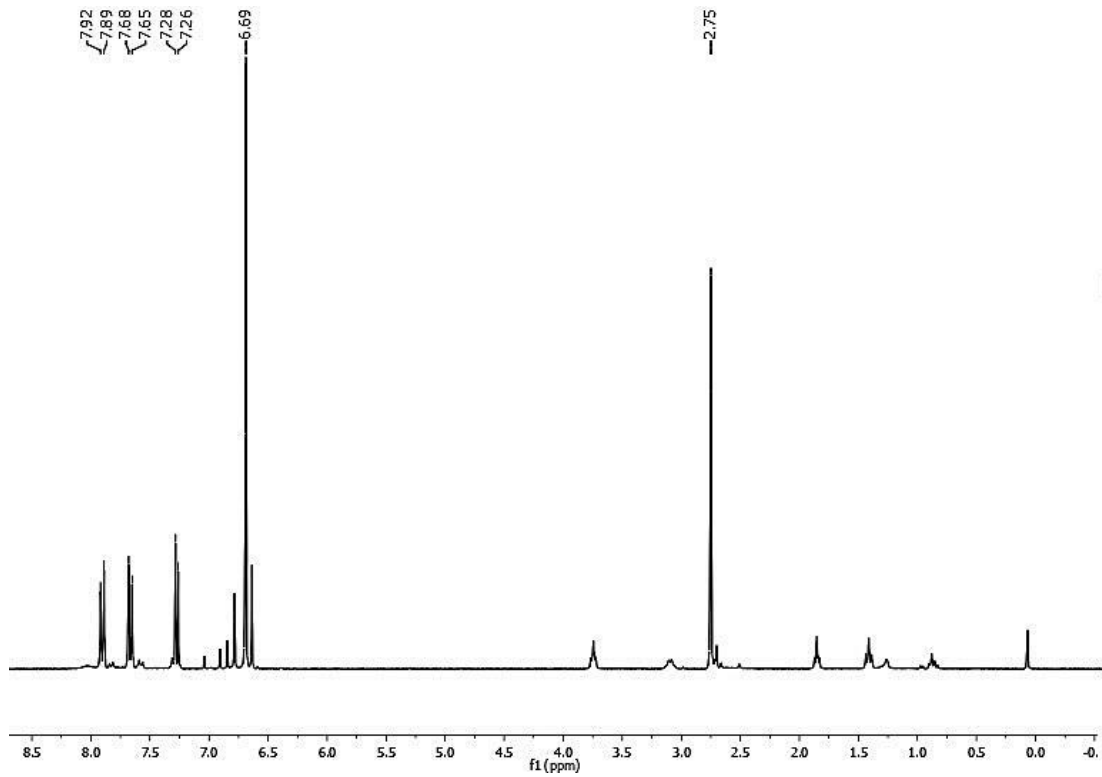


### ANEXO 17. RMN de $^{13}\text{C}$ de 9

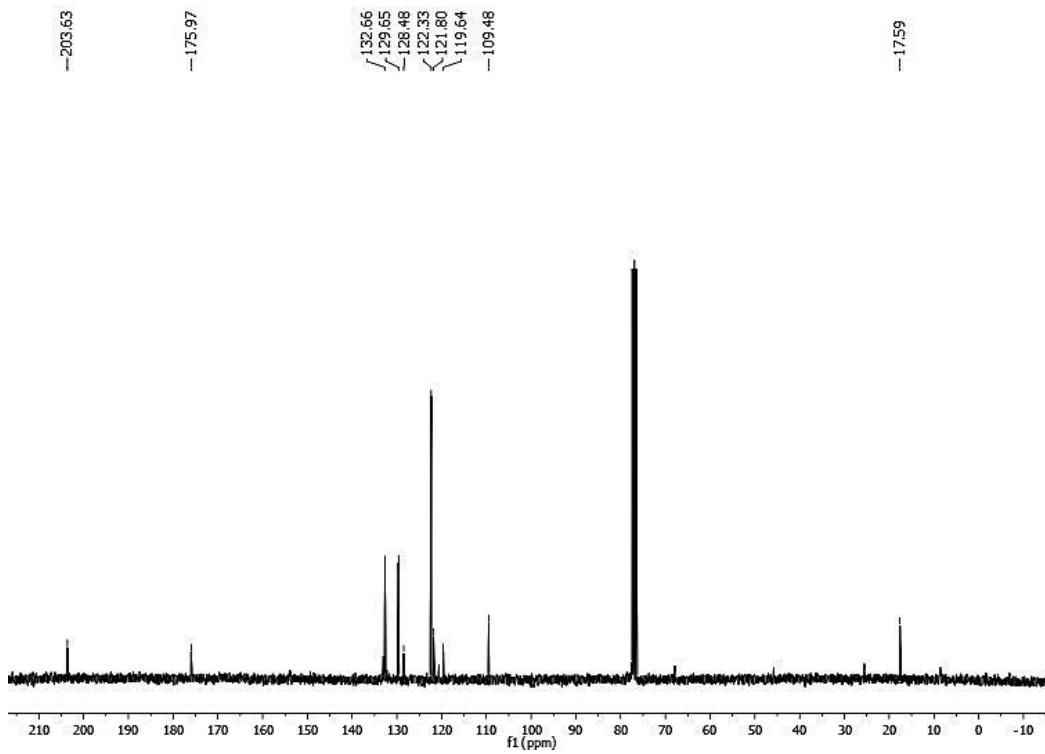




### ANEXO 18. RMN de $^1\text{H}$ de 10



### ANEXO 19. RMN de $^{13}\text{C}$ de 10



**ANEXO 20.** Datos generales de difracción de rayos-X de las estructuras de los ligantes

	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
Formula empírica	C15 H14 Cl2 O S2 Ti	C16 H16 Cl2 O2 S2 Ti	C16 H16 Cl2 O S2 Ti	C15 H13 Cl3 O S2 Ti	C15 H13 Br Cl2 O S2 Ti
Peso molecular	393.18	423.21	407.21	427.62	472.08
Temperatura	100(2) K	100(2) K	100(2) K	100(2) K	100(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Sistema cristalino	Triclínica	Triclínica	Triclínica	Triclínica	Monoclínica
Grupo espacial	P -1	P -1	P -1	P -1	C 2/c
a	73.7623(9)°	8.2136(8) Å	7.3139(4) Å	7.2226(3) Å	16.2931(9) Å
b	10.6918(7) Å	9.2388(9) Å	9.7350(6) Å	9.8866(4) Å	9.0658(5) Å
c	12.8158(9) Å	12.7643(13) Å	13.0542(8) Å	13.1929(5) Å	23.541(13) Å
$\alpha$	73.7623(9)°	70.0062(16)°	71.7510(10)°	70.1611(6)°	90°
$\beta$	81.3647(10)°	79.2656(17)°	86.2830(11)°	82.8211(6)°	95.5231(11)°
$\gamma$	76.9115(11)°	84.9256(17)°	74.0708(10)°	72.0427(6)°	90°
Volumen	817.05(9) Å <sup>3</sup>	893.98(15) Å <sup>3</sup>	848.60(9) Å <sup>3</sup>	842.77(6) Å <sup>3</sup>	3461.1(3) Å <sup>3</sup>
Z	2	2	2	2	8
Densidad (calculada)	1.598 Mg/m <sup>3</sup>	1.572 Mg/m <sup>3</sup>	1.594 Mg/m <sup>3</sup>	1.685 Mg/m <sup>3</sup>	1.812 Mg/m <sup>3</sup>
Coeficiente de absorción	1.100 mm <sup>-1</sup>	1.015 mm <sup>-1</sup>	1.062 mm <sup>-1</sup>	1.227 mm <sup>-1</sup>	3.350 mm <sup>-1</sup>
F(000)	400	432	416	432	1872
Tamaño del cristal	0.225 x 0.117 x 0.066 mm <sup>3</sup>	0.249 x 0.135 x 0.044 mm <sup>3</sup>	0.457 x 0.190 x 0.162 mm <sup>3</sup>	0.405 x 0.120 x 0.085 mm <sup>3</sup>	0.345 x 0.322 x 0.170 mm <sup>3</sup>
Reflexiones colectadas	10602	13227	15506	13876	15243
Reflexiones independientes	3001 [R(int) = 0.0158]	3278 [R(int) = 0.0210]	3117 [R(int) = 0.0192]	3083 [R(int) = 0.0166]	3169 [R(int) = 0.0386]
Indices Finales R [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0243, wR2 = 0.0585	R1 = 0.0228, wR2 = 0.0550	R1 = 0.0203, wR2 = 0.0521	R1 = 0.0194, wR2 = 0.0522	R1 = 0.0406, wR2 = 0.1003
R índices (todos los datos)	R1 = 0.0272, wR2 = 0.0604	R1 = 0.0269, wR2 = 0.0574	R1 = 0.0214, wR2 = 0.0529	R1 = 0.0208, wR2 = 0.0531	R1 = 0.0430, wR2 = 0.1017

**ANEXO 21.** Distancias (Å) y ángulos (°) para **6**

Ti(1)-O(1)	1.9177(12)	C(13A)-Ti(1)- Cl(1)	88.1(2)	C(13A)-Ti(1)- Cl(2)	124.5(3)
Ti(1)-C(13A)	2.333(9)	O(1)-Ti(1)- C(12A)	131.1(3)	Cl(1)-Ti(1)- Cl(2)	88.126(19)
Ti(1)-Cl(1)	2.3350(5)	C(13A)-Ti(1)- C(12A)	34.7(3)	C(12A)-Ti(1)- Cl(2)	90.3(3)
Ti(1)-C(12A)	2.338(14)	Cl(1)-Ti(1)- C(12A)	92.3(3)	C(15)-Ti(1)- Cl(2)	121.8(2)
Ti(1)-C(15)	2.342(5)	O(1)-Ti(1)- C(15)	88.99(17)	C(11)-Ti(1)- Cl(2)	88.69(18)

Ti(1)-C(11)	2.343(7)	Cl(1)-Ti(1)-C(15)	135.91(19)	O(1)-Ti(1)-C(12)	137.80(16)
Ti(1)-Cl(2)	2.3581(5)	O(1)-Ti(1)-C(11)	123.0(2)	Cl(1)-Ti(1)-C(12)	100.17(18)
Ti(1)-C(12)	2.361(9)	Cl(1)-Ti(1)-C(11)	134.84(16)	C(15)-Ti(1)-C(12)	57.5(2)
Ti(1)-C(14)	2.365(4)	C(15)-Ti(1)-C(11)	34.64(16)	C(11)-Ti(1)-C(12)	34.77(18)
Ti(1)-C(13)	2.371(6)	O(1)-Ti(1)-Cl(2)	138.41(4)	Cl(2)-Ti(1)-C(12)	83.72(16)
Ti(1)-C(11A)	2.373(10)	C(13A)-Ti(1)-Cl(2)	124.5(3)	O(1)-Ti(1)-C(14)	80.68(13)
Ti(1)-C(14A)	2.378(7)	Cl(1)-Ti(1)-Cl(2)	88.126(19)	Cl(1)-Ti(1)-C(14)	101.6(2)
O(1)-C(3)	1.300(2)	C(12A)-Ti(1)-Cl(2)	90.3(3)	C(15)-Ti(1)-C(14)	34.58(15)
C(1)-C(2)	1.407(3)	C(15)-Ti(1)-Cl(2)	121.8(2)	C(11)-Ti(1)-C(14)	57.46(18)
C(1)-S(1)	1.6917(18)	C(11)-Ti(1)-Cl(2)	88.69(18)	Cl(2)-Ti(1)-C(14)	140.64(12)
C(1)-S(2)	1.7404(18)	O(1)-Ti(1)-C(12)	137.80(16)	C(12)-Ti(1)-C(14)	57.13(19)
S(2)-C(10)	1.7987(19)	Cl(1)-Ti(1)-C(12)	100.17(18)	O(1)-Ti(1)-C(13)	107.55(19)
C(2)-C(3)	1.384(3)	C(15)-Ti(1)-C(12)	57.5(2)	Cl(1)-Ti(1)-C(13)	82.30(14)
C(3)-C(4)	1.480(2)	C(11)-Ti(1)-C(12)	34.77(18)	C(15A)-C(11A)-Ti(1)	74.2(5)
C(5)-C(6)	1.386(3)	Cl(2)-Ti(1)-C(12)	83.72(16)	C(13A)-C(12A)-C(11A)	108.0(8)
C(5)-C(4)	1.399(3)	C(15)-C(11)-Ti(1)	72.6(3)	C(13A)-C(12A)-Ti(1)	72.5(6)
O(1)-Ti(1)-C(11A)	134.2(2)	C(11A)-C(12A)-Ti(1)	74.1(7)	Cl(2)-Ti(1)-C(14A)	137.6(2)
C(13A)-Ti(1)-C(11A)	57.3(3)	C(12A)-C(13A)-C(14A)	108.4(7)	C(11A)-Ti(1)-C(14A)	56.9(3)
Cl(1)-Ti(1)-C(11A)	124.8(3)	C(12A)-C(13A)-Ti(1)	72.9(7)	C(3)-O(1)-Ti(1)	140.99(11)
C(12A)-Ti(1)-C(11A)	34.6(2)	C(14A)-C(13A)-Ti(1)	74.6(5)	C(2)-C(1)-S(1)	127.37(14)
Cl(2)-Ti(1)-C(11A)	80.8(2)	C(15A)-C(14A)-C(13A)	107.9(6)	C(2)-C(1)-S(2)	112.51(13)
O(1)-Ti(1)-C(14A)	80.09(17)	C(15A)-C(14A)-Ti(1)	74.1(5)	S(1)-C(1)-S(2)	120.08(11)
C(13A)-Ti(1)-C(14A)	34.4(2)	C(13A)-C(14A)-Ti(1)	71.0(4)	C(1)-S(1)-Ti(1)	109.46(6)
Cl(1)-Ti(1)-C(14A)	116.8(3)	C(14A)-C(15A)-C(11A)	108.3(7)	C(1)-S(2)-C(10)	105.43(9)
C(12A)-Ti(1)-C(14A)	57.2(3)	C(14A)-C(15A)-Ti(1)	72.1(4)	C(3)-C(2)-C(1)	124.58(17)

C(11)-C(15)-Ti(1)	72.7(3)	C(11A)- C(15A)-Ti(1)	71.7(6)	O(1)-C(3)-C(2)	121.87(16)
C(14)-C(15)-Ti(1)	73.6(3)	C(12)-C(13)- Ti(1)	72.3(4)	O(1)-C(3)-C(4)	115.38(16)
C(12A)-C(11A)-C(15A)	107.4(8)	C(13)-C(14)- C(15)	108.5(4)	C(2)-C(3)-C(4)	122.73(16)
C(12A)-C(11A)-Ti(1)	71.3(7)	C(13)-C(14)- Ti(1)	73.1(3)	C(6)-C(5)-C(4)	120.26(18)
C(11)-C(12)-Ti(1)	71.9(4)	C(15)-C(14)- Ti(1)	71.8(3)	C(9)-C(4)-C(5)	118.90(17)
C(13)-C(12)-Ti(1)	73.1(4)	C(11)-C(15)- C(14)	108.2(4)	C(9)-C(4)-C(3)	122.26(16)
C(14)-C(13)-C(12)	107.4(5)	C(14)-C(13)- Ti(1)	72.6(3)	C(5)-C(4)-C(3)	118.84(16)
C(12)-C(11)-Ti(1)	73.3(4)	C(8)-C(7)-C(6)	120.12(18)	C(5)-C(6)-C(7)	120.10(19)
C(11)-C(12)-C(13)	108.2(5)	C(15)-C(11)- C(12)	107.7(5)	C(8)-C(9)-C(4)	120.51(18)
				C(7)-C(8)-C(9)	120.09(18)

### ANEXO 22. Distancias (Å) y ángulos (°) para **8**

Ti(1)-O(1)	1.9088(10)	O(1)-Ti(1)-C(14)	81.70(5)	C(16)-Ti(1)-S(1)	127.35(4)
Ti(1)-C(15)	2.3482(15)	C(15)-Ti(1)-C(14)	34.46(6)	C(14)-Ti(1)-S(1)	102.50(4)
Ti(1)-Cl(2)	2.3552(4)	Cl(2)-Ti(1)-C(14)	138.27(4)	Cl(1)-Ti(1)-S(1)	141.098(17)
Ti(1)-C(16)	2.3569(15)	C(16)-Ti(1)-C(14)	57.50(6)	C(13)-Ti(1)-S(1)	79.16(4)
Ti(1)-C(14)	2.3609(16)	O(1)-Ti(1)-Cl(1)	85.22(3)	C(12)-Ti(1)-S(1)	92.95(4)
Ti(1)-Cl(1)	2.3663(4)	C(15)-Ti(1)-Cl(1)	82.46(4)	C(2)-C(1)-S(1)	128.08(11)
Ti(1)-C(13)	2.3752(16)	Cl(2)-Ti(1)-Cl(1)	88.654(16)	C(2)-C(1)-S(2)	112.55(11)
Ti(1)-C(12)	2.3774(16)	C(16)-Ti(1)-Cl(1)	88.06(4)	S(1)-C(1)-S(2)	119.34(9)
Ti(1)-S(1)	2.5137(5)	C(14)-Ti(1)-Cl(1)	111.30(4)	C(3)-C(2)-C(1)	125.01(14)
C(1)-C(2)	1.401(2)	O(1)-Ti(1)-C(13)	102.62(5)	C(1)-S(1)-Ti(1)	111.68(5)
C(1)-S(1)	1.6859(15)	C(15)-Ti(1)-C(13)	57.33(6)	C(1)-S(2)-C(10)	104.91(7)
C(1)-S(2)	1.7451(15)	Cl(2)-Ti(1)-C(13)	108.58(4)	C(3)-O(1)-Ti(1)	150.08(10)
C(2)-C(3)	1.376(2)	C(16)-Ti(1)-C(13)	57.29(6)	O(1)-C(3)-C(2)	122.39(13)
S(2)-C(10)	1.7944(16)	C(14)-Ti(1)-C(13)	34.39(6)	O(1)-C(3)-C(4)	115.26(12)
O(1)-C(3)	1.2992(18)	Cl(1)-Ti(1)-C(13)	139.58(4)	C(2)-C(3)-C(4)	122.31(13)
C(3)-C(4)	1.478(2)	O(1)-Ti(1)-C(12)	136.30(5)	C(5)-C(4)-C(9)	118.52(14)
C(4)-C(5)	1.399(2)	C(15)-Ti(1)-C(12)	57.52(6)	C(5)-C(4)-C(3)	121.92(13)
C(4)-C(9)	1.404(2)	Cl(2)-Ti(1)-C(12)	81.03(4)	C(9)-C(4)-C(3)	119.56(13)
C(5)-C(6)	1.386(2)	C(16)-Ti(1)-C(12)	34.42(6)	C(6)-C(5)-C(4)	120.40(14)
C(6)-C(7)	1.391(2)	C(14)-Ti(1)-C(12)	57.25(6)	C(5)-C(6)-C(7)	121.24(14)
C(9)-C(8)	1.380(2)	Cl(1)-Ti(1)-C(12)	121.17(5)	C(8)-C(9)-C(4)	120.43(14)
C(8)-C(7)	1.399(2)	C(13)-Ti(1)-C(12)	34.38(6)	C(9)-C(8)-C(7)	121.18(14)
C(7)-C(11)	1.508(2)	O(1)-Ti(1)-S(1)	81.06(3)	C(6)-C(7)-C(8)	118.20(14)

C(12)-C(16)	1.401(2)	C(15)-Ti(1)-S(1)	135.28(4)	C(6)-C(7)-C(11)	120.51(14)
C(12)-C(13)	1.405(2)	Cl(2)-Ti(1)-S(1)	78.114(15)	C(8)-C(7)-C(11)	121.29(14)
C(13)-C(14)	1.400(2)	C(15)-C(14)-Ti(1)	72.27(9)	C(16)-C(12)-C(13)	107.90(14)
C(14)-C(15)	1.395(2)	C(13)-C(14)-Ti(1)	73.37(9)	C(16)-C(12)-Ti(1)	71.99(9)
C(15)-C(16)	1.413(2)	C(14)-C(15)-C(16)	107.87(14)	C(13)-C(12)-Ti(1)	72.72(9)
O(1)-Ti(1)-C(15)	97.63(5)	C(14)-C(15)-Ti(1)	73.27(9)	C(14)-C(13)-C(12)	108.06(15)
O(1)-Ti(1)-Cl(2)	138.05(3)	C(16)-C(15)-Ti(1)	72.87(9)	C(14)-C(13)-Ti(1)	72.25(9)
C(15)-Ti(1)-Cl(2)	122.63(5)	C(12)-C(16)-C(15)	107.85(15)	C(12)-C(13)-Ti(1)	72.89(9)
O(1)-Ti(1)-C(16)	132.55(5)	C(12)-C(16)-Ti(1)	73.59(9)	C(15)-C(14)-C(13)	108.32(15)
C(15)-Ti(1)-C(16)	34.94(6)	C(15)-C(16)-Ti(1)	72.19(9)	Cl(2)-Ti(1)-C(16)	88.51(4)

### ANEXO 23. Distancias (Å) y ángulos (°) para 7

Ti(1)-O(1)	1.9088(10)	C(15)-C(16)	1.413(2)	Cl(2)-Ti(1)-S(1)	78.114(15)
Ti(1)-C(15)	2.3482(15)	O(1)-Ti(1)-C(15)	97.63(5)	C(16)-Ti(1)-S(1)	127.35(4)
Ti(1)-Cl(2)	2.3552(4)	O(1)-Ti(1)-Cl(2)	138.05(3)	C(14)-Ti(1)-S(1)	102.50(4)
Ti(1)-C(16)	2.3569(15)	C(15)-Ti(1)-Cl(2)	122.63(5)	Cl(1)-Ti(1)-S(1)	141.098(17)
Ti(1)-C(14)	2.3609(16)	O(1)-Ti(1)-C(16)	132.55(5)	C(13)-Ti(1)-S(1)	79.16(4)
Ti(1)-Cl(1)	2.3663(4)	C(15)-Ti(1)-C(16)	34.94(6)	C(12)-Ti(1)-S(1)	92.95(4)
Ti(1)-C(13)	2.3752(16)	Cl(2)-Ti(1)-C(16)	88.51(4)	C(2)-C(1)-S(1)	128.08(11)
Ti(1)-C(12)	2.3774(16)	O(1)-Ti(1)-C(14)	81.70(5)	C(2)-C(1)-S(2)	112.55(11)
Ti(1)-S(1)	2.5137(5)	C(15)-Ti(1)-C(14)	34.46(6)	S(1)-C(1)-S(2)	119.34(9)
C(1)-C(2)	1.401(2)	Cl(2)-Ti(1)-C(14)	138.27(4)	C(3)-C(2)-C(1)	125.01(14)
C(1)-S(1)	1.6859(15)	C(16)-Ti(1)-C(14)	57.50(6)	C(1)-S(1)-Ti(1)	111.68(5)
C(1)-S(2)	1.7451(15)	O(1)-Ti(1)-Cl(1)	85.22(3)	C(1)-S(2)-C(10)	104.91(7)
C(2)-C(3)	1.376(2)	C(15)-Ti(1)-Cl(1)	82.46(4)	C(3)-O(1)-Ti(1)	150.08(10)
S(2)-C(10)	1.7944(16)	Cl(2)-Ti(1)-Cl(1)	88.654(16)	O(1)-C(3)-C(2)	122.39(13)
O(1)-C(3)	1.2992(18)	C(16)-Ti(1)-Cl(1)	88.06(4)	O(1)-C(3)-C(4)	115.26(12)
C(3)-C(4)	1.478(2)	C(14)-Ti(1)-Cl(1)	111.30(4)	C(2)-C(3)-C(4)	122.31(13)
C(4)-C(5)	1.399(2)	O(1)-Ti(1)-C(13)	102.62(5)	C(5)-C(4)-C(9)	118.52(14)
C(4)-C(9)	1.404(2)	C(15)-Ti(1)-C(13)	57.33(6)	C(5)-C(4)-C(3)	121.92(13)
C(5)-C(6)	1.386(2)	Cl(2)-Ti(1)-C(13)	108.58(4)	C(9)-C(4)-C(3)	119.56(13)
C(6)-C(7)	1.391(2)	C(16)-Ti(1)-C(13)	57.29(6)	C(6)-C(5)-C(4)	120.40(14)
C(9)-C(8)	1.380(2)	C(14)-Ti(1)-C(13)	34.39(6)	C(5)-C(6)-C(7)	121.24(14)
C(8)-C(7)	1.399(2)	Cl(1)-Ti(1)-C(13)	139.58(4)	C(8)-C(9)-C(4)	120.43(14)
C(7)-C(11)	1.508(2)	O(1)-Ti(1)-C(12)	136.30(5)	C(9)-C(8)-C(7)	121.18(14)
C(12)-C(16)	1.401(2)	C(15)-Ti(1)-C(12)	57.52(6)	C(6)-C(7)-C(8)	118.20(14)
C(12)-C(13)	1.405(2)	Cl(2)-Ti(1)-C(12)	81.03(4)	C(6)-C(7)-C(11)	120.51(14)
C(13)-C(14)	1.400(2)	C(16)-Ti(1)-C(12)	34.42(6)	C(8)-C(7)-C(11)	121.29(14)
C(14)-C(15)	1.395(2)	C(14)-Ti(1)-C(12)	57.25(6)	C(16)-C(12)-C(13)	107.90(14)
C(15)-C(16)	1.413(2)	Cl(1)-Ti(1)-C(12)	121.17(5)	C(16)-C(12)-Ti(1)	71.99(9)

O(1)-Ti(1)-C(15)	97.63(5)	C(13)-Ti(1)-C(12)	34.38(6)	C(13)-C(12)-Ti(1)	72.72(9)
O(1)-Ti(1)-Cl(2)	138.05(3)	O(1)-Ti(1)-S(1)	81.06(3)	C(14)-C(13)-C(12)	108.06(15)
C(15)-Ti(1)-Cl(2)	122.63(5)	C(15)-Ti(1)-S(1)	135.28(4)	C(12)-C(16)-C(15)	107.85(15)
C(15)-C(14)-C(13)	108.32(15)	C(14)-C(15)-C(16)	107.87(14)	C(12)-C(16)-Ti(1)	73.59(9)
C(15)-C(14)-Ti(1)	72.27(9)	C(14)-C(15)-Ti(1)	73.27(9)	C(15)-C(16)-Ti(1)	72.19(9)
C(13)-C(14)-Ti(1)	73.37(9)	C(16)-C(15)-Ti(1)	72.87(9)	C(12)-C(13)-Ti(1)	72.89(9)
C(14)-C(13)-Ti(1)	72.25(9)				

### ANEXO 24. Distancias (Å) y ángulos (°) para 9

Ti(1)-O(1)	1.9107(11)	C(14)-C(15)	1.418(7)	C(15)-Ti(1)-C(13)	57.8(3)	O(1)-C(3)-C(4)	114.98(13)	C(13A)-C(12A)-C(11A)	108.1(9)
Ti(1)-C(13A)	2.32(2)	C(11A)-C(12A)	1.393(9)	Cl(1)-Ti(1)-C(13)	113.12(19)	C(2)-C(3)-C(4)	122.37(14)	C(13A)-C(12A)-Ti(1)	71.5(10)
Ti(1)-C(14A)	2.33(2)	C(11A)-C(15A)	1.394(10)	Cl(2)-Ti(1)-C(13)	138.2(2)	C(5)-C(4)-C(9)	118.91(14)	C(11A)-C(12A)-Ti(1)	73.7(7)
Ti(1)-C(14)	2.345(11)	C(12A)-C(13A)	1.388(10)	O(1)-Ti(1)-C(15A)	124.4(4)	C(5)-C(4)-C(3)	121.84(14)	C(12A)-C(13A)-C(14A)	108.5(10)
Ti(1)-C(15)	2.346(11)	C(13A)-C(14A)	1.397(11)	C(13A)-Ti(1)-C(15A)	57.7(5)	C(9)-C(4)-C(3)	119.24(14)	C(12A)-C(13A)-Ti(1)	73.9(9)
Ti(1)-Cl(1)	2.3513(5)	C(14A)-C(15A)	1.414(11)	C(14A)-Ti(1)-C(15A)	35.0(3)	C(6)-C(5)-C(4)	120.86(15)	C(14A)-C(13A)-Ti(1)	72.7(12)
Ti(1)-C(12A)	2.354(13)	O(1)-Ti(1)-C(13A)	84.1(4)	Cl(1)-Ti(1)-C(15A)	81.8(4)	C(7)-C(6)-C(5)	118.88(15)	C(13A)-C(14A)-C(15A)	107.4(10)
Ti(1)-Cl(2)	2.3586(4)	O(1)-Ti(1)-C(14A)	90.6(4)	C(12A)-Ti(1)-C(15A)	57.2(4)	C(6)-C(7)-C(8)	121.75(14)	C(13A)-C(14A)-Ti(1)	72.3(12)
Ti(1)-C(13)	2.371(11)	C(13A)-Ti(1)-C(14A)	35.0(4)	Cl(2)-Ti(1)-C(15A)	95.4(4)	C(6)-C(7)-Cl(3)	118.67(12)	C(15A)-C(14A)-Ti(1)	74.2(12)
Ti(1)-C(15A)	2.37(2)	O(1)-Ti(1)-C(14)	95.6(2)	O(1)-Ti(1)-C(11A)	141.3(3)	C(8)-C(7)-Cl(3)	119.58(13)	C(11A)-C(15A)-C(14A)	107.5(10)
Ti(1)-C(11A)	2.375(14)	O(1)-Ti(1)-C(15)	130.8(2)	C(13A)-Ti(1)-C(11A)	57.2(4)	C(9)-C(8)-C(7)	119.01(15)	C(11A)-C(15A)-Ti(1)	73.0(9)
Ti(1)-C(11)	2.384(7)	C(14)-Ti(1)-C(15)	35.19(19)	C(14A)-Ti(1)-C(11A)	57.5(5)	C(8)-C(9)-C(4)	120.56(15)	C(14A)-C(15A)-Ti(1)	70.8(12)
Cl(3)-C(7)	1.7386(16)	O(1)-Ti(1)-Cl(1)	85.34(4)	Cl(1)-Ti(1)-C(11A)	111.0(4)	C(12)-C(11)-C(15)	108.3(5)		
S(1)-C(1)	1.6829(16)	C(13A)-Ti(1)-Cl(1)	119.8(4)	C(12A)-Ti(1)-C(11A)	34.2(3)	C(12)-C(11)-Ti(1)	73.0(4)		
S(2)-C(1)	1.7412(16)	C(14A)-Ti(1)-Cl(1)	86.3(4)	Cl(2)-Ti(1)-C(11A)	78.6(3)	C(15)-C(11)-Ti(1)	71.2(5)		

S(2)- C(10)	1.795 5(16)	C(14)-Ti(1)- Cl(1)	83.6(2 )	C(15A)- Ti(1)- C(11A)	34.2(3 )	C(11)-C(12)- C(13)	107.7(5)
O(1)- C(3)	1.299 8(19)	C(15)-Ti(1)- Cl(1)	88.0(2 )	O(1)-Ti(1)- C(11)	135.7 6(19)	C(11)-C(12)- Ti(1)	72.7(3 )
C(1)- C(2)	1.406(2)	O(1)-Ti(1)- C(12A)	112.1(4)	C(14)-Ti(1)- C(11)	57.8(2 )	C(13)-C(12)- Ti(1)	72.1(5 )
C(2)- C(3)	1.372(2)	C(13A)- Ti(1)- C(12A)	34.5(3 )	C(15)-Ti(1)- C(11)	34.69(17)	C(14)-C(13)- C(12)	108.5(5)
C(3)- C(4)	1.482(2)	C(14A)- Ti(1)- C(12A)	57.7(5 )	Cl(1)-Ti(1)- C(11)	121.1(2)	C(14)-C(13)- Ti(1)	71.7(6 )
C(4)- C(5)	1.400(2)	Cl(1)-Ti(1)- C(12A)	138.7(3)	Cl(2)-Ti(1)- C(11)	81.10(15)	C(12)-C(13)- Ti(1)	73.4(5 )
C(4)- C(9)	1.401(2)	O(1)-Ti(1)- Cl(2)	138.3 7(4)	C(13)-Ti(1)- C(11)	57.2(2 )	C(13)-C(14)- C(15)	107.7(6 )
C(5)- C(6)	1.385(2)	C(13A)- Ti(1)-Cl(2)	132.8(4)	C(1)-S(1)- Ti(1)	111.9 3(6)	C(13)-C(14)- Ti(1)	73.7(6 )
C(6)- C(7)	1.381(2)	C(14A)- Ti(1)-Cl(2)	130.3(4)	C(1)-S(2)- C(10)	104.6 5(8)	C(15)-C(14)- Ti(1)	72.5(6 )
C(7)- C(8)	1.390(2)	C(14)-Ti(1)- Cl(2)	124.7(2)	C(3)-O(1)- Ti(1)	149.5 2(10)	C(11)-C(15)- C(14)	107.7(5)
C(8)- C(9)	1.384(2)	C(15)-Ti(1)- Cl(2)	90.0(2 )	C(2)-C(1)- S(1)	127.9 5(12)	C(11)-C(15)- Ti(1)	74.1(4 )
C(11)- C(12)	1.406(5)	Cl(1)-Ti(1)- Cl(2)	89.16 7(16)	C(2)-C(1)- S(2)	112.4 2(11)	C(14)-C(15)- Ti(1)	72.4(6 )
C(11)- C(15)	1.411(6)	C(12A)- Ti(1)-Cl(2)	99.0(4 )	S(1)-C(1)- S(2)	119.5 6(9)	C(12A)- C(11A)- C(15A)	108.5(9)
C(12)- C(13)	1.411(6)	O(1)-Ti(1)- C(13)	80.6(2 )	C(3)-C(2)- C(1)	124.9 7(14)	C(12A)- C(11A)-Ti(1)	72.0(7 )
C(13)- C(14)	1.403(6)	C(14)-Ti(1)- C(13)	34.61(18)	O(1)-C(3)- C(2)	122.6 2(14)	C(15A)- C(11A)-Ti(1)	72.8(10)

### ANEXO 25. Distancias (Å) y ángulos (°) para 10

Br(1)-C(7)	1.896(4)	C(15A)-Ti(1)-Cl(2)	83.8(4)	C(3)-C(2)-C(1)	123.4(4)
Ti(1)-O(1)	1.905(3)	C(14A)-Ti(1)-Cl(2)	95.4(6)	O(1)-C(3)-C(2)	122.4(3)
Ti(1)-C(13A)	2.32(2)	O(1)-Ti(1)-C(11A)	115.2(7)	O(1)-C(3)-C(4)	114.6(3)
Ti(1)-C(15A)	2.32(2)	C(13A)-Ti(1)- C(11A)	58.3(5)	C(2)-C(3)-C(4)	123.1(3)
Ti(1)-C(14A)	2.33(2)	C(15A)-Ti(1)- C(11A)	35.0(4)	C(9)-C(4)-C(5)	118.8(4)
Ti(1)-Cl(2)	2.3365(11)	C(14A)-Ti(1)- C(11A)	58.0(5)	C(9)-C(4)-C(3)	117.9(3)
Ti(1)-C(11A)	2.342(19)	Cl(2)-Ti(1)-C(11A)	108.6(7)	C(5)-C(4)-C(3)	123.2(3)
Ti(1)-C(12)	2.348(9)	O(1)-Ti(1)-C(12)	91.7(3)	C(6)-C(5)-C(4)	120.6(4)
Ti(1)-Cl(1)	2.3486(11)	Cl(2)-Ti(1)-C(12)	133.7(3)	C(7)-C(6)-C(5)	119.5(4)
Ti(1)-C(11)	2.350(8)	O(1)-Ti(1)-Cl(1)	84.66(8)	C(6)-C(7)-C(8)	121.7(4)
Ti(1)-C(12A)	2.35(2)	C(13A)-Ti(1)-Cl(1)	126.9(6)	C(6)-C(7)-Br(1)	118.9(3)

Ti(1)-C(13)	2.376(10)	C(15A)-Ti(1)-Cl(1)	103.4(7)	C(8)-C(7)-Br(1)	119.4(3)
Ti(1)-C(15)	2.391(8)	C(14A)-Ti(1)-Cl(1)	136.2(5)	C(9)-C(8)-C(7)	118.7(4)
S(1)-C(1)	1.692(4)	Cl(2)-Ti(1)-Cl(1)	90.16(4)	C(8)-C(9)-C(4)	120.7(3)
S(2)-C(1)	1.741(4)	C(11A)-Ti(1)-Cl(1)	79.0(5)	C(15)-C(11)-C(12)	108.6(6)
S(2)-C(10)	1.795(4)	C(12)-Ti(1)-Cl(1)	85.7(2)	C(15)-C(11)-Ti(1)	74.4(5)
O(1)-C(3)	1.299(4)	O(1)-Ti(1)-C(11)	126.0(3)	C(12)-C(11)-Ti(1)	72.5(5)
C(1)-C(2)	1.405(6)	Cl(2)-Ti(1)-C(11)	98.8(3)	C(13)-C(12)-C(11)	107.6(6)
C(2)-C(3)	1.384(5)	C(12)-Ti(1)-C(11)	34.9(2)	C(13)-C(12)-Ti(1)	73.8(5)
C(3)-C(4)	1.473(5)	Cl(1)-Ti(1)-C(11)	83.8(2)	C(11)-C(12)-Ti(1)	72.6(5)
C(4)-C(9)	1.396(5)	O(1)-Ti(1)-C(12A)	84.7(5)	C(12)-C(13)-C(14)	108.1(6)
C(4)-C(5)	1.403(5)	C(13A)-Ti(1)- C(12A)	35.1(4)	C(12)-C(13)-Ti(1)	71.6(6)
C(5)-C(6)	1.379(6)	C(15A)-Ti(1)- C(12A)	58.3(5)	C(14)-C(13)-Ti(1)	73.4(5)
C(6)-C(7)	1.372(6)	C(14A)-Ti(1)- C(12A)	58.3(5)	C(15)-C(14)-C(13)	108.0(6)
C(7)-C(8)	1.391(5)	Cl(2)-Ti(1)-C(12A)	141.4(5)	C(15)-C(14)-Ti(1)	72.9(4)
C(8)-C(9)	1.387(5)	C(11A)-Ti(1)- C(12A)	34.8(4)	C(13)-C(14)-Ti(1)	72.1(5)
C(11)-C(15)	1.404(8)	Cl(1)-Ti(1)-C(12A)	91.9(6)	C(11)-C(15)-C(14)	107.8(6)
C(11)-C(12)	1.410(8)	O(1)-Ti(1)-C(13)	83.1(2)	C(11)-C(15)-Ti(1)	71.2(4)
C(12)-C(13)	1.404(8)	Cl(2)-Ti(1)-C(13)	137.5(3)	C(14)-C(15)-Ti(1)	73.0(5)
C(13)-C(14)	1.415(8)	C(12)-Ti(1)-C(13)	34.6(2)	C(15A)-C(11A)- C(12A)	108.5(11)
C(14)-C(15)	1.404(8)	Cl(1)-Ti(1)-C(13)	118.0(3)	C(15A)-C(11A)-Ti(1)	71.8(11)
C(11A)-C(15A)	1.402(12)	C(11)-Ti(1)-C(13)	57.4(3)	C(12A)-C(11A)-Ti(1)	73.0(11)
C(11A)-C(12A)	1.404(12)	O(1)-Ti(1)-C(15)	140.2(2)	C(11A)-C(12A)- C(13A)	107.7(12)
C(12A)-C(13A)	1.409(12)	Cl(2)-Ti(1)-C(15)	83.01(18)	C(11A)-C(12A)-Ti(1)	72.2(11)
C(13A)-C(14A)	1.412(12)	C(12)-Ti(1)-C(15)	57.6(2)	C(13A)-C(12A)-Ti(1)	71.2(13)
C(14A)-C(15A)	1.396(12)	Cl(1)-Ti(1)-C(15)	114.3(3)	C(12A)-C(13A)- C(14A)	107.7(12)
O(1)-Ti(1)-C(13A)	86.6(5)	C(11)-Ti(1)-C(15)	34.4(2)	C(12A)-C(13A)-Ti(1)	73.7(13)
O(1)-Ti(1)-C(15A)	142.0(4)	C(13)-Ti(1)-C(15)	57.2(3)	C(14A)-C(13A)-Ti(1)	72.6(12)
C(13A)-Ti(1)- C(15A)	58.7(6)	C(1)-S(1)-Ti(1)	108.55(14)	C(15A)-C(14A)- C(13A)	108.2(11)
O(1)-Ti(1)-C(14A)	119.5(7)	C(1)-S(2)-C(10)	104.5(2)	C(15A)-C(14A)-Ti(1)	72.4(11)
C(13A)-Ti(1)- C(14A)	35.4(4)	C(3)-O(1)-Ti(1)	142.8(2)	C(13A)-C(14A)-Ti(1)	72.0(12)
C(15A)-Ti(1)- C(14A)	34.9(4)	C(2)-C(1)-S(1)	127.6(3)	C(14A)-C(15A)- C(11A)	108.0(11)
O(1)-Ti(1)-Cl(2)	133.82(8)	C(2)-C(1)-S(2)	111.6(3)	C(14A)-C(15A)-Ti(1)	72.7(11)
C(13A)-Ti(1)-Cl(2)	130.4(6)	S(1)-C(1)-S(2)	120.7(2)	C(11A)-C(15A)-Ti(1)	73.2(11)