

UNIVERSIDAD DE ALCALÁ

FACULTAD DE QUÍMICA

Departamento de Química Inorgánica



TESIS DOCTORAL

NUEVOS COMPLEJOS OXO, SILOXO Y SILSESQUIOXANO DE
TITANIO. APLICACIONES CATALÍTICAS.

María Ventura Sánchez-Horneros

Alcalá de Henares, 2012

UNIVERSIDAD DE ALCALÁ

FACULTAD DE QUÍMICA

Departamento de Química Inorgánica



TESIS DOCTORAL

NUEVOS COMPLEJOS OXO, SILOXO Y SILSESQUIOXANO DE
TITANIO. APLICACIONES CATALÍTICAS.

Memoria presentada en la Universidad de Alcalá,
para optar al grado de Doctora en Química por la
Licenciada María Ventura Sánchez-Horneros.

TOMÁS CUENCA ÁGREDA, Catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá y,

GERARDO JIMÉNEZ PINDADO, Profesor Titular del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá,

CERTIFICAN:

Que la presente memoria titulada: **“Nuevos Complejos Oxo, Siloxo y Silsesquioxano de Titanio. Aplicaciones Catalíticas”** ha sido realizada con nuestra inmediata dirección en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá por la Licenciada María Ventura Sánchez-Horneros y autorizamos su presentación para que sea calificada como Tesis Doctoral.

Alcalá de Henares, Octubre de 2012

Fdo.: Dr. Gerardo Jiménez Pindado.

Fdo.: Prof. Dr. Tomás Cuenca Ágreda

MANUEL GÓMEZ RUBIO, Director del departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá,

CERTIFICA:

Que la presente memoria titulada: **“Nuevos Complejos Oxo, Siloxo y Silsesquioxano de Titanio. Aplicaciones Catalíticas”** ha sido dirigida por el Prof. Dr. Tomás Cuenca Ágreda y el Dr. Gerardo Jiménez Pindado y realizada por la Licenciada María Ventura Sánchez-Horneros en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá y cumple todos los requisitos para su presentación como Tesis Doctoral.

Alcalá de Henares, Octubre de 2012

Prof. Dr. Manuel Gómez Rubio

Abreviaturas

Å	angstrom
ⁱ Bu	<i>iso</i> -butilo
^o C	grados Celsius
C ₆ D ₆	benceno deuterado
CDCl ₃	cloroformo deuterado
Cp	ciclopentadienilo (η^5 -C ₅ H ₅)
DOSY	Diffusion Ordered Spectroscopy (RMN)
g	gramos
h	hora
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation (RMN)
HMBC ¹ H- ²⁹ Si	Heteronuclear Multiple Bond Correlation proton-silicio-29
Hz	hertzio
L	ligando
M	metal
m	multiplete (RMN)
<i>m</i> -	posición <i>meta</i> en un grupo arilo
Me	metilo
MeCN	acetonitrilo
min	minuto
mL	mililitro
μL	microlitro
mmol	milimol
<i>o</i> -	posición <i>orto</i> en un grupo arilo
<i>p</i> -	posición <i>para</i> en un grupo arilo
Ph	fenilo
ppm	partes por millón
R	sustituyente alquilo
RMN- ¹ H	resonancia magnética nuclear de protón

RMN- ¹³ C.....	resonancia magnética nuclear de Carbono-13
s.....	singlete (RMN)
s.a.....	singlete ancho (RMN)
T.....	temperatura
TBHP.....	<i>tert</i> -butilhidroperóxido
TON.....	turnover number
TOF.....	turnover frequency
X.....	sustituyente aniónico
α.....	alpha
β.....	beta
γ.....	gamma
δ.....	desplazamiento químico en ppm (RMN)
χ.....	electronegatividad
η ⁿ	coordinación de n átomos de carbono (n-hapto)
κ ⁿ	coordinación a través de n heteroátomos
μ _m	disposición puente a m centros metálicos

ÍNDICE

CAPÍTULO I: Presentación de la memoria	1
I.1. Introducción general.....	3
I.2. Objetivos.....	17
I.3. Descripción de la memoria.....	19
I.4. Bibliografía.....	23
CAPÍTULO II: Síntesis y caracterización de nuevos óxidos organometálicos de titanio.	27
II.1. Introducción.....	29
II.2. Fundamentos de estudio y objetivos.....	39
II.3. Estudio preparativo.....	45
II.4. Caracterización estructural.....	51
A. Espectroscopia de RMN.....	52
B. Espectrometría de masas.....	57
C. Difracción de rayos-X.....	57
II.5. Bibliografía.....	63
CAPÍTULO III: Síntesis y caracterización de complejos titanasiloxano	69
III.1. Introducción.....	71
III.2. Objetivos.....	81
III.3. Estudio preparativo.....	83
A. Reactividad de complejos ciclopentadienilo de titanio $Ti[\eta^5-C_5R_3R'(SiMe_2Cl)]Cl_3$ con trifenilsilanol, $SiPh_3(OH)$	83
B. Reacciones de $Ti[\eta^5-C_5Me_4(SiMe_2Cl)]Cl_3$ con disilanoles, $[SiR_2(OH)]_2(\mu-O)$ (R = Ph, Me).....	96
C. Reactividad de $Ti[(\eta^5-C_5H_3(SiMe_3)(SiMe_2Cl))]Cl_3$ con difenilsilanodiol $SiPh_2(OH)_2$	99
III.4. Caracterización estructural.....	101
A. Espectroscopia de RMN.....	101
B. Difracción de rayos-X.....	109

III.5. Bibliografía.....	117
--------------------------	-----

CAPÍTULO IV: Síntesis y caracterización de complejos

titanasilsesquioxano	121
IV.1. Introducción.....	123
IV.2. Objetivos.....	133
IV.3. Estudio preparativo.....	137
A. Reacciones con los compuestos trisilanolsilsesquioxano $\text{Si}_7\text{O}_9\text{R}_7(\text{OH})_3$	138
B. Reacciones con el disilanolsilsesquioxano $\text{Si}_8\text{O}_{11}^t\text{Bu}_8(\text{OH})_2$	158
C. Síntesis y reacciones con monosilanolsilsesquioxanos.....	163
IV.4. Caracterización estructural.....	171
A. Espectroscopia de RMN.....	171
B. Espectrometría de masas.....	192
C. Difracción de rayos-X.....	193
IV.5. Bibliografía.....	199

CAPÍTULO V: Aplicaciones catalíticas

V.1. Introducción.....	207
V.2. Objetivos.....	223
V.3. Discusión de resultados.....	225
V.3.1. Epoxidación de olefinas.....	225
V.3.2. Sulfoxidación.....	259
V.5. Bibliografía.....	271

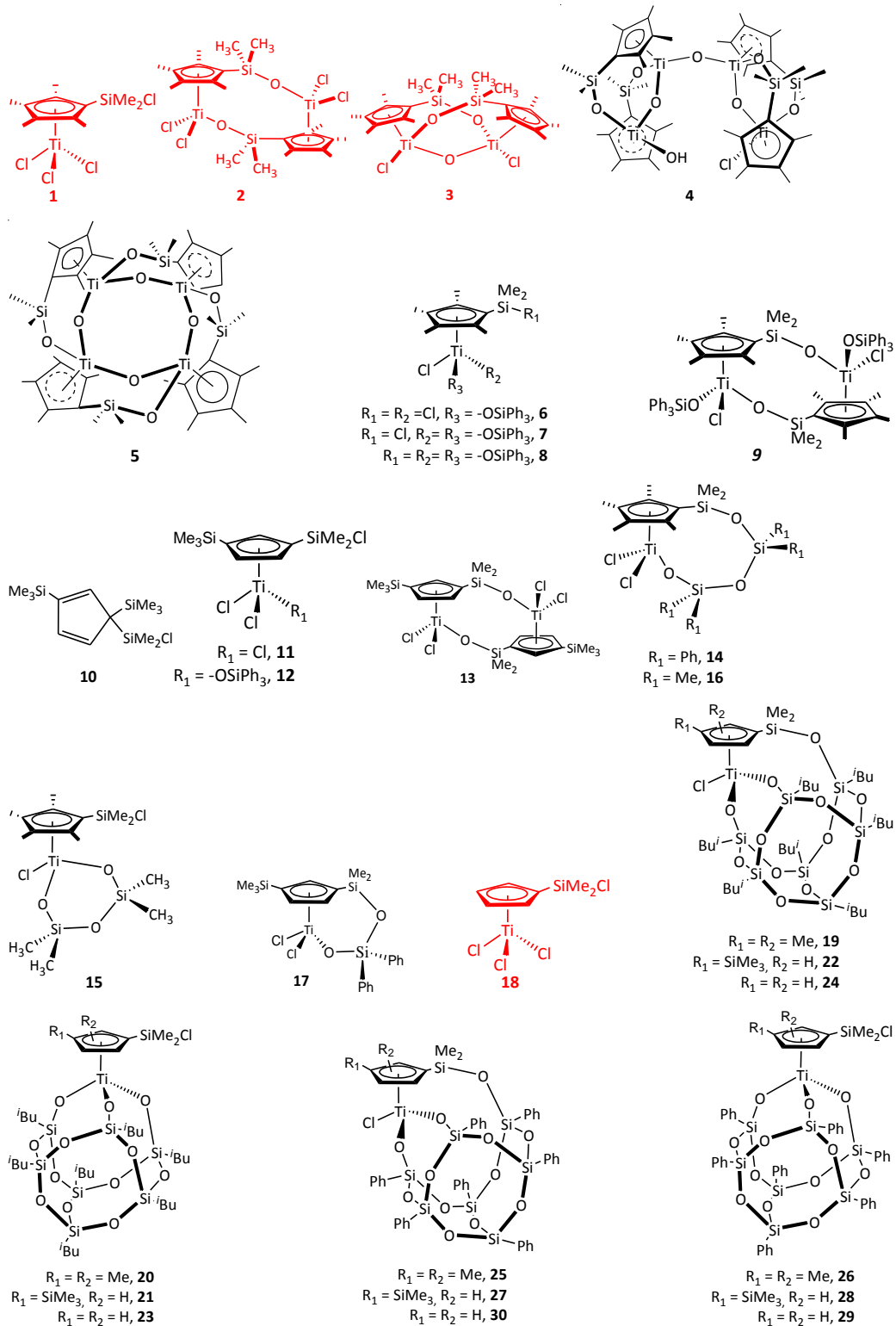
CHAPTER VI. Summary

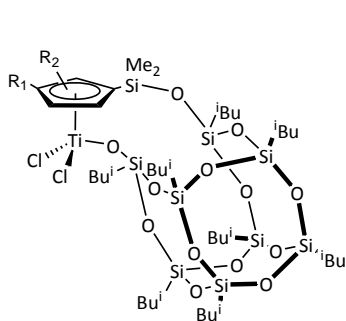
VI.1. Introduction.....	281
VI.2. Results and discussion.....	285
VI.3. Experimental section.....	291
VI.4. Conclusions.....	293
VI.6. Bibliography.....	295

CAPÍTULO VII: Parte experimental	299
VII.1. Condiciones generales de trabajo.....	301
VII.2. Técnicas estructurales y de análisis.....	303
VII.3. Descripción de las preparaciones.....	307
Preparación de $\{Ti[\mu-(\eta^5-C_5Me_4SiMe_2O-\kappa O)]Cl\}_2(\mu-O)$ 3	307
Preparación de $\{[(TiOH)(Ti)\{\mu-(\eta^5-C_5Me_4SiMe_2O-\kappa O)\}[(TiCl)(Ti)\{\mu-(\eta^5-C_5Me_4SiMe_2O-\kappa O)\}]\}(\mu-O)$ 4	308
Preparación del complejo $\{Ti[\mu-(\eta^5-C_5Me_4SiMe_2O-\kappa O)](\mu-O)\}_4$ 5	309
Preparación de $Ti[\eta^5-C_5Me_4(SiMe_2Cl)](OSiPh_3)Cl_2$ 6	309
Preparación de $Ti[(\eta^5-C_5Me_4(SiMe_2Cl))(OSiPh_3)_2Cl]$ 7	310
Preparación de $Ti[\eta^5-C_5Me_4(SiMe_2OSiPh_3)](OSiPh_3)_2Cl$ 8	311
Preparación de $\{Ti[\mu_2-\eta^5-C_5Me_4(SiMe_2-O)]Cl(OSiPh_3)\}_2$ 9	311
Preparación de $C_5H_3(SiMe_3)_2SiMe_2Cl$ 10	312
Preparación de $Ti[\eta^5-C_5H_3(SiMe_3)(SiMe_2Cl)]Cl_3$ 11	313
Preparación de $Ti[\eta^5-C_5H_3(SiMe_3)(SiMe_2Cl)](OSiPh_3)Cl_2$ 12	313
Preparación de $\{Ti[\eta^5-C_5H_3(SiMe_3)(SiMe_2O-\kappa O)]Cl_2\}_2$ 13	314
Identificación espectroscópica de $Ti[\eta^5-C_5Me_4(SiMe_2OSi_2Ph_4O_2-\kappa O)]Cl_2$ 14	315
Identificación espectroscópica de la mezcla de $Ti[\eta^5-C_5Me_4(SiMe_2O_3Si_2Me_4O_2-\kappa O_2)]Cl_2$ 15 y $Ti[\eta^5-C_5Me_4(SiMe_2Cl)](Me_4Si_2O_3-\kappa^2O_2)Cl$ 16	315
Preparación de $Ti[\eta^5-C_5H_3(SiMe_3)(SiMe_2OSiPh_2O-\kappa O)]Cl_2$ 17	315
Preparación de $Ti[\eta^5-C_5Me_4(SiMe_2OR_7Si_7O_{11}-\kappa^2O_2)]Cl$ 19	316
Identificación espectroscópica de $Ti[\eta^5-C_5Me_4(SiMe_2Cl)](^iBu_7Si_7O_{12}-\kappa^3O_3)$ 20	317
Preparación de $Ti[\eta^5-C_5H_3(SiMe_3)(SiMe_2O^iBu_7Si_7O_{11}-\kappa^2O_2)]Cl$ 21 y $Ti[\eta^5-C_5H_3(SiMe_3)(SiMe_2Cl)](^iBu_7Si_7O_{12}-\kappa^3O_3)$ 22	317
Preparación de $Ti[\eta^5-C_5H_4(SiMe_2Cl)](^iBu_7Si_7O_{12}-\kappa^3O_3)$ 23	318
Preparación de $Ti[\eta^5-C_5H_4(SiMe_2O^iBu_7Si_7O_{11}-\kappa^2O_2)]Cl$ 24	319
Preparación de $Ti[\eta^5-C_5Me_4(SiMe_2OPh_7Si_7O_{11}-\kappa^2O_2)]Cl$ 25	319
Identificación espectroscópica de $Ti[\eta^5-C_5Me_4(SiMe_2Cl)](Ph_7Si_7O_{12}-\kappa^3O_3)$ 26	320
Preparación de $Ti[\eta^5-C_5Me_4(SiMe_2OPh_7Si_7O_{11}-\kappa^2O_2)]Cl$ 27	320

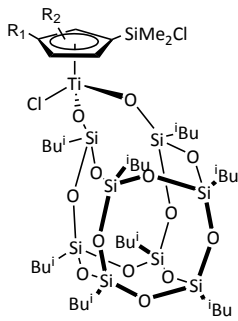
Preparación de $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_2\text{Cl})](\text{Ph}_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{-}\kappa^3\text{O}_3)$ 29	321
Preparación de $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_2\text{OPh}_7\text{Si}_7\text{O}_{11}\text{-}\kappa^2\text{O}_2)]\text{Cl}$ 30	322
Preparación de $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{O}^i\text{Bu}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{-}\kappa\text{O})]\text{Cl}_2$ 31	323
Preparación de $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{Cl})](^i\text{Bu}_8\text{Si}_8\text{O}_{13}\text{-}\kappa^2\text{O}_2)$ 32	323
Preparación de $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{O}^i\text{Bu}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{-}\kappa\text{O})]\text{Cl}_2$ 33	324
Preparación de $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Cl})](^i\text{Bu}_8\text{Si}_8\text{O}_{13}\text{-}\kappa^2\text{O}_2)$ 34	324
Preparación de $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_2\text{Cl})](^i\text{Bu}_8\text{Si}_8\text{O}_{13}\text{-}\kappa^2\text{O}_2)$ 35	325
Preparación de $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_2\text{O}^i\text{Bu}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{-}\kappa\text{O})]\text{Cl}_2$ 36	325
Preparación de $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{O}^i\text{Bu}_7\text{Si}_8\text{O}_{12})]\text{Cl}_3$ 39	326
Preparación de $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Cl})](\text{O}^i\text{Bu}_7\text{Si}_8\text{O}_{12})\text{Cl}_2$ 40	326
$\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{O}^i\text{Bu}_7\text{Si}_8\text{O}_{12})](\text{O}^i\text{Bu}_7\text{Si}_8\text{O}_{12})\text{Cl}_2$ 41	327
Preparación de $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{O}^i\text{Bu}_7\text{Si}_8\text{O}_{12})]\text{Cl}_3$ 42	327
Preparación de $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{OPh}_7\text{Si}_8\text{O}_{12})]\text{Cl}_3$ 43	328
Preparación de la mezcla de la mezcla de compuestos 43 y	
$\text{Ti}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})](\text{OPh}_7\text{Si}_8\text{O}_{12})\text{Cl}_2$ 44	328
Preparación de la mezcla de compuestos	
$\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Cl})](\text{OPh}_7\text{Si}_8\text{O}_{12})\text{Cl}_2$ 45 y	
$\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{OPh}_7\text{Si}_8\text{O}_{12})]\text{Cl}_3$ 46	329
Preparación de $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{OPh}_7\text{Si}_8\text{O}_{12})]\text{Cl}_3$ 46	329
VII.3.2. Pruebas catalíticas.....	330
VII.4. Bibliografía.....	333

ÍNDICE DE COMPUESTOS:

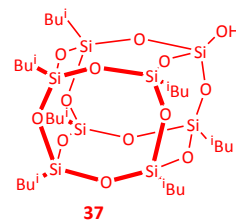




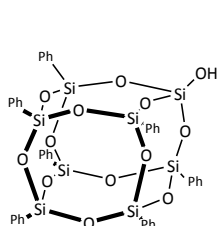
$R_1 = R_2 = \text{Me}$, **31**
 $R_1 = \text{SiMe}_3$, $R_2 = \text{H}$, **33**
 $R_1 = R_2 = \text{H}$, **36**



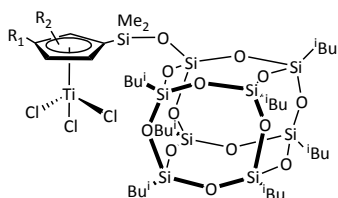
$R_1 = R_2 = \text{Me}$, **32**
 $R_1 = \text{SiMe}_3$, $R_2 = \text{H}$, **34**
 $R_1 = R_2 = \text{H}$, **35**



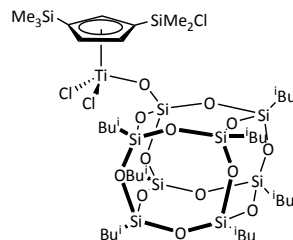
37



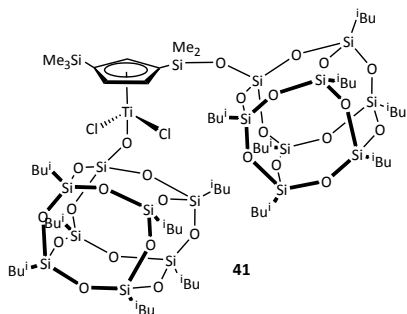
38



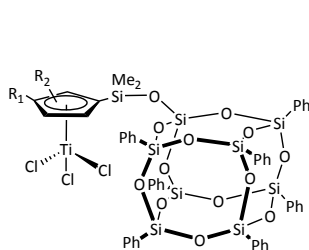
$R_1 = R_2 = \text{Me}$, **39**
 $R_1 = \text{SiMe}_3$, $R_2 = \text{H}$, **42**



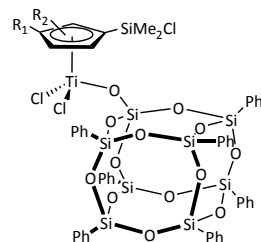
40



41



$R_1 = R_2 = \text{Me}$, **43**
 $R_1 = \text{SiMe}_3$, $R_2 = \text{H}$, **46**



$R_1 = R_2 = \text{Me}$, **44**
 $R_1 = \text{SiMe}_3$, $R_2 = \text{H}$, **45**

Compuestos descritos anteriormente en la bibliografía / Compuestos preparados en esta memoria

A mis abuelas.... El recuerdo es eternidad

Capítulo I. Presentación de la memoria.

- I.1.** Introducción general.
- I.2.** Objetivos.
- I.3.** Descripción de la memoria.
- I.4.** Bibliografía.

♣ I.1. Introducción General.

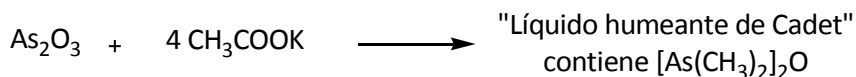
El término *Química*, que proviene de la palabra egipcia *kēme* (quem), y que significa "tierra", se puede definir como la ciencia que estudia la composición, estructura y propiedades de la materia (*Linus Pauling (1901-1994)*). Se ha hecho química desde la primera existencia del hombre, como por ejemplo con el manejo del fuego, o la formación del vidrio. Los primeros químicos, que fueron llamados alquimistas, tenían el sueño de convertir metales baratos en el metal precioso, oro. La acumulación de conocimientos en el intento de "crear" oro, sentó las bases de la química actual y fue desde entonces, cuando el hombre empezó a buscar compuestos que mejoraran nuestra calidad de vida.

La química se puede dividir en cuatro ramas fundamentales: química analítica, química orgánica, química física y química inorgánica. La creación de la química organometálica surge como consecuencia de la necesidad de

establecer un puente entre la química orgánica y la química inorgánica, puesto que muchos compuestos y procesos no se podían englobar de forma pura en ninguna de estas disciplinas.¹ Se define compuesto organometálico como el compuesto en el que existe un enlace, de naturaleza iónica, covalente o cualquier otra, entre un metal y el carbono.²

Introduciéndonos un poco en la historia de la química organometálica, se pueden mencionar algunos datos destacados. El primer compuesto organometálico que se preparó data del año 1760 y fue sintetizado en una farmacia militar en París, como un subproducto de la síntesis de la tinta invisible basada en disoluciones de sales de cobalto. Estos minerales de cobalto, contienen óxido de arsénico, los cuales reaccionan en el proceso de formación de la tinta invisible, formando así el primer complejo organometálico³ (Figura I.1).

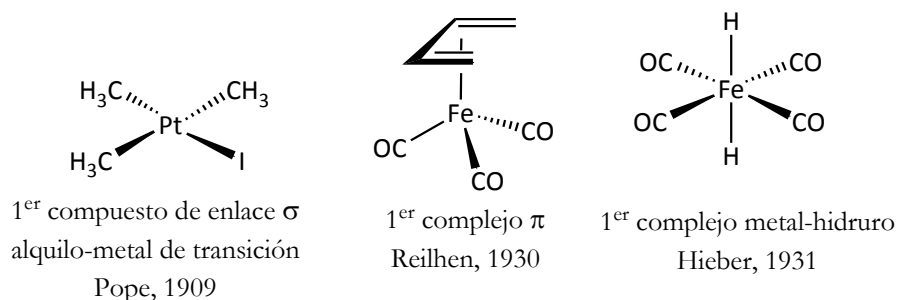
Figura I.1: *Reacción de formación del primer compuesto organometálico.*



Posteriormente, no se tiene constancia de otro compuesto organometálico hasta el año 1827, con la sal de Zeise, el primer complejo que tiene ligandos olefina. Se hace necesario mencionar a Eduard Frankland, que a mediados del siglo XIX (1849) sintetizó el dietilzinc, y fue el primer químico que maneja sustancias inestables al aire usando para ello una atmósfera de hidrógeno. Después, a inicios del siglo XX se sintetizó el primer derivado alquilo de un metal de transición, el yoduro de trimetilplatino, en el año 1909 por Pope y Peachey.³ Más tarde, se preparó por Reilhen, en 1930, el primer complejo de tipo π que fue $\text{Fe}(\eta^4\text{-butadieno})(\text{CO})_3$, y a partir de 1931 Hieber

realizó estudios sobre complejos carbonilo metálicos, sintetizando el primero en el año 1931, $\text{Fe}(\text{H})_2(\text{CO})_4$ (Figura I.2).

Figura I.2: Algunos de los primeros compuestos organometálicos en la historia.



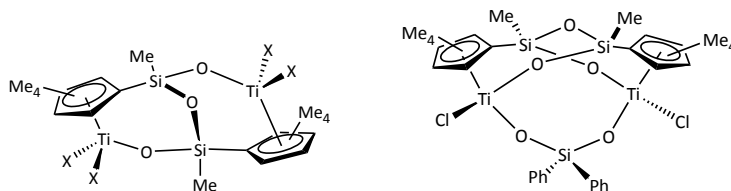
Aparte de la síntesis de estos compuestos no se produjeron muchos avances en la química organometálica hasta los años cincuenta del siglo pasado, cuando se produce un hito muy importante en la química organometálica: el descubrimiento del ferroceno. Keally, Pauson y Miller publicaron en la revista Nature, una estructura del ferroceno, aunque resultaba errónea ya que en esta estructura el hierro se unía con enlaces de tipo σ al ciclopentadienilo. Al mismo tiempo se publicaba la regla de los 18 electrones que en esta estructura, el hierro no cumplía, por lo que algunos meses más tarde Wilkinson y Fischer publicaron de forma independiente la estructura correcta del dicitoclopentadienilo de hierro,⁴ lo que comúnmente se conoce como ferroceno. Este descubrimiento les llevó a ganar el Premio Nobel de Química en 1973 por sus aportaciones en el estudio de complejos metalloceno.

Otro hito importante para la química organometálica fue el descubrimiento de la polimerización de olefinas en 1953, hallazgo que impulsó el estudio de compuestos de titanio, puesto que Ziegler y Natta⁵ obtuvieron polietileno utilizando TiCl_4 (precatizador) en combinación con AlEt_3 o AlEt_2Cl

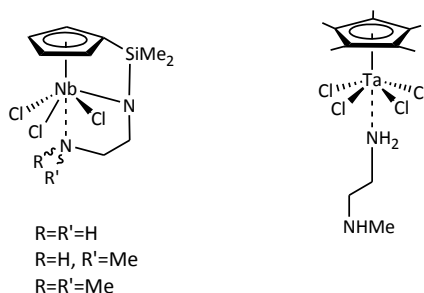
(cocatalizador). Debido a este hallazgo y las implicaciones que conlleva, fueron galardonados con el Premio Nobel de Química en el año 1963.

Estos descubrimientos llevaron a impulsar fuertemente el desarrollo de la química organometálica. En los últimos años, han aparecido numerosas aportaciones respaldando el interés que se sigue manteniendo actualmente por el desarrollo de la química organometálica y destacando los retos más importantes que se plantean para el futuro. En este sentido, conviene mencionar la mesa redonda organizada por la editorial de la revista *Organometallics*, donde diferentes expertos en esta área analizan estos aspectos.⁶

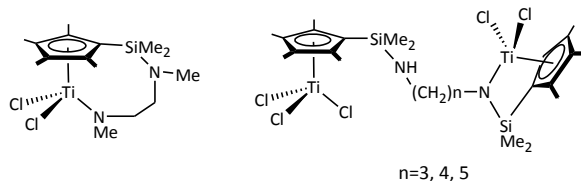
Nuestro grupo de investigación, viene desarrollando desde hace varios años, trabajos de investigación sobre el estudio de complejos organometálicos de metales de los primeros grupos de transición. La reactividad de dichos complejos se ha ensayado frente a varios agentes químicos, destacando las reacciones que conducen a complejos oxo de estos metales. Se han descrito, por ejemplo complejos con el ligando " $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl}$ ", como son el compuesto de partida utilizado en esta investigación $\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3$,⁷ y los derivados de las reacciones de hidrólisis del mismo como por ejemplo los derivados $\{\text{Ti}[\mu\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{O-}\kappa\text{O})]\text{Cl}_2\}_2$ y $\{\text{Ti}[\mu\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{O-}\kappa\text{O})]\text{Cl}\}_2(\mu\text{-O})$.⁸ En la búsqueda de preparar complejos que tuviesen aplicaciones catalíticas, se sintetizaron complejos dinucleares μ -disiloxo de titanio como $\text{Ti}(\mu\text{-}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO})_2(\text{X})_2(\mu\text{-O})\})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Me}, \text{Bz}$),⁹ $\text{Ti}(\mu\text{-O}_2\text{SiPh}_2)\{\mu\text{-}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO})_2\text{Cl}_2(\mu\text{-O})\}\}$ ¹⁰ y que se muestran en la figura I.3. Estos complejos se emplearon en la polimerización de olefinas, en concreto en la polimerización de etileno, metilmetacrilato y ϵ -caprolactona.¹¹

Figura I.3: Complejos dinucleares siloxo de titanio.

Se han sintetizado también derivados monociclopentadienilo de metales del grupo 5,¹² en concreto de niobio y tántalo y se ha ensayado su reactividad frente a aminas en reacciones de aminólisis generando complejos como son $\text{Nb}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NH}_2\}\text{Cl}_3$,¹³ $\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\text{Cl}_4\{\kappa\text{-NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NHMe}\}\text{Cl}_4$ ¹⁴ (Figura I.4.)

Figura I.4: Complejos de niobio y tántalo con ligando N-dadores.

Se han descrito de igual modo complejos análogos de titanio como por ejemplo $\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{-}\kappa\text{-NMe}\}\text{Cl}_2$ ¹⁵ o $\text{TiCl}_2\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-N}(\text{CH}_2)_n\text{NH-}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\}\text{Cl}_2\text{TiCl}_3$ ¹⁶ (Figura I.5) que se han usado en la polimerización de ϵ -caprolactona¹⁷ dando lugar a buenos resultados catalíticos.

Figura I.5: Complejos amido de titanio con ligandos N-dadores.

- **Catálisis y catalizadores:**

Cuando buscamos el término catálisis en el diccionario de la Real Academia Española de la lengua, nos proporciona la siguiente definición: *“Transformación química motivada por sustancias que no se alteran en el curso de la reacción”*. Esta definición es simple y concisa pero entraré en más detalles. La catálisis estudia los procesos que se llevan a cabo con una aceleración de la velocidad de reacción y la sustancia que motiva esta aceleración de la velocidad se denomina catalizador. Me gustaría señalar al primer químico que mencionó este término, puesto que todos los comienzos se merecen una significación. Fue el químico sueco Jöns Jacob Berzelius, quien comenzó su carrera como médico, pero desarrolló numerosas investigaciones en química y física que fueron más importantes de las que realizó como médico. Es conocido en Suecia como el padre de la química sueca. Realizó investigaciones en catálisis, y de hecho, como he mencionado anteriormente, fue el primero que introdujo el concepto de catálisis, llegando a expresar: *“Existe un poder para producir actividad química que pertenece por igual a la naturaleza orgánica e inorgánica...”*, que *“yo lo llamaré poder catalítico de las sustancias mientras que la descomposición producida por este poder se denominará catálisis”*.¹⁸

A una sustancia se la denomina catalizador cuando orienta el camino de una reacción por el que transcurre con una menor energía de activación, y además se recupera inalterado al final del proceso.

Existen varias clasificaciones de tipo de catálisis. En este apartado las clasificaré por el medio en el que éstas ocurren:

1. Catálisis homogénea:

Es la reacción catalítica en la que la especie activa y el sustrato están en la misma fase, generalmente líquida. Este tipo de catálisis presenta numerosas ventajas, y una de las más importantes es la posibilidad de entender mejor el proceso catalítico, por el hecho de poder encontrar información sobre el centro activo. Así se puede entender cómo ocurre una reacción catalítica y se podrá diseñar más diligentemente el proceso catalítico. Además los catalizadores que producen este tipo de catálisis son generalmente muy selectivos y activos. Se puede operar en condiciones suaves y son utilizados para inducir quiralidad en los productos finales de la catálisis. Los catalizadores se sintetizan cuidadosamente para que ofrezcan estas ventajas, lo que conlleva un aumento de costes en cuanto a su producción. Por otro lado, presentan dificultades para separarlos del medio catalítico.

2. Catálisis heterogénea:

En este tipo de catálisis la especie activa y el sustrato están en distinta fase. Presenta muchas ventajas en cuestión de viabilidad industrial. El fenómeno catalítico está relacionado con el sólido que se ha elegido como soporte. Tiene la ventaja de poseer una gran facilidad en cuestión de separación y recuperación de productos, lo que conlleva una disminución de costes, por lo que es el tipo de catálisis más usada en la industria. Tiene la

principal desventaja de que no se conoce la manera en la que actúa el centro activo durante el proceso catalítico, por lo que se hace algo complicado el diseño de los catalizadores que actúan en este tipo de reacciones.

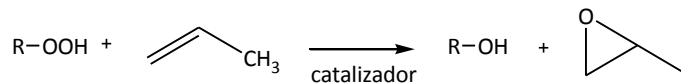
Según estas premisas, surge la necesidad de construir catalizadores híbridos entre un catalizador homogéneo y uno heterogéneo. Así se podrán aprovechar las ventajas que poseen ambos tipos de catálisis y rebajar las desventajas que éstas tienen. Conseguir catalizadores de este modo, supondría un gran auge en la economía a nivel mundial. De esta forma, uno de los desafíos más importantes en la química, es la fijación de catalizadores homogéneos, con una estructura única y conocida, sobre un soporte inorgánico, es lo que se conoce como heterogeneización. Tiene como objeto combinar ambos tipos de catálisis.¹⁹ Catalizadores heterogéneos basados en complejos de metales del grupo 4 son usados en un gran número de reacciones catalíticas como por ejemplo, polimerización de olefinas,²⁰ degradación de olefinas,²¹ y oxidación de olefinas.²² Estos catalizadores heterogeneizados, presentan una gran complejidad, lo que hace muy difícil su síntesis y estudio, por lo que surge la necesidad de crear modelos a escala molecular de estos sistemas catalizador-soporte.

Las reacciones de oxidación tienen un importante papel en la química orgánica. Hay una gran demanda por crear procesos selectivos y que ocurran en condiciones suaves de oxidación, puesto que, clásicamente, las condiciones de oxidación suelen ser demasiado drásticas.²³

Uno de los procesos de este tipo más estudiados es la oxidación de olefinas, que consiste en oxidar un doble enlace, transformándolo en un epóxido.²⁴ Esta reacción se denomina epoxidación (Figura I.6). Los epóxidos, en concreto los de etileno y propileno son intermedios muy importantes en la

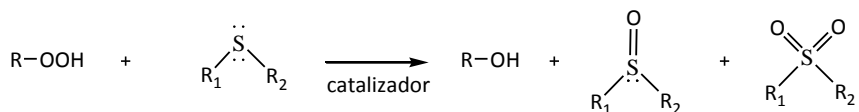
industria química. Existen varios metales que son capaces de promover catalíticamente esta oxidación, en concreto los metales que tienen bajo potencial de oxidación, gran acidez de Lewis y que están en elevado estado de oxidación. Entre estos metales podríamos establecer el siguiente orden de reactividad: Mo(VI) > W(VI) > V(V) > Ti(IV).

Figura I.6: *Proceso de epoxidación de una olefina*



Otro proceso catalítico de oxidación muy ampliamente estudiado es el denominado sulfoxidación. Se trata de un proceso catalítico que consiste en la oxidación de una molécula que contiene azufre, estando presente en el medio de reacción compuestos peróxidos y por supuesto, el catalizador (Figura I.7).

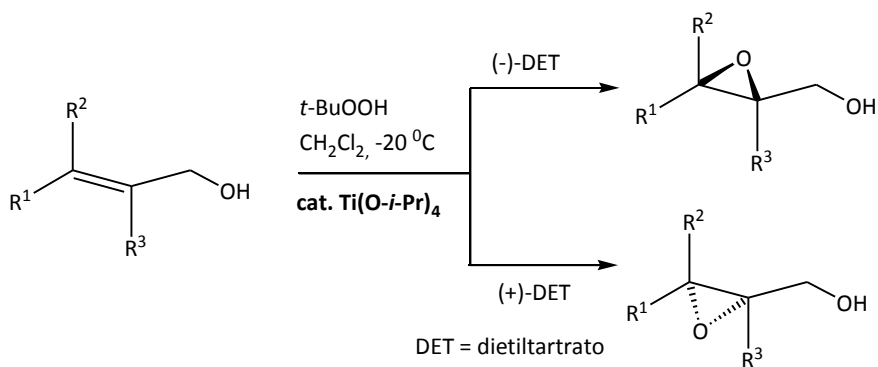
Figura I.7: *Proceso de sulfoxidación*



Este tipo de proceso es muy interesante, puesto que permite la síntesis de sulfóxidos, sulfonas y participa en reacción de desulfurización²⁵ de fuel-oil. Debido a la normativa medioambiental actual, el contenido de azufre en los fuel-oil no debe superar unos mínimos establecidos, por ello la importancia de diseñar catalizadores que ayuden a la ejecución más fácilmente de este proceso.

Para ambos procesos de oxidación (olefinas y sulfuros) se pueden utilizar catalizadores de metales del grupo 4, así por ejemplo, uno de los compuestos más conocidos y con gran importancia sintética, sería el catalizador de titanio de la epoxidación de Sharpless de alcoholes alílicos (Sharpless, 1987). La particularidad de este proceso es la enantioselectividad del mismo²⁶ (Figura I.8).

Figura I.8: Epoxidación de Sharpless de alcoholes alílicos.

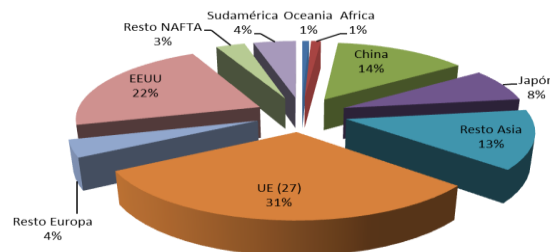


Este proceso ha sido ampliamente estudiado y en base a él, se hicieron numerosos estudios cinéticos.²⁷⁻²⁹

- **La química y el medioambiente:**

El papel de la química en el avance de la sociedad moderna ha tenido una participación clave por el desarrollo de compuestos y materiales diseñados para este fin. Podemos mencionar por ejemplo, fármacos que curan enfermedades, vacunas, productos alimenticios, combustibles o productos como plásticos o adhesivos entre muchos, que sin duda han ayudado a mejorar la calidad de vida de la sociedad contemporánea. Actualmente existe a nivel mundial, una gran demanda de productos químicos (Figura I.9). Esta mejora de la calidad de vida ha ido acompañada de la generación de residuos, por parte de la industria en general y de la química en particular, que destruyen el medioambiente. Es por ello que es necesaria la búsqueda de alternativas que disminuyan estos residuos o que generen residuos amigables con el medioambiente, así el progreso no irá acompañado de suciedad.³⁰

Figura I.9: Distribución de las ventas de la industria química en el mundo (2007).



Fuente: FEIQUE. Federación Empresarial de la Industria Química en España

De esta necesidad, a mediados de los años 90, surge una nueva orientación en los procesos químicos que coloquialmente se denomina química verde o química sostenible y que tiene como objetivo el *diseño de compuestos y procesos químicos que reduzcan o eliminen la generación de sustancias peligrosas para la salud humana y el medio ambiente.*

Los retos de estos estudios, se centran en cuatro aspectos: recursos, residuos, reactivos y las reacciones. Estos retos se resumen en “Los doce principios de la química verde” que son los siguientes:

- Es mejor prevenir la generación de residuos que su tratamiento una vez producidos.
- Se han de diseñar métodos sintéticos para maximizar la incorporación en el producto final, de todos los materiales utilizados en el proceso.
- Hasta donde sea posible, se han de diseñar metodologías sintéticas que utilicen y/o generen sustancias inocuas o muy poco tóxicas para la salud humana y para el medioambiente.
- Se han de diseñar compuestos químicos de manera que no sean tóxicos, conservando su eficacia al realizar la función demandada.
- Mientras sea posible se ha de evitar la utilización de sustancias auxiliares, como disolventes, agentes para la purificación de fases, etc...y si no se puede se ha de procurar que sean inocuas.
- Se ha de minimizar la demanda de energía en el proceso químico.
- Mientras sea posible, se ha de procurar utilizar recursos primarios renovables.
- Mientras se pueda, se ha de evitar la formación de productos o procesos derivados (compuestos con grupos protegidos o bloqueados, modificaciones temporales de procesos físicos o químicos).
- Mejor usar catalizadores (cuanto más selectivos mejor) que reactivos estequiométricos.

- Los compuestos químicos se han de diseñar de tal manera que al acabar su vida útil, no persistan en el medio ambiente y se degraden a compuestos inocuos.
- Control en tiempo real de procesos químicos por medio del desarrollo de metodologías analíticas adecuadas.
- Las sustancias que participen en una reacción, así como su estado, han de escogerse de manera tal que ayuden a minimizar el riesgo potencial de accidentes químicos.

Conocidos estos doce principios, se sigue la tendencia de cumplirlos y así conseguir minimizar o incluso eliminar los residuos generados por las reacciones químicas. Dado que la sociedad cada vez demanda más productos químicos y las investigaciones en química cada vez están más avanzadas, se trata de intentar que, mediante estas investigaciones se consiga que la química no sea dañina o menos perjudicial tanto para la flora, fauna y para la vida humana.

“Salvaguardar el medio ambiente. . . es un principio rector de todo nuestro trabajo en el apoyo del desarrollo sostenible; es un componente esencial en la erradicación de la pobreza y uno de los cimientos de la paz.” Kofi Annan (premio Nobel de la Paz, 2001).

♣ I.2. Objetivos.

Teniendo en cuenta los comentarios de los párrafos anteriores a la hora de plantear la realización del trabajo recogido en esta memoria, nos propusimos dos objetivos fundamentales.

A. La síntesis y la caracterización de complejos monociclopentadienilo de titanio, con un sustituyente clorotrimetilsililo en el anillo ciclopentadienilo y su reacción con precursores de ligando siloxano y polihedralsilsesquioxano con el objeto de sintetizar complejos que puedan servir como modelos moleculares de catalizadores soportados sobre una de las superficies más ampliamente usadas en catálisis heterogénea, la sílice.

B. Una vez sintetizados estos complejos, se planteó el estudio de su actividad catalítica en procesos de oxidación de olefinas y sulfuros orgánicos:

1. Epoxidación de olefinas: utilizando como sustratos *cis*-cicloocteno, R-limoneno y 1-octeno.
2. Sulfoxidación de fenilmetilsulfuro.

Para que estos dos procesos se lleven a cabo se necesita una fuente de oxígeno. Para tal fin, se necesita la presencia en el medio de reacción de un compuesto con características oxidantes como *terc*-butilhidroperoxo (TBHP) y peróxido de hidrógeno (H₂O₂). El peróxido de hidrógeno da lugar a un proceso respetuoso con el medio ambiente, ya que genera como subproducto agua, por lo que pretendemos realizar aportaciones que impliquen procesos benignos con el medioambiente.

Estos objetivos son generales y en los capítulos siguientes se establecerán de forma más definida los objetivos más concretos relacionados con el trabajo desarrollado en cada uno de estos capítulos.

♣ I.3. Descripción de la memoria.

La presente memoria se distribuye en siete capítulos. En cada uno de ellos se presentan los antecedentes bibliográficos, que ayudan a situar el tema a tratar, seguido del estudio preparativo y estructural de los compuestos sintetizados. Se han omitido las conclusiones al final de cada capítulo por considerar que quedan lo suficientemente claras en el estudio preparativo de cada capítulo. Al final de cada capítulo se encuentra la caracterización estructural, así como las referencias bibliográficas que han sido mencionadas a lo largo de cada capítulo.

El **Capítulo I** presenta una introducción general de los temas a tratar en el presente trabajo y las motivaciones que nos han conducido a desarrollar el tema de investigación. También se recoge la descripción de la memoria.

En el **Capítulo II** se describe la síntesis de óxidos derivados del complejo organometálico $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{Cl})]\text{Cl}_3$ y su caracterización estructural,

En el **Capítulo III** se estudia la reactividad de los complejos organometálicos de titanio $Ti[\eta^5-C_5Me_4(SiMe_2Cl)]Cl_3$ y $Ti[\eta^5-C_5H_3(SiMe_3)(SiMe_2Cl)]Cl_3$ frente a reactivos del tipo silanol.

El **Capítulo IV** presenta la síntesis de titanasilsesquioxanos, estudiando la selectividad de las reacciones en función de las diferentes condiciones de reacción y la variedad estructural que presentan los complejos.

En el **Capítulo V** se estudia la actividad que presentan algunos de los complejos sintetizados en el capítulo IV frente a reacciones catalíticas de epoxidación de olefinas y sulfoxidación.

En el **Capítulo VI** se presenta la descripción detallada de la preparación de todos los complejos y experiencias catalíticas.

El **Capítulo VII** se trata de un resumen en inglés de los aspectos más importantes tratados en el trabajo y las conclusiones que se pueden extraer del mismo.

A lo largo de cada capítulo las cifras decimales se han tratado siguiendo el criterio americano de utilizar puntos en lugar de comas. Se decide adoptar este criterio al observar que cuando se enumeran varias cifras decimales separadas por comas, podría conducir a error.

El trabajo de investigación realizado ha sido parcialmente publicado y ha dado lugar hasta el momento, a las siguientes aportaciones científicas:

"Synthesis and structural characterization of novel tetranuclear organotitanoxane derivatives." María Ventura, C. Ramírez de Arellano, Marta E. G. Mosquera, Gerardo Jiménez and Tomás Cuenca, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5728. Se corresponde con el Capítulo II.

"Cyclopentadienyl-Silsesquioxane Titanium Complexes: Highly Active Catalysts for Epoxidation of Alkenes with Aqueous Hydrogen Peroxide." María Ventura, Marta E. G. Mosquera, Tomás Cuenca, Beatriz Royo and Gerardo Jiménez, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6345. Se corresponde con parte del capítulo IV y del Capítulo V.

"Catalizadores tipo silsesquioxano de titanio para la oxidación de grupos sulfuro a sulfóxido o sulfona." Patente **2012**, Aceptada a trámite, número de registro: P201230085. Se corresponde con la parte de sulfoxidación del Capítulo V.

"New titanium catalyst for oxidation reactions with hydrogen peroxide. A molecular models of silica surface." ISOPSC School **2012**, Salerno, Italia. Presentación oral.

"Nuevos catalizadores de titanio para reacciones de oxidación con peróxido de hidrógeno." Reunión XXX GEQO **2012**, Castellón de la Plana, Valencia, España. Poster.

"Síntesis de derivados silsesquioxano de titanio usados en reacciones de epoxidación de olefinas." 3^{as} Jornadas de Jóvenes Investigadores de la UAH **2011**, Alcalá de Henares, España. Presentación oral. ISBN: 978-84-8138-925-8.

"Síntesis de nuevos catalizadores de titanio altamente activos en epoxidación de olefinas y respetuosos con el medioambiente." Reunión XXVIII GEQO **2010**, Huelva, España. Poster.

"Síntesis de titanoxanos y titanasilsesquioxanos. Modelos moleculares de catalizadores." Reunión bienal XXXII de la RSEQ **2009**, Oviedo, España. Poster.

"Organotitanoxanes with unique structure among transition element organometallic-oxide derivatives." XXIII ICOMX **2008**, Rennes, Francia. Poster.

♣ I.4. Bibliografía.

1. D. Astruc, *Química organometálica*. Ed. Reverté, **2003**.
2. R. H. Crabtree, *Química organometálica de los elementos de transición*. Ed. Universitat Jaume I., **1997**.
3. C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics*. Ed. VCH, **1989**.
4. G. Wilkinson, M. Roseblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125.
5. K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1955**, *67*, 426.
6. J. A. Gladysz, Z. T. Ball, G. Bertrand, S. A. Blum, V. M. Dong, R. Dorta, F. E. Hahn, M. G. Humphrey, W. D. Jones, J. Klosin, I. Manners, T. J. Marks, J. M. Mayer, B. Rieger, J. C. Ritter, A. P. Sattelberger, J. M. Schomaker, V. W.-W. Yam, *Organometallics* **2012**, *31*, 1.
7. O. Buitrago, G. Jiménez, T. Cuenca, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 70.
8. O. Buitrago Martín. *Tesis Doctoral*. Universidad de Alcalá, **2008**.

9. L. Postigo, J. Sánchez-Nieves, P. Royo, M. E. G. Mosquera, *Dalton Trans.* **2009**, *19*, 3756.
10. L. Postigo *Tesis Doctoral*. Universidad de Alcalá, **2009**.
11. L. Postigo, A. B. Vázquez, J. Sánchez-Nieves, P. Royo, E. Herdtweck, *Organometallics* **2008**, *27*, 5588.
12. M. Maestre. *Tesis Doctoral*. Universidad de Alcalá, **2009**.
13. M. C. Maestre, V. Taberner, M. E. G. Mosquera, G. Jiménez, T. Cuenca, *Organometallics* **2005**, *24*, 5853.
14. M. C. Maestre, C. Paniagua, E. Herdtweck, M. E. G. Mosquera, G. Jiménez, T. Cuenca, *Organometallics* **2007**, *26* 4243.
15. C. Paniagua, M. E. G. Mosquera, H. Jacobsen, G. Jiménez, T. Cuenca, *Organometallics* **2009**, *28*, 6975.
16. C. Paniagua, M. E. G. Mosquera, T. Cuenca, G. Jiménez, *Organometallics* **2011**, *30*, 2993.
17. C. Paniagua. *Tesis Doctoral*. Universidad de Alcalá, **2011**.
18. I. N. Levine, *Fisicoquímica*, 5^ª Ed. **2004**.
19. H. G. Alt, P. S. Chertl, A. Köppl, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *568*, 263.
20. C. Coperet, J.-M. Basset, M. Chabanas, R. P. Saint-Arooman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 156.
21. R. Duchateau, U. Cremer, R. J. Harmsen, S. I. Mohamud, H. C. L. Abbenhuis, R. A. v. Santen, A. Meetsma, S. K.-H. Thiele, M. F. H. v. Tol, M. Kranenburg, *Organometallics* **1999**, *18*, 5447.
22. G. I. Golodets, *Heterogeneous Catalytic Reactions Involving Molecular Oxygen*, Elsevier: New York. **1983**.
23. J. E. Bäckvall, *Modern Oxidation Methods*. Ed. Wiley-VCH, **2004**.
24. J.-P. Candy, C. Copéret, J.-M. Basset, *Top. Organomet. Chem.* **2005**, *16*, 151.
25. V. Hulea, F. Fajula, J. Bousquet, *J. Catal.* **2001**, *198* 179.

26. T. Katsuki, K.B.Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5974.
27. M. Bailey, I. E. Markó, W. D. Ollis, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2687.
28. M. G. Finn, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* 113.
29. S. S. Woodard, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*
106.
30. X. Domènech, *Química verde*. Ed. Rubes **2005**.

Capítulo II: Síntesis y caracterización de nuevos óxidos organometálicos de titanio.

II.1. Introducción.

II.2. Fundamentos de estudio y Objetivos.

II.3. Estudio preparativo.

II.4. Caracterización estructural.

II.5. Bibliografía.

♣ II.1 Introducción.

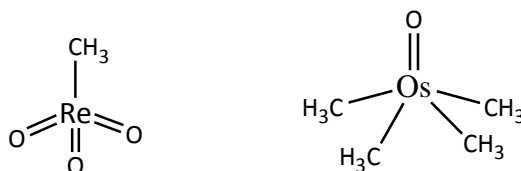
Desde que se sintetizaron los primeros óxidos organometálicos (especies formadas a partir de óxidos metálicos sencillos por la sustitución en la esfera de coordinación del metal de alguno de los átomos de oxígeno por fragmentos orgánicos), en torno a 1960, este tipo de compuestos ha sido continuo foco de atención como consecuencia de su singular comportamiento químico,¹ sus propiedades catalíticas²⁻⁶ y como modelos de óxidos metálicos a nivel molecular.^{7,8} Además, la química de este tipo de compuestos resulta también muy interesante por la gran diversidad y complejidad estructural que muestran.

En la actualidad, el campo de estudio de los óxidos organometálicos sigue recibiendo una merecida atención, no sólo a nivel académico sino

también en el ámbito de la investigación industrial, debido a que estos compuestos constituyen modelos moleculares muy realistas para simular lo que sucede en la superficie de los óxidos inorgánicos. Por consiguiente, su estudio puede ayudar a la comprensión de las interacciones óxido-sustrato orgánico y soporte-catalizador, que operan en numerosos catalizadores heterogéneos soportados sobre óxidos utilizados en la industria.⁹⁻¹¹

Por otra parte, en numerosas ocasiones los óxidos organometálicos desempeñan por sí mismos un papel crucial en procesos catalíticos relevantes. Dos ejemplos que han servido de estímulo en la revitalización de este campo de investigación son el metilaluminoxano (MAO),¹² como cocatalizador en diversos procesos de polimerización,^{13,14} y los derivados monoalquiltrioxorenio(VII), por sus valiosas propiedades catalíticas en proceso de transferencia de oxígeno^{15,16} y como precursores de nuevos materiales.¹⁷ En concreto, el metiltrioxorenio(VII) (MTO) (Figura II.1) es un catalizador efectivo en la metátesis y epoxidación de olefinas, oxidación aromática y cicloadición Diels-Alder.¹⁸ Lo que le da a este complejo propiedades catalíticas relevantes es su accesibilidad estérica, ya que tiene un número de coordinación bajo, y su gran acidez de Lewis. Otro ejemplo de óxidos organometálicos con importancia en el campo de la catálisis y biomedicina son los óxidos de osmio.¹⁹⁻²² La figura II.1, recoge la disposición estructural del tetrametiloxosmio.

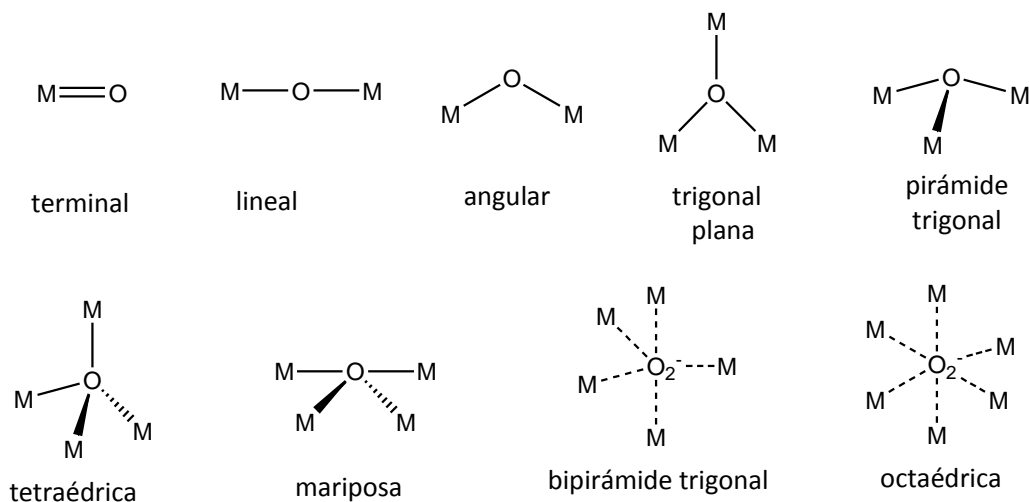
Figura II.1. Estructuras de metiltrioxorenio y tetrametiloxosmio.



Como ya se ha mencionado, otro aspecto destacable de los óxidos organometálicos es su extraordinaria diversidad y complejidad estructural. Los factores cruciales que favorecen la amplia variedad de estructuras mostrada por este tipo de complejos son dos, por un lado los múltiples patrones de conectividad que puede adoptar el átomo de oxígeno en estas especies y también la marcada flexibilidad que muestra la unidad metal-oxígeno-metal.

En los óxidos organometálicos, el átomo de oxígeno puede llegar a presentar, como consecuencia de la gran variedad de modelos de enlace que puede tener; uno, dos, tres y hasta cuatro enlaces covalentes. Además, el ión O^{2-} en compuestos con claro carácter iónico se puede encontrar encapsulado y rodeado de cuatro, cinco o seis metales (Figura II.2).

Figura II.2. Modelos de enlace que puede presentar el oxígeno en entornos metálicos.



En estos compuestos, a diferencia de lo que sucede en muchos óxidos metálicos simples, el ángulo metal-oxígeno-metal tiene tendencia a la linealidad debido a la repulsión estérica que se establece entre los grupos

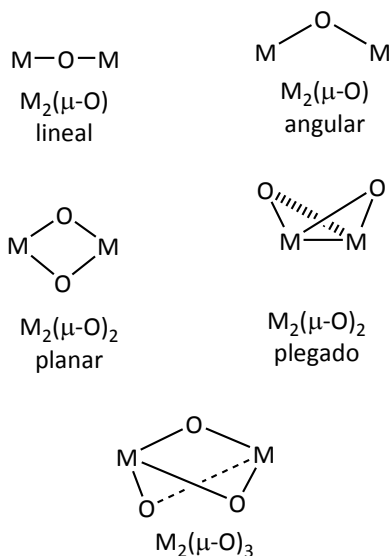
orgánicos presentes en la esfera de coordinación de los metales. Sin embargo, como consecuencia de la flexibilidad que aporta el oxígeno a estos enlaces, en múltiples ocasiones dicho ángulo muestra disposición angular lo que favorece la formación de disposiciones moleculares cíclicas o poliédricas, en las que el átomo metálico ocupa los vértices del polígono o poliedro, respectivamente.

Los múltiples patrones de conectividad que puede adoptar el átomo de oxígeno en estas especies, junto con la marcada flexibilidad de la unidad M-O-M son los factores cruciales que favorecen la amplia diversidad estructural mostrada por este tipo de complejos.

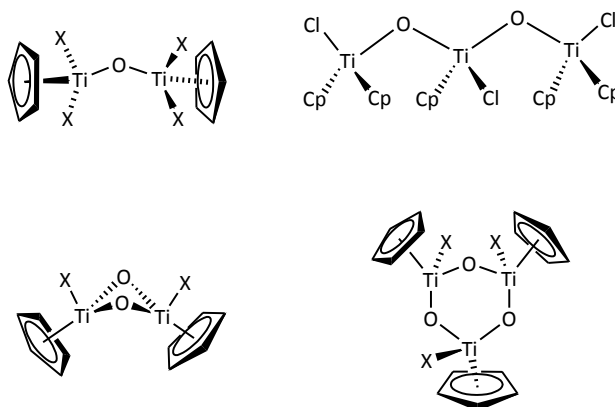
Así, estructuralmente se puede hablar de óxidos organometálicos:

- De cadena abierta
- Con estructura cíclica
- Con estructura poliédrica

El enlace tipo puente μ -O que presenta el oxígeno, da lugar a estructuras de cadena abierta y estructuras cíclicas. Las estructuras de cadena abierta son más comunes entre los compuestos organometálicos de silicio. Existen también estructuras dinucleares, con estructura M-O-M lineal o angular, y estructuras cíclicas como resultado de que la molécula tenga dos o tres puentes μ -O conectando a dos metales²³ (Figura II.3).

Figura II.3. Algunos tipos de disposición puente μ -O.

Sin pretender hacer un tratamiento completo y exhaustivo de todos los tipos de óxidos organometálicos conocidos, a continuación se describen las estructuras más importantes de los óxidos organometálicos de los elementos del grupo 4, y las especies relacionadas. Entre los óxidos organometálicos, los que contienen un núcleo base M_nO_m ($n \leq 3$) son los más numerosos. Se conocen compuestos di- y trinucleares con estructura abierta, $M_2(\mu-O)$ ^{24,25} y $M_3(\mu-O)_2$,^{26,27} y cíclica, $M_2(\mu-O)_2$ ^{28,29} y $M_3(\mu-O)_3$.^{30,31} Ejemplos de óxidos organometálicos de titanio que presentan dichas disposiciones se ilustran en el esquema II.1.

Esquema II.1: Ejemplos de óxidos organometálicos de titanio.

Sin embargo, hasta hace poco tiempo los compuestos tetranucleares invariablemente presentaban estructuras cerradas, tales como cuadrada, $M_4(\mu-O)_4$,³⁰ mariposa $M_4(\mu-O)_5$,³¹ o adamantina, $M_4(\mu-O)_6$.³¹ Por otro lado, óxidos organometálicos de mayor nuclearidad, además de escasos, como norma muestran estructuras tipo jaula o caja, en las que los átomos metálicos ocupan los vértices del poliedro.

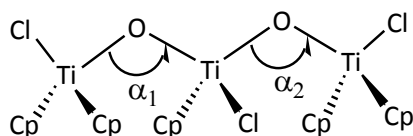
Entre este tipo de compuestos de metales de transición, los óxidos organometálicos de titanio ocupan un lugar predominante debido tanto a que constituyen un grupo muy numeroso de compuestos como a la extensa variedad estructural que exhiben.

A continuación, se tratará de poner ejemplos de algunas de las estructuras conocidas para este metal. Empezando con los óxidos de menor nuclearidad se tienen los óxidos dinucleares lineales, la mayoría derivados de especies con el anillo cilopentadienilo como sustituyente. Se pueden mencionar como ejemplos $[Ti(\eta^5-C_5H_5)]_2(\mu-O)$,³² un ejemplo de óxido-alquilo mixto $[Ti(\eta^5-C_5Me_5)Me]_2(\mu-O)$ ³³ y $[Ti(\eta^5-C_5Me_5Cl_2)]_2(\mu-O)$ ³⁴ un ejemplo de óxido-haluro mixto. Con respecto a la estructura de estos compuestos, son

óxidos lineares con ángulos Ti-O-Ti cercanos a los 180° . Con la misma nuclearidad, $M = 2$, tenemos óxidos cíclicos con la estructura que se ilustra en la figura II.3.

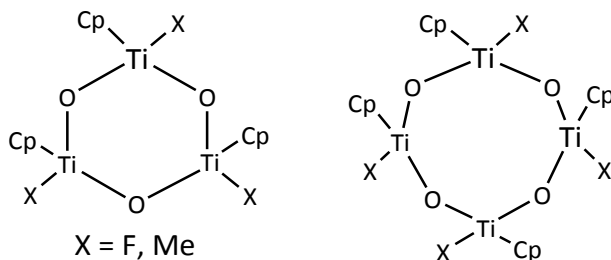
Aumentando la nuclearidad a $M = 3$, se puede mencionar, estructuras de tipo abierta o de tipo cerrada. En cuanto a las estructuras de tipo abierta se tiene como ejemplo el óxido de titanio $\text{Cl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti-O-Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Cl})\text{-O-Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}^{35}$ cuya característica más importante es que presenta dos ángulos Ti-O-Ti diferentes y cercanos a los 180° , uno de 162° (α_1) y otro de 176.1° (α_2) (Figura II.4).

Figura II.4. Disposición estructural de $\text{Cl}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti-O-Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{Cl})\text{-O-Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}$.

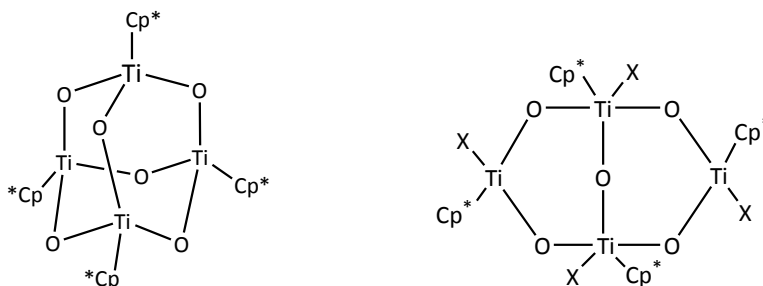


En cuanto a las estructuras de tipo cerrada, el titanio genera estructuras con un núcleo formado por anillos de seis miembros de tres átomos de titanio enlazados por átomos de oxígeno. Así se tiene por ejemplo $[\text{TiC}_5\text{H}_5\text{Me}(\mu\text{-O})]_3$,^{36,37} $[\text{TiC}_5\text{Me}_5(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHMe})(\mu\text{-O})]_3$ ³⁸ y los derivados halogenados, $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Cl}(\mu\text{-O})]_3$ ³⁹ y $[\text{TiC}_5\text{Me}_5\text{X}(\mu\text{-O})]_3$ ($\text{X} = \text{Cl}$,⁴⁰ Br ⁴¹).

Existen muchos ejemplos de óxidos de titanio con $M=4$, ejemplos del tipo $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cl})(\mu\text{-O})]_4$,⁴² $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OAr})(\mu\text{-O})]_4$ ($\text{Ar} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$),⁴³ $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Cl}(\mu\text{-O})]_4$,⁴⁴ $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)\text{Cl}(\mu\text{-O})]_4$,⁴⁵ $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)\text{Br}(\mu\text{-O})]_4$,⁴¹ $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{Br})(\mu\text{-O})]_4 \cdot \text{CHCl}_3$.⁴⁶ Ejemplos de estas dos estructuras ($M = 3$ y $M = 4$) se muestran en la figura II.5.

Figura II.5. Ejemplos de estructuras con núcleo de seis ($M = 3$) y ocho miembros ($M = 4$).

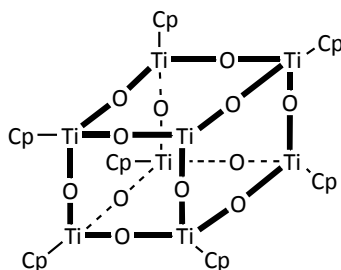
Existe otro tipo de estructura con nuclearidad igual a cuatro, pero que presenta una estructura distinta, en lugar de presentar un anillo central de ocho miembros, consta de anillos de seis miembros fusionados, formando así una estructura multicíclica (Figura II.6). Para este tipo son conocidas por ejemplo la estructura de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{X})_4(\mu\text{-O})_5]$ siendo X = F,⁴⁷ o Me⁴⁸ con una disposición bicíclica y $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_4(\mu\text{-O})_6]$ ⁴⁹ con una disposición tetracíclica.

Figura II.6. Estructuras bicíclicas.

Se conocen también, óxidos de titanio con mayor nuclearidad, entre los que se encuentran la estructura de adamantano $\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_6\text{O}_4\text{-Cl}_4$.⁵⁰ Un compuesto interesante es el compuesto octanuclear $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_8(\mu\text{-$

$O]_{12} \cdot 6MeCN^{51}$ donde el núcleo central está formado por un cubo de ocho miembros.

Figura II.7. Estructura con nuclearidad elevada.



Una vez hecha esta breve revisión estructural de los tipos de óxidos organometálicos más importantes de titanio, se comentarán escuetamente los métodos de síntesis para este tipo de compuestos.

La ruta ideal para preparar óxidos organometálicos, desde un punto de vista sintético, cabría esperar que fuese la modificación química de un óxido metálico que implicara su ruptura y la introducción posterior del radical orgánico. Sin embargo, en la práctica esta estrategia sintética resulta poco viable y prácticamente se restringe a la preparación de complejos de renio, por tratamiento del heptaoxidodirrenio con derivados organometálicos de cinc y estaño.⁵²

En la práctica, el método de síntesis empleado habitualmente para la preparación de los complejos de titanio es la hidrólisis controlada de diferentes derivados organometálicos, como haluro, hidruro, alquilo, alcóxido o amida. En dichos procesos se libera HX , H_2 , RH , ROH o NHR_2 (dependiendo del derivado organometálico del que se parte), cuya formación es la fuerza

matriz de la reacción, y se forma inicialmente una especie intermedia hidroxó que evoluciona por condensación originando un compuesto constituido por un armazón inorgánico discreto, M_xO_y , rodeado de grupos orgánicos. No obstante, este método preparativo presenta un serio inconveniente relacionado con la dificultad de controlar estas reacciones de hidrólisis, siendo habitual la obtención de mezclas de compuestos con diferente grado de hidrólisis.

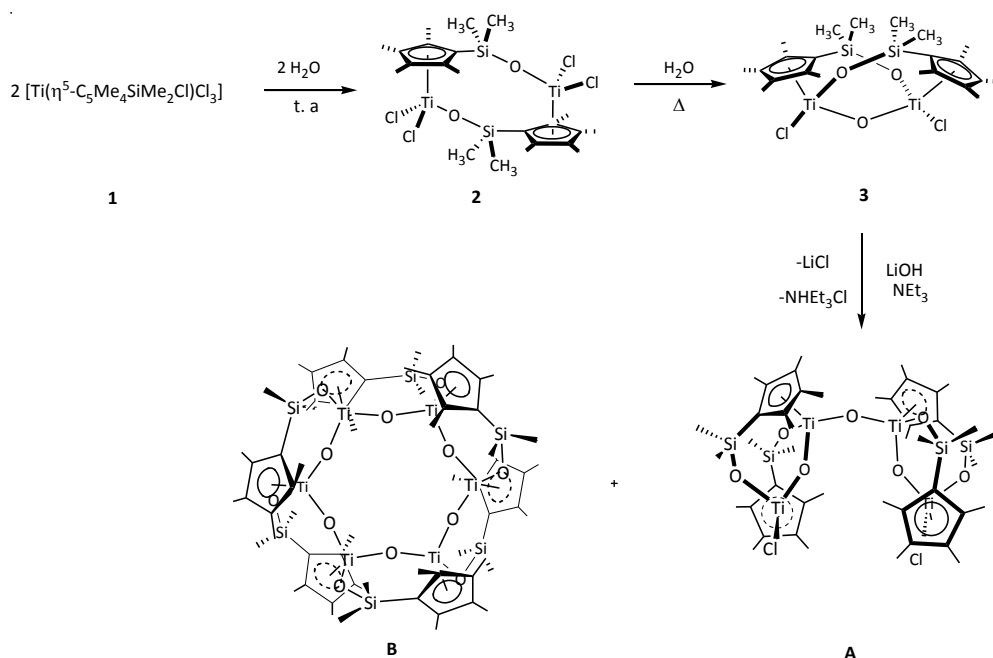
♣ II.2. Fundamentos de estudio y objetivos.

Una de las líneas de investigación que ha venido desarrollando nuestro grupo de investigación en los últimos años, consiste en el estudio del comportamiento químico de complejos ciclopentadienilo en los que este anillo se encuentra funcionalizado con uno o dos grupos sililo que presentan al menos un enlace Si-Cl, potencialmente reactivo. Ello nos ha permitido desarrollar una nueva estrategia sintética, eficiente y versátil, para la preparación de complejos de metales de transición con ligandos ciclopentadienilo funcionalizados. Este nuevo enfoque se sustenta en procesos de protonólisis de enlaces M-Cl y Si-Cl en complejos que responden a la fórmula general $M[\eta^5\text{-C}_5\text{R}_4(\text{SiMe}_2\text{Cl})]\text{Cl}_n$ (M = metal del grupo 4, n = 3, R = H, Me; M = metal del grupo 5, n = 4 y R = H),^{53,54} en reacciones con distintos

agentes próticos tales como agua, alcoholes, silanoles y mono- y diaminas primarias.^{55,56}

Dentro de las diferentes reacciones de protonólisis que se han estudiado se encuentran las de hidrólisis o las análogas reacciones con LiOH del complejo $Ti[\eta^5-C_5Me_4(SiMe_2Cl)]Cl_3$ **1**,⁵⁷⁻⁵⁹ las cuales permiten preparar de modo selectivo y con buen rendimiento algunos óxidos organometálicos de distinta nuclearidad y amplia variedad estructural. En el esquema II.2 se representa la secuencia de reacciones que nos han permitido la preparación de algunos de estos derivados.

Esquema II.2. Síntesis de los complejos A y B.



Entre los oxoderivados de titanio sintetizados cabe destacar la obtención y caracterización completa de dos complejos con estructuras sin precedente entre los óxidos organometálicos de los metales de transición, los

compuestos **A** y **B** (Esquema II.2).⁶⁰ Estos derivados, representan los únicos ejemplos completamente caracterizados, incluyendo la determinación de su estructura molecular por difracción de rayos-X, de óxidos organometálicos tetra- y hexanucleares con estructura de cadena abierta, $[(\text{TiCl})(\text{Ti})(\mu-(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{O-}\kappa\text{O})(\mu\text{-O}))_2(\mu\text{-O})]_2(\mu\text{-O})$ **A**, y estructura monocíclica, $\{\text{Ti}[\mu-(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{O-}\kappa\text{O})(\mu\text{-O})]\}_6$ **B**, respectivamente. Estructuras que se representan en las figuras II.8 y 9.

Figura II.8. Estructura del único complejo tetranuclear de titanio de estructura abierta, **A**.

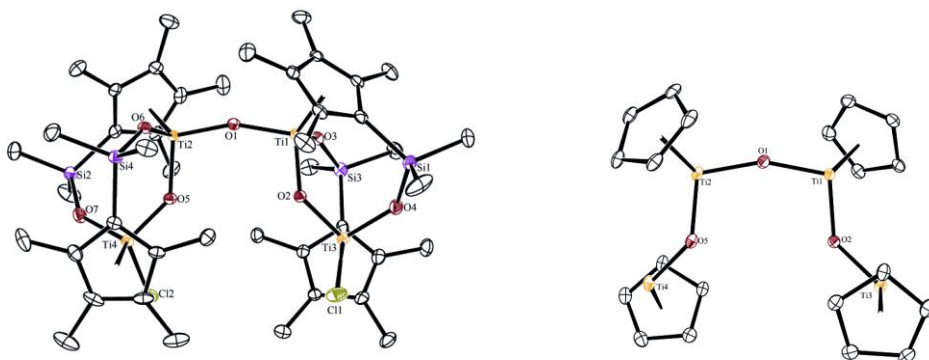
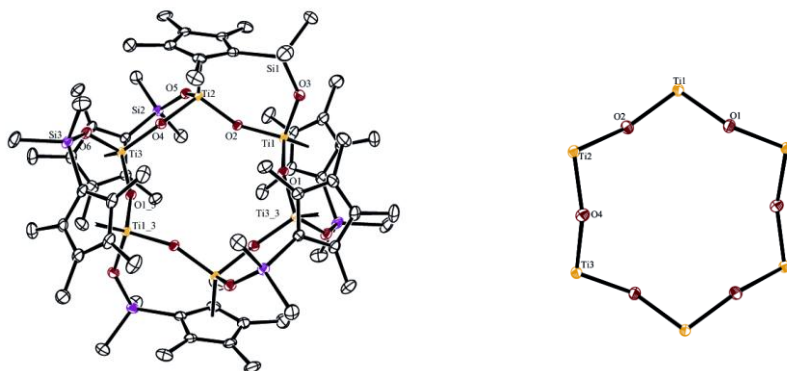
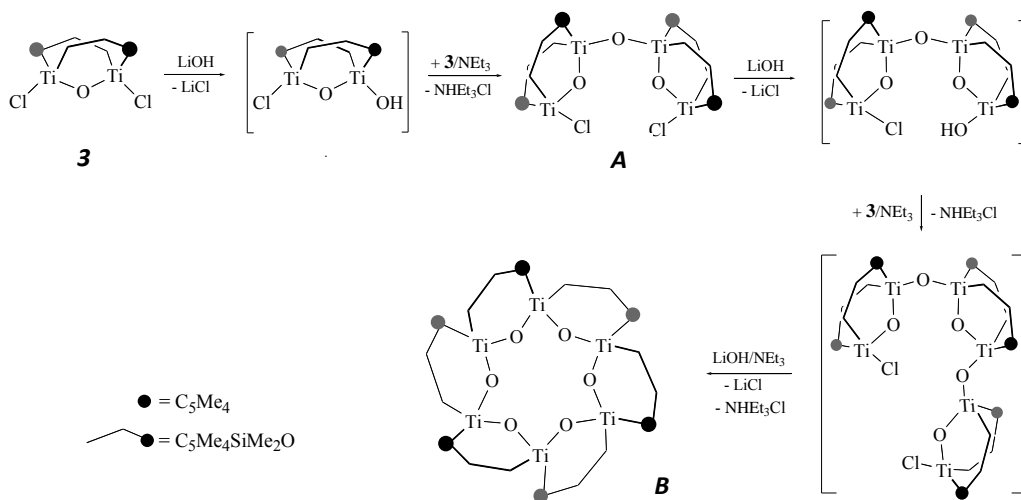


Figura II.9: Estructura del único complejo hexanuclear de titanio con estructura monocíclica, **B**.



Ambas estructuras contrastan con las descritas hasta el momento para óxidos organometálicos con tales nuclearidades. Tal como se ha indicado en la introducción, todos los óxidos organometálicos de elementos de transición tetranucleares, hasta ahora publicados, mostraban una estructura cerrada, mientras que los hexanucleares únicamente se conocían con estructuras poliédricas. Este comportamiento estructural, sin precedente en la química de este tipo de compuestos, se atribuye a la robustez y rigidez de la estructura del precursor **3**, impuesta por su singular esqueleto estructural, que conduce los posteriores procesos de hidrólisis a través de caminos de reacción sin precedente en este tipo de procesos (Esquema II.3).

Esquema II.3. Camino de reacción propuesto para racionalizar la formación de los óxidos organometálicos *A* y *B* a partir del complejo **3**.



Aunque el número de compuestos titanoxano es elevado, en muchos de estos casos no se dispone de una metodología sintética convenientemente establecida y eficaz. De hecho, algunos de estos complejos se pueden considerar como productos secundarios o incluso, anecdóticos. Estos resultados previos obtenidos en nuestro grupo de investigación, constituyen uno de los fundamentos de nuestro estudio que se orienta en los siguientes objetivos concretos:

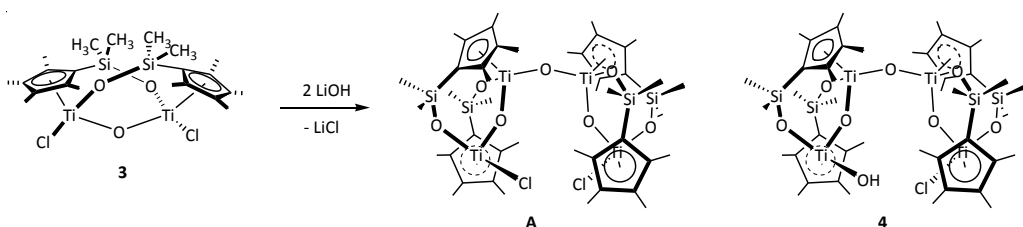
- Investigar el proceso sintético de estos complejos con mayor profundidad, tratando de optimizar la síntesis de los complejos **A** y **B**, al mismo tiempo que extender la premisa mencionada y preparar nuevos óxidos organometálicos con disposiciones estructurales innovadoras.
- Estudiar más detenidamente estos procesos con la intención de aislar, alguna de las especies intermedias propuestas para justificar el resultado final (Esquema II.3.), ya que, ello nos permitiría alcanzar un conocimiento más profundo del proceso y un mayor control sobre este tipo de reacciones.

♣ II.3. Estudio Preparativo.

④ continuación se llevará a cabo una explicación exhaustiva de la preparación de los compuestos a los que se refiere este capítulo. En un intento de clarificar el camino de reacción seguido cuando el complejo dinuclear **3** se trata con un equivalente de hidróxido de litio anhidro y NEt_3 (Esquema II.2), se exploró la reacción de **3** con dos equivalentes de LiOH en ausencia de NEt_3 (Esquema II.4). El tratamiento de **3** en diclorometano con dos equivalentes de LiOH conduce, después de mantener la reacción a temperatura ambiente durante 12 horas, a una suspensión de color amarillo pálido. Una vez filtrada, con objeto de eliminar el LiCl formado, y evaporada la disolución resultante, el espectro de $\text{RMN-}^1\text{H}$ del producto bruto de reacción obtenido resulta ser muy complejo debido al elevado número de picos que se concentran en las

regiones propias de grupos metilo unidos a silicio y sobre el anillo ciclopentadienilo. Entre estas señales se identifican las correspondientes al producto de partida **3**, al complejo tetranuclear **A** y aparece un nuevo juego de resonancias que se asigna a un nuevo compuesto tetranuclear de estructura abierta, el derivado organotitanoxano monohidroxo $\{[(\text{TiOH})(\text{Ti})\{\mu-(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{O-}\kappa\text{O})(\mu\text{-O})\}][(\text{TiCl})(\text{Ti})\{\mu-(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{O-}\kappa\text{O})(\mu\text{-O})\}]\}(\mu\text{-O})$ **4** (Esquema II.4). En ningún caso se observó la formación del complejo hexanuclear **B** que aparece en el esquema II.2. Este resultado contrasta con el obtenido cuando esta reacción se lleva a cabo con un equivalente de LiOH en presencia de trietilamina.

Esquema II.4. Esquema de síntesis de los complejos **A** y **4**.



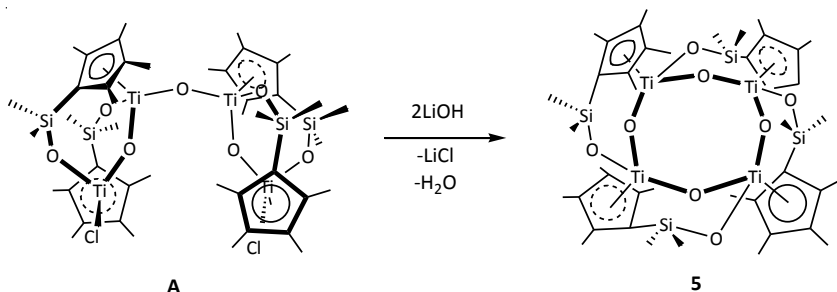
La relación molar de los componentes de la mezcla es 1(**3**):2(**A**):2(**4**), según se aprecia por espectroscopia de RMN. El complejo **4** se aísla como un sólido amarillo puro lavando la mezcla de reacción consecutivamente con *n*-hexano y éter etílico. El complejo **4** es sensiblemente menos soluble que los otros dos componentes y se obtiene con un rendimiento del 30%, respecto al compuesto de partida **3**.

En base a su comportamiento espectroscópico, la estructura propuesta para el complejo **4** es una disposición abierta en forma de U, análoga a la observada para el compuesto **A**. Al igual que este último, el complejo **4**

consiste en dos unidades “ $\{\text{Ti}(\mu\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO-}\kappa\text{O}))_2$ ” con estructura plegada, similar a la encontrada en los complejos **3** y **A**, conectadas a través de un grupo $\mu\text{-O}$. Ambas unidades retienen la estructura básica encontrada en **A**, con los dos ligandos puente “ $\mu\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO-}\kappa\text{O})$ ” dispuestos de modo cruzado dentro de cada unidad. Otra singularidad que cabe destacar respecto a **4** es que representa uno de los raros, por escasos, ejemplos conocidos de complejos de titanio estables con un grupo hidroxilo terminal.⁵⁷

La inesperada estabilidad de **4** se ha de atribuir a la singular estructura de su esqueleto estructural que fuerza a los grupos OH y Cl a orientarse relativamente en disposición *trans*, localizándose muy lejos el uno del otro y, por lo tanto, impidiendo un proceso de condensación intramolecular. Además, resulta importante apuntar cómo **4** coincide con unos de los intermedios propuestos para justificar la formación de **B** a partir de **3** (Esquema II.3), avalando de algún modo el camino de reacción previamente propuesto.

Con la intención de optimizar el método de obtención de **4** se estudió la reacción de **A** con un equivalente adicional de hidróxido de litio. Sin embargo, el resultado obtenido no fue el esperado ya que, de nuevo se obtienen una nueva mezcla de tres componentes, **A** sin reaccionar, **4** y un nuevo complejo, cuyo comportamiento espectroscópico es mucho más simple que el mostrado por los otros componentes, el **4** y el **A**. Tratando de identificar este nuevo complejo se adicionó a la mezcla de reacción un equivalente adicional de LiOH. Tras operar convenientemente, el resultado final es la formación específicamente del nuevo complejo que se identifica como el compuesto tetranuclear de estructura cíclica $\{\text{Ti}[\mu\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{O-}\kappa\text{O})](\mu\text{-O})\}_4$ **5** (Esquema II.5).

Esquema II.5. Formación del complejo **5**.

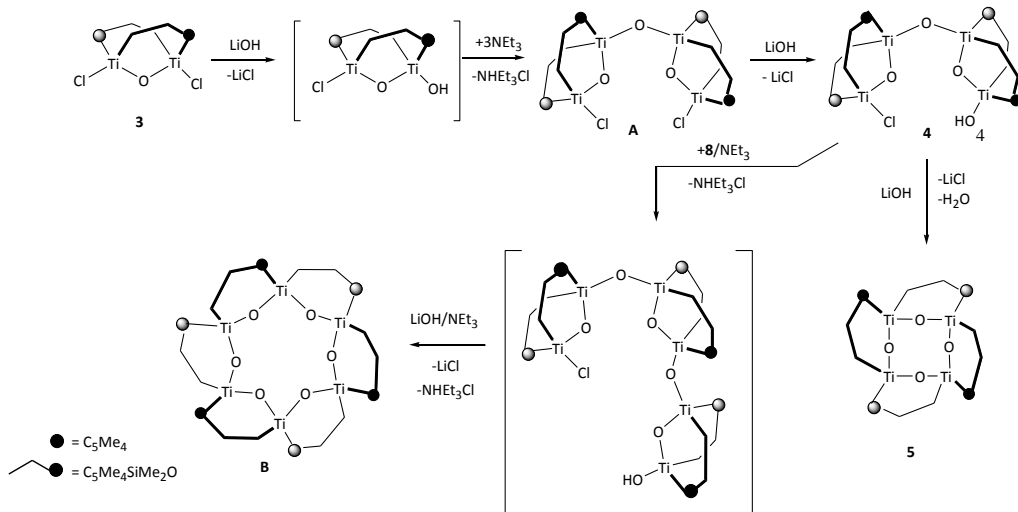
Cuando se hace reaccionar directamente **3** y **A** con cuatro y dos equivalentes de hidróxido de litio, respectivamente, se obtiene como único compuesto el complejo **5**.

En contraste con la disposición cruzada observada en los derivados **3** y **A**, los grupos conectores “ $\mu\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO-}\kappa\text{O})$ ” en el complejo **5** se disponen consecutivamente a lo largo del perímetro del núcleo Ti_4O_4 , igual que ocurre en el complejo hexanuclear **B**. Por lo que hay que suponer que, bajo estas condiciones, paralelamente al proceso de condensación y cierre del anillo molecular tiene lugar una reordenación interna de la unidad dinuclear “ $\{\text{Ti}(\mu\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO-}\kappa\text{O}))_2\}$ ”. Para explicar tal redistribución es necesario suponer la ruptura de uno de los enlaces “ Ti-OSiCp ” en cada unidad dinuclear, lo que sin duda relaja la rigidez en el sistema molecular, permitiendo la aproximación de los dos átomos de titanio terminales y, con ello, el proceso de condensación. Finalmente, la formación de dos nuevos enlaces “ Ti-OSiCp ” conduciría a **5**.

Por otra parte, la no formación del complejo **B** en estos procesos parece apuntar a que la formación de este complejo, requiere la presencia de una especie dinuclear, ya sea **3** o el intermedio procedente de **3** en el medio

de reacción, para que se pueda adicionar al complejo tetranuclear **4**, tal y como se ha sugerido en el camino de reacción propuesto para estos procesos (Esquema II.6).

Esquema II.6. Camino de reacción propuesto para racionalizar la formación de los óxidos organometálicos **4** y **5** y su relación con **A** y **B**.



No obstante, todos los intentos de sintetizar **B** a través del tratamiento de una mezcla equimolar de **3** y **B** ó **3** y **4** con distintas proporciones de LiOH resultaron infructuosos. En todos estos experimentos se obtuvieron mezcla de compuestos entre los cuales el mayoritario era el complejo **5**. Tales observaciones parecen apuntar también a la influencia que tiene en estos procesos la naturaleza de la base empleada.

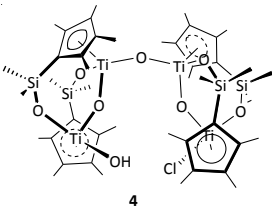
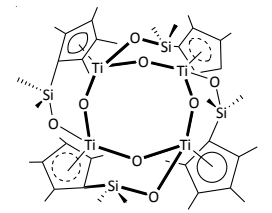
♣ II.4. Caracterización estructural.

La caracterización estructural de los dos nuevos complejos **4** y **5**, se ha llevado a cabo mediante la aplicación de las técnicas de análisis estructural habituales: espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H , ^{13}C y ^{29}Si , espectroscopia infrarroja (IR), espectrometría de masas (EM) y análisis elemental de carbono e hidrogeno. En esta sección se discutirán los datos espectroscópicos de RMN, mientras que los datos analíticos de análisis elemental se incluirán en la parte experimental. Además, la caracterización de estos compuestos se completó mediante experimentos de difusión DOSY- ^1H , para estimar la nuclearidad del complejo **4**. También se determinó la estructura molecular del complejo **5** por difracción de rayos-X.

A. Espectroscopia de RMN.

En la tabla II.1 se recogen los desplazamientos químicos de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{29}Si para ambos complejos.

Tabla II.1. Datos de RMN- ^1H , ^{13}C y HMBC ^1H - ^{29}Si (δ ppm) de los complejos **4** y **5**. T = 25 $^\circ\text{C}$.

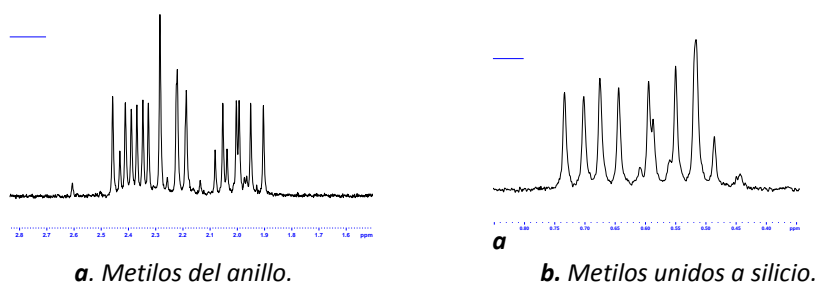
Compuesto	Datos espectroscópicos de RMN	
 <p style="text-align: center;">4</p>	<p style="text-align: center;">RMN-^1H (CDCl_3)</p> <ul style="list-style-type: none"> • 0.38, 0.40, 0.42, 0.43, 0.46, 0.50, 0.55, 0.63 (m, 8x3H, SiMe_2) • 1.98, 1.99, 2.03, 2.05, 2.07, 2.08, 2.15, 2.20, 2.22, 2.25, 2.27, 2.30, 2.33, 2.36 (m, 16x3H, C_5Me_4) <p style="text-align: center;">RMN-^{13}C (C_6D_6)</p> <ul style="list-style-type: none"> • 6.25, 6.05, 5.71, 4.19, 3.99, 3.62, 3.53 (SiMe_2) • 10.9, 11.3, 11.8, 11.9, 12.5, 12.6, 12.8, 14.9, 15.4, 15.6, 15.9, 16.0, 16.3, 16.8 (C_5Me_4) • 123.6, 126.2, 127.4, 127.8, 128.0, 128.6, 129.8, 130.1, 130.6, 131.0, 131.3, 132.3, 132.7, 132.9, 133.0, 133.2, 133.5, 133.7, 134.0, 134.2 (C_5Me_4) <p style="text-align: center;">HMBC ^1H-^{29}Si (CDCl_3)</p> <ul style="list-style-type: none"> • -24.0, -21.8, -20.8, -19.7 (SiMe_2) 	
	 <p style="text-align: center;">5</p>	<p style="text-align: center;">RMN-^1H (CDCl_3)</p> <ul style="list-style-type: none"> • 0.31, 0.35 (s, 2x12H, SiMe_2) • 1.99, 2.02, 2.11, 2.23 (s, 4x12H, C_5Me_4) <p style="text-align: center;">RMN-^{13}C (C_6D_6)</p> <ul style="list-style-type: none"> • 3.83, 4.62 (SiMe_2) • 11.58, 12.24, 15.30, 15.63 (C_5Me_4) • 125.3, 126.2, 128.9, 129.1, 130.7 (C_5Me_4) <p style="text-align: center;">HMBC ^1H-^{29}Si (CDCl_3)</p> <ul style="list-style-type: none"> • -25.4 (SiMe_2)

Lo primero que llama la atención es la complejidad del comportamiento espectroscópico de **4** frente a la sencillez mostrada por el complejo **5**, lo que se corresponde completamente con las estructuras propuestas para estos compuestos.

El espectro de RMN-¹H del compuesto **4** muestra un total de 22 resonancias todas de igual intensidad menos dos que tienen intensidad doble, atribuidas a los protones de los grupos metilo presentes en la molécula, lo cual indica que todos ellos son inequivalentes. Esto se ajusta con la estructura de simetría C₁ propuesta para dicho complejo. Al sustituir un ligando cloro por el grupo hidroxilo, los dos bloques de construcción “[Ti[μ-(η⁵-C₅Me₄SiMeO-κO)]]₂” ya no se encuentran relacionados por un eje de simetría de orden 2 como ocurría en el caso del precursor **3**.

En los espectros de estas especies se diferencian claramente dos regiones para los grupos metilo de la molécula, una a campo alto para los unidos a silicio y otra a campo menor para los metilos del anillo ciclopentadienilo. En el caso del complejo **4** se aprecian catorce resonancias (dos de estas señales se encuentran superpuestas) para los metilos del anillo, en intervalo δ 1.98-2.36 (Figura II.8 (a)) y ocho señales para los metilos de silicio, en intervalo δ 0.38-0.63 (Figura II.8 (b)). Desafortunadamente la resonancia para el protón del grupo hidroxilo no se llega a apreciar en el espectro de RMN-¹H. No obstante, la presencia del grupo hidroxilo se confirmó por la señal estrecha que aparece en el espectro de infrarrojo a 3350 cm⁻¹, propia de la vibración *stretching* de los grupos hidroxilo.

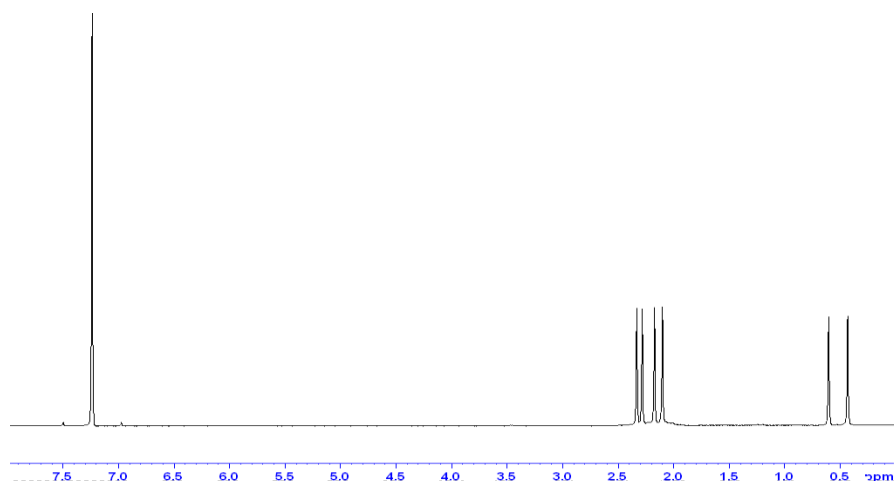
Figura II.8. Espectro de RMN-¹H del complejo **4**.



Los espectros de RMN- ^{13}C y HMBC ^1H - ^{29}Si manifiestan una complejidad espectroscópica similar, confirmando la ausencia de elementos de simetría para el complejo **4**. En concreto el espectro HMBC ^1H - ^{29}Si muestra cuatro tipos diferentes de silicio, todos ellos desplazados a campo alto respecto al complejo **1** con el grupo clorodimetilsililo en el anillo, lo que está en sintonía con la estructura propuesta.^{57,58}

A diferencia de lo que sucede para el complejo **4**, la simetría C_2 del complejo **5** (simetría C_2 en disolución) se refleja en la mayor sencillez de su comportamiento espectroscópico. El espectro de RMN- ^1H de **5** (Figura II.9) muestra únicamente dos señales para los grupos metilo unidos a silicio y cuatro resonancias para los grupos metilo del anillo, todas ellas de la misma intensidad. Esto está de acuerdo con el hecho de que el compuesto **5** consiste en cuatro fragmentos metálicos quirales " $\text{Ti}\{\mu\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO-}\kappa\text{O})\}\text{(O)}$ " equivalentes entre si.

Figura II.9. Espectro de RMN- ^1H del complejo **5**.



También, los espectros de RMN- ^{13}C y HMBC ^1H - ^{29}Si de **5** son más simples que para el complejo **4** y se ajustan adecuadamente a la estructura propuesta. En concreto, el espectro de HMBC ^1H - ^{29}Si muestra sólo una señal, cuyo desplazamiento químico se encuentra próximo a los valores encontrados para el complejo **4**.

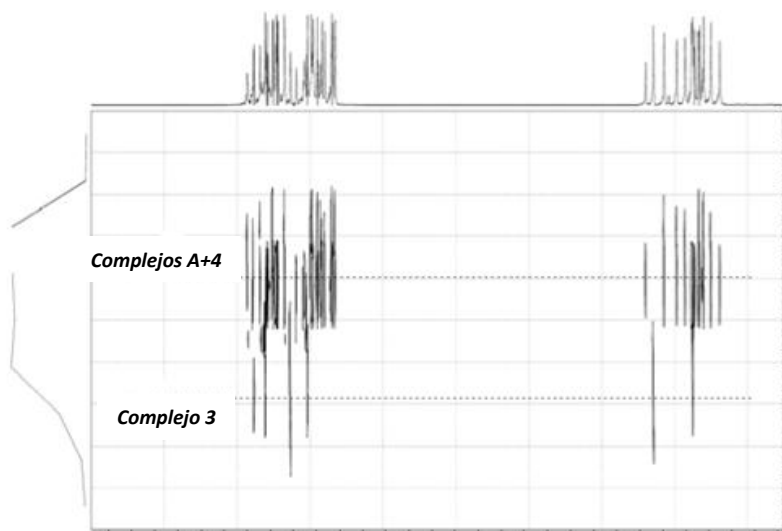
A pesar de que todos los datos estructurales analizados anteriormente se ajustan adecuadamente con la naturaleza tetranuclear propuesta para **4**, en base a éstos no se puede descartar definitivamente una estructura de mayor nuclearidad. Con objeto de eliminar tal ambigüedad y confirmar la naturaleza y estructura de dicho compuesto, se realizó un estudio de DOSY- ^1H para poder deducir su tamaño y, por lo tanto, su nuclearidad.^{59,60}

El análisis realizado en ningún caso quiso ser rigurosamente cuantitativo. No se trataba de determinar con precisión el coeficiente de difusión ni el radio hidrodinámico del compuesto **4**. El objetivo que se planteó fue realizar un estudio de DOSY comparativo, partiendo de la hipótesis de que si **4** realmente era una especie tetranuclear, debería tener un volumen molecular virtualmente igual que **A** y en torno al doble que el precursor **3**. Para ello se emplearon los complejos **3** y **A** como referencias internas, con lo que además se logró eliminar posibles complicaciones derivadas por la fluctuación de la temperatura, problemas de convención o cambios de viscosidad de la muestra.⁶¹

El espectro DOSY- ^1H de la mezcla de **3**, **A** y **4**, en cloroformo, se muestra en la figura II.10 y en él se observa cómo se resuelven, en la dimensión de difusión, dos frentes o líneas horizontales de picos 2D. La línea inferior

corresponde al complejo **3** y está bien separada mientras que las de los complejos **A** y **4** se encuentran solapadas, línea superior.

Figura II.10. Espectro DOSY- ^1H de una mezcla de **3**, **A** y **4** en CDCl_3 . Los ejes x e y representan los desplazamientos químicos de protón y los coeficientes de difusión respectivamente.



Según se desprende del espectro, a los picos de difusión de **A** y **4** les corresponde un valor de coeficiente de difusión, $D_A \approx D_7 \approx (5.9 \pm 0.1) \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, inferior al del complejo **3**, $D_6 \approx (7.8 \pm 0.1) \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, en un factor aproximadamente de $D_7/D_9 \approx 1.28$. Luego, considerando la correlación que existe entre el coeficiente de difusión (D) y el radio hidrodinámico molecular, según la expresión de Stokes-Einstein, $D = kT/6\pi\eta r$,⁶² la relación de los radios moleculares para estos tres compuestos serían $r_9/r_A \approx 1$ y $r_9/r_6 \approx 1.28$. Por otra parte, teniendo en cuenta la relación entre el radio y volumen de una esfera, $V \propto 1/r^3$, se llega a la conclusión que la relación entre los volúmenes para estas especies son, $V_9/V_A \approx 1$ y $V_9/V_8 \approx 2$, demostrándose sin ambigüedad alguna que el compuesto **4** tiene virtualmente el mismo tamaño que **A** y

aproximadamente el doble que **3**, lo cual confirma la naturaleza tetranuclear de **4**.

B. Espectrometría de masas.

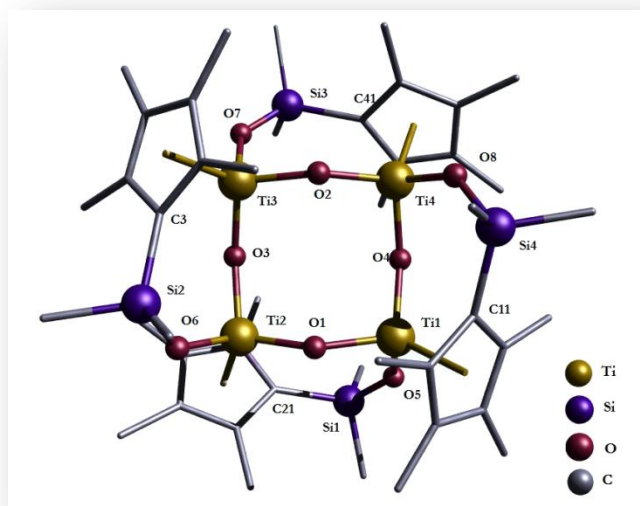
Los espectros de masas de estos compuestos se realizaron mediante la técnica ESI/TOF. Para el complejo **5** se pudo apreciar el pico correspondiente al ión-molecular lo que confirma su naturaleza tetranuclear. En cambio, en el caso del complejo **4**, no aparece el pico del ión molecular en el espectro pero si se aprecia un pico de gran intensidad a una relación masa/carga = 1079.26 correspondiente al ión $[[[(\text{TiOMe})(\text{Ti})\{\mu-(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{O-}\kappa\text{O})\}]_2(\mu\text{-O})\}_2(\mu\text{-O})\text{H}]^+$, probablemente originado al reaccionar los enlaces Ti-Cl y Ti-OH, presentes en el complejo con el metanol empleado en la preparación de la muestra. El pico de mayor intensidad se observa a una relación masa/carga = 532 y se asigna al ión $[\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_5\text{Si}_2\text{Ti}_2]^+$. Aunque no son determinantes, estos datos se corresponden adecuadamente con la propuesta de que **4** es una especie tetranuclear de estructura abierta.

C. Difracción de rayos-X

Por evaporación lenta de una disolución del complejo **5** en diclorometano se consiguieron monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos-X. El compuesto, de fórmula empírica $\text{C}_{44}\text{H}_{72}\text{O}_8\text{Si}_4\text{Ti}_4$, cristaliza en el sistema triclinico y grupo espacial P-1. El resto de datos experimentales se dan en la tabla II.2, mientras que las distancias y ángulos de

enlace más significativos se recogen en la tabla II.3 y la estructura molecular se encuentra representada en la figura II.11.

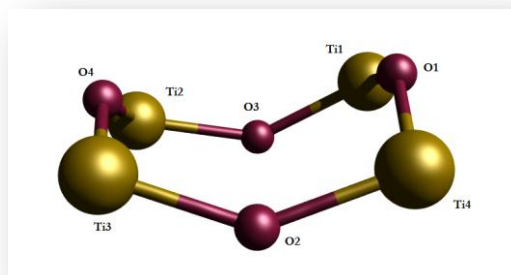
Figura II.11. Representación molecular del compuesto **5**.



Como se aprecia en la figura II.11, la estructura molecular del compuesto confirma que se trata de un complejo tetranuclear con estructura cerrada, cuya unidad base es un anillo de ocho miembros (Ti_4O_4) en el que se alternan átomos de titanio y oxígeno. La estructura consiste básicamente en cuatro unidades moleculares “ $\{Ti(\eta^5-C_5Me_4SiMe_2O-\kappa O)(O)\}$ ” ensambladas de modo que, los fragmentos puente “ $\mu-(\eta^5-C_5Me_4SiMeO-\kappa O)$ ” se disponen de forma consecutiva a lo largo del perímetro del anillo base Ti_4O_4 , en lugar de adoptar una disposición cruzada como sucede en los compuestos **3**, **A** y **4**. Ello significa la desaparición de la unidad estructural dinuclear base de estos últimos compuestos, resultando un compuesto sensiblemente más simétrico en el que los cuatro centros metálicos son equivalentes. Al igual que sucede

para el complejo hexanuclear **B**, el entorno asimétrico de los átomos de titanio encontrado en estado sólido, según la estructura de rayos-X coincide con el comportamiento estructural en disolución discutido anteriormente, a través del estudio espectroscópico de RMN.

Figura II.12. Representación molecular del anillo Ti_4O_4 encontrado en el complejo **5**.



A diferencia de lo observado para la mayoría de los complejos tetranucleares de titanio con estructuras análogas, el anillo base Ti_4O_4 en el compuesto **5** no es plano sino que se encuentra significativamente plegado, adoptando una conformación de *pseudo-bote* (figura II.12). Esta disposición del anillo Ti_4O_4 viene impuesta por la presencia de los puentes “ μ -(η^5 - C_5Me_4SiMeO - κO)” que fuerzan a los ángulos Ti-O-Ti a cerrarse. Los anillos ciclopentadienilo se sitúan alternativamente por encima y por debajo respecto al anillo de Ti_4O_4 con lo cual se consigue reducir las interacciones estéricas entre estos ligandos tan voluminosos.

Los cuatro ángulos Ti-O-Ti y las ocho distancias Ti-(μ -O) son esencialmente iguales. Estos ángulos ($141.4(2)^\circ$, valor medio) son más abiertos y las distancias ($1.844(4) \text{ \AA}$, valor medio) son más cortas, respectivamente,

que los ángulos y distancias encontrados en los complejos **A** y **B** que presentan los puentes “ μ -(η^5 -C₅Me₄SiMeO- κ O)” en disposición cruzada. Por otro lado, los valores de las distancias Ti-(μ -O) son menores que el de un típico enlace sencillo Ti-O (≈ 2.0 Å),⁶³ lo que junto a los grandes valores para los ángulos Ti-O-Ti, indica un cierto carácter múltiple de estos enlaces.

Tabla II.2. Datos cristalográficos del compuesto **5**.

Fórmula empírica	C ₄₄ H ₇₂ O ₈ Si ₄ Ti ₄
Peso molecular	1032.98
Temperatura	200(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, P -1
Dimensiones de la celdilla	a = 12.0606(2) Å alpha = 84.349 (18)
	b = 12.609(3) Å beta = 82.941(16)
	c = 17.202(4) Å gamma = 84.089(17)
Volúmen	2689.0(10) Å ³
Z, densidad calculada	2, 1.276 mg/m ³
Índices de correlación [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0839, wR2 = 0.2115
Ríndices (todos los datos)	R1 = 0.1263, wR2 = 0.2511
Coefficiente de extinción	0.055(3)

Tabla II.3. Selección de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) del complejo **5**.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos (°)	
O(4)-Ti(3)	1.838(4)	Ti(3)-O(4)-Ti(2)	141.5(2)
O(4)-Ti(2)	1.839(4)	Si(2)-C(31)-Ti(3)	124.6(3)
O(6)-Ti(2)	1.861(4)	Si(2)-O(6)-Ti(2)	138.3(2)
O(6)-Si(2)	1.645(4)	O(6)-Si(2)-C(31)	110.9(2)
C(31)-Si(2)	1.910(6)	O(4)-Ti(2)-O(6)	100.03(18)
C(31)-Ti(3)	2.391(5)		
C(21)-Ti(2)	2.411(5)		
C(22)-Ti(2)	2.417(5)		
C(23)-Ti(2)	2.442(6)		
C(24)-Ti(2)	2.454(6)		
C(25)-Ti(2)	2.408(6)		

Los átomos metálicos exhiben una disposición de “taburete de piano de tres patas” bastante distorsionada, con los valores de los ángulos de enlace en torno a los átomos de titanio comprendidos entre 100 y 141°.

♣ II.5. Bibliografía.

1. H. W. Roesky, M. G. Walawalkar, R. Murugavel, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 201.
2. W. Kaminsky, *Catal. Today* **1994**, *20*, 257.
3. H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99.
4. H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mulhaupt, B. Rieger, R.M. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *500*, 149.
5. W. A. Herrmann, F. E. Khun, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 169.
6. W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 149.
7. H. W. Roesky, *Solid State Sci.* **2001**, *3*, 777.
8. O. I. Guzyr, J. Prust, H. W. Roesky, C. Lehmann, M. Teichert, F. Cimpoesu, *Organometallics* **2000**, *19*, 1549.
9. R. T. C. Baker, S. J. Tauster and J. A. Dumesic, *Strong Metal-Support Interactions*, Ed. Washinton, **1986**.
10. S. J. Tauster, *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 389.
11. R. H. Holm, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 1401.

12. W. Kaminsky, *Macromolecules* **2012**, *45*, 3289.
13. G. P. Belov, H.R. Gyulumyan, I.M. Khrapova, V.P. Maryin, N.N. Korneev, *J. Mol. Catal.* **1997**, *115*, 155.
14. G. Alt. Helmunt, R. Ernst, I. Böhmer, *J. Mol. Catal.* **2003**, *191*, 177.
15. J. H. Espenson, O. Pestovsky, P. Huston, S. Staudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, *7*, 2869.
16. J. A. Moulijn, J. C. Mol, *J. Mol. Catal.* **1988**, *46*, 1.
17. R. H. A. Bosma, A. G. C. N. Van, J. C. Mol, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *255*, 159.
18. Z. Zhu, J. H. Espenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3507.
19. I. N. Stepanenko, M. S. Novak, G. Muehlgassner, A. Roller, M. Hejl, V. B. Arion, M. A. Jakupec, B. K. Keppler, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11715.21.
20. Y. Fu, A. Habtemariam, A. M. B. H. Basri, D. Braddick, G. J. Clarkson, P. J. Sadler, *Dalton Trans.* **2011** *40*, 10553.
21. T. K. Hollis; X. Zhang , Patent **2011**, *WO2011050003A2*.
22. G. Albertin, S. Antoniutti, J. Castro, *Organometallics* **2011**, *30*, 1914.
23. H. W. Roesky, I. Haiduc, N. S. Hosmane, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2579.
24. A. L. Jernakoff, S. J. Geig, *Organometallics* **1987**, *6*, 1362.
25. P. Gómez-Sal, M. Mena, F. Palacios, P. Royo, R. Serrano, S. M. Carreras, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *375*, 59.
26. C. Boyd, L. Clote, A. E Guiducci, P. Mountford, *Organometallics* **2005**, *24*, 2347.
27. F. Bottomley, G. O. Egharevba, I. J. B. Lin, P. S. White, *Organometallics* **1985**, *4*, 550.
28. R. R. Holmes, C. G. Schmid, V. Chandrasekhar, R. O. Day, J. M. Homes, *J. Am. Chem. Soc* **1987**, *109*, 1408.

29. G. B. Nikiforov, H. W. Roesky, P. G. Jones, R. B. Oswald, M. Noltemeyer, *Dalton Trans.* **2007**, 4149.
30. S. García-Blanco, M. P. Gómez-Sal, S. M. Carreras, M. Mena, P. Royo, R. Serrano, *J. Chem. Soc. Commun.* **1986**, 1572.
31. N. Sharma, V. Sharma, R. Bohra, V. S. Raju, I.P. Lorenz, C. Krinninger, P. Mayer, *Inorg. Chim. Act.* **2007**, 360,3002.
32. B. Honold, U. Thewalt, M. Herberhold, H. G. Alt, L. B. Kool, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 314, 105.
33. S. P. Varkey, M. Schormann, T. Pape, H.W. Roesky, M. Noltemeyer, R. Herbst-Irmer, H.G. Schmidt, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2427.
34. Y. Le Page, J. D. McCown, B. K. Hunter, R. D. Heyding, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 193, 201.
35. R. R. Holmes, C. G. Schmid, V. Chandrasekhar, R. O. Day, J. M. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1408.
36. J. Beckmann, B. Mahieu, W. Nigge, D. Schollmeyer, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Organometallics* **1998**, 17, 5697.
37. S. García-Blanco, M. P. Gómez-Sal, S. M. Carreras, M. Mena, P. Royo, R. Serrano, *Chem. Commun.* **1986**, 1572.
38. M. P. Gómez-Sal, M. Mena, P. Royo, R. Serrano, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 358, 147.
39. R. Andrés, M. Galakhov, M. P. Gómez-Sal, A. Martín, M. Mena, C. Santamaría, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 526, 135.
40. J. C. Flores, M. Mena, P. Royo, R. Serrano, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 617.
41. A. Abarca, A., M. P. Gómez-Sal, A. Martín, M. Mena, J.M. Poblet, C. Yélamos, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 642.
42. H. J. Breunig, H. Z. Kischkel, *Z. Naturforsch.* **1981**, 36b, 1105.

43. A. C. Skapski, P. G. H. Troughton, H. H Sutherland, *Chem. Commun.* **1968**, 1418.
44. U. Thewalt, K. Döppert, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 320, 177.
45. Y. Le Page, J. D. McCown, B. K. Hunter, R. D. Heyding, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 193, 201.
46. J. L. Petersen, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 181.
47. F. Palacios, P. Royo, R. Serrano, J. L. Balcázar, I. Fonseca, F. Florencio, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 375, 51.
48. L. M. Babcock, W. G. Klemperer, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2003.
49. J. Ellermann, A. Z. Veit, *Z. Naturforsch.* **1985**, 40b, 948.
50. A. Roth, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6823.
51. F. Heshmatpour, S. Wocadlo, W. Massa, K. Dehnicke, F. Bottomley, R. Day, *W. Z. Naturforsch.* **1994**, 49b, 827.
52. W. A. Herrman, J. G. Kuchler, J. K. Felixberger, E. Herdtweck, W. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 27, 394.
53. M. C. Maestre, *Tesis Doctoral*, Universidad de Alcalá, **2009**.
54. C. Paniagua, *Tesis doctoral*, Universidad de Alcalá, **2011**.
55. M. C. Maestre, C. Paniagua, E. Herdtweck, M. E. G. Moquera, G. Jiménez, T. Cuenca, *Organometallics* **2007**, 26, 4243.
56. C. Paniagua, M. E. G. Mosquera, T. Cuenca, G. Jiménez, *Organometallics* **2011**, 30, 2993.
57. M. Ventura, C. Ramírez de Arellano, M. E. G. Mosquera, G. Jiménez, T. Cuenca, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 5728.
58. O. Buitrago, C. Ramírez de Arellano, G. Jiménez, T. Cuenca, *Organometallics* **2004**, 23, 5873.

59. M. S. Hill; P. B. Hitchcock; R. Pongtavornpinyo, *Dalton Trans.* **2007**, 7, 731.
60. M. T. Muñoz, C. Urbaneja, M. Temprado, M. E. G. Mosquera, T. Cuenca, *Chem. Comm.* **2012**, 47, 11757.
61. I. A. Kotze, W. J. Gerber, J. M. McKenzie, K. R. Koch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 12, 1626.
62. I. N. Levine, *Fisicoquímica*. **2004**; Vol. 2.
63. J. L. Petersen, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 181.

Capítulo III. Síntesis y caracterización de complejos titanasiloxano.

III.1. Introducción.

III.2. Objetivos.

III.3. Estudio preparativo.

III.4. Caracterización estructural.

III.5. Bibliografía.

♣ III.1. Introducción.

La catálisis heterogénea permanece, hoy en día, como el proceso más comúnmente empleado de los tres tipos de catálisis posibles (las otras dos son la homogénea y la enzimática) en la industria química y farmacéutica. Alrededor del 90% de los compuestos producidos industrialmente, requieren al menos un paso catalítico a lo largo del proceso de síntesis.¹ La amplia utilización de la catálisis heterogénea en procesos catalíticos de interés industrial, es debida a varios factores, entre los que destacan la facilidad de separación de los productos de reacción y la recuperación del catalizador, la mayor estabilidad térmica de los catalizadores heterogéneos y cuestiones técnicas relacionadas con los procesos industriales. No obstante, este tipo de

catálisis todavía presenta importantes desventajas. En ocasiones, se trata de procesos no lo suficientemente selectivos, otras veces producen productos indeseados (CO_2 , NO_x , etc.), a menudo requieren elevadas temperaturas con lo que ello supone un gasto energético y un encarecimiento del proceso, etc. Algunas de las razones que explican estas desventajas son inherentes al carácter heterogéneo de estos sistemas.² La elevada variedad de sitios activos en términos de estructura y su baja concentración impiden que se pueda establecer una clara relación estructura-actividad, punto éste de extraordinaria relevancia para poder establecer estrategias racionales dirigidas a implementar el comportamiento de los catalizadores existentes, diseñar nuevos catalizadores con prestaciones diferentes y predecir reacciones catalíticas novedosas.

Debido a ello, el conocimiento a nivel molecular de los sitios activos presentes en la superficie de un catalizador heterogéneo resulta un punto crucial para comprender las reglas que gobiernan la actividad, la selectividad y la estabilidad de dichos sistemas. Sin embargo, estudios detallados sobre los soportes inorgánicos y sobre los catalizadores soportados están considerablemente limitados por la propia naturaleza heterogénea del sistema ya que, aunque se dispone de una amplia variedad de técnicas químicas y físicas para su caracterización, como IR, Raman, Mössbauer y RMN de estado sólido además de EXAFS, XANES y XPS, la sensibilidad de éstas no es a menudo suficiente para obtener datos precisos y fiables que hagan alcanzar un conocimiento profundo sobre la distribución y naturaleza de los sitios activos presentes en la superficie del catalizador. Incluso cuando esto se consigue, la clarificación de aspectos mecanísticos de los procesos que tienen lugar en la superficie de un catalizador heterogéneo resulta extremadamente difícil y a menudo requiere métodos muy sofisticados y poco accesibles.

Una de las estrategias introducidas con cierto éxito para diseñar catalizadores heterogéneos con los sitios activos bien definidos es la denominada *química organometálica superficial*, desarrollada por Basset y colaboradores.^{3,4} Ésta se basa en la adición de complejos organometálicos o de coordinación sobre la superficie de un soporte vía formación de enlaces covalentes entre el soporte y el metal, a través de la reacción del grupo funcional reactivo de la superficie del soporte y un enlace reactivo del complejo molecular, típicamente un enlace metal-carbono. Dicha estrategia ha contribuido a mejorar los catalizadores ya conocidos y al desarrollo de una nueva generación de catalizadores basados en óxidos inorgánicos y de nuevas reacciones catalíticas. No obstante, este campo todavía sufre la falta de herramientas lo suficientemente precisas para caracterizar completamente los sitios activos de la superficie y determinar de la estequiometría de las reacciones que tienen lugar en la superficie.

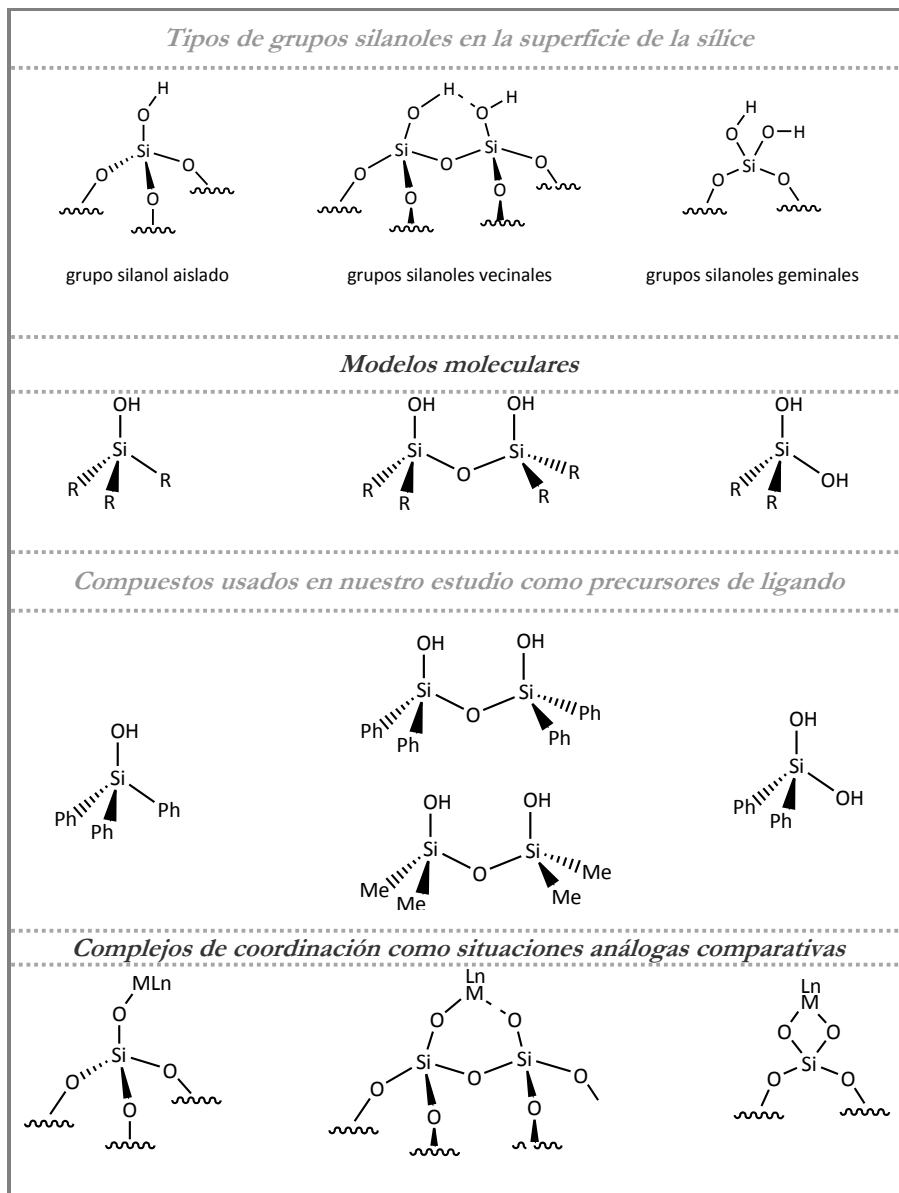
Para poder superar tales limitaciones y conseguir un conocimiento más profundo a nivel molecular de la naturaleza de la interacción del catalizador-superficie y de la estructura y reactividad de los catalizadores heterogéneos, son de suma importancia los modelos moleculares que mimetizan adecuadamente el comportamiento del catalizador heterogéneo. Se trata de emplear sistemas homogéneos modelo que reproduzcan adecuadamente las principales características de la superficie del soporte y de los fragmentos organometálicos anclados sobre la superficie de éste y cuyo estudio en fase homogénea permita apoyar o diseñar diferentes propuestas mecanísticas, con el propósito de que los catalizadores heterogéneos puedan ser diseñados de un modo racional. La mayor ventaja de estos modelos moleculares es que para representar los distintos sitios activos de la superficie del catalizador heterogéneo se pueden preparar independientemente complejos diferentes y

estudiarlos de modo individual usando una extensa gama de poderosas técnicas de caracterización estructural tales como espectroscopia de RMN multinuclear en disolución y difracción de rayos-X de monocristal.

Entre los soportes inorgánicos más ampliamente utilizados se encuentran los óxidos inorgánicos y entre estos, mención especial merece la sílice y los silicatos metálicos. En estos materiales, las valencias insaturadas de los átomos de silicio superficiales son satisfechas por funciones hidroxilo originando grupos silanol, cuya concentración y naturaleza dependerá del pretratamiento al que se somete el sólido y va a dictar las propiedades moleculares de tales materiales.

Los grupos silanol de la superficie de la sílice se pueden clasificar esencialmente en tres grupos; *aislados* (no participan en enlaces de hidrógeno, su lejanía respecto a otros grupos silanol impide que se puedan establecer dichas interacciones), *vecinales* (silanoles que se encuentran tan próximos que participan en la formación de enlaces de hidrógeno, lo que a su vez implica un aumento de la acidez de estos) y *geminales* (grupos silanol que se encuentran sobre un mismo átomo de silicio). En la figura III.1 se representan los tres tipos de grupos silanol de la sílice.

Figura III.1. Tipos de silanoles de la superficie de la sílica.



Entre los diversos tipos de ligandos que se han postulado como modelos moleculares para simular la superficie de la sílice, que son, mono y polisilóxidos,^{5, 6} calixarenos,¹ heteropolianiones⁷ y trisamidas,⁸ destacan los

silóxidos, sin duda como los modelos homogéneos más convincentes a la hora de simular las funciones silanol presentes en la superficie de la sílice.

Además, se ha comprobado experimentalmente que los silóxidos metálicos con estructura bien definida son modelos moleculares que reproducen adecuadamente las características esenciales de los catalizadores soportados sobre materiales silíceos.⁹⁻¹³ Ello ha hecho que actualmente exista un considerable y creciente interés en el estudio de la química y la estructura de silóxidos metálicos, compuestos que incorporan uno o varios grupos M-O-Si, también conocidos como metalo o metalasiloxano y silanolatos metálicos.^{6,14}

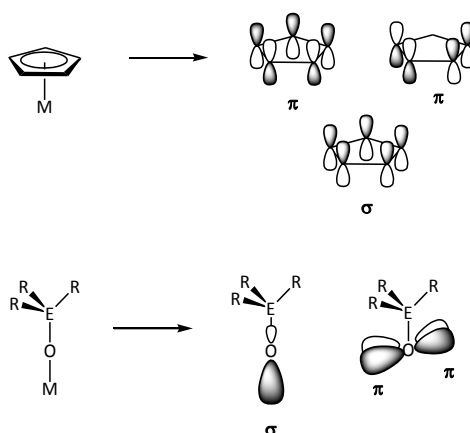
Por otra parte, los silóxidos metálicos son importantes, tanto en el ámbito académico como en el campo industrial, debido a sus amplias aplicaciones como precursores de nuevos materiales^{15,16} y como catalizadores heterogéneos.^{17,18}

Actualmente, se conocen complejos metalasiloxano para la gran mayoría de metales de los grupos principales y para muchos metales de transición, incluidos lantánidos y actínidos, tanto homolépticos, de fórmula general $M(OSiR_3)_n$, como heterolépticos, $L_mM(OSiR_3)_n$.⁵ La mayoría de estos silóxidos metálicos son derivados de mono silanoles (R_3SiOH), silanodíoles ($SiR_2(OH)_2$), α,ω -siloxanodíoles ($HO-(R_2SiO)_n-H$), silanotrioles ($SiR(OH)_3$) o derivados de oligosilsesquioxanos poliédricos incompletamente condensados tal como $Si_7R_7O_9(OH)_3$,^{2,10,19} aunque a éstos últimos se les tratará específicamente en el capítulo IV.

De acuerdo con la idea general presentada por Wolczanski,²⁰ tanto los ligandos alcóxidos como silóxidos se consideran, ligandos auxiliares alternativos al ligando ciclopentadienilo debido a que presentan ciertas

analogías geométricas y electrónicas con éste. En cuanto a las analogías geométricas, hay que mencionar, que en base al tamaño de los grupos alquilo de estos ligandos, se puede lograr un ángulo cónico parecido al del ligando ciclopentadienilo y por otra parte, en cuanto a las analogías electrónicas, tanto los ligandos alcóxido como silóxido potencialmente se pueden coordinar a través de un orbital tipo σ y dos orbitales π perpendiculares a la dirección del enlace M-O, situación que recuerda mucho al sistema de enlace M-Cp (Figura III.2).

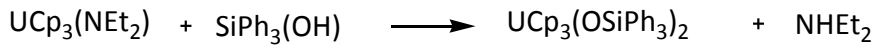
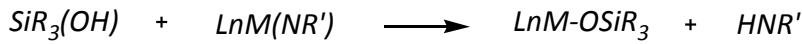
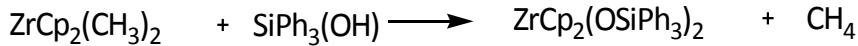
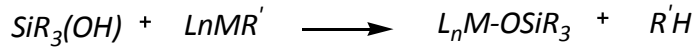
Figura III.2. Orbitales moleculares del anillo ciclopentadienilo y de un alcóxido general, usados para unirse a un metal.



A pesar de las similitudes entre los ligandos alcóxido y silóxido, también son importantes las diferencias entre ellos. Así, debido a que el átomo de silicio es más electropositivo que el de carbono, los ligandos silóxido son generalmente menos básicos y, por lo tanto, los enlaces M-O(Si) presentan un carácter ligeramente más iónico. Por otro lado, el enlace entre el orbital $p\pi$ del átomo de oxígeno y el orbital $d\pi$ del átomo metálico se debilita como consecuencia de la capacidad aceptora- π del átomo de silicio. Esto disminuye el poder dador del grupo silóxido, incrementando, consecuentemente, la acidez del centro metálico.

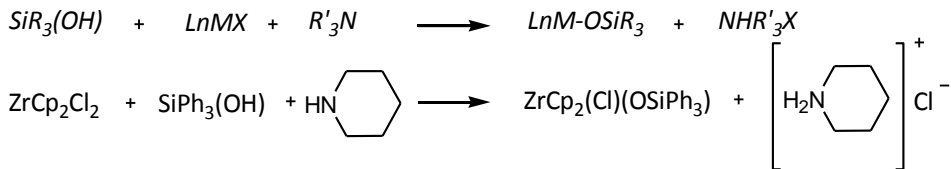
Los métodos generales de formación de metalasiloxanos se pueden resumir en tres:^{21,22}

1. Reacción directa entre un silanol y un complejo metálico con ligandos menos ácidos, alquilo, amida o alcóxido.²³



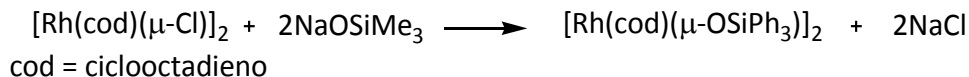
Método válido para metales electropositivos pero no adecuado cuando se trata de enlaces M-X menos reactivos como sucede en los complejos de los elementos de los últimos grupos de transición.

2. Reacción de haluros metálicos con silanoles asistida por una base, normalmente una amina terciaria.²⁴



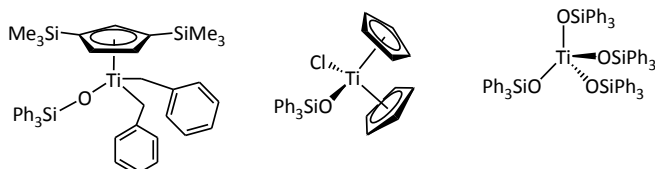
Este último método es el más conveniente para la preparación de metalasiloxanos sin embargo, en ocasiones se aprecia la degradación, asistida por la base, de la estructura del ligando.

3. Reacción de haluros metálicos con silóxidos aniónicos.⁵



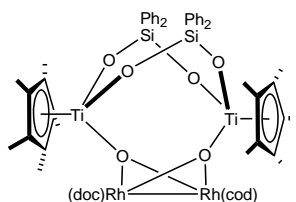
Entre los derivados metalasiloxano de elementos de transición, los titanasiloxanos se encuentran entre los más estudiados y entre estos se encuentran ejemplos con estructura y nuclearidad muy diferentes. Los silanoles simples más usados para preparar diferentes metalasiloxanos son $SiPh_3(OH)$, $Si^tBu_3(OH)$ y $Si(O^tBu)_3(OH)$. Algunos ejemplos de compuestos de titanio²⁵⁻²⁸ con ligandos silóxido monoaniónicos se indican en el esquema III.1.

Esquema III.1. Ejemplos de compuestos con el ligando $SiPh_3(OH)$.



También se conocen complejos de titanio con estructuras cíclicas resultado de la reacción con silanodiolos y disilanoles,²⁹ tal como se muestra en el esquema III.2.

Esquema III.2. Ejemplo de un compuesto de titanio con estructura cíclica con ligando tipo siloxano.



Por último, los silanotrioles y trisilanoles son precursores adecuados para obtener titanasiloxanos tridimensionales. Estas especies al disponer de tres grupos hidroxilo reaccionan con los derivados metálicos conduciendo frecuentemente a sistemas poliédricos, con muy diversas proporciones entre los átomos de silicio y titanio.³⁰

♣ III.2. Objetivos.

Teniendo en cuenta los antecedentes descritos en el apartado anterior y también la necesidad de disponer de compuestos que mimeticen la superficie de la sílice, en nuestro grupo de investigación nos planteamos el estudio de nuevos complejos titanasiloxano mononucleares que tengan en la esfera de coordinación un anillo ciclopentadienilo.

A partir de estas consideraciones, se propusieron los siguientes objetivos concretos:

- Estudiar la reactividad de complejos del tipo $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{R}_3\text{R}'(\text{SiMe}_2\text{Cl})]\text{Cl}_3$ ($\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$ y $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{SiMe}_3$) con $\text{SiPh}_3(\text{OH})$. Este estudio nos permitirá analizar la influencia de la acidez del anillo ciclopentadienilo en estas reacciones.

- Estudiar la reactividad del complejo $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{Cl})]\text{Cl}_3$ con reactivos del tipo $[\text{SiR}_2(\text{OH})]_2(\mu\text{-O})$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$), analizando la reactividad del silanol en función del grupo R.
- Estudiar la reactividad del complejo $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Cl})]\text{Cl}_3$ frente a $\text{SiPh}_2(\text{OH})_2$ analizando el comportamiento del mismo frente al observado para el derivado $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{Cl})]\text{Cl}_3$, previamente estudiado en nuestro grupo de investigación.³¹

♣ III.3. Estudio preparativo.

Ⓐ Reactividad de complejos ciclopentadienilo de titanio $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{R}_3\text{R}'(\text{SiMe}_2\text{Cl})]\text{Cl}_3$ con trifenilsilanol, $\text{SiPh}_3(\text{OH})$.

Ⓐ.1. Reactividad del complejo $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{Cl})]\text{Cl}_3$ **1**:

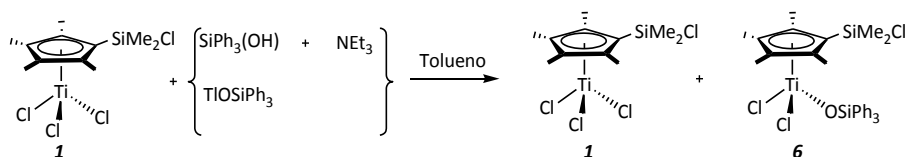
En este apartado, se describen los resultados de reactividad cuando se varía la proporción molar del silanol, $\text{SiPh}_3(\text{OH})$.

Ⓐ.1.1. Reacciones en proporción 1(Ti):1(Si).

La reacción del complejo **1** con la cantidad equimolar de $\text{SiPh}_3(\text{OH})$ en tolueno asistida por NEt_3 indica, al cabo de doce horas, la formación de una mezcla de dos compuestos, el nuevo derivado silóxido $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{Cl})](\text{OSiPh}_3)\text{Cl}_2$ **6**, además del complejo **1**, que queda sin reaccionar. La reacción se mantiene agitando durante un mes y en el

transcurso de este tiempo, va aumentando la cantidad de **6** hasta llegar a una proporción de 1:0.4 de los complejos **6:1**. La misma mezcla de reacción final se obtiene cuando, en análogas condiciones de reacción, se emplea un equivalente de la correspondiente sal tiliada, TIOSiPh₃, (Esquema III.3).

Esquema III.3. Reacciones de **1** con SiPh₃(OH) y TIOSiPh₃ en proporción 1:1.



En el complejo **1** existen dos tipos de enlaces susceptibles de reaccionar, los enlaces Ti-Cl y el enlace Si-Cl. Como se puede observar en el esquema anterior, la formación del complejo **6** implica la protonólisis de un enlace Ti-Cl, con eliminación de un equivalente de HCl, y no del enlace Si-Cl. Esto se puede explicar atendiendo a la mayor acidez que muestra titanio frente a silicio.

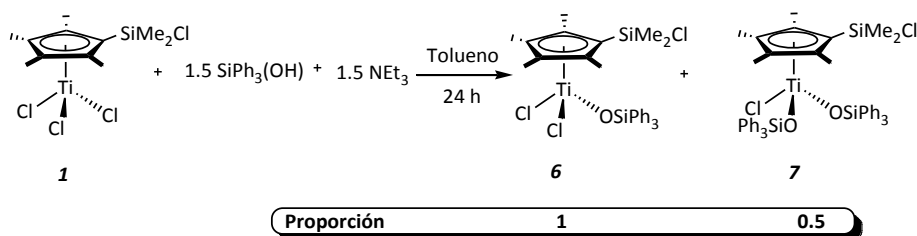
Otra cuestión que surge a la hora de explicar estos procesos es la incompleta transformación de **1**, aunque las reacciones se plantean en la proporción adecuada para ello. Trabajos previos realizados en nuestro grupo de investigación muestran que, en este tipo de procesos, es necesario la adición de más de un equivalente de silanol para que la reacción progrese totalmente, como sucede en el proceso de formación de Ti[η⁵-C₅R₄(SiMe₂OSiPh₂O-κO)]Cl₂ (R = H, Me) en el que hay que emplear una proporción 1(complejo de titanio):2(silanol):2(NEt₃).^{31,32}

A la vista del resultado anterior y de los antecedentes aludidos, el siguiente paso fue realizar la misma reacción aumentando la proporción del reactivo SiPh₃(OH). A continuación, se muestran los resultados alcanzados cuando la proporción de silanol se va aumentando gradualmente.

Q.1.2. Reacciones en proporción 1(Ti):1.5(Si).

Cuando se hace reaccionar el complejo **1** con 1.5 equivalentes de $\text{SiPh}_3(\text{OH})$, en presencia de 1.5 equivalentes de NEt_3 , en tolueno y durante 24 horas, la reacción conduce a la transformación completa de **1** con la formación del complejo **6**. Sin embargo, el proceso no es selectivo hacia la formación de este último ya que, junto con **6** se forma un nuevo derivado disilóxido $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{Cl})](\text{OSiPh}_3)_2$ **7**, en proporción 1(**6**):0.5(**7**) (Esquema III.4).

Esquema III.4. Reacción de **1** con $\text{SiPh}_3(\text{OH})$ en proporción 1:1.5.



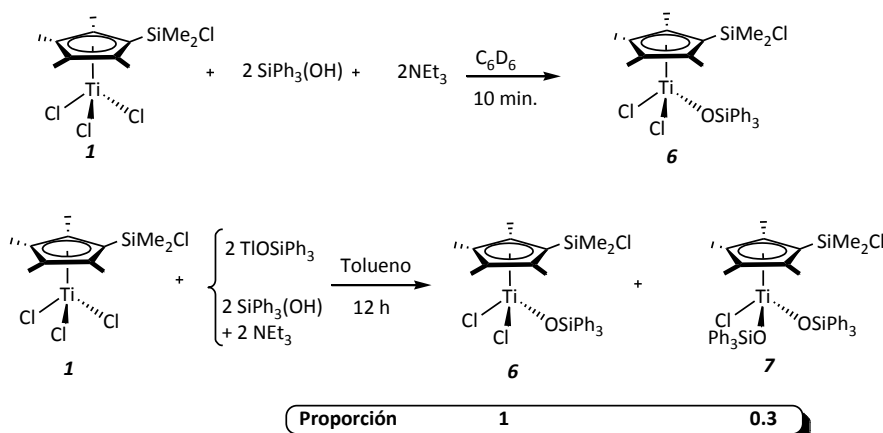
La formación de **7** es consecuencia de la sustitución de un segundo ligando cloro de la esfera de coordinación de titanio. En esta reacción se demuestra que los dos primeros procesos de protonólisis se orientan específicamente hacia los enlaces titanio-cloro, sin que el enlace silicio-cloro se vea afectado, sustituyéndose uno o dos ligandos cloro enlazados a titanio por ligandos silóxido.

Q.1.3. Reacciones en proporción 1(Ti):2(Si).

Siguiendo con la dinámica de aumentar la proporción del precursor de ligando $\text{SiPh}_3(\text{OH})$, se realizaron diversas reacciones utilizando dos equivalentes de silanol o de la sal taliada de éste.

La reacción del complejo **1** con dos equivalentes de $\text{SiPh}_3(\text{OH})$ y dos equivalentes de NEt_3 se realizó tanto a nivel de tubo de RMN como a escala preparativa. A nivel de tubo de RMN, se observa la formación, al cabo de diez minutos de reacción, cuantitativa del complejo **6**, como se muestra en el esquema III.5. Sin embargo, cuando la reacción a nivel preparativo se mantiene durante un largo periodo de tiempo se comprueba la transformación de parte del complejo **6** en el nuevo compuesto disustituido **7**, en proporción 1:0.3. No obstante, el complejo **6** se aísla puro como un sólido de color naranja cuando dicha mezcla se lava varias veces con *n*-hexano.

Esquema III.5. Reacciones de **1** con $\text{SiPh}_3(\text{OH})$ y TIOSiPh_3 en proporción 1:2.



Cuando se emplea como reactivo la sal taliada TIOSiPh_3 se obtiene el mismo resultado que con silanol a nivel preparativo, formándose una mezcla de ambos compuestos con distinto grado de sustitución, **6** y **7**.

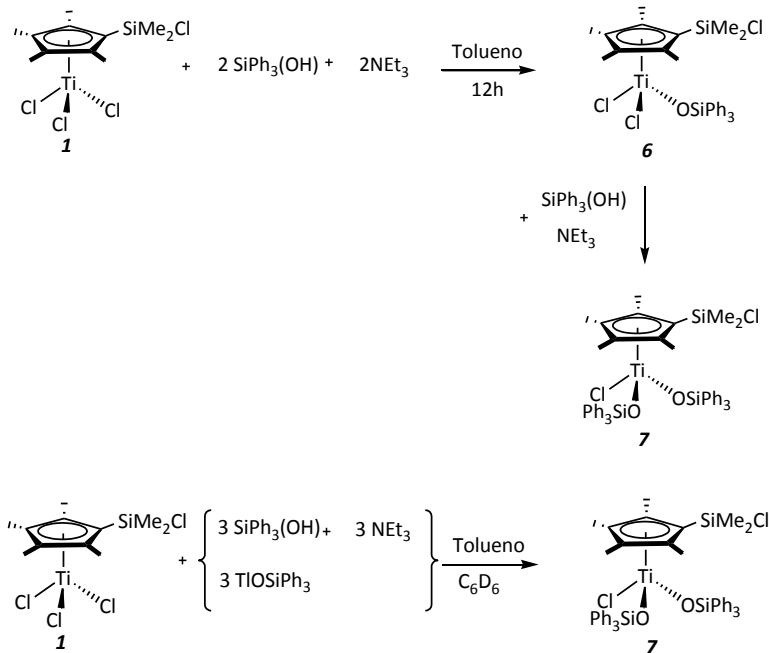
Estos resultados se pueden interpretar como que el primer proceso de sustitución se da mucho más rápido que el segundo, lo que hace que **7** tan solo se forme cuando la mezcla de **6** y el exceso de silanol o la sal taliada se mantiene durante un periodo largo de tiempo.

3.1.4. Reacciones en proporción 1(Ti):3(Si).

En base a los resultados alcanzados en los dos puntos anteriores, donde ha sido necesario la adición de un exceso silanol $\text{SiPh}_3(\text{OH})$ (o alternativamente de TIOsiPh_3) para lograr la sustitución de un ligando cloro, se plantea aumentar la proporción de reactivo, para forzar la sustitución de dos enlaces Ti-Cl con objeto de sintetizar el complejo disustuido **7**. Se opera de dos modos diferentes, añadiendo un tercer equivalente de silanol sobre la mezcla conseguida en la reacción 1(Ti):2(Si) o directamente llevando a cabo el proceso en proporción 1(Ti):3(Si), tanto a nivel de tubo de RMN y a nivel preparativo (Esquema III.6).

Cuando se hacen reaccionar tres equivalentes de $\text{SiPh}_3(\text{OH})$ con un equivalente del complejo **1**, en presencia de la cantidad apropiada de NEt_3 , se observa la rápida precipitación de un sólido, identificado como cloruro de trietilamonio, y la formación regioespecífica de **7**, como se comprueba por RMN- ^1H y HMBC ^1H - ^{29}Si . El mismo resultado final se alcanza cuando a la mezcla de productos obtenida en la reacción 1(Ti):2(Si) se le adiciona un tercer equivalente de silanol (Esquema III.6).

Esquema III.6. Reacciones para dar lugar al complejo **7**.



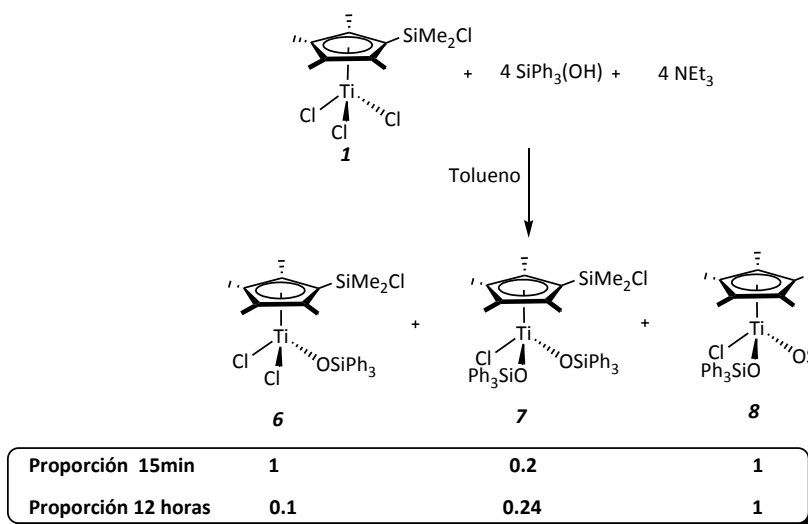
Estas reacciones revelan la selectividad de los dos primeros procesos de sustitución, ya que, en estos se afectan específicamente enlaces Ti-Cl, y en ningún caso el enlace Si-Cl.

1.5. Reacciones en proporción 1(Ti):4(Si).

Tratando de observar si era posible alcanzar un mayor grado de sustitución de ligandos cloro y analizar si la selectividad de estos procesos de sustitución se mantiene hacia los enlaces Ti-Cl frente al enlace Si-Cl, el siguiente paso fue aumentar la proporción de $\text{SiPh}_3(\text{OH})$ o TIOsiPh_3 . Así, cuando a una disolución en tolueno de **1** se añaden cuatro equivalentes de $\text{SiPh}_3(\text{OH})$, en presencia de cuatro equivalentes de NEt_3 , al cabo de quince minutos de reacción se obtiene una mezcla de tres productos, entre los que se identifican los complejos **6** y **7** y un nuevo derivado titanasiloxano $\text{Ti}[\eta^5-$

$C_5Me_4(SiMe_2OSiPh_3)](OSiPh_3)_2Cl$ **8**, en proporción 1(**6**):0.2(**7**):1(**8**). Si la reacción se mantiene durante 12 horas, se observa una disminución gradual de la cantidad de **6** al tiempo que aumenta la de **8**, 0.1(**6**):0.2(**7**):1(**8**) (Esquema III.7). Al final, aunque no se llega a obtener el complejo **8** de forma selectiva, éste se puede aislar como un sólido puro por recristalización en hexano, $-20\text{ }^\circ\text{C}$.

Esquema III.7. Reacción de **1** con $SiPh_3(OH)$ en proporción 1:4.



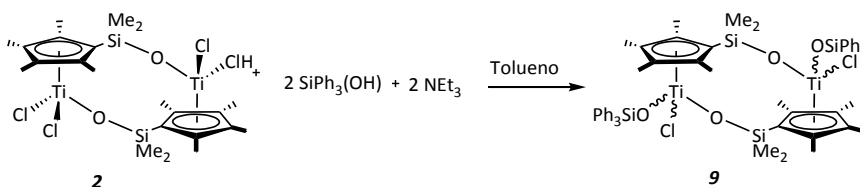
Según estos resultados, los dos primeros procesos de sustitución se producen específicamente sobre enlaces Ti-Cl mientras que el tercer grupo silóxido entra sobre el átomo de silicio. Este comportamiento se puede explicar en base a las propiedades electrónicas y estéricas que los ligandos silóxido imponen al átomo de titanio en estos complejos. Así, según se van sustituyendo ligandos cloro de la esfera de coordinación del átomo de titanio por ligandos silóxido (con mayor capacidad dadora- π) disminuye la acidez del átomo de titanio y aumenta el impedimento estérico entorno al mismo, lo que dificulta la sustitución del último enlace Ti-Cl. El tercer proceso de sustitución, por lo tanto, se produciría sobre el enlace Si-Cl.

Con objeto de forzar la sustitución del último ligando cloro que permanece en la esfera de coordinación de titanio, se llevaron a cabo diferentes reacciones empleando un exceso mayor de trifenilsilanol y forzando las condiciones de reacción, elevando la temperatura. Sin embargo, en ninguno de estos procesos se pudo observar la formación del complejo totalmente sustituido.

1.6. Comportamiento del complejo **7** en disolución.

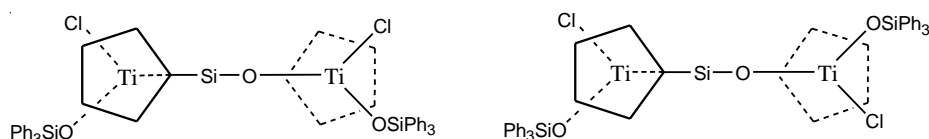
Cuando el compuesto **7**, preparado a nivel de tubo de RMN (en C₆D₆ y en tubo valvulado), se mantiene en disolución a temperatura ambiente durante un largo periodo de tiempo, alrededor de un mes, se comienza a apreciar, por RMN-¹H, la desaparición de las resonancias debidas a **7**, al tiempo que surgen dos nuevos juegos de señales. Los datos de RMN de los compuestos formados muestran, para ambos, la no equivalencia de los grupos metilo unidos a silicio y de los pares de metilos del ligando ciclopentadienilo (próximos y distantes, respecto al carbono *ipso* del anillo), lo que indica que se trata de complejos quirales. Los nuevos complejos se formulan como los dos posibles diastereoisómeros del compuesto dinuclear [Ti(μ-η⁵-C₅Me₄SiMe₂O-κO)(OSiPh₃)Cl]₂ **9**, (Esquema III.8).

Esquema III.8. Reacción de formación del compuesto **9** a partir del complejo **2**.



Para confirmar la estructura de **9**, se sintetiza éste directamente por reacción del complejo dinuclear $\{\text{Ti}[\mu-(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{O-}\kappa\text{O})]\text{Cl}_2\}_2$ **2**, con dos equivalentes de trifenilsilanol, en presencia de la correspondiente cantidad de NEt_3 . En la reacción se obtienen ambos diastereoisómeros que se muestran en la figura III.3, en proporción 2:1. No ha sido posible la identificación de cada uno de ellos porque el comportamiento espectroscópico que muestran es análogo.

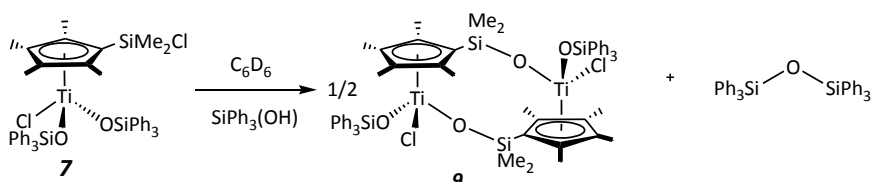
Figura III.3. Posibles diastereoisómeros de **9**.



Por este método, **9** se aísla como un sólido puro con elevado rendimiento, cuyo comportamiento espectroscópico coincide con el mostrado por el producto de la transformación de **7**, confirmando la naturaleza de este último.

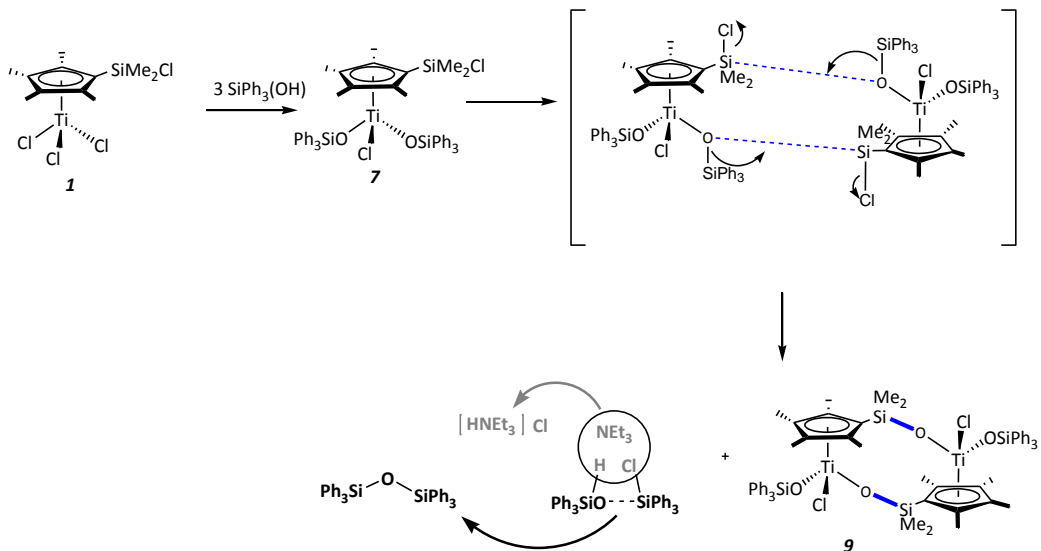
La estructura de **9** queda definitivamente establecida por el estudio de difracción de rayos-X de monocristales que precipitan del tubo de RMN en el que inicialmente se observó la formación de **9**. Además, junto a estos precipita un segundo tipo de cristales cuyo análisis confirma que se trata de hexafenildisiloxano, $\text{Ph}_3\text{SiOSiPh}_3$ (Esquema III.9).

Esquema III.9. Reacción de formación del complejo **9** a partir del complejo **7**.



Para explicar la formación de **9** a partir de **7** se propone el camino de reacción que se representa en el esquema III.10:

Esquema III.10. Posible camino de reacción para justificar la formación del complejo **9**.



Este camino de reacción, implica un proceso de condensación intermolecular donde dos moléculas del complejo **7** se aproximan, produciéndose la transformación que conduce a la formación del compuesto dinuclear **9**, con liberación de dos equivalentes de clorotriphenilsilano. La posterior reacción del clorotriphenilsilano formado con el exceso de triphenilsilanol, empleado inicialmente para generar **7**, conduce a la generación del hexafenildisiloxano observado en el medio de reacción.

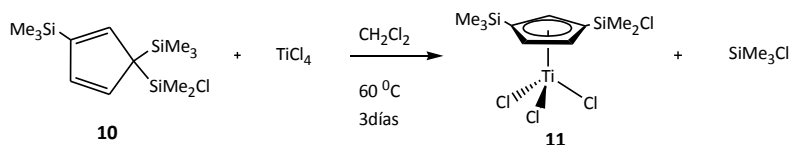
Q.2. Reactividad de $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Cl})]\text{Cl}_3$ **11**:

El complejo **11** que se ha utilizado en esta parte de la investigación no ha sido descrito anteriormente, por lo que inicialmente se describirá su síntesis.

❖ Síntesis del complejo $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Cl})]\text{Cl}_3$ **11**:

Para la preparación de este complejo, se sintetiza primeramente el ciclopentadieno trisustituido, con dos grupos trimetilsililo y uno clorodimetilsililo, $\text{C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2\text{Cl})$ **10**, para proceder después a su introducción en la esfera de coordinación del metal siguiendo la metodología desarrollada en nuestro grupo de investigación.³³ De este modo, la reacción de **10** con TiCl_4 , en diclorometano y calentando la mezcla de reacción a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante tres días, conduce finalmente, a través de una sustitución nucleofílica y eliminación de un grupo SiMe_3 en forma de clorotrimetilsilano, al complejo $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Cl})]\text{Cl}_3$ **11** como un sólido de color amarillo con moderado rendimiento. (Esquema III.11).

Esquema III.11. Síntesis del complejo **11**.

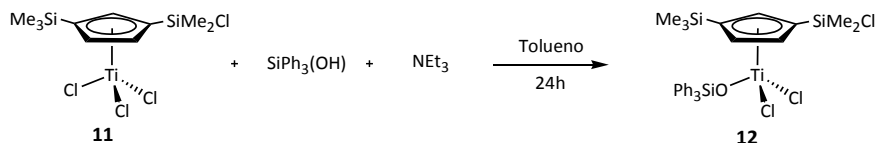


A continuación se analizarán las reacciones de **11** con trifenilsilanol, $\text{SiPh}_3(\text{OH})$, o trifenilsilóxido de talio, TlOSiPh_3 , en diferentes proporciones.

Q.2.1. Reacciones en proporción 1(Ti):1(Si).

La reacción del complejo **11** con un equivalente de $\text{SiPh}_3(\text{OH})$, en tolueno y en presencia de NEt_3 , da lugar a un nuevo producto caracterizado como el derivado silóxido $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Cl})](\text{OSiPh}_3)\text{Cl}_2$ **12** (Esquema III.12).

Esquema III.12. Reacción de **11** con $\text{SiPh}_3(\text{OH})$ en proporción 1:1.



A diferencia de lo que ocurre con el complejo **1**, en este caso, la reacción transcurre completamente hacia la formación de **12**. Este comportamiento diferente, se justifica en base a la menor capacidad dadora del anillo $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Cl})]$ frente a la que muestra el anillo con cuatros grupos metilo, $[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{Cl})]$, lo que hace que la acidez del átomo de titanio sea superior en **11** que en **1**. Una mayor acidez del átomo de titanio, se traduce en una aceleración del proceso de protonólisis del enlace Ti-Cl.

Q.2.2. Reacciones en proporción 1(Ti):2(Ti).

La reacción del complejo **11** con dos equivalentes de $\text{SiPh}_3(\text{OH})$, en tolueno y asistida por NEt_3 , da lugar a una mezcla de compuestos que no han podido ser identificados.

El resultado que se alcanza cuando la reacción se realiza con TIOSiPh_3 es marcadamente diferente. En esta ocasión, la reacción conduce al complejo dinuclear $\{\text{Ti}[\mu\text{-}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{O}-\kappa\text{O})]\text{Cl}_2\}_2$ **13** (Esquema III.13), que se obtiene como una mezcla equimolar de los dos diastereoisómeros posibles (observado por $\text{RMN-}^1\text{H}$), los cuales se diferencian en la disposición relativa de los grupos SiMe_3 respecto al plano molecular (Figura III.4). La estructura de **13** queda definitivamente establecida por el estudio de difracción de rayos-X.

Esquema III.13. Reacción de formación del complejo **13**.

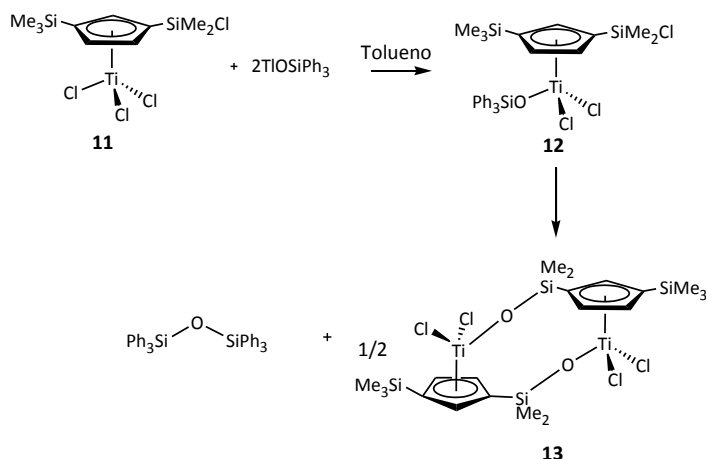
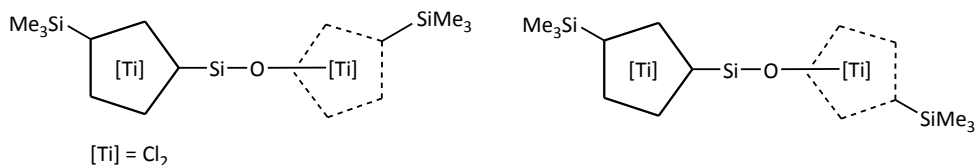


Figura III.4. Diastereoisómeros del complejo **13**.



La formación de **13** se podría ver como el resultado del proceso de hidrólisis de **11**, de forma análoga a lo que sucede en casos semejantes descritos en nuestro grupo de investigación.³¹ Sin embargo, la formación de hexafenildisiloxano (observado por RMN-¹H) en el curso de la reacción parece indicar que no se trata de una reacción de hidrólisis. Una posible explicación para justificar la formación de **13** es que, una vez introducido el primer grupo silóxido en la esfera de coordinación de titanio, el complejo resultante **12** en presencia de exceso de la sal taliada evolucione de modo análogo al comentado para el compuesto **7**, formándose el correspondiente complejo dinuclear **13** junto con hexafenildisiloxano.

En cualquiera de las dos posibilidades (hidrólisis o condensación del complejo **12**) es razonable suponer que la probabilidad de formación de cada uno de los dos diastereoisómeros sea la misma ya que, los grupos SiMe₃ de los anillos se encuentran mutuamente tan alejados que su ubicación relativa no condiciona el proceso.

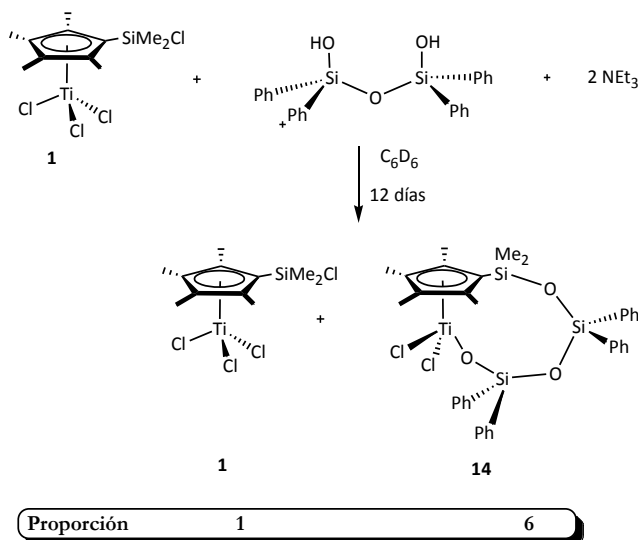
Cuando se incrementa la proporción de silanol, o la correspondiente sal taliada, la reacción conduce en ambos caso a mezclas irresolubles de compuestos.

B. Reacciones de $\text{Ti}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{Cl}))\text{Cl}_3$ con disilanoles, $[\text{SiR}_2(\text{OH})]_2(\mu\text{-O})$ (R = Ph, Me).

Las reacciones del complejo **1** con estos dos reactivos disilanoles se han llevado a cabo a nivel de tubo de RMN y los productos formados se han caracterizado únicamente en base a datos RMN.

Cuando el disilanol empleado es el que presenta grupos fenilo, $[\text{SiPh}_2(\text{OH})]_2(\mu\text{-O})$, la reacción con el complejo **1**, en presencia de dos equivalente de NEt₃, conduce a la formación de una única especie, identificada como el complejo mononuclear $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{O}_3\text{Si}_2\text{Ph}_4\text{-}\kappa^2\text{O})]\text{Cl}_2$ **14**, el cual presenta un ligando *ansa*-ciclopentadienil-silóxido (Esquema III.14).

Esquema III.14. Esquema de formación del complejo **14**.



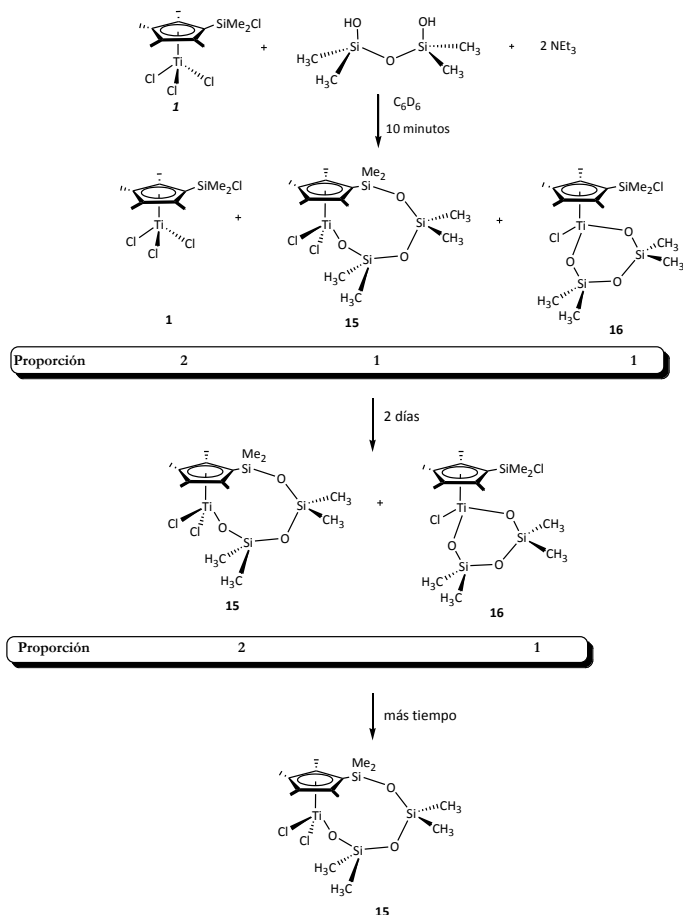
La reacción es muy lenta y tan solo transcurridas 12 horas el complejo **14** se forma mayoritariamente respecto al producto de partida sin reaccionar.

La formación de **14** implica la reacción simultánea de los dos tipos de enlace M-Cl que están presentes en el compuesto, el enlace Si-Cl y uno de los enlaces Ti-Cl, formándose un puente disiloxano que conecta el átomo de silicio del anillo ciclopentadienilo con el átomo de titanio. Este resultado es sensiblemente diferente al obtenido en las reacciones con trifenilsilanol, en las cuales los dos primeros enlaces que sufrían protonólisis eran los enlaces Ti-Cl. No obstante, como se desprende de los resultados obtenidos con el reactivo disilanol con grupos metilo, que se analizan a continuación, el proceso no es tan distinto.

Cuando el disilanol empleado es $[\text{SiMe}_2(\text{OH})_2]_2(\mu\text{-O})$, el resultado que se alcanza es ligeramente diferente al logrado con el disilanol con grupos fenilo. En este caso, cuando se chequea la mezcla de reacción a los diez minutos, se aprecia la presencia, junto al producto de partida sin reaccionar, de dos nuevos derivados mononucleares de titanio $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{O}_3\text{Si}_2\text{Me}_4\text{-}\kappa^2\text{O}_2)]\text{Cl}_2$ **15**, y

Ti[η^5 -C₅Me₄(SiMe₂Cl)](Me₄Si₂O₃- κ^2 O₂)Cl **16**, en proporción 2(**1**):1(**15**):1(**16**). Dicha proporción varía con el tiempo, de modo que, transcurridos dos días se observa la completa desaparición del producto **1** y tras mantener la mezcla un tiempo más largo, finalmente se aprecia únicamente **15**. (Esquema III.15).

Esquema III.16. Esquema de formación de los complejos **15** y **16**.



El complejo **15**, de forma análoga a **14**, se trata de un complejo que presenta un ligando *ansa*-ciclopentadienil-silóxido, consecuencia de la ruptura del enlace Si-Cl y uno de los enlaces Ti-Cl, mientras que **16** presenta un ligando disilóxido quelato, resultado de la protonólisis de dos enlaces Ti-Cl. A la vista de ello, se podría suponer que el proceso, en esta ocasión, no es selectivo. Sin embargo, contemplando todos los resultados expuestos hasta el momento

parece más lógico proponer que el proceso de protonólisis es selectivo hacia dos enlaces Ti-Cl, como sucede en el caso de trifenilsilanol, lo cual conduce a la formación de un derivado con el ligando disilóxido quelato el cual, experimenta un posterior proceso de isomerización que supone la formación del complejo con el ligando *ansa*-ciclopentadienil-silóxido. Proceso que como se verá en el capítulo IV es usual en este tipo de derivados.

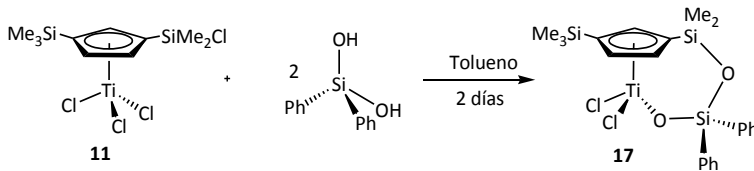
En el caso de la reacción con el disilanol con grupos fenilo, el hecho de que no se observe el complejo con el ligando disilóxido lo único que indica es que una vez formado éste su isomerización es muy rápida, probablemente debido a la mayor repulsión estérica que introducen los grupos fenilo, más voluminosos que los grupos metilo, cuando el ligando disilóxido se encuentra en el plano ecuatorial. Esta repulsión se relaja cuando el ligando disilóxido se encuentra puenteando el ligando ciclopentadienilo y el átomo de titanio, ya que la libre rotación del ligando ciclopentadienilo permite que esta cadena se disponga del modo que se minimicen las interacciones estéricas.

© Reactividad de $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Cl})]\text{Cl}_3$ con difenilsilanodiol, $\text{SiPh}_2(\text{OH})_2$.

En base a la experiencia atesorada en nuestro grupo de investigación,³¹ la reacción de **11** con difenilsilanodiol, $\text{SiPh}_2(\text{OH})_2$, se plantea con dos equivalentes de este último y en ausencia de NEt_3 , para evitar procesos de hidrólisis. Así, cuando, dicha mezcla de reacción, 1(Ti):2(Si), se mantiene en tolueno a reflujo durante dos días, finalmente se obtiene una espuma cristalina que se rompe con hexano, obteniéndose obteniendo de este modo un sólido amarillo microcristalino caracterizado como el complejo $\text{Ti}[\eta^5\text{-}$

$C_5H_3(SiMe_3)(SiMe_2OSiPh_2O-kO)]Cl_2$ **17**, con un rendimiento moderado (Esquema III.16).

Esquema III.16. Síntesis del complejo **17**.



Globalmente la formación del complejo **17** es la consecuencia de la ruptura del enlace Si-Cl y uno de los enlaces Ti-Cl lo que conduce a la formación de un puente disiloxano entre el anillo ciclopentadienilo y el átomo de titanio. Este resultado es análogo al obtenido con compuestos similares de titanio $Ti[\eta^5-C_5R_4(SiMe_2Cl)]Cl_3$ ($R = H, Me$). Sin embargo, a la vista de los resultados alcanzados en las reacciones previas se puede plantear un camino de reacción similar para este proceso, donde inicialmente se produce la protonólisis de dos enlaces Ti-Cl originándose una especie con un ligando disilóxido quelato, de modo análogo al observado en la reacción con el disilanol con grupos metilo. Lo que sucede es que en este caso el metalacilo formado, de cuatro miembros, se encontraría muy tensionado favoreciendo el posterior proceso de isomerización, que conduce a la formación de **17**.

♣ III.4. Caracterización estructural.

Los compuestos preparados en este capítulo se han caracterizado mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear, RMN- ^1H , y HMBC ^1H - ^{29}Si , y análisis elemental de carbono e hidrógeno (véase la parte experimental). Además, en el caso particular de los complejos **9** y **13** se determinó su estructura molecular por difracción de rayos-X.

Ⓐ Espectroscopía de RMN:

En las tablas III.1. y III.2. se recogen los desplazamientos químicos de RMN- ^1H y HMBC ^1H - ^{29}Si para los complejos descritos en este capítulo. Todos los espectros están realizados a temperatura ambiente y en cloroformo deuterado.

Tabla III.1. Datos de RMN-¹H y HMBC ¹H-²⁹Si (δ en ppm) de los complejos 6-9, 11-13.

Compuesto	Datos espectroscópicos de RMN	
<p>6</p>	RMN- ¹ H	
	<ul style="list-style-type: none"> • 0.80 (s, 6H, SiMe₂) • 1.91, 2.35 (s, 2 x 6H, C₅Me₄) • 7.38, 7.68 (m, 3H, 12H, C₆H₅) 	
	HMBC ¹ H- ²⁹ Si	
<p>7</p>	RMN- ¹ H	
	<ul style="list-style-type: none"> • 0.69 (s, 6H, SiMe₂) • 1.71, 1.97 (s, 2 x 6H, C₅Me₄) • 7.09, 7.22, 7.65 (m, 12H, 12H, 6H, C₆H₅) 	
	HMBC ¹ H- ²⁹ Si	
<p>8</p>	RMN- ¹ H	
	<ul style="list-style-type: none"> • 0.31 (s, 6H, SiMe₂) • 1.68, 1.77 (s, 6H, C₅Me₄) • 7.14, 7.34, 7.47 (m, 18H, 18H, 9H, C₆H₅) 	
	HMBC ¹ H- ²⁹ Si	
<p>9</p>	RMN- ¹ H	Diastereoisómero 9a
	<ul style="list-style-type: none"> • 0.22, 0.49 (s, 2 x 6H, SiMe₂) • 1.95, 2.07, 2.19, 2.50 (s, 4 x 6H, C₅Me₄) • 7.17, 7.34, 7.68 (m, 12H, 12H, 6H, C₆H₅) 	<ul style="list-style-type: none"> • 0.35, 0.37 (s, 2 x 6H, SiMe₂) • 1.90, 2.21, 2.27, 2.36 (s, 4 x 6H, C₅Me₄) • 7.17, 7.34, 7.68 (m, 12H, 12H, 6H, C₆H₅)
	HMBC ¹ H- ²⁹ Si	
<p>11</p>	RMN- ¹ H	
	<ul style="list-style-type: none"> • 0.10 (s, 9H SiMe₃) • 0.49, 0.56 (s, 2 x 3H, SiMe₂Cl) • 7.02, 7.04 (s, 1H; m, 2H, C₅H₃) 	
	HMBC ¹ H- ²⁹ Si	
<p>11</p>	<ul style="list-style-type: none"> • 15.0 (SiMe₂Cl) • -1.3 (SiMe₃) 	

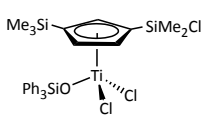
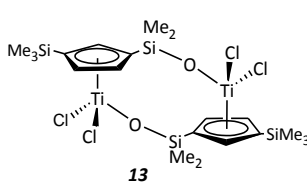
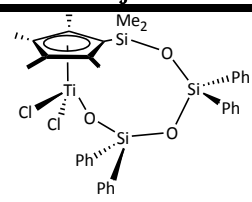
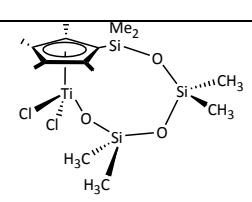
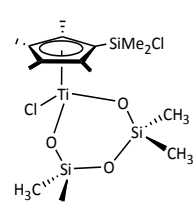
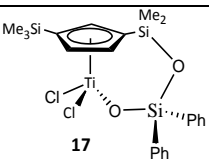
 <p style="text-align: center;">12</p>	RMN-¹H	
	<ul style="list-style-type: none"> • 0.37 (s, 9H, SiMe₃) • 0.46, 0.48 (s, 2 x 3H, SiMe₂Cl) • 6.63, 6.64 (s, 1H; m, 2H, C₅H₅) • 7.45, 7.56 (m, 3H, 12H, C₆H₅) 	
	HMBC ¹H-²⁹Si	
	<ul style="list-style-type: none"> • 14.8 (SiMe₂Cl) • -5.3 (SiMe₃) • -12.8 (TiOSiPh₃) 	
 <p style="text-align: center;">13</p>	RMN-¹H	
	Diastereoisómero 13a	Diastereoisómero 13b
	<ul style="list-style-type: none"> • -0.06 (s, 9H, SiMe₃) • 0.26, 0.48 (s, 2 x 3H, SiMe₂) • 6.48, 6.52 (s, 1H; m, 2H; C₅H₅) 	<ul style="list-style-type: none"> • 0.14 (s, 9H, SiMe₃) • 0.58, 0.62 (s, 2 x 3H, SiMe₂) • 6.70, 6.74 (s, 1H; m, 2H; C₅H₅)
	HMBC ¹H-²⁹Si	
	<ul style="list-style-type: none"> • -3.91 (SiMe₃) • -2.03 (SiMe₂) 	<ul style="list-style-type: none"> • -4.23 (SiMe₃) • -2.23 (SiMe₂)

Tabla III.2. Datos de RMN-¹H y HMBC ¹H-²⁹Si (δ ppm) de los complejos 14-17.

Compuesto	Datos espectroscópicos de RMN
 <p style="text-align: center;">14</p>	RMN-¹H
	<ul style="list-style-type: none"> • 0.33 (s, 6H, SiMe₂) • 1.94, 2.19 (s, 2 x 6H, C₅Me₄) • 7.19, 7.84, 8.0 (m, 15H, 5H, 5H, O₃Si₂Ph₄)
	HMBC ¹H-²⁹Si
	<ul style="list-style-type: none"> • -2.73 (SiMe₂) • -8.46, -8.93 (O₃Si₂Ph₄)
 <p style="text-align: center;">15</p>	RMN-¹H
	<ul style="list-style-type: none"> • 0.12, 0.20 (s, 2 x 6H, O₃Si₂Me₄) • 0.53 (s, 6H, SiMe₂) • 1.91, 2.21 (s, 2 x 6H, C₅Me₄)
	HMBC ¹H-²⁹Si
	<ul style="list-style-type: none"> • -3.82 (SiMe₂) • -5.21, -4.98 (O₃Si₂Me₄)
 <p style="text-align: center;">16</p>	RMN-¹H
	<ul style="list-style-type: none"> • 0.28, 0.29 (s, 2 x 6H, O₃Si₂Me₄) • 0.73 (s, 6H, SiMe₂Cl) • 1.97, 2.21 (s, 2 x 6H, C₅Me₄)
	HMBC ¹H-²⁹Si
	<ul style="list-style-type: none"> • 15.26 (SiMe₂Cl) • -4.32 (O₃Si₂Me₄)

 <p style="text-align: center;">17</p>	RMN-¹H
	<ul style="list-style-type: none"> • 0.37 (s, 9H, SiMe3) • 0.46, 0.48 (s, 2 x 3H, SiMe2) • 7.25, 4.78 (m, 6H, 4H, O2SiPh2) <p style="text-align: center;">HMBC ¹H-²⁹Si (CDCl₃)</p>
	<ul style="list-style-type: none"> • -1.33 (SiMe3) • -2.42 (SiMe2) • -9.46 (O2SiPh2)

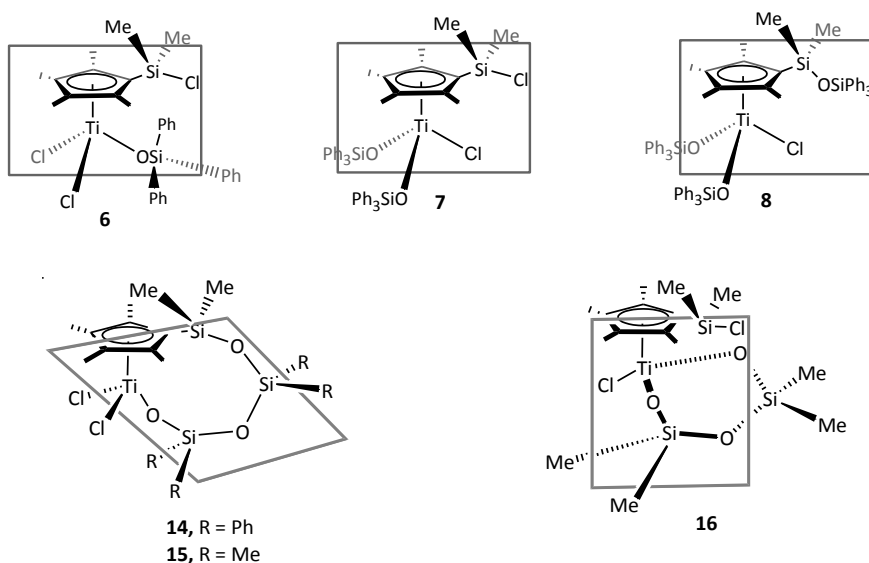
En este tratamiento se va a analizar por separado los complejos con el ligando ciclopentadienilo $C_5Me_4(SiMe_2X)$ y los que contienen el ligando $C_5H_3(SiMe_3)(SiMe_2X)$.

①. Comportamiento espectroscópico de complejos con el ligando $C_5Me_4(SiMe_2X)$.

Los complejos mononucleares que presentan el ligando ciclopentadienilo $C_5Me_4(SiMe_2X)$ (**6**, **7**, **8**, **14**, **15** y **16**), en disolución, muestran un comportamiento espectroscópico análogo, que coincide con el de compuestos con simetría C_5 . En la figura III.4 se representa el plano de simetría de estos compuestos. Se trata de un plano perpendicular al del anillo ciclopentadienilo que comprende el carbono *ipso* del anillo, el átomo de silicio unido a éste y el átomo de titanio y, a su vez, bisecta al propio ligando ciclopentadienilo y al ángulo X-Ti-X (X = Cl, **6**, **14** y **15**; X = O, **7**, **8**, y **16**). En los complejos **14** y **15** éste es un plano promedio ya que, como se aprecia en otras estructuras similares, los puentes entre titanio y el anillo en estos compuestos son tan largos que se disponen adoptando conformaciones que los sitúan fuera del hipotético plano, sin embargo, estos muestran en disolución una

elevada fluxionalidad conformacional de modo que su disposición estructural promedio da lugar a un comportamiento espectroscópico que coincide con el de una especie con simetría C_5 .

Figura III.4. Plano de simetría que se encuentra en los complejos 6-8, 14-16.



Consecuentemente, los espectros de RMN- ^1H de estos complejos muestran una única señal, a campo alto, para los grupos metilo unidos a silicio y dos señales, a campo más bajo, para los dos pares de metilos (próximos y distantes al carbono *ipso*) del anillo ciclopentadienilo. Además, se observan la presencia de las señales correspondientes a los grupos alquilo de los diferentes ligandos silóxico, metilo o fenilo, según corresponda. Las integrales relativas de estas señales concuerdan adecuadamente con la estructura propuesta para estos compuestos.

Un dato muy significativo en los espectros de RMN- ^1H de este tipo de complejos, por la relevante información que aporta, es el desplazamiento químico de los protones de los grupos metilo unidos al silicio del anillo ciclopentadienilo, SiMe_2X . De acuerdo con la tendencia observada en nuestros

trabajos previos,^{34,35} la sustitución del átomo de cloro del grupo SiMe_2Cl por uno de nitrógeno u oxígeno, SiMe_2X ($\text{X} = \text{O}, \text{N}$), supone un desplazamiento significativo a campo más alto de las resonancias debidas a estos protones. De forma que, en base al desplazamiento químico de tales protones se puede establecer si el átomo de cloro permanece unido silicio o ha sido sustituido. Así, en los complejos que se mantiene inalterado el enlace Si-Cl (compuestos **6**, **7** y **16**), estos protones aparecen a desplazamientos químicos superiores a 0.69 ppm, próximos al que se observa en para el complejo de partida **1** (0.91 ppm). En cambio, en los compuestos en los que el enlace Si-Cl se ha sustituido por un enlaces Si-O, las resonancias correspondientes a estos protones se desplazan a campo sensiblemente más alto, muestran desplazamientos < 0.40 ppm (complejos **8**, **14** y **15**).

No obstante, el dato espectroscópico más determinante para poder estimar si en el compuesto final el átomo de cloro permanece coordinado a silicio o por el contrario, ha sido sustituido por un grupo silóxido es el desplazamiento químico del átomo de silicio del grupo SiMe_2X , en el espectro HMBC $^1\text{H}-^{29}\text{Si}$. Experimentalmente se observa, que para los complejos en los que el átomo de silicio del anillo ciclopentadienilo permanece unido el átomo de cloro, este átomo de silicio resuena a valores superiores a 10 ppm (entre 14.8 y 15.2 ppm) en cambio, cuando se sustituye el átomo de cloro por uno de oxígeno, como es el caso que nos concierne, la señal se desplaza a campo más alto, en torno a 0 ppm, avalando la eliminación del átomo de cloro y la formación del enlace Si-O. En estos espectros también se aprecian las resonancias asignables al resto de átomos de silicio presentes en el compuesto.

El comportamiento espectroscópico del complejo dinuclear **9** en disolución es sensiblemente más complejo que el analizado para los

compuestos mononucleares anteriores. El espectro de RMN-¹H de **9** muestra dos juegos de 6 señales, con una relación de integrales de 2:1, para los grupos metilo presentes en la molécula. A campo bajo, en la zona de protones aromáticos, una serie de multipletes debido a los protones de los grupos fenilo de los ligandos silóxido. Estos datos están de acuerdo con la estructura propuesta para **9**, en la que cada átomo de titanio presenta un grupo silóxido, lo cual hace a ambos centros estereogénicos y posibilita la formación de dos diastereoisómeros. Estos son la consecuencia de la ubicación de los grupos "OSiPh₃" en la misma cara (cofaciales) del plano molecular promedio o en caras opuestas (antifaciales). En cualquier caso, en ambos estereoisómeros, los dos fragmentos metálicos son equivalentes, el diastereoisómero cofacial muestra una simetría C₂ mientras que el antifacial es C_i. Sin embargo, la simetría local de cada centro metálico (C₁) hace que los pares de grupos metilo del ligando ciclopentadienilo y los unidos a silicio no sean equivalentes.

Como el comportamiento espectroscópico de ambos diastereoisómeros es análogo, éste no permite establecer cuál de ellos es el mayoritario, aunque parece lógico proponer que éste sea el antifacial al ser estéricamente más favorable, debido a que ubica a los dos grupos "OSiPh₃" lo más alejados posible.

3.3. Comportamiento espectroscópico de los complejos que contienen el anillo C₅H₃(SiMe₃)(SiMe₂X) **11, 12, 13** y **17**.

Todos los compuestos mononucleares que contienen el ligando C₅H₃(SiMe₃)(SiMe₂X) son especies quirales, debido a la quiralidad planar que impone el anillo ciclopentadienilo, como resultado de la distinta naturaleza de los dos grupos sililo del mismo (SiMe₃ y SiMe₂X). Consecuentemente, los espectros de RMN-¹H de estos compuestos son más complejos que los

observados para los compuestos con el anillo $C_5Me_4(SiMe_2X)$ con grupos metilo, ya que, los dos grupos metilo del fragmento $SiMe_2X$ son diastereotópicos y los tres protones del anillo no equivalentes, dando lugar a dos y tres señales (sistema de espín ABC), respectivamente.

El resto de las tendencias generales relacionadas con el comportamiento espectroscópico analizadas para los compuestos con el ligando $C_5Me_4(SiMe_2X)$ se mantienen también para estos complejos. Así, en los complejos en los que se mantiene el enlace Si-Cl, **11** y **12**, las resonancias debidas a los protones $SiMe_2X$ aparecen a mayor desplazamiento que en el complejo en el que se ha sustituido dicho átomo de cloro, **17**. De igual modo, para los dos primeros complejos (**11** y **12**), el desplazamiento químico de silicio es del mismo orden, 15 y 14.8 ppm, al observado en los complejos con el ligando ciclopentadienilo metilado en los que el átomo de cloro permanece sin reaccionar.

Al igual que en caso del complejo **9**, la naturaleza dinuclear de **13** y su quiralidad, impuesta por el anillo, hace que su comportamiento espectroscópico sea más complejo que el de los análogos complejos mononucleares. En el espectro de RMN- 1H de **13** se observa la presencia de los dos diastereoisómeros, en proporción 1:1, resultantes de la orientación relativa de los grupos $SiMe_3$ de los dos anillos ciclopentadienilo. Ambos pueden encontrarse en la misma cara del plano molecular, dando lugar al estereoisómero facial de simetría C_2 , o en caras opuestas, originando el estereoisómero antifacial de simetría C_i . El resto de las propiedades espectroscópicas siguen las pautas apuntadas con anterioridad para el complejo **9**.

℔. Difracción de rayos-X

- Estructura cristalina del complejo **9** y **13**:

Debido a la similitud de las estructuras de ambos complejos se van a discutir conjuntamente.

Al mantener una disolución del complejo **9** en C_6D_6 , en tubo de RMN valvulado, a temperatura ambiente durante un mes, se obtuvieron monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos-x. El compuesto, de fórmula empírica $C_{58}H_{66}Cl_2O_4Si_4Ti_2$, cristaliza en un sistema triclinico y grupo espacial P -1. El resto de datos experimentales se encuentran recogidos en la tabla III.3, y las distancias y ángulos más significativos se presentan en la tabla III.4. La estructura molecular que presenta el complejo en estado sólido, está representada en la figura III.5.

Al mantener una disolución del complejo **12** en tolueno, a una temperatura de $-20\text{ }^{\circ}C$ durante una semana, se obtuvieron monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos-x. El compuesto, de fórmula empírica $C_{20}H_{36}Cl_4O_2Si_4Ti_2$, cristaliza en un sistema monoclinico y grupo espacial P 1 21/c. El resto de datos experimentales se encuentran recogidos en la tabla III.5, y las distancias y ángulos más significativos se presentan en la tabla III.6. La estructura molecular que presenta el complejo en estado sólido, está representada en la figura III.6.

Figura III.5. Estructura molecular del complejo 9.

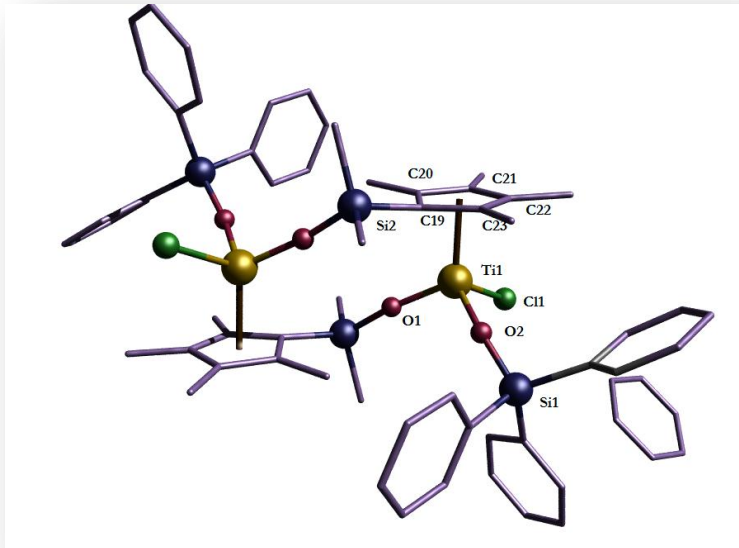


Tabla III.3. Datos cristalográficos del complejo 9.

Fórmula empírica	C ₅₈ H ₆₆ Cl ₂ O ₄ Si ₄ Ti ₂
Peso molecular	631.19
Temperatura	200(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclinico, P -1
Dimensiones de la celdilla	a = 10.4359(7) Å alpha = 98.070(5) ⁰ b = 10.9269(6) Å beta = 108.532(6) ⁰ c = 15.2191(9) Å gamma = 94.542(6) ⁰
Volúmen	1614.95(17) Å ³
Z, densidad calculada	2, 1.298 mg/m ³
Índices de correlación [I>2σ(I)]	R1 = 0.0491, wR2 = 0.0968
Ríndices (todos los datos)	R1 = 0.1017, wR2 = 0.1050
Coefficiente de extinción	0.055(3)

Tabla III.4. Selección de distancias (Å) y ángulos de enlace ($^{\circ}$) del complejo **9**.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos ($^{\circ}$)	
O(2)-Ti(1)	1.8069(1)	Ti(1)-O(2)-Cl(1)	44.8(9)
O(1)-Ti(1)	1.7993(1)	Ti(1)-O(1)-O(2)	37.9(7)
Cl(1)-Ti(1)	2.2886(1)	Ti(1)-O(2)-Si(1)	163.5(7)
C(19)-Ti(1)	2.2937(2)	Ti(1)-O(1)-Si(2)	168.0(1)
C(20)-Ti(1)	2.3638(2)	O(1)-Si(2)-C(19)	109.5(9)
C(21)-Ti(1)	2.4347(1)	O(2)-Si(1)-C(13)	109.2(9)
C(22)-Ti(1)	2.4218(1)		
C(23)-Ti(1)	2.3628(2)		
C(23)-Ti(2)	2.442(6)		
C(19)-C(20)	1.4913(9)		
C(20)-C(21)	1.4000(2)		
C(21)-C(22)	1.4390(1)		
C(22)-C(23)	1.3991(1)		
C(23)-C(19)	1.4367(1)		
O(2)-Si(1)	1.6385(1)		
O(1)-Si(2)	1.6290(1)		
C(7)-Si(1)	1.8661(1)		
C(13)-Si(1)	1.8607(2)		
C(2)-Si(1)	1.8631(1)		

Figura III.6. Estructura molecular del complejo **13**.

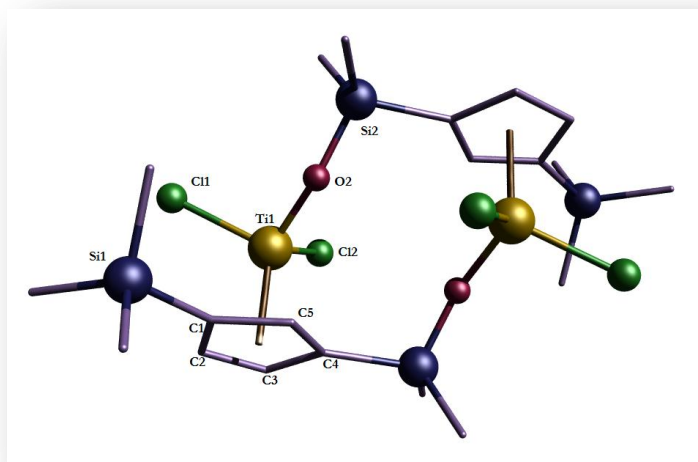


Tabla III.5. Datos cristalográficos del complejo **9**.

Fórmula empírica	C ₂₀ H ₃₆ Cl ₄ O ₂ Si ₄ Ti ₂
Peso molecular	658.42
Temperatura	273(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, P 2(1)/c
Dimensiones de la celdilla	a = 10.3538(10) Å alpha = 90 °
	b = 10.9398(10) Å beta = 106.636(8)°
	c = 15.0060(17) Å gamma = 90 °
Volúmen	1628.56(29) Å ³
Z, densidad calculada	4, 1.34672 mg/m ³
Índices de correlación [I>2σ(I)]	R1 = 0.0393, wR2 = 0.0815
Ríndices (todos los datos)	R1 = 0.0677, wR2 = 0.0946
Coefficiente de extinción	0.055(3)

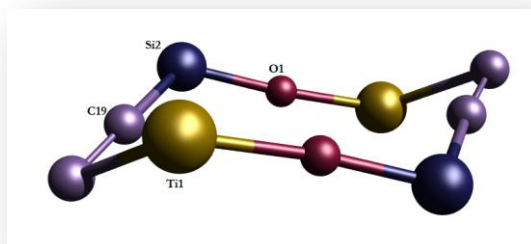
Tabla III.6 Selección de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) del complejo **13**.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos (°)	
O(1)-Ti(1)	1.7761(1)	Cl(1)-Ti(1)-O(1)	102.0(5)
Cl(1)-Ti(1)	2.2529(2)	Cl(2)-Ti(1)-O(1)	102.6(5)
Cl(2)-Ti(1)	2.2544(3)	Ti(1)-O(2)-Si(2)	155.9(3)
C(1)-Ti(1)	2.3449(3)	O(1)-Si(2)-C(8)	107.3(5)
C(2)-Ti(1)	2.3838(2)	C(1)-Si(1)-C(10)	106.0(6)
C(3)-Ti(1)	2.3776(2)	Ti(1)-C(1)-Si(1)	122.4(2)
C(4)-Ti(1)	2.3262(2)	O(1)-Si(2)-C(4)	106.3(0)
C(5)-Ti(1)	2.3145(2)		
C(23)-Ti(2)	2.442(6)		
C(1)-C(2)	1.4290(1)		
C(2)-C(3)	1.3950(1)		
C(3)-C(4)	1.4250(1)		
C(4)-C(5)	1.4070(1)		
C(5)-C(1)	1.4112(1)		
Si(2)-O(1)	1.6451(1)		

Como se aprecia en las figura III.5 y III.6, las estructuras moleculares de ambos compuestos confirman que se trata de complejos dinucleares formados por dos fragmentos moleculares “Ti(η⁵-C₅R₃R'(SiMe₂O)Cl₂)” (R = R' = Me, **9**; R = H, R' = SiMe₃, **13**) unidos a través de dos átomos de oxígeno que conectan los átomos de titanio y de silicio de unidades distintas. Se trata de estructuras similares a la que presentan complejos análogos como {Ti[μ₂-(η⁵-C₅R₄SiMe₂O-

$\kappa O)]Cl_2)_2$ (R = H,³² Me³⁶) y al igual que en estos, el núcleo de éstas se puede definir como un metalaciclo de ocho miembros, considerando que los anillos ocupan una única posición de coordinación, con conformación de silla (Figura III.7).

Figura III.7. Núcleo de ocho miembros de la estructura molecular del complejo **9**.



En ambos casos los fragmentos metálicos “Ti(η^5 -C₅R₃R’(SiMe₂O)Cl₂)” son quirales, muestran una simetría local C₁. En el complejo **9**, el átomo de titanio de cada unidad presenta en su esfera de coordinación un grupo trifenilsilóxido, lo que hace que los cuatro sustituyentes de cada centro metálico sean diferentes y, por lo tanto, estos se comporten como centros estereogénicos. En el caso de **13**, la quiralidad es debido a la quiralidad planar que impone el anillo con el grupo trimetilsililo.

De los dos posibles estereoisómeros el de la estructura es el diastereoisómero antifacial, para los dos compuestos. Los grupos que inducen la quiralidad, los grupos silóxido en el caso de **9** o los sustituyentes trimetilsililo para **13**, se encuentran en caras opuestas respecto al metalaciclo de ocho miembros. Esto hace que los dos fragmentos que constituyen la molécula estén relacionados por un centro de simetría, haciendo ambas unidades metálicas equivalentes.

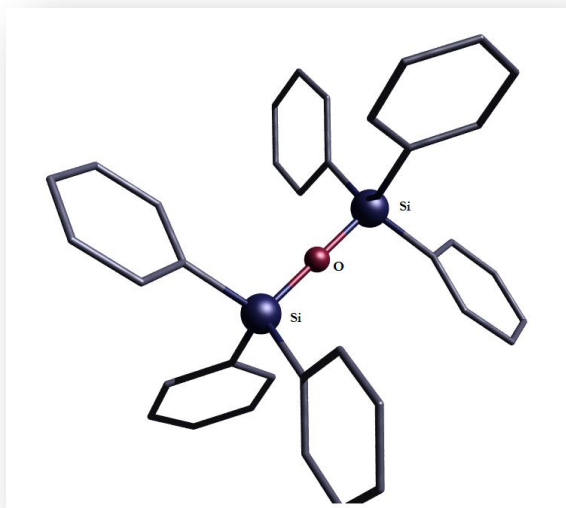
La geometría de coordinación de los átomos de titanio es la habitual de *taburete de piano de tres patas*, normalmente encontrada para compuestos del tipo TiCpCl_2X .³⁷ Los átomos de silicio muestran un entorno tetraédrico, los valores de estos se encuentran en el intervalo de $109\text{-}106^\circ$ y los valores de las distancias Si-O ($\text{Si}(1)\text{-O}(2) = 1.6385(1)$ y $\text{Si}(2)\text{-O}(1) = 1.6290(1)$ Å para el complejo **9** y $\text{Si}(2)\text{-O}(1) = 1.6451(1)$ para el complejo **13**) son similares a las encontradas en siloxanos (valor medio 1.63 Å),³⁸ indicando un cierto carácter múltiple para dichos enlaces.

Un aspecto a resaltar de la estructura es una cierta pérdida de carácter pentahapto que experimenta el anillo ciclopentadienilo en el complejo **9**, como se refleja en los diferentes valores de las distancias Ti-C del anillo que varían entre la más corta de 2.2937(2) Å para el átomo de carbono *ipso*, Ti-C(19), hasta las más largas 2.4347(1) Å y 2.4218(1) Å para los átomos de titanio más alejados de carbono *ipso*, Ti-C(21) y Ti-C(22), respectivamente. Efecto que no se aprecia en el caso de **13**, donde estas distancias se encuentran en el intervalo de 2.3145(2) a 2.3838(2) Å.

Las distancias de enlace Ti-O (1.7993(1) Å, **9**, y 1.7761(1) Å, **13**) y los valores de los ángulos Ti-O-Si ($168.0(1)^\circ$ y $163.5(7)^\circ$, **9**, y $155.9(6)^\circ$, **13**) son del mismo orden que los observados en complejos similares,³¹ y vienen a avalar la existencia de cierta contribución $p\pi\text{-}d\pi$ al enlace Ti-O.

De la misma reacción de la que se obtuvieron los cristales del complejo **9**, se consiguieron cristales del complejo hexafenildisiloxano, adecuados para su estudio por difracción de rayos-X, cuya estructura se muestra en la figura III.8. No se han incluido los datos cristalográficos de éste compuesto debido a que ya se encuentra descrito en la bibliografía.³⁹

Figura III.8. Estructura molecular del complejo hexafenildisiloxano.



El hecho de encontrar este complejo en el medio de reacción es la confirmación de que el mecanismo de formación del complejo **9** no implica la hidrólisis del complejo **7** sino un proceso de condensación intermolecular, como se muestra en el esquema III.9.

♣ III.5. Bibliografía.

1. C. Limberg, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3303.
2. E. A. Quadrelli, J.-M. Basset, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 707.
3. C. Copéret, M. Chabanas, R. Petroff Saint-Arroman, J.-M. Basset, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 156.
4. C. Copéret, B. Chaudret, *Top. Organomet. Chem.* **2003**, 16, 69.
5. R. Murugavel, A. Voigt, M. G. Walawalkar, H. W. Roesky, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2205.
6. B. Marciniak, H. Maciejewski, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 223, 301.
7. O. A. Kholdeeva, R. I. Maksimovskaya, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, 262, 7.
8. L. H. Gade, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 575.
9. J.-M. Basset, R. Psaro, D. Roberto, R. Ugo, *Modern Surface Organometallic Chemistry*. **2009**; Vol. 02.
10. C. Ohde, C. Limberg, R. Stoïsser, S. Demeshko, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 2479.
11. R. W. J. M. Hanssen, R. A. van Santen, H. C. L. Abbenhuis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2004, 675.

12. M. Crocker, R. H. M. Herold, A. Guy Orpen, M. T. A. Overgaag, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3791.
13. J. R. Severn, J. C. Chadwick, R. Duchateau, N. Friederichs, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4073.
14. C. Krempner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 1689.
15. R. Murugavel, M. G. Walawalkar, M. Dan, H. W. Roesky, C. N. R. Rao, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 763.
16. S. Kudaibergenov, *Adv. Pol. Sci.* **2006**, *201*, 225.
17. S. Sakugawa, K. Wada, M. Inoue, *J. Catal.* **2010**, *275*, 280.
18. L. Zhang, H. C. L. Abbenhuis, G. Gerritsen, N. N. Bhriain, P. C. M. M. Magusin, B. Mezari, W. Han, R. A. van Santen, Q. Yang, C. Li, *Chem. A Europ. J.* **2007**, *13*, 1210.
19. C. Krempner, *Europ. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 1689.
20. K. A. Adrianov, *Inorg. Macromol. Rev.* **1970**, *1*, 33.
21. F. J. Feher, T. A. Budzichowski, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3239.
22. F. J. Feher, T. A. Budzichowski, K. Rahimian, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3859.
23. E. A. Babiian, D. C. Hrcir, S. G. Bott, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4818.
24. A. L. Alled, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *17*, 215.
25. B. F. G. Johnson, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *696*, 221.
26. D. W. v. Gudenberg, W. M. H.C. Kang, K. Dehnicke, C. Maichte-Mossmer, J. Strahle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1719.
27. R. Duchateau, U. Cremer, R. J. Harmsen, S. J. Mohamud, H. C. L. Abbenhuis, R. A. v. Santen, A. Meetsma, B. K. H. Thiele, M. F. H. v. Tol, M. Krannenburg, *Organometallics* **1999**, *18*, 5447.
28. J. T. Poulton, M. P. Sigalas, O. Eienstein, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1993**, *25*, 5490.

29. R. Fandos, A. Otero, A. Rodríguez, M. J. Ruiz, P. Terreros, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2884.
30. C. Krempner, U. Jaiger-Fiedler, M. Koickerling, H. Reinke, *Organometallics* **2008**, *28*, 382.
31. O. Buitrago. *Tesis Doctoral*. Universidad de Alcalá, **2008**.
32. S.Cirelos. *Tesis Doctoral*. Universidad de Alcalá, **1997**.
33. A. V.Churakov, *Vestnik Moskovskogo Universiteta, Seriya 2: Khimiya*. **1994**; Vol. 35.
34. O. Buitrago, G. Jiménez, T. Cuenca, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 70.
35. C. Paniagua, M. E. G. Mosquera, T. Cuenca, G. Jiménez, *Organometallics* **2011**, *30*, 2993.
36. S. C. Y. J. T. Park, B.J.Bae, W .S. Seo, I. H. Suh, T. K. Han, J. R. Park, *Organometallics* **2000**, *19*, 1269.
37. L. M. Engelhard, R. I. Papasergio, C. L. Raston, A. H. White, *Organometallics* **1984**, *3*, 18.
38. A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry 3rd. Ed.* Clarendon Press, Oxford, **1962**.
39. K. Suwinska, G. J. Palenik, R. Gerdil, *Acta Cryst.* **1986**, *C42*, 615.

*Capítulo IV. Síntesis y caracterización de complejos
titanasilsesquioxano.*

IV.1. Introducción.

IV.2. Objetivos.

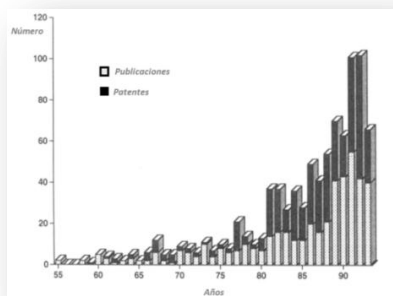
IV.3. Estudio preparativo.

IV.4. Caracterización estructural.

IV.5. Bibliografía.

♣ IV.1. Introducción.

El estudio de la química de los compuestos que contienen enlaces Si-O, ha sido dominado durante muchos años tanto por la sílice como por minerales para los cuales la fórmula unidad "SiO₂" es importante, o por el campo de las siliconas en el cual la unidad dominante es "R₂SiO". Aunque estos tipos de compuestos siguen, hoy en día, siendo muy importantes, durante los dos últimas décadas ha experimentado un crecimiento muy importante el estudio de otro tipo de compuestos con enlace Si-O basados en la unidad repetitiva RSiO_{3/2}, los denominados silsesquioxanos. Esto se pone claramente de manifiesto al observar la evolución a lo largo de los últimos años del número de artículos y patentes que comprenden el término silsesquioxano (figura IV.1).

Figura IV.1. Evolución de artículos y patentes vs años sobre derivados silsesquioxano.

Los derivados silsesquioxanos son compuestos de composición intermedia entre la de los materiales cerámicos inorgánicos y las siliconas orgánicas, por lo que, a menudo son descritos como materiales híbridos ya que comparten con ambos tipos de compuestos algunas propiedades, como las derivadas de la inercia química y la estabilidad termodinámica propias del resto inorgánico Si-O-Si y otras provenientes de la potencial reactividad y posibilidad de modificación del fragmento R-Si.¹⁻⁵

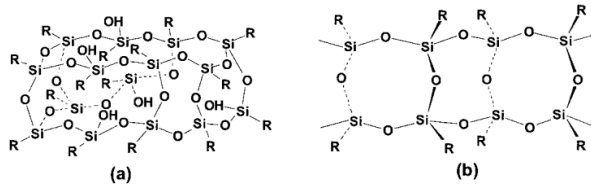
El término silsesquioxano es el nombre genérico propuesto por la IUPAC⁶ para denominar a una familia de compuestos policíclicos constituidos por oxígeno y silicio que responden a la fórmula empírica $(\text{RSiO}_{1.5})_n$, donde R puede ser hidrógeno o un grupo orgánico y n puede variar entre 4 y 30, aunque los más comunes son los que presentan valores de $n = 6, 8$ ó 10 . El nombre sil(a)sesquioxano deriva de *sil-oxano*, indicando que se trata de un compuesto de silicio y oxígeno, y *sesqui* (término latino que significa uno y medio), que refleja la relación estequiométrica entre silicio y oxígeno [1(Si):1.5(O)] en un silsesquioxano completamente condensado. Los silsesquioxanos forman parte de una familia más amplia de compuestos denominados esferosilicatos, por presentar estructuras que son

topológicamente equivalentes a una esfera. La característica singular de los silsesquioxanos es la presencia del radical orgánico unido a los átomos de silicio lo que les confiere una elevada solubilidad en los disolventes orgánicos más comunes, al mismo tiempo que modula sus propiedades.

Las estructuras policíclicas de estos compuestos responden a tres tipos diferentes: aleatoria, en escalera y de tipo jaula o caja (Figura IV.2).⁷ En todas ellas, los átomos de silicio se encuentran en los nudos de estas estructuras, unidos a tres átomos de oxígeno y un radical orgánico.

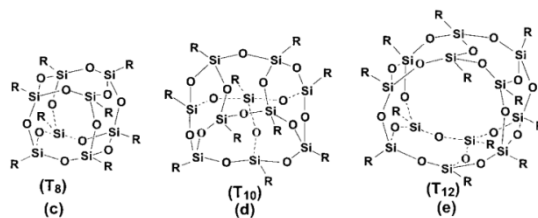
Los silsesquioxanos con estructura de caja son los más ampliamente estudiados debido a que éstos se pueden considerar como piezas tridimensionales de sílice de pequeña dimensión.

Figura IV.2. Estructuras descritas de silsesquioxanos.

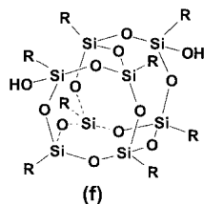


Estructura aleatoria

Estructura en escalera



Estructura tipo caja cerrada



Estructura tipo caja abierta

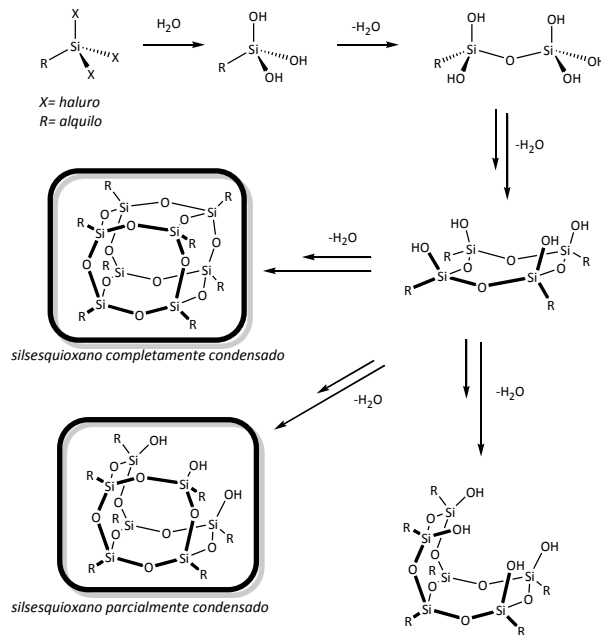
El primer silsesquioxano conocido data de 1946, cuando Scott⁸ describe la síntesis del primer compuesto de esta naturaleza completamente condensado. No obstante, hubo que esperar nueve años hasta que, por difracción de rayos-X, se demostró la estructura cúbica de una serie de silsesquioxanos completamente condensados.⁹ Más tarde, Brown y Vogt¹⁰ describen la síntesis de silsesquioxanos (completa e incompletamente condensados) a través de la policondensación de ciclohexiltriclorosilano en una mezcla acetona/agua.

Una de las contribuciones pioneras más notables en este campo se debe al grupo de investigación compuesto por Feher y colaboradores¹¹ al establecer un método de síntesis eficaz y rápido para estos compuestos, lo que hizo que dejaran de considerarse meras curiosidades científicas y pasaran a verse como un campo de investigación importante, y de manera más enérgica al ofrecer una clara descripción de las analogías entre los silsesquioxanos y la sílice.^{12,13} Posteriores aportaciones de Lichtenhan¹⁴ y Abbenhuis¹⁵ han impulsado considerablemente el desarrollo de este campo de investigación.

El proceso de formación de estos compuestos es bastante complejo ya que transcurre a través de sucesivas etapas de hidrólisis-condensación (Esquema IV.1), reacciones que dependen de un elevado número de factores experimentales, como son la concentración, el valor de pH, etc... De modo

que, dependiendo de las condiciones de reacción, se pueden obtener silsesquioxanos con diferente grado de condensación que pueden ir de simples dímeros o tetrámeros a silsesquioxanos con estructuras poliédricas, completa o parcialmente condensadas.

Esquema IV.1. Síntesis de silsesquioxanos.

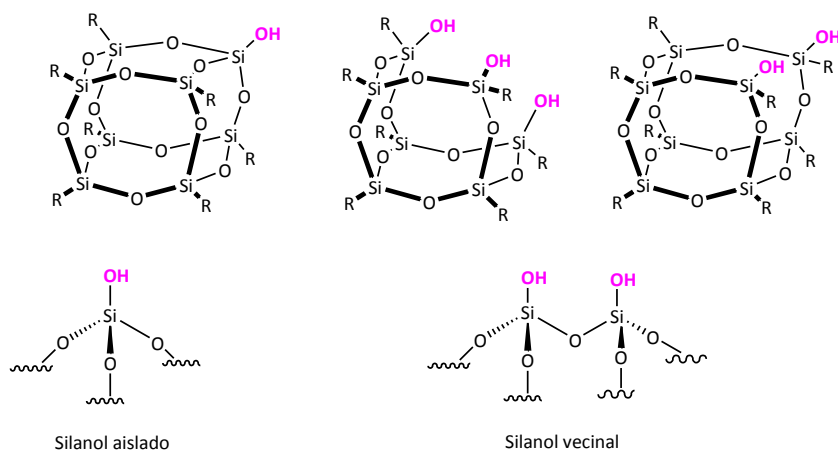


Feher y colaboradores también fueron los pioneros a finales de los años 1980^{13,16} en el uso de los silsesquioxanos como ligandos para metales de los grupos principales y de transición, considerando a los silsesquioxanos como modelos para los soportes síliceos usados industrialmente. En este sentido, múltiples estudios han demostrado que los silsesquioxanos incompletamente condensados con estructura cúbica, son los modelos moleculares más realistas para representar los grupos silanol superficiales encontrados en sílices amorfas y mesoporosas y en zeolitas. La analogía de los silsesquioxanos a los sólidos síliceos no solo se limita a consideraciones geométricas sino que las propiedades electrónicas de los grupos silanol de los silsesquioxanos simulan

adecuadamente el comportamiento de la sílice.^{17,18} Por otro lado, los sustituyentes orgánicos les proporcionan solubilidad en los disolventes orgánicos comunes, lo que facilita su caracterización y les convierte en modelos moleculares muy adecuados para llevar a cabo diferentes estudios de mimetización de superficies.

Los silsesquioxanos con estructura tipo jaula o caja se pueden considerar como pequeñas piezas tridimensionales de la sílice ya que su oligomerización es suficiente para conducir a una estructura rígida que se asemeja a formas cristalinas de la sílice. En la figura IV.3 se pueden observar distintos silsesquioxanos utilizados como modelos comparativos, que representan a cada tipo de grupo silano de la superficie de la sílice.

Figura IV.3. Superficie de la sílica vs silsesquioxanos.



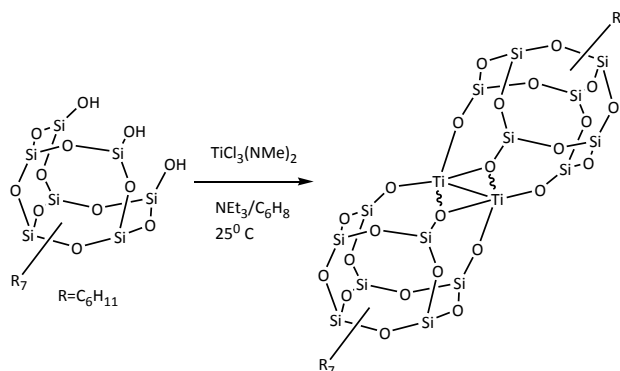
Aunque este tipo de compuestos se desarrollaron inicialmente como modelos homogéneos, en la actualidad, la importancia de estas especies está creciendo exponencialmente también debido a sus múltiples aplicaciones, en

áreas tan relevantes como la medicina,^{19,20} la catálisis^{21,22} o en la fabricación de nuevos materiales como nanomateriales híbridos o biomateriales.²³⁻²⁵

Como se ha indicado, estos compuestos son así mismo considerados como potenciales ligandos, que se pueden unir a metales de transición. Son muchos y muy variados los ejemplos de compuestos con estos metales, pero a continuación, y dado el objeto de esta memoria, únicamente se presentará una revisión de complejos de metales del grupo 4, y más en concreto de complejos de titanio.

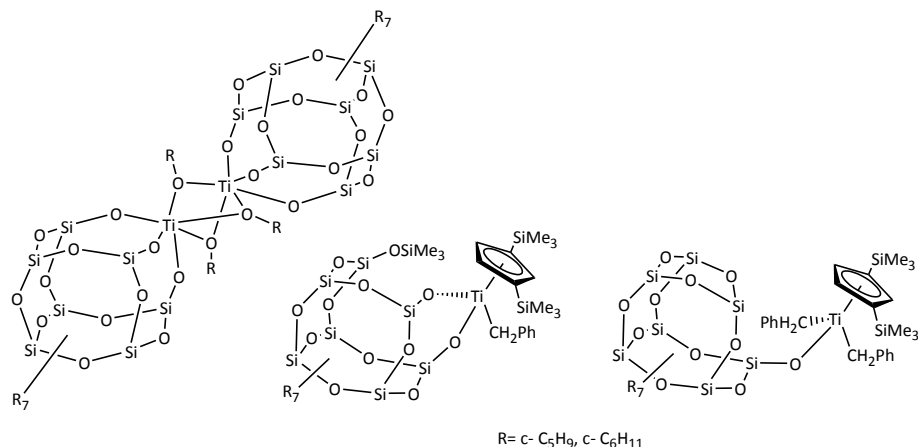
Los primeros derivados de titanio con el ligando silsesquioxano, fueron sintetizados por Feher y colaboradores en el año 1988,^{26,27} siendo ejemplos de compuestos silsesquioxano de titanio(III) y de titanio(IV). La estructura del primer derivado titanasilsesquioxano se muestra en el esquema IV.2. Se trata de un complejo dinuclear sintetizado a partir del silsesquioxano parcialmente condensado $\text{Si}_7\text{O}_9\text{R}_7(\text{OH})_3$ ($\text{R} = \text{c-C}_6\text{H}_{11}$) y el compuesto de titanio $\text{Ti}(\text{NMe})_2\text{Cl}_3$.

Esquema IV.2. Primer derivado silsesquioxano de titanio sintetizado.



A partir de entonces fueron muchos los esfuerzos para sintetizar derivados de silsesquioxanos de titanio, usando para ello, tanto diferentes funcionalidades en el silsesquioxano, como en el compuesto de titanio. Cabe destacar la utilización de $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ ²⁸⁻³⁰ y también de derivados ciclopentadienilo de titanio, como $\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}_3$ ^{31,32} y derivados ciclopentadienilo sustituidos $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2]\text{Cl}_3$ ³³, por el gran uso que se les ha dado como productos de partida para realizar estudios posteriores. En la figura IV.4 se muestran algunos ejemplos de estos compuestos.

Figura IV.4. Ejemplos de complejos titanasilsesquioxano.

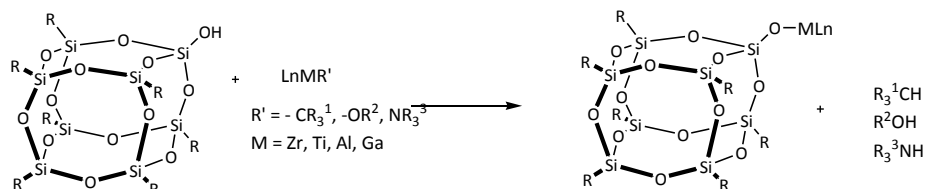


Las estrategias de síntesis que se siguen para preparar este tipo de compuestos son las mismas que para la síntesis de silóxidos metálicos que se explicaron en el capítulo anterior, aunque a continuación se comentarán las más adecuadas en este caso:

- Reacción directa entre el silsesquioxano y derivados metálicos alquilo poco ácidos, amida o alcóxido (Esquema IV.3). Este método de síntesis tiene el inconveniente de que se debe elegir cuidadosamente el metal a reaccionar para que la reacción se de en buen término. La protonólisis funciona

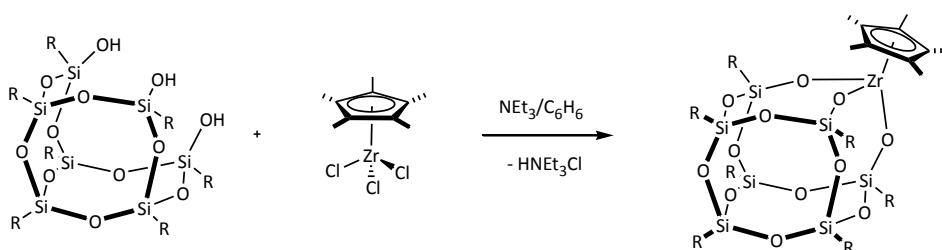
bien con metales electropositivos como zirconio, titanio, aluminio y galio pero la reacción no progresa adecuadamente si usamos metales menos electropositivos como es el caso de platino o renio.

Esquema IV.3. Reacción directa de silsesquioxanos con derivados alquilo, amina o alcóxido de metales.



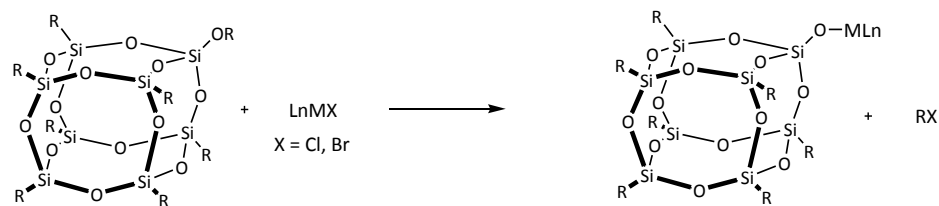
- Reacción directa del silanol con un haluro metálico, asistida con aminas terciarias (Esquema IV.4). Es el método más común y conveniente para la síntesis de metalasilsesquioxanos, como muestran los antecedentes.³⁴ Es el método más comúnmente usado con metales en elevado estado de oxidación.

Esquema IV.4. Reacción asistida por aminas terciarias para dar lugar a un silsesquioxano de zirconio.³⁴



- Sustitución de haluros de metales por el equivalente anión silsesquioxano (Esquema IV.5).

Esquema IV.5. Síntesis de silsesquioxanos partiendo de haluros de metales.



R = átomo electropositivo

♣ IV.2. Objetivos.

Una línea de investigación que se viene desarrollando en nuestro grupo de investigación está orientada hacia el desarrollo de una nueva, eficiente y versátil metodología sintética para preparar complejos de metales de transición con un ligando ciclopentadienilo bifuncional.³⁵⁻³⁹ Esta estrategia se basa en procesos de protonólisis de enlaces M-Cl y Si-Cl presentes en complejos ciclopentadienilo con un grupo clorodimetilsililo en el anillo, que responden a la fórmula genérica $M[\eta^5\text{-C}_5\text{R}_3\text{R}'(\text{SiMe}_2\text{Cl})]\text{Cl}_n$, en reacciones con reactivos protónicos tales como agua, alcoholes, silanoles, aminas, etc. Estas reacciones han permitido sintetizar derivados organometálicos, en ocasiones, imposibles de preparar a través de otras metodologías sintéticas.

Siguiendo este enfoque, se planteó estudiar la reactividad de complejos de titanio con un grupo clorodimetilsililo en el anillo, $Ti[\eta^5-C_5R_3R'(SiMe_2Cl)]Cl_3$ ($R = R' = Me$; $R = H, R' = SiMe_3$; $R = R' = H$), frente a diferentes silsesquioxanos con uno, dos y tres grupos silanol, potencialmente reactivos. La idea es obtener complejos en los que se fusione un fragmento silsesquioxano con el anillo ciclopentadienilo lo que conducirá a la formación de ligandos híbridos ciclopentadienil-silsesquioxano mono, di y tridentados, inéditos hasta el momento.

La hipótesis de trabajo manejada es que la fusión de ambas funcionalidades permitirá la preparación de una nueva familia de complejos de titanio basados en silsesquioxanos más robustos que los descritos hasta el momento y con importantes perspectivas catalíticas, al converger las propiedades que cada una de estas dos funciones.

Por otra parte, los resultados obtenidos aportarán información muy valiosa sobre el comportamiento que cabría esperar al soportar este tipo de complejos sobre sílice o diversos silicatos metálicos, lo que sería fundamental para poder predecir el potencial comportamiento catalítico de las especies soportadas resultantes.

Con este planteamiento en mente, los objetivos concretos que se plantean en este capítulo son:

- Preparar distintos derivados silsesquioxano condensados en los que uno de los átomos de silicio de la caja este enlazado a un grupo hidroxilo.
- Sintetizar y aislar nuevos compuestos tipo titanasilsesquioxano a partir de la reacción de complejos monociclopentadienilo de titanio

con un grupo clorodimetilsililo en el anillo, de fórmula genérica $Ti[\eta^5-C_5R_3R'(SiMe_2Cl)]Cl_3$ ($R = R' = Me$; $R = H, R' = SiMe_3$; $R = R' = H$), con distintos silsesquioxanos con uno, dos y tres grupos silanol.

- Desarrollar una estrategia sintética eficaz para preparar estos complejos metálicos, sin precedentes en nuestro grupo de investigación.
- Caracterización estructural de los complejos sintetizados.
- Obtención de información sobre el comportamiento químico y estructural de los compuestos estudiados como modelos moleculares de sistemas heterogeneizados sobre sílice.

♣ IV.3. Estudio preparativo.

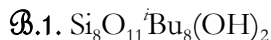
El conjunto de experiencias realizadas usando complejos de titanio y derivados silsesquioxano es muy amplio. Con el objeto de esquematizar todas las reacciones realizadas, ordenaremos la siguiente discusión de resultados teniendo en cuenta, inicialmente el tipo de derivado silsesquioxano empleado. De esta forma se han utilizado los reactivos que se muestran a continuación:

ℳ Derivados trisilanolsilsequioxano $\text{Si}_7\text{O}_9\text{R}_7(\text{OH})_3$

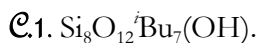
ℳ.1. $\text{Si}_7\text{O}_9\text{tBu}_7(\text{OH})_3$

ℳ.2. $\text{Si}_7\text{O}_9\text{Ph}_7(\text{OH})_3$

B. Derivados disilanolsilsesquioxano



C. Derivados monosilanolsilsesquioxano condensados



Estos reactivos se han hecho reaccionar con los siguientes derivados de titanio:

- $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{Cl})]\text{Cl}_3$ **1**.
- $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Cl})]\text{Cl}_3$ **11**.
- $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_2\text{Cl})]\text{Cl}_3$ **18**.

A. Reacciones con los compuestos trisilanolsilsequioxano $\text{Si}_7\text{O}_9\text{R}_7(\text{OH})_3$.

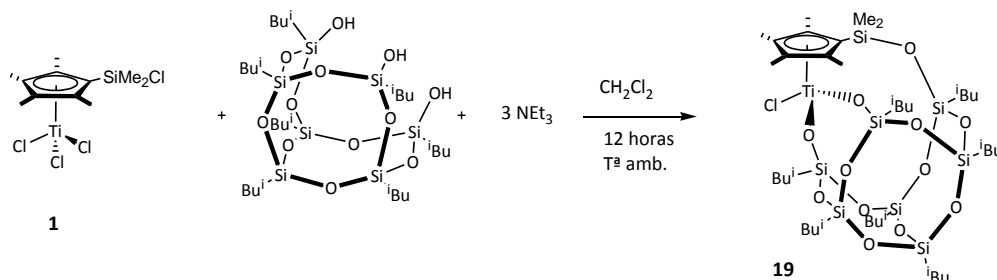
A.1. Reacciones con el compuesto $\text{Si}_7\text{O}_9\text{Bu}_7(\text{OH})_3$

A.1.1 Reacciones con el complejo $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{Cl})]\text{Cl}_3$ **1**.

La reacción del complejo **1** con un equivalente del trisilanol silsesquioxano incompletamente condensado $\text{Si}_7\text{O}_9\text{Bu}_7(\text{OH})_3$ en presencia de tres equivalentes de trietilamina, en diclorometano y a temperatura ambiente, conduce a una suspensión de color marrón. Tras llevar a sequedad y extraer

con hexano, el sólido blanco insoluble se identificó como la sal de trietilamonio. Al concentrar la disolución resultante y enfriar a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ se obtiene con elevado rendimiento un sólido de color marrón claro que se caracteriza como el derivado ciclopentadienil-silsequioxano de titanio $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{OR}_7\text{Si}_7\text{O}_{11}\text{-K}^2\text{O}_2)]\text{Cl}$ **19** (Esquema IV.6). En este complejo el fragmento silsesquioxano se encuentra conectado a titanio a través de dos grupos silóxido y al átomo de silicio del grupo sililo del anillo ciclopentadienilo dando lugar a un nuevo ligando tridentado inédito hasta el momento.

Esquema IV.6. Reacción del complejo **1** con $\text{Si}_7\text{O}_9^i\text{Bu}_7(\text{OH})_3$ en diclorometano.



El complejo **19** es soluble en casi todos los disolventes orgánicos habituales exceptuando acetonitrilo y metanol en los que tan solo es parcialmente soluble. Térmicamente es bastante estable y se puede mantener por largos periodos de tiempo en atmósfera ordinaria sin que experimente alteración.

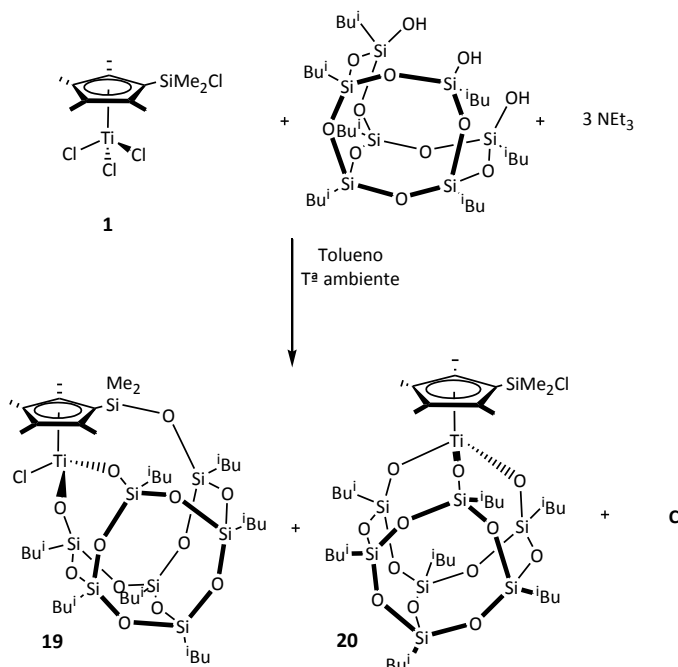
La estructura del complejo **19** fue establecida por estudio espectroscópico de RMN multinuclear (^1H , ^{13}C y ^{29}Si) y confirmada definitivamente por difracción de rayos-X de monocristales.

La formación de este complejo **19** supone, globalmente la ruptura del enlace Si-Cl y dos de los enlaces Ti-Cl, con eliminación de tres equivalentes de

HCl, que son capturados por la NEt_3 presente en el medio, generándose la sal de trietilamonio. Este comportamiento, en principio, parece apuntar a que ambos tipos de enlaces, Si-Cl y Ti-Cl, reaccionan de forma no selectiva frente al silsesquioxano. No obstante, como veremos a continuación, la ruptura del enlace Si-Cl no se produce directamente, sino que inicialmente reaccionan los tres enlaces Ti-Cl y es posteriormente cuando tiene lugar un proceso de isomerización, que implica la reacción del átomo de cloro del grupo clorotrimetilsililo del anillo.

El resultado obtenido es notablemente diferente cuando esta misma reacción se realiza empleando un disolvente menos polar como es tolueno. En esta ocasión, transcurridas 12 horas, se observa la formación de una mezcla de tres complejos entre los que se identifica el complejo **19** (Esquema IV.7).

Esquema IV.7. Reacción del complejo **1** con $\text{Si}_7\text{O}_9^i\text{Bu}_7(\text{OH})_3$ en tolueno.



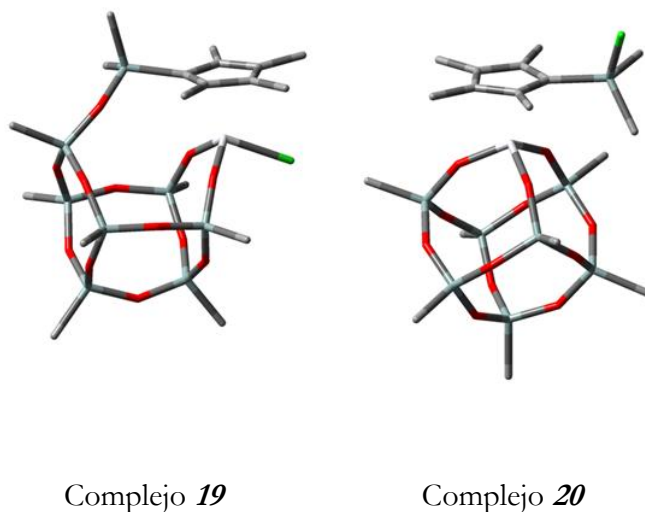
Desafortunadamente todos los intentos de aislar los dos nuevos complejos resultaron fallidos. No obstante, la disposición estructural del compuesto que se identifica como **20** se pudo establecer sin ambigüedad por análisis espectroscópico de la mezcla reacción. Además, como se analizará más adelante, cuando en este tipo de experiencias se emplean como productos de partida derivados de titanio con un anillo ciclopentadienilo con menor poder dador, $Ti[\eta^5-C_5R_3R'(SiMe_2Cl)]Cl_3$ ($R = H$, $R' = SiMe_3$; $R = R' = H$), se llega a aislar y caracterizar convenientemente el derivado análogo, cuyos datos espectroscópicos concuerdan adecuadamente con los encontrados para el derivado **20**. En base a estos datos, a este nuevo complejo se le atribuye una estructura cubana, donde el fragmento "TiCp" ocupa el vértice del cubo inicialmente vacante, cuya fórmula corresponde a $Ti[\eta^5-C_5Me_4(SiMe_2Cl)](iBu_7Si_7O_{12}-K^3O_3)$ (Esquema IV.7). La formación de **20** ha de interpretarse como resultado de la protonólisis de los tres enlaces Ti-Cl.

El análisis de este comportamiento permite proponer que en un disolvente poco polar como el tolueno, la reacción no fuese selectiva y condujese a dos complejos diferentes. Sin embargo, cuando la mezcla se mantiene en agitación durante un largo periodo de tiempo, en concreto 21 días, se produce una transformación cuantitativa hacia el complejo **19**. Este proceso se acelera cuando la mezcla de reacción se calienta a 70 °C.

Considerando la conducta indicada, parece razonable asumir que el complejo **20**, resultado de la ruptura de los tres enlaces Ti-Cl, es el producto de control cinético, dado que es el que se forma inicialmente, el cual a través de un proceso de isomerización se transforma en el producto termodinámicamente más estable que es el derivado **19**, con el ligando ciclopentadienil-silsesquioxano.

Para confirmar este planteamiento, se realizaron cálculos computacionales DFT a nivel de cálculo B3LYP/6-311+G(3df,2p)//B3LYP/6-311G(dp)⁴⁰ con la serie de programas Gaussian 09.⁴¹ Los puntos estacionarios encontrados se caracterizaron mediante la relación de las segundas derivadas de la energía, confirmándose su naturaleza de mínimo por la ausencia de autovalores negativos en la matriz Hessiana de la energía. Los valores de energías electrónicas fueron corregidos con la energía del punto cero (ZPE), correcciones térmicas y efectos entrópicos para obtener las correspondientes magnitudes termodinámicas H° y G° . Las estructuras que corresponden a los mínimos calculados se muestran en la figura IV.5.

Figura IV.5. Geometrías optimizadas a nivel B3LYP/6-311+G(3df,2p)//B3LYP/6-311G(d,p) de los isómeros **19** y **20**. Los átomos de hidrógeno se han omitido para facilitar la visión de las estructuras.

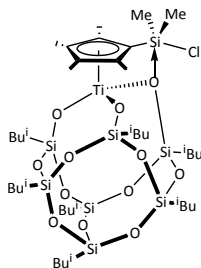


Los cálculos computacionales de DFT realizados, han permitido determinar que los valores previstos de la entalpía y la energía de Gibbs estándar en fase gas a 298 K, $\Delta H^{\circ}(\text{g}, 298 \text{ K})$ y $\Delta G^{\circ}(\text{g}, 298 \text{ K})$, para el proceso de isomerización **20** \rightarrow **19**, son -8.4 y -7.8 kcal/mol respectivamente. Estos

valores confirman que el complejo **20**, en el que los tres grupos silóxido se encuentran enlazados a titanio, es el producto de control cinético mientras que el complejo **19**, que presenta el ligando ciclopentadienil-silsesquioxano tridentado, se corresponde con el producto de control termodinámico.

Tratando de obtener más información sobre el proceso de isomerización y la posible estructura de la especie **C** identificada en presencia de **19** y **20**, la reacción se realizó a escala de tubo de RMN para poder seguirla por resonancia magnética nuclear. Al comienzo de la reacción se observa la formación de los tres complejos mencionados, **19**, **20** y la nueva especie sin identificar, que en el esquema IV.5 se ha señalado como **C**. Posteriormente, en el transcurso de la reacción se aprecia que la especie **C** se mantiene mientras queda compuesto **20** por transformar y sólo, una vez que se consume totalmente el complejo **20** es cuando desaparece finalmente, observándose únicamente el complejo **19**.

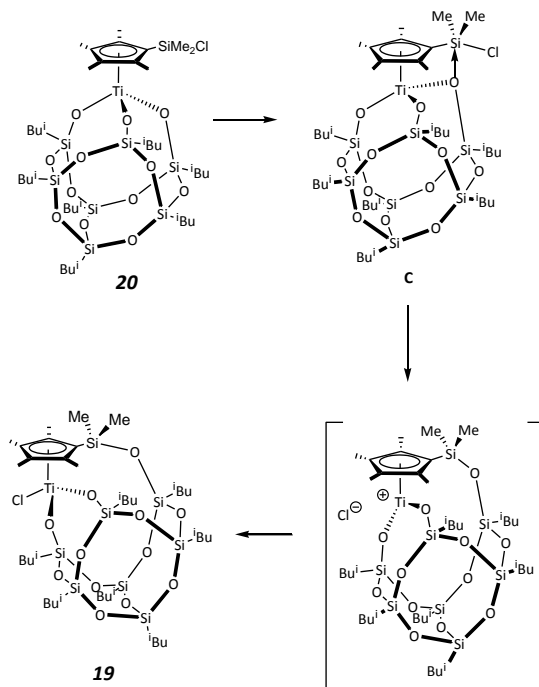
En base al comportamiento comentado, parece lógico proponer que la especie **C** se trate de una especie intermedia en el proceso de isomerización de **20** para dar lugar a **19**. Aunque los datos espectroscópicos no son concluyentes, una posible disposición estructural que se puede proponer para esta especie intermedia es la que se muestra en la figura IV.6, en la que el átomo de oxígeno de uno de los grupos silóxido, Ti-O(silsesquioxano), se coordina al átomo de silicio del anillo. Especies análogas, con átomos de silicio pentacoordinados, son conocidas como intermedios muy reactivos en diferentes procesos químicos.^{42,43}

Figura IV.6. Disposición estructural propuesta para la especie intermedia **C**.

La figura IV.7 recoge una propuesta de camino de reacción que justifica el comportamiento observado, donde la coordinación del oxígeno al átomo de silicio debe favorecer la ruptura heterolítica del enlace Si-Cl con lo que se obtendría un intermedio de naturaleza catiónica, estabilizado probablemente por la deslocalización de la carga positiva a lo largo del sistema Ti-O-Si-Cp. La formación de un intermedio de reacción de naturaleza catiónica, está de acuerdo con la mayor facilidad con la que transcurre este proceso de isomerización en disolventes más polares, debido a la estabilización que ello supondría para dicho intermedio. Finalmente, el ataque nucleofílico del anión cloruro sobre el átomo de titanio, en posición *trans* respecto al sistema Ti-O-Si, conduciría al complejo final **19**.

Sin embargo, también se podrían proponer procesos de isomerización de naturaleza intermolecular, de acuerdo con observaciones similares encontradas en la bibliografía para este tipo de derivados.⁴⁴

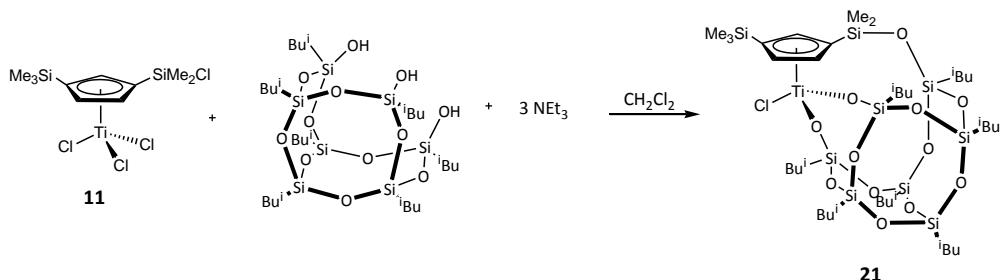
Figura IV.7. Posible camino para justificar el proceso de isomerización de **20** para formar **19**.



4.1.2. Reacciones con el complejo $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Cl})]\text{Cl}_3$ **11**.

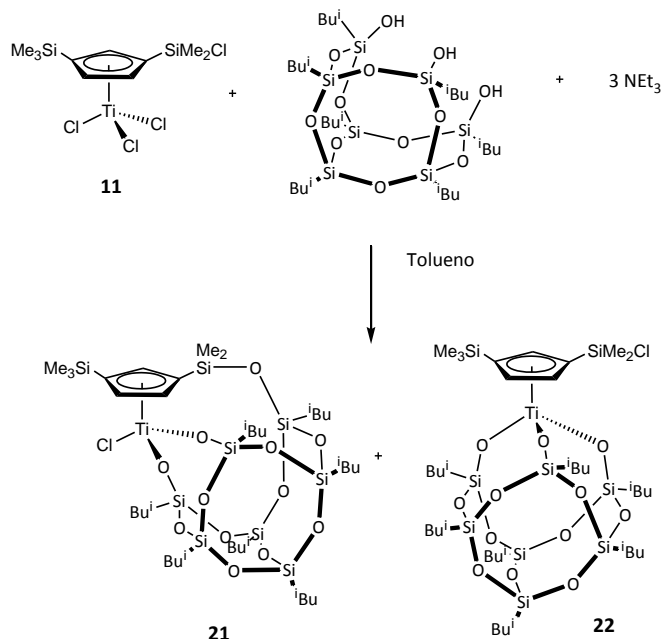
Al igual que en el caso anterior, la reacción del complejo **11** con el silsesquioxano $\text{Si}_7\text{O}_9\text{Bu}_7(\text{OH})_3$ en diclorometano, tras mantener la agitación durante 48 horas a temperatura ambiente, conduce de nuevo selectivamente al complejo ciclopentadienil-silsesquioxano de titanio $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{O}^i\text{Bu}_7\text{Si}_7\text{O}_{11}\text{-}\kappa^2\text{O}_2)]\text{Cl}$ **21** (Esquema IV.8), con elevado rendimiento y pureza.

Esquema IV.8. Reacción del compuesto **11** con $\text{Si}_7\text{O}_9^i\text{Bu}_7(\text{OH})_3$ en diclorometano.



En cambio, el resultado alcanzado cuando se emplea tolueno como disolvente es ligeramente diferente al comentado en el caso de la reacción con el derivado **1**. Aunque la reacción de **11** con el silsesquioxano parcialmente condensado $\text{Si}_7\text{O}_9^i\text{Bu}_7(\text{OH})_3$, en tolueno y en presencia de trietilamina, da lugar a la mezcla de los complejos análogos descritos anteriormente, $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{O}^i\text{Bu}_7\text{Si}_7\text{O}_{11}\text{-K}^2\text{O}_2)]\text{Cl}$ **21** y $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Cl})](^i\text{Bu}_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{-K}^3\text{O}_3)$ **22**, (Esquema IV.9) en esta ocasión, el componente mayoritario es el compuesto resultante de la ruptura de los tres enlaces Ti-Cl, que se obtienen en proporción 1(**22**):0.03(**21**). No obstante, y al igual que sucedía en el caso anterior, si la reacción se realiza a temperatura elevada, 70 °C, se aprecia un aumento progresivo de la proporción del complejo **21**, aunque más lentamente que la reacción con el complejo **1**. Si recordamos en la reacción con **1** el complejo **19**, análogo al **21** se obtenía manteniendo la mezcla de reacción en agitación a temperatura ambiente, cosa que no ocurre con el derivado **11**.

Esquema IV. 9. Reacción del complejo **11** con $\text{Si}_7\text{O}_9^i\text{Bu}_7(\text{OH})_3$ en tolueno.



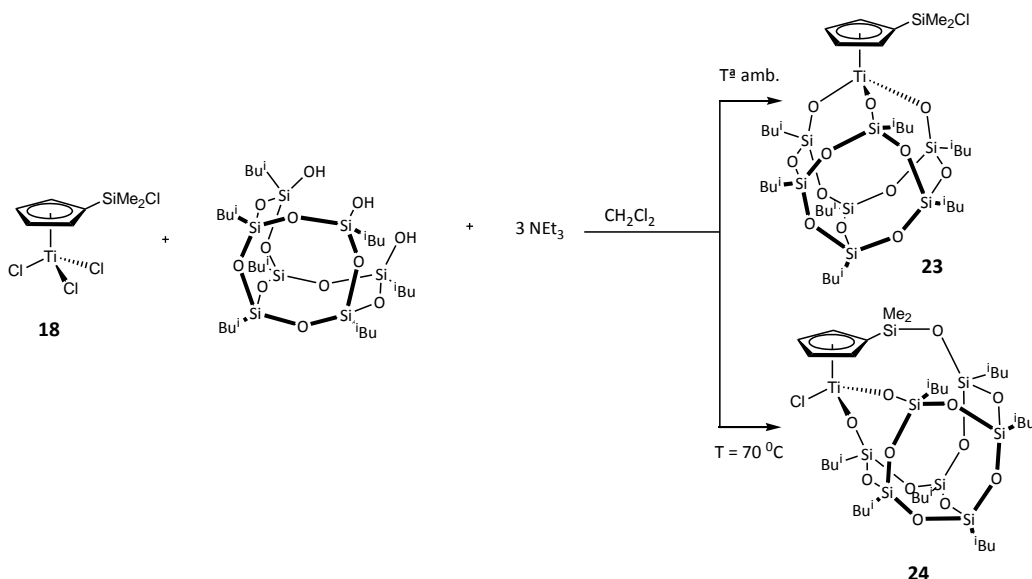
El resultado más relevante, en esta ocasión, fue comprobar cómo al modificar la naturaleza del anillo ciclopentadienilo fue posible la separación y aislamiento de ambos componentes como sólidos analíticamente puros. La separación de los dos compuestos fue viable por extracción con *n*-hexano, ya que, mientras que el complejo **22** es soluble en este disolvente el compuesto **21** no lo es.

Los complejos **21** y **22** son solubles en disolventes orgánicos habituales, excepto **21** que es insoluble en hexano. Se trata de sólidos que presentan un color amarillento. Son térmicamente muy estables y relativamente estables frente a la humedad ambiental y térmicamente muy estables, pudiendo ser almacenados por largos periodos de tiempo en la caja seca sin observarse evolución alguna.

Q.1.3. Reacciones con el complejo $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_2\text{Cl})]\text{Cl}_3$ **18**.

Siguiendo la tendencia apuntada en el caso anterior, al disminuir la capacidad dadora del ligando ciclopentadienilo, y con ello el aumento de la acidez del centro metálico, se ve favorecida la formación del derivado que proviene de la ruptura de los tres enlaces Ti-Cl. Así, la reacción del complejo de titanio **18** con el silsesquioxano $\text{Si}_7\text{O}_9^i\text{Bu}_7(\text{OH})_3$, incluso en diclorometano, conduce regioespecíficamente a la formación del complejo $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_2\text{Cl})](^i\text{Bu}_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{-}\kappa^3\text{O}_3)$ **23**, especie que se aísla con alto rendimiento y elevada pureza (Esquema IV.10). No obstante, cuando se eleva la temperatura de trabajo hasta los 70 °C se aprecia, al cabo de seis días de reacción, la formación del complejo $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_2\text{O}^i\text{Bu}_7\text{Si}_7\text{O}_{11}\text{-}\kappa^2\text{O}_2)]\text{Cl}$ **24** como único producto.

Esquema IV.10. Reacción del compuesto **18** con $\text{Si}_7\text{O}_9^i\text{Bu}_7(\text{OH})_3$ en diclorometano.

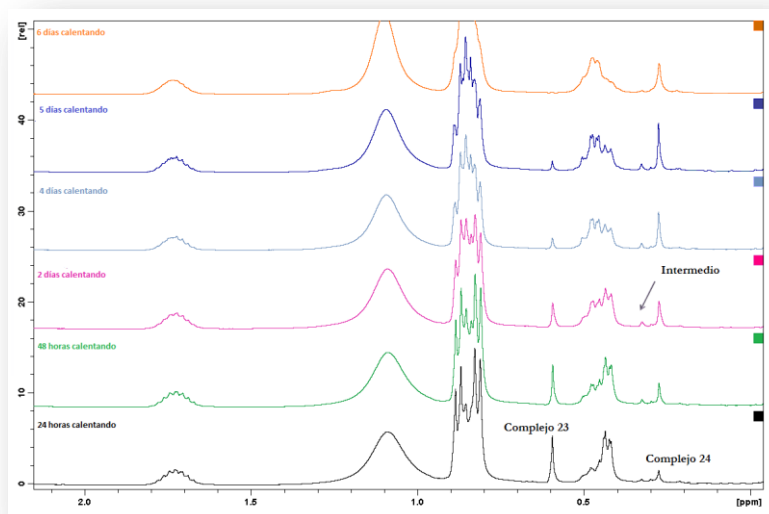


La reacción del complejo **18** con la cantidad equimolecular del silsesquioxano en presencia de NEt_3 , como base impulsora de la reacción, y

utilizando como disolvente tolueno conduce, transcurridas 12 horas, a la formación de una mezcla de los complejos **23** y **24**.

El hecho de poder aislar el complejo **23** como un compuesto analíticamente puro, permitió comprobar que la transformación de éste en el complejo **24** es consecuencia de un proceso de isomerización, tal y como se había propuesto con anterioridad. Así, cuando una disolución de **23**, en un tubo de RMN valvulado y usando cloroformo deuterado como disolvente, se calienta a 70 °C se aprecia la desaparición paulatina del complejo **23** al tiempo que se va formando el complejo **24** y una tercera especie, análoga a la observada en el apartado A.I.1.(especie **C**). Esta nueva especie, que se ha postulado como intermedio en el proceso de isomerización de **23** en **24**, permanece hasta que queda **23** por transformarse y es a partir de la total consumición de éste cuando empieza de desaparecer, de modo que al final exclusivamente se observa el complejo **24** (Figura IV.8).

Figura IV.8. Transformación de **23** en **24**, seguida por RMN-¹H.



Esta experiencia avala la propuesta realizada con anterioridad para justificar el transcurso del proceso de formación de estos derivados titanasilsesquioxano. Inicialmente se produce la protonólisis de los tres enlaces Ti-Cl, formándose el correspondiente derivado con el grupo silsesquioxano coordinado a titanio por medio de los tres grupos silóxido, y es a partir de éste cuando se forma el complejo con el ligando ciclopentadienil-silsesquioxano tridentado. La formación de este último sucedería a través de un proceso de isomerización que implica globalmente el intercambio de grupos entre los átomos de titanio y silicio, el átomo de cloro unido a silicio se transfiere a titanio mientras que un grupo silóxido, Ti-O, es cedido a silicio.

2.2. Reacciones con el compuesto, $\text{Si}_7\text{O}_9\text{Ph}_7(\text{OH})_3$.

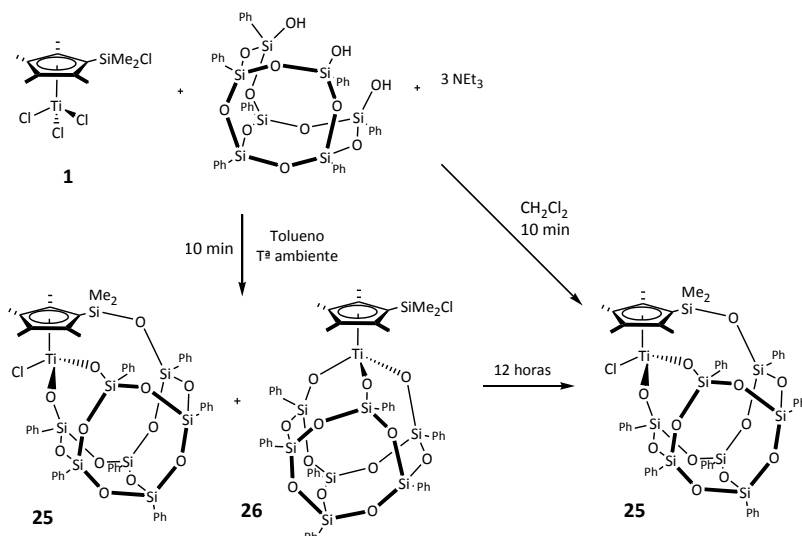
A continuación se detallan los resultados obtenidos en las reacciones de los compuestos monociclopentadienilo de partida **1**, **11** y **18** con el silsesquioxano con grupos fenilo unidos a los átomos de silicio de su esqueleto estructural, $\text{Si}_7\text{O}_9\text{Ph}_7(\text{OH})_3$.

2.2.1. Reacciones con el complejo $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{Cl})]\text{Cl}_3$ **1**.

La reacción del complejo **1** con la cantidad equimolar del silsesquioxano $\text{Si}_7\text{O}_9\text{Ph}_7(\text{OH})_3$ en diclorometano, y en presencia de tres equivalentes de NEt_3 , conduce a la formación regioespecífica del complejo con el correspondiente ligando ciclopentadienil-silsesquioxano tridentado, $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{OPh}_7\text{Si}_7\text{O}_{11-\kappa^2}\text{O}_2)]\text{Cl}$ **25** (Esquema IV.9). El proceso en este caso es sensiblemente más rápido que cuando los radicales orgánicos unidos a los

átomos de silicio del silsesquioxano son grupos ⁱBu. De hecho, la reacción se completa en tan solo diez minutos (Esquema IV.11).

Esquema IV.11. Reacción del compuesto **1** con $Si_7O_9Ph_7(OH)_3$ en tolueno o diclorometano.



Cuando la misma reacción se realiza en tolueno, coherentemente con lo apreciado anteriormente, junto al complejo **25** se aprecia la formación del complejo con el grupo silsesquioxano unido a titanio a través de sus tres grupos silóxido $Ti[\eta^5-C_5Me_4(SiMe_2Cl)](Ph_7Si_7O_{12}-K^3O_3)$ **26**, aunque en mucha menor proporción, 1(**25**):0.17(**26**). De nuevo, cuando la reacción se deja que progrese a temperatura ambiente durante 12 horas, se obtiene finalmente el complejo **25** selectivamente. La facilidad con la que el complejo **26** se transforma en **25** ha hecho inútil cualquier intento por aislar **26**.

Estos resultados indican que tanto el proceso de formación del complejo **26**, como su posterior isomerización para dar lugar al compuesto **25** son sensiblemente más rápidos cuando el grupo orgánico unido a los átomos de silicio del silsesquioxano es fenilo. Justifica que no se observe ninguna

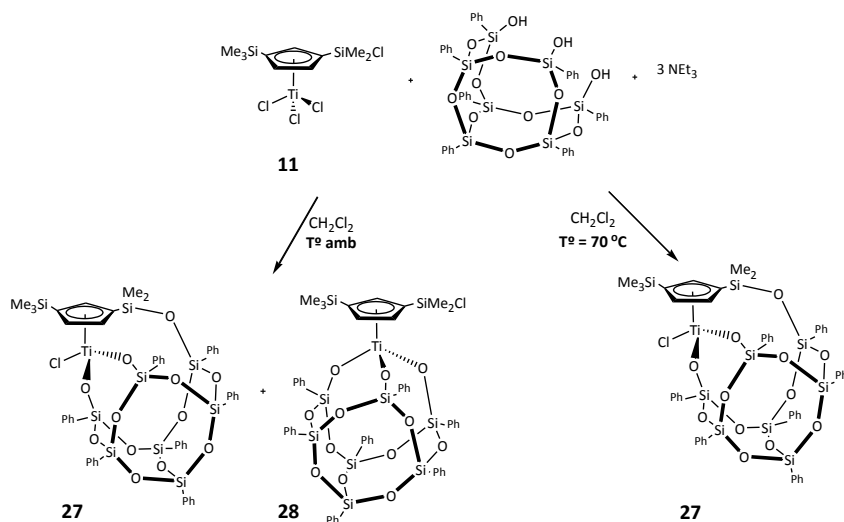
especie intermedia del proceso de isomerización, como sucedía en las reacciones con el silsesquioxano con grupos *iso*-butilo.

2.2.2. Reacciones con el complejo $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Cl})]\text{Cl}_3$ **11**.

Las reacciones del complejo **11** con el silsesquioxano $\text{Si}_7\text{O}_9\text{Ph}_7(\text{OH})_3$ siguen las mismas pautas apuntadas previamente, se trata de reacciones más rápidas que las analizadas anteriormente con el silsesquioxano con grupos *i*Bu y, a su vez, más lentas que las análogas en las que participa el complejo **1**.

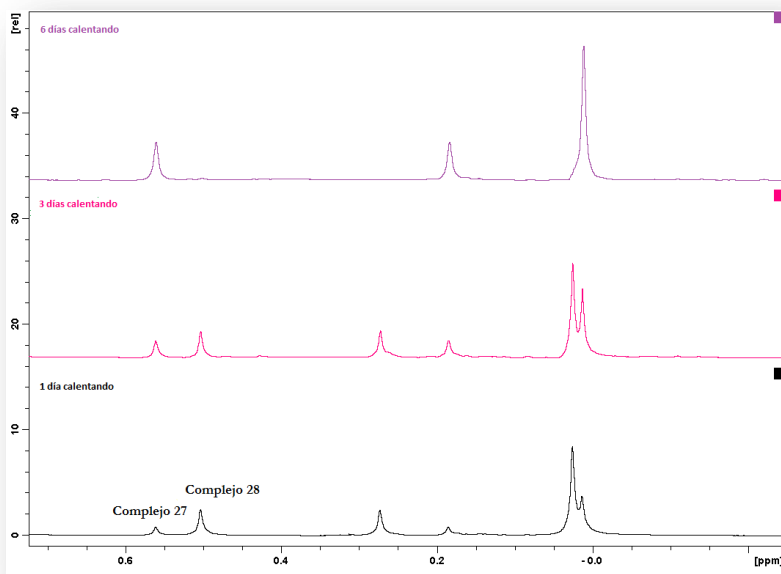
La reacción del complejo **11** con la cantidad equimolar del silsesquioxano $\text{Si}_7\text{O}_9\text{Ph}_7(\text{OH})_3$, en diclorometano y a temperatura ambiente, conduce a la mezcla de los complejos $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{OPh}_7\text{Si}_7\text{O}_{11}\text{-}\kappa^2\text{O}_2)]\text{Cl}$ **27** y $\text{Ti}\{[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{Cl})](\text{Ph}_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{-}\kappa^3\text{O}_3)\}$ **28** en proporción 2:1, respectivamente (Esquema IV.12).

Esquema IV.12. Reacciones del compuesto **11** con $\text{Si}_7\text{O}_9\text{Ph}_7(\text{OH})_3$ en diclorometano.



Al elevar la temperatura de reacción a 70 °C, se obtiene únicamente el compuesto **27**, tras seis días de reacción. En la figura IV.9 se aprecia la evolución, seguida por RMN-¹H, de dicho proceso.

Figura IV.9. Transformación del compuesto **28** en el complejo **27**. (CDCl₃)



Cuando se usa como disolvente tolueno, como cabía esperar, el proceso de isomerización de **28** en **27** es notablemente más lento incluso a 70 °C, y de hecho no se llega a observar la transformación cuantitativa en el complejo **27**.

Con el propósito de obtener selectivamente el complejo **28**, impidiendo su isomerización en **27**, se realizó la reacción del complejo **11** con el derivado silsesquioxano en tolueno a 0 °C. Sin embargo, ya a los 60 minutos de reacción se aprecia la formación de ambos complejos **27** y **28** lo que impidió que se pudiera aislar **28** puro. No obstante, esta experiencia permitió apreciar, junto a

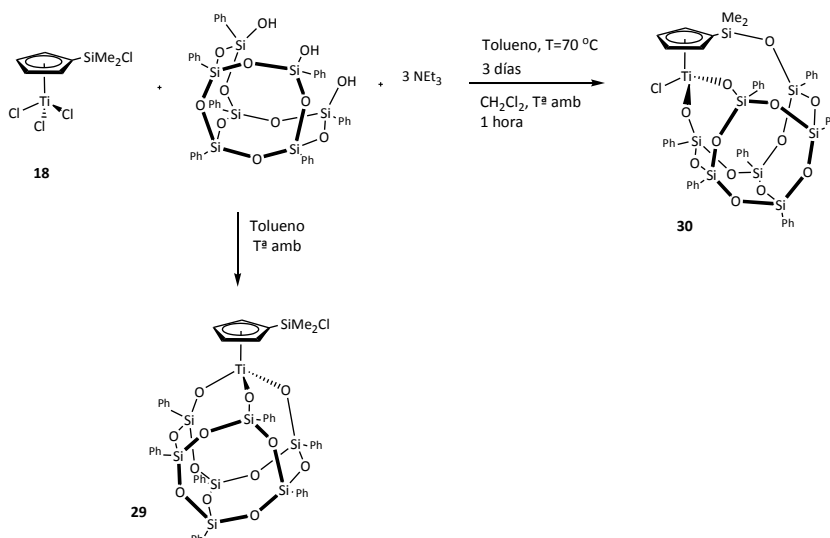
27 y **28**, la formación de una tercera especie que parece lógico presuponer que se trata de uno de los intermedios en el proceso de isomerización.

Q.2.3. Reacciones con el complejo $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_2\text{Cl})]\text{Cl}_3$ **18**.

De nuevo, las reacciones de $\text{Si}_7\text{O}_9\text{Ph}_7(\text{OH})_3$ con el complejo **18** permiten obtener, optimizando las condiciones de reacción, selectivamente cada uno de los dos isómeros posibles.

Cuando se usa como disolvente tolueno se forma específicamente el complejo $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_2\text{Cl})](\text{Ph}_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{-}\kappa^3\text{O}_3)$ **29**, siendo necesario calentar a 70°C durante tres días para que éste se transforme completamente en el compuesto $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_2\text{OPh}_7\text{Si}_7\text{O}_{11}\text{-}\kappa^2\text{O}_2)]\text{Cl}$ **30**. Cuando se emplea como disolvente diclorometano, incluso a temperatura ambiente, se obtiene específicamente, en poco más de una hora de reacción, el complejo con el ligando ciclopentadienil-silsesquioxano tridentado **30** (Esquema IV. 13).

Esquema IV.13. Reacciones del complejo **18** con el silsesquioxano $\text{Si}_7\text{O}_9\text{Ph}_7(\text{OH})_3$.



Como conclusión de los resultados obtenidos en las reacciones de los derivados trisilanolsilsesquioxano con los tres derivados de titanio estudiados, podemos indicar que el tipo de producto final resultante depende fundamentalmente de los siguientes factores:

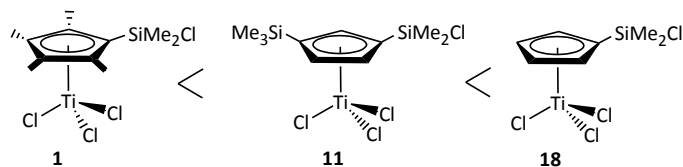
- I.** Capacidad dadora del anillo en los complejos de titanio, $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{R}_3\text{R}'(\text{SiMe}_2\text{Cl})]\text{Cl}_3$ ($\text{R} = \text{R}' = \text{H}$; $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{SiMe}_3$; $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$).
- II.** Naturaleza de los sustituyentes del silsesquioxano.
- III.** Polaridad del disolvente.
- IV.** Temperatura del proceso.

A continuación trataremos de explicar y justificar la influencia de cada uno de estos factores.

- I.** Capacidad dadora del anillo ciclopentadienilo.

Ésta varía en el sentido $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{Cl}) > \eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Cl}) > \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_2\text{Cl})$, disminuyendo más eficientemente la deficiencia electrónica del átomo de titanio en este mismo sentido y con ello su acidez. Luego, la acidez de átomo metálico en estos complejos aumentará en el sentido opuesto tal y como se muestra en la figura IV.10.

Figura IV.10. Acidez del centro metálico en los complejos **1**, **11** y **18**.



Lo que se observa experimentalmente es que al aumentar la acidez del centro metálico en el complejos monociclopentadienilo de partida, la reacción de protonólisis de los enlaces Ti-Cl, con formación del complejo de control cinético $Ti[\eta^5-C_5R_3R'(SiMe_2Cl)](R''_7Si_7O_{12}-\kappa^3O_3)$, progresa más rápidamente, mientras, por el contrario, que el proceso de isomerización posterior transcurre con mayor dificultad.

Al aumentar la acidez del centro metálico los enlaces Ti-Cl se encuentran más polarizados por lo que, serán más reactivos y la velocidad con la que transcurren las reacciones de alcoholólisis aumentará. Debido a ello, los complejos de control cinético con estructura cubana se forman en mucha mayor extensión.

Al mismo tiempo, una vez formados estos complejos, los enlaces Ti-O (silsesquioxano) se fortalecen, probablemente al aumentar el carácter múltiple de dichos enlaces, lo que influye en el posterior proceso de isomerización. Cuanto más fuertes son estos enlaces, la energía de activación del proceso de isomerización será mayor y con ello más lento éste. Ello permite que tales complejos se puedan aislar como sólidos puros cuando el anillo ciclopentadienilo presenta una capacidad electrodonadora baja.

II. Naturaleza de los sustituyentes del silsesquioxano.

Experimentalmente se observa que las reacciones en las que se encuentra involucrado el silsesquioxano con grupos fenilo transcurren más rápidamente que las análogas con el de grupos *iso*-butilo. La mayor rapidez afecta tanto al proceso de formación del compuesto de control cinético como a su posterior proceso de isomerización hacia el termodinámicamente más estable, $Ti[\eta^5-C_5R_3R'(SiMe_2OR''_7Si_7O_{11}-\kappa^2O_2)]Cl$.

La mayor rapidez del primero de los procesos hay que relacionarla con el mayor carácter ácido de los grupos silanol del silsesquioxano cuando el grupo unido a silicio es un anillo fenilo más electroattractor que el grupo *iso*-butilo.⁴⁵

En cuanto al proceso de isomerización, la menor capacidad dadora de los grupos silóxido cuando el radical unido a silicio es fenilo debe contribuir a que los enlaces Ti-O tengan un carácter múltiple menor y, por lo tanto, sean menos estables. Esta menor estabilidad justifica que el intercambio de grupos entre los átomos de silicio y titanio resulte más favorable y rápido.

III. Polaridad del disolvente.

Al aumentar la polaridad del disolvente empleado en estas reacciones, $\mu(\text{tolueno}) = 0.37$ y $\mu(\text{diclorometano}) = 1.60$,⁴⁶ se incrementa la proporción del complejo $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{R}_3\text{R}'(\text{SiMe}_2\text{OR}'')_7\text{Si}_7\text{O}_{11}\text{-}\kappa^2\text{O}_2]\text{Cl}$ formado. Esto significa que al aumentar la polaridad del disolvente se favorece el proceso de isomerización lo que parece razonable si se admite la naturaleza iónica de alguno de los intermedios implicados en tal proceso, tal y como se ha propuesto.

IV. Temperatura de reacción.

Cómo era de esperar un aumento de la temperatura favorece la formación del complejo termodinámicamente más estable o lo que es lo mismo, facilita el proceso de isomerización.

Al establecer cómo afectan estos factores en los procesos discutidos ha permitido optimizar adecuadamente las condiciones experimentales en las que se realizan estas reacciones con objeto de obtener selectivamente cada uno de los complejos.

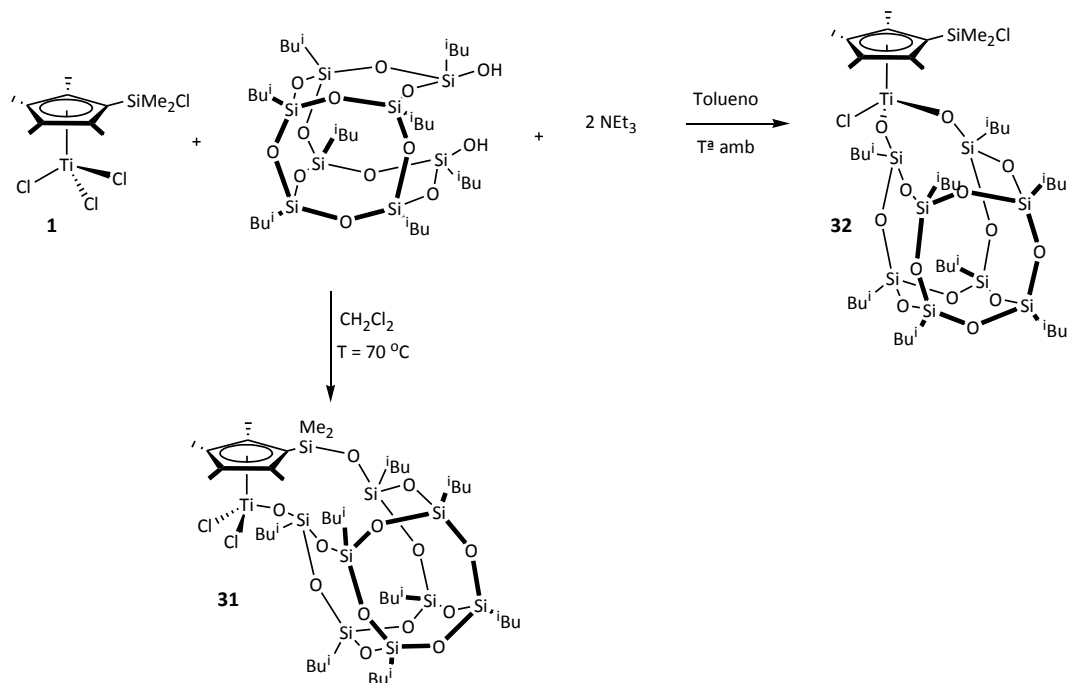
ℑ. Reacciones con el disilanolsilsesquioxano $\text{Si}_8\text{O}_{11}^i\text{Bu}_8(\text{OH})_2$.

ℑ.1. Reacciones con el complejo $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{Cl})]\text{Cl}_3$ **1**.

A diferencia de lo que ocurría en los procesos análogos con el silsesquioxano trisilanol, la reacción del complejo **1** con la cantidad equimolar del silsesquioxano $\text{Si}_8\text{O}_{11}^i\text{Bu}_8(\text{OH})_2$, en presencia de dos equivalentes de NEt_3 y usando como disolvente diclorometano, conduce a la formación de una mezcla de tres compuestos dos de los cuales han sido identificados como los complejos $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{O}^i\text{Bu}_8\text{Si}_8\text{O}_{12-\kappa\text{O}})]\text{Cl}_2$ **31** y $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{Cl})](^i\text{Bu}_8\text{Si}_8\text{O}_{13-\kappa^2\text{O}_2})$ **32** (Esquema IV.14). En el primero se ha producido la fusión del grupo silsesquioxano y el anillo ciclopentadienilo, a través de la ruptura del enlace Si-Cl, originando un nuevo ligando ciclopentadienil-silsesquioxano bidentado-dianiónico, mientras que el segundo presenta el grupo silsesquioxano coordinado de modo quelato al átomo de titanio, consecuencia de la ruptura de dos enlaces Ti-Cl. La tercera especie observada por espectroscopia de RMN se propone que es un intermedio en el proceso de transformación de **32** en **31**, de modo similar a lo observado en las reacciones con los trisilanolsilsesquioxanos. De hecho, cuando la mezcla de reacción se calienta a 70 °C se observa que tanto **32** como el supuesto intermedio desaparecen gradualmente al tiempo que aumenta la proporción de **31**, que es el único complejo que permanece finalmente.

En cambio, cuando la reacción se realiza en tolueno se forma exclusivamente el complejo **32**, el cual se puede aislar como un sólido analíticamente puro con alto rendimiento.

Esquema IV.14. Reacción del complejo **1** con el silsesquioxano $Si_8O_{11}iBu_8(OH)_2$.

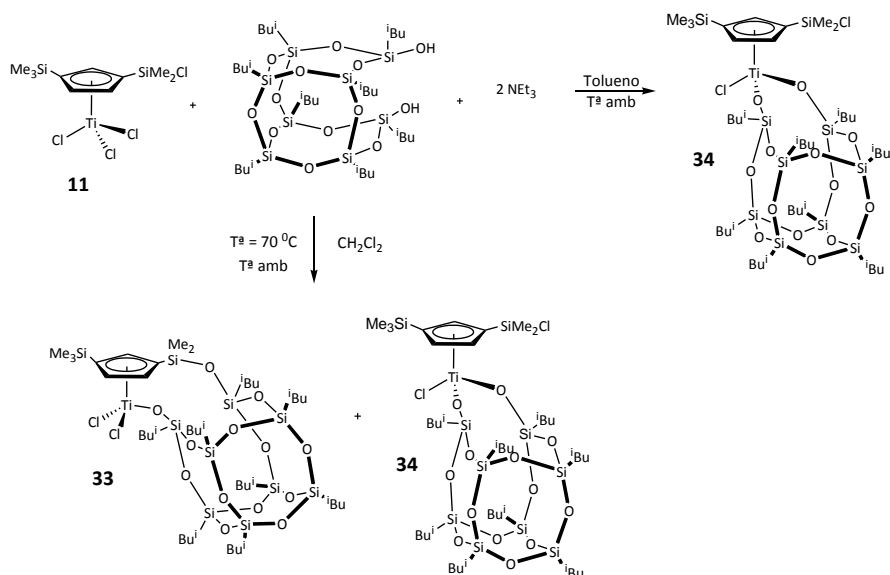


A tenor de estos resultados, la secuencia de reacción de estos procesos coincide con el observado en el apartado anterior. Así, parece razonable proponer que inicialmente se produce la protonólisis de dos enlaces Ti-Cl y es a continuación cuando el producto resultante se isomeriza para dar lugar al complejo en el que ambos grupos se fusionan para formar el ligando ciclopentadienil-silsesquioxano bidentado. Lo que sucede es que en esta ocasión este proceso de isomerización transcurre con mayor dificultad y es necesario forzar las condiciones de trabajo, empleando además de un disolvente polar, como diclorometano, elevadas temperaturas para que se complete. Ambos complejos han sido aislados como sólidos analíticamente puros, de color marrón claro. Son solubles en la mayoría de disolventes orgánicos, exceptuando acetonitrilo y metanol en los que tan solo son parcialmente solubles.

B.2. Reacciones con el complejo $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Cl})]\text{Cl}_3$ **11**.

La reacción del complejo **11** con $\text{Si}_8\text{O}_{11}^i\text{Bu}_8(\text{OH})_2$ transcurre de modo similar al comentado para el complejo **1**, si bien en esta ocasión, tal y como era de suponer, el proceso de isomerización resulta menos favorable, dificultando la obtención selectiva del complejo de control termodinámico, $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{O}^i\text{Bu}_8\text{Si}_8\text{O}_{12-\kappa}\text{O})]\text{Cl}_2$ **33** (Esquema IV.15). Incluso empleando condiciones drásticas para estas reacciones, usando diclorometano como disolvente y trabajando a elevada temperatura, no se logra obtener el complejo **33** de forma pura. En cambio, cuando la reacción se realiza en tolueno y temperatura ambiente se observa la formación exclusivamente del compuesto $\text{Ti}\{[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Cl})](^i\text{Bu}_8\text{Si}_8\text{O}_{13-\kappa^2}\text{O}_2)\}$ **34**, el cual se aísla como un sólido analíticamente puro con elevado rendimiento.

Esquema IV.15. Reacciones del compuesto **11** con el silsesquioxano $\text{Si}_8\text{O}_{11}^i\text{Bu}_8(\text{OH})_2$.



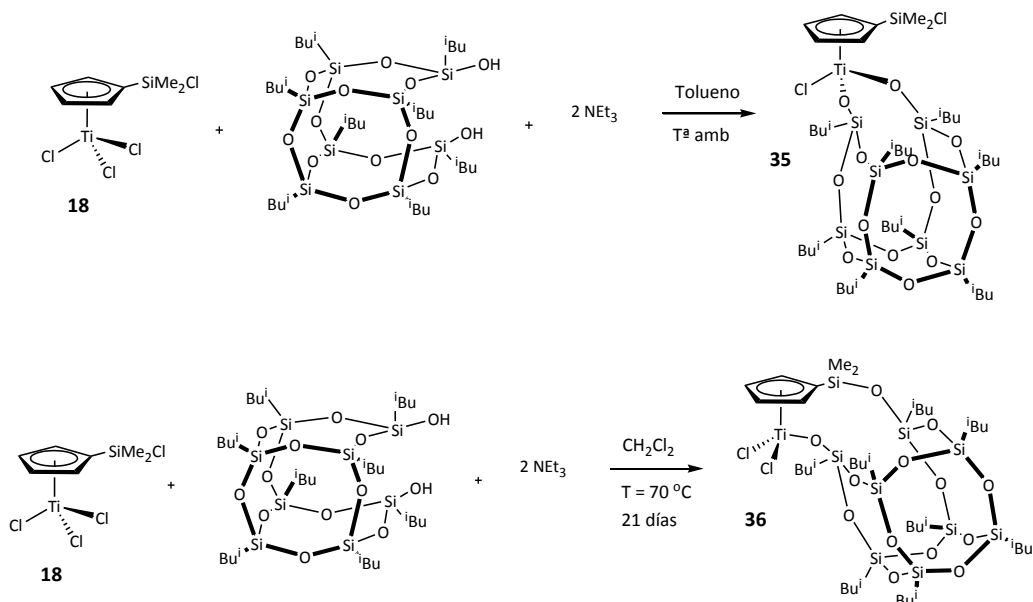
La disminución de la capacidad dadora del ligando ciclopentadienilo conlleva el fortalecimiento de los enlaces Ti-O, provocando un aumento considerable de la energía de activación del proceso de isomerización.

3.3. Reacciones con el complejo $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_2\text{Cl})]\text{Cl}_3$ **18**.

La misma tendencia de comportamiento apreciada en el apartado anterior se manifiesta en las reacciones con el complejo **18**. Al disminuir la capacidad dadora del anillo se acelera el primer proceso, el de protonólisis de los enlaces Ti-Cl, mientras se ralentiza el segundo, el de isomerización.

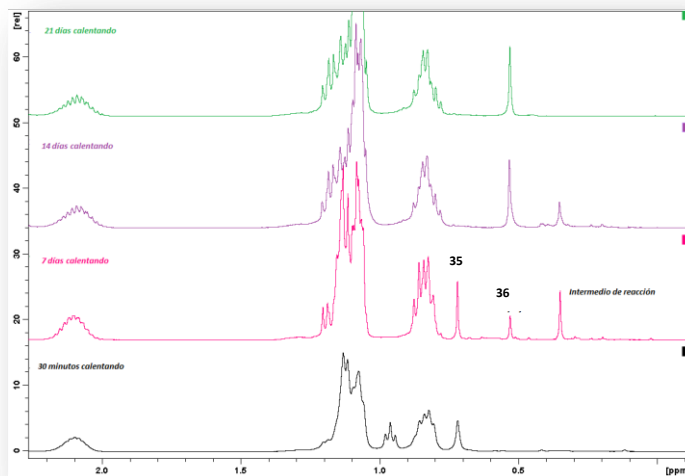
Como se indica en el esquema IV.16, el complejo $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_2\text{Cl})](^i\text{Bu}_8\text{Si}_8\text{O}_{13}\text{-}\kappa^2\text{O}_2)$ **35** se obtiene específicamente cuando la reacción se realiza en tolueno y a temperatura ambiente, mientras que la formación del complejo $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2(\text{O}^i\text{Bu}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{-}\kappa\text{O})]\text{Cl}_2$ **36** requiere trabajar en diclorometano, a elevada temperatura y mantener la reacción durante un largo periodo de tiempo, superior a 20 días.

Esquema IV.16. Reacción del compuesto **18** con el silsesquioxano $Si_8O_{11}iBu_8(OH)_2$.



Para confirmar que la formación del complejo **36** es el resultado de la isomerización del compuesto **35**, una vez aislado **35** se prepara una muestra del mismo en un tubo RMN valvulado y se calienta a $70\text{ }^\circ\text{C}$, al tiempo que se sigue su evolución por RMN- ^1H . En la figura IV.11 se recoge una muestra representativa de los espectros registrados a lo largo del tratamiento térmico. En el transcurso del proceso, al mismo tiempo que **35** va desapareciendo y se va formando **36**, destaca la aparición de una tercera especie en una proporción importante. La nueva especie se mantiene una vez consumido completamente el complejo **35** y finalmente termina transformándose en **36**. Este comportamiento indica que esta nueva especie ha de ser un intermedio en el proceso de isomerización.

Figura IV.11. Transformación de **35** en **36** observado por RMN-¹H (CDCl₃).



C Síntesis y reacciones con monosilanolsilsesquioxanos.

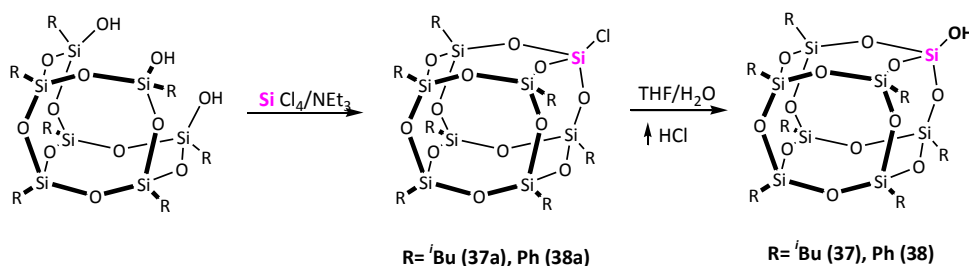
C.1. Síntesis de los monosilanolsilsesquioxanos completamente condensados, Si₈O₁₂R₇(OH) (R = ⁱBu, **37**; Ph, **38**).

Los monosilanolsilsesquioxanos con estructura condensada, Si₈O₁₂R₇(OH) (R = ⁱBu, Ph), se prepararon siguiendo el procedimiento sintético introducido por Feher⁴⁷ y Edelmann,⁴⁸ que consiste en dos pasos (Esquema IV.17).

1) La reacción del correspondiente trisilanol, Si₇O₉R₇(OH)₃, con SiCl₄, en presencia de exceso de NEt₃, transcurre con la eliminación de tres equivalentes de HCl y la incorporación del fragmento Si-Cl al esqueleto de silicio y oxígeno, ocupando el vértice inicialmente ausente y dando lugar al clorosilsesquioxano completamente condensado Si₈O₁₂ R₇Cl (R = *iso*-butilo, **37a**; fenilo, **38a**).

2) Posterior tratamiento del clorosilsesquioxano con una mezcla 2:1 de THF:H₂O, a reflujo y durante 48 horas, produce la hidrólisis del enlace Si-Cl y la formación del correspondiente derivado monosilanolsilsesquioxano completamente condensado Si₈O₁₂R₇(OH) (R = ⁱBu, **37**; Ph, **38**).

Esquema IV.17. Síntesis de los monosilanolsilsesquioxanos condensados Si₈O₁₂R₇(OH) (R = ⁱBu, **37**; Ph, **38**).



Estos derivados **37** y **38** se aíslan como sólidos blancos con elevado rendimiento⁴⁹ y se caracterizan adecuadamente por las técnicas habituales de análisis estructural.

A continuación, se analizarán los resultados conseguidos en las reacciones de los monosilanolsilsesquioxanos **37** y **38** frente a los derivados monociclopentadienilo de titanio **1** y **11**.

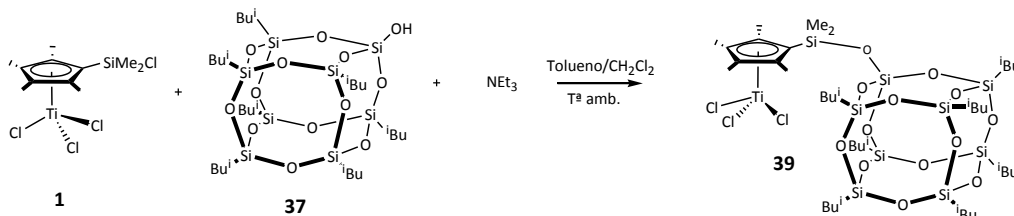
C. 2. Reacciones con el monosilanolsilsesquioxano Si₈O₁₂ⁱBu₇(OH) **37**.

C.2.1. Reacciones con el complejo Ti[η⁵-C₅Me₄(SiMe₂Cl)]Cl₃ **1**.

Siguiendo la misma estrategia experimental empleada en las reacciones anteriores, cuando se lleva a cabo la reacción del complejo **1** con la cantidad equimolar del compuesto Si₈O₁₂ⁱBu₇(OH), en presencia de un equivalente de NEt₃ y a temperatura ambiente, se observa la formación exclusivamente del

complejo $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{OSi}_8\text{O}_{12}^i\text{Bu}_7)]\text{Cl}_3$ **39**, independientemente de la naturaleza del disolvente empleado (Esquema IV.18).

Esquema IV.18. Reacción del compuesto **1** con $\text{Si}_8\text{O}_{12}^i\text{Bu}_7(\text{OH})$ **37**.

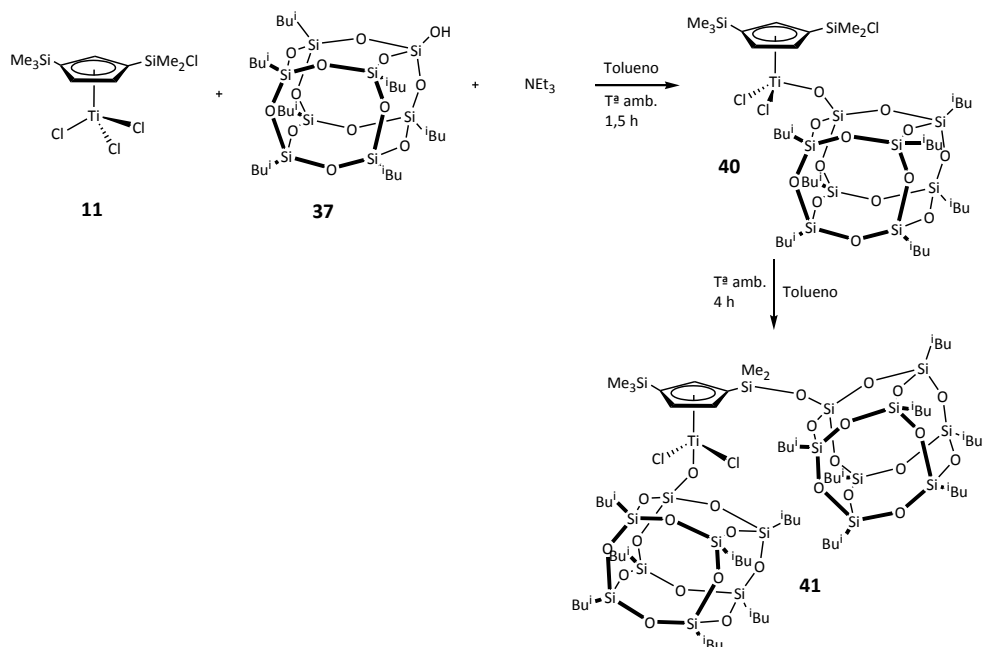


La formación de **39** supone la sustitución del átomo de cloro del grupo sililo resultado que sorprende teniendo en cuenta que hasta el momento todos los datos acumulados apuntan a que en este tipo de reacciones es un enlace Ti-Cl el que primero que experimenta el proceso de protonólisis. Este resultado se podría explicar suponiendo que en este caso concreto la secuencia de reacción no fuese la misma o bien que aún reaccionando inicialmente un enlace Ti-Cl el producto resultante experimentase un proceso de isomerización, análogo al descrito anteriormente, tan rápido que no se llegara a observar el complejo formado inicialmente. En base a los resultados que se presentarán más adelante parece que la segunda posibilidad es la más factible. No obstante, la facilidad con la que transcurre dicho proceso rompe la tendencia observada al comparar la velocidad del proceso de isomerización para los complejos originados en las reacciones con los trisilanol- y disilanol silsesquioxano, sin que actualmente se pueda establecer la causa del comportamiento diferente.

C.2.2. Reacciones con el complejo $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Cl})]\text{Cl}_3$ **11**.

Cuando se hace reaccionar el complejo **11** con un equivalente del silsesquioxano $\text{Si}_8\text{O}_{12}^i\text{Bu}_7(\text{OH})$, en tolueno y a temperatura ambiente, se observa, al cabo de 1.5 horas de agitación, la formación del derivado silóxido $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Cl})](\text{O}^i\text{Bu}_7\text{Si}_8\text{O}_{12})\text{Cl}_2$ **40**, resultado de la protonólisis de un enlace Ti-Cl. Este resultado estaría en consonancia con el esperado, a tenor de los resultados obtenidos en los apartados anteriores, y que vendría a confirmar que es el enlace Ti-Cl el que sufre en primera instancia el proceso de protonólisis. No obstante, si la reacción se deja evolucionar durante 4 horas finalmente se aprecia la formación del complejo $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{O}^i\text{Bu}_7\text{Si}_8\text{O}_{12})](\text{O}^i\text{Bu}_7\text{Si}_8\text{O}_{12})\text{Cl}_2$ **41** (Esquema IV.19) junto con una proporción del complejo **11**.

Esquema IV.19. Reacción del compuesto **11** con $\text{Si}_8\text{O}_{12}^i\text{Bu}_7(\text{OH})$ en tolueno.



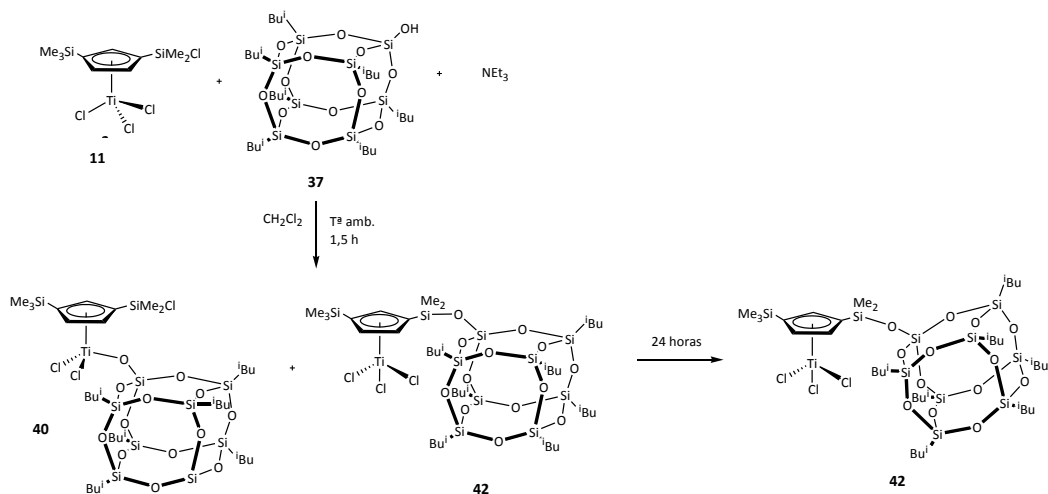
La formación del complejo **41** vuelve a ser un comportamiento inesperado, a tenor de lo observado hasta el momento. Sin embargo, resultados similares han sido descritos por Duchateau y colaboradores⁵⁰ en las reacciones del complejo $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2]\text{Cl}_3$ con un equivalente de $\text{LiSi}_8\text{O}_{13}(\text{c-C}_5\text{H}_9)_7$, en las que la falta de selectividad conduce a mezclas de derivados mono- y disustituidos.

Con objeto de confirmar la naturaleza de **41** se programó la misma reacción empleando dos equivalentes de silsesquioxano, comprobándose la formación del complejo **41** como único producto. El complejo **41** se aísla, con rendimiento moderado, como un sólido cristalino de color amarillo intenso, soluble en casi todos los disolventes orgánicos comúnmente empleados, excepto en hexano.

Un resultado sensiblemente diferente se alcanza cuando la reacción se realiza en diclorometano (Esquema IV.20). En este caso, se forma inicialmente la mezcla de los dos isómeros monosustituidos posibles, los complejos $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Cl})](\text{O}^i\text{Bu}_7\text{Si}_8\text{O}_{12})\text{Cl}_2$ **40** y $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{OSi}_8\text{O}_{12}^i\text{Bu}_7)]\text{Cl}_3$ **42**. Además, si la reacción se deja progresar a temperatura ambiente se observa la paulatina transformación de **40** en **42**, proceso que se completa transcurridas 24 horas.

Existe una clara diferencia de reactividad para los dos disolventes usados, además de existir una diferencia de reactividad entre los compuestos **11** y el complejo **1**. Para el complejo **11**, no se observa la disustitución provocada por la reacción de un enlace Ti-Cl y un enlace Si-Cl, pero se observa el comportamiento que cabría esperar, al usar un disolvente más polar como diclorometano se favorece la reacción del enlace Si-Cl, sin observarse ningún intermedio de reacción.

Esquema IV.20. Reacción del complejo **11** con $Si_8O_{12}iBu_7(OH)$ en diclorometano.



C.3. Reacciones con el monosilanolsilsesquioxano $Si_8O_{12}Ph_7(OH)$ **38**.

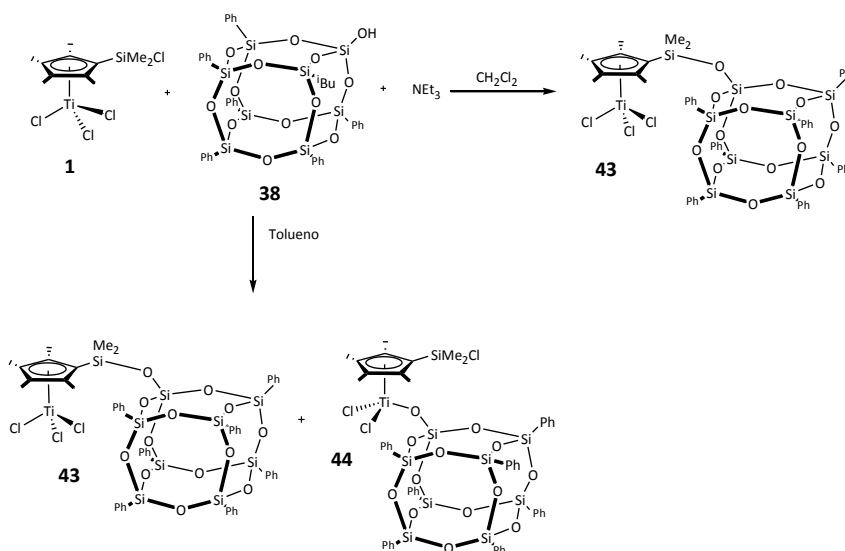
C.3.1. Reacciones con el complejo $Ti[\eta^5-C_5Me_4(SiMe_2Cl)]Cl_3$ **1**.

Las reacciones con el silsesquioxano **38**, muestran un comportamiento diferente del que se aprecia con el compuesto **37** y más en consonancia con el que cabría esperar en base a los resultados logrados con los silsesquioxanos tri- y disilanol.

El complejo **1** reacciona con $Si_8O_{12}Ph_7(OH)$ en tolueno a temperatura ambiente, dando lugar a la mezcla de los dos isómeros $Ti[\eta^5-C_5Me_4(SiMe_2(OSi_8O_{12}Ph_7))]Cl_3$ **43** y $Ti[(\eta^5-C_5Me_4(SiMe_2Cl))(OSi_8O_{12}Ph_7)]Cl_2$ **44**, resultantes de la ruptura del enlace Si-Cl y de un enlace Ti-Cl, respectivamente (Esquema IV.21). En cambio, cuando la reacción se lleva a cabo en

diclorometano el único producto que se forma es el complejo **43**, el cual se aísla como un sólido analíticamente puro con alto rendimiento.

Esquema IV.21. Reacciones del compuesto **1** con el monosilanolsilsesquioxano $Si_8O_{12}Ph_7(OH)$.



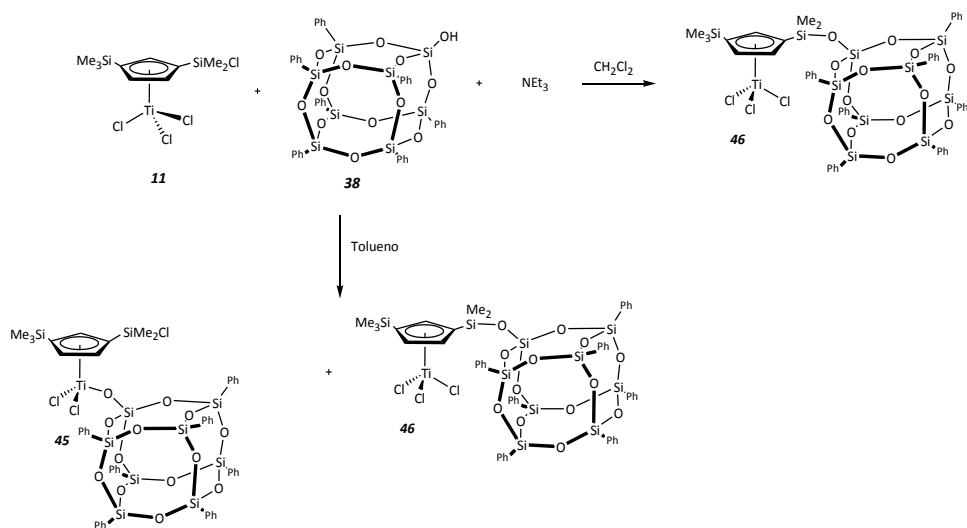
A diferencia con lo observado en las reacciones con silsesquioxanos con tres grupos silanol, cuando la mezcla de **43** y **44**, formada en tolueno, se calienta, en lugar de observarse la transformar **44** en **43**, lo que se obtiene son mezclas irresolubles de diferentes productos. Existen antecedentes en los que las reacciones con estos ligandos conducen a mezclas de productos que no son posibles aislar.³⁴

C.3.2. Reacciones con el complejo $Ti[\eta^5-C_5H_3(SiMe_3)(SiMe_2Cl)]Cl_3$ **11**.

El complejo **11** reacciona con $Si_8O_{12}Ph_7(OH)$ en tolueno a temperatura ambiente, dando lugar a la mezcla equimolar de los dos isómeros $Ti[\eta^5-C_5H_3(SiMe_3)(SiMe_2Cl)](OPh_7Si_8O_{12})Cl_2$ **45** y $Ti[\eta^5-C_5H_3(SiMe_3)(SiMe_2OSi_8O_{12}Ph_7)]Cl_3$ **46** (Esquema IV.22). Cuando se calienta la

mezcla, se aprecia la transformación de **45** en **46**, pero muy lentamente sin poder obtener de forma pura el complejo **46**. Si la misma reacción se realiza usando diclorometano como disolvente se obtiene específicamente el complejo **46** como producto de reacción, una vez transcurridas 12 horas.

Esquema IV.22. Reacciones del complejo **11** con $Si_8O_{12}Ph_7(OH)$ en tolueno y diclorometano.



♣ IV.4. Caracterización estructural.

En esta sección se discutirá el estudio estructural de todos los complejos presentados en el capítulo, que se ha llevado a cabo mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H , ^{13}C y ^{29}Si . La caracterización de estos compuestos se completa mediante análisis elemental de carbono e hidrógeno, cuyos datos, recogidos en la parte experimental, encajan adecuadamente con la formulación propuesta. Además, en el caso particular del complejo **19** se determinó su estructura molecular por difracción de rayos-X. Se han podido caracterizar además por espectrometría de masas (EM) los complejos **25** y **29**.

Ⓐ Espectroscopia de RMN:

Ⓐ.1. Complejos sintetizados por reacción con trisilanolsesquioxanos.

En las tablas IV.1 y IV.2 se recogen los desplazamientos químicos para los complejos **19-30**. El comportamiento espectroscópico de estas especies confirma las disposiciones estructurales propuestas para las mismas (Figura IV.12).

Figura IV. 12. Disposiciones estructurales propuestas para los complejos **19-30**.

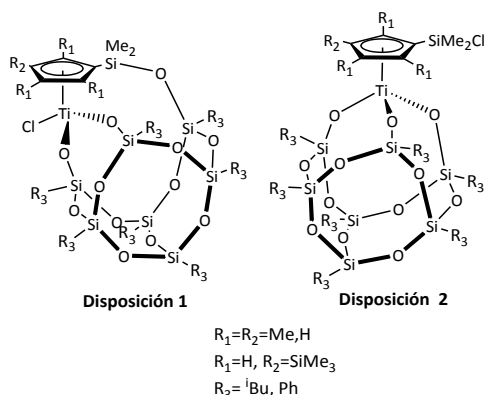


Tabla IV.1. Datos de RMN-¹H, ¹³C y HMBC ¹H-²⁹Si (δ en ppm) de los complejos **19-24** en CDCl₃.

Compuesto	Datos espectroscópicos de RMN
<p style="text-align: center;">19</p>	RMN-¹H
	<ul style="list-style-type: none"> • 0.39 (s, 6H, SiMe₂) • 2.11, 2.24 (s, 2x6H, C₅Me₄) • 0.53 (m, 14H, CH₂CHMe); 0.95 (m, 42H, CH₂CHMe₂); 1.82 (m, 7H, CH₂CHMe₂)
	RMN-¹³C
	<ul style="list-style-type: none"> • 3.1 (SiMe₂) • 12.7, 14.7 (C₅Me₄); 127.9, 134.5, 135.1 (C₅Me₄) • 22.7, 23.0, 23.3, 24.0, 24.1, 24.2, 24.4, 24.5, 25.8, 25.9, 25.9, 25.9, 26.0, 26.2 (^tBu)

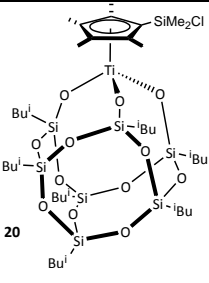
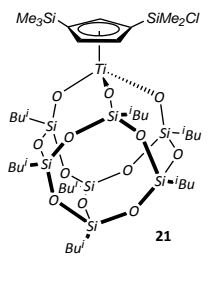
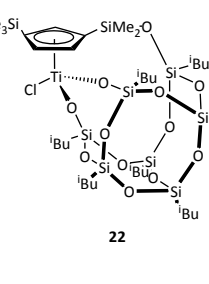
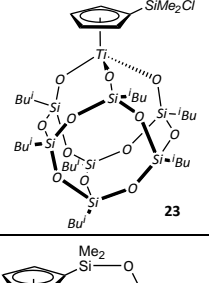
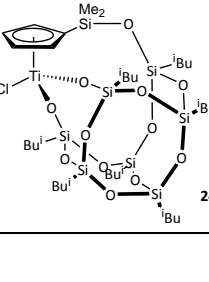
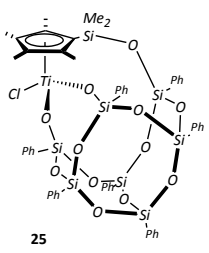
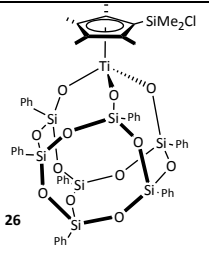
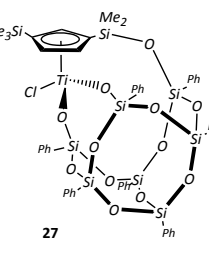
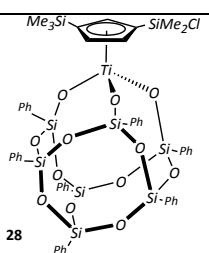
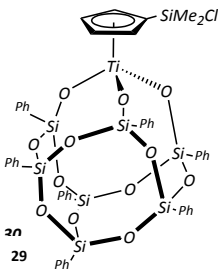
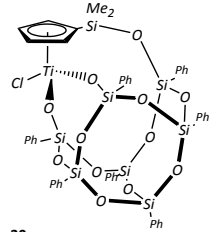
	<p>HMBC¹H-²⁹Si</p> <ul style="list-style-type: none"> • -3.3 (SiMe₂) • -66.7, -67.7, -67.8, -68.6, -69.8 (¹Bu₇Si₇O₁₂)
 <p>20</p>	<p>RMN-¹H</p> <ul style="list-style-type: none"> • 0.73 (s, 6H, SiMe₂Cl) • 2.02, 2.25 (s, 2x6H, C₅Me₄) • 0.53 (m, 14H, CH₂CHMe); 0.95 (m, 42H, CH₂CHMe); 1.82 (m, 7H, CH₂CHMe)
	<p>HMBC¹H-²⁹Si</p> <ul style="list-style-type: none"> • 15.7 (SiMe₂Cl) • -68.7, -68.2, -64.6 (¹Bu₇Si₇O₁₂)
	<p>RMN-¹H</p> <ul style="list-style-type: none"> • 0.28 (s, 9H, SiMe₃); 0.67, 0.70 (s, 2x3H, SiMe₂Cl) • 6.89, 6.72, 6.78 (m, 3x1H, C₅H₃) • 0.52 (m, 14H, CH₂CHMe); 0.91 (m, 42H, CH₂CHMe); 1.80 (m, 7H, CH₂CHMe)
 <p>21</p>	<p>HMBC¹H-²⁹Si</p> <ul style="list-style-type: none"> • -7.8 (SiMe₃); 15.6 (SiMe₂Cl) • -70.4, -69.2, -68.1, -66.3, -65.5, -65.3, -64.7 (¹Bu₇Si₇O₁₂)
	<p>RMN-¹H</p> <ul style="list-style-type: none"> • 0.26 (s, 9H, SiMe₃); 0.39, 0.36 (s, 2x3H, SiMe₂Cl) • 6.97, 6.85, 6.76 (m, 3x1H, C₅H₃) • 0.48 (m, 14H, CH₂CHMe); 0.99 (m, 42H, CH₂CHMe); 1.82 (m, 7H, CH₂CHMe)
	<p>RMN-¹³C</p> <ul style="list-style-type: none"> • -0.7 (SiMe₃); 0.02, 2.3 (SiMe₂Cl) • 124.2, 133.5, 135.9 (C₅H₃) • 20.7, 20.9, 21.7, 22.0, 22.6, 22.7, 23.5, 23.9, 24.1, 24.5, 25.6, 25.7, 26.6, 26.8, 26.9, 27.2, 27.5, 27.7, 27.9, 28.0, 28.3 (¹Bu)
 <p>22</p>	<p>HMBC¹H-²⁹Si</p> <ul style="list-style-type: none"> • -6.9 (SiMe₃); -4.8 (SiMe₂Cl) • -75.4, -70.4, -69.1, -68.0, -66.5, -65.5, -64.7 (¹Bu₇Si₇O₁₂)
	<p>RMN-¹H</p> <ul style="list-style-type: none"> • 0.71 (s, 6H, SiMe₂) • 6.77, 6.60 (m, 2x3H, C₅H₄) • 0.54 (m, 14H, CH₂CHMe); 0.96 (m, 42H, CH₂CHMe); 1.82 (m, 7H, CH₂CHMe) silsesquioxano
	<p>HMBC¹H-²⁹Si</p> <ul style="list-style-type: none"> • 18.9 (SiMe₂) • -70.8, -67.3, -66.5 (¹Bu₇Si₇O₁₂)
 <p>23</p>	<p>RMN-¹H</p> <ul style="list-style-type: none"> • 0.39 (s, 6H, SiMe₂) • 6.88, 6.63 (m, 2x3H, C₅H₄) • 0.60 (m, 14H, CH₂CHMe); 0.96 (m, 42H, CH₂CHMe); 1.82 (m, 7H, CH₂CHMe)
	<p>HMBC¹H-²⁹Si</p> <ul style="list-style-type: none"> • -6.7 (SiMe₂) • -71.3, -71.0, -68.4, -67.6, -66.9 (¹Bu₇Si₇O₁₂)
	<p>RMN-¹H</p> <ul style="list-style-type: none"> • 0.39 (s, 6H, SiMe₂) • 6.88, 6.63 (m, 2x3H, C₅H₄) • 0.60 (m, 14H, CH₂CHMe); 0.96 (m, 42H, CH₂CHMe); 1.82 (m, 7H, CH₂CHMe)
 <p>24</p>	<p>HMBC¹H-²⁹Si</p> <ul style="list-style-type: none"> • -6.7 (SiMe₂) • -71.3, -71.0, -68.4, -67.6, -66.9 (¹Bu₇Si₇O₁₂)
	<p>RMN-¹H</p> <ul style="list-style-type: none"> • 0.39 (s, 6H, SiMe₂) • 6.88, 6.63 (m, 2x3H, C₅H₄) • 0.60 (m, 14H, CH₂CHMe); 0.96 (m, 42H, CH₂CHMe); 1.82 (m, 7H, CH₂CHMe)
	<p>HMBC¹H-²⁹Si</p> <ul style="list-style-type: none"> • -6.7 (SiMe₂) • -71.3, -71.0, -68.4, -67.6, -66.9 (¹Bu₇Si₇O₁₂)

Tabla IV.2. Datos de ^1H , ^{13}C y ^{29}Si (δ en ppm) de los complejos 25-30 en CDCl_3 .

Compuesto	Datos espectroscópicos de RMN		
 <p>25</p>	<p>RMN-^1H</p> <ul style="list-style-type: none"> • 0.43 (s, 6H, SiMe_2) • 2.29, 2.05 (s, 2x6H, C_5Me_4) • 7.67 (m, 14H, <i>o</i>-C_6H_5); 7.37 (m, 7H, <i>p</i>-C_6H_5); 7.29 (m, 14H, <i>m</i>-C_6H_5) <p>RMN-^{13}C</p> <ul style="list-style-type: none"> • 2.8 (SiMe_2), 12.5, 14.5 (C_5Me_4), 128.0, 128.1, 128.2, 128.6 (C_5Me_4) • 129.4, 130.5, 130.7, 130.9, 130.8, 131.5, 132.0, 134.1, 134.4, 134.5, 134.5, 134.6, 134.6, 135.9, 136.7 (C_6H_5) <p>HMBC^1H-^{29}Si</p> <ul style="list-style-type: none"> • -2.3 (SiMe_2) • -83.9, -83.7, -80.9, -79.9, -79.1 ($\text{Ph}_7\text{Si}_7\text{O}_{12}$) 		
	 <p>26</p>	<p>RMN-^1H</p> <ul style="list-style-type: none"> • 0.73 (s, 6H, SiMe_2Cl) • 2.02, 2.25 (s, 2x6H, CpMe_4) • 7.77 (m, 14H, <i>o</i>-C_6H_5); 7.25 (m, 7H, <i>p</i>-C_6H_5); 7.17 (m, 14H, <i>m</i>-C_6H_5) <p>HMBC^1H-^{29}Si</p> <ul style="list-style-type: none"> • 15.7 (SiMe_2Cl) • -81.1, -79.7, -78.8 ($\text{Ph}_7\text{Si}_7\text{O}_{12}$) 	
		 <p>27</p>	<p>RMN-^1H</p> <ul style="list-style-type: none"> • 0.07 (s, 9H, SiMe_3); 0.24, 0.61 (s, 2x3H, SiMe_2Cl) • 7.12, 6.82, 6.76 (m, 3x1H, C_5H_3) • 7.66 (m, 14H, <i>o</i>-C_6H_5); 7.35 (m, 7H, <i>p</i>-C_6H_5); 7.23 (m, 14H, <i>m</i>-C_6H_5) <p>RMN-^{13}C</p> <ul style="list-style-type: none"> • -0.7 (SiMe_3); 0.02, 2.3 (SiMe_2Cl) • 124.2, 133.5, 135.9 (C_5H_3) • 127.8, 127.9, 128, 128.1, 120.2, 130.6, 130.7, 130.8, 131.1, 131.2, 131.4, 131.6, 132.5, 134.1, 134.3, 134.4, 134.42, 134.6 (C_6H_5) <p>HMBC^1H-^{29}Si</p> <ul style="list-style-type: none"> • -7.1 (SiMe_3); -3.2 (SiMe_2Cl) • -82.7, -82.3, -78.8, -78.6, -78.4, -76.5, -76.1 ($\text{Ph}_7\text{Si}_7\text{O}_{12}$)
			 <p>28</p>

	<p>HMBC¹H-²⁹Si</p> <ul style="list-style-type: none"> • -9,0 (SiMe₃); 14.1 (SiMe₂Cl) • -80.4, -78.6, -76.5, -76.0 -66.3, -62.7, -54.3 (Ph₇Si₇O₁₂)
 <p>29</p>	<p>RMN-¹H</p> <ul style="list-style-type: none"> • 0.74 (s, 6H, SiMe₂) • 6.85, 6.77 (m, 2x2H, C₅H₄) • 7.72 (m, 14H, <i>o</i>-C₆H₅); 7.34 (m, 7H, <i>p</i>-C₆H₅); 7.18 (m, 14H, <i>m</i>-C₆H₅)
	<p>RMN-¹³C</p> <ul style="list-style-type: none"> • 1.2 (SiMe₂) • 124.1, 124.4 (C₅H₄) • 134.7, 134.6, 134.1, 132.4, 131.9, 131.2, 130.7, 130.6, 129.3, 128.2, 128.1, 128.08 (Ph₇Si₇O₁₂)
	<p>HMBC¹H-²⁹Si</p> <ul style="list-style-type: none"> • 19.6 (SiMe₂) • -83.3, -77.1, -76.2 (Ph₇Si₇O₁₂)
 <p>30</p>	<p>RMN-¹H</p> <ul style="list-style-type: none"> • 0.43 (s, 6H, SiMe₂) • 6.97, 6.89 (m, 2x2H, C₅H₄) • 7.66 (m, 14H, <i>o</i>-C₆H₅); 7.41 (m, 7H, <i>p</i>-C₆H₅); 7.33 (m, 14H, <i>m</i>-C₆H₅)
	<p>RMN-¹³C</p> <ul style="list-style-type: none"> • 0.9 (SiMe₂) • 123.8, 124.1 (C₅H₄) • 131.6, 131.9, 130.2, 130.7, 130.6, 130.5, 130.4, 130.4, 129.1, 128.9, 128.5, 128.2, 128.0, 127.9, 127.8, 127.7, 126.6, 126.9, 125.9, 125.8 (Ph₇Si₇O₁₂)
	<p>HMBC¹H-²⁹Si</p> <ul style="list-style-type: none"> • -6.7 (SiMe₂) • -70.3, -69.4, -67.3, -66.5, -65.8 (Ph₇Si₇O₁₂)

En los espectros de RMN-¹H de estos complejos resulta particularmente relevante analizar el desplazamiento químico de los protones de los grupos metilo del fragmento SiMe₂X. De acuerdo con la tendencia observada en nuestros trabajos previos,^{35,37,51} la sustitución del átomo de cloro del grupo SiMe₂Cl por un átomo de nitrógeno u oxígeno conlleva un desplazamiento significativo a campo más alto de las resonancias debidas a estos protones. De esta forma, en base al desplazamiento químico de tales protones se puede establecer si el grupo silsesquioxano está o no conectado al anillo ciclopentadienilo a través del fragmento "SiMe₂". Así, en los complejos que presentan el ligando silsesquioxano coordinado directamente a titanio, a través de los tres grupos silóxido, (complejos **20**, **21**, **23**, **26**, **28** y **29**) y se

mantiene la unidad SiMe_2Cl (disposición 1, figura IV.12), estos protones resuenan en torno a δ 0.70, desplazamiento muy próximo al que se observa en los productos de partida. En cambio, en los compuestos que muestran el ligando ciclopentadienil-silsesquioxano (disposición estructural 2, figura IV.12), en los que el enlace Si-Cl se ha sustituido por un enlace Si-O (silsesquioxano), las señales correspondientes a estos protones se desplazan a campo sensiblemente más alto, apareciendo alrededor de δ 0.40, (complejos **19**, **22**, **24**, **25**, **27** y **30**).

El resto de las resonancias aparecen a valores de desplazamiento esperados, sin experimentar grandes diferencias entre ambas disposiciones estructurales. Cabe destacar la desaparición de las resonancias correspondiente a los silanoles del silsesquioxano lo que permite asegurar que han reaccionado y que se han desprotonado los tres grupos. En las figuras IV.13 y IV.14 se muestra una simulación de los espectros de protón para dos casos representativos de estos complejos.

Figura IV.13. Esquema simulado del espectro de RMN^{-1}H de los complejos $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{O}^i\text{Bu}_7\text{Si}_7\text{O}_{11}\text{-}\kappa^2\text{O}_2)]\text{Cl}$ (disposición 1) y $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{Cl})](^i\text{Bu}_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{-}\kappa^3\text{O}_3)$ (disposición 2).

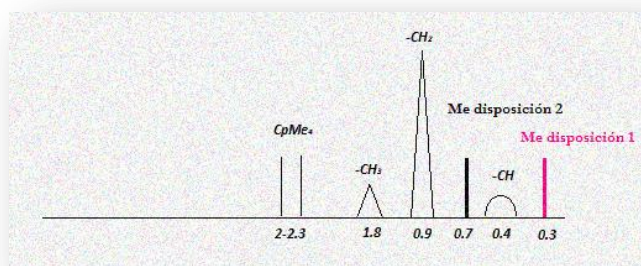
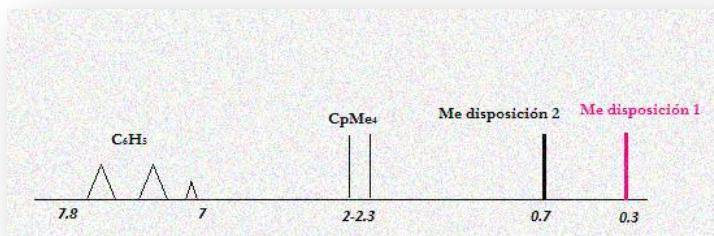
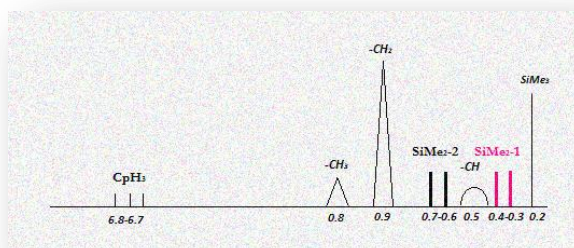


Figura IV.14. Esquema del espectro simulado de RMN-¹H de los complejos $Ti[\eta^5-C_5Me_4(SiMe_2OPb_7Si_7O_{11}-\kappa^2O_2)]Cl$ (disposición 1) y $Ti[\eta^5-C_5Me_4(SiMe_2Cl)](Pb_7Si_7O_{12}-\kappa^3O_3)$ (disposición 2).



En cuanto a los complejos que presentan dos grupos sililo diferentes ($SiMe_3$ y $SiMe_2X$) en el ligando ciclopentadienilo, al tratarse de especies quirales, debido a la quiralidad planar que impone el anillo, los dos metilos del grupo $SiMe_2X$ son diastereotópicos y los tres protones del anillo son no equivalentes. El espectro de protón tipo que presentan estos complejos aparece representado en la figura IV.15.

Figura IV.15. Esquema del espectro simulado de RMN-¹H de los complejos $Ti[\eta^5-C_5H_3(SiMe_3)(SiMe_2O^iBu_7Si_7O_{11}-\kappa^2O_2)]Cl$ (disposición 1) y $Ti[\eta^5-C_5H_3(SiMe_3)(SiMe_2Cl)](tBu_7Si_7O_{12}-\kappa^3O_3)$ (disposición 2).



Los datos espectroscópicos de RMN-¹³C siguen las mismas pautas ya comentadas para los espectros de RMN-¹H, ajustándose convenientemente a las estructuras propuestas para estos complejos.

Los datos espectroscópicos que proporcionan una información más relevante, para este tipo de complejos, son los que se desprenden de los espectros de HMBC¹H-²⁹Si, tanto en lo que afecta al silicio del grupo SiMe₂X como a los átomos de silicio que constituyen el esqueleto del fragmento silsesquioxano.

Respecto al átomo de silicio del grupo SiMe₂X, de nuevo, el desplazamiento químico de éste resulta un dato espectroscópico determinante para poder estimar si en el compuesto final el átomo de cloro permanece coordinado a silicio o, por el contrario, ha sido sustituido por un grupo silóxido.⁵²

Experimentalmente se observa que en los complejos **20, 21, 23, 26, 28** y **29** este átomo de silicio resuena en el intervalo de 15-20 ppm, confirmando que en ellos el átomo de cloro permanece unido a silicio, mientras que para los complejos **19, 22, 24, 25, 27** y **30** dicha resonancia se desplaza a campo notablemente más alto, entre 3 y 7 ppm, avalando la eliminación del átomo de cloro y la formación del enlace Si-O.

Respecto a los átomos de silicio del cubo, la ausencia de resonancias para éstos por encima, a menor campo, de -60 ppm revela la completa desprotonación y coordinación de los tres grupos silanol.^{53,54} Por otro lado, el número de dichas resonancias resulta esclarecedor a la hora de establecer la simetría de estas especies en disolución y, por consiguiente, su estructura. Los

espectros de HMBC ^1H - ^{29}Si de los compuestos que poseen el ligando ciclopentadienil-silsesquioxano muestran cinco resonancias diferentes lo que está de acuerdo con especies de simetría C_5 (Figura IV.16). En cambio, los compuestos en los que el silsesquioxano se encuentra unido al átomo de titanio a través de los tres grupos silóxido, tan sólo muestran tres resonancias de acuerdo con la simetría C_{3v} promedio que muestran estos compuestos en disolución (Figura IV.17). No obstante, en ocasiones el número de resonancias observado es menor al previsto debido a que éstas aparecen en una región del espectro muy estrecha y con frecuencia se solapan.

Figura IV.16. Espectros de HMBC ^1H - ^{29}Si del complejo $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{OPh}_7\text{Si}_7\text{O}_{11}\text{-}\kappa^2\text{O}_2)]\text{Cl}$ (disposición 1).

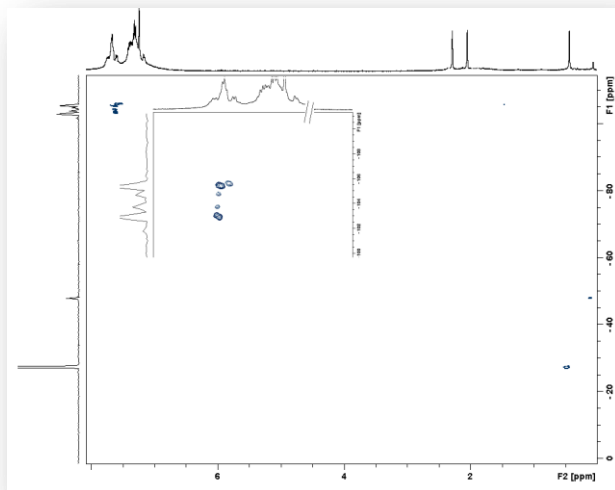
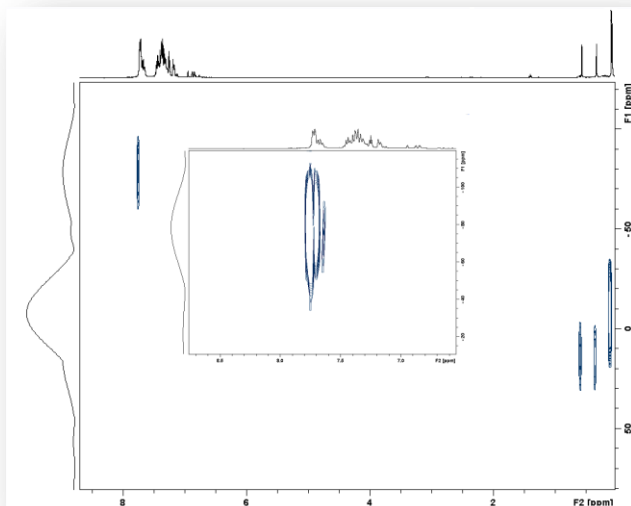
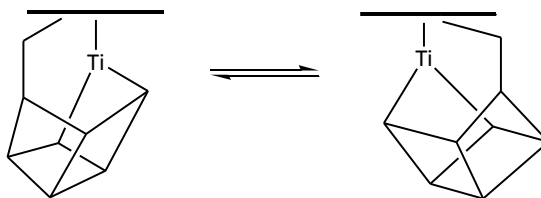


Figura IV.17. Espectro de HMBC ^1H - ^{29}Si del complejo $\text{Ti}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Cl}))(\text{Pb}_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{-}\kappa^3\text{O}_3)]$ (disposición 2).



El comportamiento espectroscópico de los complejos con el ligando ciclopentadienil-silsesquioxano, contrasta con la simetría C_1 que el compuesto **19** presenta en estado sólido y que se discute posteriormente (Figura IV.22). Esta aparente contradicción se debe atribuir a la fluxionalidad conformacional que el sistema ciclopentadienil-silsesquioxano experimenta en disolución y que, como sucede en otras especies análogas, $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2(\text{OSiPh}_2\text{O-}\kappa\text{O}))\text{Cl}_2]$ ⁵⁵ y $\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4[\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{NMe-}\kappa\text{N}]\text{Cl}_2$,⁵⁶ se puede ver como la interconversión entre las dos conformaciones enantioméricas mostradas en la figura IV.18.

Figura IV.18. Equilibrio en disolución entre las conformaciones enantioméricas de los complejos con la disposición estructural 1.



Para los complejos que presentan en el anillo dos grupos sililo el número de resonancias en los espectros de HMBC ^1H - ^{29}Si es sensiblemente mayor. En primer lugar, porque hay un átomo de silicio adicional, el correspondiente al grupo SiMe_3 , y en segundo término, porque debido a la quiralidad de dichas especies todos los átomos de silicio del esqueleto silsesquioxano son no equivalentes en cualquiera de las dos disposiciones, lo que significa que aparecen siete resonancias distintas en la zona del espectro característica para este tipo de átomos de silicio (intervalo entre 60 y 80 ppm).

2. Complejos sintetizados por reacción con disilanolilsesquioxanos.

A continuación se comenta el comportamiento espectroscópico de los derivados **31-36**, los compuestos obtenidos en las reacciones de los complejos **1**, **11** y **18** con el silsesquioxano parcialmente condensado con dos grupos silanol. Al igual que los complejos analizados en el apartado anterior, los complejos estudiados a continuación muestran dos posibles disposiciones estructurales (figura IV.19).

Figura IV.19. Disposiciones estructurales propuestas para los complejos 31-36.

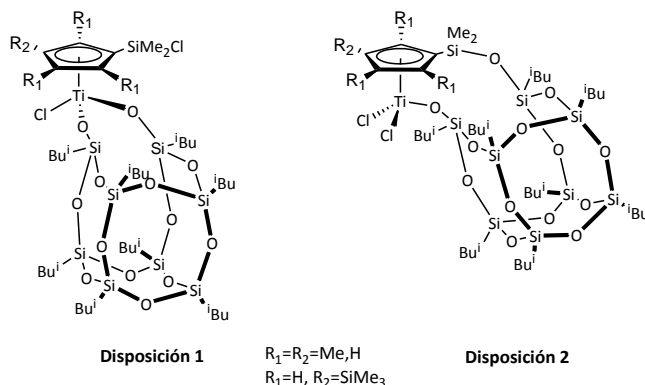
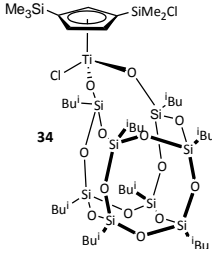
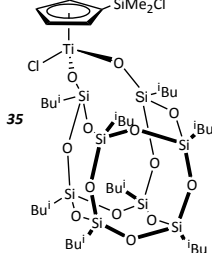
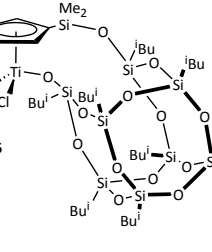
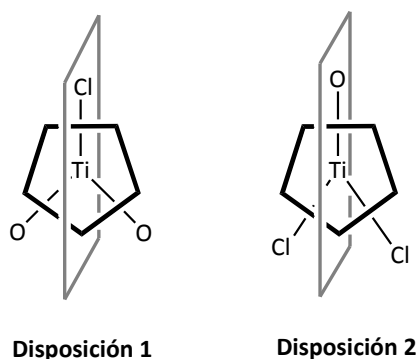


Tabla IV.3. Datos de RMN-¹H, ¹³C y HMBC ¹H-²⁹Si (δ ppm) de los complejos 31-36.

Compuesto	Datos espectroscópicos de RMN		
<p style="text-align: center;">31</p>	<p style="text-align: center;">RMN-¹H</p> <ul style="list-style-type: none"> • 0.36 (s, 6H, SiMe₂) • 2.18, 2.33 (s, 2x6H, C₅Me₄) • 0.50 (m, 16H, CH₂CHMe₂); 0.90 (m, 48H, CH₂CHMe₂); 1.78 (m, 8H, CH₂CHMe₂) <p style="text-align: center;">RMN-¹³C</p> <ul style="list-style-type: none"> • 2.08 (SiMe₂) • 11.6, 13.7 (C₅Me₄); 120.9, 127.5, 128.1 (C₅Me₄) • 22.6, 22.9, 23.3, 24.0, 24.1, 24.1, 24.4, 24.5, 25.6, 25.8, 25.9, 25.9, 25.9, 26.0, 26.2 (ⁱBu) <p style="text-align: center;">HMBC¹H-²⁹Si</p> <ul style="list-style-type: none"> • -3.5 (SiMe₂) • -69.4, -69.2, -68.1, -67.2, -66.5, -66.3 (ⁱBu₈Si₈O₁₃) 		
	<p style="text-align: center;">32</p>	<p style="text-align: center;">RMN-¹H</p> <ul style="list-style-type: none"> • 0.77 (s, 6H, SiMe₂Cl) • 2.05, 2.26 (s, 2x6H, C₅Me₄) • 0.51 (m, 16H, CH₂CHMe₂), 0.94 (m, 48H, CH₂CHMe₂), 1.80 (m, 8H, CH₂CHMe₂) <p style="text-align: center;">HMBC¹H-²⁹Si</p> <ul style="list-style-type: none"> • 16.0 (SiMe₂Cl) • -68.1, -67.5, -67.0, -65.7 (ⁱBu₈Si₈O₁₃) 	
		<p style="text-align: center;">33</p>	<p style="text-align: center;">RMN-¹H</p> <ul style="list-style-type: none"> • 0.29 (s, 9H, SiMe₃), 0.71, 0.78 (s, 2x3H, SiMe₂Cl) • 7.12, 7.28, 7.44 (m, 3x1H, C₅H₃) • 0.56 (m, 16H, CH₂CHMe₂), 0.90 (m, 48H, CH₂CHMe₂), 1.82 (m, 7H, CH₂CHMe₂)

	<p style="text-align: center;">HMBC ^1H-^{29}Si</p> <ul style="list-style-type: none"> • -7.8 (SiMe_3), -3.4 (SiMe_2) • -71.0-70.4, -70.1, -67.3, -67.4, -66.5, -66.1, -65.9 ($^i\text{Bu}_8\text{Si}_8\text{O}_{13}$)
 <p style="text-align: center;">34</p>	<p style="text-align: center;">RMN-^1H</p> <ul style="list-style-type: none"> • 0.27 (s, 9H, SiMe_3); 0.75, 0.69 (s, 2x3H, SiMe_2Cl) • 7.12, 7.28, 7.44 (m, 3x1H, C_5H_3) • 0.56 (m, 16H, CH_2CHMe_2), 0.90 (m, 48H, CH_2CHMe_2), 1.81 (m, 8H, CH_2CHMe_2) <p style="text-align: center;">RMN-^{13}C</p> <ul style="list-style-type: none"> • -0.3 (SiMe_3); 3.1, 2.3 (SiMe_2Cl) • 132.2, 132.4, 135.0 (C_5H_3) • 21.3, 22.4, 23.4, 24.3, 24.5, 24.8, 24.9, 25.0, 25.9, 26.0, 26.3, 26.5, 26.7, 26.8, 26.9, 27.3, 27.6, 27.8, 28.0, 28.5 (^iBu) <p style="text-align: center;">HMBC ^1H-^{29}Si</p> <ul style="list-style-type: none"> • -5.7 (SiMe_3), 15.2 (SiMe_2Cl) • -72.9, -72.3, -72.4, -71.1, -70.2, -69.2, -67.1, -68.5 ($^i\text{Bu}_8\text{Si}_8\text{O}_{13}$)
	<p style="text-align: center;">RMN-^1H</p> <ul style="list-style-type: none"> • 0.71 (s, 6H, SiMe_2Cl) • 6.65, 6.75 (m, 2x3H, C_5H_4) • 0.53 (m, 16H, CH_2CHMe_2), 0.90 (m, 48H, CH_2CHMe_2), 1.78 (m, 7H, CH_2CHMe_2) <p style="text-align: center;">HMBC ^1H-^{29}Si</p> <ul style="list-style-type: none"> • 14.7 (SiMe_2Cl) • -68.5, -68.2, -67.7, -66.5 ($^i\text{Bu}_8\text{Si}_8\text{O}_{13}$)
	<p style="text-align: center;">RMN-^1H</p> <ul style="list-style-type: none"> • 0.38 (s, 6H, SiMe_2) • 6.61, 6.79 (m, 2x3H, C_5H_4) • 0.53 (m, 16H, CH_2CHMe_2); 0.91 (m, 48H, CH_2CHMe_2); 1.79 (m, 8H, CH_2CHMe_2) <p style="text-align: center;">HMBC ^1H-^{29}Si</p> <ul style="list-style-type: none"> • -5.3 (SiMe_2) • -60.6, -66.1, -67.7, -68.2, -68.7, -69.0 ($^i\text{Bu}_8\text{Si}_8\text{O}_{13}$)
	 <p style="text-align: center;">35</p>
 <p style="text-align: center;">36</p>	

Los complejos en los que los cuatro sustituyentes del anillo son átomos de hidrógeno o grupos metilo muestran en ambas disposiciones una simetría C_5 . El plano de simetría comprende a los átomos de titanio y silicio del anillo en ambas disposiciones, pero mientras que en la disposición 1 contiene al átomo de cloro unido a titanio y bisecta el ángulo O-Ti-O, en la disposición 2 comprende el átomo el oxígeno unido a titanio y bisecta el ángulo Cl-Ti-Cl (Figura IV.20).

Figura IV.20. Planos de simetría de las disposiciones 1 y 2 de los complejos 31-36.

De nuevo, los datos espectroscópicos más relevantes para poder establecer la estructura de estos complejos son los desplazamientos químicos de la unidad SiMe_2X , en los espectros de ^1H y ^{29}Si . De acuerdo a lo establecido en el apartado anterior, el desplazamiento de estas resonancias a campo alto, respecto a los valores encontrados en los productos de partida, indica que en éstos el átomo de cloro ha sido sustituido por un grupo silóxido de acuerdo con la disposición 2 (Figura IV.19), situación que se produce para los complejos **31**, **33** y **36** (en los intervalos 0.3 y 0.5 ppm para ^1H y -3.5 y -5.3 ppm para ^{29}Si , respectivamente). En cambio, para los complejos **32**, **34** y **35** estas resonancias aparecen a campo significativamente más bajo, entre 0.7 y 0.8 ppm para ^1H y entre 14 y 16 para ^{29}Si , corroborando que se mantiene sin alterar el grupo SiMe_2Cl lo que concuerda con la disposición 1 (Figura IV.19). El resto de las señales aparecen en las zonas de los espectros esperadas.

El número de resonancias atribuibles a los átomos de silicio del esqueleto silsesquioxano para cada una de estas disposiciones coincide con el que cabría esperar, cuatro y seis para la disposiciones 1 y 2, respectivamente. Sin embargo, en ocasiones, estas señales se solapan observándose un número

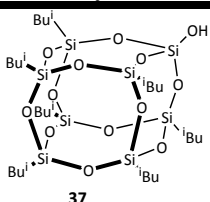
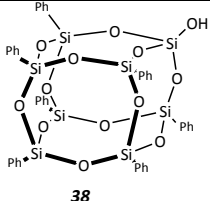
inferior al esperado. Igualmente, los datos espectroscópicos de RMN-¹³C se ajustan convenientemente a las estructuras propuestas para dichos complejos.

Los complejos que presentan dos grupos sililo (SiMe₃ y SiMe₂X) en el anillo muestran un comportamiento espectroscópico más complejo. Al tratarse de especies quirales, simetría C₁, sus espectros presentan un mayor número de resonancias, en el mismo sentido que se ha comentado anteriormente. Por ejemplo, es indicativo el número de resonancias que aparecen en los espectros de HMBC ¹H-²⁹Si ya que, independientemente de la disposición adoptada en cada caso, se observan diez señales lo que indica que todos los átomos de silicio presentes en la molécula son no equivalentes, dos para los grupos sililo del anillo y ocho correspondientes a los del silsesquioxano.

4.3. Complejos sintetizados por reacción con monosilanolsilsesquioxanos.

En las tablas IV.4 y IV.6 se recogen, respectivamente, los datos espectroscópicos de los silsesquioxanos condensados, $\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{R}_7(\text{OH})$, y de los complejos de titanio resultantes.

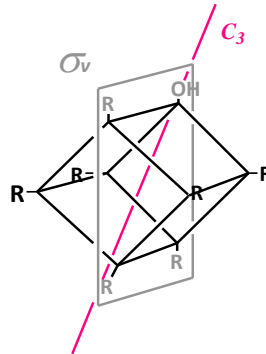
Tabla IV.4. Datos de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{29}Si (δ en ppm) de los compuestos **37** y **38**.

Compuesto	Datos espectroscópicos de RMN
 <p>37</p>	<p>RMN-^1H</p> <ul style="list-style-type: none"> • 0.60 (m, 14H, CH_2CHMe_2), 0.91 (m, 42H, CH_2CHMe_2), 1.83, (m, 7H, , CH_2CHMe_2), 3.09 (sa, 1H, OH)
	<p>HMBC ^1H-^{29}Si</p> <ul style="list-style-type: none"> • -68.3, -67.3, -66.4 (Si-silsesquioxano), -94.3 (Si-OH)
 <p>38</p>	<p>RMN-^1H</p> <ul style="list-style-type: none"> • 7.34 (m, 14H, $o\text{-C}_6\text{H}_5$), 7.38 (m, 7H, $p\text{-C}_6\text{H}_5$) 7.44 (m, 14H, $m\text{-C}_6\text{H}_5$), 3.06 (s.a., 1H, OH)
	<p>HMBC ^1H-^{29}Si</p> <ul style="list-style-type: none"> • -79.1, -78.9, -77.7 (Si-silsesquioxano), -97.2 (Si-OH)

El comportamiento espectroscópico de los silsesquioxanos $\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{R}_7(\text{OH})$ ($\text{R} = \textit{i}\text{Bu}$; Ph) está de acuerdo con el descrito en la bibliografía.³³ Las señales que se observan para estos compuestos y los análogos con el átomo de cloro (**37a** y **38a**, esquema IV.15) son las mismas a excepción de la señal correspondiente al grupo hidroxilo, la cual aparece como un singlete ancho en torno a 3 ppm, señal que desaparece cuando se hace reaccionar con los productos de titanio. No obstante, son los experimentos de HMBC ^1H - ^{29}Si los que permiten afirmar inequívocamente que se trata de los derivados silsesquioxano propuestos. El grupo puntual al que pertenecen estos

compuestos es C_{3v} , poseen un eje de simetría de *orden tres*, que pasa por el grupo hidroxilo y el vértice opuesto, y un plano de simetría que le comprende (Figura IV.21).

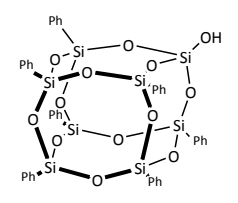
Figura IV. 21. Elementos de simetría de los compuestos **37** y **38**.



También se realizaron los espectros de infrarrojo (en KBr) de estas especies en los cuales cabe destacar la banda intensa que aparece entre 3600 y 3700 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión del enlace O-H (Tabla IV.5).⁵⁷

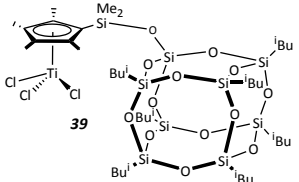
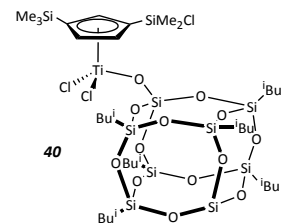
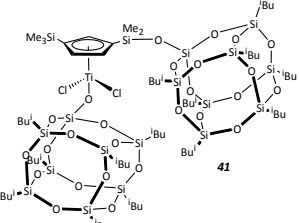
Tabla IV.5. Datos de IR de los silsesquioxanos $\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{R}_7(\text{OH})$.

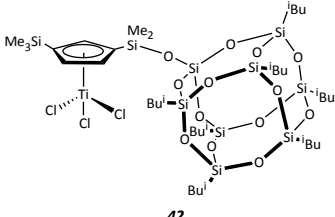
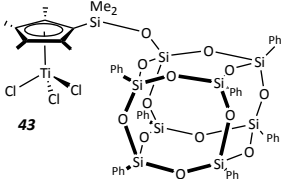
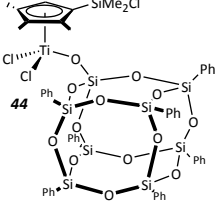
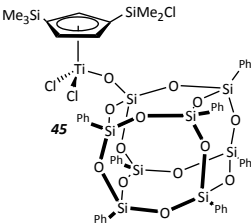
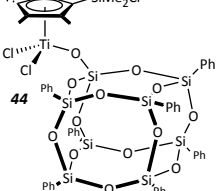
Compuesto	$\nu(\text{cm}^{-1})$	
<p>37</p>	$\text{CH}_2(\gamma)$	744
	Si-OH	839
	Si-O-Si	1100
	Si-O	1104
	$\text{CH}_3(\gamma)$	1231
	$\text{CH}_3(\delta_{\text{sim}})$	1367
	$\text{CH}_3(\delta_{\text{as}})$	1466
	CH st	2955
	OH	3616

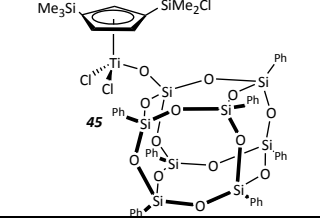
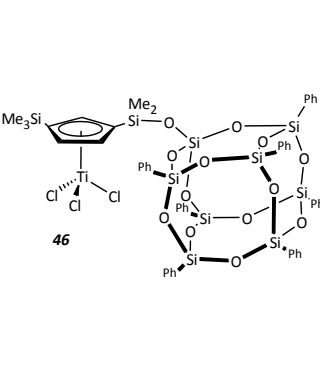
	ar CH (δ_{oop})	744-580
	Si-O-Si	1100
	Si-O	1135
	ar C-C	1431
	ar C-C	1594
	armónicos	1700-2000
	ar CHst	3073
	OH	3700

El análisis de los derivados de titanio formados a partir de **37** y **38** se realiza de forma análoga al tratamiento que hemos realizado para los derivados silsesquioxano tri- y disiloxo.

Tabla IV.6. Datos de RMN- ^1H , ^{13}C y ^{29}Si (δ en ppm) de los complejos **39-46**, CDCl_3 .

Compuesto	Datos espectroscópicos de RMN	
	RMN-^1H	
	<ul style="list-style-type: none"> • 0.39 (s, 6H, SiMe_2) • 2.12, 2.24 (s, 2x6H, C_5Me_4) • 0.57 (m, 14H, CH_2CHMe_2), 0.92 (m, 42H, CH_2CHMe_2), 1.83 (m, 7H, CH_2CHMe_2) 	
	RMN-^{13}C	
	<ul style="list-style-type: none"> • 4.6 (SiMe_2) • 16.6, 21.9 (C_5Me_4), 122.9, 131.5, 132.0 (C_5Me_4) • 22.6, 22.9, 23.3, 24.0, 24.1, 24.4, 24.5, 25.8, 26.1 (^iBu) 	
	RMN-^1H	
	<ul style="list-style-type: none"> • 0.32 (s, 9H, SiMe_3), 0.62, 0.81 (s, 2x3H, SiMe_2Cl) • 7.21, 7.16, 7.14 (m, 3x1H, C_5H_3) • 0.59 (m, 14H, CH_2CHMe_2), 0.93 (m, 42H, CH_2CHMe_2), 1.85 (m, 7H, CH_2CHMe_2) 	
	HMBC $^1\text{H} - ^{29}\text{Si}$	
	<ul style="list-style-type: none"> • -5.7 (SiMe_3), 14.4 (SiMe_2Cl) • -76.5, -72.1, -68.2, -68.0 ($^i\text{Bu}_7\text{Si}_8\text{O}_{13}$) 	
	RMN-^1H	
	<ul style="list-style-type: none"> • 0.33 (s, 9H, SiMe_3), 0.42, 0.48 (s, 2x3H, SiMe_2) • 6.96, 7.02, 7.11 (m, 3x1H, C_5H_3) • 0.56 (m, 28H, CH_2CHMe_2); 0.90 (m, 42H, CH_2CHMe_2); 1.82 (m, 14H, CH_2CHMe_2) 	
	RMN-^{13}C	
	<ul style="list-style-type: none"> • -0.3 (SiMe_3), 2.3, 2.9 (SiMe_2) 	

	<ul style="list-style-type: none"> • 132.2, 132.4, 135.0 (C₅H₃) • 20.7, 21.3, 22.4, 23.4, 24.3, 24.5, 24.8, 24.9, 25.0, 25.3, 25.6, 25.9, 26.3, 26.5, 26.8, 26.9, 27.3, 27.8, 28.5, 29.0 (ⁱBu₇Si₈O₁₃) <p style="text-align: center;">HMBC ¹H - ²⁹Si</p> <ul style="list-style-type: none"> • -3.9 (SiMe₃), -4.5 (SiMe₂) • -68.1, -67.8, -67.8, -67.7, -67.6, -66.8, -65.7, -65.6 (ⁱBu₇Si₈O₁₃)
 <p style="text-align: center;">42</p>	<p style="text-align: center;">RMN-¹H</p> <ul style="list-style-type: none"> • 0.34 (s, 9H, SiMe₃), 0.36, 0.47 (s, 2x3H, SiMe₂) • 6.63, 7.09, 7.23 (m, 3x1H, C₅H₃) • 0.60 (m, 14H, CH₂CHMe₂), 0.90 (m, 42H, CH₂CHMe₂), 1.81 (m, 7H, CH₂CHMe₂) <p style="text-align: center;">RMN-¹³C</p> <ul style="list-style-type: none"> • -0.3 (SiMe₃), 3.1, 2.9(SiMe₂) • 134.2, 135.5, 135.6 (C₅H₃) • 21.3, 21.6, 21.9, 22.3, 23.4, 23.9, 24.7, 25.1, 25.8, 26.1, 26.4, 26.9, 27.0, 27.6, 27.9, 28.3, 28.7, 29.3, 29.4, 29.7 (ⁱBu₇Si₈O₁₃) <p style="text-align: center;">HMBC ¹H - ²⁹Si</p> <ul style="list-style-type: none"> • -5.7 (SiMe₃), -3.3 (SiMe₂) • -67.8, -67.1, -66.9, -65.1 (ⁱBu₇Si₈O₁₃)
 <p style="text-align: center;">43</p>	<p style="text-align: center;">RMN-¹H</p> <ul style="list-style-type: none"> • 0.37 (s, 6H, SiMe₂) • 1.95, 2.22 (s, 6, 6H, C₅Me₄) • 7.73 (m, 14H, <i>o</i>-C₆H₅); 7.45 (m, 7H, <i>p</i>-C₆H₅); 7.34 (m, 14H, <i>m</i>-C₆H₅) <p style="text-align: center;">RMN-¹³C</p> <ul style="list-style-type: none"> • 3.1(SiMe₂); 13.1, 16.5 (C₅Me₄) 138.1, 138.8, 141.8 (C₅Me₄) • 130.26, 130.29, 130.33, 130.38, 130.45, 131.14, 131.18, 134.42, 134.52, 134.6, 134.63 (Ph₇Si₈O₁₃) • -0.49 (SiMe₂) • -87.9, -86.4, -78.4, -70.8 (Ph₇Si₈O₁₃)
 <p style="text-align: center;">44</p>	<p style="text-align: center;">RMN-¹H</p> <ul style="list-style-type: none"> • 0.80 (s, 6H, SiMe₂Cl) • 2.20, 2.36 (s, 6, 6H, C₅Me₄) • 7.73 (m, 14H, <i>o</i>-C₆H₅); 7.43 (m, 7H, <i>p</i>-C₆H₅); 7.35 (m, 14H, <i>m</i>-C₆H₅) <p style="text-align: center;">HMBC ¹H - ²⁹Si</p> <ul style="list-style-type: none"> • 15.4 (SiMe₂Cl) • -79.4, -77.9, -76.8, -76.2 (Ph₇Si₈O₁₃)
 <p style="text-align: center;">45</p>	<p style="text-align: center;">RMN-¹H</p> <ul style="list-style-type: none"> • 0.14 (s, 9H, SiMe₃); 0.58, 0.55 (s, 3;3H, SiMe₂Cl) • 6.89, 7.08, 7.23 (m, 3x1H, C₅H₃) • 7.60 (m, 14H, <i>o</i>-C₆H₅); 7.34 (m, 7H, <i>p</i>-C₆H₅); 7.32 (m, 14H, <i>m</i>-C₆H₅) <p style="text-align: center;">HMBC ¹H - ²⁹Si</p> <ul style="list-style-type: none"> • -5.3 (SiMe₃); 15.4, 15.0 (SiMe₂Cl) • -80.6, -80.5, -77.4, -77.5 (Ph₇Si₈O₁₃)
 <p style="text-align: center;">44</p>	<p style="text-align: center;">RMN-¹H</p> <ul style="list-style-type: none"> • 0.80 (s, 6H, SiMe₂Cl) • 2.20, 2.36 (s, 6, 6H, C₅Me₄) • 7.73 (m, 14H, <i>o</i>-C₆H₅); 7.43 (m, 7H, <i>p</i>-C₆H₅); 7.35 (m, 14H, <i>m</i>-C₆H₅) <p style="text-align: center;">HMBC ¹H - ²⁹Si</p> <ul style="list-style-type: none"> • 15.4 (SiMe₂Cl) • -79.4, -77.9, -76.8, -76.2 (Ph₇Si₈O₁₃)

 <p>45</p>	<p>RMN-¹H</p> <ul style="list-style-type: none"> • 0.14 (s, 9H, SiMe₃); 0.58, 0.55 (s, 3;3H, SiMe₂Cl) • 6.89, 7.08, 7.23 (m, 3x1H, C₅H₃) • 7.60 (m, 14H, <i>o</i>-C₆H₅); 7.34 (m, 7H, <i>p</i>-C₆H₅); 7.32 (m, 14H, <i>m</i>-C₆H₅) <p>HMBC ¹H-²⁹Si</p> <ul style="list-style-type: none"> • -5.3 (SiMe₃); 15.4, 15.0 (SiMe₂Cl) • -80.6, -80.5, -77.4, -77.5 (Ph₇Si₈O₁₃)
 <p>46</p>	<p>RMN-¹H</p> <ul style="list-style-type: none"> • 0.05 (s, 9H, SiMe₃); 0.37, 0.45 (s, 2x3H, SiMe₂) • 6.89, 7.08, 7.23 (m, 3x1H, C₅H₃) • 7.60 (m, 14H, <i>o</i>-C₆H₅); 7.34 (m, 7H, <i>p</i>-C₆H₅); 7.32 (m, 14H, <i>m</i>-C₆H₅) <p>RMN-¹³C</p> <ul style="list-style-type: none"> • 1.4 (SiMe₃), 2.6, 2.7 (SiMe₂) • 129.9, 131.0, 131.1, 131.6, 132.0, 134.3, 134.4, 135.0, 142.4, 145.8 (Ph₇Si₈O₁₃) <p>HMBC ¹H-²⁹Si</p> <ul style="list-style-type: none"> • -5.3 (SiMe₃); -1.4, -1.6 (SiMe₂) • -83.5, -82.8, -79.6, -77.7 (Ph₇Si₈O₁₃)

Los mismos criterios a los que se ha aludido en casos anteriores se han empleado para determinar si el grupo silsesquioxano se encuentra unido al átomo de titanio o al de silicio del anillo ciclopentadienilo. De nuevo, cabe destacar los valores de los desplazamientos químicos del átomo de silicio y de los protones del grupo SiMe₂X, en los espectros de HMBC ¹H-²⁹Si y RMN-¹H. Valores positivos de HMBC ¹H-²⁹Si en torno a 15 ppm indican que el cloro se mantiene coordinado al átomo de silicio y por lo tanto el grupo silsesquioxano se debe de encontrar unido a titanio. En cambio si el valor es negativo, o cercano a cero, indica que el átomo de cloro ha sido sustituido por el silsesquioxano. En este sentido también es muy indicativo el desplazamiento químico de los protones de los grupos metilo.

En lo que hace referencia al grupo silsesquioxano, en esta ocasión, los datos de silicio son menos determinantes ya que en cualquiera de los casos siempre se deben observar el mismo número de señales (cuatro) aunque, en la mayoría de los casos, la resonancia correspondiente al silicio que no se

encuentra unido a ningún radical orgánico es difícil de apreciar. El único que muestra un número mayor de resonancias en el espectro de silicio es el complejo **41** corroborando la presencia de dos grupos silsesquioxano diferentes en la molécula.

Los complejos sintetizados a partir de $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Cl})]\text{Cl}_3$ **11** son quirales por lo que muestran dos señales distintas para los metilos diastereotópicos del grupo SiMe_2 , y tres señales para los protones del anillo ciclopentadienilo, alrededor de 6 ppm. También las señales características de los grupos *iso*-butilo y fenilo. Las señales en el espectro de HMBC ^1H - ^{29}Si son las que cabría esperar para un Si unido a un oxígeno o un silicio unido a un cloro.

B. Espectrometría de masas.

Los espectros de los compuestos **25** y **29** se realizaron mediante la técnica de electrospray (ESI-TOF).

Para ambos complejos el pico de mayor intensidad relativa corresponde al de la pérdida de un átomo de cloro. Otros picos relevantes son los que corresponden a la ganancia de una molécula de metanol y una molécula de agua, como resultado del disolvente usado para la fase móvil. Estos picos presentan una intensidad relativa mucho menor que la que presenta el pico mayoritario, en concreto 1 a 5. Cabe destacar que a diferencia de otras especies organometálicas en las que es frecuente la presencia de picos correspondientes a los ligandos, en estas especies no se observan.

La alta estabilidad de estos complejos se confirma por el hecho de que, incluso trabajando en un disolvente coordinante como metanol y bajo

condiciones de electrospray, las principales señales en el espectro están relacionadas con los complejos, mientras que las señales correspondientes a los ligandos libres están presentes solo pequeñas cantidades.

Se puede observar en la tabla que para el complejo **29** el pico mayoritario es el que se da como resultado de la adición de una molécula de agua.

Tabla IV.9. Datos de espectrometría de masas.

Complejo	Asignación	m/z	Intensidad
25	$(C_{53}H_{53}O_{12}Si_8TiCl - Cl)^+$	1153.11	100
	$(C_{53}H_{53}O_{12}Si_8TiCl - Cl + CH_3OH)^+$	1186.14	20
	$(C_{53}H_{53}O_{12}Si_8TiCl - Cl + H_2O)^+$	1171.13	2,8
29	$(C_{49}H_{45}O_{12}Si_8TiCl - Cl)^+$	1098.06	38
	$(C_{49}H_{45}O_{12}Si_8TiCl - Cl + H_2O)^+$	1115.06	100
	$(C_{49}H_{45}O_{12}Si_8TiCl - Cl + CH_3OH)^+$	1129.08	80

β. Difracción de rayos-X. Estructura molecular de $Ti[\eta^5-C_5Me_4(SiMe_2O^iBu_7Si_7O_{11}-\kappa^2O_2)]Cl$ **19**.

Monocristales del complejo **19**, aptos para el análisis por difracción de rayos-X, se obtuvieron cuando una disolución saturada de éste en tolueno se mantiene, cuidadosamente sin perturbaciones, a -20 °C durante 10 días. El compuesto **19**, de fórmula empírica $C_{39}H_{81}ClO_{12}Si_8Ti$, cristaliza en el sistema triclínico y grupo espacial P -1. El resto de datos experimentales se muestran en la tabla IV.7, mientras que las distancias y ángulos de enlace más significativos se recogen en la tabla IV.8. La estructura molecular se representa

en las figuras IV.22. y IV. 23. En esta última se representa otra visión de la estructura molecular donde se han obviado los sustituyentes ⁱBu y Me del átomo de silicio del anillo ciclopentadienilo por claridad. En la figura IV.23 se puede observar en la vista 2, como el átomo de titanio pasa a ocupar el vértice del silsesquioxano que tenía libre.

Figura IV.22. Representación molecular de la estructura cristalina del compuesto **19**.

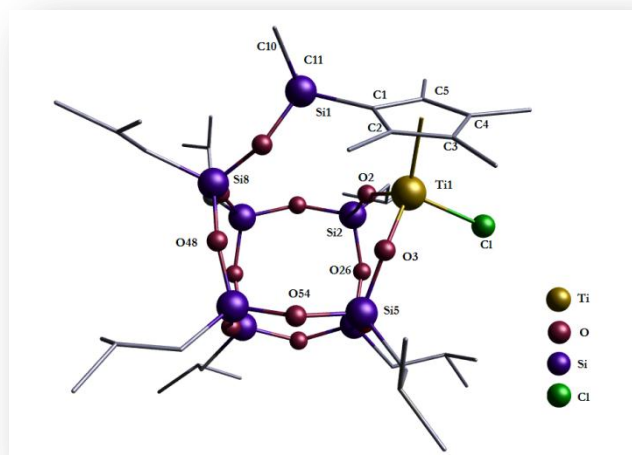
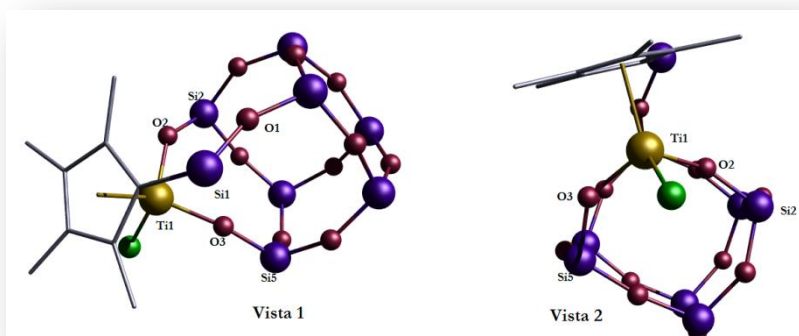


Figura IV.23. Representación molecular de la estructura cristalina del compuesto **19** sin los grupos ⁱBu y Me.



El análisis por difracción de rayos-X confirma que el complejo **19**, es una especie mononuclear en la que la geometría de coordinación en torno al átomo de titanio es *pseudo*-tetraédrica, disposición que se encuentra habitualmente en derivados monociclopentadienilo de los elementos del grupo 4.⁵⁸

La característica más relevante de la estructura es la confirmación inequívoca de la presencia del ligando ciclopentadienil-silsesquioxano, consecuencia de la fusión de ambos grupos funcionales. El fragmento silsesquioxano y el ligando ciclopentadienilo se conectan a través de uno de los grupos silóxido del primero y del átomo de silicio del anillo conduciendo a la formación de este nuevo ligando tridentado, el cual se coordina a titanio a través del anillo y los dos restantes grupos silóxido del fragmento silsesquioxano.

La condensación de ambos grupos no introduce distorsiones relevantes en el modo de coordinación del anillo ciclopentadienilo al átomo de titanio ni en la estructura del silsesquioxano. Esto se puede atribuir a la flexibilidad que manifiestan los ángulos Si-O-Si (valores de ángulos comprendidos entre 140.92(19) y 165.69(19)°) del esqueleto estructural del silsesquioxano, lo que permite modular el tamaño de la cavidad de enlace de este sistema acomodándose al del grupo que va a ocupar el vértice ausente, en este caso el fragmento $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2)]\text{Cl}$. Esta capacidad de los trisilanolsilsesquioxanos para coordinar fragmentos con tamaños tan diversos como “ZrCp” y “P” ha sido ampliamente documentada.⁵⁹

Por otro lado, el sistema $\text{Si-O}^i\text{Bu}_7\text{Si}_7\text{O}_{11}\text{-}\kappa^2\text{O}_2$ adopta una disposición helicoidal alrededor del eje Ti-Cp(centroide), semejante a la encontrada en el complejo $\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4[\text{SiMe}_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{NMe-}\kappa\text{N}]\}\text{Cl}_2$,⁶⁰ minimizando así la

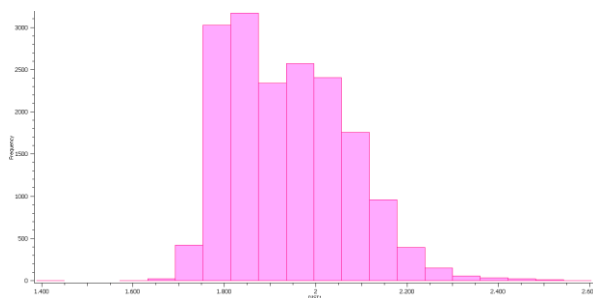
tensión en el metalacido formado. Como consecuencia, el ligando ciclopentadienil-silsesquioxano se dispone en torno al átomo de titanio de modo que el plano definido por los átomos de titanio y cloro y el centroide de anillo no bisecta la caja del silsesquioxano, como sucede en el complejo $\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)[\text{C}_7\text{Si}_7\text{O}_{11}(\text{OSiMe}_3)\text{-}\kappa^2\text{O}_2]\}[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$.⁵⁶

A pesar de lo indicado, los valores de las distancias Ti-C(Cp), que van desde la más corta Ti(1)-C(1) (2.303(7) Å) y las más largas las distancias Ti(1)-C(3) y Ti(1)-C(4) (2.410(8), 2.419(2) Å respectivamente), indican que el anillo ciclopentadienilo no se encuentra coordinado de un modo pentahapto completamente simétrico.

Las dos distancias de enlace Ti-O son virtualmente iguales, 1.811(3) Å y 1.811(6) Å, y significativamente más cortas que el valor esperado para un enlace sencillo Ti-O de ≈ 2.0 Å. Con el objeto de comparar estas distancias con las que usualmente presentan el átomo de titanio enlazado a un átomo de oxígeno, se realizó una búsqueda en la base de datos CDS⁶¹ sobre complejos de titanio con el mismo entorno que el complejo **19**, encontrando que las distancias experimentales que con más frecuencia se repiten para enlaces sencillos Ti-O están entre 1.815 y 1.875, como se puede observar en la gráfica 1. Las distancias encontradas para el complejo **19**, se corresponden con las encontradas en la búsqueda y se sitúan en el límite inferior, lo que podría significar que estos enlaces poseen cierto carácter de enlace múltiple. De hecho, son prácticamente de la misma magnitud que las encontradas en complejos alcóxido, tales como $\text{Ti}(2,6\text{-PhC}_6\text{H}_3\text{O})_2\text{C}_4\text{H}_8$ (valor medio 1.806(1) Å)⁶² y $\text{Ti}(2,2'-(4\text{-OMe},6\text{-}^t\text{BuC}_6\text{H}_2\text{O})_2\text{Bz}_2$ (valor medio 1.810(8) Å),⁶³ y silóxido lineales de titanio, $\text{Ti}\{[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2](\text{Ph}_3\text{SiO})\text{Bz}_2\}$ (1.805(2) Å),⁵⁰ $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5(^t\text{BuO})_3]$ (valor medio $\approx 1.790(2)$ Å)⁵⁶ y $\text{Ti}(\text{Ph}_3\text{SiO})_4$ (valor medio \approx

1.790(7) Å)⁶⁴ en los que se postula que la interacción Ti-O presenta un claro carácter de enlace doble.

Gráfica 1. Histograma de distancias Ti-O. Se representa frecuencia de aparición vs distancia.



En referencia a los ángulos Ti(1)-O(2)-Si(2) y Ti(1)-O(3)-Si(5) (152.278(9) y 140.340(6)°, respectivamente) son considerablemente más agudos que los de los ejemplos mencionados los cuales se encuentran próximos a la linealidad (situación geométrica óptima para que se establezca eficientemente un enlace $O(p\pi)-Ti(d\pi)$). No obstante, estos valores son del mismo orden que los observados en especies con sistemas disilóxido, $Ti(Me_2Si(R_2SiO)_2)X_2$ (X = Cl, 145.48(5) y 145.97(4)°; Me, 140.97(6) y 144.97(4)°)⁶⁵ $Ti\{\eta^5-C_5Me_5[Cy_7Si_7O_9(OSiMe_3)O_2] [Cy_7Si_7O_9(OSiMe_3)(OH)O]\}$ (148.9(2) y 154.8(2)°),⁶⁶ en los que los valores de estos ángulos vienen condicionado por la disposición quelato de dichos ligandos y para los que se postula que las distancias Ti-O cortas son consecuencia de una interacción de naturaleza iónica en lugar de un enlace $O(p\pi)-Ti(d\pi)$.

Tabla IV.7. Datos cristalográficos del complejo 19.

Fórmula empírica	C ₃₉ H ₈₁ ClO ₁₂ Si ₈ Ti
Peso molecular	1050.11 g/mol
Temperatura	200(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclinico, P-1
Dimensiones de la celdilla	a=11.0572(10)Å alpha = 92.099(5)
	b=13.5568(8)Å beta = 104.946(6)
	c=19.3775(14)Å gamma= 92.199(6)
Volúmen	2801.1(4)Å ³
Z, Densidad calculada	2, 1.245mg/m ³
Índices de correlación [I>2σ(I)]	R1 = 0.0645, wR2 = 0.1466
R índices (all data)	R1 = 0.1177, wR2 = 0.1884

Tabla IV.8. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) de enlace más significativos del complejo 19.

Átomos	Distancias de enlace	Átomos	Ángulos
Ti(1)-O(2)	1.812(3)	O(2)-Ti(1)-O(3)	105.62(14)
Ti(1)-O(3)	1.811(3)	O(2)-Ti(1)-Cl(1)	101.30(11)
Ti(1)-Cl(1)	2.2584(14)	O(3)-Ti(1)-Cl(1)	101.87(11)
Ti(1)-C(1)	2.304(4)	Ti(1)-C(1)-Si(1)	121.696(5)
Ti(1)-C(4)	2.419(4)	Ti(1)-O(2)-Si(2)	152.278(9)
C(1)-C(2)	1.440(6)	Ti(1)-O(3)-Si(5)	140.340(6)
C(2)-C(3)	1.404(5)	O(1)-Si(1)-C(1)	107.96(16)
C(3)-C(4)	1.413(2)	O(1)-Si(1)-O(38)	109.572(8)
C(4)-C(5)	1.415(5)	O(2)-Si(2)-O(26)	110.362(8)
O(1)-Si(1)	1.635(7)	O(2)-Si(2)-O(23)	108.142(7)
O(1)-Si(8)	1.605(6)	O(3)-Si(5)-O(56)	109.651(8)
O(2)-Si(2)	1.623(8)	Si(1)-O(1)-Si(8)	152.386(6)
O(3)-Si(5)	1.618(4)	Si(2)-O(23)-Si(3)	149.820(6)
		Si(4)-O(54)-Si(5)	147.080(6)

♣ IV.5. Bibliografía

1. D. B. Cordes, P. D. Lickiss, F. Rataboul, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2081.
2. R. N. Meals; F. M. Lewis, *Reinhold Plastics Applications Series: Silicones* **1959**, Ed. Reinhold Publishing: New York.
3. H. A. Liebhafsky, *Silicones Under the Monogram* **1978**, Ed. Wiley Interscience, New York.
4. E. G. Rochow, *Silicon and Silicones* **1987**, Ed. Springer-Verlag: Berlin.
5. E. L. Warrick, *Forty Years of Firsts* **1990**, Ed. McGraw-Hill, New York.
6. International Union of Pure and Applied Chemistry, *Compendium of Chemical Terminology Gold Book*, Version 2.3.1, 23/03/**2012**.
7. G. Li, L. Wang, C. U. Pittman, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2001**, *11*, 123.
8. D. W. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 356.
9. K. Larsson, *Ark.Kemi* **1960**, *16*, 209.
10. J.F. Brown, L.H. Voght, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4313.

- 11.** F.J. Feher, T.A. Budzichowski, R.L. Blanski, K.J. Weller, J. W. Ziller, *Organometallics* **1991**, *10*, 2526.
- 12.** a) F. J. Feher, F. Nguyen, D. Soulivong, J.W. Ziller, *Chem. Commun.* **1999**, 1705. b) F. J. Feher, R. Terroba, J.W. Ziller, *Chem. Commun.* **1999**, 2309.
- 13.** F. J. Feher, T. A. Budzichowski, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3239.
- 14.** J.D. Lichtenhan, J.J. Schwab, Y.An. W. Reinerth, M.J. Carr, F.J. Feher, R. Terroba, Q.Liu, Patente, *Vol. US006972312B1* **2005**, p.24.
- 15.** a) M.F.H. van Tol, S.K.H. Thiele, R. Duchateau, H.C.L. Abbenhuis, R.A. van Santen, Patente, *Vol. US 6441210B1*, **2002**, p.9. b) H.C.L. Abbenhuis, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 25.
- 16.** F.J. Feher, T.A. Budzichowski, R.L. Blanski, K.J. Weller, J. W. Ziller, *Organometallics* **1991**, *10*, 2526.
- 17.** T. W. Dijkstra, R. Duchateau, R. A. van Santen, A. Meetsma, G. P. A. Yap, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9856.
- 18.** E. A. Quadrelli, J-M Basset, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 707.
- 19.** R. Y.Kannan, H. J. Salacinski, P.E. Butler, A. M. Seifalian , *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 879.
- 20.** M. S.Soh, A.Sellinger, A. Yap, *J. Curr. Nanosci.* **2006**, *2*, 373.
- 21.** K. Wada, T. Mitsudo, *Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi* **2006**, *64*, 836.
- 22.** K. Wada, T. Mitsudo, *A. Catal. Surv. Asia* **2005**, *9*, 229.
- 23.** F. He, L. Zhang, G. Wang, X. Chen, Q. Wu, H. Wang, *Gaofenzi Tongbao* **2006**, 45.
- 24.** D. K. Chattopadhyay, K. V. S. N.Raju, *Prog. Polym. Sci.* **2007**,*32*, 352.
- 25.** D. A.Loy, *In Hybrid Materials: Synthesis Characterization and Applications* **2007**, Kickelbick, G., Ed.; Wiley: Weinheim, Germany, pp 225.
- 26.** F.J. Feher, S.L. Gonzales, J.W. Ziller, *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 3440.
- 27.** F.J. Feher, J.F. Walzer, *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 1604.

- 28.** M. Crocker, A. G. Orpen, M. T. A. Overgaag, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3791.
- 29.** O. Viotti, V. G. Kessler, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9063.
- 30.** T. Maschmeyer, M. C. Klunduk, C. M. Martin, D. S. Shephard, J. Meurig, T. Brian, F. G. Johnson, *Chem. Commun.* **1997**, 1847.
- 31.** I. E. Buys, T. W. Hambley, D. J. Houlton, T. Maschmeyer, A. F. Masters, A. K. Smith, *J. Mol. Catal.* **1994**, *86*, 309.
- 32.** T. Giovenzana, M. Guidotti, E. Lucenti, A. Orbelli Biroli, L. Sordelli, A. Sironi, R. Ugo, *Organometallics* **2010**, *29*, 6687.
- 33.** R. Duchateau, H. C. L. Abbenhuis, R. A. van Santen, A. Meetsma, S. K. H. Thiele, M. F. H. van Tol, *Organometallics* **1998**, *17*, 5663.
- 34.** R. Duchateau, H. C. L. Abbenhuis, R. A. van Santen, A. Meetsma, S. K. H. Thiele, M. F. H. van Tol, *Organometallics* **1998**, *17*, 5663.
- 35.** P. Cristina, M. E. G. Mosquera, T. Cuenca, G. Jiménez, *Organometallics* **2011**, *30*, 11, 2993.
- 36.** L. Postigo, Lorena, L. Bellarosa, J. Sánchez-Nieves, P. Royo, A. Lledos, M. E. G. Mosquera, *Organometallics* **2010**, *29*, 3, 642.
- 37.** M. C. Maestre, M. E. G. Mosquera, H. Jacobsen, G. Jiménez, T. Cuenca, *Organometallics* **2008**, *27*, 5, 839.
- 38.** G. Alesso, M. Sanz, M. E. G. Mosquera, T. Cuenca, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *29*, 4638.
- 39.** M. González-Maupoe, T. Cuenca, *Organometallics* **2006**, *25*, 18, 4358.
- 40.** L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, J. A. Pople, *Chem. Physics Lett.* **1998**, *270*, 5, 419.
- 41.** <http://www.gaussian.com>
- 42.** N. Sakamoto, C. Ikeda, M. Yamamura, T. Nabeshima, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4726.

43. A. R. Bassindale, M. Borbaruah, S. J. Glynn, D. J. Parker, P. G. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1999**, 2, 2099.
44. M. I. Alcalde, M. P. Gómez-Sal, P. Royo, *Organometallics* **1999**, 18, 4, 546.
45. F. J. Feher, T. A. Budzichowski, *Polyhedron* **1995**, 14, 22, 3239.
46. *Handbook of Chemistry and Physics*, **2011-2012**, 92nd Edition.
47. F. J. Feher, K. J. Weller, J. J. Schwab, *Organometallics* **1995**, 14, 2009
48. Z. Fei, K. Ibrom, F. T. Edelman, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 638, 2109.
49. H. C. L. Abbenhuis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1058.
50. R. Duchateau, R. J. Harmsen, S. I. Mohamud, H. C. L. Abbenhuis, R. A. van Santen, A. Meetsma, S.K.H. Thiele, M. F. H. van Tol, and M. Kranenburg, *Organometallics* **1999**, 18, 5447.
51. M. Ventura, M. E. G. Mosquera, T. Cuenca, B. Royo, G. Jiménez, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 6345.
52. M. Ventura, C. Ramírez de Arellano, M. E. G. Mosquera, G. Jiménez, T. Cuenca, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 5728.
53. a) M. Tanabe, K. Mutou, N. Mintcheva, K. Osakada, *Organometallics* **2008**, 27, 519-523. (b) F. Carniato, E. Boccaleri, L. Marchese, *Dalton Trans.* **2008**, 36.
54. T. Giovenzana, M. Guidotti, E. Lucenti, A.O. Biroli, L. Sordelli, A. Sironi, R. Ugo, *Organometallics* **2010**, 29, 6687.
55. O. Buitrago, *Tesis Doctoral* **2008**, Universidad de Alcalá.
56. V. Varga, J. Pinkas, I. Císařová, M. Horáček, K. Mach, *Organometallics* **2009**, 28, 24, 6944.
57. H. Liu, S. Kondo, R. Tanaka, H. Oku, M. Unno, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 1301.
58. a) P.B. Hitchcock, F.M. Kerton, G.A. Lawless, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10264. b) M. Horacek, V. Kupfer, *Organometallics* **1999**, 18, 3572. c) C.H.

Winter, X.X. Zhou, M.G.H. Wallbridge, *Acta. Crystallogr. Sec. C., Cryst. Struct. Commun.* **1984**, **40**, 598.

59. F. J. Feher, T. A. Budzichowski, *Polyhedron* **1995**, **14**, 3239.

60. G. Jiménez, E. Rodríguez, P. Gómez-Sal, P. Royo, T. Cuenca, M. Galakhov, *Organometallics* **2001**, **20**, 2459.

61. F.H. Allen, *Acta Crystallogr.B.* **2002**, **B58**, 380.

62. M. G. Thorn, J. E. Hill, S. A. Waratuke, E. S. Johnson, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, **119**, 8630.

63. A. van der Linden, C. J. Schaverien, N. Meijboom, C. Ganter, A. Guy Orpen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, **117**, 3008.

64. B.F.G. Johnson, M.C. Klunduk, C.M. Martin, G. Sankar, S.J. Teate, J. M. Thomas, *J. Organomet. Chem.* **2000**, **596**, 221.

65. C. Krempner, M. Köckerling, H. Reinke, and K. Weichert, *Inorg. Chem.* **2006**, **45**, 3203.

66. F. T. Edelman, S. Giebmann, A. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **2001**, **620**, 80.

Capítulo V: Aplicaciones catalíticas.

V.1. Introducción.

V.2. Objetivos.

V.3. Discusión de resultados:

V.3.1. Epoxidación de olefinas.

V.3.2. Sulfoxidación.

V.4. Bibliografía.

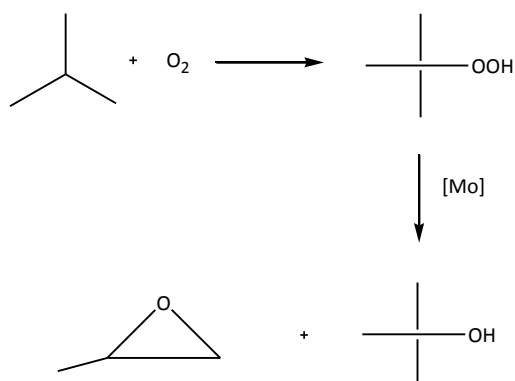
♣ V.1. Introducción.

Se define un proceso catalítico como el proceso que hace referencia a las transformaciones que tienen lugar en las reacciones químicas, usando sustancias denominadas catalizadores que aceleran estas reacciones. Estos procesos son de crucial trascendencia para el desarrollo de la industria química. Más del 80% de los productos químicos manufacturados se obtienen mediante procesos que requieren, en al menos una etapa, el uso de un catalizador.¹

Un catalizador es una *sustancia que modifica la velocidad de la reacción, y es recobrado sin cambio químico al final del proceso.*² Una de las aplicaciones más importantes de los compuestos de coordinación y organometálicos es su uso como catalizadores en reacciones orgánicas en fase

homogénea, siendo algunas de ellas usadas a nivel industrial a gran escala. Un ejemplo de proceso catalítico es la epoxidación de olefinas (Figura V.1) para la producción de óxido de propileno, utilizando *iso*-butano o etilbenceno como precursores y complejos de molibdeno como catalizadores, desarrollado por la empresa HALCON/ARCO.³

Figura V.1. Producción de óxido de propileno en el proceso Halcon/Arco.

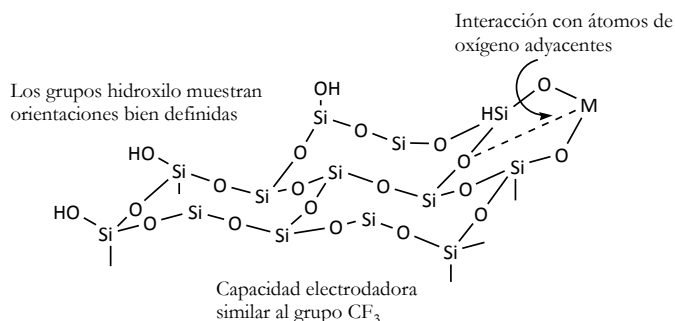


Los catalizadores soportados, en concreto sobre la superficie de la sílice, tienen una gran importancia a nivel industrial, debido entre otros muchos factores, a la multitud de procesos en los que participan. Catalizadores basados en metales del grupo 4, son usados actualmente en dos de los procesos más importantes a nivel industrial, en procesos de oxidación⁴ y de polimerización.⁵⁻⁷ Para poder sintetizar catalizadores heterogéneos con mejores prestaciones catalíticas, es crucial conocer la naturaleza del sitio activo y si es posible el mecanismo por el que transcurre el proceso catalítico. Como se ha mencionado en el capítulo anterior, son numerosos los estudios que confirman a los silsesquioxanos incompletamente condensados, con grupos silanol residuales, como los sistemas moleculares más realistas para mimetizar los rasgos esenciales de los soportes silíceos para catalizadores heterogéneos.⁸ La similitud entre éstos y la sílice no sólo es estructural⁹ sino

que las propiedades electrónicas¹⁰ y espectroscópicas¹¹ de los grupos silanol de los silsesquioxanos mimetizan convenientemente el comportamiento de los grupos Si-OH superficiales de la sílice. En la figura V.2, se señalan algunas de las similitudes estructurales más relevantes entre los silsesquioxanos y la superficie de la sílice.

Debido a su extensa estructura de enlaces Si-O, las propiedades electrónicas de los silsesquioxanos son más similares a las de la sílice y sólidos silíceos que las de modelos sencillos más convencionales tales como ligandos silóxido y alcóxido. De hecho, se ha estimado para estos derivados un poder de electro-atractor similar al de un grupo $-\text{CF}_3$,¹²⁻¹⁴ en claro contraste con la naturaleza electro-dadora de otros derivados sililo.¹⁵

Figura V.2. Representación de un silsesquioxanos simulando la estructura de la sílice.

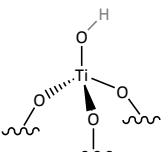
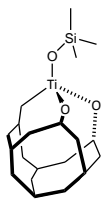
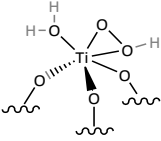
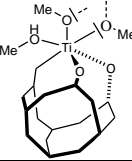


Además, los silsesquioxanos tienen suficientes puentes siloxano en su estructura base como para posibilitar la interacciones secundarias del metal con átomos de oxígeno adyacentes, como sucede en la superficie de la sílice, lo cual contribuye a la estabilidad de la especie metálica soportada sobre la superficie. Por último, a diferencia de los modelos sencillos convencionales, los silsesquioxanos son capaces de mimetizar adecuadamente las geometrías de coordinación de las especies soportadas sobre sílice ya que, al igual que sucede en ésta, sus grupos silanol muestran una orientación bien definida lo

que condiciona la geometría de coordinación del átomo metálico. Diferentes autores^{16,17} han caracterizado por difracción de rayos-X, titanasilsesquioxanos y midiendo las distancias Ti-O resultan ser parecidas a las distancias Ti-O existentes en los sistemas complejo-sílice, como se puede observar en la figura V.3.⁸

Como consecuencia, los complejos metalasilsesquioxano han sido el foco de una intensa atención como modelos moleculares con una estructura bien definida para simular el comportamiento de los sitios activos en catalizadores heterogéneos tipo silíceos,^{8, 18} ofreciendo una oportunidad única para alcanzar una mayor comprensión de la química superficial de estos catalizadores a nivel molecular, permitiendo, de este modo, diseñar estrategias mejores para el control de la selectividad, la actividad y el tiempo de vida de los mismos.

Figura V.3. Distancias Ti-O medidas sobre la superficie de la sílice y en derivados silsesquioxano.

Índice de coordinación de Ti	Estructuras	
	Geometría	Distancia Ti-O (Å) ^a
4		1.81
		1.84(2) 1.658(6)
6		1.81 2.35
		1.837(1) 2.0022(1) 2.004(1) 2.210(1)

^a Distancia medida por EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)

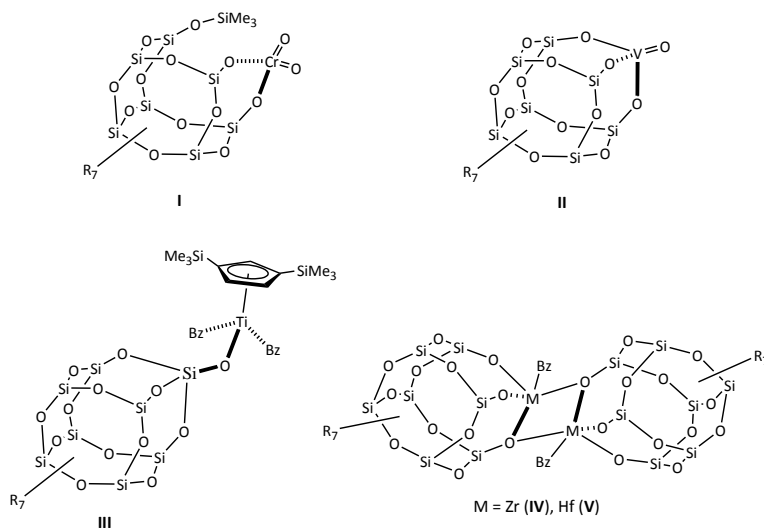
^b Distancia medida por difracción de rayos-X

^c Solo se muestra una parte del dímero

No obstante, los metalasilsesquioxanos no sólo ofrecen una oportunidad única para alcanzar un entendimiento más profundo del comportamiento a nivel molecular de los catalizadores soportados en materiales silíceos, sino que en muchos casos muestran por si mismos un interesante comportamiento como catalizadores tanto homogéneos como heterogéneos.^{19,20} De hecho, muchos de estos derivados exhiben actividades que son comparables, y en ocasiones incluso superiores, a las que muestran los catalizadores heterogéneos usados comercialmente.²¹⁻²³ Se emplean con éxito, derivados silsesquioxanos en distintos procesos catalíticos de gran interés industrial, entre los que cabe destacar la polimerización, la metátesis y la epoxidación de olefinas.

Entre los metalasilsesquioxanos activos en polimerización de α -olefinas se encuentran especies de cromo, vanadio y de los metales del grupo 4 como las que se muestran en la figura V.4.

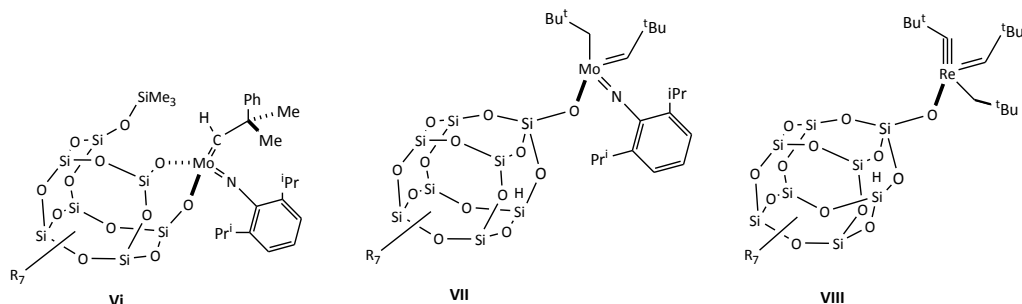
Figura V.4. Metalasilsesquioxanos activos en polimerización de α -olefinas.



La reacción de trióxido de cromo con un silsesquioxano disilanol conduce a la formación de la especie **I**,^{24,25} la cual contiene unidades CrO_4 con geometría tetraédrica. Feher y colaboradores demostraron que esta especie polimeriza etileno en presencia de trimetilaluminio, produciendo polietileno similar al obtenido con el catalizador de Phillips, basado esencialmente en CrO_3 sobre SiO_2 o Al_2O_3 .²⁶ De modo similar, el complejo silsesquioxano de vanadio **II**²⁷ es capaz de polimerizar etileno, butadieno e incluso propileno en presencia de un trialquilo de aluminio.^{28,29} En contraste con la actividad exhibida por **I** y **II**, los análogos derivados silóxido simples, en las mismas condiciones, no muestran actividad alguna.^{30,31}

Múltiples son los estudios de polimerización de alquenos con complejos silsesquioxano de titanio (Figura V.4, compuesto **III** y análogos).^{32,33} La práctica totalidad de estos compuestos catalizan etileno en presencia de un exceso de MAO, 1[Ti]:1000[MAO], aunque es frecuente encontrar que la especie activa no contiene el fragmento silsesquioxano, que se pierde a través de una serie de reacciones de transmetalación con el cocatalizador.^{20,34} En este sentido, es interesante el resultado obtenido con los complejos dinucleares de circonio y hafnio del tipo **V**, los cuales muestran cierta actividad catalítica en ausencia de cocatalizador.

También son varios los ejemplos conocidos de derivados silsesquioxano de molibdeno,^{35,36} wolframio³⁷ y renio que han mostrado ser excelentes catalizadores para la metátesis de olefinas (Figura V.5).

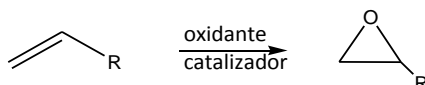
Figura V.5. Metalasilsesquioxanos activos en metátesis de α -olefinas.

La alta actividad que muestran dichos complejos se atribuye al elevado carácter electro-atractor del fragmento silsesquioxano lo que incrementa el carácter electrofílico del centro metálico y, con ello, la actividad catalítica de estas especies.

Uno de los tipos de catálisis en los que los derivados silsesquioxano, principalmente de titanio, han encontrado mayor repercusión es la oxidación catalíticas de diferentes sustratos. Entre éstas, cabe destacar la epoxidación de olefinas como una de las reacciones fundamentales en síntesis orgánica industrial,³⁸ ya que, los epóxidos son intermedios claves para la manufacturación de una amplia variedad de productos valiosos, tanto compuestos generados a gran escala³⁹ como de alto valor añadido.⁴⁰ Entre los compuestos producidos a gran escala, cabe destacar el óxido de etileno y el óxido de propileno. La importancia del óxido de etileno (OE) se pone de manifiesto considerando que se produce en instalaciones con capacidad de cien mil toneladas/año y representa el mayor consumo de etileno, después del proceso de preparación de poliolefinas. Su síntesis requiere el uso de un catalizador de plata en condiciones drásticas de presión y temperatura. La principal aplicación del óxido de etileno, está en el uso como intermedio de síntesis en las que se necesita introducir la función hidroxietileno (-CH₂-CH₂-

OH). La importancia industrial y económica de estos procesos hace que sea necesario un mayor esfuerzo de investigación dirigido en el sentido de minimizar costes y residuos en la síntesis de estas moléculas.⁴¹ En el esquema V.1 se muestra la reacción general de epoxidación.

Esquema V.1. Reacción de epoxidación de olefinas.

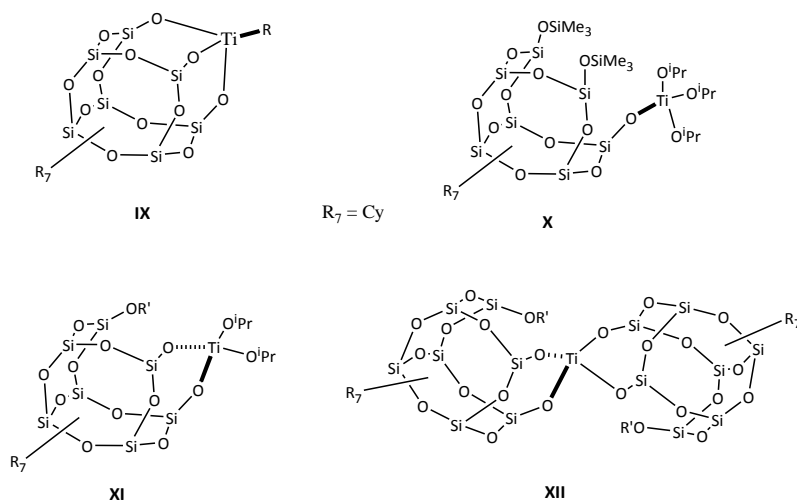


En principio, los complejos silsesquioxano de titanio se sintetizaron e investigaron como modelos moleculares de especies de titanio soportadas sobre sílice^{18,42,43} o incrustadas en la estructura de un silicato,^{44,45} las cuales son de sumo interés para la oxidación, en medio heterogéneo, de olefinas y otros diversos sustratos. También, se ha comprobado que derivados silsesquioxano de vanadio, $V(O)(R_7Si_7O_{12})$ (Figura V.4, especie II), muestran excelente actividad en la oxidación fotocatalítica de hidrocarburos.^{46, 47} Sin embargo, muchos de estos derivados exhiben actividades en medio homogéneo, que son comparables, y en ocasiones incluso superiores, a las que muestran los catalizadores heterogéneos usados comercialmente.^{21-23,48,49}

El primer titanasilsesquioxano empleado en epoxidación de olefinas fue el complejo mononuclear tripodal (con tres enlaces Si-O-Ti en torno al átomo de titanio) $Ti(\eta^5-C_5H_5)[(C-C_6H_{11})_7Si_7O_{12}]$ (Figura V.6, IX, donde $R = \eta^5-C_5H_5$), sintetizado inicialmente por Feher y colaboradores.⁵⁰ Éste se comporta como un catalizador muy activo y selectivo en epoxidación de sustratos cíclicos y, aunque menos eficazmente, de sustratos lineales,⁴⁹ utilizando como oxidante *terc*-butilhidroperóxido (TBHP).

Otras especies tripodales de fórmula general $\text{TiR}[(c\text{-R}')_7\text{Si}_7\text{O}_{12}]$ (R = alquilo, cicloalquilo, alcoxo, ariloxo, siloxo, amido, hidroxilo; R' = ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo),^{16,48,51} que son sintetizadas por reacción del apropiado complejo de titanio homoléptico con el correspondiente silsesquioxano trisilanol, también son considerablemente más activas que los homólogos catalizadores heterogéneos. Tales complejos son utilizados como catalizadores para la epoxidación de alquenos, usando TBHP como oxidante (patente de la empresa Shell).⁵² Estas especies son considerablemente más activas que las anteriores preparados por Feher,⁵⁰ Abbenhuis y *al.*,⁴⁹ y Maschmeyer⁵³ que contienen el ligando ciclopentadienilo, hecho que se puede explicar por el mayor impedimento estérico que muestran en la catálisis, ya que el ligando ciclopentadienilo sigue estando unido en el proceso catalítico. La actividad de dichas especies se ve condicionada por varios factores entre los que cabe destacar la naturaleza del grupo que ocupa la cuarta posición de coordinación y la de los grupos periféricos del silsesquioxano, radicales R unidos a los átomos de silicio del esqueleto base.⁴⁸

Figura V.6. Titanasilsesquioxanos usados en epoxidación de olefinas.

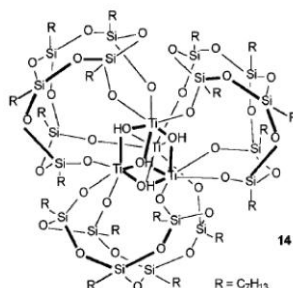


También se han ensayado en epoxidación de olefinas titanasilsesquioxanos mono-, bi- y tetrapodales, similares a los representados en la figura V.6, estructuras **X**, **XI** y **XII**, respectivamente.^{21,54,55} Estas especies se muestran activas en la epoxidación de 1-octeno con TBHP aunque su actividad es sensiblemente menor a la mostrada por las especies tripodales, en un orden de magnitud.

Actualmente, uno de los objetivos sintéticos más importantes en este tipo de catálisis es la búsqueda de sistemas catalíticos respetuosos con el medioambiente, que permitan emplear oxidantes limpios.⁵⁶ En este sentido el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) resulta especialmente atractivo al tratarse de un reactivo barato, fácil de manejar y benigno con el medioambiente, ya que el único producto secundario al que da lugar a lo largo del proceso es agua.⁵⁷

Uno de los inconvenientes más importantes que muestran los derivados silsesquioxano de titanio, descritos hasta el momento, para su desarrollo como catalizadores homogéneos en procesos de oxidación es su incapacidad de actuar empleando H_2O_2 como oxidante, aun cuando alguno de estos derivados han mostrado ser estables en medio acuoso.⁴⁹ El complejo $\{[TiOH]_4[(c-C_7H_{13})_6Si_6O_{11}]_3\}$ muestra actividad con H_2O_2 acuoso²² (Figura V.7).

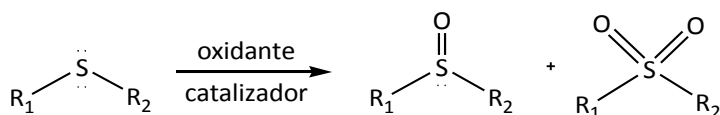
Figura V.7. Representación de $\{[TiOH]_4[(c-C_7H_{13})_6Si_6O_{11}]_3\}$.



Por otro lado, estos titanasilsesquioxano tampoco muestran actividad con H_2O_2 al soportarlos sobre sílice mesoporosa, MCM-41.⁵⁸ Sin embargo, si lo hacen cuando se insertan en las cavidades de materiales polisiloxano de naturaleza hidrofóbica.⁵⁹ Dicho comportamiento se ha atribuido a la necesidad de combinar sitios activos de titanio, con geometría tripodal, con un adecuado entorno hidrofóbico, para ser activos usando H_2O_2 como oxidante.⁶⁰

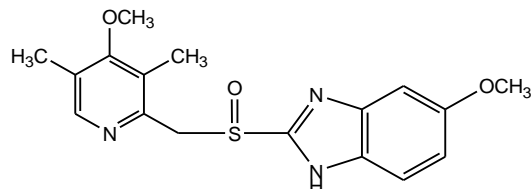
Otro sustrato importante en reacciones de oxidación, son los sulfuros orgánicos. Este proceso recibe el nombre de sulfoxidación y en él, el grupo sulfuro se puede oxidar en dos unidades, dando lugar al correspondiente sulfóxido ($\text{R}_1\text{R}_2\text{SO}$), o en cuatro unidades, conduciendo a la consiguiente sulfona ($\text{R}_1\text{R}_2\text{SO}_2$) (Esquema V.2).

Esquema V.2. *Reacción general de oxidación de sulfuros orgánicos.*



La oxidación de los sulfuros orgánicos es uno de los campos de investigación de mayor interés actual debido a la importancia sintética de los sulfóxidos⁶¹ y sulfonas,⁶² en química medicinal⁶³ y en biología.⁶⁴ Un ejemplo representativo de ello es la síntesis del compuesto denominado comúnmente omeprazol (Figura V.8).⁶⁵ Se trata de una molécula orgánica que contiene un grupo funcional sulfóxido y tiene acción farmacológica importante como potente inhibidor de los ácidos gástricos que se segregan en el estómago.

Figura V.8. Representación del omeprazol.

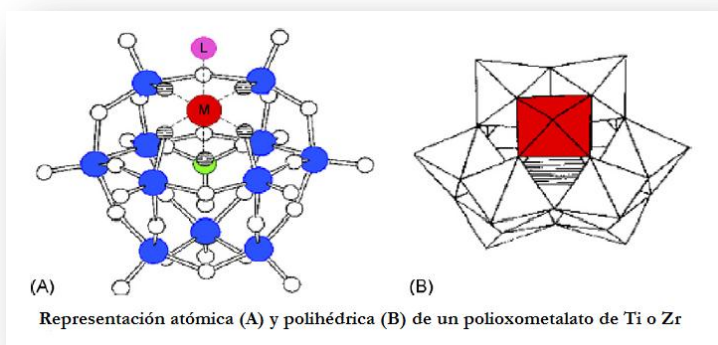


Otro aspecto relevante de la oxidación de sulfuros orgánicos, es su aplicación en la desulfurización de combustibles.^{66,67} Las actuales regulaciones medioambientales exigen que el contenido en compuestos sulfurados de los combustibles sea muy bajo, a nivel de pocos ppm, ya que, los compuestos con azufre no sólo se asocian a la corrosión de los equipos, induciendo la descomposición prematura de los motores y envenenamiento de los catalizadores, sino que su combustión da lugar a óxidos de azufre cuya emisión a la atmósfera provoca la lluvia ácida y el smog.⁶⁸ Para eliminar los dibenzotiofenos, derivados de azufre presentes en los combustibles y difíciles de eliminar por hidrodesulfurización (método más ampliamente usado actualmente), el mejor método es transformarlos en sulfóxidos y/o sulfonas los cuales debido a su mayor polaridad se pueden eliminar más fácilmente por extracción con disolventes polares.

Los catalizadores de titanio más comunes para sulfoxidación son de naturaleza heterogénea, por ejemplo, son muy empleados catalizadores de titanio adsorbidos sobre tamiz molecular.⁶⁹⁻⁷² También son usados catalizadores de titanio adsorbidos sobre sílice, como son los catalizadores derivados del catalizador de Shell, tratando sílice con el complejo $Ti(O^iPr)_4$. Este sistema se muestra muy activo en epoxidación de alquenos⁷³ y también en sulfoxidación⁷⁴ mostrando una elevada quimioselectividad, en cuanto a la proporción sulfóxido:sulfona, cuando se usa como oxidante H_2O_2 .

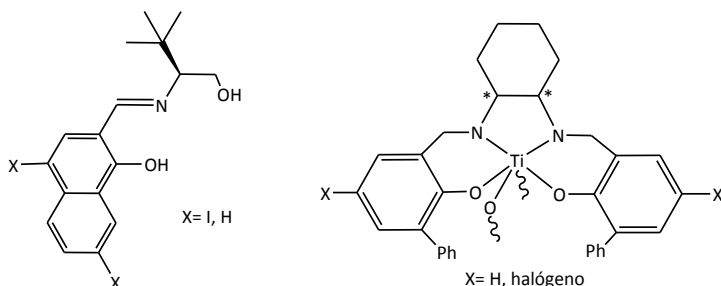
Polioxometalatos de titanio y zirconio⁷⁵ (Figura V.9) han sido usados para este fin obteniendo elevadas actividades en la sulfoxidación con H₂O₂.

Figura V.9. Polioxometalatos usados en catálisis oxidante.



En el año 1984 Kagan⁷⁶ y Modena⁷⁷ independientemente describen la oxidación enantioselectiva (con buena a alta enantioselectividad) de sulfuros orgánicos proquirales modificando el sistema catalítico de Sharpless, consistente en Ti(OⁱPr)₄/tartrato quiral/alquilhidroperoxo.⁷⁸ Sin embargo, son varios los inconvenientes que presentan dichos sistemas, alta sensibilidad a la humedad, baja actividad, baja quimioselectividad y la necesidad de utilizar un oxidante caro y tóxico como es un alquilhidroperoxo.

Es muy importante la demanda actual de nuevos sistemas catalíticos de sulfoxidación más efectivos, selectivos, baratos y limpios. Sistemas que controladamente oxiden sulfuros orgánicos a sulfóxidos en condiciones suaves y empleando un agente oxidante medioambientalmente respetuoso y barato. En este sentido, se han descritos sistemas análogos con diversas bases de Schiff,⁷⁹ ligandos salen⁸⁰ y salan^{81, 82}, grupos BINOL⁸³ y otros dioles⁸⁴ y trioles⁸⁵ (Figura V.10).

Figura V.10. Algunos de los ligandos y complejos usados en sulfoxidación.

A pesar de la relevancia de este campo de investigación y la gran repercusión que tienen los derivados metalasilsequioxano en procesos de epoxidación de olefinas, hasta la fecha, el único complejo metalasilsequioxano descrito en procesos de sulfoxidación es un complejo silsequioxano de vanadio.⁸⁶

Para analizar el comportamiento de un catalizador hay que considerar esencialmente tres aspectos, actividad, selectividad y estabilidad.

La actividad de un catalizador se puede cuantificar y así, compararla con la de otros catalizadores atendiendo a dos parámetros: **turnover number** (TON) y **turnover frequency** (TOF),⁸⁷ refiriéndose a la productividad y a la rapidez respectivamente.

- TON proviene del inglés **turnover number**, y se define el número de moles de sustrato que un mol de catalizador puede transformar antes de desactivarse. Proporciona una medida de la productividad del catalizador en las condiciones de catálisis. La ecuación por la que se calcula es la siguiente:

$$\text{TON} = \frac{\text{moles obtenidos de producto}}{\text{moles de catalizador usados}}$$

- TOF, proviene igualmente del inglés, **turnover frequency**, y viene definido como el número de moles de sustrato que un mol de catalizador puede transformar por unidad de tiempo. Está relacionada con la eficacia, la rapidez con la que actúa, el catalizador.

La ecuación por la que se calcula es la siguiente:

$$\text{TOF} = \frac{\text{moles obtenidos de producto}}{\text{moles de catalizador} \times \text{tiempo}}$$

La selectividad (*S*) representa la cantidad de producto deseado (*B*) que se ha formado con respecto a la cantidad de otro producto (*C*) formado en la reacción catalítica, se puede establecer la siguiente ecuación:

$$S_{B/C} = \frac{\text{moles formados de B}}{\text{moles formados de C}}$$

La estabilidad de un catalizador se estima en función del número de ciclos catalíticos que transcurren hasta su desactivación final. Midiendo la conversión y/o el rendimiento que presenta el catalizador cuando se le añade más carga catalítica, así dependiendo de los ciclos que aguante el catalizador será más o menos estable.

♣ V.2. Objetivos.

Como se ha puesto de manifiesto en los antecedentes bibliográficos, la oxidación de sustratos simboliza uno de los procesos más importantes a nivel industrial y son muchos los esfuerzos que se destinan a lograr sistemas catalíticos más eficaces. Sintetizar catalizadores que sean lo suficientemente activos y efectivos en este tipo de procesos, representa uno de los grandes retos actuales para la química moderna.

Los intentos por crear catalizadores que simulen de alguna manera la superficie de los catalizadores heterogéneos han sido muchos a lo largo de los años. Es por ello que en nuestro grupo de investigación nos hemos planteado el estudio de sistemas para la aplicación catalítica en la oxidación de diferentes sustratos.

Atendiendo al estado del tema de investigación, los objetivos concretos planteados con el trabajo de investigación descrito en este capítulo son los siguientes:

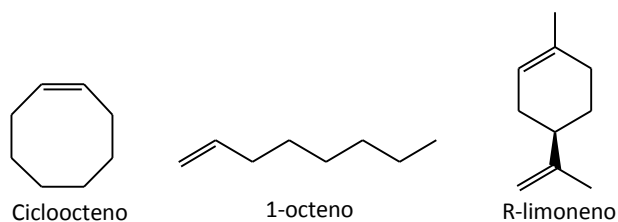
- El estudio de la actividad catalítica de alguno de los complejos descritos en el capítulo anterior en procesos de epoxidación de diversos alquenos, en concreto de *cis*-cicloocteno, R-limoneno y 1-octeno.
- Estudio de la actividad catalítica de estos mismos complejos en el proceso de sulfoxidación, para lo cual se ha elegido tioanisol como sustrato de referencia.
- El estudio del efecto de la naturaleza del oxidante en el transcurso de la reacción. Inicialmente, se estudia la actividad catalítica de estos compuestos usando como agente oxidante *tert*-butilhidroperoxo (TBHP) se establecen las condiciones óptimas de trabajo (proporción de los distintos componentes del sistema catalítico, temperatura, disolvente, etc.).
- El estudio de las actividades catalíticas usando H_2O_2 como oxidante.
- El análisis de la dependencia entre la selectividad y actividad de cada catalizador con su estructura.
- Estudios preliminares de la cinética para ambos procesos trabajando en condiciones de pseudoprimer orden.²
- Obtención de información sobre la especie activa del proceso mediante experimentos de masas.⁸⁸

♣ V.3. Discusión de resultados:

V.3.1. Epoxidación de olefinas.

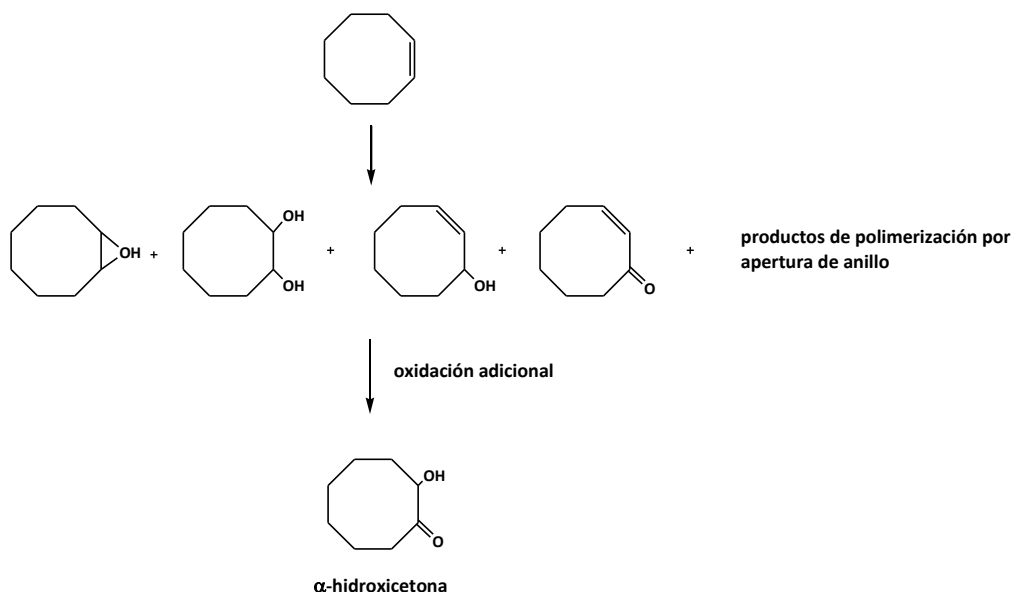
Para llevar a cabo este proceso catalítico se han elegido tres olefinas con diferentes propiedades (Figura V.11), siguiendo las pautas que se relatan a continuación.

Figura V.11. Olefinas usadas en catálisis.



Como olefina referencia para llevar a cabo las primeras pruebas de epoxidación se elige *cis*-cicloocteno. Se trata de una olefina relativamente fácil de oxidar y ampliamente usada en este tipo de procesos, lo que permitirá comparar el comportamiento catalítico de estos compuestos con el de otros catalizadores descritos en bibliografía. En el proceso de oxidación de *cis*-cicloocteno se pueden formar distintos productos, como se observa en el esquema V.3, por lo que un punto importante a determinar es la selectividad del proceso hacia el especie epóxido.

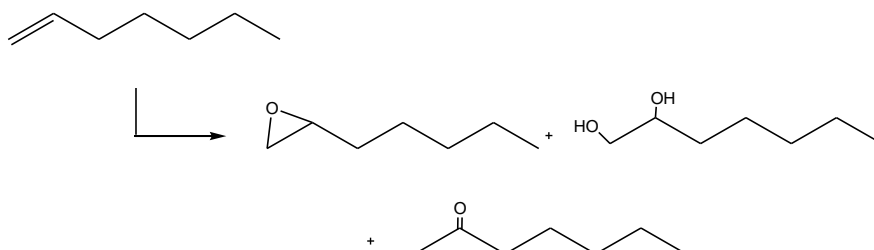
Esquema V.3. Productos que se pueden formar en la epoxidación de *cis*-cicloocteno.



Como ejemplo de olefina lineal se selecciona 1-octeno. La epoxidación de olefinas lineales resulta muy difícil de llevar a cabo y existen pocos ejemplos de catalizadores que realicen de forma adecuada la epoxidación con este tipo de sustrato,^{89,90} obteniéndose normalmente rendimientos bajos a tiempo de reacción largo, si se compara con la reacción con olefinas cíclicas. Catalizadores tipo heterogéneo,^{73,90,91} con especies de titanio soportadas sobre una superficie de sílice muestran rendimientos moderados a tiempos

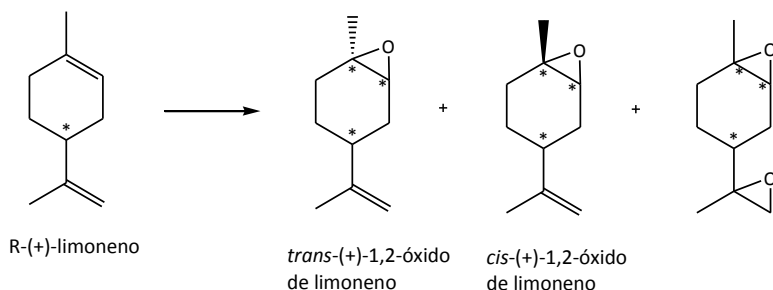
elevados. Al igual que sucede para el *cis*-cicloocteno, la oxidación catalítica de 1-octeno puede conducir a distintos productos finales (Esquema V.4).

Esquema V.4. *Productos que se pueden formar en la oxidación de 1-octeno.*



Finalmente, se elige R-limoneno⁹² debido a la gran importancia industrial de los derivados de éste como intermedios en la preparación de fragancias, fármacos y condimentos para la industria de la alimentación. Se trata de un compuesto que muestra dos enlaces dobles distintos, uno interno y otro externo (Figura V.11), lo que permitirá analizar la regioselectividad del proceso de epoxidación. Aunque el sustrato muestra átomos proquirales no se espera un proceso enantioselectivo puesto que con los compuestos que se han usado como precatalizadores, el único centro proquiral que existe en cada uno de ellos es el átomo de titanio. En el esquema V.5 se muestran las diferentes especies que se pueden generar por oxidación de R-limoneno.

Esquema V.5. *Productos que se pueden formar en la oxidación de R-limoneno.*



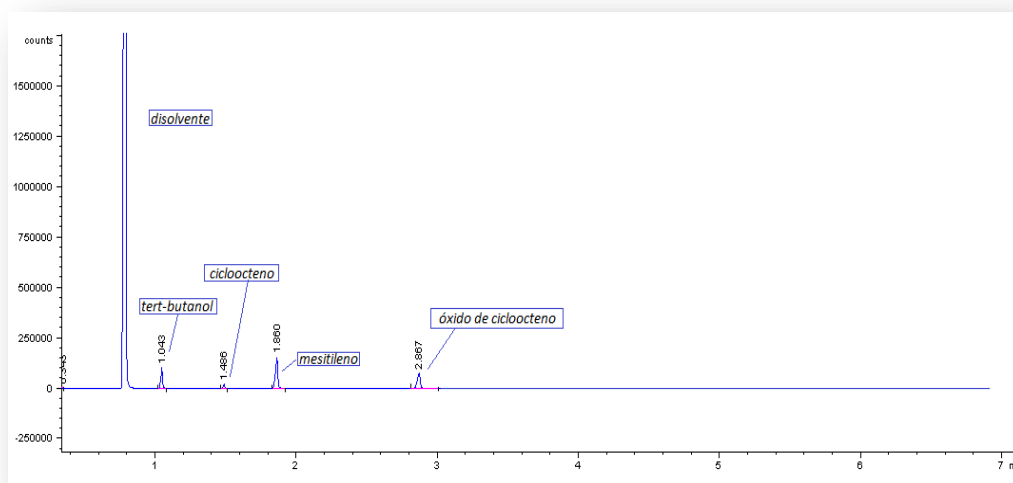
Los oxidantes que se van a emplear como fuente de oxígeno en este estudio son dos, TBHP y H_2O_2 acuoso. La elección del agente oxidante es un aspecto muy importante^{93,94} ya que, uno de los desafíos actuales más importantes es encontrar sistemas catalíticos eficientes, selectivos y benignos con el medioambiente. En este contexto, el desarrollo de procesos basados en metales no tóxicos, como titanio o hierro⁹⁵⁻⁹⁸ y el uso de oxidantes medioambientalmente benignos merece especial énfasis.⁵⁶ Entre los dos oxidantes mencionados, el H_2O_2 es particularmente atractivo debido a que se trata de un reactivo barato, fácil de manipular y medioambientalmente respetuoso, ya que el único producto secundario que origina cuando actúa como oxidante, es agua.⁹⁹ En este sentido merece ser destacado que, aunque se conocen numerosos metalasilsesquioxanos que usando como oxidante TBHP epoxidan olefinas con elevada actividad y selectividad,^{8,21,54} no se ha descrito ningún sistema titanasilsesquioxano capaz de actuar como catalizador homogéneo en procesos de oxidación de olefinas empleando H_2O_2 como oxidante, aun cuando se ha comprobado que alguno de estos derivados son estables en medio acuoso.²²

- Estudios preliminares:

Con objeto de determinar las condiciones experimentales más óptimas para llevar a cabo las reacciones de catálisis con estos compuestos, se realizaron una serie de pruebas preliminares de epoxidación de *cis*-cicloocteno con el compuesto **25**, empleando como oxidante TBHP o H_2O_2 , en las que fue modificado el disolvente, la temperatura, la cantidad relativa de catalizador y la proporción molar [oxidante]:[sustrato]. El seguimiento de la catálisis se realizó por cromatografía de gases (CG) empleando como referencia interna mesitileno, puesto que es una especie que no interfiere en el proceso ni en la

señal cromatográfica. La figura V.12 muestra un cromatograma tipo de los obtenidos en el proceso de epoxidación, en el que se observa como los picos se separan adecuadamente sin dar ocasión a errores en la identificación de los componentes de la mezcla.

Figura V.12. *Cromatograma obtenido en la oxidación de cis-cicloocteno con TBHP usando el complejo 25 a los 15 minutos de reacción.*



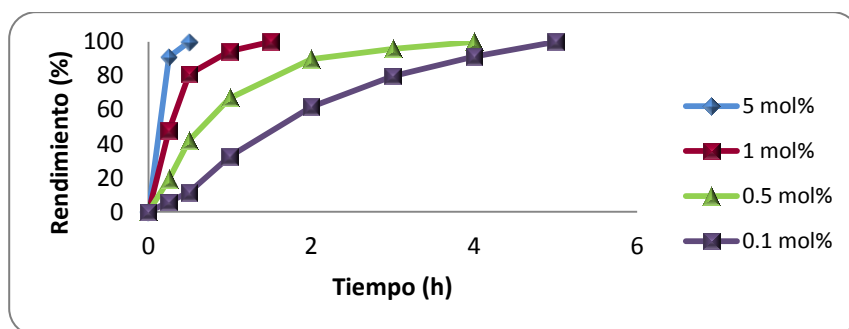
En primer lugar se realizaron dos reacciones en paralelo con TBHP, una utilizando como disolvente tolueno y la otra utilizando CH_2Cl_2 . La reacción en tolueno resulta más lenta que en CH_2Cl_2 , por lo que se selecciona a este último como disolvente. En las pruebas utilizando H_2O_2 como oxidante se emplearon como disolventes acetonitrilo (MeCN) y metanol (MeOH), ambos miscibles con agua, observándose que el primero (MeCN) resulta ser el más adecuado.

Las pruebas de epoxidación con TBHP se realizaron a una temperatura de $55\text{ }^\circ\text{C}$, alcanzándose resultados satisfactorios de conversión, rendimiento y velocidad del proceso, por lo que no se planteó aumentar la temperatura. Sin

embargo, la mayor lentitud de estos procesos cuando el oxidante empleado es H_2O_2 hizo aconsejable aumentar la temperatura hasta los $70\text{ }^\circ\text{C}$.

Para determinar la cantidad relativa de catalizador más adecuada se realizaron pruebas con los siguientes porcentajes: 5%, 1%, 0.5% y 0.1 mol % con respecto al sustrato. Se ha utilizado para ello como sustrato *cis*-cicloocteno y como oxidante TBHP. Los resultados son los que se muestran en la gráfica V.1 y la tabla V.1.

Gráfica V.1. Perfil cinético del proceso de oxidación de *cis*-cicloocteno usando diferentes concentraciones del complejo **25**.



Condiciones de reacción: 1 mmol de *cis*-cicloocteno, 2 mmol de TBHP y 2 mL de CH_2Cl_2 , $T = 55\text{ }^\circ\text{C}$.

Tabla V.1: Resultados de epoxidación de *cis*-cicloocteno a diferentes concentraciones de complejo **25**.

Entrada	Catalizador (%)	Rendimiento (%)	Tiempo (h)	TOF(h^{-1}) ^a
1	5	>99	0.5	40
2	1	>99	1.5	162
3	0.5	>99	4	168
4	0.1	>99	5	220

Condiciones de reacción: 1 mmol de *cis*-cicloocteno, 2 mmol de TBHP y 2 mL de CH_2Cl_2 , $T = 55\text{ }^\circ\text{C}$. ^aTOF calculado como: $\{[\text{Epoxido}]/[\text{Ti}] \times t(\text{h})\}$ a 30 min de reacción.

El análisis de los datos indica que en todos los casos se consiguen conversiones casi cuantitativas del sustrato y se verifica que la reacción catalítica es más rápida cuanto mayor es la cantidad de catalizador en el medio. En base a estos resultados se elige la relación molar [Ti]:[sustrato] = 0.5 mol % como la óptima para llevar a cabo el consiguiente estudio debido a:

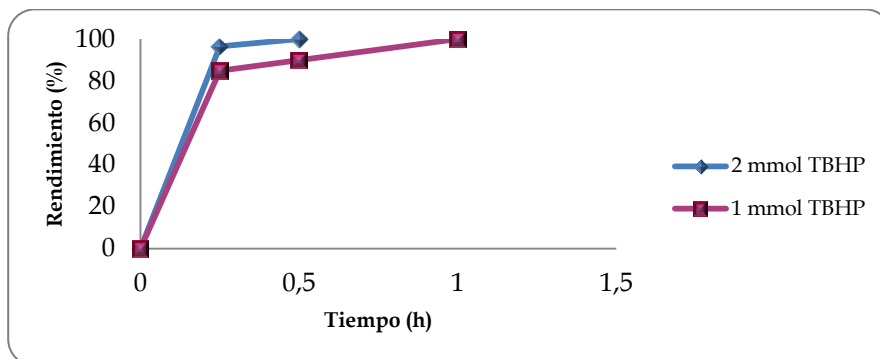
- El tiempo en el que transcurre la reacción catalítica es el adecuado para poder seguir experimentalmente la cinética de la reacción.
- El TOF que se obtiene se encuentra entre los más altos.

No obstante la cantidad de catalizador se puede disminuir considerablemente hasta 0.1 mol % alcanzándose valores de TOF muy elevados.

La cantidad de oxidante utilizado se optimizó empleando como precatalizador el complejo **29**, debido a que en las pruebas que se hicieron con este catalizador resultó ser el más activo, por lo que por cuestiones experimentales se realizó la prueba con éste. En la gráfica V.2 se puede ver el perfil cinético de estas experiencias.

En ambos casos se alcanza una conversión casi cuantitativa. Sin embargo cuando se emplea la cantidad equimolecular de oxidante, el tiempo en el que se consigue es prácticamente el doble que cuando se emplean dos equivalentes de TBHP, por lo que se decide utilizar para las sucesivas pruebas de catálisis la proporción molar 1(sustrato):2(oxidante).

Gráfica V.2. Perfil cinético del rendimiento de *cis*-cicloocteno usando diferentes concentraciones de oxidante.



Condiciones de reacción: 1 mmol de *cis*-cicloocteno, $[S]:[TBHP] = 1:2$ y $1:1$ y 2 mL de CH_2Cl_2 . 0.5 mol% [Ti].
 $T = 55\text{ }^\circ\text{C}$.

- Análisis de los resultados:

En las tablas V.2, V.3 y V.4 se muestran los resultados obtenidos en la epoxidación de *cis*-cicloocteno, R-limoneno y 1-octeno respectivamente, con TBHP y H_2O_2 como oxidantes y usando como precatalizadores los complejos **19**, **21**, **25**, **27**, **29** y **30**. Las condiciones de reacción, salvo que se indique lo contrario son en todos los casos: 1 mmol de olefina, 0.5 mol % catalizador, 2 mmol de oxidante (TBHP o H_2O_2) y 2 mL de disolvente (CH_2Cl_2 para TBHP y MeCN para H_2O_2).

Tabla V.2: Resultados de epoxidación de *cis*-cicloocteno usando como oxidante TBHP y H₂O₂.

Entrada	Complejo	Oxidante	T (h)	Conv (%)	TOF (h ⁻¹)		TON ^c
1	19	TBHP	5	>99	81 ^a		200
2	21		5	91	144 ^a		182
3	25		4	>99	164 ^a		200
4	27		4	98	130 ^a		196
5	29		0.5	>99	400 ^a		200
6	30		3	>99	100 ^a		200
7	sin catalizador		48	0	-		-
9	19	H ₂ O ₂	20	72	24 ^a	28 ^b	144
10	21		7	85	60 ^a	72 ^b	170
11	25		16	>99	38 ^a	34 ^b	200
12	27		9	90	10 ^a	30 ^b	180
13	29		9	>99	10 ^a	62 ^b	200
14	30		9	>99	20 ^a	46 ^b	200
15	sin catalizador		48	0	-	-	-

^aTOF calculado como: {[Epoxido]/[Ti] x t(h)} a 30 min de reacción, ^bTOF calculado a 1 hora de reacción.

^cTON calculado como {[Epoxido]/[Ti]} al máximo de conversión. Medidas realizadas por CG.

Tabla V.3: Resultados de epoxidación de *R*-limoneno usando como oxidante TBHP y H₂O₂.

Entr.	Catalizador	Oxidante	T (h)	C(%)	S (cis/trans)%	TOF (h ⁻¹) ^a	TON ^b
1	19	TBHP	48	82	50/50	81	164
2	21		15	71		41	142
3	25		5	>99		321	200
4	27		15	70		34	140
5	29		2	>99		328	200
6	30		5	>99		130	200
7	19	H ₂ O ₂	48	50	52	100	
8	25		48	62	61	124	

C = conversión, T = tiempo. ^aTOF calculado como: {[Epoxido]/[Ti] x t(h)} a 30 min de reacción. ^bTON calculado como {[Epoxido]/[Ti]} al máximo de conversión. Medidas realizadas por CG.

Tabla V.4: Resultados de epoxidación de 1-octeno usando como oxidante TBHP y H₂O₂.

Entrada	Catalizador	Oxidante	T (h)	C (%)	TOF(h ⁻¹) ^a	TON ^b
1	19	TBHP	7	93	103	186
2	21		6	92	132	184
3	25		6	95	156	190
4	27		9	90	96	180
5	29		4	98	236	196
6	30		7	92	180	184
7	19	H ₂ O ₂	16	>99	12	200
8	25		9	93	60	186
9	29		5	92	88	184
10	30		6	85	58	170

^aTOF calculado como: {[Epoxido]/[Ti] x t(h)} a 30 min de reacción. ^bTON calculado como {[Epoxido]/[Ti]} al máximo de conversión. Medidas realizadas por CG. T = 70 °C.

Todos los complejos ensayados resultan ser selectivos en la epoxidación de estas olefinas, dando lugar únicamente al correspondiente epóxido (1,2-epoxiciclooctano, 1,2-óxido de limoneno y 1,2-epoxioctano). En ningún caso se observan otros productos de reacción. En el caso de R-limoneno se obtiene únicamente el producto de oxidación del doble enlace interno, no apreciándose estereoselectividad hacia uno de los dos posibles diastereoisómeros *cis*- y *trans*- (Esquema V.5), que se forman en proporción molar 1:1.

Cabe destacar la elevada selectividad y actividad que muestran, en condiciones suaves, todos estos complejos en la epoxidación tanto de olefinas cíclicas como lineales, que les sitúa entre los catalizadores más selectivos y activos de los catalizadores homogéneos de epoxidación del mismo tipo conocidos hasta el momento.¹⁰⁰ El resultado más notable que se desprende de este estudio es que constituyen los únicos ejemplos de derivados

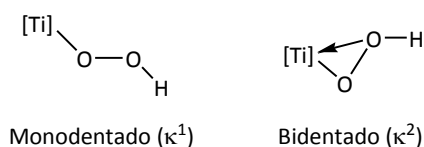
titanasilsesquioxanos activos en epoxidación de olefinas con H_2O_2 acuoso (30%) en medio homogéneo.¹⁰¹

La actividad en H_2O_2 de los complejos **19**, **25**, **27** y **30** se podría explicar en base a la robustez que le proporciona la presencia del ligando ciclopentadienil-silsesquioxano. No obstante, considerando que son varios los ejemplos descritos de sistemas titanasilsesquioxano estables frente a procesos de hidrólisis, incluso en medio ácido, que no son activos con H_2O_2 , es razonable pensar que la actividad de estos compuestos no se deba atribuir únicamente a esta propiedad. Por otro lado, los únicos metalasilsesquioxano activos con H_2O_2 hasta el momento son sistemas que se encuentran insertados en las cavidades de materiales polisiloxano de naturaleza hidrofóbica. Para éstos se ha propuesto que es necesario combinar sitios activos de titanio, con geometría tripodal, con un entorno hidrofóbico.^{59,102} A esta doble condición se podría atribuir la actividad de nuestros complejos ya que en ellos, el átomo de titanio se le puede suponer una disposición *pseudo*-tripodal, ya que el ligando ciclopentadienil-silsesquioxano es un ligando tridentado al tiempo que la presencia del fragmento ciclopentadienilo conectado al fragmento silsesquioxano le proporcionaría el entorno hidrofóbico necesario.

Algo más complicado resulta justificar la excelente actividad que muestran los complejos **21** y **29** con H_2O_2 , teniendo en cuenta que presentan una estructura análoga a la de otros derivados que se han mostrado completamente inactivos en las mismas condiciones. De hecho, la única diferencia estructural significativa entre **21** y **29** y los compuestos ya descritos en la bibliografía,⁴⁹ es la presencia en los primeros, del enlace Si-Cl del anillo ciclopentadienilo por lo que parece razonable atribuir el excepcional comportamiento de estos complejos a la presencia de dicho enlace.

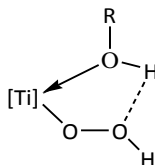
Antecedentes bibliográficos^{103,104} muestran que la adición de H_2O_2 a precatalizadores tipo titanosilicato dan lugar a una especie activa del tipo titaniohidroperoxo. La estructura exacta de este intermedio actualmente no se conoce. La molécula de hidroperoxo se puede coordinar al átomo de titanio de dos formas, monodentada κ^1 o bidentada κ^2 como se observa en la figura V.12. Estudios computacionales muestran que en ausencia de un disolvente coordinante el peróxido se coordinaría de forma bidentada.

Figura V.12: Posibles modos de coordinación de H_2O_2 a un centro de titanio.



El efecto del disolvente es muy marcado en catalizadores tipo titanosilicato. En el caso de precatalizadores hidrofóbicos de titanio muestran una actividad mayor en disolventes próticos, como metanol o etanol, que en disolventes apróticos, como acetonitrilo o acetona.¹⁰⁵⁻¹¹⁰ Para poder justificar este hecho, el autor Clerici y colaboradores propusieron la existencia de un anillo de cinco miembros que estabilizara el catalizador, como se muestra en la figura V.13.¹⁰⁶

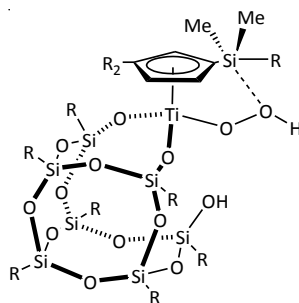
Figura V.13. Representación del anillo de cinco miembros que estabilizaría la especie activa en un proceso catalítico.



El enlace de hidrógeno que se establece para formar el ciclo de cinco miembros aumenta la actividad catalítica en epoxidación por estabilización del centro activo del catalizador. Existen diversos estudios teóricos que avalan estos datos.^{107,111}

Observando los complejos usados en esta memoria, y atendiendo al intermedio de cinco miembros que se propone para catalizadores tipo titanasilicato se podría proponer que estos complejos muestran una estructura parecida con un anillo de cinco miembros donde el oxígeno del peróxido está interaccionando con el átomo de silicio del anillo ciclopentadienilo como se observa en la figura V.14. Esto podría estabilizar la especie activa y así justificar su actividad en catálisis con este oxidante.

Figura V.14. Representación de la posible especie activa para los complejos de la memoria.



Con el objeto de conocer la especie activa se realizaron varios experimentos de espectrometría de masas. El modo de proceder consistió en añadir una pequeña cantidad de TBHP a una disolución de los complejos **19** y **29** para posteriormente analizar el espectro de masas y observar si aparece el pico correspondiente al ión molecular del complejo que aparece representado en la figura V.14. En el espectro de masas, efectivamente se puede observar, para ambos complejos, el pico del ión molecular de la especie activa antes mencionada como un pico mayoritario, además de observarse especies

intermedias. No se han podido realizar los experimentos de masas usando como oxidante H_2O_2 , aunque se podría esperar que se generara la misma especie activa. Para estar seguros de esta suposición es necesario hacer estudios más profundos sobre la generación de dicha especie.

Por otra parte, el hecho de que en disolventes próticos los complejos sean menos activos en el proceso catalítico, es posible que sea por la existencia de un proceso competitivo en la coordinación del disolvente y del H_2O_2 lo que haría ralentizar el proceso catalítico.

Los perfiles cinéticos para estos complejos son similares y muestran que la conversión de la olefina inicialmente es muy rápida, sin apreciarse periodo de inducción, y posteriormente se observa una disminución considerable de la velocidad de reacción considerable según transcurre el proceso. Este comportamiento se atribuye a la autoralentización que experimenta el proceso según progresa, debido a la disminución de la cantidad de oxidante frente al aumento de la cantidad de subproducto generado (*terc*-butanol o agua), el cual compite con el oxidante a la hora de reaccionar con el centro metálico retardando el proceso. Dicho fenómeno se ha observado previamente para una gran variedad de catalizadores de titanio y vanadio, tanto de naturaleza homogénea como heterogénea.^{48,112}

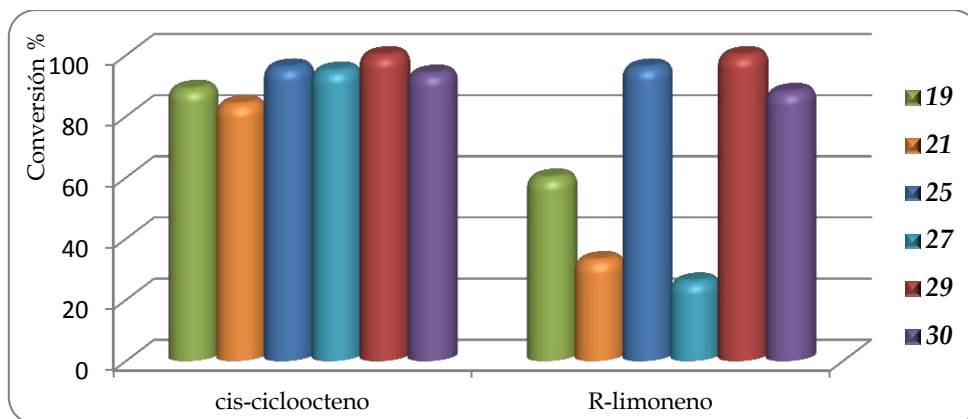
En base a los resultados obtenidos en este estudio surgen una serie de consideraciones que cabe hacer, respecto a los factores que influyen en la actividad catalítica de estos complejos. No obstante, hay que señalar que al comparar los resultados obtenidos, en ocasiones, resulta complejo establecer unas pautas de comportamiento claras respecto a la influencia de la estructura en el comportamiento catalítico. Probablemente sea debido a que son muchos los factores, de naturaleza electrónica, estérica y de estabilidad, que

convergen en el proceso y es difícil establecer la prevalencia de unos sobre otros en cada ocasión.

- Influencia del sustrato y del agente oxidante:

Estos complejos se muestran más activos en la epoxidación de olefinas cíclicas (*cis*-cicloocteno y R-limoneno) que en la de olefinas lineales (1-octeno), sensiblemente más difíciles de epoxidar. En cuanto a la actividad en la epoxidación de las olefinas cíclicas, en la mayoría de los casos se observa (Figura V.15) que los catalizadores son más activos en la epoxidación de *cis*-cicloocteno, aunque en ocasiones la diferencia de actividad es irrelevante. No es posible comparar estos datos con los obtenidos para 1-octeno porque esta reacción se realizó a mayor temperatura, ya que a la misma temperatura que con las olefinas cíclicas no se mostraba actividad.

Figura V.15. Conversiones obtenidas en el proceso de epoxidación de *cis*-cicloocteno, usando como oxidante TBHP y después de 3 horas de reacción.



Condiciones de reacción: 1 mmol de *cis*-cicloocteno, 2 mmol de TBHP, 2 mL de CH_2Cl_2 , 0.5 mol % de catalizador. Se muestran los valores para 3 horas de reacción debido a que es a este tiempo cuando, en presencia de la mayoría de catalizadores, en la reacción catalítica se alcanzan conversiones cercanas al máximo.

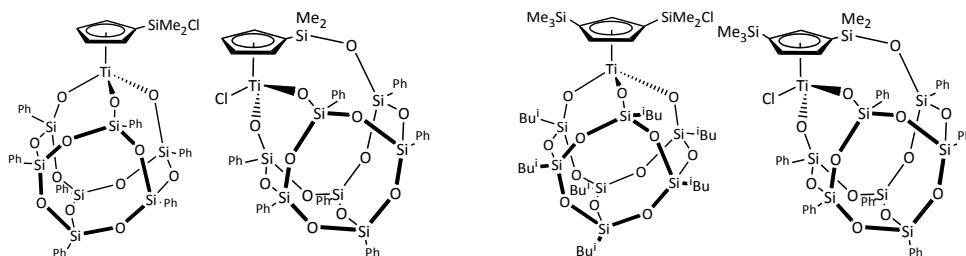
En cuanto a la naturaleza del oxidante, al analizar los datos recogidos en las tablas V.2, V.3, y V.4, la primera conclusión que se extrae es que, cuando se emplea como oxidante TBHP, prácticamente en todos los casos los sistemas catalíticos se muestran más activos, alcanzándose conversiones cuantitativas en mucho menor tiempo que cuando se utiliza H₂O₂. No obstante, hay que destacar que con H₂O₂ también se alcanzan conversiones muy elevadas en tiempos de reacción relativamente cortos, inferiores en todos los casos a 24h.

- Influencia de la estructura del catalizador.

Al observar los complejos empleados en el estudio de este proceso catalítico, se puede establecer de inmediato dos grandes grupos atendiendo a su disposición estructural. Uno constituido por los complejos **21** y **29**, en el que los grupos ciclopentadienilo y silsesquioxano son independientes, y el compuesto silsesquioxano se encuentra unido al átomo de titanio a través de tres enlaces Ti-O-Si. El segundo grupo está integrado por los compuestos **21**, **25**, **27** y **30**, que presentan el ligando ciclopentadienil-silsesquioxano, consecuencia de la fusión de ambos grupos.

Para analizar la influencia de la disposición estructural de estos dos tipos de sistemas, se compara el comportamiento de los pares de compuestos **29/30** y **21/27**, cuyas estructuras se representan en la figura V.16.

Figura V.16. Representación de los precatalizadores que se van a comparar en este apartado.

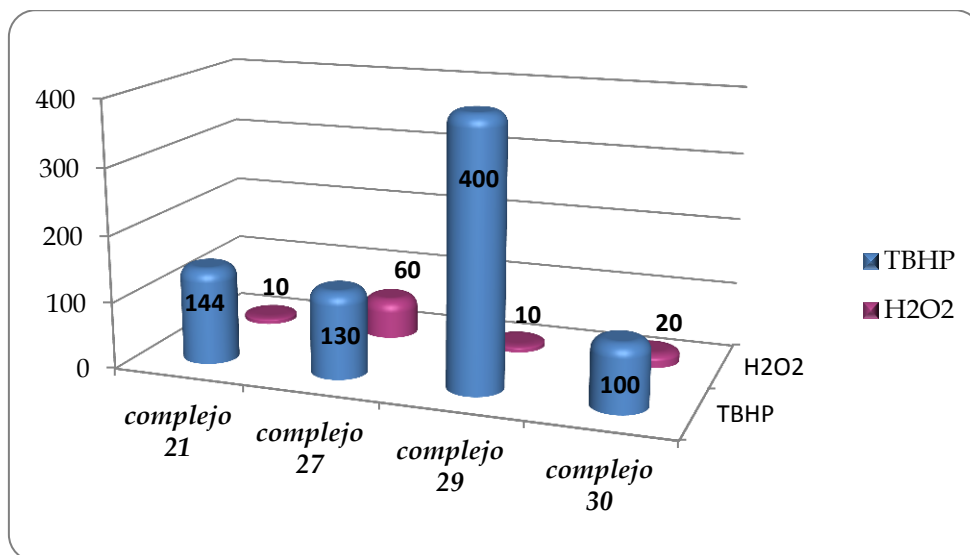


Complejos 29 y 30.

Complejos 21 y 27.

En la figura V.17 se representan los valores de TOF que se alcanzan con estos compuestos en el proceso de epoxidación de *cis*-cicloocteno, tanto con TBHP como con H₂O₂.

Figura V.17. Valores de TOF para los complejos 29/30 y 21/27.



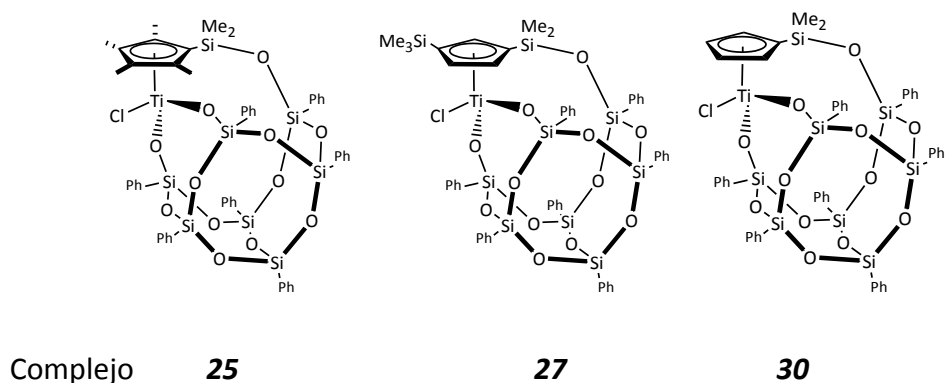
Condiciones de reacción: 1 mmol de *cis*-cicloocteno, 2 mmol de TBHP o H₂O₂, 2 mL de disolvente (CH₂Cl₂ con TBHP y MeCN con H₂O₂), 0.5% mol de catalizador. TOF calculado como: {[Epoxido]/[Ti] x t(h)} a 30 min de reacción.

Según los datos obtenidos podemos concluir que los catalizadores más activos son aquellos en los que el átomo de titanio presenta una disposición tripodal, es decir que se encuentra unido a los tres grupos silóxido del silsesquioxano, lo que está de acuerdo con la bibliografía. Cabe destacar que el más activo es el complejo **29**, utilizando como oxidante TBHP, y usando como oxidante H_2O_2 el más activo resulta ser el complejo **27**. Esto puede ser debido a que está más impedido estéricamente y por lo tanto a la vez que es más difícil el acceso del sustrato también es más difícil el acceso de moléculas de agua que puedan desactivar el catalizador.

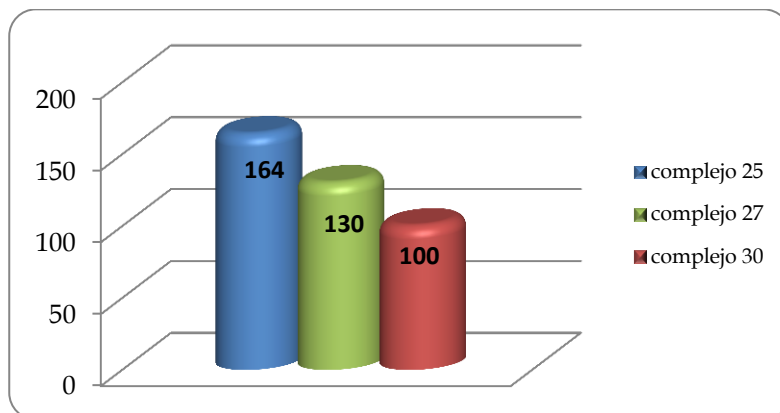
- Influencia de la naturaleza del anillo ciclopentadienilo.

Para establecer dicha influencia, se ha estudiado el comportamiento catalítico de tres compuestos con igual estructura, que únicamente se diferencian en la naturaleza de los sustituyentes del anillo ciclopentadienilo, se trata de los complejos **25**, **27** y **30**, cuya estructura se representa en la figura V.18.

Figura V.18. Representación de los complejos **25**, **27** y **30**.



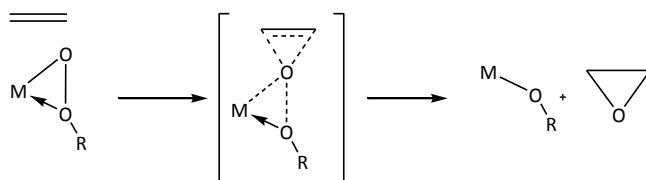
En la figura V.19 se representan los valores de TOF que se alcanzan en el proceso de epoxidación de *cis*-cicloocteno en presencia de estos complejos.

Figura V.19. Valores de TOF para los complejos **25**, **27** y **30**.

Condiciones de reacción: 1 mmol de *cis*-cicloocteno, 2 mmol de TBHP, 2 mL de CH₂Cl₂, 0.5 mol % de catalizador. TOF calculado como: $\{[Epoxico]/[Ti] \times t(h)\}$ a 30 min de reacción.

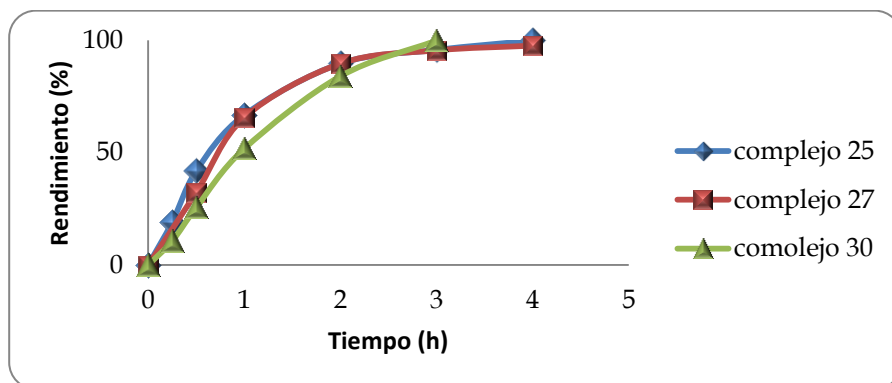
Al comparar estos valores se aprecia que la actividad catalítica aumenta según el siguiente orden **30 < 27 < 25**, el cual coincide con el sentido en el que aumenta la capacidad electrodonadora del fragmento ciclopentadienilo, C₅H₄SiMe₂ < C₅H₃(SiMe₃)SiMe₂ < C₅Me₄SiMe₂ y por lo tanto, disminuye la acidez del centro metálico en el orden **30 > 27 > 25**. Se trata de un comportamiento algo inesperado considerando que, habitualmente un aumento de la acidez del compuesto conlleva un incremento de la actividad catalítica. Hay que tener en cuenta que, un paso clave en el mecanismo de los procesos de epoxidación es la transferencia del átomo de oxígeno desde el intermedio peróxido [M(κ^2 -OOR)] a la olefina, vía ataque nucleofílico de la olefina sobre este (Esquema V.6) y por lo tanto, cuanto mayor es la acidez del centro metálico más acentuado es el carácter nucleofílico del grupo peróxido y mayor es su capacidad para transferir el átomo de oxígeno.

Esquema V.6. Mecanismo propuesto para la transferencia de oxígeno a la olefina en el proceso catalítico.



Al comparar las cinéticas del proceso de epoxidación para estos tres compuestos usando como oxidante TBHP, (Gráfica V.3) se aprecia que la pendiente de la curva, al inicio del proceso, es más pronunciada para los complejos **25** y **27** que para el complejo **30**. Sin embargo es este último complejo, **30**, el que tarda menos tiempo en alcanzar la conversión completa.

Gráfica V.3. Perfiles cinéticos del rendimiento de *cis*-cicloocteno usando como catalizador a los complejos **25**, **27** y **30** y como oxidante TBHP.

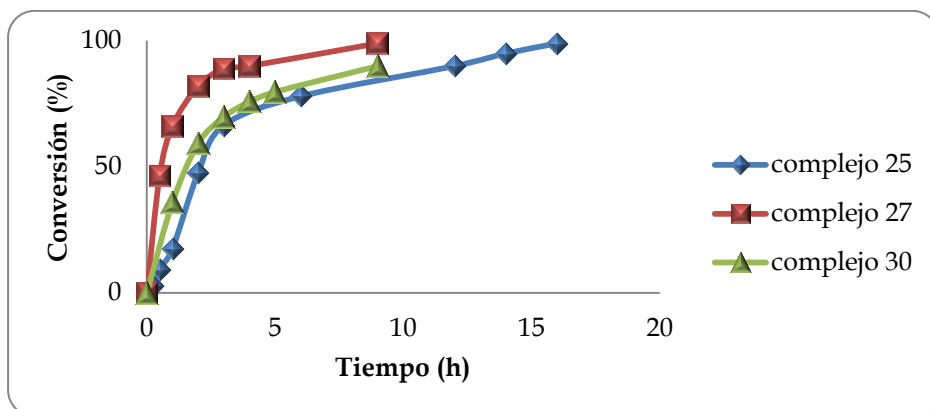


Condiciones de reacción: 1 mmol de *cis*-cicloocteno, 2 mmol de TBHP, 2 mL de CH_2Cl_2 , 0.5 mol % de catalizador.

Al comparar la actividad utilizando H_2O_2 como oxidante en el proceso catalítico, se aprecia que la actividad catalítica aumenta según el siguiente orden, **27** < **30** < **25**. El complejo **25** sigue siendo el más activo, que es en el

que el centro metálico presenta menor acidez. En cambio, la actividad de los complejos **27** y **30** se muestra algo diferente si la comparamos con la mostrada cuando se usa TBHP como oxidante, aunque esta diferencia no es muy acusada puesto que se obtienen valores de TOF que se diferencian únicamente en 10 unidades. Analizando los perfiles cinéticos que se muestran en la gráfica V.4, se observa que la pendiente inicial disminuye a medida que disminuye la actividad de cada complejo en el proceso catalítico.

Gráfica V.4. Perfiles cinéticos del rendimiento de *cis*-cicloocteno usando como catalizador a los complejos **25**, **27** y **30** y como oxidante H_2O_2 .



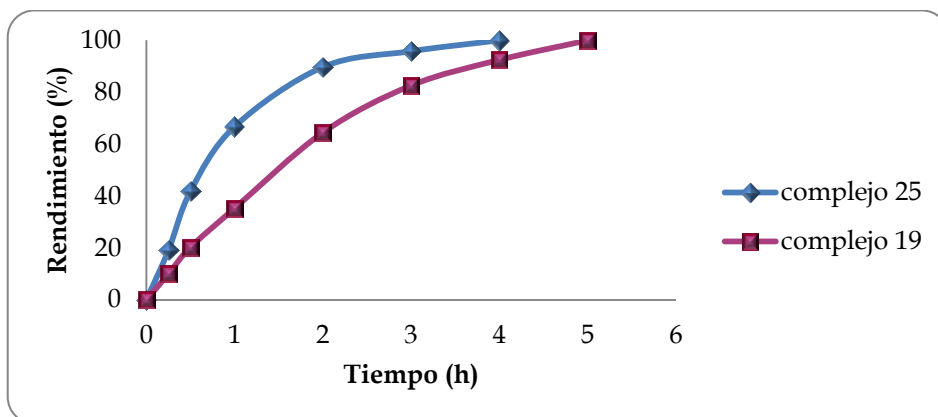
Condiciones de reacción: 1mmol de *cis*-cicloocteno, 2 mmol de H_2O_2 , 2mL de MeCN, 0.5 mol % de catalizador.

- Influencia de los sustituyentes del fragmento silsesquioxano:

Con el objeto de poder evaluar la influencia de los sustituyentes del fragmento silsesquioxano, se procede a comparar el comportamiento catalítico de los complejos **19** y **25** cuya única diferencia estructural radica en la naturaleza de los grupos alquilo (*iso*-butilo y fenilo, respectivamente) unidos

a los átomos de silicio del fragmento silsesquioxano. En la gráfica V.5 se muestran los perfiles cinéticos de la epoxidación de *cis*-cicloocteno usando estos complejos.

Gráfica V.5. Perfil cinético del rendimiento de *cis*-cicloocteno usando como catalizador a los complejos **19** y **25**.



Condiciones de reacción: 1 mmol de *cis*-cicloocteno, 2 mmol de TBHP, 2 mL de CH_2Cl_2 , 0.5 mol % de catalizador.

Según estos datos, el complejo **25** resulta ser más activo que el complejo **19**. En ambos casos se alcanza una conversión cuantitativa pero el primero lo hace en un tiempo sensiblemente más corto. La menor actividad de **19**, en relación con **25**, se puede racionalizar en términos del mayor tamaño de los sustituyentes alquilo del silsesquioxano en **19** (*iso*-butilo) que en **25** (fenilo), lo que restringe en mayor medida la accesibilidad del centro de titanio por parte de los reactantes (oxidante y olefina) y se traduce en una ralentización del proceso. No obstante, también el mayor poder electro-atractor de los grupos fenilo con respecto a los grupos *iso*-butilo podría contribuir a aumentar la actividad del complejo **25**, en el sentido que ello incrementa la acidez del centro metálico.

- Influencia de la temperatura.

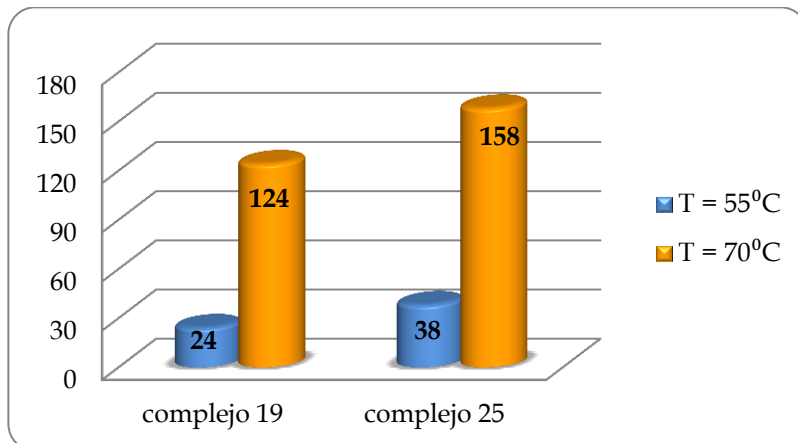
Con el objeto de poder evaluar la influencia de la temperatura, se estudió la epoxidación de *cis*-cicloocteno con H₂O₂ acuoso usando para ello los complejos **19** y **25** a dos temperaturas diferentes 55 y 70 °C. Los datos obtenidos son los que se recogen en la tabla V.5.

Tabla V.5. Resultados de epoxidación de *cis*-cicloocteno en presencia de los complejos **19** y **25** a diferente temperatura.

Entrada	Complejo	Temperatura (°C)	Rendimiento (%)	Tiempo (h)
1	19	55	72	20
2	19	70	88	8
3	25	55	>99	16
4	25	70	>99	8

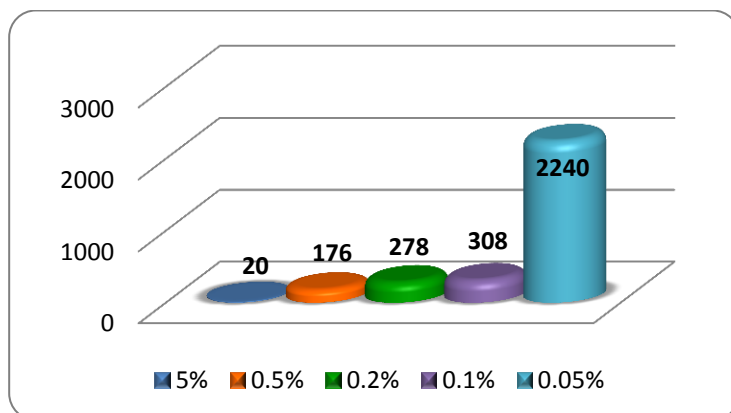
Condiciones de reacción: 1 mmol de *cis*-cicloocteno, 2 mmol de H₂O₂, 2 mL de MeCN, 0.5 mol % de catalizador.

Para ambos complejos un aumento de la temperatura supone un apreciable incremento de la conversión y la velocidad del proceso sin que se vea afectada la selectividad del mismo. En la figura V.20 se muestran los valores de TOF a los 30 minutos de reacción, para los compuestos a ambas temperaturas. Como se puede observar el valor de TOF aumenta considerablemente, de modo que a 70 °C alcanza valores del mismo orden de magnitud que cuando se emplea TBHP como oxidante.

Figura V.20. Valores de TOF a diferentes temperaturas para los complejos 19 y 25.

Condiciones de reacción: 1 mmol de cis-cicloocteno, 2 mmol de H_2O_2 , 2 mL de MeCN, 0.5 mol % de catalizador. TOF calculado como: $\{[Epoxido]/[Ti] \times t(h)\}$ a 30 min de reacción.

A la vista de estos resultados, se consideró oportuno disminuir la cantidad relativa de catalizador con objeto de alcanzar valores de TOF más elevados. En la figura V.21. se muestran los valores de TOF para diferentes concentraciones del complejo 25.

Figura V.21. Valores de TOF para diferentes concentraciones del complejo 25.

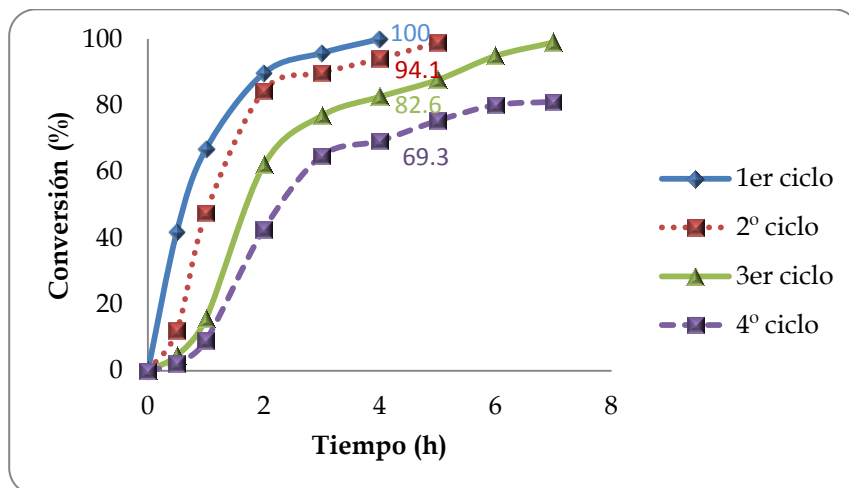
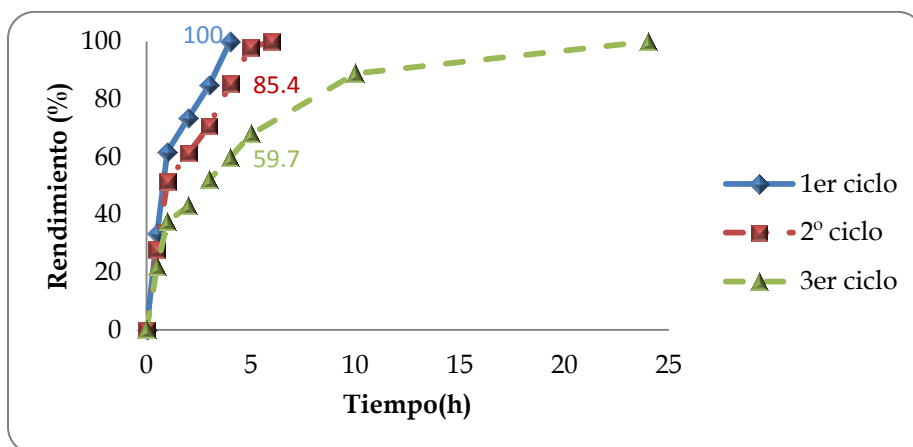
Condiciones de reacción: 1 mmol de cis-cicloocteno, 2 mmol de H_2O_2 , 2 mL de CH_2Cl_2 , 5, 0.5, 0.2, 0.1 y 0.05 mol % de catalizador. TOF calculado como: $\{[Epoxido]/[Ti] \times t(h)\}$ a 30 min de reacción.

El valor de TOF va aumentando según disminuye el porcentaje de catalizador, alcanzándose un valor de 2240 h^{-1} cuando la cantidad de catalizador se reduce al 0.05 mol %.

- Estabilidad de los catalizadores:

Un aspecto importante a determinar es la estabilidad, bajo condiciones catalíticas, de estos complejos en base al número de ciclos catalíticos que son capaces de realizar. Para comprobar si estas especies se mantienen activas, una vez finalizado un ciclo catalítico, se recarga la mezcla de reacción con la misma cantidad de oxidante y sustrato empleada inicialmente. La actividad del catalizador en el segundo ciclo catalítico se analiza del mismo modo que en primero, tomando regularmente alícuotas de la reacción para establecer la conversión y el rendimiento. De este modo, se realizan tantas recargas como sea posible hasta que se estima que el catalizador comienza a mostrar claros síntomas de desactivación, lo que se conviene que sucede cuando la conversión se reduce considerablemente, por debajo del 60%.

Este estudio se realizó en procesos de epoxidación de *cis*-cicloocteno con TBHP a $55 \text{ }^\circ\text{C}$ y H_2O_2 a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ en presencia de los complejos **19**, **25**, **29** y **30**. Los resultados obtenidos se muestran en las gráficas V.6 y V.7 y en las tablas V.6 y V.7 Cuando se usa H_2O_2 como oxidante se aumenta la proporción de catalizador al 5 mol % por cuestiones experimentales, ya que el proceso, transcurre con mayor rapidez.

Gráfica V.6. Ciclos catalíticos del complejo **25** usando como oxidante TBHP.**Gráfica V.7.** Ciclos catalíticos del complejo **25** usando como oxidante H_2O_2 .

Condiciones de reacción: 1 mmol de *cis*-cicloocteno, 2 mmol de TBHP ($T = 55^\circ C$) o H_2O_2 ($T = 70^\circ C$), 2 mL de CH_2Cl_2 o MeCN, 5 mol % de catalizador.

Tabla V.6. Valores de conversión y TON para los complejos **19**, **25**, **29** y **30** usando como oxidante TBHP.

Compuesto	1er ciclo		2º ciclo		3er ciclo		4º ciclo	
	Conv (%)	TON	Conv (%)	TON	Conv (%)	TON	Conv (%)	TON
19^a	92.4	185	91.3	183	73.4	147	54.2	108
25^a	99	200	94.1	188	82.6	165	65.3	131
29^b	99	200	95.5	191	81	162	69.2	138
30^c	99	200	96.3	192	79.4	159	64.1	128

Condiciones de reacción: 1 mmol de *cis*-cicloocteno, 2 mmol de TBHP, 2 mL de CH₂Cl₂, 0.5 mol % de catalizador. ^aConversiones a las 4 horas, ^b conversiones a los 30 minutos, ^c conversiones a las 3 horas. TON calculado como: {[Epoxido]/[Ti]}.

Tabla V.7. Valores de conversión y TON para el complejo **25** usando como oxidante H₂O₂.

Compuesto	1er ciclo			2º ciclo			3er ciclo		
	Conv (%)	T (h)	TON	Conv (%)	T (h)	TON	Conv (%)	T (h)	TON
25	99	4	20	85	4	17.1	59	4	11.8
25	-	-	-	99	6	19.1	99	24	16.2

T = tiempo. Condiciones de reacción: 1 mmol de *cis*-cicloocteno, 2 mmol de H₂O₂, 2 mL de MeCN, 5 mol % de catalizador, T = 70 °C. TON calculado como: {[Epoxido]/[Ti]}.

En los procesos de epoxidación de *cis*-cicloocteno con TBHP a 55 °C todos los complejos ensayados pueden ser usados por lo menos para epoxidar cuatro cargas de olefina. En todos los casos, la conversión y la actividad disminuyen solo ligeramente en el segundo, entre un 2 y un 5% (los valores de TON lo hacen entre 2 y 12 unidades), y el tercer ciclo, entre un 11 y un 17% (los valores de TON lo hacen entre 18 y 36 unidades). Es en el cuarto ciclo catalítico cuando la conversión disminuye considerablemente, por debajo del 70%, y se puede considerar que el catalizador se ha desactivado.

En los procesos de epoxidación de *cis*-cicloocteno usando H_2O_2 acuoso como oxidante, el complejo **25** puede ser usado por lo menos para epoxidar tres cargas de olefina. Las curvas cinéticas para el primero y segundo ciclo son prácticamente idénticas, conduciendo a conversiones cuantitativas a tiempos de reacción similares (4 y 6 horas, respectivamente). Sin embargo, en el tercer ciclo se alcanza una conversión de 100% a un tiempo considerablemente más largo (25 horas).

La disminución de actividad de estos complejos a lo largo de los sucesivos ciclos se puede explicar en base al aumento de la cantidad de *tert*-butanol, cuando se usa TBHP como oxidante, o un aumento de la cantidad de H_2O , cuando se usa H_2O_2 , generada como subproducto del propio proceso de epoxidación, el cual interfiere en el proceso compitiendo con el agente oxidante y ralentizando el proceso de oxidación.

- Cinética del proceso.

El tratamiento seguido a continuación se ha llevado a cabo teniendo en cuenta el tratamiento propuesto en la bibliografía.¹¹³

En el presente estudio se ha tratado de hacer una primera aproximación para analizar y aplicar un tratamiento cinético a la reacción de epoxidación que se ha descrito. Se trata de estudios preliminares que dejan perspectivas abiertas de consideración más rigurosas y amplias. Sin entrar a realizar una exposición de las diferentes ecuaciones cinéticas aplicadas ni en su desarrollo, se destacarán algunos de los aspectos más importantes de las mismas.

Para poder obtener la relación en una ecuación de la concentración $[A]$ frente al tiempo en un estudio cinético, debe integrarse la ecuación cinética.

Se supondrá una ecuación cinética, $r = -(1/a)d[A]/dt = f([A], [B], \dots)$, donde f es una función conocida que se integra para obtener el valor de $[A]$ en función del tiempo: $[A] = g(t)$, en donde g es alguna función. También se supone que se cumplen las siguientes condiciones:

- La reacción transcurre a temperatura constante. Si T es constante, la constante cinética k también lo es.
- El volumen es constante. Si V es constante, la velocidad de la reacción (r) viene dada por la ecuación 1:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{d[B]}{dt} = \dots = \frac{1}{e} \frac{d[E]}{dt} = \frac{1}{f} \frac{d[F]}{dt} = \dots \quad (1)$$

- La reacción es irreversible, entendiéndose por ello que la reacción inversa apenas tiene lugar. Esto será correcto si la constante de equilibrio es muy grande o si se estudia únicamente la velocidad inicial.

Partiendo de estas premisas se establecen las ecuaciones de velocidad para procesos de distinto orden..

- Reacción de primer orden :

Suponiendo que la reacción es de primer orden la ecuación de velocidad viene dada por $r = k[A]$, integrando la ecuación 1 y resolviendo la ecuación diferencial que queda, tenemos la ecuación 2 :

$$\ln \left(\frac{[A]_2}{[A]_1} \right) = -k_A(t_2 - t_1) \quad (2)$$

Esta ecuación es válida para dos tiempos cualesquiera de la reacción. Si el estado 1 es el estado del comienzo de la reacción cuando $[A]=[A]_0$ y $t=0$, la ecuación se transforma en la ecuación 3:

$$\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -k_A t \quad (3)$$

Si se representa $\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right)$ frente a t , se obtendrá una recta de pendiente k_A . Que sea una reacción de primer orden implica, por un lado que la velocidad decrece exponencialmente con el tiempo. Esto se deduce aplicando elementos matemáticos a la ecuación de velocidad anterior y teniendo en cuenta que la expresión de la velocidad es $r=k[A]$.

$$\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -k_A t \xrightarrow{r=k[A]} r = k[A]_0 e^{-k_A t} \quad (4)$$

También se cumple que el *tiempo de vida medio* de la reacción (se define como el tiempo requerido para que la $[A]$ se reduzca a la mitad) cumple la siguiente ecuación:

$$k_A t_{1/2} = 0.693 \quad (5)$$

- Reacción de segundo orden:

Para una ecuación cinética del tipo $r = k[A]^2$, integrando y resolviendo la ecuación diferencial, la ecuación a representar sería la siguiente, la ecuación 6:

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k_A t \quad (6)$$

Haciendo una representación del primer término de la ecuación frente al tiempo debería salir una línea recta con pendiente k_A .

El tiempo de vida medio también sigue otra ecuación:

$$t_{1/2} = 1/[A]_0 k_A \quad (7)$$

En este caso para una ecuación de segundo orden el tiempo de vida medio depende de la concentración inicial de sustrato, lo que no ocurría en reacciones de primer orden.

- Reacción de tercer orden:

Siguiendo la ecuación cinética de tercer orden $r = k[A]^3$ al integrar tendremos la siguiente ecuación, la ecuación 8:

$$\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2} = 2k_A t \quad (8)$$

El tiempo de vida medio se calcula mediante la siguiente expresión:

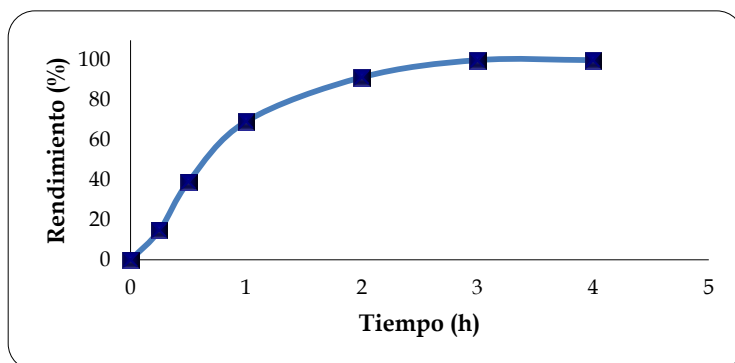
$$t_{1/2} = \frac{3}{2[A]_0^2 k_A} \quad (9)$$

Siguiendo estas ecuaciones y haciendo las representaciones oportunas podremos deducir el orden de la reacción y el valor de las constantes de velocidad de cada catalizador. Es necesario hacer una representación de primer orden, segundo y tercer orden y el orden verdadero será el que mejor se ajuste.

El orden de la reacción se ha comprobado que depende del oxidante usado. Solo se expondrá la gráfica correspondiente al complejo **25** (Gráfica

V.8), usando como sustrato *cis*-cicloocteno, los demás datos aparecen expuestos en forma de tabla.

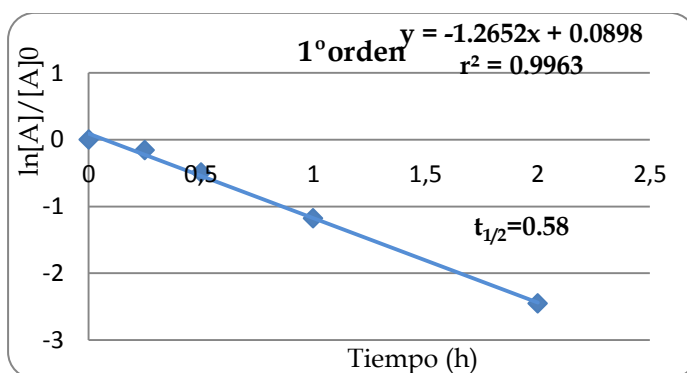
Gráfica V.8. Perfil cinético del rendimiento de *cis*-cicloocteno usando como catalizador al complejo 25.

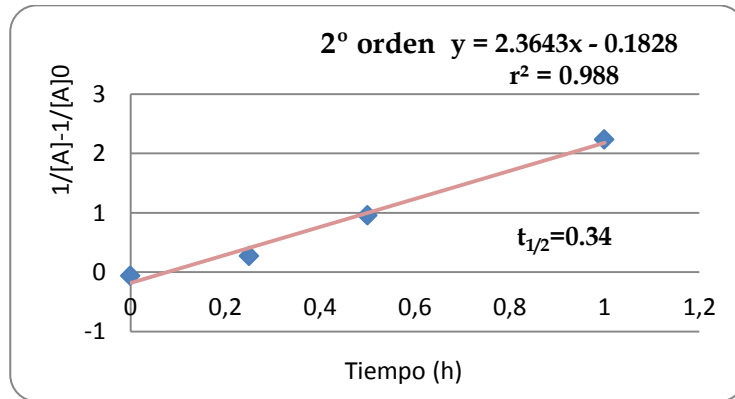
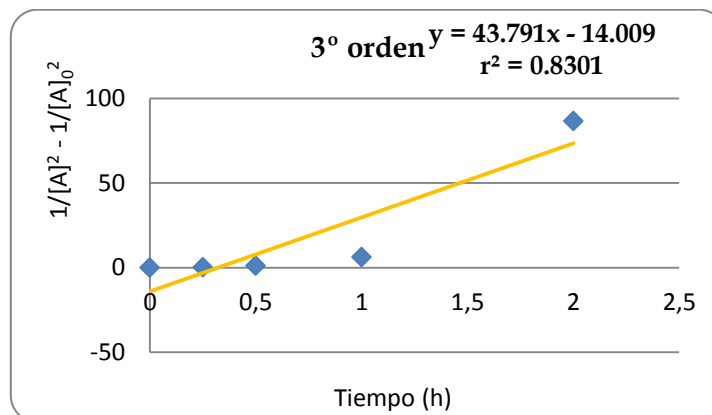


Condiciones de reacción: 1 mmol de *cis*-cicloocteno, 2 mmol de TBHP, 0.5 mol % de catalizador. $T = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Aplicando las ecuaciones cinéticas anteriormente expuestas tendremos las siguientes gráficas (Gráfica V.9, V.10 y V.11).

Gráfica V.9: Ajuste cinético de primer orden.



Gráfica V.10: Ajuste cinético de segundo orden.**Gráfica V.11:** Ajuste cinético de tercer orden.

Como podemos observar la gráfica que mejor se ajusta es la de primer orden, con un coeficiente de regresión de 0.9963, y el tiempo de vida también es el que mejor se ajusta, puesto que la reacción tarda en llegar al 50% de conversión aproximadamente entre 0.5 y 1 hora. En la tabla V.8 se exponen los resultados obtenidos.

Tabla V.8. Valores de constantes de velocidad y tiempos de reacción para los diferentes catalizadores.

Entrada	Complejo	Oxidante	$t_{1/2}$	k_A (h ⁻¹)	Orden
1	19	TBHP	0.96	0.719	1
2	21		0.71	0.971	
3	25		0.58	1.265	
4	27		1.40	0.493	
5	29		0.58	1.194	
6	30		0.72	0.954	
7	19	H ₂ O ₂	1.06	0.765	2
8	21		1.24	0.695	
9	25		1.53	0.477	
10	29		1.13	0.917	
11	27		1.28	0.592	
12	30		1.31	0.654	

Condiciones de reacción: 1 mmol de cis-cicloocteno, 2 mmol de TBHP o H₂O₂, 2 mL de disolvente (CH₂Cl₂ con TBHP y MeCN con H₂O₂), 0.5 mol % de catalizador. Ajustes realizados según las ecuaciones de primer, segundo y tercer orden.

Los datos cinéticos aquí descritos se ajustan a los valores de conversión obtenidos en las medidas por cromatografía de gases. Como se ha comentado anteriormente el orden de la reacción depende del oxidante utilizado, siendo de orden $n = 1$ cuando se usa TBHP y de orden $n = 2$ cuando se usa H₂O₂ como oxidante. Pero estas son pruebas preliminares, sería necesario realizar otras pruebas cinéticas más complejas para poder disponer de un conocimiento más preciso sobre el posible mecanismo de catálisis.

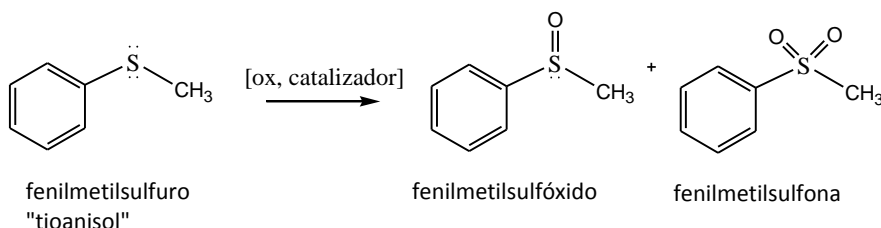
Por otro lado y analizando las constantes de velocidad, los catalizadores que presentan unas constantes de velocidad mayores son los complejos **25** y **29**, tanto con el oxidante TBHP como con H₂O₂, lo que está en concordancia con los datos obtenidos anteriormente. Por otro lado los que presentan una

menor constante de velocidad son los complejos **21** y **27** que eran los que presentaban una acidez intermedia del anillo, y que según los valores de TOF y conversión no quedaba muy claro cuál era más activo de los tres posibles. Estas observaciones ponen de manifiesto la complejidad de factores que influyen en el transcurso de estas reacciones de epoxidación. Para la correcta interpretación de los mismos es necesario considerar tanto factores electrónicos como estéricos.

V.3.2 Sulfoxidación.

Otro proceso catalítico relevante en el que se han estudiado nuestros complejos como sistemas catalíticos, es la oxidación de sulfuros orgánicos o sulfoxidación. En los procesos de sulfoxidación, además de la productividad y actividad, un aspecto importante a analizar es la quimioselectividad del proceso. En esta clase de reacciones se pueden obtener dos tipos de productos sulfóxidos ($RR'SO$) y sulfonas ($RR'SO_2$). En el esquema V.7 se muestran las dos especies que se pueden generar por oxidación de fenilmetilsulfuro (también llamado tioanisol).

Esquema V.7. Reacción de oxidación de fenilmetilsulfuro.



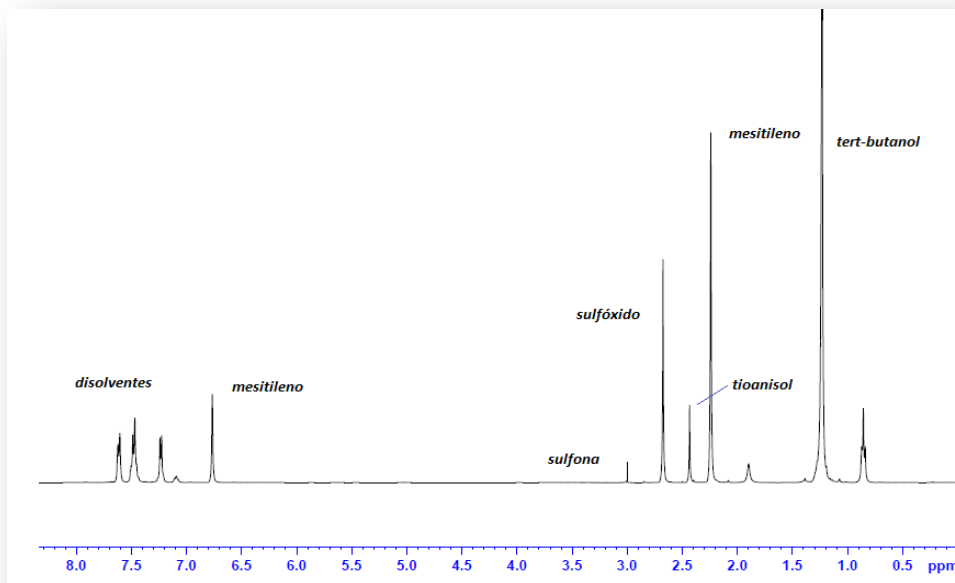
Además, en el caso de la sulfoxidación de sulfuros proquirales, es muy relevante la enantioselectividad del proceso, puesto que sulfóxidos enantioméricamente puros son sustancias muy valiosas en procesos de síntesis de compuestos con actividad biológica, en síntesis de fármacos y de principios activos.^{65,114-117}

En este punto de la discusión es necesario resaltar que, los estudios presentados en esta memoria representan los primeros ejemplos en los que derivados titanasilsesquioxano se han probado como catalizadores en procesos de oxidación de sulfuros orgánicos. No se ha encontrado ningún otro ejemplo en la bibliografía.

En el presente estudio se analizó la oxidación en fase homogénea de fenilmetilsulfuro, o tioanisol, empleando los mismos complejos que se usaron en la epoxidación de olefinas, descritos en el punto anterior y usando como oxidantes TBHP y H₂O₂ acuoso (al 30%).

El seguimiento del proceso se realiza por RMN-¹H, empleado como estándar interno mesitileno. En la figura V.22 se muestra un espectro tipo de los obtenidos en estos procesos de sulfoxidación, en el que se observa cómo las resonancias correspondientes a cada uno de los componentes de la mezcla se distinguen adecuadamente, sin lugar a errores en la identificación.

Figura V.22. Espectro de RMN-¹H obtenido en la oxidación de tioanisol con TBHP en presencia del complejo **29**.



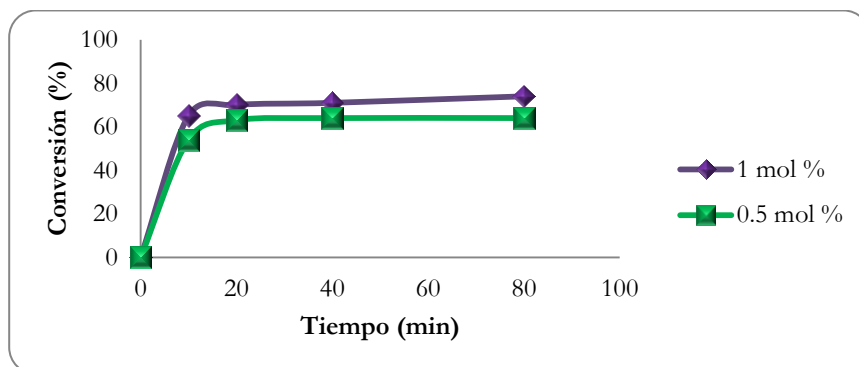
Al igual que en el apartado anterior, con objeto de optimizar las condiciones de reacción, en concreto, la concentración de catalizador y la relación molar [sustrato]:[oxidante], en primer término se llevaron a cabo una serie de experiencias preliminares con el complejo **29**, en CDCl₃ y a temperatura ambiente.

Para encontrar la concentración óptima de catalizador se probaron dos porcentajes molares diferentes 0.5 y 1 mol %, respecto al sustrato. Los resultados se muestran en la gráfica V.12.

Ambas curvas cinéticas son similares, con pendientes muy acusadas al comienzo del proceso para ralentizarse mucho una vez transcurridos los primeros 10 minutos, no alcanzándose para ninguna de las dos proporciones

una conversión cuantitativa (Gráfica V.12). Además, por RMN-¹H se comprueba que en ambos casos el proceso es quimioespecífico, formándose exclusivamente fenilmetilsulfóxido.

Gráfica V.12. Perfil cinético de la oxidación de tioanisol con TBHP, usando diferentes proporciones del complejo **29**.



Condiciones de reacción: 0.17 mmol de tioanisol, 340 μ L de CDCl_3 , 17 μ L de estándar mesitileno, 0.5 y 1 mol % de catalizador.

También se realizaron diversas pruebas catalíticas empleando diferentes relaciones molares [sustrato]:[oxidante], cuyos resultados se recogen en la tabla V.9. A partir de este momento, en las tablas se representará al sulfóxido como SO y a la sulfona como SO_2 .

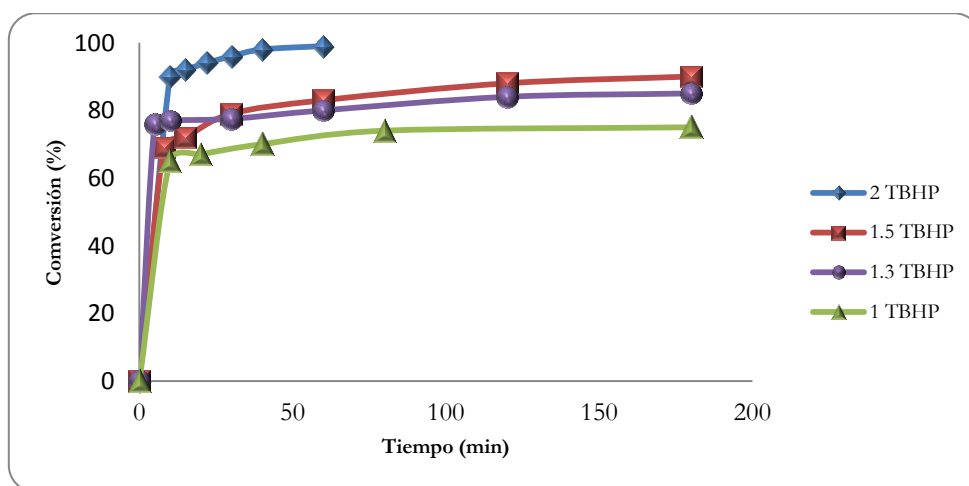
Tabla V.9: Resultados obtenidos según los distintos porcentajes de TBHP.

[TBHP]:1[sustrato]	T (min)	Conv. (%)	TOF (h^{-1}) ^a	Rendimiento SO/SO ₂ (%)
1	180	75	390	75/0
1.3	120	84	462	82/2
1.5	120	90	518	88/2
2	40	99	540	93/6

Condiciones de reacción: 0.17 mmol de tioanisol, 340 μ L de CDCl_3 , 17 μ L de estándar mesitileno, 1 mol % de catalizador. ^aTOF calculado a los 10 minutos de reacción.

Estos resultados reflejan como, al aumentar la proporción de oxidante, el proceso se acelera, alcanzándose conversiones mayores en tiempos significativamente más cortos, sin que por ello disminuya significativamente la quimioselectividad del proceso. De hecho, la formación de sulfóxido es superior al 93% incluso cuando la proporción molar de oxidante es el doble que la del sustrato (Gráfica V.13).

Gráfica V.13: Perfil cinético de la oxidación de tioanisol con TBHP, usando diferentes proporciones de TBHP con respecto al sustrato, en presencia del complejo **29**.



Condiciones de reacción: 0.17 mmol de tioanisol, 340 μL de CDCl_3 , 17 μL de estándar mesitileno, 1 mol % de catalizador.

Evaluando todos estos datos se decide realizar las restantes pruebas de sulfoxidación en las siguientes condiciones de reacción: 1 mol % de catalizador, [sustrato]:[oxidante] 1:1.5, temperatura ambiente y empleando CDCl_3 como disolvente.

En la tabla V.10 se recogen los resultados obtenidos en los distintos procesos de sulfoxidación con TBHP llevados a cabo con los compuestos **8**, **19**, **21**, **25**, **27**, **29** y **30**.

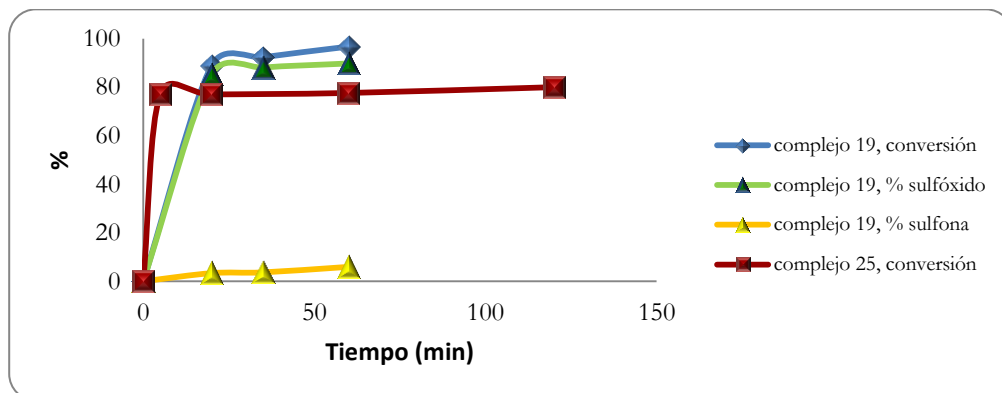
Tabla V.10. Oxidación de tioanisol con TBHP usando los compuestos **8**, **19**, **21**, **25**, **27**, **29** y **30**.

Entrada	Complejo	Oxidante	T (min)	Conversión	Rendimiento	
					SO/SO ₂ (%)	TOF (h ⁻¹) ^a
1	19	TBHP	60	>99	94/5	252
2	21		60	92	87/5	120
3	25		60	80	80/0	462
4	27		60	90	85/5	543
5	29		120	90	88/2	518
6	30		30	81	81/0	473

T = tiempo. Condiciones de reacción: 0.17 mmol de tioanisol, 340 μ L de CDCl₃, 17 μ L de estándar mesitileno, 1 mol % de catalizador. ^aTOF calculado transcurridos 10 minutos de reacción.

La primera conclusión que se desprende de estos resultados es que todos los compuestos ensayados catalizan la oxidación de tioanisol con TBHP en condiciones suaves (temperatura ambiente), alcanzando elevadas conversiones en cortos periodos de tiempo (30-60 minutos, mayoritariamente). Todos los complejos conducen a valores de selectividad sulfóxido/sulfona muy buenas en ningún caso inferior al 95% para la formación del sulfóxido y, en concreto, para los complejos **25** y **30** el proceso es quimioespecífico, únicamente se forma el sulfóxido. En la gráfica V.14 se representan los perfiles cinéticos de los procesos en presencia del complejo **19** y **25**, donde se puede observar la quimioselectividad del mismo.

Gráfica V.14: Perfiles cinéticos del proceso de oxidación de metilfenilsulfuro en presencia de los complejos **19** y **25**.



Nota: en la gráfica no aparece % de sulfona para el complejo **25** debido a que la reacción catalítica en presencia de éste, conduce únicamente a sulfóxido.

Tras realizar las pruebas de sulfoxidación con TBHP, se ensayaron análogas experiencias empleando como oxidante H_2O_2 acuoso. Las condiciones elegidas inicialmente fueron las mismas empleadas con TBHP salvo que como disolvente se utilizó CD_3CN .

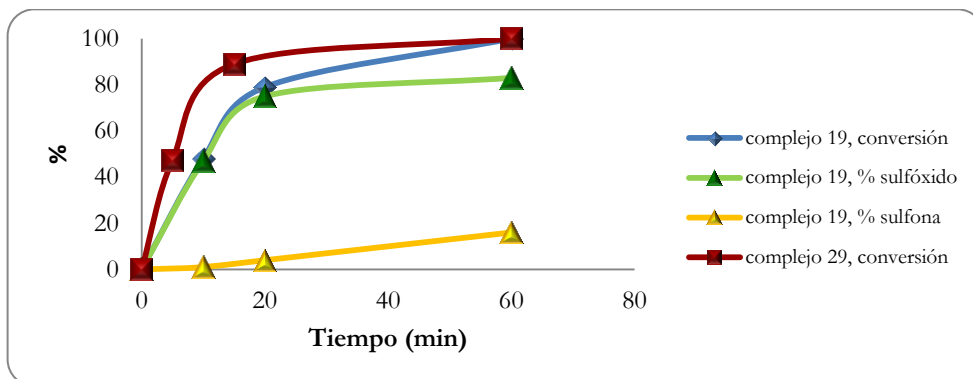
En la tabla V.11 se recogen los resultados de la oxidación de tioanisol con H_2O_2 acuoso, al 30%, y en la gráfica V.15 los perfiles cinéticos de algunos de estos procesos.

Tabla V.11: Oxidación de tioanisol con H_2O_2 usando los compuestos **8**, **19**, **21**, **25**, **27**, **29** y **30**.

Entrada	Complejo	Oxidante	T (min)	Conversión	Rendimiento	
					SO/SO ₂ (%)	TOF(h ⁻¹) ^a
1	19	H ₂ O ₂	60	>99	83/16	288
2	21		180	>99	86/14	150
3	25		35	>99	83/17	465
4	27		10	97	97/0	600
5	29		60	>99	100/0	420
6	30		10	>99	88/12	600

T = tiempo. Condiciones de reacción: 0.17 mmol de tioanisol, 340 μL de CD_3CN , 17 μL de estándar mesitileno, 1 mol % de catalizador. TOF calculado transcurridos 10 minutos de reacción

Gráfica V.15: Perfiles cinéticos del proceso de oxidación con H_2O_2 de metilfenilsulfuro en presencia de los complejos **19** y **29**.



Nota: en la gráfica no aparece % de sulfona para el complejo **29** debido a que la reacción catalítica en presencia de éste, conduce únicamente a sulfóxido.

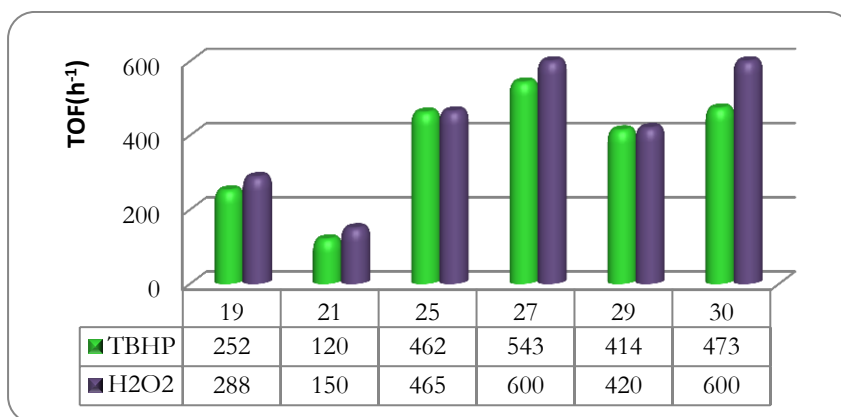
Con H_2O_2 estos complejos muestran mayor productividad y actividad pero, a su vez, disminuye la selectividad del proceso, exceptuando el caso de los complejos **27** y **29** para los que la selectividad es del 100%. En estos procesos se alcanza una conversión total en tiempos de reacción cortos (10-60 minutos) con lo que se consiguen valores de TOF considerablemente altos. Sin embargo, la quimioselectividad disminuye respecto a la alcanzada cuando el oxidante empleado es TBHP.

En este sentido, cabe destacar que la quimioselectividad en la formación del sulfóxido es sensiblemente mayor en los procesos en los que participan complejos con el ligando ciclopentadienil-silsesquioxano, **19**, **25**, **27** y **30**, frente a aquellos en los que ambos ligandos son independientes, **21** y **29**. No obstante, sorprende la quimioespecificidad del proceso de oxidación empleando el complejo **29**, el cual conduce a una conversión completa en 60 minutos, alcanzando un valor de TOF de 420 h^{-1} . El más selectivo y activo de todos estos complejos es **27**, el cual en tan solo 10 minutos alcanza una

conversión cuantitativa y una selectividad del 100%, lo que se traduce en un elevado valor de TOF = 600 h⁻¹.

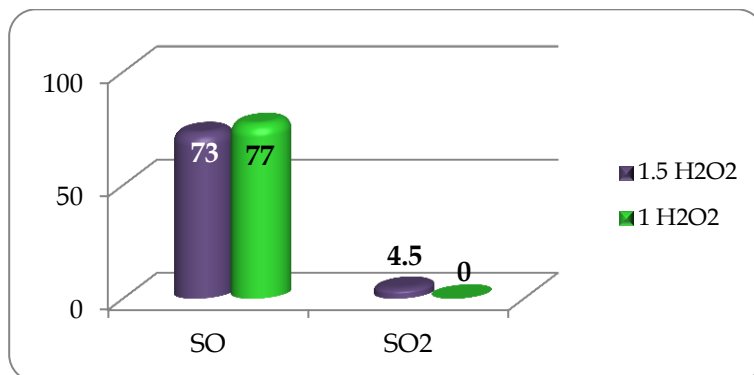
En la figura V.23 se comparan los valores de TOF obtenidos en los procesos de oxidación con TBHP y H₂O₂, en presencia de los diferentes catalizadores.

Figura V.23. Valores de TOF obtenidos a los 10 minutos en el proceso de oxidación de metilfenilsulfuro utilizando como oxidante TBHP y H₂O₂.



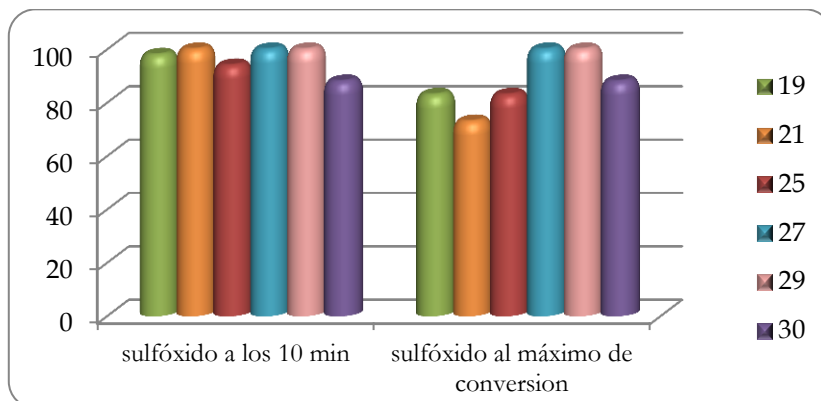
Tratando de aumentar la selectividad del proceso de sulfoxidación con H₂O₂, se disminuyó la cantidad de H₂O₂ hasta una relación molar [tioanisol]:[H₂O₂] = 1:1. Las pruebas se realizaron con el complejo **25** y los resultados obtenidos se representan en la figura V.24.

Figura V.24. % de SO y SO₂ obtenidos en presencia del complejo **25** a los 10 minutos de reacción, variando la cantidad relativa de H₂O₂.



Al reducir la cantidad de oxidante se produce un aumento de la quimioselectividad del proceso, aumenta la relación sulfóxido/sulfona, al tiempo que se reduce la conversión, que desciende hasta un 84% tras cinco horas de reacción.

Por otro lado, cuando se observa la evolución de los procesos en los que la relación molar es [tioanisol]:[H₂O₂] = 1:1.5, se aprecia como en el transcurso de los mismos se va produciendo un aumento de la proporción de sulfona respecto a la de sulfóxido. La figura V.25 muestra una gráfica de barras donde aparece el porcentaje de sulfóxido sobre la conversión a los diez minutos de reacción y cuando alcanza el máximo de conversión.

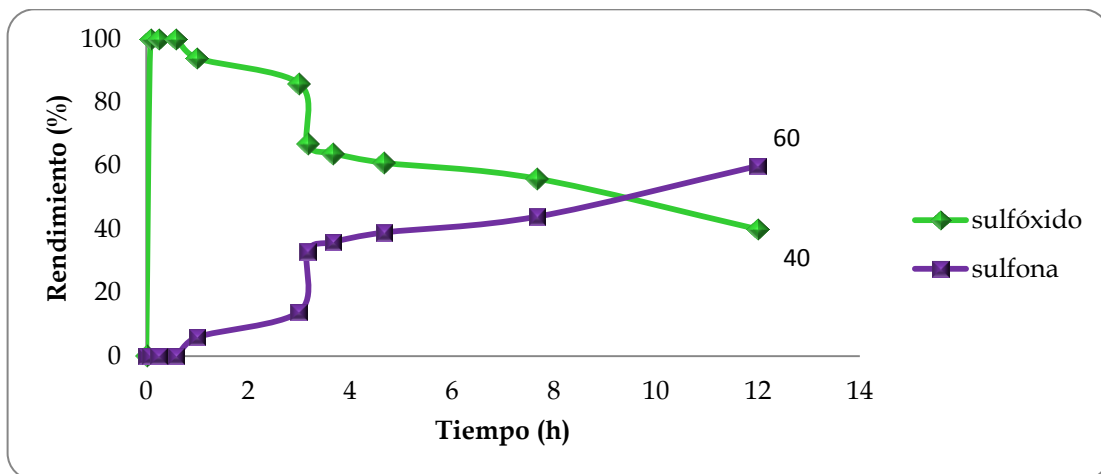
Figura V.25. % de SO en diferentes momentos del proceso (Valores normalizados al 100%).

A los 10 minutos de reacción la selectividad del proceso hacia el sulfóxido es próxima al 100%, prácticamente para todos los catalizadores. Sin embargo, según va aumentando el tiempo de reacción se va produciendo una caída de la selectividad, disminuye la relación sulfóxido/sulfona, debido que el sulfóxido formado se va oxidando a sulfona.

Tratando de comprobar la capacidad de estos compuestos para llevar a cabo la oxidación de total de tioanisol, dando la correspondiente sulfona, se realizaron distintas pruebas empleando el doble de cantidad de peróxido de hidrógeno, en presencia del complejo **25**, al ser este compuesto el que mayor proporción de sulfona había producido en las experiencias anteriores (Tabla V.10, entrada 4). Estos ensayos se realizaron del modo que, inicialmente se adiciona 1.5 equivalentes de H_2O_2 y cuando se alcanza la conversión total del sustrato se le añade un segundo equivalente de oxidante, en total 2.5 equivalentes.

En la gráfica V.6 se recoge el perfil cinético de la oxidación de tioanisol con 2.5 equivalentes de peróxido de hidrógeno acuoso, al 30%, en presencia del complejo **21**.

Gráfica V.16: Perfil cinético de la oxidación de tioanisol con 2.5 equivalentes de H_2O_2 en presencia del complejo 25.



Aunque el proceso tan solo se monitorizó durante 12 horas, estos resultados parecen poner en evidencia la capacidad de estos complejos para catalizar la oxidación completa de tioanisol para dar lugar a la fenilmetilsulfona.

A lo largo de esta parte de la memoria se ha podido observar, como los complejos ensayados en el proceso de sulfoxidación son muy activos, obteniéndose unas conversiones elevadas en tiempos cortos. Además, usando H_2O_2 como oxidante, resultan ser bastante quimioselectivos en la formación del sulfóxido. Se ha podido comprobar, como también se puede obtener la sulfona en el proceso catalítico, si se añade al medio de reacción más cantidad de oxidante.

♣ V.4 Bibliografía.

1. L. A. Oro, E. Sola., *Fundamentos y aplicaciones de Catálisis Heterogénea*. **2000**.
2. I. N. Levine, *Fisicoquímica*. **2004**; Vol. 2.
3. J.R.Valbert, J. G. Zajacek, D. I. Orenbuch, *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*. **1993**; Vol. 45.
4. G. I. Golodets, *Heterogeneous Catalytic Reactions Involving Molecular Oxygen*. **1983**.
5. O. Olabisi, M. Atiqullah, W. Kaminsky, *J. Macromol. Sci* **1997**, 519.
6. G. G. Hlatky, *Chem. Rev.* **2000**, 1347.
7. G. Fink, B. Steinmetz, J. Zechlin, C. Przybyla, B. Tesche, *Chem. Rev.* **2000**, 1377.
8. J.-M. B. Elsje Alessandra Quadrelli, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 707.

9. F. J. Feher, D. A. Newman, J. F. Walzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1741.
10. R. W. J. M. Hanssen, R. A. van Santen, H. C. L. Abbenhuis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 675.
11. T. W. Dijkstra, R. Duchateau, R. A. van Santen, A. Meetsma, G. P. A. Yap, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9856.
12. F. J. Feher, T. A. Budzichowski, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3239.
13. F. J. Feher, T. L. Tajima, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2145-2146.
14. F. J. Feher, T. A. Budzichowski, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *379*, 33.
15. C. G. Swain, S. H. Unger, N. R. Rosenquist, M. S. Swain, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 492.
16. M. Crocker, R. H. M. Herold, M. Crocker, A. Guy Orpen, *Chem. Commun.* **1997**, 2411.
17. T. Maschmeyer, M. C. Klunduk, C. M. Martin, D. S. Shephard, B. F. G. Johnson, T. Maschmeyer, J. Meurig Thomas, *Chem. Commun.* **1997**, 1847.
18. J. M. Fraile, J. I. García, J. A. Mayoral, E. Vispe, *J. Catal.* **2005**, *233*, 90.
19. C. Krempner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 1689.
20. R. Duchateau, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3525.
21. T. Giovenzana, M. Guidotti, E. Lucenti, A. O. Biroli, L. Sordelli, A. Sironi, R. Ugo, *Organometallics* **2010**, *29*, 6687.
22. H. C. L. Abbenhuis, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 25.
23. J.-C. Liu, *Chem. Commun.* **1996**, *10*, 1109.
24. F. J. Feher, R. L. Blanski, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.* **1990**, 1614.
25. F. J. Feher, K. Rahimian, T. A. Budzichowski, J. W. Ziller, *Organometallics* **1995**, *14*, 3920.
26. E. Groppo, C. Lamberti, S. Bordiga, G. Spoto, A. Zecchina, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 115.
27. F. J. Feher, J. F. Walzer, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1689.

28. F. J. Feher, J. F. Walzer, R. L. Blanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3618.
29. F. J. Feher, R. L. Blanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5886.
30. F. J. Feher, R. L. Blanski, *Organometallics* **1993**, *12*, 958.
31. H. C. L. Abbenhuis, M. L. W. Vorstenbosch, R. A. van Santen, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6431.
32. R. A. Metcalfe, D. I. Kreller, J. Tian, H. Kim, N. J. Taylor, J. F. Corrigan, S. Collins, *Organometallics* **2002**, *21*, 1719.
33. V. Varga, J. Pinkas, I. Cilsaroval, M. Horal cioek, K. Mach, *Organometallics* **2009**, *28*, 6944.
34. J. R. Severn, J. C. Chadwick, R. Duchateau, N. Friederichs, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4073.
35. F. J. Feher, T. L. Tajima, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2145.
36. F. Blanc, C. Copéret, J. Thivolle-Cazat, J.-M. Basset, A. Lesage, L. Emsley, A. Sinha, R. R. Schrock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1216.
37. B. Rhers, A. Salameh, A. Baudouin, E. A. Quadrelli, M. Taoufik, C. Coperet, F. Lefebvre, J.-M. Basset, X. Solans-Monfort, O. Eisenstein, W. W. Lukens, L. P. H. Lopez, A. Sinha, R. R. Schrock, *Organometallics* **2006**, *25*, 3554.
38. A. K. Yudin, *Aziridines and Epoxides in Organic Synthesis*. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2006**.
39. K. Weissermel, H. J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*. **2003**; Vol. 145.
40. R. A. Sheldon, H. V. Bekkum, *Fine Chemicals Through Heterogeneous Catalysis*. **2001**.
41. E. P. Yúfera, *Química Orgánica Básica y Aplicada. De la molécula a la industria*. **1996**.
42. O. A. Kholdeeva, N. N. Trukhan, *Russ. Chem. Rev.* **2006**, *75*, 411.
43. J. M. Thomas, R. Raja, D. W. Lewis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6456.
44. M. G. Clerici, S. D. H. Jackson, S. J. Justin, *Metal Oxide Catalysis*. **2009**; Vol. 2,705.

45. T. Tatsumi, N. Mizuno, *Modern Heterogeneous Oxidation Catalysis*. **2009**; Vol. 125.
46. K. Wada, M. Nakashita, T. Mitsudo, *Chem. Commun.* **1998**, 133.
47. K. Wada, M. Nakashita, A. Yamamoto, H. Wada, T.-a. Mitsudo, *Chem. Lett.* **1997**, 26, 1209.
48. M. Crocker, R. H. M. Herold, A. G. Orpen, M. T. A. Overgaag, *Dalton Trans.* **1999**, 3791.
49. H. C. L. Abbenhuis, S. Krijnen, R. A. v. Santen, *Chem. Commun.* **1997**, 331.
50. F. J. Feher, T. A. Budzichowski, K. Rahimian, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3859.
51. F. T. Edelmann, S. Giemann, A. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 620, 80.
52. M. Crocker, R. H. M. Herold Pat. Appl. 1996.
53. A. Voigt, R. Murugavel, M. L. Montero, H. Wessel, F.-Q. Liu, H. W. Roesky, I. Uson, T. Albers, E. Parisini, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 1001.
54. S. Sakugawa, K. Wada, M. Inoue, *J. Catal.* **2010**, 275, 280.
55. K. Wada, N. Itayama, N. Watanabe, M. Bundo, T. Kondo, T.-A. Mitsudo, *Organometallics* **2004**, 23, 5824.
56. B. S. Lane, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 2458.
57. C. W. Jones, J. H. Clark, *Application of Hydrogen Peroxide and Derivatives.* **1999**.
58. S. Krijnen, H. C. L. Abbenhuis, R. W. J. M. Hanssen, J. H. C. van Hooff, R. A. van Santen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 356.
59. M. D. Skowronska-Ptasinska, M. L. W. Vorstenbosch, R. A. van Santen, H. C. L. Abbenhuis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 637.
60. K. I. Alder, D. C. Sherrington, *J. Mat. Chem.* **2000**, 10, 1103.
61. E. Wojaczynińska, J. Wojaczyniński, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 4303.
62. W. Al-Maksoud, S. Daniele, A. B. Sorokin, *Green Chem.* **2008**, 10, 447.

63. J. Legros, C. Bolm, *Chem. A Eur. J.* **2005**, *11*, 1086.
64. R. Bentley, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 609.
65. H. Cotton, T. Elebring, M. Larsson, L. Li, H. Sørensen, S. von Unge, *Tetrahedron: A* **2000**, *11*, 3819.
66. C. Yansheng, L. Changping, J. Qingzhu, L. Qingshan, Y. Peifang, L. Xiumei, U. Welz-Biermann, *Green Chem.* **2011**, *13*, 1224.
67. C. Li, Z. Jiang, J. Gao, Y. Yang, S. Wang, F. Tian, F. Sun, X. Sun, P. Ying, C. Han, *Chem. A Eur. J.* **2004**, *10*, 2277.
68. M. Ventura, SOS! SO₂. In <http://www.madrimasd.org>: 2011.
69. R. S. Reddy, J. S. Reddy, R. Kumar, P. Kumar, *Chem. Commun.* **1992**, 84.
70. V. Hulea, P. Moreau, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, *113*, 499.
71. V. Hulea, P. Moreau, R. F. Di, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, *108*, 361.
72. P. S. Raghavan, V. Ramaswamy, T. T. Upadhya, A. Sudalai, A. V. Ramaswamy, S. Sivasanker, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *122*, 75.
73. C. Cativiela, J. M. Fraile, J. I. García, J. A. Mayoral, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, *112*, 259.
74. J. M. Fraile, B. Lazaro, J. A. Mayoral, *Chem. Commun.* **1998**, 1807.
75. R. I. M. Oxana A. Kholdeeva, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *262* 7.
76. P. Pitchen, H. B. Kagan, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 1049-1052.
77. F. Di Furia, G. Modena, R. Seraglia, *Synthesis* **1984**, *1984*, 325.
78. T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5974.
79. Y. Wang, M. Wang, L. Wang, Y. Wang, X. Wang, L. Sun, *Appl. Organomet. Chem.* **2011**, *25*, 325.
80. B. Saito, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 8333.
81. K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 4693.
82. M. K. Panda, M. M. Shaikh, P. Ghosh, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 2428.
83. G. Pescitelli, B. L. Di, P. Salvadori, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2311.

84. E. Wojacynłska, J. Wojacynłski, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4303.
85. G. Santoni, M. Mba, M. Bonchio, W. A. Nugent, C. Zonta, G. Licini, *Chem.Eur. J.* **2010**, *16*, 645.
86. S. Lovat, M. Mba, H. Abbenhuis, D. Vogt, C. Zonta, G. Licini, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4724.
87. B.cornils, W. A. Herrmann, M.Muhler, C.-H. wong, *Catalysis from A to Z.* **2007**; Vol. 3.
88. A. Berkesel, M. Brandenburg, M. Schäfer, *Adv. Synth. & Catal.* **2008**, 1287.
89. C. E. Ramachandran, H. Du, Y. J. Kim, M. C. Kung, R. Q. Snurr, L. J. Broadbelt, *J. Catal.* **2008**, *253*, 148.
90. E. H. Aish, M. Crocker, F. T. Ladipo, *J. Catal.* **2010**, *273*, 66.
91. N. KenjiWada, Teruyuki Kondo, Take-aki Mitsudo, *Chem. Eng. Sci.* **2008**, *63*, 4917.
92. F. Carniato, C. Bisio, L. Sordelli, E. Gavrilova, M. Guidotti, *Inorg. Chim. Act.* **2012**, *380*, 244.
93. C. W. Jones, *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives.* Cornwall, U.K., **1999**.
94. W. Adam, *In Peroxide Chemistry Mechanistic and Preparative Aspects of Oxygen Transfer.* Darmstadt, Germany, **2000**.
95. Y. M. Goh, W. Nam, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 914.
96. Y. Wu, Y. Zhang, J. Cheng, Z. Li, H. Wang, Q. Sun, B. Han, Y. Kong, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *162*, 51.
97. A. Karami, V. Salehi, *J. Catal.* **2012**, *292*, 32.
98. T. G. Traylor, C. Kim, J. L. Richards, F. Xu, C. L. Perrin, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*.
99. C. W. A. Jones, J. H. Clark, *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives. Catalytic.* Ed.; Royal Society of Chemistry (RSC): Cambridge, U.K., **1989**.
100. S. Sakugawa, K. Wada, M. Inoue, *J. Catal.* **2010**, *275*, 280.

- 101.** M. Ventura, M. E. G. Mosquera, T. Cuenca, B. Royo, G. Jiménez, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6345.
- 102.** L. Zhang, H. C. L. Abbenhuis, G. Gerritsen, N. N. Bhriain, P. C. M. M. Magusin, B. Mezari, W. Han, R. A. van Santen, Q. Yang, C. Li, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1210.
- 103.** E. Karlsen, K. Schöffel, *Catal. Today* **1996**, *32*, 107.
- 104.** P. E. Sinclair, C. R. A. Catlow, *J. Phys. Chem. B.* **1999**, *103*, 1084.
- 105.** M. G. Clerici, P. Ingallina, *J. Catal.* **1993**, *140*, 71.
- 106.** M. G. Clerici, G. Bellussi, U. Romano, *J. Catal.* **1991**, *129*, 159.
- 107.** T. Sato, J. Dakka, R. A. Sheldon, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *84*, 1853.
- 108.** J. C. Van der Waal, H. Van Bekkum, *J. Mol. Catal. A.* **1997**, *124*, 137.
- 109.** V. Hulea, E. Dumitriu, F. Patcas, R. Ropot, P. Graffin, P. Moreau, *Appl. Catal. A.* **1998**, *170*, 169.
- 110.** G. Langhendries, D. E. De Vos, G. V. Baron, P. A. Jacobs, *J. Catal.* **1999**, *187*, 453.
- 111.** C. M. Barker, D. Gleeson, N. Kaltsoyannis, C. R. A. Catlow, G. Sankar, J. M. Thomas, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1228.
- 112.** R. A. Sheldon, J. A. Van Doorn, *J. Catal.* **1973**, *31*, 427.
- 113.** D. A. Ruddy, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11088.
- 114.** P. Lindberg, A. Brändström, B. Wallmark, H. Mattsson, L. Rikner, K.-J. Hoffman, *Med. Res. Rev.* **1990**, *10*, 1.
- 115.** E. Fellenius, T. Berglinde, G. Sachs, L. Olbe, B. Elander, S.-E. Sjöstrand, B. Wallmark, *Nature* **1981**, *290*, 159.
- 116.** P. Erlandsson, R. Isaksson, P. Lorentzon, P. Lindberg, *J. Chromatogr.* **1990**, *532*, 305.
- 117.** E. I. Carlsson, U. K. Junggren, H. S. Larsson, G. W. von Wittken Sundell, **2011 Patente**, EP 074341.

Chapter 09: Summary.

VII.1. Introduction.

VII.2. Results and discussions.

VII.3. Conclusions.

VII.4. Bibliography.

♣ VI.1. Introduction.

The aim of combining the properties of homogeneous and heterogeneous catalyst by extending and improving their industrial applications,¹⁻³ has promoted a growing interest in the study of transition metal complexes based on functionalized cyclopentadienyl ligands allowing their attachment to organic polymers and inorganic surfaces. Polysiloxanes have been investigated as useful polymers for supporting organometallic compounds.⁴ Metallocene derivatives containing silyl groups as cyclopentadienyl substituents have been synthesized and used as models, either by anchoring them to organic or inorganic substrates, or by polymerizing them to organometallic polymers.^{5,6}

From the decade of the 80s, the silsesquioxanes have been used as ligands for main group and transition metals, considering the silsesquioxane

molecules as models for siliceous media used industrially.⁷ In this regard, numerous studies have shown that the incompletely condensed silsesquioxanes with cubic structure are molecular models more realistic to represent the surface silanol groups found in amorphous mesoporous silicas, and zeolites.^{8, 9} The analogy between the silsesquioxanes and the siliceous solid is not limited to geometrical considerations. The electronic properties of the silanol groups of the silsesquioxanes also adequately simulate the behaviour of the sílice.^{10, 11} Furthermore, the substituents supported by the silsesquioxanes molecules provided their solubility in common organic solvents, which facilitates its characterization and molecular models makes them to conduct different studies camouflaging surfaces. Metal–silsesquioxane complexes have been the focus of intensive attention, as well-defined molecular models for siliceous heterogeneous catalysts.¹²⁻¹⁴ These metal complexes not only offer an unique opportunity to reach an understanding of metallasilicate catalysts at a molecular level but they also show an interesting catalytic behaviour by themselves.^{15, 16}

Catalysis is the number one technology in chemical industry and petroleum refining. The advantages of catalytic processes are due to the relatively mild reaction conditions, their cost efficiency, and their environmentally friendly character. Heterogeneous catalysis¹⁷ that is the most commonly used of the three possible catalytic systems (the other ones being homogeneous and enzymatic), has the longest history in manmade chemicals, and remains the most widespread solution in industrial processes, in part due to ease of catalyst separation from reaction mixture. Nevertheless, heterogeneous catalysis still suffers from some drawbacks. Sometimes it is not selective enough, produces undesired products, etc. Some of the reasons for these drawbacks are inherent to the “heterogeneous” character of these

materials. On the other hand, the homogeneous catalysis is not as widely used in industrial processes but also presents great advantages. For example the reaction conditions are typically milder than in heterogeneous systems and in homogeneous catalysis is also possible to have knowledge of the active species, which acts in the catalytic process. Knowing the active species we might design more efficient processes, so synthesizing complexes in homogeneous conditions which act and pretend to perfection the heterogeneous catalysis, will allow knowledge of the active species in heterogeneous catalysis, and also designing industrial processes more effective.¹⁸

Epoxidation of olefin compounds is a fundamental reaction in industrial organic synthesis,¹⁹ because epoxides are key intermediates for the manufacture of a wide variety of valuable products, both bulk²⁰ and fine chemicals.²¹ Despite the enormous research effort dedicated to the development of efficient catalysts for the oxidation of olefins, some problems remain, in particular, those concerning the nature of the oxidant and the product selectivity. Thus, the search for efficient, selective, and environmentally benign catalysts for these oxidation reactions is currently an important synthetic goal.²² In this context, the development of environmentally benign processes based on nontoxic metals, such as titanium,²³ and clean oxidants deserves special emphasis.²⁴ Among the latter, hydrogen peroxide is particularly attractive, because it is inexpensive and environmentally friendly, since it produces water as the only side product.

Another important catalytic process is sulfoxidation, which generates two kind of compound, by oxidation of a sulphur group, sulfoxides and sulfones. The interest of sulfoxides and sulfones in fine organic synthesis is

well known,^{25, 26} due to their increasing use as agrochemicals, pharmaceutical products,²⁷ lubricants, etc. Sulfoxides are formed by partial oxidation of sulfides, which, upon further oxidation, are converted to sulfones. As in the epoxidation, is necessary an oxidant in the reaction mixture.

With these premises in mind, in this work we have synthesized several cyclopentadienyl titanium compounds with siloxide and silsesquioxane ligands. These complexes may conveniently simulate heterogeneous surface, and they have been used as catalytic systems in olefin epoxidation²⁸ and sulfoxidation of organic sulfides.

♣ VI.2. Results and discussion.

1. Synthesis and characterization of organotitanoxane derivatives:

The reaction of $\{\text{Ti}[\mu-(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{O-}\kappa\text{O})]\text{Cl}\}_2(\mu\text{-O})$ **3** in dichloromethane with two equivalents of anhydrous LiOH afforded, after maintaining the reaction mixture at room temperature under vigorous stirring for 12 h, a three component mixture comprising $[(\text{TiCl})(\text{Ti})(\mu-(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{O-}\kappa\text{O}))_2(\mu\text{-O})]_2(\kappa\text{-O})$ **A**, part of unreacted **3** and a new tetranuclear organotitanoxane monohydroxo compound $[(\text{TiCl})(\text{TiOH})\{(\text{Ti})[\mu-(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{O-}\kappa\text{O})]_2(\mu\text{-O})\}_2(\mu\text{-O})]$ **4** (a molar ratio of **A**(2) : **3**(1) : **4**) is observed by NMR spectroscopy). Compound **4** was isolated as a pure substance in 30% in the balance, with respect to starting material **3**, as its lower solubility, compared to **A**, allowed its separation by washing the crude residue with different organic solvents once the volatile components were removed under vacuum. This result contrasts with that obtained when the

reaction was carried out with one equiv of LiOH and in the presence of NEt_3 , where the hexanuclear titanoxane $\{\text{Ti}[\mu-(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{O}-\kappa\text{O})(\kappa\text{-O})]\}_6$ **B** was obtained.

Compound **4** shows a U-shaped structure analogous to that of **A** and is one of the rare examples known of stable terminal hydroxo titanium complexes.^{29, 30} Formation of **4** may be rationalized as the result of substituting a chlorine atom for a hydroxo ligand in **A**. It is of interest to highlight that complex **4** coincides with the transient metal monohydroxo proposed to justify the formation of **B** from **3**, giving credence to the pathway previously proposed to explain this process.³¹

We studied the reaction of both **A** and **4** with a further amount of LiOH. These reactions afforded, in both cases, a new tetranuclear titanium complex with a closed structure, $\{\text{Ti}[\mu-(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{O}-\kappa\text{O})](\mu\text{-O})\}_4$ **5**, which is isolated in high yield as a pale yellow solid. The linking groups “ $\mu-(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{O}-\kappa\text{O})$ ” in the tetranuclear complex **5** are consecutively arranged along the edge of the Ti_4O_4 core.

Complexes **4** and **5** were characterized by NMR and IR spectroscopy, mass spectrometry and elemental analysis. Diffusion ordered NMR spectroscopy (DOSY) was used for the full characterization of **4**, while compound **5** was also characterized by x-ray diffraction.

2. Synthesis and characterization of titanasiloxane derivatives:

The reactions of complexes $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{Cl})]\text{Cl}_3$ **1** and $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Cl})]\text{Cl}_3$ **11** with $\text{SiPh}_3(\text{OH})$, $[\text{SiR}_2(\text{OH})]_2(\mu\text{-O})$ (R = Me, Ph) and $\text{SiPh}_2(\text{OH})_2$ were studied.

The substitution of chlorine ligands by siloxo groups “-OSiPh₃” in the reaction of compound **1** with $\text{SiPh}_3(\text{OH})$ it depending on the ratio of $\text{SiPh}_3(\text{OH})$ used in the reaction mixture. Under the described reaction conditions, “n+1” equivalents of $\text{SiPh}_3(\text{OH})$ are required for replacing “n” chlorine ligands from **1**. Thus, we have synthesized the complexes **6, 7, 8, 9, 11** and **13** by reacting the compound **1** or **11** with the silanol $\text{SiPh}_3(\text{OH})$ in different molar proportions. Reactions of complexes **1** and **11** with $[\text{SiR}_2(\text{OH})]_2(\mu\text{-O})$ (R = Me, Ph) or the silanodiol $\text{Si}(\text{OH})_2\text{Ph}_2$ led to the formation of complexes **14-17**, demonstrating the selectivity of the Ti-Cl or Si-Cl bonds.

All the complexes were characterized by NMR spectroscopic techniques, elemental analysis and by single crystal x-ray diffraction in the case of complexes **9** and **13**.

3. Synthesis and characterization of titanasilsesquioxane derivatives:

A novel family of Ti compounds containing ligands based on silsesquioxanes, robust enough to be used as catalysts with aqueous hydrogen peroxide, is reported. We envisioned that assembling a silsesquioxane fragment with a cyclopentadienyl ring would form unprecedented tridentate cyclopentadienyl-silsesquioxanate ligand capable to give highly stable titanium complexes. Following the synthetic strategy developed in our research group,³²⁻³⁶ reaction of the titanium monocyclopentadienyl derivatives **1, 11** or **18** with an equimolar amount of incompletely condensed silsesquioxane

trisilanol, $\text{Si}_7\text{O}_9\text{R}_7(\text{OH})_3$ ($\text{R} = \textit{i}\text{Bu}, \text{Ph}$), in chlorinated solvents with NEt_3 , at different temperatures and reactions time (depending on the use of compound **1**, **11** or **18** as starting material), affords the desired derivative $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{R}'_3\text{R}''\text{SiMe}_2(\text{OR}_7\text{Si}_7\text{O}_{11}\text{-}\kappa^2\text{O}_2)]\text{Cl}$ ($\text{R} = \textit{i}\text{Bu}, \text{Ph}$; $\text{R}' = \text{R}'' = \text{Me}$ **19**, **25**; $\text{R}' = \text{H}$ $\text{R}'' = \text{SiMe}_3$ **22**, **27**; $\text{R}' = \text{R}'' = \text{H}$ **24**, **30**) as the sole product. These complexes comprise an unprecedented tridentate ligand cyclopentadienyl-silsesquioxane disilanolate coordinated to titanium, which involves the condensation of both functionalities with the consequent elimination of three equivalents of HCl. It has been shown by theoretical calculations, that this type of complex is the thermodynamic product of the reaction while the products obtained by the reaction in nonpolar solvents or with mild conditions are the kinetic product $\text{Ti}[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}'_3\text{R}''\text{SiMe}_2\text{Cl})(\text{R}_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{-}\kappa^3\text{O}_3)]$ ($\text{R} = \textit{i}\text{Bu}, \text{Ph}$; $\text{R}' = \text{R}'' = \text{Me}$ **20**, **26**; $\text{R}' = \text{H}$ $\text{R}'' = \text{SiMe}_3$ **21**, **28**; $\text{R}' = \text{R}'' = \text{H}$ **23**, **29**).

We have been able to synthesize analogous complexes, by using the silsesquioxanediol $\text{Si}_8\text{O}_{11}\textit{i}\text{Bu}_8(\text{OH})_2$. These reactions have followed the same trend as the previously commented, obtaining in chlorinated solvents the derivatives $\text{Ti}[\eta^5\text{-C}_5\text{R}'_3\text{R}''\text{SiMe}_2(\text{O}\textit{i}\text{Bu}_8\text{Si}_8\text{O}_{11}\text{-}\kappa\text{O})]\text{Cl}_2$ ($\text{R}' = \text{R}'' = \text{Me}$ **31**; $\text{R}' = \text{H}$ $\text{R}'' = \text{SiMe}_3$ **33**; $\text{R}' = \text{R}'' = \text{H}$ **36**). The reactions in nonpolar solvents and with mild conditions afford the derivatives $\text{Ti}\{[\eta^5\text{-C}_5\text{R}'_3\text{R}''(\text{SiMe}_2\text{Cl})](\textit{i}\text{Bu}_8\text{Si}_8\text{O}_{11}\text{-}\kappa^2\text{O}_2)\}$ ($\text{R}' = \text{R}'' = \text{Me}$ **32**; $\text{R}' = \text{H}$ $\text{R}'' = \text{SiMe}_3$ **34**; $\text{R}' = \text{R}'' = \text{H}$ **35**).

The complexes **39-46** were synthesized in the reactions of the complexes **1** and **11** with the monosilanolsilsesquioxane **37** or **38**. In this case, the same trends to those described in the reactions with the tri- and disilanolsilsesquioxanes have been observed.

All the compounds prepared and described in this section have been characterized by NMR spectroscopic techniques and elemental analysis, and

complexes **25** and **29** by mass spectroscopy. Complex **19** has also been characterized by single crystal x-ray diffraction.

4. Catalytic applications:

The cyclopentadienyl–silsesquioxane complexes **19**, **21**, **25**, **27**, **29** and **30** efficiently catalyzed the epoxidation of both cyclic and linear alkenes with TBHP and aqueous H₂O₂, under mild conditions. Very high activity and selectivity were observed in all of the catalytic reactions. The kinetic profiles show that the conversion of alkene is initially relatively fast, and no induction periods are required, after which the reaction slows down over the course of time. These complexes are the first type of silsesquioxane titanium derivatives, which are capable for catalyzing the epoxidation reactions using H₂O₂ as oxidant.

The complexes **9**, **21**, **25**, **27**, **29** and **30** also catalyzed the thioanisole oxidation with very good results. By using H₂O₂ they show better activity than in the epoxidation reaction. Very high TON and TOF numbers are observed. These are the first metal silsesquioxane complexes that have been tested in this kind of oxidation process.

♣ VI.3. Experimental section.

The experimental procedures for the synthesis of all the complexes are described in **Chapter VI**. All manipulations were performed under Argon (air-liquide, with O₂ and H₂O < 3 ppm), using standard Schlenk and vacuum line techniques or in a glove box MBraun MOD System (O₂ and H₂O < 1 ppm). Solvents were dried by known procedures³⁷ and used fresh distilled, or using a MB-SPS purifications system. Deuterated solvents were stored over activated 4 Å molecular sieves in Teflon-valved flask and previously degassed by several freeze-pump-thaw cycles. C, H microanalysis were performed on a Perkin-Elmer 240-C. NMR spectra were recorded on a Bruker AV400 (¹H-NMR at 300 MHz, ¹³C-NMR at 75 MHz and ¹H-²⁹Si HMBC at 75 MHz). The epoxidation reactions were carried out in a Schlenk flask and the transformation monitored by GC. The sulfoxidation reactions were carried out in a Young-valved NMR tubes and the transformation monitored by NMR spectroscopy.

♣ Conclusions:

- The synthesis of two novel tetranuclear titanoxane derivatives **4** and **5** that feature singular structural properties is reported. Particularly, appropriate synthetic approaches to prepare, in a high yield, the cyclic titanoxane **5** have been found. Moreover, complex **4** coincides with one of the transient species proposed to justify the course of this synthetic yield.
- The preparation, with a good yield, of the new titanium organometallic compound **11** is reported. A new series of titanasiloxane complexes **6-9**, and **13-17** have been synthesized by reaction of the corresponding organometallic compounds **1** or **11** with the appropriate amount of silanol, siloxano or silanodiol. A proposed reaction pathway for obtaining the complex **9** without the presence of water in the reaction mixture is suggested.

• Complexes **19**, **25**, **22**, **27**, **24** and **30** comprise an unprecedented tridentate ligand cyclopentadienyl–silsesquioxane disilanolate coordinated to titanium. Moreover, we described the synthesis of new coned-capped cyclopentadienyl-titanium derivatives: **20**, **26**, **21**, **28**, **23** and **29** and analogous reactions with the di- and monosilsesquioxane have led to isolate the complexes **31-36** and **39-46**.

• All the new compounds were characterized by NMR (^1H , ^{13}C), HMBC ^1H - ^{29}Si , techniques and elemental analysis. The molecular structures of the compounds **5**, **9**, **13** and **19** were studied by x-ray diffraction methods.

• The novel titanium complexes **19**, **21**, **25**, **27** and **29** show excellent reactivity and selectivity in epoxidation reactions toward both cyclic and lineal alkenes, by using TBHP and H_2O_2 as oxidant reagents.

• Complexes **19**, **21**, **25**, **27**, **29** were tested in sulfoxidation catalyst, by using TBHP and H_2O_2 as oxidant reagents, giving very good results.

• These are the first homogeneous systems based on titanium-silsesquioxane species that catalyze the oxidation of substrates with aqueous H_2O_2 .

♣ VII.4. Bibliography.

1. K. G. Allum, R. D. Hancock, I. V. Howell, S. McKenzie, R. C. Pitkethly, P. J. Robinson, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *87*, 203.
2. B. L. Booth, G. C. Ofunne, C. Stacey, P. J. T. Tait, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *315*, 143.
3. C.-P. Lau, B.-H. Chang, R. H. Grubbs, C. H. Brubaker Jr, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *214*, 325.
4. J. Cermak, M. Kivikalova, V. Blechta, M. Capka, Z. Bastl, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *509*, 77.
5. M. D. Curtis, J. J. D'Errico, D. N. Duffy, P. S. Epstein, L. G. Bell, *Organometallics* **1983**, *2*, 1808.
6. I. Manners, *Angew.Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1602.
7. F. J. Feher, T. A. Budzichowski, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3239-3253.

8. M. I. Ronald H. Baney, Akihito Sakakibara, and Toshio Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1409-1430.
9. H. Philip G, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *542*, 141-183.
10. T. W. Dijkstra, R. Duchateau, R. A. van Santen, A. Meetsma, G. P. A. Yap, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9856.
11. E. A. Quadrelli, J.-M. Basset, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 707.
12. F. J. Feher, T. A. Budzichowski, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3239.
13. R. W. J. M. Hanssen, R. A. van Santen, H. C. L. Abbenhuis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 675.
14. J. R. Severn, J. C. Chadwick, R. Duchateau, N. Friederichs, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4073.
15. H. C. L. Abbenhuis, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 25.
16. R. Duchateau, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3525.
17. C. Copéret, M. Chabanas, R. P. Saint-Arroman, J.-M. Basset, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 156.
18. J.-M. B. Elsje Alessandra Quadrelli, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 707.
19. A. K. Yudin, *Aziridines and Epoxides in Organic Synthesis*. Ed. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2006**.
20. K. Weissermel, H.-J. Arpe, *In Industrial Organic Chemistry*. Ed. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **1997**.
21. R. A. Sheldon, H. van Bekkum, *In Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis*. Ed. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2001**.
22. W. Al-Maksoud, S. Daniele, A. B. Sorokin, *Green Chem.* **2008**, *10*, 447.
23. Y. Wang, M. Wang, L. Wang, Y. Wang, X. Wang, L. Sun, *Appl. Organomet. Chem.* **2011**, *25*, 325.
24. B. S. Lane, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2458.
25. F. Di Furia, G. Modena, R. Seraglia, *Synthesis* **1984**, *1984*, 325.
26. P. S. Raghavan, V. Ramaswamy, T. T. Upadhya, A. Sudalai, A. V. Ramaswamy, S. Sivasanker, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *122*, 75.

-
27. P. Lindberg, A. Brändström, B. Wallmark, H. Mattsson, L. Rikner, K.-J. Hoffman, *Med. Res. Rev.* **1990**, *10*, 1.
28. M. Ventura, M. E. G. Mosquera, T. Cuenca, B. Royo, G. Jiménez, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6345.
29. J. W. Gilje, H. W. Roesky, *Chem. Rev.* **1994**, 895.
30. V. Ugrinova, G. A. Ellis, S. N. Brown, *Chem. Commun.* **2004**, 468.
31. O. Buitrago, M. E. G. Mosquera, G. Jiménez, T. Cuenca, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3940.
32. M. C. Maestre, C. Paniagua, E. Herdtweck, M. E. G. Mosquera, G. Jiménez, T. Cuenca, *Organometallics* **2007**, *26*, 4243.
33. M. C. Maestre, M. E. G. Mosquera, H. Jacobsen, G. Jiménez, T. Cuenca, *Organometallics* **2008**, *27*, 839.
34. C. Paniagua, M. E. G. Mosquera, H. Jacobsen, G. Jiménez, T. Cuenca, *Organometallics* **2009**, *28*, 6975.
35. C. Paniagua, M. E. G. Mosquera, T. Cuenca, G. Jiménez, *Organometallics* **2011**, *30*, 2993.
36. M. Ventura, C. Ramírez de Arellano, M. E. G. Mosquera, G. Jiménez, T. Cuenca, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5728.
37. D. D. Perrin, W. L. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*. Ed. Pergamon Press, Oxford, UK, **1980**; Vol. 2.

Capítulo VIII. Parte experimental

VII.1. Condiciones generales de trabajo.

VII.2. Técnicas estructurales y de análisis.

VII.3. Descripción de las preparaciones

♣ VII.1. Condiciones generales de trabajo.

El trabajo experimental de laboratorio que se recoge en esta memoria ha sido realizado empleando condiciones que exigen el uso de atmósfera inerte (Argón ALPHAGAZ™ de calidad 1, con un contenido en oxígeno inferior a 2 ppm y de agua a 3 ppm), empleando técnicas de Schlenk y línea de alto vacío-argón. En todos los casos los compuestos se han almacenado en una caja seca (modelo M040-2), con un contenido en oxígeno y agua inferior a 1 ppm.

Los disolventes orgánicos empleados se purificaron por destilación, sobre agentes desecantes (Tabla VI.1), o bien usando un sistema de purificación de disolventes de tipo MB-SPS.

Tabla VI.1. Disolventes y agentes desecantes empleados.

<i>Disolvente</i>	<i>Agente desecante</i>
CH ₂ Cl ₂	P ₂ O ₅
Hexano	Na/K
Tolueno	Na

Los disolventes deuterados, se emplearon desgasificados y almacenados sobre tamiz molecular de 4 Å previamente activado, en ampollas con cierre de teflón tipo Young.

En las tablas VII.2 y VII.3 se da una relación de los reactivos comerciales y no comerciales (indicando la referencia seguida para su preparación) respectivamente, necesarios para la realización del presente trabajo.

Tabla VI.2. *Disolventes y agentes desecantes empleados.*

Reactivos	Casa comercial	Observaciones
NaH	Panreac	Sólido almacenado sobre aceite mineral al 30 %
SiMe ₂ Cl ₂	Fluka	
SiMe ₃ Cl	Fluka	
TiCl ₄	Aldrich	
NEt ₃	Aldrich	Destilado y almacenado sobre tamiz molecular de 4 Å
SiPh ₂ (OH) ₂	Aldrich	Secado calentando a 60 °C y tirando a vacío
LiOH	Aldrich	
[SiPh ₂ (OH)](μ-O)	Aldrich	
Si ₇ O ₉ R ₇ (OH) ₃ (R = ^t Bu, Ph)	Hybrid Plastics	Secado calentando a 60 °C y tirando a vacío
Si ₈ O ₁₂ ^t Bu ₈ (OH) ₂	Hybrid Plastics	

Tabla VI.3. *Reactivos utilizados no comerciales*

Reactivos	Referencia
Na(C ₅ H ₅)	1, 2
C ₅ Me ₄ H(SiMe ₃)	3
C ₅ Me ₄ (SiMe ₃)(SiMe ₂ Cl)	3
C ₅ H ₄ (SiMe ₃)	4
Ti[η ⁵ -C ₅ Me ₄ (SiMe ₂ Cl)]Cl ₃	5
Ti[η ⁵ -C ₅ H ₄ (SiMe ₂ Cl)]Cl ₃	6
[SiMe ₂ (OH)](μ-O)	7
Si ₈ O ₁₂ R ₇ (OH) (R = ^t Bu, Ph)	8

♣ VII.2. Técnicas estructurales y de análisis.

- Análisis elemental de C, H y N.

Los análisis elementales de C, H y N se han realizado en un microanalizador Perkin-Elmer 240-C. Los datos analíticos de los complejos sintetizados se recogen al final de sus correspondientes preparaciones.

- Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN).

Los espectros de RMN- ^1H , ^{13}C y HMBC ^1H - ^{29}Si se registraron en un espectrómetro Bruker AV400. Los desplazamientos químicos (δ) se dan en ppm con respecto al tetrametilsilano (TMS), tomando como referencia interna los protones residuales del disolvente deuterado utilizado. Así C_6D_6 : δH 7.15, δC 128.0; CDCl_3 : δH 7.24, δC 77.0. En el espectro de HMBC ^1H - ^{29}Si se ha mantenido la referencia interna del espectrómetro.

- Espectroscopia infrarroja (IR).

Lo espectros de IR se registraron en un espectrofotómetro Spectrum 2000 en el rango de 4000 a 370 cm^{-1} . Las muestras se prepararon al aire en pastilla de KBr.

- Difracción de rayos-X.

La toma de datos para la resolución de la estructura cristalina del complejo **9** descrito en el capítulo III se realizó en la Universidad de Zaragoza por la Dra. Gema Martínez Martínez y la resolución cristalina en la universidad de Alcalá por el doctorando Jimmy Restrepo Guisao. Para el complejo **19** tanto la toma de datos como la resolución cristalina se realizaron en la Universidad de Alcalá por la Dra. Marta Elena González Mosquera. En ambos casos se ha utilizado un equipo Bruker–Nonius Kappa CCD. Las estructuras han sido resueltas usando el paquete WINGX, por métodos directos (SHELXS-97) y refinado por mínimos cuadrados para F^2 (SHELXL-97). Todos los átomos de hidrógeno fueron refinados anisotrópicamente. Los complejos cristalizaron manteniéndolos sin perturbar y en la oscuridad a temperatura ambiente para el complejo **9** y a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ para los complejos **13** y **19**. Los datos cristalográficos se encuentran recogidos en las tablas de los capítulos correspondientes.

- Estudio teórico.

El estudio teórico recogido en el capítulo IV ha sido realizado en la Universidad de Alcalá en el departamento de Química-Física, por el Dr. Manuel Temprado Morena, con el objetivo de conocer la estabilidad termodinámica de los complejos **19** y **20**. Se realizaron cálculos computacionales DFT a nivel de cálculo B3LYP/6-311+G(3df,2p)//B3LYP/6-311G(dp) con la serie de programas Gaussian 09. Los puntos estacionarios encontrados se caracterizaron mediante la relación de las segundas derivadas de la energía, confirmándose su

naturaleza de mínimo por la ausencia de autovalores negativos en la matriz Hessiana de la energía. Los valores de energías electrónicas fueron corregidos con la energía del punto cero (ZPE), correcciones térmicas y efectos entrópicos para obtener las correspondientes magnitudes termodinámicas H° y G° .

♣ VII.3. Descripción de las preparaciones.

VII.3.1. Preparación de óxidos organometálicos de titanio.

- *Preparación de $\{Ti [\mu-(\eta^5-C_5Me_4SiMe_2O-kO)] Cl\}_2(\mu-O)$ (**3**)*

a. Método I.

Sobre un Schlenk que contiene una disolución de color naranja de **2** (0,162 g, 0,259 mmol) en cloroformo (15 mL) se añaden 0,0124 g (0,518 mmol) de LiOH. Se deja agitando 48 horas, apreciándose un cambio de color de naranja a amarillo. La disolución se filtra y se evapora el disolvente obteniendo así un sólido amarillo identificado como **3** (0.14 g, 0.25 mmol). Rendimiento = 19%.

b. Método II.

Para obtener este producto con un mayor rendimiento, se diluyen 0.5 g (1.36 mmol) de **1** en cloroformo (50 mL) y se añade 0.13 g (5.44 mmol) de LiOH. Se deja agitando durante 4 días a temperatura ambiente, tras los cuales se filtra la disolución y se evapora el disolvente obteniendo **3** (0.71 g, 1.25 mmol) como un sólido amarillo.

Rendimiento = 92%.

Análisis elemental % para $C_{22}H_{36}O_3Cl_2Si_2Ti_2$:

Calculado: C, 46.24; H, 6.30

Obtenido: C, 46.28; H, 6.32

- *Preparación de $\{[(TiOH)(Ti)\{\mu-(\eta^5-C_5Me_4SiMe_2O-\kappa O)\}]\{[(TiCl)(Ti)\{\mu-(\eta^5-C_5Me_4SiMe_2O-\kappa O)\}]\}(\mu-O)\} (4)$.*

Sobre una disolución en cloroformo (15 mL) de **3** (0.2 g, 0.035 mmol) se añade 0.017 g (0.7 mmol) de LiOH y la mezcla de reacción se deja agitando a temperatura ambiente durante 12 horas. La suspensión obtenida se filtra y la disolución resultante se evapora a sequedad. El sólido resultante se lava con n-hexano (2 x 10 mL) y éter etílico (2 x 10 mL) y se seca a vacío, obteniéndose el complejo **4** (0.01 g, 0.010 mmol) como un sólido amarillo.

Rendimiento = 30%

Análisis elemental % para $C_{44}H_{73}O_8ClSi_4Ti_4$:

Calculado: C, 49.40; H, 6.89

Obtenido: C, 50.11; H, 6.75

- *Preparación del complejo $\{Ti[\mu-(\eta^5-C_5Me_4SiMe_2O-\kappa O)](\mu-O)\}_4$ (5).*

Sobre una disolución de **1** (0.045 g, 0.041 mmol), en 50 mL de diclorometano, se añaden 0.02 g (0.083 mmol) de LiOH. La suspensión que se forma se mantiene con fuerte agitación durante 48 horas a temperatura ambiente, se filtra y se evapora el disolvente bajo vacío. El crudo de reacción se lava con n-hexano (2 x 15 mL) y se recristaliza en tolueno obteniendo el complejo **5** (0.029 g, 0.028 mmol) como un sólido microcristalino de color amarillo.

Rendimiento = 68%

Análisis elemental % para $C_{44}H_{72}O_8Si_4Ti_4$:

Calculado: C, 51.15; H, 7.04

Obtenido: C, 51.35; H, 7.19

VII.3.2. Preparación de complejos titanasiloxano.

- *Preparación de $Ti[\eta^5-C_5Me_4(SiMe_2Cl)](OSiPh_3)Cl_2$ (6)*

a. Método I: proporción 1:1.

Sobre una disolución de **1** (0.5 g, 1.36 mmol) en tolueno (15 mL) se añade una disolución de $TiOSiPh_3$ (0.65g, 1.36 mmol) en tolueno (15 mL) obteniéndose una disolución de color marrón la cual se mantiene agitando 24 horas. La suspensión formada se filtra y la disolución se lleva hasta sequedad a vacío, quedando un aceite naranja caracterizado como la mezcla de **6** y **1** que queda sin reaccionar. La mezcla de reacción se extrae con n-hexano (15 mL) y la disolución resultante se enfría a $-20\text{ }^\circ\text{C}$, obteniéndose **6** (0.21 g, 0.34 mmol) como un sólido amarillo microcristalino. Rendimiento: 25%.

b. Método III: proporción 1:2

Siguiendo el mismo procedimiento descrito en el método I y empleando una proporción 1(**1**):2(SiPh₃(OH)):2(NEt₃) finalmente se obtiene una mezcla de **6** y **7**, en proporción 1:0.2. El complejo **6** (0.57 g, 0.93 mmol) se aísla como un sólido rojizo, por extracción con n-hexano (3 x 15 mL).

Rendimiento: 70%

Análisis elemental % para C₂₉H₃₃Cl₃OSi₂Ti:

Calculado: C, 57.32; H, 5.43.

Obtenido: C, 57.29; H, 5.40.

• *Preparación de Ti[(η^5 -C₃Me₄(SiMe₂Cl))(OSiPh₃)₂Cl] (**7**)*

Cuando sobre una disolución de **1** (0.5 g, 1.36 mmol) en tolueno (15 mL) se añade otra disolución en tolueno (15 mL) de SiPh₃(OH) (0.74 g, 2.72 mmol) y a continuación 0.37 mL (2.72 mmol) de NEt₃, se observa la precipitación de cloruro de trietilamonio y formación de una disolución de color naranja claro. La mezcla de reacción se mantiene agitando 12 horas a temperatura ambiente, se filtra y se la disolución lleva a sequedad. El residuo resultante se extrae con tolueno (3 x 10 mL) y se lleva a sequedad obteniéndose **7** (1.03 g, 1.20 mmol) como un sólido de color naranja.

Rendimiento= 88 %

Análisis elemental % para C₄₈H₄₈Cl₂O₂Si₃Ti:

Calculado: C, 67.04; H, 5.58.

Obtenido: C, 67.10; H, 5.60.

- *Preparación de $Ti[\eta^5-C_5Me_4(SiMe_2OSiPh_3)](OSiPh_3)_2Cl$ (**8**)*

Sobre una disolución de **1** (0.6g, 1.66 mmol) en tolueno (20 mL), se añade una disolución en tolueno (30 mL) de $SiPh_3(OH)$ (1.8 g, 6.64 mmol) y a continuación se añade NEt_3 (0.92 mL, 6.64 mmol). De inmediato, precipita un sólido blanco identificado como sal de trietilamonio. La reacción se mantiene durante doce horas obteniendo una mezcla de **6**, **7** y **8**, en proporción 0.1:0.24:1. Tras 12 horas de reacción, la mezcla de reacción se filtra y la disolución resultante se lleva a sequedad a vacío. El sólido obtenido se extrae con n-hexano (3 x 15 mL) y la disolución resultante se enfría a $-20\text{ }^\circ C$, precipitando **8** como un sólido microcristalino de color amarillo (1.23 g, 1 mmol) .

Rendimiento: 60%

Análisis elemental % para $C_{65}H_{63}ClO_3Si_4Ti$:

Calculado: C, 71.70; H, 5.78

Obtenido: C, 71.62; H, 5.90

- *Preparación de $\{Ti[\mu_2-\eta^5-C_5Me_4(SiMe_2-O)]Cl(OSiPh_3)\}_2$ (**9**)*

a. Método I:

A un tubo valvulado de RMN que contiene una disolución de **1** (0.02 g, 0.053 mmol) en C_6D_6 (1 mL) se añade una disolución de $SiPh_3(OH)$ (0.044 g, 0.16 mmol), en C_6D_6 (1 mL), y 22.1 μL (0.16 mmol) de NEt_3 . La mezcla se agita enérgicamente y se analiza espectroscópicamente apreciándose la formación de **7**. Cuando dicho tubo se mantiene durante un mes sin perturbaciones, se obtienen cristales de **9** y de hexafenildisiloxano ($-SiPh_3)_2(\mu-O)$.

b. Método II:

Sobre una disolución en tolueno (10 mL) de **2** (0.11 g, 0.16 mmol) se añade una disolución de $\text{SiPh}_3(\text{OH})$ (0.087 g, 0.32 mmol), en tolueno (10 mL), y 44.5 μL (0.32 mmol) de NEt_3 . De inmediato, cambia el color de la disolución de naranja a amarillo y precipita cloruro de trietilamonio. La mezcla de reacción se mantiene con agitación durante doce horas, tras las cuales se filtra y se evapora el disolvente a vacío. El producto deseado **9** (0.14 g, 0.13 mmol) se obtiene como un sólido de color amarillo oscuro.

Rendimiento: 80%

Análisis elemental % para $\text{C}_{58}\text{H}_{66}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{Si}_4\text{Ti}_2$:

Calculado: C, 63.01; H, 5.99.

Obtenido: C, 63.04; H, 6.01.

• *Preparación de $\text{C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$: (10)*

Sobre un matraz que contiene una disolución de $\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_3)_2$ (81 mL, 0.30 mol) en hexano (500 mL) se añade gota a gota y con fuerte agitación 225 mL de una disolución 1.5 M (0.35 mol) de Li^nBu en n-hexano, mientras que el sistema se mantiene conectado a un borboteador. La mezcla de reacción se mantiene con fuerte agitación durante 48 horas y se añaden gota a gota 43 mL (0.35 mol) de SiMe_2Cl_2 disuelto en 50 mL de hexano. La suspensión formada se mantiene con fuerte agitación durante 48 horas tras las cuales se filtra y evapora el disolvente, obteniendo un aceite marrón oscuro que se destila a 160 °C bajo vacío. El líquido amarillo que se obtiene consiste en una mezcla de isómeros de **10**. (75 mL, 0.20 mol).

Rendimiento: 68%

Análisis elemental % para $C_{13}H_{27}ClSi_3$:

Calculado: C, 51.61; H, 8.92.

Obtenido: C, 51.56; H, 8.94.

• *Preparación de Ti [η^5 - $C_5H_3(SiMe_3)(SiMe_2Cl)Cl_3$](11)*

Sobre una ampolla que contiene una disolución de $TiCl_4$ (2 mL, 18 mmol) en diclorometano (15 mL) se añade una disolución del producto $C_5H_3(SiMe_3)_2(SiMe_2Cl)$ (6.2 mL, 18 mmol) en diclorometano (15 mL). La disolución inmediatamente se oscurece poniéndose de color marrón. La mezcla de reacción se calienta hasta 60 °C durante tres días. Después de enfriar la disolución hasta temperatura ambiente se evapora el disolvente resultando un aceite parduzco el cual se lava con hexano (2 x 15 mL) quedando así **11** (4.61 g, 12 mmol) como un sólido amarillo de elevada pureza.

Rendimiento: 67%

Análisis elemental % para $C_{10}H_{18}Cl_4Si_2Ti$:

Calculado: C, 31.24; H, 4.69

Obtenido: C, 31.71; H, 4.53

• *Preparación de Ti [η^5 - $C_5H_3(SiMe_3)(SiMe_2Cl)Cl_3$](OSiPh₃)Cl₂ (12)*

Sobre una disolución de **11** (0.3 g, 0.78 mmol) en tolueno (20 mL) se añade una disolución de $SiPh_3(OH)$ (0.17 g, 0.78 mmol) en tolueno (15 mL) y 108 μ L (0.78 mmol) de NEt_3 , precipitando inmediatamente la sal de trietilamonio. La reacción se mantiene durante 24 horas tras las cuales, el sólido se elimina por filtración y la disolución resultante se lleva hasta sequedad a vacío, dando

lugar a un sólido amarillo aceitoso. El compuesto **12** (0.37 g, 0.60 mmol) se obtiene como un sólido amarillo por extracción con hexano (3 x 15 mL) de la mezcla de reacción

Rendimiento: 78%

Análisis elemental % para $C_{28}H_{33}Cl_3OSi_3Ti$:

Calculado: C, 53.88; H, 5.29.

Obtenido: C, 53.92; H, 5.35.

- *Preparación de $\{Ti[\eta^5-C_5H_3(SiMe_3)(SiMe_2O-kO)]Cl_2\}_2$ (**13**)*

A una disolución de **11** (0.3 g, 0.78 mmol) en tolueno (20 mL) se añade una suspensión de $TiOSiPh_3$ (0.74 g, 1.56 mmol) en tolueno (15 mL), obteniendo una disolución de color marrón. La mezcla de reacción se mantiene 24 horas, tras las cuales el sólido se elimina por filtración y la disolución se lleva a sequedad dando lugar a sólido amarillo aceitoso. El residuo se lava con hexano (3 x 15 mL) y se evapora el disolvente quedando un sólido microcristalino amarillo caracterizado como el compuesto **13** (0.35 g, 0.69 mmol).

Rendimiento = 89%

Análisis elemental % para $C_{14}H_{26}Cl_4O_2Si_2Ti_2$:

Calculado: C, 39.62; H, 6.13.

Obtenido: C, 39.70; H, 6.15.

- *Identificación espectroscópica de $Ti[\eta^5-C_5Me_4(SiMe_2O_3Si_2Ph_4-k^2O)]Cl_2$ (**14**)*

A un tubo de RMN que contiene una disolución de **1** (0.02 g, 0.054 mmol) en C_6D_6 (1 mL), se le añade una disolución del producto $[SiPh_2(OH)](\mu-O)$ (0.020 g, 0.054 mmol) en C_6D_6 (1 mL) y 15.2 μ L (0.11 mmol) de NEt_3 , precipitando inmediatamente cloruro de trietilamonio. Se agita el tubo de RMN y se analiza

espectroscópicamente observando la formación de una mezcla de **14** y **1**, sin reaccionar, en proporción 6:1.

- *Identificación espectroscópica de la mezcla de $Ti[\eta^5-C_5Me_4(SiMe_2O_3Si_2Me_4-\kappa^2O_2)]Cl_2$ (15), y $Ti[\eta^5-C_5Me_4(SiMe_2Cl)](Me_4Si_2O_3)\kappa^2O_2$ Cl (16)*

Cuando a un tubo de RMN, que contiene una disolución del producto **1** (0.03 g, 0.081 mmol) en C_6D_6 (1 mL), se le añade una disolución de $[SiMe_2(OH)]$ (μ -O) (0.013 g, 0.081 mmol) en C_6D_6 (1 mL) y 22.7 μ L (0.16 mmol) de NEt_3 , inmediatamente cambia el color de la disolución y precipita cloruro de trietilamonio. Se agita el tubo de RMN y a los 10 minutos se analiza espectroscópicamente la muestra, observándose la formación de una mezcla de **15**, **16** y **1**, que queda sin reaccionar, en proporción 1:1:2. En dos días se observa la desaparición del producto **1**, obteniendo una mezcla de **15** y **16** en proporción 2:1

- *Preparación de $Ti[\eta^5-C_5H_3(SiMe_3)(SiMe_2OSiPh_2-\kappa O)]Cl_2$ (17)*

A un Schlenk, conectado a un borboteador, se añaden 0.34 g (1.56 mmol) de $SiPh_2(OH)_2$ y 0.3 g (0.78mmol) de **11**, la mezcla de sólidos se agita hasta su completa homogeneización y después se añaden 20 mL de tolueno. La mezcla de reacción se mantiene a reflujo durante dos días. A continuación, la suspensión formada se filtra y se evapora el disolvente obteniendo un sólido amarillo aceitoso. El crudo de reacción se lava con hexano (2 x 15 mL) y la disolución se lleva a sequedad dando lugar a **17** (0.25 g, 0.47 mmol), como un sólido amarillo microcristalino.

Rendimiento: 61%

Análisis elemental % para $C_{22}H_{28}Cl_2O_2Si_3Ti$:

Calculado: C, 50.11; H, 5.30.

Obtenido: C, 50.15; H, 5.35.

VII.3.3. Preparación de complejos titanasilsesquioxanos.

- *Preparación de $Ti[\eta^5-C_5Me_4(SiMe_2O^iBu_7Si_7O_{11}-\kappa^2O_2)]Cl$ (**19**)*

A una ampolla se añade, dentro de la caja seca, 0.3 g (0.8 mmol) de **1** junto con 0.65 g (0.8 mmol) de $Si_7O_9^iBu_7(OH)_3$. La mezcla se agita hasta que se obtiene un sólido homogéneo de color rosáceo y entonces, se adicionan 30 mL de diclorometano y 0.34 mL (2.45 mmol) de NEt_3 , precipitando inmediatamente cloruro de trietilamonio. La mezcla de reacción se deja agitando doce horas a temperatura ambiente y la suspensión naranja formada se filtra. La disolución resultante se evapora hasta sequedad, el residuo obtenido se lava con n-hexano (3 x 15 mL) y el disolvente se evapora, obteniéndose **19** (0.63 g, 0.6 mmol) como un sólido microcristalino de color naranja.

Rendimiento: 75%

Análisis elemental % para $C_{39}H_{81}ClO_{12}Si_8Ti$:

Calculado: C, 44.63; H, 7.72

Obtenido: C, 44.56; H, 7.57

- *Identificación espectroscópica de $Ti[\eta^5-C_5Me_4(SiMe_2Cl)](\dot{B}u_7Si_7O_{12}-\kappa^3 O_3)$ (20)*

No es posible aislarlo de forma pura, solo es posible detectarlo espectroscópicamente formando parte de una mezcla en la preparación del compuesto **19**.

- *Preparación de $Ti[\eta^5-C_5H_3(SiMe_3)SiMe_2O\dot{B}u_7Si_7O_{11}-\kappa^2 O_2)]Cl$ (21) y $Ti[\eta^5-C_5H_3(SiMe_3)(SiMe_2Cl)](\dot{B}u_7Si_7O_{12}-\kappa^3 O_3)$ (22)*

A una ampolla, se añaden 0.3 g (0.78 mmol) de **11** y 0.62 g (0.78 mmol) de $Si_7O_9\dot{B}u_7(OH)_3$. La mezcla se agita hasta su completa homogeneización y se añade tolueno (25 mL). La disolución adquiere un color marrón amarillento. A continuación, se añade NEt_3 (0.33 mL, 2.34 mmol) e inmediatamente precipita la sal de trietilamonio. Se aumenta la temperatura de reacción hasta 70 °C y se mantiene con agitación durante tres días. La suspensión formada se filtra y la disolución que se obtiene se evapora consiguiéndose un sólido amarillo oscuro caracterizado como una mezcla de los compuestos **21** y **22**, en proporción 1:0.03 respectivamente. La mezcla se extrae con n-hexano (3 x 15 mL) obteniéndose un residuo insoluble que resulta ser **22** (0.032 g, 0.03 mmol) y una disolución que contiene **21**. Cuando dicha disolución se lleva a sequedad se aísla **21** (0.79 g, 0.75 mmol) como un sólido de color amarillo.

Rendimiento del producto **21**: 96%

Rendimiento del producto **22**: 3.5%

Análisis elemental % para $C_{38}H_{81}ClO_{12}Si_9Ti$

Calculado: C, 42.83; H, 7.60

Obtenido: C, 42.65; H, 7.52

• *Preparación de $Ti[\eta^5-C_5H_4(SiMe_2Cl)](iBu_7Si_7O_{12}-\kappa^3O_3)$ (23)*

Una ampolla, que contiene **18** (0.3 g, 0.96 mmol) y $Si_7O_9^iBu_7(OH)_3$ (0.76 g, 0.96 mmol), se agita hasta que ambos sólidos se mezclan homogéneamente y a continuación, se añade 25 mL de diclorometano y 0.40 mL (2.88 mmol) NEt_3 . La mezcla de reacción se mantiene agitando a temperatura ambiente durante tres días, tras los cuales la disolución cambia de amarilla a marrón clara. La suspensión resultante se filtra y se evapora el disolvente quedando un sólido marrón aceitoso. El residuo aceitoso se lava con tolueno (2 x 15 mL) y la disolución se lleva a sequedad. El sólido así obtenido, se extrae de nuevo con n-hexano (2 x 15 mL) y cuando se evapora el disolvente se obtiene **23** (0.71 g, 0.72 mmol) como un sólido marrón muy claro.

Rendimiento: 75%

Análisis elemental % para $C_{35}H_{73}ClO_{12}Si_8Ti$:

Calculado: C, 42.25; H, 7.34

Obtenido: C, 42.41 H, 7.68

• *Preparación de $Ti[\eta^5-C_5H_4(SiMe_2O^iBu_7Si_7O_{11}-\kappa^2O_2)]Cl$ (24)*

Una ampolla que contiene el compuesto **18** (0.3 g; 0.96 mmol) y $Si_7O_9^iBu_7(OH)_3$ (0.76 g; 0.96 mmol) se agita hasta que ambos sólidos se mezclan homogéneamente y a continuación se añade diclorometano (25 mL) y NEt_3 (0.40 mL; 2.88 mmol). Se aumenta la temperatura de la mezcla de reacción hasta llegar a 70 °C y se mantiene agitando durante seis días, tras los cuales la disolución cambia de amarilla a marrón clara. La mezcla de reacción se filtra y se evapora el disolvente quedando un aceite marrón. El producto **24** (0.76 g, 0.77 mmol) se aísla como un sólido marrón muy claro, por extracción con

tolueno (2 x 15mL) se lleva a sequedad y se extrae nuevamente con hexano (2 x 15 mL).

Rendimiento: 80%

Análisis elemental % para $C_{35}H_{73}ClO_{12}Si_8Ti$:

Calculado: C, 42.25; H, 7.34

Obtenido: C, 42.30 H, 7.36

• *Preparación de $Ti[\eta^5-C_3Me_4(SiMe_2OPh_7Si_7O_{11}K^2O_2)]Cl$ (25)*

En una ampolla, se añaden, dentro de la caja seca, **1** (0.5 g; 1.36 mmol) junto con $Si_7O_9Ph_7(OH)_3$ (1.27 g; 1.36 mmol). La mezcla se agita bien hasta que se obtiene un polvo homogéneo de color rosáceo. A temperatura ambiente, sobre la mezcla de compuestos se adicionan 40 mL de tolueno, obteniendo así una disolución marrón muy oscura. A continuación se añade NEt_3 (0.57 mL; 4.07 mmol) precipitando inmediatamente un sólido y cambiando la disolución a color naranja. Se mantiene agitando durante doce horas, tras las cuales la disolución pasa a color amarillo se filtra y evapora el disolvente. El sólido obtenido se lava con hexano frío (3 x 15 mL) obteniéndose así el producto deseado **25** (1.31 g, 1.10 mmol) como un sólido amarillo de elevada pureza.

Rendimiento: 81%

Análisis elemental % para $C_{53}H_{53}ClO_{12}Si_8Ti$:

Calculado: C, 53.55; H, 3.99

Obtenido: C, 53.48; H, 4.45

- *Identificación espectroscópica de $Ti[\eta^5-C_5Me_4(SiMe_2Cl)](Ph_7Si_7O_{12}-\kappa^3 O_3)$ (26)*

En la preparación anterior se identifica el complejo **26** cuando se chequea el crudo de reacción al cabo de 10 minutos. No ha sido posible su obtención de forma pura ni tampoco la separación de la mezcla de reacción.

- *Preparación de $Ti[\eta^5-C_5Me_4(SiMe_2OPh_7Si_7O_{11}-\kappa^2 O_2)]Cl$ (27)*

a. Método I:

En una ampolla se añade **11** (0.3 g; 0.78 mmol) y $Si_7O_9Ph_7(OH)_3$ (0.73 g; 0.78 mmol). La mezcla de sólidos se agita hasta su completa homogeneización y se añade tolueno (50 mL). A continuación se añade NEt_3 (0.32 mL; 2.34 mmol) e inmediatamente precipita la sal de trietilamonio. La reacción se mantiene a temperatura ambiente durante 2 horas, se filtra la sal de trietilamonio y se evapora el disolvente quedando un sólido amarillo oscuro caracterizado como una mezcla en proporción 2:1 de dos compuestos **27** y **28**. Esta mezcla se lava con hexano donde por evaporación del disolvente se aísla el compuesto **27** (0.39 g, 0.33 mmol) como un sólido amarillo. En la fracción insoluble en hexano queda la mezcla de **27** y **28**. Rendimiento: 42%

b. Método II:

Siguiendo el mismo procedimiento que en el método I, se añade a una ampolla **11** (0.3g; 0.78mmol), $Si_7O_9Ph_7(OH)_3$ (0.73g; 0.78mmol), diclorometano (20 mL) y NEt_3 (0.32 mL; 2.34 mmol). Se aumenta la temperatura hasta 70 °C y se mantiene en agitación durante seis días. La mezcla de reacción se lleva a sequedad quedando una pasta de color marrón. El producto **27** (0.74 g, 0.63 mmol) se aísla como un sólido de color marrón muy claro por la extracción del

medio de reacción con hexano (2 x 15 mL) y evaporación del disolvente.
Rendimiento: 80%.

c. Método III:

En una ampolla se introducen 0.5g (0.4 mmol) de la mezcla de compuestos **27** y **28** y diclorometano (20 mL). Se aumenta la temperatura hasta llegar a 70 °C y se mantiene con agitación durante siete días. Se evapora el disolvente aislando así un sólido de color marrón claro caracterizado como el complejo **27** (0.5 g, 0.4 mmol).

Rendimiento: 99%

Análisis elemental % para C₅₂H₅₃ClO₁₂Si₉Ti

Calculado: C, 51.77; H, 4.40

Obtenido: C, 51.83; H, 4.61

• *Preparación de Ti[η⁵-C₃H₄(SiMe₂Cl)](Ph₇Si₇O₁₂-κ³O₃) (29)*

A una ampolla se añade **18** (0.3 g; 0.96 mmol) y Si₇O₉Ph₇(OH)₃ (0.89 g; 0.96 mmol). Se homogeneizan los sólidos hasta que quede una mezcla de color amarilla. A continuación a temperatura ambiente, se añade tolueno (30 mL) y NEt₃ (0.40 mL; 2.88 mmol) con lo que precipita la sal de trietilamonio. Se mantiene agitando durante doce horas, tras las cuales se filtra y evapora el disolvente quedando un sólido parduzco. El producto **29** (1.03 g, 0.91 mmol) se obtiene por extracción con tolueno (5 x 15 mL) y lavado con hexano (2 x 15 mL) quedando un sólido de color marrón.

Rendimiento: 95%

Análisis elemental % para C₄₉H₄₅ClO₁₂Si₈Ti:

Calculado: C, 51.86; H, 3.97

Obtenido: C, 51.83; H, 4.01

• *Preparación de $Ti[\eta^5-C_5H_4SiMe_2(OPh_7Si_7O_{11}-K^2O_2)]Cl$ (30)*

a. Método I:

A una ampolla se añade **29** (0.5 g; 0.44 mmol) y tolueno (20 mL). Se aumenta la temperatura de la mezcla hasta llegar a 70 °C y se mantiene con agitación 72 horas. Se evapora el disolvente aislando así **30** (0.5 g, 0.43 mmol) como un sólido de color marrón. Rendimiento: 99%.

b. Método II:

A una ampolla, se añade **18** (0.3g; 0.96 mmol) y $Si_7O_9Ph_7(OH)_3$ (0.89g; 0.96 mmol). Se homogeneizan los sólidos hasta que quede una mezcla de color amarilla. A continuación, a temperatura ambiente, se añade tolueno (30 mL) y NEt_3 (0.40 mL; 2.88 mmol) con lo que precipita una pequeña cantidad de la sal de trietilamonio. Se aumenta la temperatura de la mezcla hasta 70 °C manteniéndola en agitación y temperatura constante durante tres días, tras los cuales se filtra y evapora el disolvente quedando un sólido blanquecino. Este sólido se extrae con tolueno (5 x 15 mL) y después de evaporar el disolvente se aísla **30** (1.03 g, 0.91 mmol) como un sólido de color blanquecino.

Rendimiento: 95%

Análisis elemental % para $C_{49}H_{45}ClO_{12}Si_8Ti$:

Calculado: C, 51.86; H, 3.97

Obtenido: C, 51.83; H, 4.01

c. Método III:

Siguiendo el mismo procedimiento que en el método II, se obtiene el complejo **30** cambiando el disolvente por diclorometano y manteniendo la mezcla de reacción en agitación a temperatura ambiente durante una hora. El procedimiento de purificación es el mismo que en el método anterior.

• *Preparación de $Ti[\eta^5-C_5Me_4(SiMe_2O^iBu_8Si_8O_{12}-\kappa O)]Cl_2$ (31)*

En una ampolla, se añade **1** (0.1 g; 0.3 mmol) y $Si_8O_{12}^iBu_8(OH)_2$ (0.27 g; 0.3 mmol) y se agita hasta obtener un sólido homogéneo de color marrón. Sobre la mezcla de sólidos se añade diclorometano (20 mL) y NEt_3 (0.083 mL; 0.6 mmol). Se aumenta la temperatura hasta llegar a 77 °C durante doce horas, tras las cuales se lleva la disolución a temperatura ambiente y se evapora el disolvente quedando un aceite de color naranja. Se lava con hexano (2x10 mL) quedando el complejo **31** (0.25 g, 0.22 mmol) como un sólido de color amarillo.

Rendimiento: 75%

Análisis elemental % para $C_{43}H_{74}Cl_2O_{13}Si_9Ti$:

Calculado: C, 43.52; H, 7.75

Obtenido: C, 43.65; H, 7.82

• *Preparación de $Ti[\eta^5-C_5Me_4(SiMe_2Cl)](Bu_8Si_8O_{13}-\kappa^2 O_2)$ (32)*

Siguiendo el mismo procedimiento empleado en la preparación del complejo **31**, cambiando el disolvente por tolueno y manteniendo la agitación durante doce horas a temperatura ambiente, se obtiene, después de extraer con tolueno (2 x 15 mL), **32** (0.28 g, 0.25 mmol) como un sólido amarillento.

Rendimiento: 85%

Análisis elemental % para $C_{43}H_{74}Cl_2O_{13}Si_9Ti$:

Calculado: C, 43.52; H, 7.75

Obtenido: C, 43.48; H, 7.72

• *Preparación de $Ti[\eta^5-C_5H_3(SiMe_3)(SiMe_2O^iBu_8Si_8O_{12}-\kappa O)]Cl_2$ (33)*

En una ampolla, se añade **11** (0.35 g; 0.91 mmol) y $Si_8O_{12}^iBu_8(OH)_2$ (0.81 g; 0.91 mmol) agitándose hasta obtener un sólido homogéneo de color marrón. Sobre la mezcla de sólidos se añade diclorometano (20 mL) y NEt_3 (0.25 mL; 1.8 mmol). La mezcla de reacción se mantiene agitando a temperatura ambiente durante doce horas. Se filtra y se evapora el disolvente quedando un aceite de color amarillo. La mezcla de **33** y **34**. (0.95 g, 0.79 mmol) se obtiene por extracción del medio de reacción con hexano (2 x 10 mL) Resultó imposible separar esta mezcla de reacción, aunque como los compuestos **33** y **34** son isómeros estructurales el análisis elemental se ajusta a la formulación propuesta.

Rendimiento = 87%

Análisis elemental % para $C_{42}H_{90}Cl_2O_{13}Si_{10}Ti$:

Calculado: C, 41.93; H, 7.48

Obtenido: C, 41.89; H, 7.45

• *Preparación de $Ti[\eta^5-C_5H_3(SiMe_3)(SiMe_2Cl)](Bu_8Si_8O_{13}-\kappa^2 O_2)$ (34)*

En una ampolla, se añade **11** (0.35 g; 0.91 mmol) y $Si_8O_{12}^iBu_8(OH)_2$ (0.81 g; 0.91 mmol) agitándose hasta obtener un sólido homogéneo de color marrón. Sobre la mezcla de sólidos se añade tolueno (20 mL) y NEt_3 (0.25 mL; 1.8 mmol). Se mantiene agitando a temperatura ambiente durante doce horas. Se filtra y evapora el disolvente quedando un sólido de color amarillo que se extrae con

hexano (2 x 10 mL) quedando el complejo **34** (1.03 g, 0.86 mmol) como un sólido amarillo después de evaporar el disolvente.

Rendimiento = 95%

Análisis elemental % para $C_{42}H_{90}Cl_2O_{13}Si_{10}Ti$:

Calculado: C, 41.93; H, 7.48

Obtenido: C, 41.90; H, 7.41

• *Preparación de $Ti[\eta^5-C_5H_4(SiMe_2Cl)](\textit{Bu}_8Si_8O_{13}-\kappa^2O_2)$ (**35**)*

En una ampolla se añade **18** (0.1 g; 0.3 mmol) y $Si_8O_{12}Bu_8(OH)_2$ (0.27 g; 0.3 mmol) agitándose hasta obtener un sólido homogéneo de color marrón. Sobre la mezcla de sólidos se añade diclorometano o tolueno (20 mL) y NEt_3 (0.083 mL; 0.6 mmol) y en el caso de tolueno precipita un sólido. La disolución se mantiene agitando a temperatura ambiente durante doce horas tras las cuales se evapora el disolvente quedando un sólido amarillo oscuro. El complejo **35** (0.28 g, 0.25 mmol) se obtiene por extracción con n-hexano (3 x 15 mL).

Rendimiento: 85%

Análisis elemental % para $C_{39}H_{82}Cl_2O_{13}Si_9Ti$:

Calculado: C, 41.42; H, 7.25

Obtenido: C, 41.47; H, 7.22

• *Preparación de $Ti[\eta^5-C_5H_4(SiMe_2O\textit{Bu}_8Si_8O_{12}-\kappa O)]Cl_2$ (**36**)*

Siguiendo el mismo procedimiento que para el complejo **35**, pero usando como disolvente diclorometano. La mezcla de reacción se mantiene en agitación durante 20 días y a una temperatura de 70 °C. Transcurrido ese tiempo, se lleva a temperatura ambiente, se filtra y evapora el disolvente. El

residuo obtenido se extrae con tolueno (3 x 15 mL) y la disolución se lleva a sequedad dando lugar a **36** (0.29 g, 0.26 mmol) como un sólido amarillo claro

Rendimiento: 90%

Análisis elemental % para $C_{39}H_{82}Cl_2O_{13}Si_9Ti$:

Calculado: C, 41.42; H, 7.25

Obtenido: C, 41.38; H, 7.21

- *Preparación de $Ti[\eta^5-C_3Me_4(SiMe_2O^iBu_7Si_8O_{12})]Cl_3$ (**39**)*

En una ampolla se añade **1** (0.22 g; 0.6 mmol) y **37** (0.5 g; 0.6 mmol) agitándose hasta obtener un sólido homogéneo. Sobre la mezcla de sólidos se añade diclorometano (20 mL) y NEt_3 (0.083 mL; 0.6 mmol). La mezcla de reacción se mantiene en agitación durante cinco días tras los cuales se filtra y evapora el disolvente. El compuesto **39** (0.42 g, 0.36 mmol) se extrae con hexano (2 x 5 mL) como un sólido de color rojo oscuro.

Rendimiento: 60%

Análisis elemental % para $C_{39}H_{81}Cl_3O_{13}Si_9Ti$:

Calculado: C, 40.22; H, 6.95

Obtenido: C, 40.42; H, 7.28

- *Preparación de $Ti[\eta^5-C_5H_3(SiMe_3)(SiMe_2Cl)](O^iBu_7Si_8O_{12})Cl_2$ (**40**)*

En una ampolla se añade **11** (0.20 g; 0.52 mmol) y **37** (0.43 g; 0.52 mmol) seguido de tolueno (20 mL) y NEt_3 (0.072 mL, 0.52 mmol). Al cabo de 1.5 horas se filtra el crudo de reacción y la disolución resultante se evapora. El compuesto **40** (0.49 g, 0.42 mmol) se obtiene por extracción repetidas veces

con tolueno (3 x 10 mL), del crudo de reacción como un sólido de color amarillo verdoso.

Rendimiento: 83%

Análisis elemental % para $C_{38}H_{82}Cl_3O_{13}Si_{10}Ti$:

Calculado: C, 38.60; H, 6.94

Obtenido: C, 38.65; H, 7.01

- *Preparación de $Ti\{\eta^5-C_5H_3(SiMe_3)(SiMe_2O^iBu_7Si_8O_{12})\}(O^iBu_7Si_8O_{12})\}Cl_2$ (**41**)*

Se añade en una ampolla **11** (0.20 g; 0.52 mmol) y **37** (0.43 g; 0.52mmol). Posteriormente se agita hasta que la mezcla de sólidos sea homogénea y se añade tolueno (20 mL) y NEt_3 (0.072 mL, 0.52 mmol). La mezcla de reacción se mantiene con agitación durante cuatro horas. Con la filtración y extracción posterior con tolueno (2 x 15mL), se obtiene el producto **41**, (0.45 g, 0.23 mmol) como un sólido microcristalino de color amarillo.

Rendimiento: 45%

Análisis elemental % para $C_{66}H_{142}Cl_2O_{26}Si_{18}Ti$:

Calculado: C, 40.13; H, 7.18

Obtenido: C, 40.85; H, 7.32

- *Preparación de $Ti[\eta^5-C_5H_3(SiMe_3)(SiMe_2O^iBu_7Si_8O_{12})]Cl_3$ (**42**)*

En una ampolla se añade **11** (0.20 g; 0.52 mmol) y **37** (0.43 g; 0.52 mmol), diclorometano (20 mL) NEt_3 (0.072 mL; 0.52 mmol) siguiendo el mismo procedimiento que en la preparación del complejo **40**. Transcurridas 24 horas en agitación a temperatura ambiente se evapora el disolvente y el complejo **42** (0.46 g, 0.39 mmol) se obtiene por extracción con tolueno (3 x 10 mL) del

crudo de reacción como un sólido amarillento después de evaporar el disolvente.

Rendimiento: 75%

Análisis elemental % para $C_{38}H_{82}Cl_3O_{13}Si_{10}Ti$:

Calculado: C, 38.60; H, 6.94

Obtenido: C, 38.57; H, 6.89

• *Preparación de $Ti[\eta^5-C_5Me_4(SiMe_2OPh_7Si_8O_{12})]Cl_3$ (**43**)*

En una ampolla se añade **1** (0.19 g; 0.51 mmol) y **38** (0.5 g; 0.51 mmol), se agita hasta que la mezcla de sólidos sea homogénea. Y se añade diclorometano (20 mL) y NEt_3 (0.071 mL; 0.51 mmol). La mezcla de reacción se mantiene con agitación durante doce horas. Con la filtración y lavado posterior con tolueno (3 x 15mL) se obtiene el producto **43**, (0.35 g, 0.31 mmol) como un sólido microcristalino de color rojizo.

Rendimiento: 61%

Análisis elemental % para $C_{53}H_{53}Cl_3O_{13}Si_9Ti$:

Calculado: C, 48.79; H, 4.06

Obtenido: C, 48.85; H, 4.12

• *Preparación de la mezcla de compuestos **43** y $Ti[(\eta^5-C_5Me_4SiMe_2Cl)](OPh_7Si_8O_{12})Cl_2$ (**44**)*

El compuesto **44** no ha sido posible obtenerlo de forma pura, únicamente se obtiene formando parte de una mezcla de reacción, cuando siguiendo el mismo procedimiento que para el complejo **43** se hace reaccionar la mezcla en tolueno y no en diclorometano. Se obtiene una mezcla de los complejos **43** y **44** en proporción 1:1.

-
- *Preparación de la mezcla de compuestos* $Ti\{\eta^5-C_5H_3(SiMe_3)(SiMe_2Cl)\}(OPh_7Si_8O_{12})Cl_2$ (45) y $Ti\{\eta^5-C_5H_3(SiMe_3)(SiMe_2OPh_7Si_8O_{12})\}Cl_3$ (46)

El compuesto **45** no ha sido posible obtenerlo de forma pura, únicamente se obtiene formando parte de una mezcla de reacción cuando, siguiendo el mismo procedimiento que para el complejo **43** se hace reaccionar la mezcla en tolueno. Se obtiene una mezcla de los complejos **45** y **46** en proporción 1:0.7.

- *Preparación de* $Ti[\eta^5-C_5H_3(SiMe_3)(SiMe_2OPh_7Si_8O_{12})]Cl_3$ (46)

En una ampolla se añade **11** (0.20 g; 0.52 mmol) y **38** (0.51 g, 0.52 mmol), diclorometano (20 mL) y NEt_3 (0.072 mL; 0.52 mmol). Transcurridas doce horas en agitación a temperatura ambiente, se evapora el disolvente y el complejo **46** (0.58 g, 0.44 mmol) se obtiene por extracción con hexano (3 x 10 mL) y posterior evaporación del disolvente como un sólido amarillo.

Rendimiento: 85%

Análisis elemental % para $C_{52}H_{54}Cl_3O_{13}Si_{10}Ti$:

Calculado: C, 47.24; H, 4.08

Obtenido: C, 47.35; H, 4.12

VII.3.2. Pruebas catalíticas.

a. Epoxidación de olefinas.

Las reacciones catalíticas son realizadas en atmósfera de argón en un porcentaje del compuesto **19, 21, 25, 27, 29, 30** de 0.5 % mol con respecto a 1 mol de sustrato. En un Schlenk de capacidad 25 mL se añaden el catalizador y el disolvente (2 mL de CH₂Cl₂, para las experiencias con TBHP y 2 mL de CH₃CN para las experiencias con H₂O₂). A continuación se añade el estándar mesitileno (100 µL), el sustrato (cis-cicloocteno (0.13 mL, 1mmol), R-limoneno (0.16 mL, 1mmol), 1-octeno (0.81 mL, 1mmol)) y el agente oxidante (0.36 mL de una disolución 5.5 M en decano de TBHP, 2mmol o 0,2 mL de una disolución acuosa al 30% de H₂O₂, 2 mmol). Rápidamente se introduce en un baño de aceite a la temperatura de 50 ó 70 °C.

La reacción catalítica comienza con la adición del agente oxidante y las muestras de 0.05 mL de disolución se cogen inmediatamente después de añadir el oxidante y después a tiempos de 10, 15, 30 min, 1 h y a partir de entonces en intervalos de 1 hora. Se trata la alícuota con 0.5 mL de disolvente (el mismo que se haya usado en la reacción), la punta de una espátula de óxido de manganeso (MnO₂) y una espátula de sulfato de sodio (Na₂SO₄). Esta suspensión se filtra sobre celite y se inyecta en el cromatógrafo de gases.

Las condiciones de medida para el cromatógrafo de gases son las siguientes:

Detector e inyector a la misma temperatura de 250 °C, con el horno a una temperatura inicial de 60 °C y una temperatura final de 190 °C.

Para *cis*-cicloocteno y 1-octeno: 60 °C durante 0 min + una rampa de 10 °C/min hasta llegar a una temperatura de 110 °C + una rampa de 50 °C/min hasta llegar a 190 °C durante 5 min.

Para R-limoneno: 60 °C durante 10 min+ una rampa de 10 °C/min hasta llegar a una temperatura de 110 °C + una rampa de 50 °C/min hasta llegar a 190 °C durante 8 min.

Los valores de conversión, rendimiento, productividad (TON), actividad (TOF) en función de la formación del epóxido se calculan según las siguientes fórmulas:

$[S]_i$ = área del pico del sustrato/ área del pico de mesitileno a tiempo $t = i$

$[P]_i$ = área del pico del producto/ área del pico de mesitileno a tiempo $t = i$

$[S]_0$ = área del pico del sustrato/ área del pico de mesitileno a tiempo $t = 0$

$$\text{Conversión} = \{[S]_0 - [S]_i / [S]_0\} \times 100$$

Cuando la reacción conduce a un solo producto (selectividad = 100%)

$$\text{Conversión} = \{[P]_i / ([S]_i + [P]_i)\} \times 100$$

Si la reacción no conduce a un solo producto es necesario calcular la suma de todos los posibles productos que se puedan formar.

El rendimiento se calcula según la fórmula:

$$\text{Rendimiento (R)} = \{[P]_i / [S]_0\} \times 100$$

$$\text{TON} = [\text{Epóxido}] / [Ti]$$

$$\text{TOF (h}^{-1}\text{)} = [\text{Epóxido}] / ([Ti] \times \text{tiempo (h)})$$

Donde [Epóxido] (mmol %) = [sustrato] x R

b. Reacciones de sulfoxidación.

Las reacciones catalíticas se realizan en un tubo de RMN con válvula de teflón, al que se añade una disolución del compuesto **19**, **21**, **25**, **27**, **29** o **30** al 1% mol con respecto a 1 mol de sustrato, usando como disolvente CDCl₃ (4 μL, cuando se usa como agente oxidante TBHP) o CD₃CN (4 μL, cuando se usa como agente oxidante H₂O₂). A dicha disolución se añade mesitileno como estándar (1 μL), tioanisol (20.7 μL, 1.76 · 10⁻⁶ mmol) y por último el agente oxidante (1.5 equivalentes; 2.64 · 10⁻⁶ mmol, 48 μL para TBHP y 26.9 μL para H₂O₂).

La reacción catalítica comienza con la adición del agente oxidante y se recogen los espectros de RMN-¹H inmediatamente después de añadir el oxidante y a tiempos de 10, 15, 30 min, 1 h y en intervalos de 1 hora a partir de la primera. Los valores de conversión, rendimiento, TON y TOF se han calculado siguiendo las mismas fórmulas que para la epoxidación de olefinas.

♣ VII.4. Bibliografía.

1. R. B. King, F. G. A. Stone, W. L. Jolly, G. Austin, W. vey, *Inorg. Synth.* **1963**, 7, 99.
2. T. K. Panda, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Organometallics* **2003**, 22, 877.
3. C. Jesús. *Tesis Doctoral*. Universidad de Alcalá, **2002**.
4. S. Ciruelos. *Tesis Doctoral*. Universidad de Alcalá, **1997**.
5. O. Buitrago. *Tesis Doctoral*. Universidad de Alcalá, **2008**.
6. S. Ciruelos. *Tesis Doctoral*. Universidad de Alcalá, **1997**.
7. P. D. Lickiss, A. D. Redhouse, R. J. Thompson, W. A. Staczyk, K. Razga, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 453, 13.
8. R. Duchateau, U. Cremer, R. J. Harmsen, S. I. Mohamud, H. C. L. Abbenhuis, R. A. van Santen, A. Meetsma, S. K. H. Thiele, M. F. H. van Tol, M. Kranenburg, *Organometallics* **1999**, 18, 5447.

