



Universidad  
de Alcalá

FACULTAD DE QUÍMICA

Departamento de Química Inorgánica

TESIS DOCTORAL

**COMPLEJOS DINUCLEARES  
 $\mu$ -CICLOPENTADIENILSILOXO DE TITANIO  
Y SUS APLICACIONES CATALÍTICAS**

**Lorena Postigo Galindo**

**Alcalá de Henares, 2009**





# Universidad de Alcalá

FACULTAD DE QUÍMICA

Departamento de Química Inorgánica

TESIS DOCTORAL

**COMPLEJOS DINUCLEARES  
 $\mu$ -CICLOPENTADIENILSILOXO DE TITANIO  
Y SUS APLICACIONES CATALÍTICAS**

Memoria presentada en la  
Universidad de Alcalá, para optar  
al grado de Doctora en Química  
por la Licenciada

**Lorena Postigo Galindo**



PASCUAL ROYO GRACIA, Catedrático de Química Inorgánica del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá y,

JAVIER SÁNCHEZ-NIEVES FERNÁNDEZ, Investigador Doctor contratado por el CIBER-BBN (Universidad de Alcalá).

**CERTIFICAN:**

Que la presente Memoria titulada: **“Complejos dinucleares  $\mu$ -ciclopentadienilsiloxo de titanio y sus aplicaciones catalíticas”** ha sido realizada con nuestra inmediata dirección en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá, por la licenciada Lorena Postigo Galindo y autorizamos su presentación para que sea calificada como Tesis Doctoral.

Alcalá de Henares, Enero de 2009

Fdo.: Prof. Pascual Royo Gracia

Fdo.: Dr. Javier Sánchez-Nieves Fernández



**TOMÁS CUENCA ÁGREDA**, Director del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá.

**CERTIFICA:**

Que la presente Memoria titulada: **“Complejos dinucleares  $\mu$ -ciclopentadienilsiloxo de titanio y sus aplicaciones catalíticas”** ha sido dirigida por el Prof. Dr. Pascual Royo Gracia y el Dr. Javier Sánchez-Nieves Fernández y realizada por la Licenciada Lorena Postigo Galindo 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, Enero de 2009

Fdo.: Prof. Tomás Cuenca Ágreda.





Ahora me gustaría dar las gracias a todos los que me han ayudado y acompañado durante esta etapa de la que tanto he aprendido y que siempre recordaré de una manera muy especial:

Al Prof. Pascual Royo por la oportunidad de realizar la Tesis Doctoral en este grupo de investigación y por sus enseñanzas durante estos años.

A Javier porque ha sido genial trabajar contigo. Gracias por todo lo que me has enseñado en la línea, con la escritura... En especial, por tu interés porque tuviera una buena formación, transmitirme que de todo se aprende algo y que muchas veces en la diferencia está la clave.

A la Dra. Marta E. G. Mosquera por la resolución de las estructuras cristalinas descritas en esta Memoria.

Al Dr. Agustín Lledós por la realización de los estudios teóricos presentados en esta Memoria.

A Mari Carmen, mi fiel amiga de aventuras, con la que he compartido mucho durante todo este tiempo, gracias por demostrarme que siempre puedo contar contigo. También por aguantarme y ayudarme estos meses en nuestro despacho, Mari ¿esta frase suena bien?, ánimo ya queda poco. A Chema, por el buen ambiente que creas a la hora de trabajar, el laboratorio no hubiese sido tan divertido sin ti. Gracias por estar siempre ahí cuando lo he necesitado. A mi Merche (Addis), por los buenos ratos en el cuarto (casi acabo hablando cubano, cierra la gaveta) y por tu cariño, mucha suerte en este camino. A Cris, la más "apañá" y mañosa, gracias por los buenos ratos en el labo y por estar siempre dispuesta a echarme una mano, ánimo con la Tesis.

A Gerardo, mi padrino en Química en acción, porque sin tu ayuda mis dibujos hubiesen sido un poco bochornosos... Y por sentarte conmigo a discutir algo de Química. He aprendido mucho, gracias.

A Vanessa, mi profe de polimerización, por ser tan generosa y estar siempre dispuesta a resolver una duda o dar alguna idea o consejo. Todos aprendemos mucho gracias a ti.

A mis amigas orgánicas, primero por el suministro de papel Albal que tanto ha ayudado a mis reacciones. A María por ser tan buena

niña, por tus visitas a inorgánica (nos hemos reído mucho juntas), por escucharme cuando lo he necesitado y por la genial sorpresa en Holanda... Y a Marta, porque aunque casi nos matas con tus ganas de fiesta, ha sido un placer compartir contigo estos años de Tesis, y claro, por nuestro verano en Groningen con la bici, en DePintelier, en los trenes, ¿dejaremos de equivocarnos? Gracias a Tati y a Nuria por cuidarme tan bien por aquellos lugares, es genial encontrarse con gente como vosotras por el mundo.

A todos los "dendris" por los buenos ratos en la comida y por el dewart pin y pon que tanta suerte me ha dado en mis experimentos a baja temperatura. En especial, a Susana y a Virginia, mis chicas del equipo ganador, gracias por todo, por animarme, mimarme y ayudarme, os deseo lo mejor. Y no me olvido de la última en llegar, Alba gracias por ser tan feliz siempre nos alegras el día, no lo pierdas.

A Patricia y María, mis doctoras favoritas, por enseñarme tantas cosas cuando empezaba. A Ana, gracias por tu apoyo en los duros comienzos y transmitirme tu ilusión por la Química.

A Alfredo, siempre dispuesto a perder su tiempo en solucionar nuestros problemillas con los ordenadores y por introducirnos en el mundo del photoshop.

A Lola, por tu apoyo incondicional durante estos años y por tus consejos para que tuviera una actitud práctica con el doctorado.

A mis amigos de siempre Carlos, César, Fuen, Moni, Lourdes, Maribel, Gallar... Sé que tengo mucha suerte de tener a gente tan extraordinaria cerca de mí. Gracias por vuestro interés y preocupación en todo lo que tiene que ver conmigo y animarme con la Tesis.

A mis padres y a mi hermano, por animarme en todo lo que emprendo. En especial a que hiciera la Tesis (aunque en un principio tenía millones de dudas), gracias por creer en mí y también por aguantarme. A mis abuelos, por enseñarme desde pequeña el valor que tiene el poder estudiar y preocuparse por mis tareas.

A mi familia



# ÍNDICE GENERAL

	<u>Pág</u>
<b>Capítulo 1</b>	
<b>“Introducción general y objetivos”</b>	
1.1. Introducción general .....	3
1.2. Aplicaciones catalíticas de complejos dinucleares .....	7
1.2.1. Complejos metalloceno dinucleares .....	7
1.2.2. Complejos de geometría forzada dinucleares .....	10
1.3. Métodos de síntesis de complejos ciclopentadienilo dinucleares de metales del grupo cuatro .....	15
1.4. Formación de complejos dinucleares por hidrólisis de enlaces Si-Cl en el anillo ciclopentadienilo .....	19
1.5. Características estructurales del complejo $[(TiCl_2)_2(\mu\{-\eta^5-C_5Me_4SiMeO\}_2(\mu-O)\})] (1)$ .....	21
1.6. Objetivos y distribución de la Memoria .....	24
1.7. Bibliografía .....	28
<b>Capítulo 2</b>	
<b>“Síntesis de complejos dinucleares <math>[(TiXX')_2(\mu\{-\eta^5-C_5Me_4SiMeO\}_2(\mu-O)\})]”</math></b>	
2.1. Síntesis de complejos alquilo .....	35
2.1.1. Introducción .....	35
2.1.2. Síntesis y caracterización de los complejos tetraalquilo $[(TiR_2)_2(\mu\{-\eta^5-C_5Me_4SiMeO\}_2(\mu-O)\})] (R = Me \mathbf{2}, Bz \mathbf{3})$ .....	37
2.2. Síntesis de complejos dicitopentadienilo .....	40
2.2.1. Introducción .....	40

2.2.2.	Síntesis y caracterización estructural de los complejos cloruro $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}\}_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$ (4a-b) y $[(\text{TiCl}_2)\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}\}(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$ (5) .....	42
2.2.3.	Síntesis y caracterización estructural de los complejos metilo $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Me}\}_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$ (6a-c) .....	50
2.2.4.	Estudios relacionados con la formación de los isómeros 6a-c ....	56
2.3.	Síntesis de complejos alcoxo .....	61
2.3.1.	Introducción .....	61
2.3.1.1.	Características del enlace M-OR .....	61
2.3.1.2.	Ligandos alcoxo bidentados .....	63
2.3.1.3.	Métodos de síntesis de complejos alcoxo .....	63
2.3.2.	Síntesis y caracterización estructural del complejo tetraalcoxo $[\{\text{Ti}(\text{O}/\text{Pr})_2\}_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$ (7) .....	65
2.3.3.	Síntesis y caracterización estructural de complejos con puente dialcoxo $[(\text{TiCl})_2(\mu\text{-O}_2\text{L})(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$ ( $\text{O}_2\text{L} =$ $\text{O}_2\text{SiPh}_2$ 8, $\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4$ 9, 1,2-( $\text{O}$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_4$ 10, 1,2-( $\text{OCH}_2$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_4$ 11) .....	67
2.3.4.	Síntesis y caracterización estructural de complejos alquilo con puente dialcoxo $[(\text{TiR})_2(\mu\text{-O}_2\text{L})(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$ ( $\text{O}_2\text{L} =$ $\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4$ ; R = Me 12, Bz 13. $\text{O}_2\text{L} =$ 1,2-( $\text{O}$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_4$ ; R = Me 14, Bz 15) .....	76
2.4.	Estudio por difracción de rayos X de los complejos 4b, 9 y 10 .....	82
2.5.	Bibliografía .....	95

### Capítulo 3

#### “Estudio de reactividad frente a ácidos de Lewis”

3.1.	Antecedentes bibliográficos .....	101
3.1.1.	Tipos de cocatalizadores .....	102
3.1.2.	Síntesis de especies catiónicas por reacción con ácidos de Lewis .....	107

3.1.3.	Procesos de desactivación de los pares iónicos .....	110
3.2.	Reactividad de los complejos dinucleares monociclopentadienilo de titanio $[(TiX_2)_2(\mu-\{\eta^5-C_5Me_4SiMeO\}_2(\mu-O))]$ (X = Cl, Me, Bz) frente a ácidos de Lewis .....	112
3.2.1.	Reacciones con $[(TiCl_2)_2(\mu-\{\eta^5-C_5Me_4SiMeO\}_2(\mu-O))]$ (1). Formación y caracterización estructural del aducto oxoalano $[(TiCl_2)_2\{\mu-\{\eta^5-C_5Me_4SiMeO\}_2\{\mu-O-Al(C_6F_5)_3\}\}]$ (16) .....	113
3.2.2.	Reacciones con $[(TiMe_2)_2(\mu-\{\eta^5-C_5Me_4SiMeO\}_2(\mu-O))]$ (2) .....	115
3.2.3.	Reacciones con $[(TiBz_2)_2(\mu-\{\eta^5-C_5Me_4SiMeO\}_2(\mu-O))]$ (3) .....	115
3.2.3.1.	Formación y caracterización estructural de las especies iónicas $[(TiBz)_2(\mu-X)(\mu-\{\eta^5-C_5Me_4SiMeO\}_2(\mu-O))][Q]$ (17-19) a temperatura ambiente .....	115
3.2.3.2.	Formación y caracterización estructural del aducto oxoborano $[(TiBz_2)_2\{\mu-\{\eta^5-C_5Me_4SiMeO\}_2\{\mu-O-B(C_6F_5)_3\}\}]$ (20) y del complejo iónico $[(TiBz)_2(\mu-Bz)(\mu-\{\eta^5-C_5Me_4SiMeO\}_2(\mu-O))][B(C_6F_5)_4]$ (21-C) a temperatura baja .....	124
3.2.3.3.	Formación y caracterización estructural de las especies iónicas $[(TiBz\{\eta^6-PhCH_2B(C_6F_5)_3\})_2(\mu-\{\eta^5-C_5Me_4SiMeO\}_2(\mu-O))]$ (22-A) y $[(Ti\{\eta^6-PhCH_2B(C_6F_5)_3\})_2(\mu-\{\eta^5-C_5Me_3(\eta^1-CH_2)SiMeO\}_2(\mu-O))]$ (23-A) .....	131
3.3.	Reactividad de los complejos dinucleares diciclopentadienilo de titanio $[(Ti\{\eta^5-C_5H_5\}X)_2(\mu-\{\eta^5-C_5Me_4SiMeO\}_2(\mu-O))]$ (X = Cl, Me) frente a ácidos de Lewis .....	139
3.3.1	Reacciones con $[(Ti\{\eta^5-C_5H_5\}Cl)_2(\mu-\{\eta^5-C_5Me_4SiMeO\}_2(\mu-O))]$ (4a). Formación y caracterización estructural de las especies iónicas $[(Ti\{\eta^5-C_5H_5\}Cl)_2(\mu-Cl)(\mu-\{\eta^5-C_5Me_4SiMeO\}_2(\mu-O))][Q]$ (Q = ClB(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> 24-D, ClAl(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> 24-E, B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> 24-C) .....	140

3.3.2. Reacciones con $[(\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Me})_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$ (6a-c) .....	145
3.3.2.1. Reacciones de los complejos $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Me}\}_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$ (6a-c) con $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (E = B, Al) ...	147
3.3.2.2. Reacciones de los complejos $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Me}\}_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$ (6a-c) con $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ . Formación y caracterización estructural de las especies iónicas $[(\text{TiCp})(\text{TiCpMe})(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (25a-C, 25b-C) y $[(\text{TiCp})_2(\mu\text{-X})(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (X = Cl 24-C, Br 26-C, F 27-C) .....	147
3.4. Reactividad de los complejos dinucleares de titanio con grupos alcoxo terminales $[\{\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_2\}_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$ (7) y dialcoxo puente $[(\text{TiX})_2(\mu\text{-O}_2\text{L})(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$ (X = Cl, Me, Bz) frente a ácidos de Lewis .....	153
3.4.1. Reacciones con $[(\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_2)_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$ (7) .	154
3.4.2. Reacciones con $[(\text{TiCl})_2(\mu\text{-O}_2\text{C}_2\text{H}_4)(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$ (9). Formación y caracterización estructural de $[\{\text{TiCl}(\text{C}_6\text{F}_5)\}_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$ (28) .....	154
3.4.3. Reacciones con $[(\text{TiCl})_2\{\mu\text{-1,2-(O)}_2\text{C}_6\text{H}_4\}\{\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$ (10). Formación y caracterización estructural de $[(\text{TiCl})_2\{\mu\text{-1,2-(O)}_2\text{C}_6\text{H}_4\}\{\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2\{\mu\text{-O}\cdot\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}\}]$ (29) y $[(\text{TiCl})\{\text{Ti}(\text{C}_6\text{F}_5)\}\{\mu\text{-1,2-(O)}_2\text{C}_6\text{H}_4\}\{\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$ (30) .....	157
3.4.4. Reacciones con $[(\text{TiMe})_2\{\mu\text{-1,2-(O)}_2\text{C}_6\text{H}_4\}\{\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$ (14) .....	162
3.4.5. Reacciones con $[(\text{TiBz})_2(\mu\text{-O}_2\text{L})(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$ ( $\text{O}_2\text{L} = \text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4$ 13, 1,2-(O) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> 15). Formación y caracterización estructural de las especies $[\text{Ti}(\text{TiBz})(\mu\text{-O}_2\text{L})(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))][\text{BzE}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ ( $\text{O}_2\text{L} = \text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4$ ; E = B 31-A, Al 31-B. $\text{O}_2\text{L} = 1,2\text{-(O)}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ; E = B 32-A) .....	163
3.5. Bibliografía .....	168



## Capítulo 4

### “Estudios de polimerización”

4.1. Consideraciones generales sobre los estudios de polimerización realizados .....	175
4.2. Técnicas de caracterización de polímeros .....	176
4.3. Polimerización de etileno .....	178
4.3.1. Antecedentes bibliográficos de polimerización de etileno con compuestos alcoxo monociclopentadienilo de titanio .....	178
4.3.2. Síntesis y caracterización estructural del complejo mononuclear $[\text{TiCp}^*\text{Cl}_2(\text{OSi}/\text{Pr}_3)]$ ( <b>33</b> ) ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) .....	182
4.3.3. Ensayos de polimerización .....	183
4.4. Polimerización de metilmetacrilato .....	185
4.4.1. Antecedentes bibliográficos sobre los diferentes mecanismos en la polimerización de MMA .....	185
4.4.1.1. Complejos organometálicos empleados en la polimerización de MMA .....	187
4.4.1.2. Mecanismos de polimerización de MMA: monometálico y bimetálico .....	190
4.4.1.3. Determinación de la tacticidad del polimetilmetacrilato mediante RMN .....	194
4.4.2. Síntesis y caracterización estructural del complejo mononuclear $[\text{TiCp}^*\text{Cl}_2(\text{OSi}/\text{Pr}_3)]$ ( <b>34</b> ) ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) .....	196
4.4.3. Estudio de la reactividad del complejo <b>34</b> frente a ácidos de Lewis .....	197
4.4.4. Estudio por difracción de rayos X del complejo $[\text{TiCp}^*\{\text{OB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}(\mu\text{-O})_2]$ ( <b>36</b> ) .....	201
4.4.5. Ensayos de polimerización .....	203
4.5. Polimerización de $\epsilon$ -caprolactona .....	208

4.5.1	Antecedentes bibliográficos sobre la polimerización de ésteres cíclicos .....	208
4.5.2.	Ensayos de polimerización .....	213
4.6.	Bibliografía .....	216

## Capítulo 5

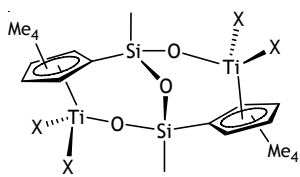
### “Parte experimental”

5.1.	Condiciones generales de trabajo .....	225
5.2.	Técnicas estructurales y de análisis .....	225
5.2.1.	Análisis elemental de C, H, N .....	225
5.2.2.	Resonancia magnética nuclear (RMN) .....	226
5.2.3.	Difracción de rayos X .....	228
5.2.4.	Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	231
5.2.5.	Cromatografía de permeación de gel (GPC) .....	231
5.3.	Productos de partida empleados .....	231
5.4.	Descripción de las preparaciones de los compuestos sintetizados .....	232
5.4.1.	$[(\text{TiBz}_2)_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$ (3) .....	232
5.4.2.	$[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}\}_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$ (4a) .....	233
5.4.3.	$[(\text{TiCl}_2)\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}\}(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$ (5) .....	234
5.4.4.	$[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Me}\}_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$ (6a-c) .....	234
5.4.5.	$[\{\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_2\}_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$ (7) .....	235
5.4.6.	$[(\text{TiCl})_2(\mu\text{-O}_2\text{SiPh}_2)(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$ (8) .....	236
5.4.7	$[(\text{TiCl})_2(\mu\text{-O}_2\text{C}_2\text{H}_4)(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$ (9) .....	236
5.4.8.	$[(\text{TiCl})_2\{\mu\text{-}1,2\text{-}(\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4\}\}(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$ (10) .....	237
5.4.9.	$[(\text{TiCl})_2\{\mu\text{-}1,2\text{-}(\text{OCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\}\}(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$ (11) ...	237
5.4.10.	$[(\text{TiMe})_2(\mu\text{-O}_2\text{C}_2\text{H}_4)(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$ (12) .....	238

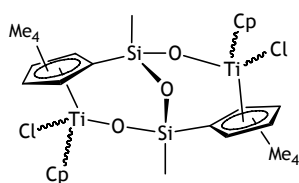
5.4.11.	$[(\text{TiBz})_2(\mu\text{-O}_2\text{C}_2\text{H}_4)(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$ (13) .....	238
5.4.12.	$[(\text{TiMe})_2\{\mu\text{-1,2-(O)}_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$ (14) .....	239
5.4.13.	$[(\text{TiBz})_2\{\mu\text{-1,2-(O)}_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$ (15) .....	239
5.4.14.	$[(\text{TiCl}_2)_2\{\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2\{\mu\text{-O}\cdot\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}\}]$ (16) .....	240
5.4.15.	$[(\text{TiBz})_2(\mu\text{-X})(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))][\text{Q}]$ (17-19) .....	240
5.4.16.	$[(\text{TiBz}_2)_2\{\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2\{\mu\text{-O}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}\}]$ (20) .....	242
5.4.17.	$[(\text{TiBz})_2(\mu\text{-Bz})(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (21-C) .....	242
5.4.18.	$[(\text{TiBz}\{\eta^6\text{-PhCH}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\})_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$ (22-A) .....	243
5.4.19.	$[(\text{Ti}\{\eta^6\text{-PhCH}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\})_2\{\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_3(\eta^1\text{-CH}_2)\text{SiMeO}\}_2\{\mu\text{-O}\}\}]$ (23-A) .....	243
5.4.20.	$\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))][\text{Q}]$ (Q = $\text{ClB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 24-D, $\text{ClAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 24-E, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 24-C) .....	244
5.4.21.	$\{[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Me}\}(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))\}]$ $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (25a-C, 25b-C) .....	246
5.4.22.	$\{[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2(\mu\text{-X})(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))\}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (X = Cl 24-C, Br 26-C, F 27-C) .....	246
5.4.23.	$\{[\text{TiCl}(\text{C}_6\text{F}_5)]_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))\}]$ (28) .....	247
5.4.24.	$[(\text{TiCl})_2\{\mu\text{-1,2-(O)}_2\text{C}_6\text{H}_4\}\{\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2\{\mu\text{-O}\cdot\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}\}]$ (29) y $[(\text{TiCl})\{\text{Ti}(\text{C}_6\text{F}_5)\}\{\mu\text{-1,2-(O)}_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$ (30) .....	247
5.4.25.	$[\text{Ti}(\text{TiBz})(\mu\text{-O}_2\text{C}_2\text{H}_4)(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))][\text{Q}]$ (Q = $\text{BzB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 31-A, $\text{BzAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 31-B) .....	248
5.4.26.	$[\text{Ti}(\text{TiBz})\{\mu\text{-1,2-(O)}_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))][\text{BzB}$ $(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (32-A) .....	249
5.4.27.	$[\text{TiCp}^*\text{Cl}_2(\text{OSi}/\text{Pr}_3)]$ (33) .....	250
5.4.28.	$[\text{TiCp}^*\text{Me}_2(\text{OSi}/\text{Pr}_3)]$ (34) .....	250
5.4.29.	$[\text{TiCp}^*\text{Me}(\text{OSi}/\text{Pr}_3)\{\text{MeE}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}]$ E = B (35-F), Al (35-G) .....	251
5.5.	Descripción de las pruebas de polimerización .....	252

5.5.1.	Polimerización de etileno .....	252
5.5.2.	Polimerización de metilmetacrilato .....	253
5.5.3.	Polimerización de $\epsilon$ -caprolactona .....	254
5.6.	Bibliografía .....	255
	<b>Conclusiones .....</b>	<b>257</b>
	<b>Apéndice 1 “Selección de espectros” .....</b>	<b>265</b>
	<b>Apéndice 2 “Cálculo teórico” .....</b>	<b>277</b>
	<b>Summary .....</b>	<b>283</b>

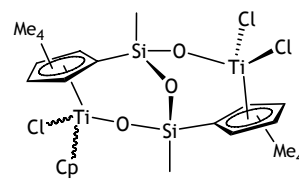
# ÍNDICE DE COMPUESTOS



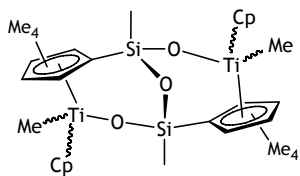
X = Cl (1), Me (2), Bz (3)



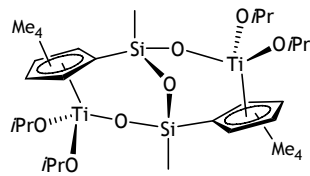
4 (a, b)



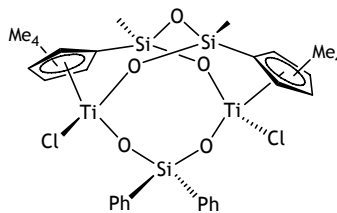
5



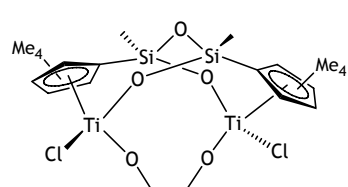
6 (a, b, c)



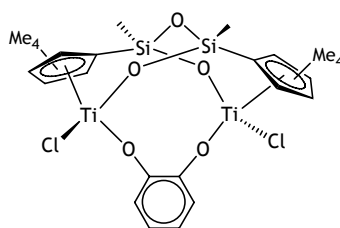
7



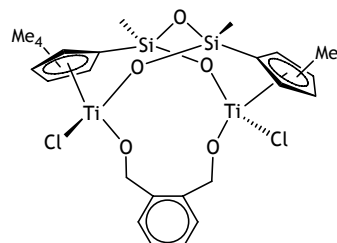
8



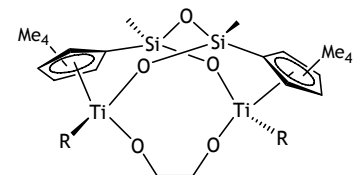
9



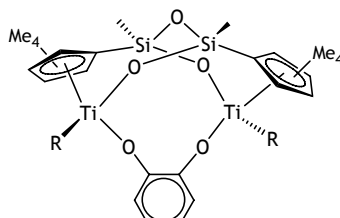
10



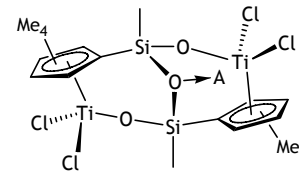
11



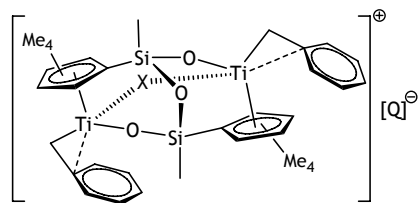
R = Me (12), Bz (13)



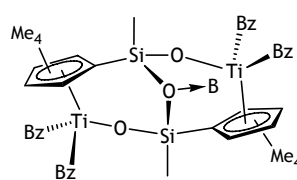
R = Me (14), Bz (15)



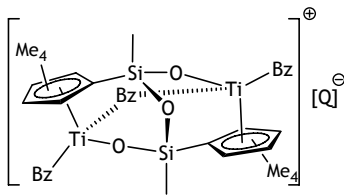
16 (A = Al(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)



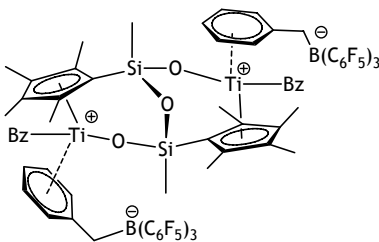
X = Cl, Q  $\left\{ \begin{array}{l} \text{BzB(C}_6\text{F}_5)_3 \text{ (17-A)} \\ \text{BzAl(C}_6\text{F}_5)_3 \text{ (17-B)} \\ \text{B(C}_6\text{F}_5)_4 \text{ (17-C)} \end{array} \right. \quad \left. \begin{array}{l} \text{X = Br, Q = BzB(C}_6\text{F}_5)_3 \text{ (18-A)} \\ \text{X = F, Q = BzB(C}_6\text{F}_5)_3 \text{ (19-A)} \end{array} \right.$



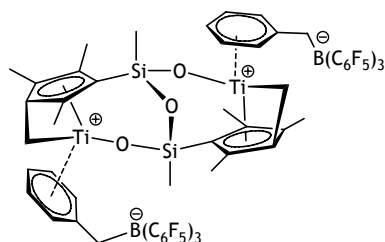
20 (B = B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)



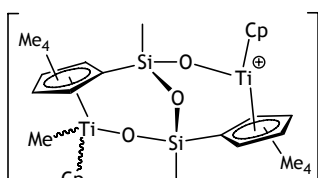
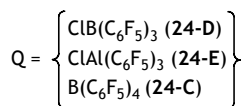
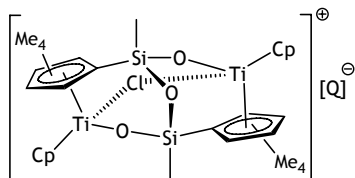
21-C (Q = B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)



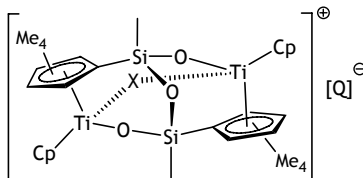
22-A



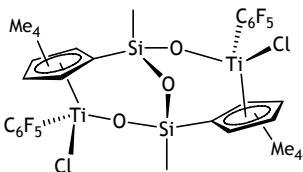
23-A



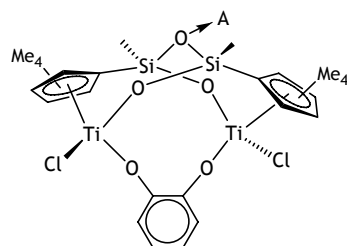
25-C (a,b) (Q = B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)



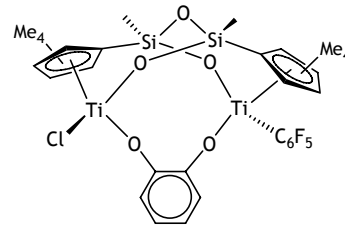
X = Br (26-C), F (27-C) (Q = B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)



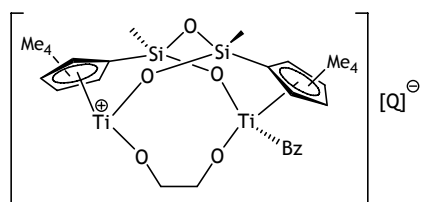
28



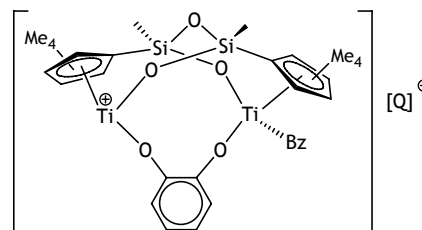
29 (A = Al(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)



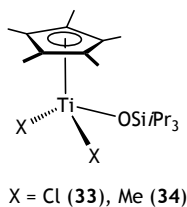
30



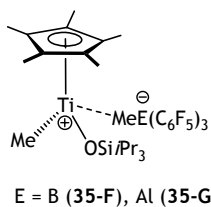
Q = BzB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (31-A), BzAl(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (31-B)



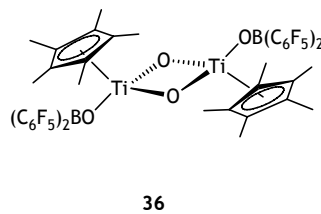
32-A (Q = BzB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)



X = Cl (33), Me (34)



E = B (35-F), Al (35-G)



36

## ABREVIATURAS

Para facilitar la lectura de esta Memoria, se incluye la siguiente ordenación alfabética de las abreviaturas utilizadas.

atm	atmósferas de presión
Å	angstrom
Ar	arilo
Bz	bencilo (C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> , CH <sub>2</sub> Ph)
°C	grados Celsius
C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	benceno deuterado
CDCl <sub>3</sub>	cloroformo deuterado
C <sub>7</sub> D <sub>8</sub>	tolueno deuterado
FC <sub>6</sub> D <sub>5</sub>	fluorobenceno deuterado
ClC <sub>6</sub> D <sub>5</sub>	clorobenceno deuterado
BrC <sub>6</sub> D <sub>5</sub>	bromobenceno deuterado
C <sub>i</sub>	carbono ipso
Cp	ciclopentadienilo ( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )
Cp*	pentametametilciclopentadienilo ( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )
d	doblete (RMN)
dd	doblete de dobletes (RMN)
DFT	teoría de funcional densidad
dis.	disolución
DSC	calorimetría diferencial de barrido
eq.	equivalente
Et <sub>2</sub> O	éter etílico
GPC	cromatografía por permeación de gel
HDPE	polietileno de alta densidad
HMBC	heteronuclear multiple quantum coherence (RMN)
HSQC	heteronuclear single quantum coherence (RMN)
Hz	hertzio
<i>i</i> Pr	iso-propilo ( <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> , CHMe <sub>2</sub> )

$^nJ$	constante de acoplamiento espín-espín a través de n enlaces químicos (RMN)
L	ligando
LLPE	polietileno ramificado de baja densidad
Ln	metal lantánido
M	metal
MAO	metilaluminoxano
m	multiplete (RMN)
Me	metilo (CH <sub>3</sub> )
min.	minutos
mm	triada tipo isotáctico
MMA	metilmetacrilato
mr	triada tipo atáctico
Mn	peso molecular promedio en número
Mw	peso molecular promedio en peso
Mw/Mn	polidispersidad
n.d.	no determinado
NOESY	nuclear overhauser enhancement spectroscopy (RMN)
PCL	policaprolactona
PE	polietileno
PMMA	polimetilmetacrilato
ppm	partes por millón
R	alquilo o sustituyente
rr	triada tipo sindiotáctico
RMN- <sup>1</sup> H	resonancia magnética nuclear de protón
RMN- <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}	resonancia magnética nuclear de carbono 13 desacoplado de protón
RMN- <sup>19</sup> F	resonancia magnética nuclear de flúor 19
RMN- <sup>29</sup> Si	resonancia magnética nuclear de silicio 29
pág.	página
s	singlete (RMN)
sa	señal ancha (RMN)



t	triplete (RMN)
<i>t</i> Bu	terc-butilo (t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , CMe <sub>3</sub> )
t.a.	temperatura ambiente
T <sub>g</sub>	temperatura de transición vítrea
T <sub>m</sub>	temperatura de fusión
THF	tetrahidrofurano
TMS	tetrametilsilano
TOCSY	total correlation spectroscopy (RMN)
X	halógeno o sustituyente
Δδ(p-m, F)	diferencia de desplazamiento químico entre los átomos de flúor en posición <i>para</i> y <i>meta</i> (RMN)
δ	desplazamiento químico (RMN)
η <sup>n</sup>	coordinación de n átomos (n-hapto)
μ	disposición puente a centros metálicos
ε-CL	ε-caprolactona



# Capítulo 1

## Introducción general y objetivos

---

- 1.1. Introducción general.
- 1.2. Aplicaciones catalíticas de complejos dinucleares.
- 1.3. Métodos de síntesis de complejos ciclopentadienilo dinucleares de metales del grupo cuatro.
- 1.4. Formación de complejos dinucleares por hidrólisis de enlaces Si-Cl en el anillo ciclopentadienilo.
- 1.5. Características estructurales del complejo  $[(\text{TiCl}_2)_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O})\})]$  (1).
- 1.6. Objetivos y distribución de la Memoria.
- 1.7. Bibliografía.



## 1.1. Introducción general.

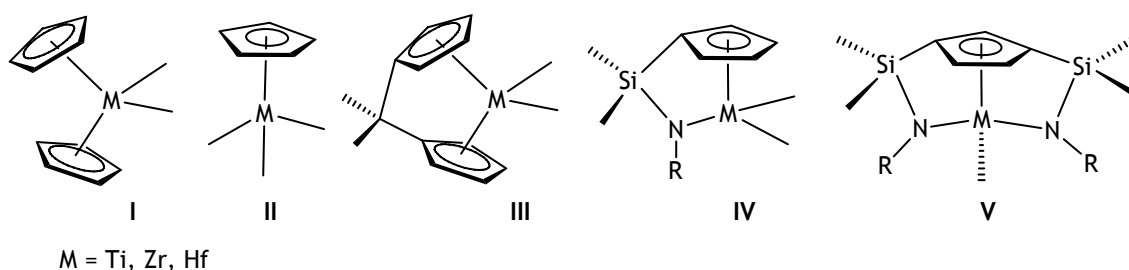
El diseño y la síntesis de nuevos catalizadores es uno de los campos más interesantes dentro del área de la química organometálica y del área de polímeros, debido a que ofrece la posibilidad de preparar nuevos materiales mediante diferentes procesos de polimerización.<sup>[1-3]</sup>

Las propiedades del catalizador, tanto electrónicas como estéricas, pueden modificarse a nivel molecular mediante la variación del centro metálico y/o los ligandos, para así obtener polímeros “hechos a medida” mediante procesos de catálisis.<sup>[4]</sup> Por este motivo, los catalizadores capaces de polimerizar una amplia gama de monómeros con control sobre la estereoquímica y peso molecular de los polímeros resultantes presentan un gran interés científico.

En este sentido, entre los años 1980 y 1990 se desarrolló el diseño de catalizadores homogéneos de tipo Ziegler-Natta con el anillo ciclopentadienilo,<sup>[1,5-7]</sup> ya que éste es capaz de formar una extensa variedad de complejos estables cuyas propiedades pueden ser modificadas cambiando los sustituyentes del anillo.<sup>[8]</sup> La influencia de dichos sustituyentes ha sido ampliamente estudiada en complejos metalloceno (I, **Esquema 1.1**)<sup>[9,10]</sup> y monociclopentadienilo (II, **Esquema 1.1**)<sup>[11,12]</sup> de metales del grupo cuatro, permitiendo introducir importantes cambios en la reactividad, estabilidad y actividad catalítica de la especie responsable del proceso de polimerización.

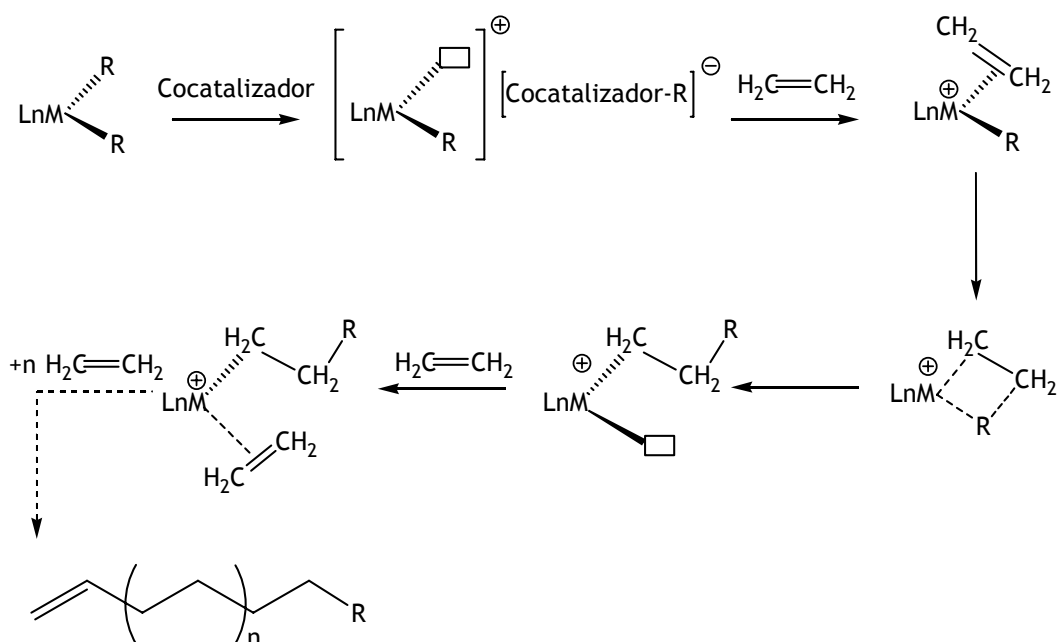
Un cambio significativo en la estructura de estos compuestos lo introdujo Brintzinger<sup>[13]</sup> al puentear los anillos ciclopentadienilo, complejos ansa-metaloceno (III, **Esquema 1.1**), con uno o más grupos de átomos, impidiendo de este modo la rotación libre de los anillos y consiguiendo un mayor control en la estereorregularidad del polímero.

Una nueva modificación fue la síntesis del ligando quelato  $\eta^5$ -ciclopentadienilsilil- $\eta^1$ -amido (IV, Esquema 1.1) diseñado por J. E. Bercaw en 1990 y utilizado para la formación de un complejo de escandio.<sup>[11,14]</sup> Poco tiempo después J. Okuda y col.<sup>[15,16]</sup> lo introdujeron a metales del grupo cuatro. Estos complejos son los catalizadores denominados de geometría forzada (*constrained geometry catalyst*, CGC), que han recibido una gran atención en los últimos años, puesto que al poseer una esfera de coordinación más accesible que los sistemas metalloceno permiten incorporar otras olefinas como 1-hexeno, octeno o estireno en procesos de copolimerización de etileno.<sup>[17,18]</sup>



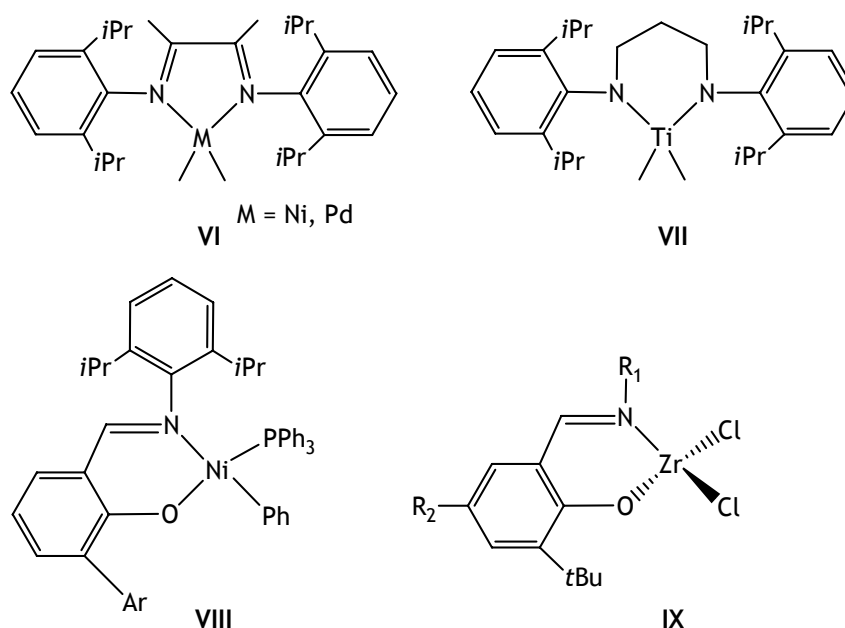
Esquema 1.1. Catalizadores organometálicos ciclopentadienilo.

Una evolución de estos complejos se introdujo en nuestro grupo de investigación mediante el desarrollo de un ligando ciclopentadienilo que presenta dos unidades sililamido, obteniéndose de este modo complejos de “geometría doblemente forzada” que presentan una gran actividad en la polimerización de etileno (V, Esquema 1.1).<sup>[19,20]</sup> Lo más característico de estos complejos es que presentan un solo enlace M-R, por lo que el mecanismo de polimerización ha de ser diferente que para catalizadores de tipo Ziegler-Natta en los que la presencia de dos enlaces M-R permite seguir el mecanismo de inserción propuesto por Cossee-Arlman<sup>[21,22]</sup> (Esquema 1.2).



**Esquema 1.2.** Mecanismo Cossee-Arman para la polimerización de etileno.

El siguiente avance fue la aparición de los complejos denominados postmetaloceno, en los que el anillo ciclopentadienilo se ha reemplazado por otro tipo de ligandos, generalmente de tipo quelato, como son los ligandos diimino empleados por Brookhart (VI, **Esquema 1.3**)<sup>[23]</sup> o ligandos diamido empleados por McConville (VII, **Esquema 1.3**)<sup>[24,25]</sup> Estos complejos presentan una actividad catalítica alta y la posibilidad de obtener copolímeros en bloques. Desde entonces, se ha desarrollado una gran variedad de sistemas que se revelaron como excepcionales catalizadores de etileno entre los que destacan los complejos fenoxo-imino estudiados por Grubbs<sup>[26,27]</sup> (VIII, **Esquema 1.3**) y Fujita<sup>[28-30]</sup> (IX, **Esquema 1.3**).



Esquema 1.3. Ejemplos de complejos postmetaloceno.

Hasta el momento, la mayor parte de los catalizadores estudiados en polimerización son complejos mononucleares. Sin embargo, recientemente numerosos grupos de investigación se han centrado en la construcción de estructuras dinucleares similares a las metaloenzimas bimetálicas, en las que se observan efectos cooperativos metal-metal.<sup>[31,32]</sup> El interés que suscitan estos compuestos se debe precisamente a que dichos efectos cooperativos entre los centros metálicos podrían provocar importantes modificaciones tanto en la actividad del proceso catalítico como en el peso molecular, polidispersidad o microestructura del polímero obtenido.

En este sentido, los complejos dinucleares tipo metaloceno y de geometría forzada han recibido gran atención debido a sus excepcionales características como catalizadores. A continuación se presentan las aportaciones más significativas de este tipo de complejos en procesos de polimerización de  $\alpha$ -olefinas.

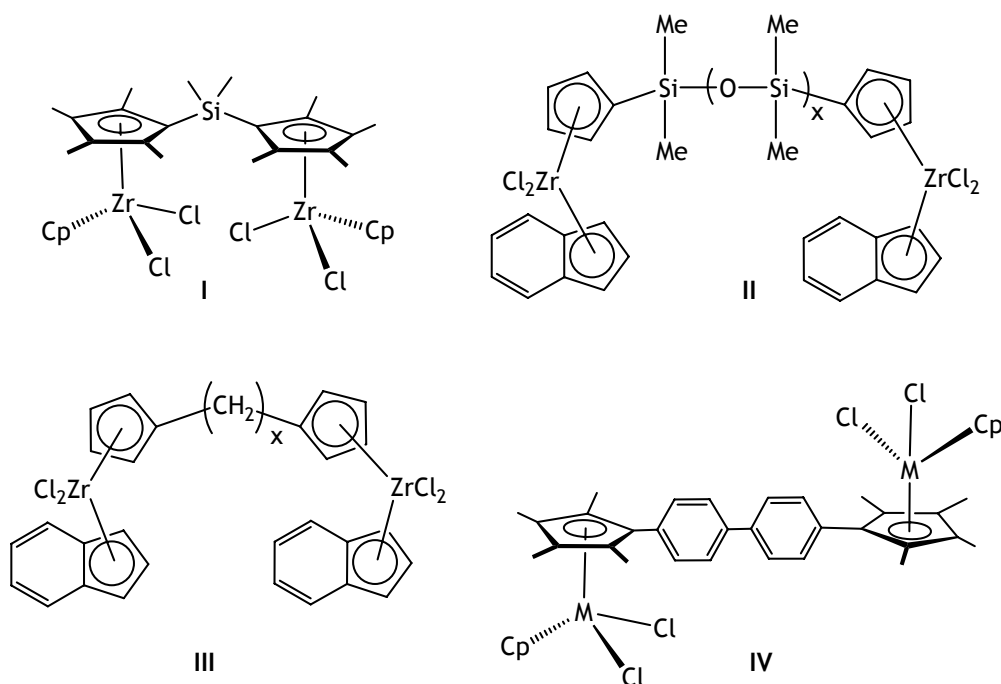


## 1.2. Aplicaciones catalíticas de complejos dinucleares.

### 1.2.1. Complejos metalloceno dinucleares.

Uno de los métodos más efectivos para la producción de poliolefinas de alto peso molecular y polidispersidad ancha, es la aplicación de metallocenos dinucleares como catalizadores en procesos de polimerización de olefinas. Estos polímeros presentan una serie de ventajas, ya que son más fáciles de procesar a nivel industrial que los polímeros con polidispersidad estrecha obtenidos por metallocenos mononucleares. Entre todos los complejos tipo metalloceno, los complejos dinucleares asimétricos parecen ser los más efectivos en la producción de poliolefinas con polidispersidad ancha o incluso bimodal, gracias a la existencia de dos centros metálicos distintos.<sup>[33-36]</sup>

Desde que Petersen publicara los primeros metallocenos dinucleares de titanio y circonio,<sup>[37]</sup> en los últimos años se han sintetizado una gran variedad de catalizadores de este tipo y se han investigado un gran número de complejos que contienen diferentes puentes metileno,<sup>[38,39]</sup> fenileno,<sup>[40-42]</sup> siloxano<sup>[43]</sup> entre los centros metálicos. En el **Esquema 1.4** se indican algunos de los ejemplos más representativos.



Esquema 1.4. Ejemplos de metalocenos dinucleares.

En 1996, Green y col. publicaron la síntesis de una serie de complejos metaloceno homo y heterodinucleares (I, Esquema 1.4) e investigaron su actividad catalítica en la polimerización de etileno y propileno.<sup>[44]</sup> Los polietilenos obtenidos presentaron unas temperaturas de fusión entre 137-140°C que indican que se trata de polímeros lineales y cristalinos. Sin embargo, la actividad disminuye respecto a los complejos mononucleares análogos.

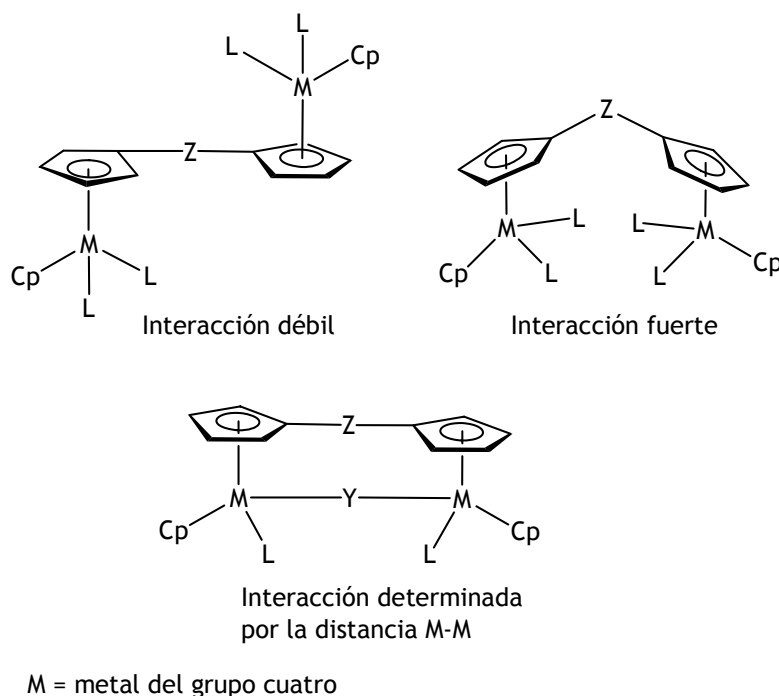
Posteriormente, Noh y col. realizaron un estudio sistemático sobre polimerización de etileno empleando complejos de tipo metaloceno con diferentes puentes de tipo siloxano y metileno entre los centros metálicos.<sup>[39,43]</sup> La actividad catalítica de un circonoceno dinuclear que posee un puente siloxano (II, Esquema 1.4) resultó ser menor en comparación con su complejo mononuclear análogo, debido a la interacción entre el átomo de aluminio (ácido de Lewis) del metilaluminoxano (MAO), empleado como cocatalizador, y el átomo de oxígeno (base de Lewis) del puente siloxano.<sup>[43]</sup> Sin embargo, los

complejos que poseen un puente metileno (III, **Esquema 1.4**) son más activos que los complejos mononucleares análogos y además se observa que la actividad aumenta en aquellos complejos que presentan cadenas con cinco o más átomos de carbono.<sup>[39]</sup> Resultados similares se han observado al emplear complejos que poseen puentes “SiRSi” en polimerización de etileno.<sup>[34]</sup>

Por otro lado, Do y col. diseñaron sistemas metalloceno con puentes rígidos, como los ligandos bifenileno<sup>[41,42]</sup> (IV, **Esquema 1.4**), para limitar el libre movimiento entre las dos unidades monometálicas y así evitar procesos de desactivación intramolecular. El aumento de la actividad y del peso molecular de los polímeros obtenidos respecto a los complejos mononucleares análogos estaría de acuerdo con ello.

Por tanto, según los resultados publicados, los posibles efectos cooperativos metal-metal están determinados por la distancia entre los centros metálicos y la naturaleza del puente intermetálico.

Conviene destacar que en complejos con un solo puente existiría una restricción menor para que los centros metálicos se aproximaran, gracias a la libertad de movimiento del puente intermetálico, mientras que en un metalloceno doblemente puenteado la interacción entre los centros metálicos estaría determinada por la distancia entre ellos, ya que no existiría libertad de movimiento (**Esquema 1.5**).<sup>[45]</sup>



Esquema 1.5. Interacción M-M en diferentes tipos de estructuras dinucleares.

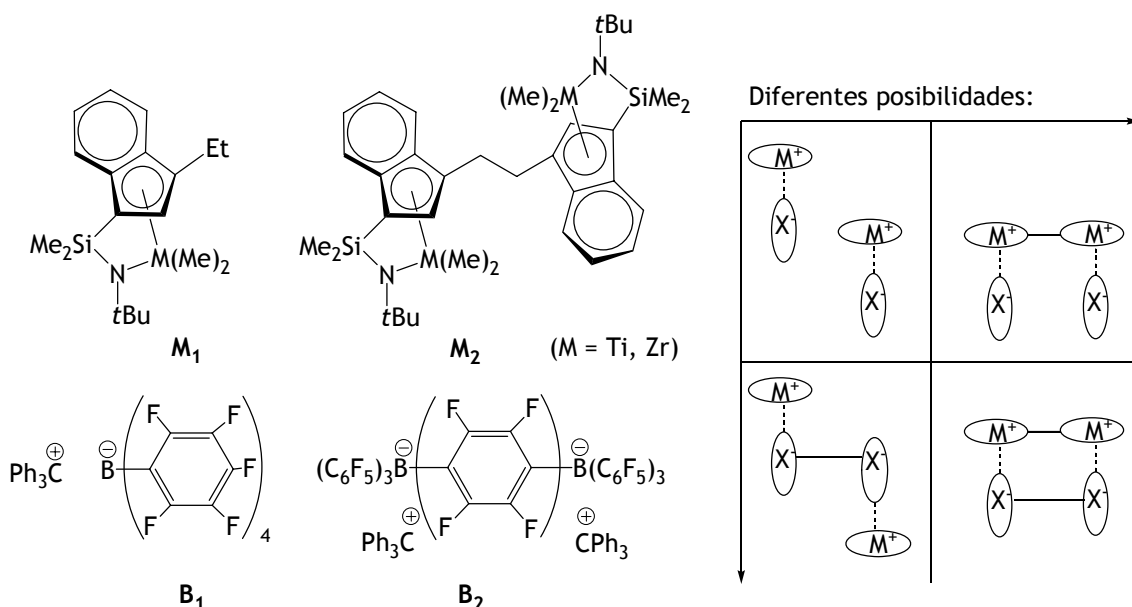
Actualmente se siguen desarrollando nuevas líneas de investigación para estudiar la relación entre la estructura de complejos dinucleares y su comportamiento en procesos de polimerización, lo que ayudará al diseño de nuevos catalizadores.

### 1.2.2. Complejos de geometría forzada dinucleares.

A pesar de los numerosos estudios realizados con metallocenos dinucleares, no se habían realizado estudios mecanísticos que demostraran una relación directa entre la presencia de dos centros metálicos y el polímero obtenido en procesos catalíticos. Por este motivo, los estudios realizados por Marks y col. con complejos de geometría forzada dinucleares, que indican la existencia de esta relación, representan la mayor aportación en este campo.

Los efectos cooperativos entre los centros metálicos están relacionados bien con una interacción de tipo covalente o bien electrostática. Por ello, Marks y col. diseñaron diferentes sistemas de

catalizadores/cocatalizadores con diferente grado de nuclearidad, tanto en los complejos metálicos ( $M_1$  y  $M_2$ ) como en los cocatalizadores ( $B_1$  y  $B_2$ ), con el objetivo de estudiar el comportamiento de cada una de las posibles combinaciones en la polimerización de olefinas (Esquema 1.6).



Esquema 1.6. Sistemas catalizador/cocatalizador con diferente grado de nuclearidad.

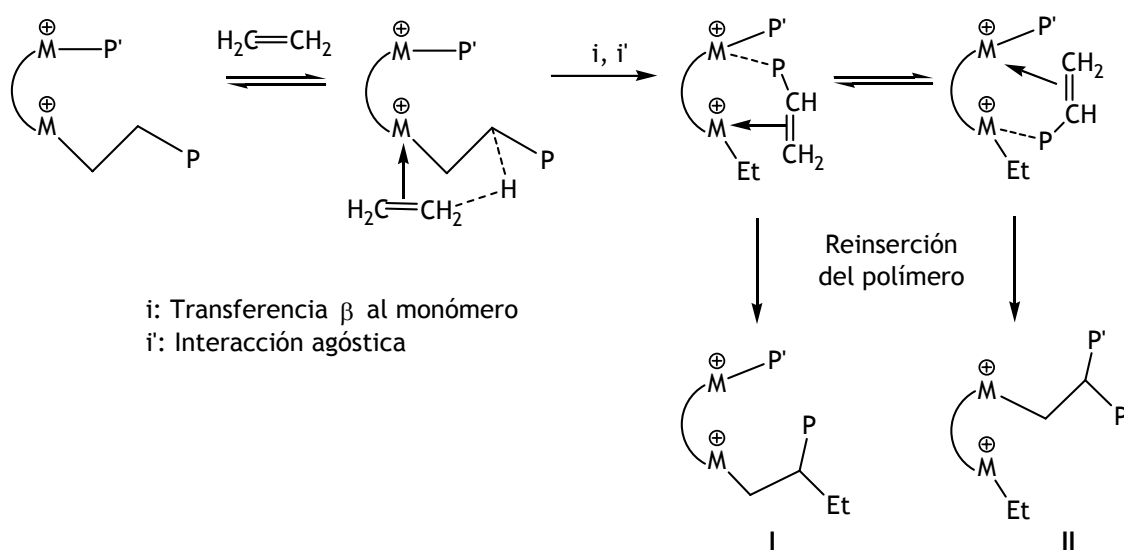
Los estudios de polimerización con estos complejos indican que la proximidad entre los centros metálicos tiene una influencia muy significativa en la microestructura de los polímeros obtenidos. Los resultados más importantes se resumen en los siguientes puntos:

a) Obtención de polietileno con mayor grado de ramificación.

El método habitual para la preparación de este material es la copolimerización de etileno con otra  $\alpha$ -olefina de mayor tamaño.<sup>[46]</sup> Sin embargo, este tipo de sistemas bimetalicos son excelentes catalizadores en la producción de polietileno de baja densidad (LLPE) mediante la homopolimerización de etileno. Así, el complejo dinuclear de circonio  $Zr_2$  en presencia del cocatalizador  $B_2$  produce polietileno con mayor grado de ramificación (12 grupos etilo por 1000 átomos de carbono) que

el complejo mononuclear  $Zr_1$  con el cocatalizador  $B_1$  (1 grupo etilo por 1000 átomos de carbono) en las mismas condiciones.<sup>[47]</sup>

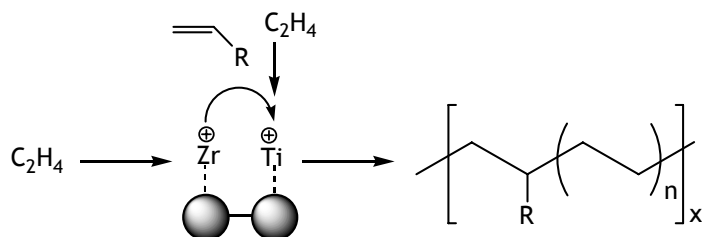
Un posible mecanismo para la formación de LLPE con catalizadores de geometría forzada propone la formación de cadenas de oligoetileno con grupos vinilo terminales mediante la eliminación  $\beta$  en la cadena creciente de polímero a elevadas temperaturas de reacción.<sup>[46]</sup> Estas cadenas se pueden reinsertar en la cadena principal del polímero creciente en un segundo centro catalítico. El polímero insaturado se encuentra estabilizado por una interacción agóstica entre los dos centros metálicos por lo que existe una mayor probabilidad para la reinsertión del polímero. Por motivos estéricos, está más favorecida la formación de grupos etilo (I) que grupos más largos (II), lo que explicaría la obtención de LLPE (Esquema 1.7).<sup>[47]</sup>



Esquema 1.7. Propuesta de mecanismo para la formación de PE ramificado.

El mismo resultado se obtiene empleando complejos heterobimetálicos  $Ti_1Zr_1$ <sup>[48]</sup> y complejos mononucleares  $Ti_1+Zr_1$  en presencia de la sal bisborato  $B_2$ .<sup>[49]</sup> En este último caso, los efectos cooperativos M-M se deben a una interacción electrostática de cada uno

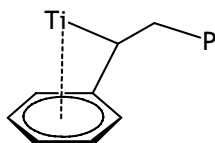
de los centros metálicos con el dianión que los aproxima (**Esquema 1.8**).



**Esquema 1.8.** Polimerización de complejos Zr<sub>1</sub> y Ti<sub>1</sub> en presencia de B<sub>2</sub>.

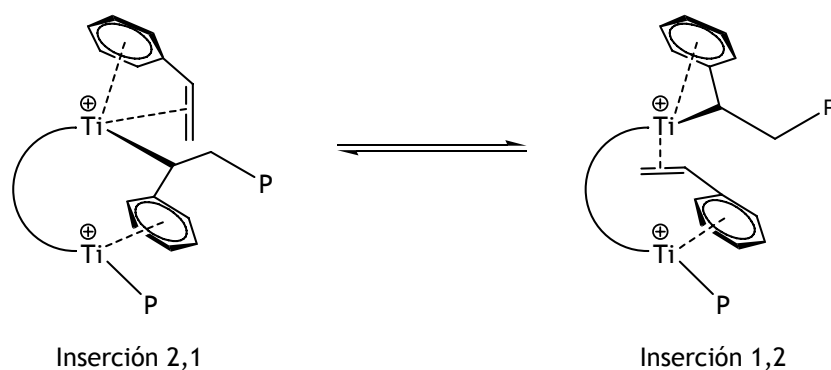
b) Mayor actividad en procesos de polimerización de estireno.

La actividad que presentan los complejos de geometría forzada en polimerización de estireno es muy baja debido a la desactivación mediante coordinación vía areno al centro metálico, como consecuencia de una inserción de tipo 2,1 del monómero (**Esquema 1.9**).<sup>[50]</sup>



**Esquema 1.9.** Desactivación de los catalizadores mononucleares de geometría forzada en la polimerización de estireno.

Este impedimento se consigue superar con los complejos dinucleares Ti<sub>2</sub>, posiblemente debido a que el anillo fenilo de la última molécula de estireno insertada se coordina al átomo de titanio adyacente. De este modo la congestión estérica en uno de los átomos de titanio disminuye, lo que favorece la entrada de monómero y por tanto que la actividad del proceso aumente.<sup>[51,52]</sup> El análisis de grupos terminales del poliestireno obtenido indica que existe una competencia entre la inserción 1,2, poco frecuente en estos procesos, con la inserción 2,1 (**Esquema 1.10**).



---

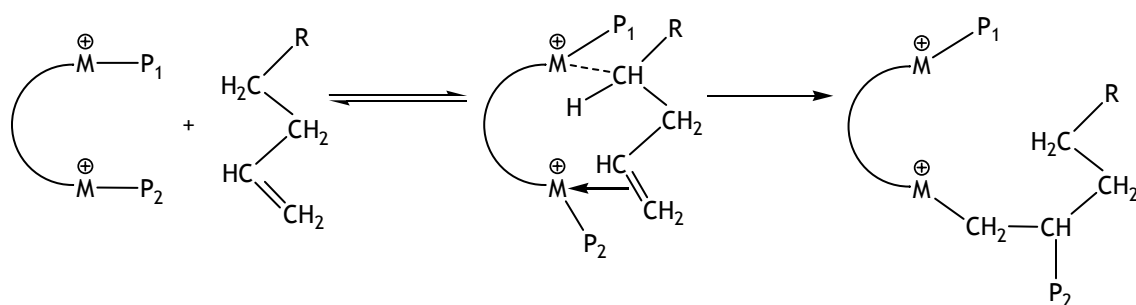
**Esquema 1.10.** Propuesta de mecanismo de la polimerización de estireno con sistemas bimetálicos.

---

c) Mayor incorporación de comonómero en procesos de copolimerización de etileno con  $\alpha$ -olefinas.

En las últimas décadas, los copolímeros etileno-estireno han recibido una gran atención debido a su comportamiento viscoelástico, propiedades mecánicas y compatibilidad con una amplia variedad de materiales poliméricos.<sup>[53]</sup> Los catalizadores de geometría forzada mononucleares representan un gran avance en este campo debido a que producen dichos copolímeros, aunque la incorporación de estireno es invariable independientemente de la relación etileno/estireno empleada en el proceso.<sup>[50]</sup> Marks y col. han realizado estudios con sistemas bimetálicos de titanio y circonio en los que se observa una mayor incorporación de dicho monómero en la copolimerización con etileno.<sup>[51,52]</sup> En este caso, proponen que uno de los centros metálicos interacciona con el doble enlace del comonómero y el otro con uno de los átomos de carbono  $sp^3$  mediante una interacción agóstica (**Esquema 1.11**). Los estudios teóricos realizados indican que esta interacción agóstica estabiliza en 2 Kcal/mol la coordinación de la olefina al sistema bimetálico.<sup>[52]</sup>





Esquema 1.11. Copolimerización con sistemas bimetalicos.

En la actualidad, este grupo de investigación sigue desarrollando nuevas aplicaciones de compuestos de tipo  $M_2$  en copolimerización de 1-octeno e isobuteno con etileno,<sup>[54]</sup> y recientemente también con complejos fenoxo-imino dinucleares de circonio y níquel en diversos procesos catalíticos.<sup>[55,56]</sup>

### 1.3. Métodos de síntesis de complejos ciclopentadienilo dinucleares de metales del grupo cuatro.

Los complejos dinucleares se pueden clasificar según la unión entre los centros metálicos, es decir, si se encuentran unidos mediante un enlace M-M, mediante un solo átomo X (X = N, O, Cl, Br, etc.), o mediante un ligando bidentado. Los métodos de síntesis de complejos ciclopentadienilo dinucleares se pueden clasificar de la siguiente manera:

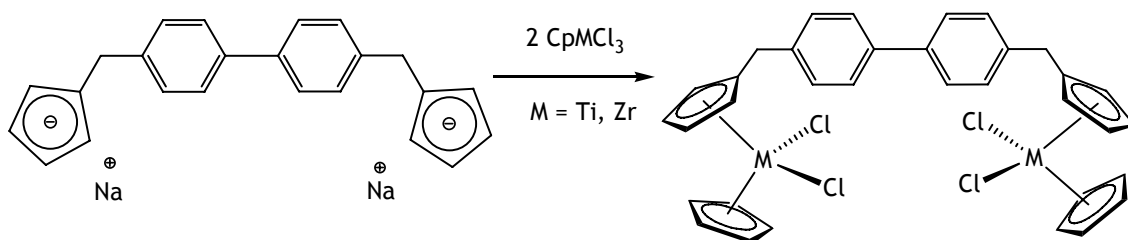
- a) Síntesis previa del ligando con dos unidades ciclopentadienilo y posterior metalación.
- b) Unión de dos complejos mononucleares.

#### Método a.

Es el método más general. En él se encuentran englobados los siguientes modos de incorporación al centro metálico:

- Reacción de metátesis.

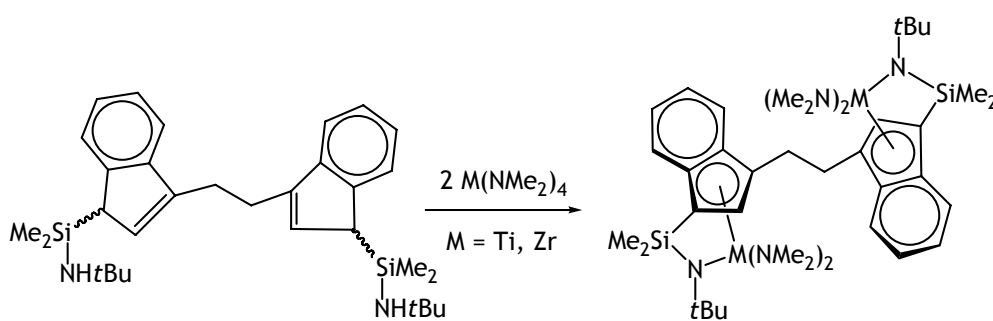
La doble metalación del ligando precursor con  $\text{Li}n\text{Bu}$  o con reactivos de Grignard seguida por reacción con el haluro metálico apropiado conduce a la formación de los correspondientes complejos haluro (Esquema 1.12). Es aplicable a derivados metaloceno,<sup>[39,41,57]</sup> monociclopentadienilo<sup>[58]</sup> y de geometría forzada.<sup>[59]</sup>



Esquema 1.12. Síntesis de complejos dinucleares mediante una reacción de metátesis.

- Eliminación de amina.

Este método se emplea fundamentalmente en la síntesis de complejos de geometría forzada.<sup>[47,52,54,60]</sup> El ciclopentadieno precursor posee un protón ácido en cada anillo que puede reaccionar con un amiduro metálico liberándose la amina correspondiente (Esquema 1.13).



Esquema 1.13. Síntesis de complejos dinucleares por eliminación de amina.

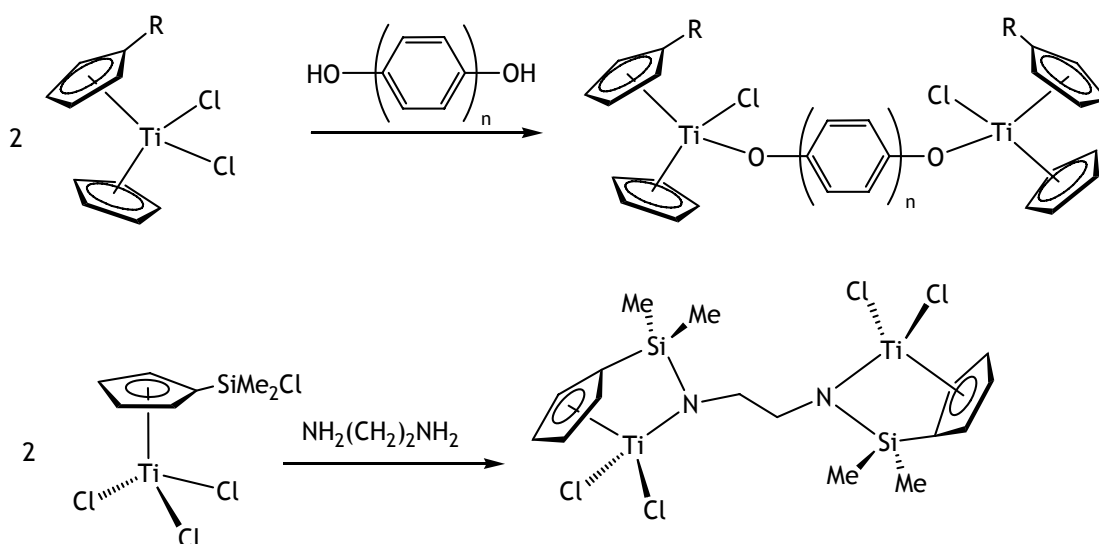
Mediante este método ha sido posible preparar complejos heterodinucleares Ti-Zr, añadiendo primero un equivalente de  $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$  y posteriormente otro equivalente de  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ .<sup>[48]</sup>

**Método b.**

Es un método muy amplio que consiste en unir dos unidades mononucleares por medio de los sustituyentes del ligando ciclopentadienilo o de los ligandos unidos directamente al metal. Los ejemplos más significativos se resumen a continuación:

- Reacción de un complejo monociclopentadienilo con un compuesto bidentado en proporción 2:1.

Se emplean compuestos con dos grupos funcionales, como por ejemplo diaminas o dioles, que por reacción con el complejo metálico en una estequiometría adecuada dan lugar a la formación del correspondiente complejo dinuclear<sup>[61-63]</sup> (**Esquema 1.14**).

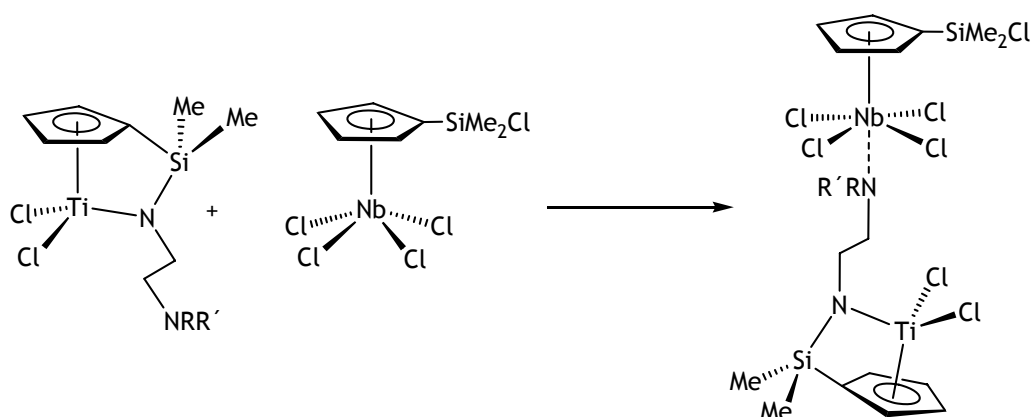


**Esquema 1.14.** Reacción de complejos mononucleares con dioles y diaminas para formar complejos dinucleares.

- Reacción de dos complejos mononucleares.

Este método consiste en la unión entre dos complejos mononucleares a través de un ligando presente en uno de ellos, que actúa como puente entre los dos centros metálicos (**Esquema 1.15**). Este método ha sido empleado por nuestro grupo de investigación para complejos

dinucleares de titanio y también para complejos heterobimetálicos Ti-Nb y Ti-Ta.<sup>[64,65]</sup>



Esquema 1.15. Síntesis de complejos heterodinucleares.

- Reacción de hidrólisis.

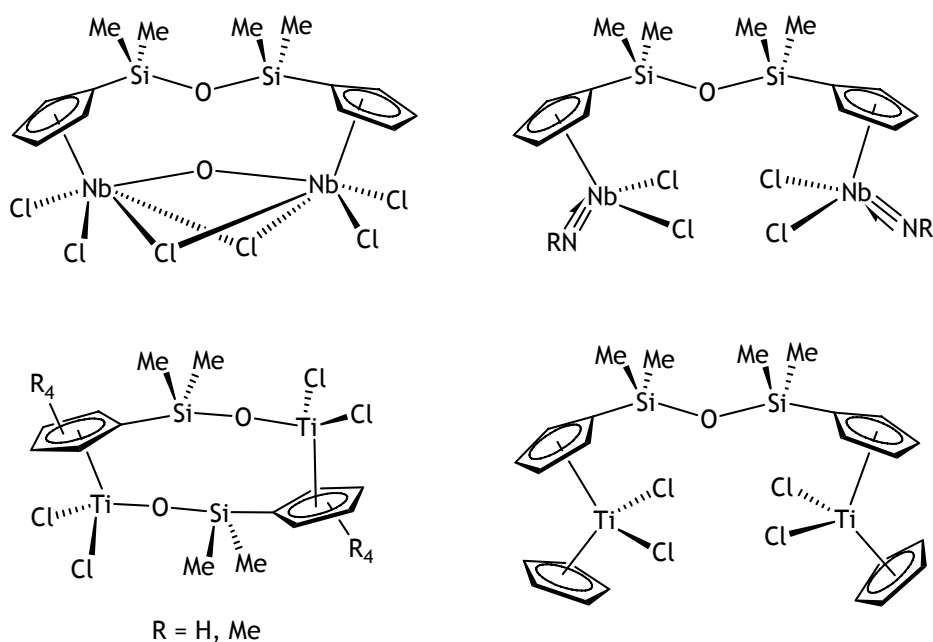
Éste método constituye la mejor ruta de síntesis para preparar organotitanoxanos, los cuales presentan gran importancia debido a sus propiedades catalíticas y como modelos de óxidos metálicos.<sup>[66,67]</sup> Así, la hidrólisis controlada de complejos monociclopentadienilo de titanio  $[\text{Cp}^*\text{TiX}_3]$  da lugar a la formación de estructuras polinucleares muy diversas como  $[\text{Cp}^*\text{TiMe}(\mu\text{-O})]_3$ ,  $[\text{Cp}^*\text{TiMe}(\mu\text{-O})]_4$ ,  $[(\text{Cp}^*\text{Ti})_4(\mu\text{-O})_6]$  obtenidas a partir de  $[\text{Cp}^*\text{TiX}_3]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Me}$ ),<sup>[68-70]</sup>  $[(\text{Cp}^*\text{TiCl}_2)_2(\mu\text{-O})]$ ,<sup>[71]</sup>  $[(\{\text{TiCl}\}\{\text{Ti}\}\{\mu\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{O-}\kappa\text{O})\}_2\{\mu\text{-O}\})_2(\mu\text{-O})]$ ,<sup>[72]</sup> etc.

Dada la gran variedad de este tipo de complejos, el apartado siguiente se centrará únicamente en aquellos que se obtienen mediante la hidrólisis de derivados que poseen un anillo ciclopentadienilo funcionalizado con un grupo Si-Cl.

#### 1.4. Formación de complejos dinucleares por hidrólisis de enlaces Si-Cl en el anillo ciclopentadienilo.

Nuestro grupo de investigación ha estado interesado en el estudio de complejos ciclopentadienilo funcionalizados con grupos Si-Cl porque han servido como precursores para acceder a dos tipos de complejos: por un lado a complejos ciclopentadienilo con sustituyentes sililamido,<sup>[19,73-77]</sup> conocidos también como catalizadores de geometría forzada, y por otro, a complejos dinucleares por hidrólisis del enlace Si-Cl.

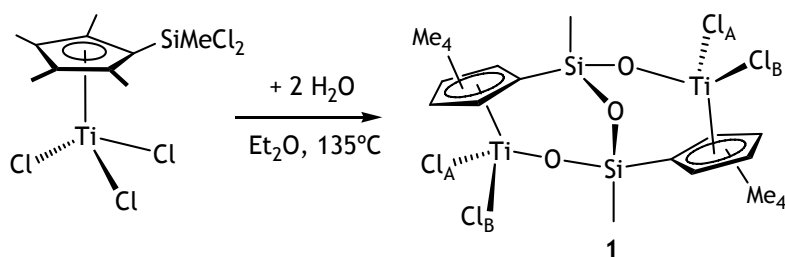
La hidrólisis de complejos clorosililciclopentadienilo da lugar a diferentes tipos de puente en función del metal, sus sustituyentes y el número de enlaces Si-Cl. Cuando el anillo ciclopentadienilo presenta un solo grupo  $\text{SiMe}_2\text{Cl}$ , se obtienen complejos dinucleares con puente Si-O-Si para derivados de niobio,<sup>[78-80]</sup> titanio,<sup>[81]</sup> molibdeno<sup>[82]</sup> y wolframio<sup>[82]</sup> y con puente Si-O-M para derivados de metales del grupo cuatro<sup>[83-86]</sup> y niobio<sup>[79]</sup> (Esquema 1.16). Otro modo de obtener complejos con puentes Si-O-Si consiste en preparar ligandos diciclopentadienilo unidos por puentes siloxo y posteriormente, realizar la reacción de metalación con  $\text{TiCl}_4$ .<sup>[57,87]</sup> Este tipo de complejos pueden ser útiles como modelos a nivel molecular para el estudio de centros activos de titanio en materiales de silica-titanio.<sup>[88-90]</sup>



Esquema 1.16. Complejos dinucleares de titanio y niobio con puentes Si-O-Si.

Por otra parte, en el complejo  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{Cl})_2\}\text{Cl}_3]$ , en el que hay dos grupos  $\text{SiMe}_2\text{Cl}$ , la hidrólisis de uno solo de los enlaces Si-Cl del complejo da lugar también a complejos con puentes del tipo Si-O-M. Este compuesto reacciona posteriormente con  $\text{CO}_2$  en presencia de  $\text{H}_2\text{O}$  generando un complejo dinuclear con puentes carbonato entre los átomos de silicio.<sup>[91]</sup>

Finalmente, la hidrólisis del complejo  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4(\text{SiMeCl}_2)\}\text{Cl}_3]$ ,<sup>[75]</sup> que presenta una unidad  $\text{SiMeCl}_2$ , permitió aislar el complejo dinuclear  $[(\text{TiCl}_2)_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  (**1**)<sup>[92]</sup> que posee los dos tipos de puentes comentados, Si-O-Si y Si-O-M (Esquema 1.17).



Esquema 1.17. Síntesis del complejo dinuclear **1**.

Este complejo es el producto de partida de esta Tesis Doctoral y en el apartado siguiente se comentan sus características principales.

### 1.5. Características estructurales del complejo dinuclear $[(\text{TiCl}_2)_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$ (1).

El complejo dinuclear **1** (Figura 1.1) tiene cuatro centros estereogénicos que son los dos átomos de silicio y los dos átomos de titanio. Sin embargo, la hidrólisis de  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4(\text{SiMeCl}_2)\}\text{Cl}_3]$ <sup>[75]</sup> permitió aislar el complejo **1** como una mezcla racémica de dos enantiómeros de un único diastereoisómero. La regioespecificidad de esta reacción se debe a que la formación del puente Si-O-Si requiere de una orientación única de los sustituyentes de cada átomo de silicio. Como consecuencia de la presencia de dicho puente Si-O-Si, los sustituyentes cloro de cada átomo de titanio resultan ser no equivalentes. Un átomo de cloro se encuentra orientado hacia el átomo de oxígeno del puente Si-O-Si (posición B) y el otro grupo en dirección contraria a dicho puente (posición A)<sup>1</sup> (Esquema 1.17).

---

<sup>1</sup>En todos los complejos de esta Memoria, se ha nombrado la posición del sustituyente Ti-X orientado hacia el puente Si-O-Si como posición B y la posición del sustituyente orientado en dirección opuesta al puente como posición A (ambas posiciones se indicarán con los subíndices A y B).

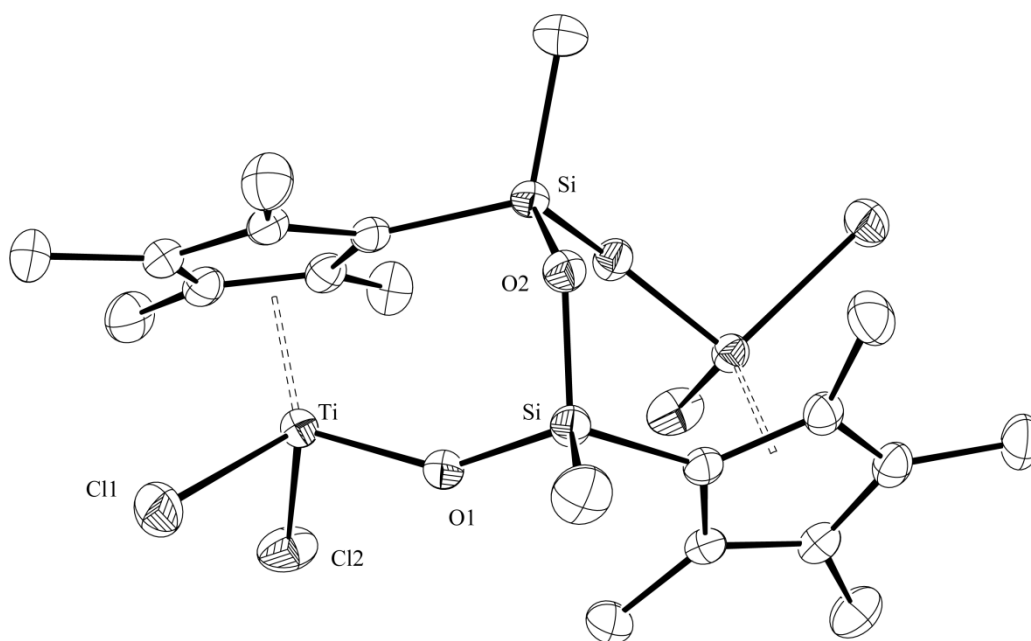
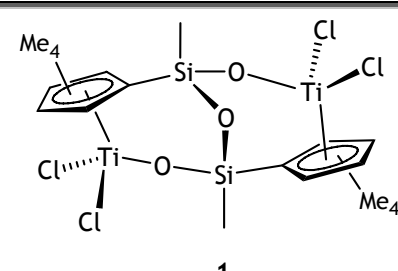


Figura 1.1. Estructura de rayos X del complejo dinuclear 1.

El estudio por espectroscopia de RMN- $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  indica que el complejo 1 posee simetría  $\text{C}_2$ . Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  muestran una única resonancia para ambos grupos metilo unidos a los átomos de silicio ( $\text{SiMe}$ ) y cuatro señales para los sustituyentes metilo de los dos anillos ciclopentadienilo ( $\text{C}_5\text{Me}_4$ ), como corresponde a un sistema de espín ABCD, debido a la estereogenia de los átomos de silicio. Además el espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  presenta cinco resonancias alrededor de  $\approx 120$ - $148$  ppm que pertenecen a los carbonos ipso de los anillos ciclopentadienilo, una de ellas desplazada a campo más alto ( $\approx 120$  ppm) respecto a las otras por el efecto inductivo del átomo de silicio al cual está enlazado. En la **Tabla 1.1** se recogen los datos de RMN- $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  en  $\text{CDCl}_3$  y  $\text{C}_6\text{D}_6$  del compuesto 1.



Tabla 1.1. Datos de RMN ( $\delta$ ) de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto 1 a 25°C.

				
Asignación	$^1\text{H}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	$^{13}\text{C}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$^{13}\text{C}$ ( $\text{CDCl}_3$ )
SiMe	0.29 (s, 6 H)	0.47 (s, 6 H)	-2.2	-1.7
$\text{C}_5\text{Me}_4$	1.93, 1.95, 1.99, 2.20 (s, 4 x 6 H)	2.34, 2.35, 2.37, 2.38 (s, 4 x 6 H)	13.0, 13.4, 15.2, 16.3	13.3, 13.7, 15.6, 16.1
$\text{C}_5\text{Me}_4$	-	-	120.7, 141.8, 141.9, 143.9, 147.6	119.5, 139.1, 139.4, 141.7, 144.8

Por otra parte, el espectro de RMN- $^{29}\text{Si}$  presenta una resonancia a -19.0 ppm como consecuencia de la sustitución de los dos átomos de cloro por dos átomos de oxígeno, que provoca un desplazamiento a campo más alto respecto al valor observado para  $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4(\text{SiMeCl}_2)\}_2\text{Cl}_2]$  ( $\approx 12$  ppm). Dicho valor es intermedio entre los valores observados<sup>[93]</sup> para grupos “ $\text{RSi}(\text{OR})_3$ ” en el silsesquioxano  $[\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3(i\text{-C}_4\text{H}_9)_7]$ <sup>[94]</sup> ( $\approx -60$  ppm) y para el grupo “ $\text{CpSiMe}_2\text{O}$ ” en el complejo dinuclear de niobio  $[\{\text{NbCl}_2(\text{NtBu})\}_2\{\mu\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2(\text{Me}_2\text{SiOSiMe}_2)\}]$ <sup>[78]</sup> (Esquema 1.16) (-5 ppm).

## 1.6. Objetivos y distribución de la Memoria.

El trabajo de investigación que se presenta en esta Tesis Doctoral está motivado por el interés del grupo de investigación dirigido por el Prof. Dr. Pascual Royo en complejos ciclopentadienilos funcionalizados y su aplicación en catálisis de olefinas y olefinas funcionalizadas.

Este interés es el que ha llevado a sintetizar el complejo dinuclear  $[(\text{TiCl}_2)_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  (**1**)<sup>[92]</sup> por hidrólisis de un complejo monociclopentadienilo funcionalizado con un grupo  $\text{SiMeCl}_2$  (Esquema 1.17). Por ello, teniendo en cuenta su carácter dinuclear y que presenta dos sustituyentes cloro no equivalentes, el estudio del complejo dinuclear **1** se convirtió en el objetivo fundamental de este trabajo. Además dicho complejo presenta otras características importantes para ser empleado como producto de partida: síntesis sencilla y con buen rendimiento y gran estabilidad incluso a atmósfera ordinaria.

Como consecuencia de lo anterior, los objetivos que se marcaron para el estudio del complejo **1** fueron los siguientes:

- Sustitución de ligandos cloro por ligandos alquilo, ciclopentadienilo y alcoxo.
- Introducción de nuevos puentes dialcoxo entre los átomos de titanio.
- Estudio de la reactividad de los complejos alquilo, diciticlopentadienilo y alcoxo frente a ácidos de Lewis del tipo  $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (E = B, Al) y a la sal de tritilo  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ .
- Aplicación de los nuevos complejos sintetizados en polimerización de olefinas y olefinas funcionalizadas.

- Comparación de la reactividad y de la actividad catalítica de los complejos dinucleares frente a complejos mononucleares análogos.

Para presentar el trabajo realizado, esta Memoria se ha distribuido de la siguiente manera:

- El Capítulo 1 es una introducción básica en la que se hace referencia a conceptos que luego aparecen en la Memoria. En ella se exponen las aportaciones más significativas de los complejos dinucleares en la polimerización de olefinas, así como los métodos de síntesis que se emplean para preparar dichos compuestos. Además, se ha dedicado un apartado más extenso a los complejos dinucleares sintetizados mediante la hidrólisis de complejos clorosililciclopentadienilo que sirve para presentar el complejo dinuclear de titanio  $[(\text{TiCl}_2)_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  (1), empleado como producto de partida. Finalmente, se plantean los objetivos de este trabajo de investigación.

- El Capítulo 2 se divide en tres apartados en los que se describe la síntesis y caracterización estructural de complejos alquilo, diciticlopentadienilo y alcoxo respectivamente, empleando como producto de partida el complejo dinuclear 1. Cada uno de ellos consta de un primer apartado en el que se recogen los métodos generales de síntesis de las especies objeto de estudio.

- El Capítulo 3 estudia la reactividad de los complejos descritos en el Capítulo 2 frente a los ácidos de Lewis del tipo  $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  ( $\text{E} = \text{B}, \text{Al}$ ) y la sal de tritilo  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ . Este capítulo comienza con un apartado en el que se presentan los antecedentes bibliográficos seguidos de la discusión de los resultados. Éstos se presentan en tres apartados según la familia de complejos que se estudia: complejos monociclopentadienilo  $[(\text{TiX}_2)_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$ , complejos diciticlopentadienilo  $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{X}\}_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  y

complejos alcoxos  $[\{\text{Ti}(\text{OR})_2\}_2(\mu\{-\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O})\})]$  (terminal) o  $[(\text{TiX})_2(\mu\text{-O}_2\text{L})(\mu\{-\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O})\})]$  (puente).

- El Capítulo 4 se centra en las aplicaciones catalíticas de los complejos preparados. Se divide en tres apartados clasificados según el monómero que se ha utilizado (etileno, metilmetacrilato y  $\epsilon$ -caprolactona). En cada caso se presenta una introducción con los antecedentes bibliográficos más importantes, la descripción de la síntesis de los complejos mononucleares (neutros y catiónicos) y, por último, la discusión de las pruebas de catálisis.

- El Capítulo 5 describe las condiciones generales del trabajo experimental, además de las preparaciones de los complejos y de los ensayos de polimerización realizados.

La Memoria termina con un apartado de Conclusiones en el que se recogen las aportaciones más significativas extraídas de los resultados presentados en los capítulos anteriores. También se incluyen como apéndices una selección de espectros de RMN de los complejos preparados (Apéndice 1) y los datos de distancias y ángulos de las estructuras optimizadas de los complejos dicitropentadienilo  $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{X}\}_2(\mu\{-\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O})\})]$  mediante cálculos teóricos proporcionados por los autores (Apéndice 2). Finalmente, se incluye un breve resumen de la Memoria en inglés.

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

- "Synthesis and reactivity of imido niobium complexes containing the functionalized (dichloromethylsilyl)cyclopentadienyl ligand". Lorena Postigo, Javier Sánchez-Nieves, Pascual Royo. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1305.

- **“Mono- and di-nuclear cyclopentadienylsiloxo titanium complexes: synthesis, reactivity and catalytic polymerization applications”**. Lorena Postigo, Ana B. Vázquez Javier Sánchez-Nieves, Pascual Royo, E. Herdtweck. *Organometallics* **2008**, *27*, 5588.
- **“Dinuclear cyclopentadienylsiloxo titanium complexes with dialkoxo bridges”**. Lorena Postigo, Javier Sánchez-Nieves, Pascual Royo, Marta E. G. Mosquera. *Dalton Trans.* **2009**, aceptada.
- **“Dinuclear titanocene complexes: isomerisation processes and reactivity with Lewis acids”** Lorena Postigo, Javier Sánchez-Nieves, Pascual Royo, Agustín Lledós, Marta E. G. Mosquera. En preparación.
- **“Methyl methacrylate polymerization studies with constrained group 4 metal complexes”**. Lorena Postigo, Cristina Ramos, Javier Sánchez-Nieves, Pascual Royo. XVI FECHEM Conference on Organometallic Chemistry; Budapest, Hungría (septiembre **2005**).
- **“A new type of dinuclear monocyclopentadienyl titanium compounds with Si-O-Si and Si-O-Ti bridges”**. Lorena Postigo, A. Belén Vázquez, Javier Sánchez-Nieves, Pascual Royo, E. Herdtweck. XXII Internacional Conference on Organometallic Chemistry; Zaragoza, España (julio **2006**).
- **“Estudios de polimerización de etileno y metilmetacrilato con complejos dinucleares de titanio con puentes Si-O-Si y Si-O-Ti”**. Lorena Postigo, Javier Sánchez-Nieves, Pascual Royo. EPAC 1 primer encuentro sobre poliolefinas de arquitectura controlada de la síntesis al producto, Madrid, España (octubre **2007**).
- **“Dinuclear titanocene complexes: isomerisation processes and reactivity with Lewis acids”**. Lorena Postigo, Javier Sánchez-Nieves, Pascual Royo. XXIII Internacional Conference on Organometallic Chemistry; Rennes, Francia (Julio **2008**).

## 1.7. Bibliografía.

- [1] H. G. Alt, A. Koppl, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1205.
- [2] E. Y. X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391.
- [3] V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283.
- [4] T. Cuenca, P. Royo, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *195*, 447.
- [5] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143.
- [6] G. W. Coates, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1223.
- [7] L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253.
- [8] F. G. A. Stone, G. Wilkinson, E. W. Abel, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon **1982**.
- [9] X. M. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1375.
- [10] M. K. Leclerc, H. H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1651.
- [11] W. E. Piers, P. J. Shapiro, E. E. Bunel, J. E. Bercaw, *Synlett* **1990**, 74.
- [12] P. J. Shapiro, E. Bunel, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1990**, *9*, 867.
- [13] F. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 233.
- [14] P. J. Shapiro, W. D. Cotter, W. P. Schaefer, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4623.
- [15] J. Okuda, F. Amor, K. E. du Plooy, T. Eberle, K. C. Hultsch, T. P. Spaniol, *Polyhedron* **1998**, *17*, 1073.
- [16] J. Okuda, K. Musikabhumma, P. J. Sinnema, *Isr. J. Chem.* **2002**, *42*, 383.
- [17] J. Cano, K. Kunz, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4411.
- [18] H. Braunschweig, F. M. Breitling, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2691.
- [19] J. Cano, P. Royo, M. Lanfranchi, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2495.
- [20] J. Cano, M. Sudupe, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4448.
- [21] E. J. Arlman, P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, *3*, 99.
- [22] P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, *3*, 80.
- [23] L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414.
- [24] J. D. Scollard, D. H. McConville, S. J. Rettig, *Organometallics* **1997**, *16*, 1810.
- [25] J. D. Scollard, D. H. McConville, J. J. Vittal, *Organometallics* **1997**, *16*, 4415.
- [26] T. R. Younkin, E. F. Connor, J. I. Henderson, S. K. Friedrich, R. H. Grubbs, D. A. Bansleben, *Science* **2000**, *288*, 1750.

- [27] C. M. Wang, S. Friedrich, T. R. Younkin, R. T. Li, R. H. Grubbs, D. A. Bansleben, M. W. Day, *Organometallics* **1998**, *17*, 3149.
- [28] H. Makio, N. Kashiwa, T. Fujita, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 477.
- [29] Y. Yoshida, S. Matsui, Y. Takagi, M. Mitani, M. Nitabaru, T. Nakano, H. Tanaka, T. Fujita, *Chem. Lett.* **2000**, 1270.
- [30] S. Matsui, M. Mitani, J. Saito, Y. Tohi, H. Makio, N. Matsukawa, Y. Takagi, K. Tsuru, M. Nitabaru, T. Nakano, H. Tanaka, N. Kashiwa, T. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6847.
- [31] D. P. O'Brien, R. M. H. Entress, M. A. Cooper, S. W. O'Brien, A. Hopkinson, D. H. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5259.
- [32] T. C. Bruice, S. J. Benkovic, *Biochemistry* **2000**, *39*, 6267.
- [33] M. Deppner, R. Burger, H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1194.
- [34] H. G. Alt, R. Ernst, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 1.
- [35] H. G. Alt, R. Ernst, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *195*, 11.
- [36] H. G. Alt, R. Ernst, I. K. Bohmer, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *658*, 259.
- [37] K. P. Reddy, J. L. Petersen, *Organometallics* **1989**, *8*, 2107.
- [38] H. W. Lee, Y. H. Park, *Catal. Today* **2002**, *74*, 309.
- [39] S. K. Noh, J. Kim, J. Jung, C. S. Ra, D. Lee, H. B. Lee, S. W. Lee, W. S. Huh, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *580*, 90.
- [40] S. Jüngling, R. Müllhaupt, H. Plenio, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *460*, 191.
- [41] M. H. Lee, S. K. Kim, Y. Do, *Organometallics* **2005**, *24*, 3618.
- [42] S. K. Kim, H. K. Kim, M. H. Lee, S. W. Yoon, Y. Han, S. Park, J. Lee, Y. Do, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 537.
- [43] S. K. Noh, S. Kim, J. Kim, D. H. Lee, K. B. Yoon, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **1997**, *35*, 3717.
- [44] T. Ushioda, M. L. H. Green, J. Haggitt, X. F. Yan, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *518*, 155.
- [45] S. K. Noh, S. Kim, Y. Yang, W. S. Lyoo, D. H. Lee, *Eur. Polym. J.* **2004**, *40*, 227.
- [46] A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2587.
- [47] L. Li, M. V. Metz, H. Li, M. C. Chen, T. J. Marks, L. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12725.
- [48] J. Wang, H. Li, N. Guo, L. Li, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **2004**, *23*, 5112.
- [49] G. P. Abramo, L. T. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13966.

- [50] F. G. Sernetz, R. Mulhaupt, R. M. Waymouth, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 1071.
- [51] N. Guo, L. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6542.
- [52] N. Guo, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2246.
- [53] Y. W. Cheung, M. J. Guest, *J. Polym. Sci. Pt. B: Polym. Phys.* **2000**, *38*, 2976.
- [54] H. B. Li, L. T. Li, T. J. Marks, L. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10788.
- [55] B. A. Rodríguez, M. Delferro, T. J. Marks, *Organometallics* **2008**, *27*, 2166.
- [56] M. R. Salata, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12.
- [57] S. Xu, X. Dai, T. Wu, B. Wang, X. Zhou, L. Weng, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *645*, 212.
- [58] U. Gab Joung, B. Yeoul Lee, *Polyhedron* **2005**, *24*, 1256.
- [59] S. K. Noh, J. Lee, D. Lee, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *667*, 53.
- [60] S. H. Lee, C. J. Wu, U. G. Joung, B. Y. Lee, J. Park, *Dalton Trans.* **2007**, 4608.
- [61] S. Kocher, B. Walfort, G. Rheinwald, T. Ruffer, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 3213.
- [62] S. Arévalo, M. R. Bonillo, E. de Jesús, F. J. de la Mata, J. C. Flores, R. Gómez, P. Gómez-Sal, P. Ortega, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *681*, 228.
- [63] G. Jiménez, P. Royo, T. Cuenca, E. Herdtweck, *Organometallics* **2002**, *21*, 2189.
- [64] M. C. Maestre, C. Paniagua, E. Herdtweck, M. E. G. Mosquera, G. Jiménez, T. Cuenca, *Organometallics* **2007**, *26*, 4243.
- [65] M. C. Maestre, V. Taberner, M. E. G. Mosquera, G. Jiménez, T. Cuenca, *Organometallics* **2005**, *24*, 5853.
- [66] S. Krijnen, H. C. L. Abbenhuis, R. Hanssen, J. H. C. van Hooff, R. A. van Santen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 356.
- [67] H. W. Roesky, I. Haiduc, N. S. Hosmane, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2579.
- [68] F. Palacios, P. Royo, R. Serrano, J. L. Balcazar, I. Fonseca, F. Florencio, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *375*, 51.
- [69] L. M. Babcock, W. G. Klemperer, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2003.
- [70] S. G. Blanco, P. Gómez-Sal, S. M. Carreras, M. Mena, P. Royo, R. Serrano, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1572.
- [71] Y. Lepage, J. D. McCowan, B. K. Hunter, R. D. Heyding, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *193*, 201.
- [72] O. Buitrago, M. E. G. Mosquera, G. Jiménez, T. Cuenca, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3940.



- [73] C. Ramos, P. Royo, M. Lanfranchi, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Organometallics* **2007**, *26*, 445.
- [74] C. Ramos, P. Royo, M. Lanfranchi, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3962.
- [75] A. B. Vázquez, P. Royo, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 155.
- [76] S. Ciruelos, T. Cuenca, R. Gómez, P. Gómez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *Organometallics* **1996**, *15*, 5577.
- [77] L. Postigo, J. Sánchez-Nieves, P. Royo, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1305.
- [78] M. I. Alcalde, P. Gómez-Sal, A. Martín, P. Royo, *Organometallics* **1998**, *17*, 1144.
- [79] M. I. Alcalde, M. P. Gómez-Sal, P. Royo, *Organometallics* **2001**, *20*, 4623.
- [80] R. Arteaga-Müller, J. Sánchez-Nieves, P. Royo, M. E. G. Mosquera, *Polyhedron* **2005**, *24*, 1274.
- [81] S. Ciruelos, T. Cuenca, R. Gómez, P. Gómez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *Polyhedron* **1998**, *17*, 1055.
- [82] F. J. de la Mata, P. Giner, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *572*, 155.
- [83] S. Ciruelos, T. Cuenca, P. Gómez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *Organometallics* **1995**, *14*, 177.
- [84] S. Ciruelos, T. Cuenca, R. Gómez, P. Gómez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *Organometallics* **1996**, *15*, 5577.
- [85] J. T. Park, S. C. Yoon, B. J. Bae, W. S. Seo, I. H. Suh, T. K. Han, J. R. Park, *Organometallics* **2000**, *19*, 1269.
- [86] O. Buitrago, G. Jiménez, T. Cuenca, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 70.
- [87] S. K. Noh, G. G. Byun, C. S. Lee, D. Lee, K. B. Yoon, K. S. Kang, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *518*, 1.
- [88] R. Fandos, B. Gallego, A. Otero, A. Rodríguez, M. J. Ruiz, P. Terreros, *Dalton Trans.* **2007**, 871.
- [89] B. Notari, R. J. Willey, M. Panizza, G. Busca, *Catal. Today* **2006**, *116*, 99.
- [90] R. Duchateau, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3525.
- [91] D. Santamaría, J. Cano, P. Royo, M. E. G. Mosquera, T. Cuenca, L. M. Frutos, O. Castaño, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5828.
- [92] A. B. Vázquez, *Tesis Doctoral* **2003**, Universidad de Alcalá.
- [93] J. M. Hernández, *Tesis Doctoral* **2007**, Universidad de Alcalá.
- [94] F. J. Feher, R. Terroba, J. W. Ziller, *Chem. Commun.* **1999**, 2309.



## Capítulo 2

### Síntesis de complejos dinucleares



- 2.1. Síntesis de complejos alquilo.
- 2.2. Síntesis de complejos dicitlopentadienilo.
- 2.3. Síntesis de complejos alcoxo.
- 2.4. Estudio por difracción de rayos X de los compuestos **4b**, **9** y **10**.
- 2.5. Bibliografía

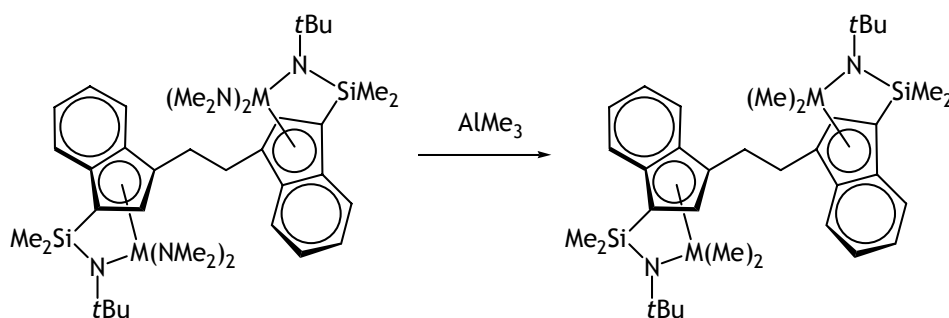


## 2.1. Síntesis de complejos alquilo.

### 2.1.1. Introducción.

Los complejos alquilo dinucleares de titanio han sido investigados recientemente en procesos de polimerización de olefinas observándose que, debido a efectos cooperativos entre los centros metálicos, se favorece la formación de cadenas ramificadas en la homopolimerización de etileno y la incorporación de comonómeros en procesos de copolimerización.<sup>[1-6]</sup>

El método habitual para sintetizar este tipo de compuestos no difiere del empleado en la síntesis de derivados mononucleares y consiste en la reacción de metátesis de los correspondientes complejos haluro de partida con agentes alquilantes adecuados, ya sean organolitios u organomagnesianos.<sup>[1,7-10]</sup> También la adición de  $\text{AlMe}_3$  sobre derivados amido conduce a la formación de los respectivos derivados metilo (Esquema 2.1).<sup>[1,2,4,6]</sup>



Esquema 2.1. Síntesis de un complejo alquilo dinuclear de titanio.

La elección del agente alquilante depende fundamentalmente de los siguientes factores:

- Grado de alquilación. El reactivo utilizado para producir la alquilación se elegirá en función del número de grupos alquilo que se quiera introducir, teniendo en cuenta que la capacidad

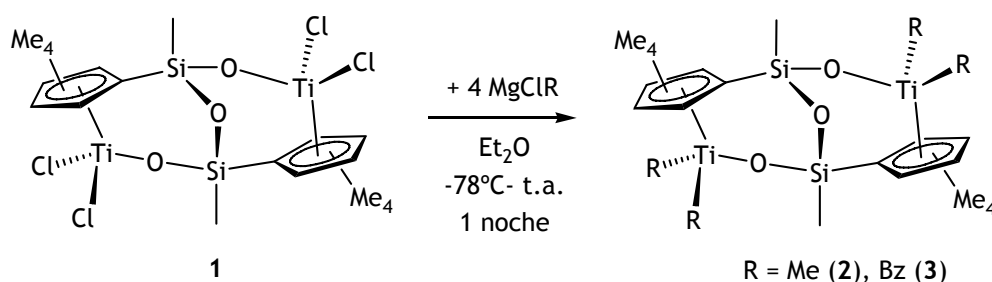
alquilante que presentan estos reactivos varía en el orden:  $LiR > MgR_2 > AlR_3 > ZnR_2$ . Esta elección es especialmente importante cuando se trata de producir la alquilación parcial de un polihaluro, para lo que será conveniente emplear un agente alquilante suave como  $AlR_3$  o  $ZnR_2$ , que permiten conseguir una mayor selectividad para la formación de complejos monoalquilo.<sup>[11-14]</sup> Del mismo modo, será aconsejable utilizar agentes de alta capacidad alquilante (derivados de litio) cuando se pretenda producir la alquilación total de complejos de metales de alto estado de oxidación. Sin embargo, hay que tener en cuenta que estas especies polialquiladas pueden experimentar reacciones de eliminación reductora que provocarían la reducción del centro metálico. Para evitarlo conviene recurrir al uso de agentes alquilantes más suaves (derivados de silicio y de estaño).

- Ligandos aniónicos del centro metálico. Por ejemplo, en complejos alcoxo el enlace M-O puede ser susceptible de ataque por agentes alquilantes, por lo que es conveniente elegir reactivos poco oxofílicos (organolitiados) con el fin de impedir la transformación de este ligando.<sup>[15,16]</sup>

A continuación se describe la síntesis de complejos tetraalquilo empleando como producto de partida el complejo dinuclear  $[(TiCl_2)_2(\mu-\{(\eta^5-C_5Me_4SiMeO)_2(\mu-O)\})]$  (1).

### 2.1.2. Síntesis y caracterización estructural de los complejos tetraalquilo $[(\text{TiR}_2)_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$ (R = Me **2**, Bz **3**).

El tratamiento del complejo tetracloruro de partida  $[(\text{TiCl}_2)_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  (**1**) con cuatro equivalentes de  $\text{MgClR}$  (R = Me, Bz) en éter etílico a baja temperatura conduce a la formación de los derivados tetraalquilo  $[(\text{TiR}_2)_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  (R = Me **2**<sup>[17]</sup>, Bz **3**) (Esquema 2.2). Estos compuestos se aislaron con buenos rendimientos (80%) como sólidos de color amarillo (**2**) y de color rojo (**3**) respectivamente. La síntesis de estos complejos demuestra la estabilidad del sistema puente, que no se altera en las reacciones de alquilación.



Esquema 2.2. Síntesis de los derivados tetraalquilo **2** y **3**.

Los complejos **2** y **3** son solubles en tolueno y éteres, y ligeramente solubles en alcanos. Son inestables al aire, siendo necesario almacenarlos en estado sólido en la caja seca, en ausencia de luz y preferentemente a  $-20^\circ\text{C}$ , ya que a temperatura ambiente se descomponen en varios días. En ambos casos, el calentamiento de los complejos alquilo **2** y **3** a  $60\text{-}70^\circ\text{C}$  durante una noche en un tubo de RMN produce su descomposición, como se deduce del ensanchamiento de las señales observadas en el espectro de  $\text{RMN-}^1\text{H}$  y también de la eliminación de metano y tolueno respectivamente.

Los dos complejos conservan las mismas características estructurales del producto de partida **1** y, por tanto, poseen simetría  $\text{C}_2$ . Los

espectros de RMN-<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C presentan únicamente cuatro señales para los grupos metilo de los dos anillos C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>, como corresponde a un sistema de espín ABCD, y una única resonancia a campo más alto para los dos grupos metilo equivalentes unidos a los dos átomos de silicio (SiMe). Además, en el espectro de RMN-<sup>13</sup>C se observan cinco señales correspondientes a los carbonos ipso de los anillos C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>. Entre ellas podemos destacar la señal que aparece a campo más alto que corresponde al átomo de carbono unido a silicio debido al efecto inductivo del átomo de silicio. En la **Tabla 2.1** y **Tabla 2.2** se recogen los desplazamientos químicos observados en los espectros de RMN-<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C para los compuestos **2** y **3**.

Los dos sustituyentes alquilo unidos a un mismo átomo de titanio no son equivalentes debido a que poseen entornos diferentes, uno se encuentra orientado hacia el átomo de oxígeno del puente Si-O-Si (R en posición B) y el otro grupo en dirección contraria a dicho puente (R en posición A). Sin embargo, en el espectro de RMN-<sup>1</sup>H del complejo **2** los dos grupos metilo unidos a titanio aparecen como un solo singlete de doble intensidad, por isocronía casual de dichas señales, pero se presentan en el espectro de RMN-<sup>13</sup>C como dos señales definidas en torno a ≈55 ppm. Por otra parte en el complejo tetrabencilo **3**, los protones de cada grupo bencilo son diastereotópicos y, por tanto, en el espectro de RMN-<sup>1</sup>H se observan cuatro dobletes correspondientes a los protones de los grupos metileno, mientras que en el espectro de RMN-<sup>13</sup>C se observan dos resonancias en torno a ≈86 ppm correspondientes a los átomos de carbono de dichos grupos.



Tabla 2.1. Datos de RMN ( $\delta$ ) de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto 2 a 25°C.

Asignación	$^1\text{H}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$^{13}\text{C}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )
SiMe	0.44 (s, 6 H)	-0.2
TiMe	0.67 (s, 12 H)	54.7, 56.6
$\text{C}_5\text{Me}_4$	1.88, 1.97, 1.99, 2.39 (s, 4 x 6 H)	12.0, 12.0, 13.7, 14.3
$\text{C}_5\text{Me}_4$	-	112.0, 127.3, 129.8, 130.4, 132.9

 Tabla 2.2. Datos de RMN ( $\delta$ ) de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto 3 a 25°C.

Asignación	$^1\text{H}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$^{13}\text{C}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )
SiMe	0.38 (s, 6 H)	0.0
$\text{C}_5\text{Me}_4$	1.56, 1.79, 1.87, 2.28 (s, 4 x 6 H)	11.4, 12.1, 13.8, 14.0
$\text{TiCH}_2\text{Ph}$	2.06, 2.20, 2.24, 3.05 (d, 4 x 2 H, $^2J = 9$ Hz)	86.5, 86.9
$\text{TiCH}_2\text{Ph}$	6.81-7.20 (m, 20 H)	122.8, 123.1, 126.8, 127.9, 128.2, 128.5, 148.8 ( $\text{C}_i$ ), 150.4 ( $\text{C}_i$ )
$\text{C}_5\text{Me}_4$	-	113.44, 131.80, 132.8, 133.90, 134.23

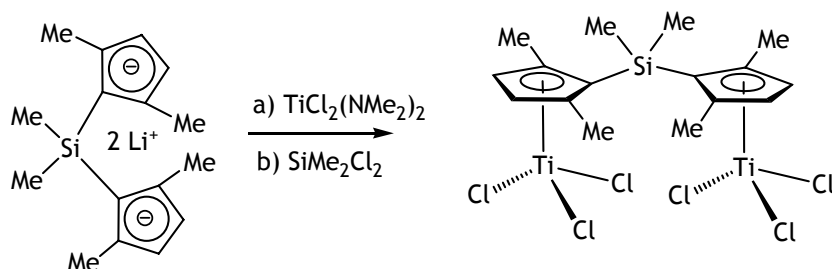
## 2.2. Síntesis de complejos diciclopentadienilo.

### 2.2.1. Introducción.

Para la introducción de un anillo ciclopentadienilo en un complejo metálico hay que tener en cuenta las mismas consideraciones que en las reacciones de alquilación, es decir, el grado de sustitución (generalmente uno o dos) y los ligandos auxiliares del centro metálico. Sin embargo las especiales características del enlace  $[M-(\eta^5-C_5R_5)]$  dan lugar a que se puedan emplear reactivos más suaves como son los derivados  $C_5R_5ER_3$  ( $E = Si, Sn$ ) y sales de talio  $TlC_5R_5$ .

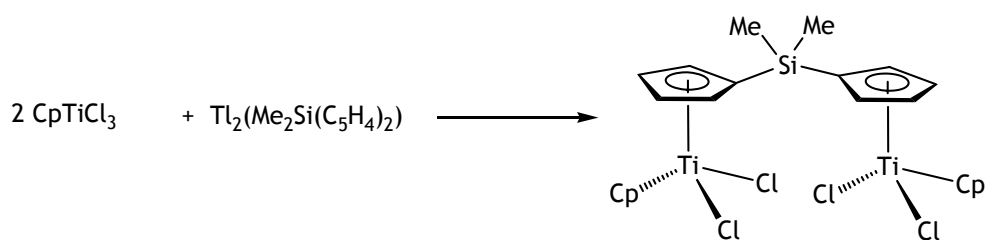
A continuación se presentan los métodos de síntesis más habituales de complejos ciclopentadienilo, que se aplican tanto para complejos mononucleares como dinucleares.

- Reacción de un ciclopentadienuro alcalino con el correspondiente complejo cloruro (**Esquema 2.3**).<sup>[18-23]</sup>



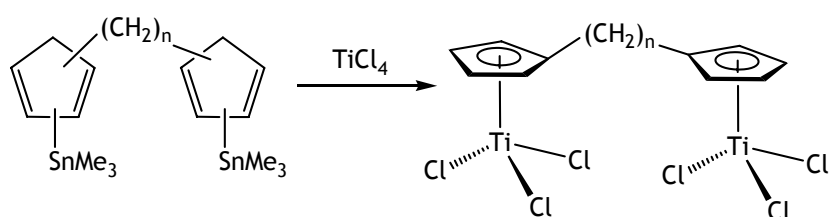
**Esquema 2.3.** Reacción entre un ciclopentadienuro alcalino y un complejo de titanio.

- Reacción de la sal de talio del correspondiente derivado ciclopentadienuro con el haluro metálico<sup>[24,25]</sup> (**Esquema 2.4**).



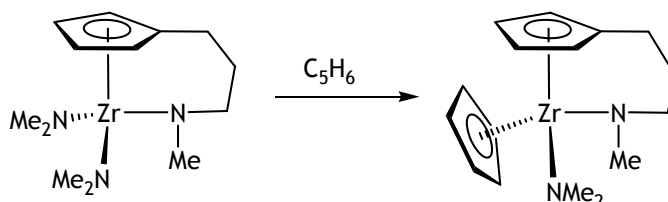
Esquema 2.4. Reacción entre un ciclopentadienuro de talio y un complejo de titanio.

- Reacción del derivado ciclopentadieno de silicio o estaño C<sub>5</sub>R<sub>5</sub>ER<sub>3</sub> (E = Si, Sn) con el haluro metálico<sup>[18]</sup> (Esquema 2.5).



Esquema 2.5. Reacción de un derivado ciclopentadieno de estaño con TiCl<sub>4</sub>.

- Reacción de aminólisis entre un derivado amido y ciclopentadieno, utilizado como ácido débil<sup>[26]</sup> (Esquema 2.6).



Esquema 2.6. Reacción de aminólisis para introducir un anillo ciclopentadienilo.

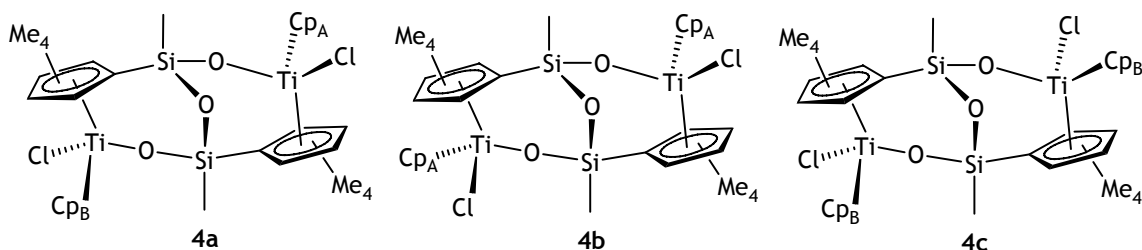
La introducción de un segundo ligando ciclopentadienilo para preparar complejos tipo metalloceno requiere generalmente el empleo de sales metálicas, frente a agentes más suaves como serían los derivados C<sub>5</sub>R<sub>5</sub>ER<sub>3</sub> (E = Si, Sn).

En los apartados siguientes se presenta la síntesis de complejos dicitlopentadienilo empleando como producto de partida el complejo dinuclear [(TiCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-{(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMeO)<sub>2</sub>(μ-O))}] (1).

**2.2.2. Síntesis y caracterización estructural de los complejos cloruro  $[\{Ti(\eta^5-C_5H_5)Cl\}_2(\mu-\{(\eta^5-C_5Me_4SiMeO)_2(\mu-O)\})]$  (4a-b) y  $[(TiCl_2)\{Ti(\eta^5-C_5H_5)Cl\}(\mu-\{(\eta^5-C_5Me_4SiMeO)_2(\mu-O)\})]$  (5).**

Como ya hemos comentado en el Capítulo 1, en el complejo  $[(TiCl_2)_2(\mu-\{(\eta^5-C_5Me_4SiMeO)_2(\mu-O)\})]$  (1) los átomos de cloro unidos a cada átomo de titanio ocupan posiciones diferentes en la molécula (apartado 1.5). Por este motivo, en la reacción de dicho complejo dinuclear con dos equivalentes de  $TiCp$  se podrían obtener tres posibles productos de reacción (Esquema 2.7): el isómero **4a** en el que los anillos ciclopentadienilo se sitúan en posiciones diferentes o los dos isómeros **4b** y **4c** cuyos anillos ciclopentadienilo ocupan posiciones equivalentes, bien orientados en direcciones opuestas al puente Si-O-Si (Cp en posición A, **4b**) o dirigidos hacia él (Cp en posición B, **4c**).

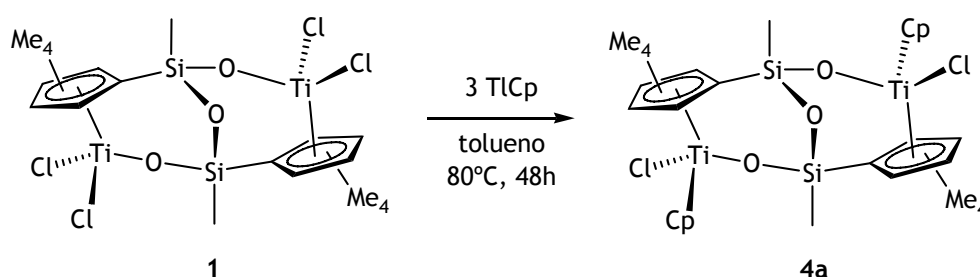
En esta Memoria se ha utilizado la nomenclatura **a**, **b** y **c** para diferenciar los tres posibles isómeros cuando los átomos de titanio son centros estereogénicos.



Esquema 2.7. Posibles isómeros en la reacción de **4a** con dos equivalentes de  $TiCp$ .

Experimentalmente, se observa que el resultado de esta reacción depende de las condiciones empleadas. El tratamiento del complejo **1** con dos equivalentes de  $TiCp$  en tolueno calentando a  $60^\circ C$  durante 48 horas conduce a una mezcla de compuestos, en la que se identifica como producto mayoritario el isómero **4a**  $[\{Ti(\eta^5-C_5H_5)Cl\}_2(\mu-\{(\eta^5-C_5Me_4SiMeO)_2(\mu-O)\})]$  (95% por RMN) y el derivado **4b** (5% por RMN).

Mediante el enfriamiento a  $-20^{\circ}\text{C}$  de una disolución en tolueno que contiene esta mezcla se obtuvieron monocristales del derivado **4b** que pudieron ser resueltos por difracción de rayos X,<sup>1</sup> permitiendo identificar su presencia en la reacción. Sin embargo, si la misma reacción se realiza a  $80^{\circ}\text{C}$  se obtiene el complejo **4a** como producto único en forma de un sólido de color rojo con alto rendimiento (90%) (**Esquema 2.8**). Este compuesto es soluble en tolueno y éter etílico, y ligeramente soluble en alcanos. Además es estable a temperatura ambiente bajo atmósfera de argón durante prolongados periodos de tiempo.



**Esquema 2.8.** Síntesis del complejo diciticlopentadienilo **4a**.

En la **Figura 2.1** se presentan los espectros de RMN- $^1\text{H}$  de la reacción del complejo **1** con TiCp a  $60^{\circ}\text{C}$  y a  $80^{\circ}\text{C}$ , donde se observa que a  $80^{\circ}\text{C}$  el isómero **4a** se obtiene como producto único.

<sup>1</sup>La descripción de la estructura cristalina del complejo **4b** se encuentra en el apartado 2.4 al final de este capítulo.

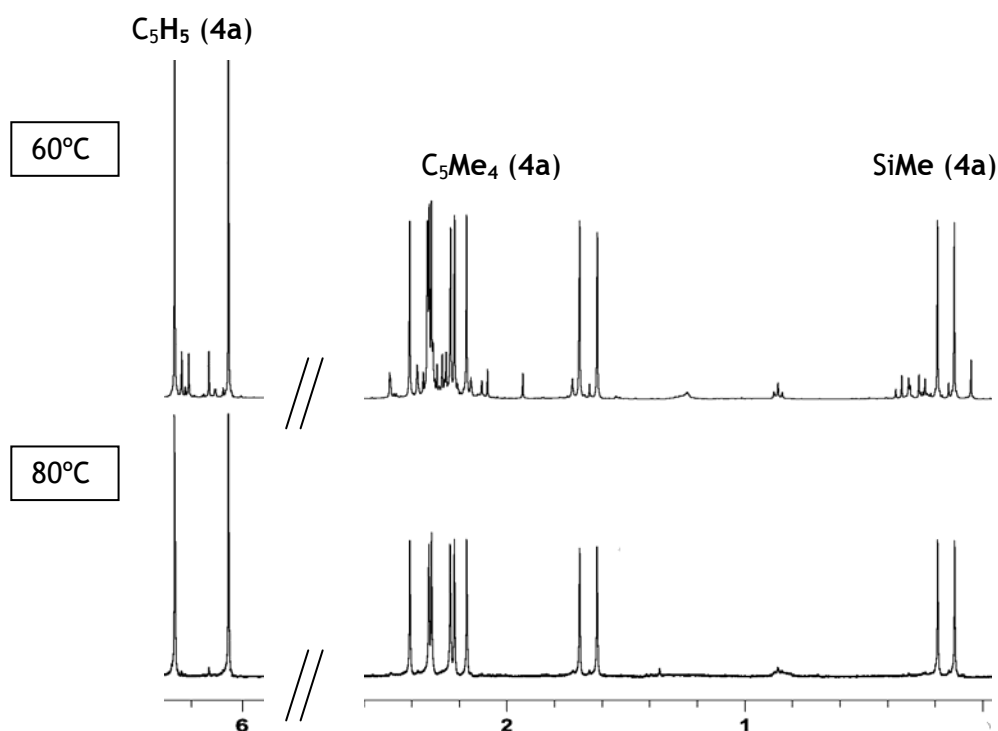


Figura 2.1. Espectros de RMN- $^1H$  de la reacción del complejo 1 con exceso de TiCp a 60°C y a 80°C.

En la **Tabla 2.3** se recogen los datos de RMN- $^1H$  y  $^{13}C$  para el complejo **4a** y de RMN- $^1H$  para el complejo **4b**. En el complejo cloruro **4a** los anillos ciclopentadienilo no ocupan posiciones equivalentes y, por tanto, esta molécula carece de elementos de simetría. Por este motivo, en el espectro de RMN de  $^1H$  se observan ocho señales para los grupos metilo de los dos anillos  $C_5Me_4$  no equivalentes, dos señales para los grupos metilos unidos a los átomos de silicio (SiMe) y dos resonancias para los ligandos ciclopentadienilo (Cp). Por otra parte, el complejo cloruro **4b** posee simetría  $C_2$  por lo que presenta el mismo patrón de señales que el producto de partida, es decir, únicamente cuatro señales para los grupos metilo de los dos anillos  $C_5Me_4$  equivalentes, una única señal para los grupos metilo unidos a los átomos de silicio (SiMe) y una señal para los dos anillos ciclopentadienilo (Cp). Además, el estudio por difracción de rayos X de este isómero permite afirmar que ambos anillos

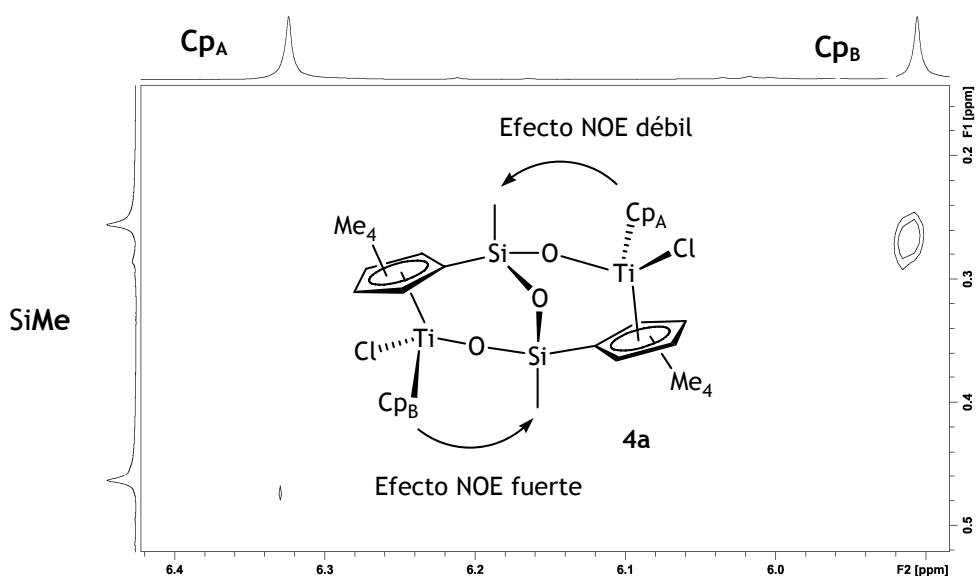
ciclopentadienilo se sitúan orientados en dirección opuesta al átomo de oxígeno del puente Si-O-Si (posición A) (apartado 2.4).

Tabla 2.3. Datos de RMN ( $\delta$ ) de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **4a** y de  $^1\text{H}$  del compuesto **4b** a 25°C.

Asignación	$^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) ( <b>4a</b> )	$^{13}\text{C}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) ( <b>4a</b> )	$^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) ( <b>4b</b> )
SiMe	0.11, 0.18 (s, 2 x 3 H)	-1.7, -0.1	0.14 (s, 6 H)
$\text{C}_5\text{Me}_4$	1.62, 1.69, 2.16, 2.22, 2.23, 2.31, 2.33, 2.40 (s, 8 x 3 H)	11.9, 12.8, 13.8, 14.3, 14.4, 15.2, 15.6, 16.4	2.15, 2.24, 2.31, 2.33 (s, 4 x 6 H)
$\text{C}_5\text{H}_5$	6.05, 6.26 (s, 2 x 5 H)	118.4, 119.0	6.12 (s, 10 H)
$\text{C}_5\text{Me}_4$	-	119.1, 120.0, 122.4, 124.9, 127.0, 127.6, 131.9, 132.1, 139.0, 147.1	

Tanto en la estructura cristalina del complejo de partida **1**<sup>[17]</sup> como en la del complejo **4b**, se observa que dentro de la misma unidad Ti-O-Si el grupo metilo unido a silicio (SiMe) se encuentra más próximo al sustituyente del átomo de titanio que ocupa la posición B que del sustituyente que ocupa la posición A (Figura 2.2). Esta situación podría permitir identificar los sustituyentes de cada una de esas posiciones a través de experimentos NOE, ya que cabría esperar que en condiciones adecuadas se pudieran observar intensidades distintas de las señales de acuerdo con la distancia a dichos grupos metilo. Según este razonamiento, el espectro de RMN NOESY-2d  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  realizado con una disolución en  $\text{C}_6\text{D}_6$  del complejo cloruro **4a** nos permitió asignar cada

resonancia del anillo  $C_5H_5$  a cada una de las citadas posiciones (**Figura 2.2**).

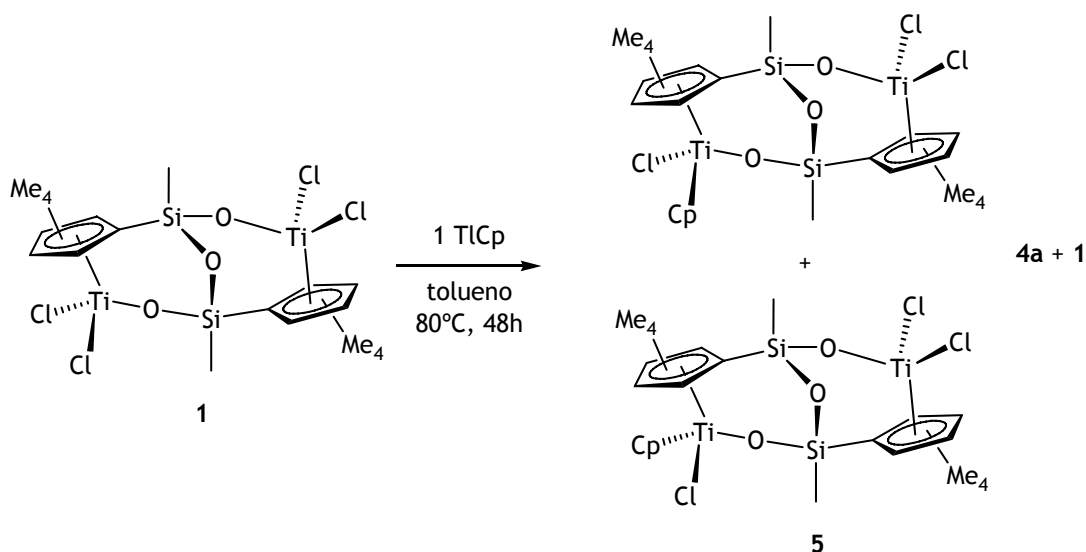


**Figura 2.2.** Extracto del espectro NOESY-2d  $^1H$ - $^1H$  del complejo **4a** en  $C_6D_6$ .

Con el objetivo de determinar si la introducción de un anillo ciclopentadienilo está más favorecida en una posición (A o B) que en otra, se realizó la reacción del complejo **1** con un equivalente  $TiCp$ . En esta experiencia cabría esperar la formación de dos posibles isómeros, que resultarían de la sustitución de uno de los átomos de cloro orientados hacia el puente Si-O-Si (posición B) y uno de los átomos de cloro orientados en la otra posición (posición A). Así, cuando se calienta una suspensión del derivado **1** en tolueno a  $80^\circ C$  durante 48 horas se obtiene una mezcla de compuestos que contiene el producto de partida **1** (25%), el derivado diciclopentadienilo **4a** (8%) y los dos posibles compuestos monosustituídos  $[(TiCl_2)\{Ti(\eta^5-C_5H_5)Cl\}(\mu-\{(\eta^5-C_5Me_4SiMeO)_2(\mu-O)\})]$  (**5**) (mayoritario 50% y minoritario 17% sobre el total) (**Esquema 2.9**). Este resultado demostraría que la sustitución del primer átomo de cloro por el ligando ciclopentadienilo tiene un marcado carácter regioselectivo. Sin embargo no nos ha sido posible



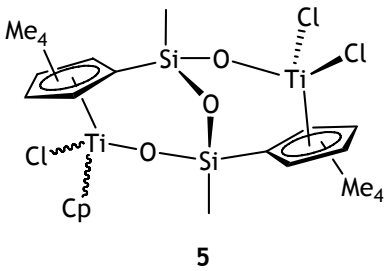
determinar cuál de ellos es el mayoritario, debido a la complejidad del espectro.



Esquema 2.9. Reacción del complejo 1 con un equivalente de TiCp.

La caracterización de los isómeros monosustituídos **5** (may. = mayoritario, min. = minoritario) mediante técnicas de RMN- $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , confirma que en estos complejos, la presencia de un único ligando ciclopentadienilo elimina cualquier elemento de simetría de la molécula y, por tanto, sus espectros de RMN- $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  presentan ocho resonancias para los grupos metilo de los anillos  $\text{C}_5\text{Me}_4$  no equivalentes, dos resonancias para los grupos metilo unidos a los átomos de silicio (SiMe) y una resonancia para el anillo ciclopentadienilo (Cp). En la **Tabla 2.4** se recogen los datos de RMN- $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de la mezcla de isómeros en  $\text{C}_6\text{D}_6$ , ya que las señales aparecen más separadas que en  $\text{CDCl}_3$  lo que facilita su asignación.

Tabla 2.4. Datos de RMN ( $\delta$ ) de  $^1H$  y  $^{13}C\{^1H\}$  de los isómeros del complejo 5 a 25°C.

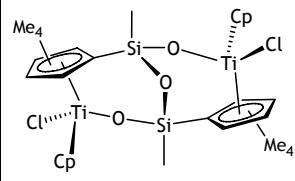
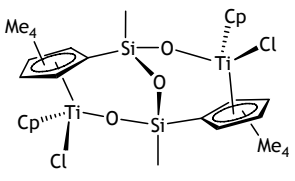
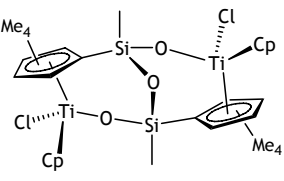
		
Asignación	$^1H$ ( $C_6D_6$ )	$^{13}C$ ( $C_6D_6$ )
SiMe	0.34, 0.48 (s, 2 x 3 H, may.); 0.29, 0.33 (s, 2 x 3 H, min.)	-3.2, -1.5 (may.); -2.1, -2.4 (min.)
$C_5Me_4$	1.45, 1.60, 2.03, 2.08, 2.11, 2.20, 2.37, 2.48 (s, 8 x 3 H, may.); 1.58, 1.95, 2.10, 2.15, 2.18, 2.20, 2.42, 2.58 (s, 8 x 3 H, min.)	11.9-15.4 (may., min.)
$C_5H_5$	6.07 (s, 5 H, may.); 5.90 (s, 5 H, min.)	120.1 (may.); 119.0 (min.)

Dada la proximidad de las resonancias en el espectro de RMN- $^1H$  no ha sido posible distinguir, mediante la realización de experimentos NOE, si el anillo ciclopentadienilo en el producto mayoritario ocupa la posición A o la posición B.

Según los resultados obtenidos, podemos concluir que la sustitución de un grupo cloro por un ligando ciclopentadienilo en el complejo 1 se produce en ambas posiciones A y B. Sin embargo, una vez formados cualquiera de los isómeros monosustituidos 5, la sustitución de un segundo grupo cloro por otro ciclopentadienilo es rigurosamente regioespecífica a 80°C puesto que se produce sobre el átomo de cloro orientado en dirección opuesta a la que ocupa el primer anillo ciclopentadienilo.

Además, según el estudio teórico (Apéndice 2) realizado en relación con la energía de cada uno de los tres posibles isómeros **4a-c** (Esquema 2.7), el isómero **4a** es el más estable de los tres, por lo que la formación de dicho isómero estaría más favorecida que en los otros dos casos (Tabla 2.5). La diferencia de energía entre ellos reside en la interacción de la nube electrónica de los átomos de cloro y de los anillos ciclopentadienilo (Cp, C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>). Cuando los anillos ciclopentadienilo ocupan posiciones no equivalentes (**4a**) la repulsión es menor, por lo que se trata de la situación energéticamente más favorable).

Tabla 2.5. Datos de energía de las estructuras optimizadas<sup>2</sup> de los isómeros **4a-c**.

Isómero	 <p style="text-align: center;"><b>4a</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>4b</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>4c</b></p>
$\Delta E$ (Kcal/mol)	0.0	2.8	3.5

$\Delta E$  es la diferencia de energía entre la energía del isómero en cuestión y la energía de **4a**.

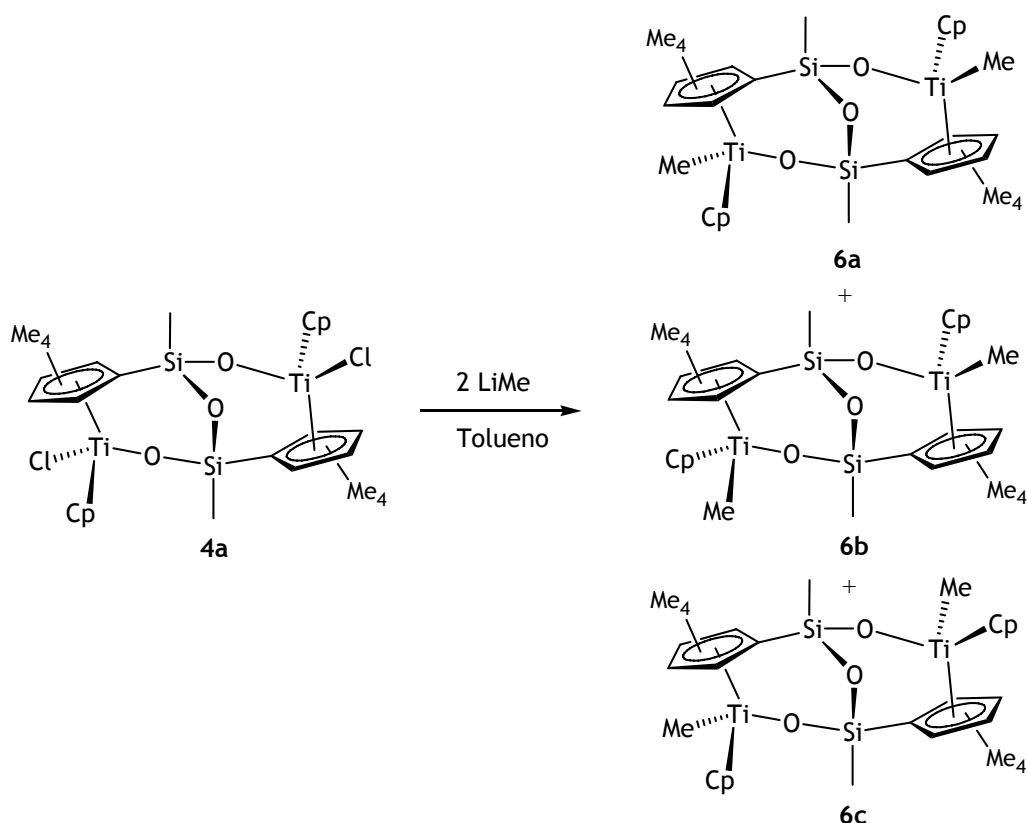
Independientemente de la disposición de los sustituyentes unidos a los átomos de titanio, las estructuras de estas moléculas son muy similares lo que justifica que dichas diferencias de energía sean muy pequeñas.

<sup>2</sup> Los datos de energía de las estructuras optimizadas, que aparecen a lo largo de la Memoria, han sido proporcionados por los autores del estudio teórico.

### 2.2.3. Síntesis y caracterización estructural de los complejos metilo $[\{Ti(\eta^5-C_5H_5)Me\}_2(\mu-\{(\eta^5-C_5Me_4SiMeO)_2(\mu-O)\})]$ (6a-c).

A partir del complejo cloruro **4a**, nos propusimos preparar los correspondientes derivados alquilo por medio de reacciones con diferentes agentes alquilantes. Los intentos para preparar el derivado dibencilo empleando  $MgClBz$ ,  $MgBz_2 \cdot thf_2$  o  $LiBz \cdot tmeda$ , provocaron la descomposición del producto de partida. Tampoco la reacción de **4a** con dos equivalentes de  $MgClMe$  condujo a la formación de un derivado metilo que pudiera ser identificado. Sin embargo, la sustitución de los ligandos cloro por metilo fue posible cuando se empleó  $LiMe$  como agente alquilante.

La reacción de metilación se realizó por adición de dos equivalentes de  $LiMe$  sobre una disolución del isómero **4a** puro en tolueno. En principio se podría esperar la formación del isómero correspondiente  $[\{Ti(\eta^5-C_5H_5)Me\}_2(\mu-\{(\eta^5-C_5Me_4SiMeO)_2(\mu-O)\})]$  (**6a**), cuyos sustituyentes deberían mantener la misma orientación que presentaban en el complejo **4a**. Sin embargo, se obtiene siempre una mezcla de compuestos que además del derivado **6a** contiene al menos uno de los otros dos posibles isómeros, **6b** (con ambos anillos  $\eta^5-C_5H_5$  en posición A) y **6c** (con ambos anillos  $\eta^5-C_5H_5$  en posición B) (Esquema 2.10). Hemos utilizado la misma nomenclatura (a, b, c) empleada para distinguir los isómeros cloruro **4a-c** (apartado 2.2.2).



Esquema 2.10. Reacción de alquilación de 4a con dos equivalentes de LiMe en tolueno.

La proporción de los distintos isómeros depende de la temperatura de reacción (Tabla 2.6), como se deduce del estudio realizado modificando la temperatura a la que se produce la adición del agente alquilante. De este modo, se observa que al aumentar la temperatura la proporción del isómero 6c aumenta con respecto a la del isómero 6b, manteniéndose siempre como isómero mayoritario 6a excepto a -78°C. El rendimiento y la pureza de los productos resultantes disminuyen notablemente cuando la adición se realiza a 50°C.

Tabla 2.6. Proporción de los isómeros 6a, 6b y 6c en función de la temperatura de reacción.

T(°C)	6a(%)	6b(%)	6c(%)	Rendimiento
-78	50	50	0	70 %
0	45	45	10	70 %
25	75	15	10	50 %
50	66	0	34	30 %

Los isómeros **6a-c** pudieron ser identificados por espectroscopia de RMN, teniendo en cuenta que la disposición relativa de sustituyentes determina la simetría de la molécula y por tanto, el número de señales que se observan en sus espectros de RMN de  $^1H$  y  $^{13}C$ . En la **Tabla 2.7** se recogen los datos de RMN- $^1H$  y  $^{13}C$  de los isómeros **6a** y **6b**; y únicamente los datos de RMN- $^1H$  del isómero **6c** debido a que se obtiene más impuro que los otros dos isómeros.

Tabla 2.7. Datos de RMN ( $\delta$ ) de  $^1H$  y  $^{13}C\{^1H\}$  de los isómeros **6a** y **6b** y de  $^1H$  del isómero **6c** a 25°C.

Asignación	$^1H$ ( $C_6D_6$ ) ( <b>6a</b> )	$^{13}C$ ( $C_6D_6$ ) ( <b>6a</b> )	$^1H$ ( $C_6D_6$ ) ( <b>6b</b> )	$^{13}C$ ( $C_6D_6$ ) ( <b>6b</b> )	$^1H$ ( $C_6D_6$ ) ( <b>6c</b> )
SiMe	0.24, 0.31 (s, 2 x 3 H)	0.6, 1.4	0.27 (s, 6 H)	-0.6	0.30 (s, 6 H)
TiMe	0.60, 0.70 (s, 2 x 3 H)	40.3, 43.6	0.68 (s, 6 H)	41.8	0.74 (s, 6 H)
$C_5Me_4$	1.20, 1.27, 1.56, 1.57, 2.10, 2.13, 2.30, 2.39 (s, 8 x 3 H)	10.7, 10.9, 12.7, 12.8, 13.4, 14.1, 14.4, 14.9	1.63, 1.99, 2.00, 2.26 (s, 4 x 6 H)	10.6, 12.8, 14.2, 15.3	1.25, 1.52, 2.15, 2.22 (s, 4 x 6 H)
$C_5H_5$	5.69, 5.84 (s, 2 x 5 H)	114.1, 114.4	5.76 (s, 10 H)	114.5	5.70 (s, 10 H)
$C_5Me_4$	-	117.1-135.5	-	117.1-135.5	-

El isómero metilo asimétrico **6a** presenta el mismo juego de señales que el complejo cloruro **4a**, además de las dos nuevas resonancias de cada grupo metilo unido a titanio. Sin embargo, los derivados **6b** y **6c** poseen simetría  $C_2$ , observándose en los espectros de RMN- $^1H$  y  $^{13}C$  únicamente cuatro resonancias para los grupos metilo de los dos anillos  $C_5Me_4$  equivalentes, una señal para los dos anillos ciclopentadienilo, una resonancia para los dos grupos metilo unidos a cada uno de los átomos de silicio (SiMe) y también una única resonancia para los grupos metilo equivalentes unidos a ambos átomos de titanio (TiMe) (Figura 2.3).

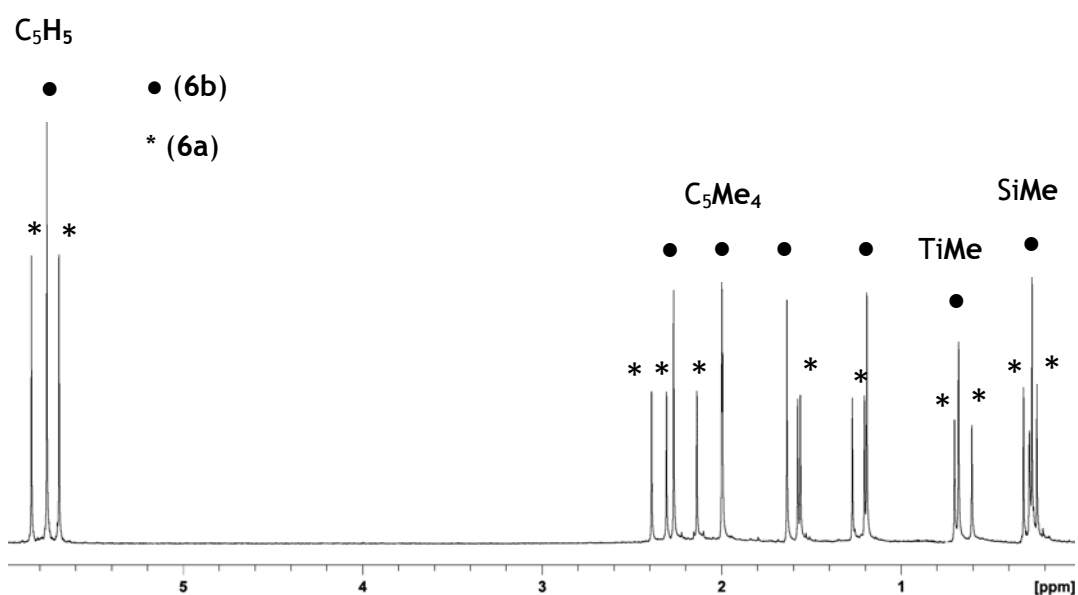
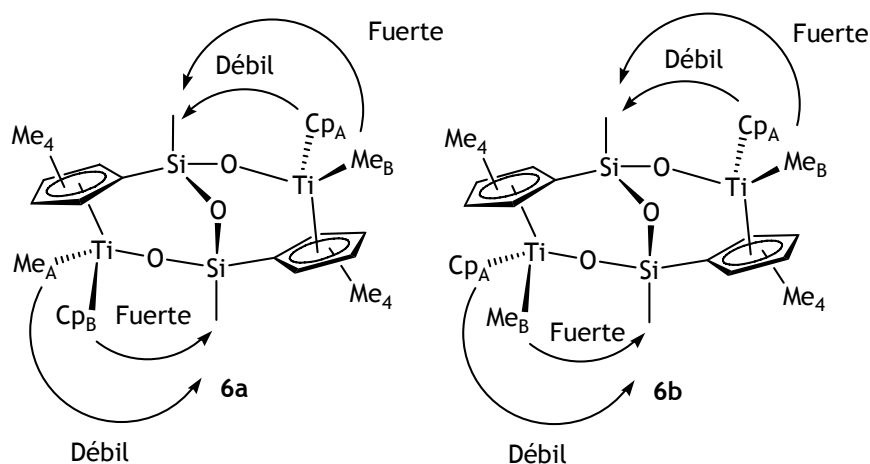


Figura 2.3. Espectro de RMN- $^1H$  de una mezcla al 50% de los isómeros **6a** y **6b**.

Además, la realización de experimentos NOESY-2d  $^1H$ - $^1H$  permitió en el complejo **6a** asignar cada ligando metilo unido a titanio a una resonancia de su espectro, y también distinguir en los isómeros **6b** y **6c** la posición de los sustituyentes ciclopentadienilo y metilo. Tal y como se ha descrito para el complejo **4a**, el complejo metilo **6a** presentaría interacciones NOE de diferente intensidad TiCp-SiMe (Esquema 2.11) en función de la posición del anillo ciclopentadienilo respecto al puente Si-O-Si (posiciones A, B). Esta misma situación se plantearía por tanto para cada uno de los grupos Ti-Me, esperándose un mayor efecto NOE

TiMe-SiMe (dentro de la misma unidad Ti-O-Si) para aquel grupo metilo situado en posición B (**Esquema 2.11**).



**Esquema 2.11.** Tipos de efectos NOE en los isómeros **6a** y **6b**.

La realización de experimentos NOESY-2d  $^1H-^1H$  de varias mezclas de isómeros **6a-c** permitió observar dos señales de intensidad muy diferente que relacionan los grupos metilo SiMe con los grupos metilo TiMe en el complejo **6a** (**Figura 2.4**). Esta diferente intensidad facilitó entonces también la identificación completa de los isómeros **6b** y **6c**. En la **Figura 2.4** se presenta un extracto del espectro NOESY-2d de una mezcla de los isómeros **6a** y **6b** al 50%, en el que se observa una señal intensa de interacción TiMe-SiMe para el complejo con simetría  $C_2$  que corresponde al isómero **b**.



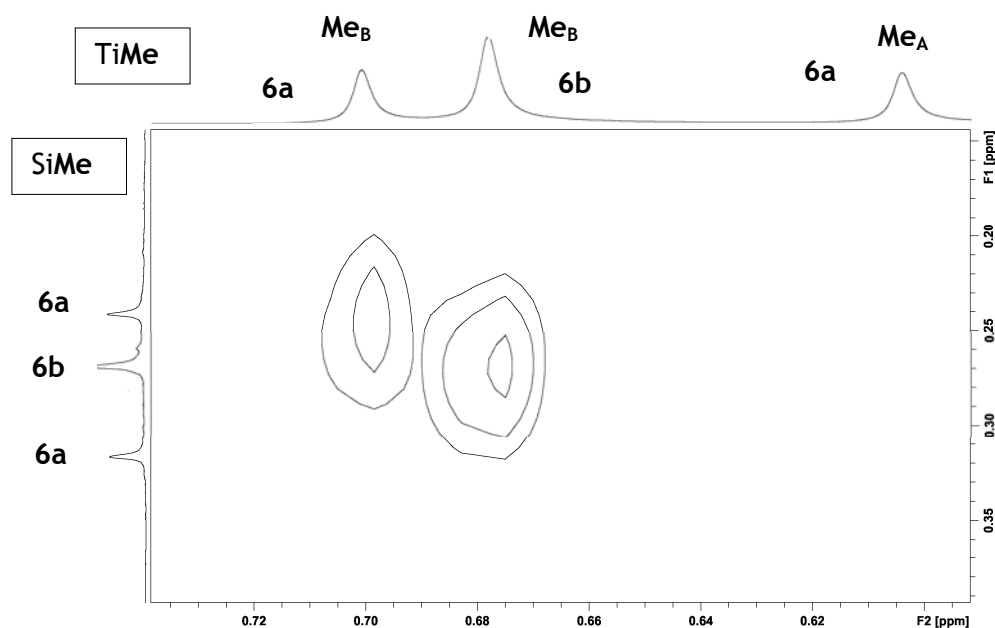


Figura 2.4. Extracto del espectro NOESY-2d de una mezcla de isómeros de **6a** y **6b** al 50%.

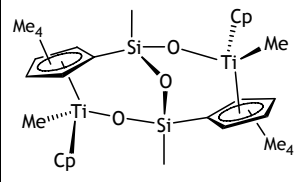
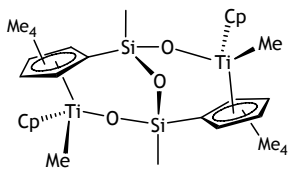
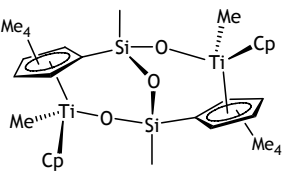
A diferencia de los tres isómeros cloruro **4a-c**, la diferencia de energía de las estructuras optimizadas, obtenidas por estudios DFT, de los isómeros metilo **6a-c** es prácticamente cero (Tabla 2.8). Esto se debe probablemente a que la densidad electrónica de los grupos metilo está localizada en los enlaces C-H, mientras que los átomos de cloro son más difusos y por tanto pueden interactuar con las nubes electrónicas de otros grupos (Cp, C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>). Por ello, los sustituyentes de los átomos de titanio en los complejos metilo se pueden acomodar mejor, favoreciendo que dichos complejos presenten estructuras más relajadas. Esto se refleja en que los ángulos<sup>3</sup> O-Ti-Cg(Cp)<sup>4</sup> y O-Ti-Cg(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>)<sup>5</sup> se abren al sustituir los átomos de cloro por los grupos metilo, disminuyendo la repulsión entre los sustituyentes de los átomos de titanio y por tanto, la diferencia de energía de los isómeros **6a-c**.

<sup>3</sup>Las distancias y ángulos de todas las estructuras optimizadas proporcionados por los autores se recogen en el Apéndice 2.

<sup>4</sup>Cg(Cp) es el centroide del anillo ciclopentadienilo η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>.

<sup>5</sup>Cg(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>) es el centroide del anillo ciclopentadienilo η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>.

Tabla 2.8. Datos de energía de las estructuras optimizadas de los isómeros 6a-c.

Isómero	 <p style="text-align: center;"><b>6a</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>6b</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>6c</b></p>
$\Delta E$ (Kcal/mol)	0.0	0.4	0.0

$\Delta E$  es la diferencia de energía entre la energía del isómero en cuestión y la energía de **6a**.

#### 2.2.4. Estudios relacionados con la formación de los isómeros 6a-c.

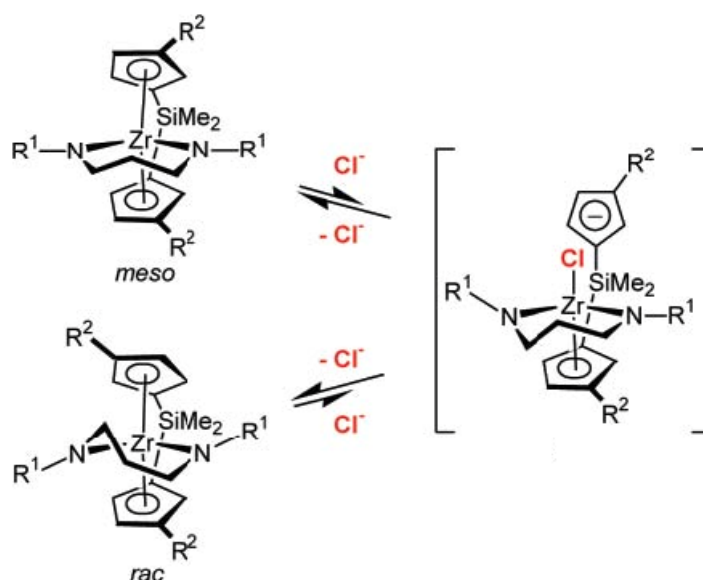
En el apartado 2.2.3 se ha descrito que en la reacción del complejo cloruro **4a** con LiMe se obtienen mezclas de los tres posibles isómeros **6a-c**, cuya proporción depende de la temperatura de reacción. La aparición de dos nuevos isómeros podría ser debida a tres procesos diferentes: isomerización previa del compuesto cloruro **4a**, isomerización del complejo metilo **6a** una vez formado o isomerización durante el propio proceso de alquilación. En cualquier caso, dicha isomerización exige que se produzcan la ruptura y reformación de enlaces, recuperándose el sistema dinuclear que confiere una estabilidad especial a este tipo de complejos.

Para distinguir entre estas posibilidades se realizaron una serie de experimentos que se describen a continuación:

- a) Mediante el seguimiento de una disolución del isómero cloruro **4a** puro por espectroscopia de RMN en tolueno- $d_8$ , se pudo confirmar que no se produce transformación alguna de éste en los isómeros **4b** o **4c** por exposición a la luz, ni por tratamiento térmico de la disolución de **4a** entre  $-60^\circ\text{C}$  y  $80^\circ\text{C}$ .

b) Del mismo modo, tampoco se observó ninguna modificación de las proporciones iniciales de una mezcla al 50% de los isómeros metilo **6a** y **6b** obtenida por reacción a  $-78^{\circ}\text{C}$ , ni por exposición a la luz ni por el citado tratamiento térmico. Además, los resultados de la reacción de alquilación de **4a** son los mismos tanto en ausencia como en presencia de luz.

Descartada la isomerización térmica<sup>[27,28]</sup> o fotoquímica<sup>[29,30]</sup> de los productos iniciales o finales, resulta de interés considerar la posible isomerización inducida por la presencia de distintos agentes durante la propia reacción de alquilación (LiMe, LiCl, tolueno o éter etílico), como se ha observado en algunos ejemplos descritos en la bibliografía.<sup>[31-33]</sup> En este sentido conviene destacar los estudios realizados por Jordan y col.<sup>[34]</sup> en los que observan la isomerización reversible meso-rac en complejos ansa-metaloceno en presencia de aniones cloruro (**Esquema 2.12**).



**Esquema 2.12.** Proceso de isomerización rac-meso en ansa circonocenos.

Sin embargo, en nuestro caso el anión cloruro no provoca esta isomerización ya que:

c) La adición de LiCl o  $[nBu_4N]Cl$  tanto en tolueno como en THF, para favorecer su solubilidad, en tubos de RMN que contienen el compuesto **4a** o una mezcla de los isómeros **6a** y **6b** (en proporción 1:1) no provoca ninguna modificación, ni siquiera calentando a 60°C durante varios días.

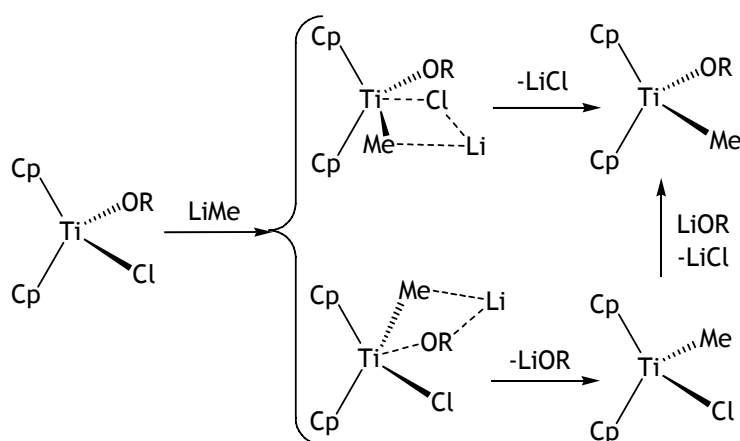
También se estudió la posibilidad de que fuera el catión  $Li^+$  el que provocara por sí solo la isomerización, pero esta propuesta también se descartó debido a los siguientes resultados experimentales.

d) La adición de LiCl no provoca cambios en las muestras empleadas como se ha comentado en la experiencia “c”. Para favorecer la presencia de iones  $Li^+$  en disolución se utilizó  $LiB(C_6F_5)_4$ , que es parcialmente soluble en  $C_6D_6$ . En este caso, la reacción del compuesto cloruro **4a** con un equivalente de  $LiB(C_6F_5)_4$  genera una especie catiónica con un puente de cloro entre los centros metálicos que se discutirá más adelante (Capítulo 3, apartado 3.3.1). Sin embargo, cuando se adiciona un equivalente de  $LiB(C_6F_5)_4$  a una disolución de la mezcla de isómeros **6a** y **6b** (en proporción 1:1) en THF no se produce ningún cambio, mientras que si se realiza el mismo proceso en  $C_6D_6$  los isómeros **6a** y **6b** se descomponen a 60°C después de 3 horas. Este último hecho contrasta con la estabilidad mostrada por los isómeros **6a-c** cuando se calientan a esta temperatura.

e) En relación con la experiencia anterior, se confirmó que la adición de LiMe a temperatura ambiente sobre una mezcla de los isómeros **6a** y **6b** al 50% obtenida a -78°C tampoco provocaba ningún cambio en su proporción.

Estas evidencias experimentales permiten concluir que los complejos cloruro **4a** y metilo **6** tampoco isomerizan en presencia de iones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Li}^+$  bajo las condiciones indicadas anteriormente.

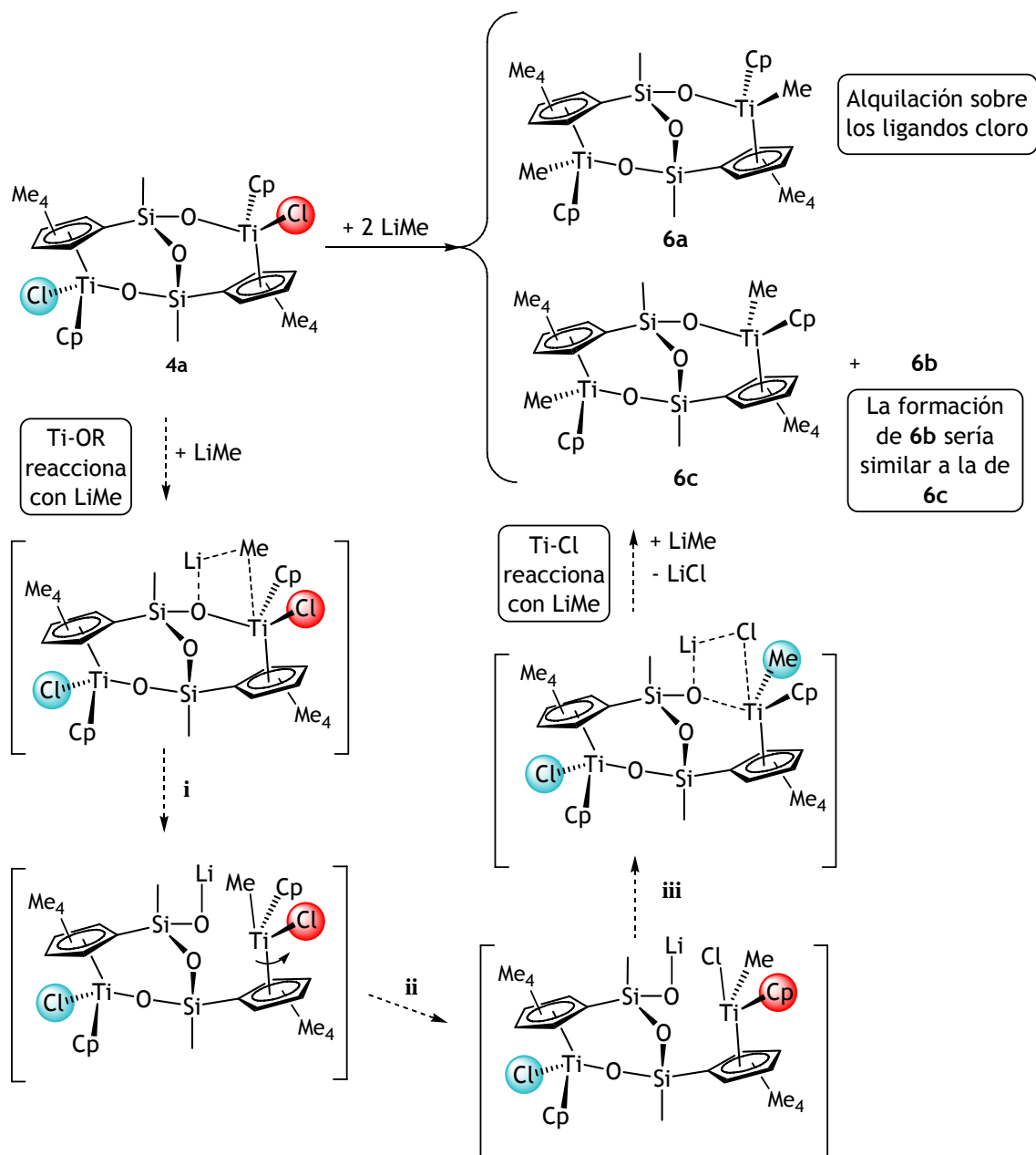
Por tanto, proponemos que la formación de los isómeros **6b** y **6c** se debe a rupturas y reformación de enlaces durante el proceso de alquilación y se podría explicar considerando las posibilidades de reacción que presenta el complejo cloruro **4a** frente a  $\text{LiMe}$  y la gran estabilidad que aporta el sistema dinuclear a este tipo de complejos. Para ello, hay que tener en cuenta que los complejos cloruro-alcoxo presentan dos tipos de enlaces susceptibles de reaccionar con agentes alquilantes  $\text{Ti-Cl}$  y  $\text{Ti-OR}$ , y por tanto, se podrían obtener dos productos en función del grupo sustituido<sup>[16]</sup> (**Esquema 2.13**).



**Esquema 2.13.** Posibilidades de reacción en complejos cloro-alcoxo frente a  $\text{LiMe}$ .

El isómero **6a** se formaría como consecuencia de la reacción de los dos equivalentes de  $\text{LiMe}$  con los dos enlaces titanio-cloro en el complejo **4a**. Sin embargo, si uno de los equivalentes de  $\text{LiMe}$  reaccionara sobre un enlace  $\text{Ti-OSi}$  (**i**), el centro metálico que se generaría poseería un sustituyente cloro, otro metilo y además se formaría un fragmento  $\text{LiOSiR}$ , manteniendo uno de los puentes  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}$  y el puente  $\text{Si-O-Si}$  (**Esquema 2.14**). En esta situación el sistema  $\text{Ti}-(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)$ , en el que se ha producido la ruptura del enlace

Ti-OSi, poseería libertad de giro que permitiría conseguir el intercambio de las posiciones de los sustituyentes con respecto al puente Si-O-Si (ii). A continuación, la reacción del alcóxido de litio generado en el paso anterior con el enlace Ti-Cl recuperaría el sistema de puentes inicial (iii), dando lugar de este modo a la formación de los isómeros **6b** y **6c**.



Esquema 2.14. Propuesta de camino de reacción para la obtención del isómero **6c**.<sup>6</sup>

<sup>6</sup>Los sustituyentes en color rojo ocupan la posición B y los sustituyentes en color azul ocupan la posición A.

En el **Esquema 2.14** se muestra la propuesta de camino de reacción que conduciría a la formación de los tres isómeros **6b** y **6c**, dependiendo de cuál sea el enlace Ti-OSi que reacciona con LiMe. La temperatura de reacción modificaría la proporción en que serían afectados cada uno de los enlaces Ti-OSi, explicando el cambio en las proporciones de los isómeros resultantes. A diferencia de los isómeros **6b** y **6c**, la variación observada en la proporción del isómero **6a** con la temperatura no sigue una línea lógica (**Tabla 2.6**) por lo que probablemente éste puede formarse no sólo por la metilación de los ligandos cloro en el complejo **4a**, sino también por dos procesos de alquilación de ambos enlaces Ti-OSi.

## 2.3. Síntesis de complejos alcoxo.

### 2.3.1. Introducción.

Los ligandos alcoxo ( $\text{OR}^-$ ) han sido extensamente estudiados en la síntesis de complejos de metales de los primeros grupos de transición debido a que estabilizan altos estados de oxidación y permiten modificar fácilmente el sustituyente R, lo cual provoca cambios importantes en las propiedades electrónicas y estéricas del centro metálico.<sup>[35]</sup> Este tipo de complejos metálicos presentan una gran importancia no solo por la diversidad de propiedades y estructuras que poseen, sino también por sus aplicaciones. Se trata de sustancias que son catalizadores efectivos en un gran número de procesos, tales como reacciones de esterificación, catálisis homogénea<sup>[36-38]</sup> y también en la síntesis de cerámicas<sup>[39]</sup> y de materiales orgánicos e inorgánicos.<sup>[40]</sup>

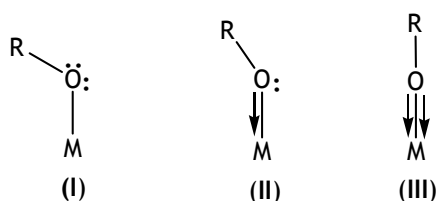
#### 2.3.1.1. Características del enlace M-OR.

Las propiedades de estos complejos  $[\text{M}(\text{OR})_x]_n$  dependen del índice de coordinación del metal y del grupo R. Los complejos alcoxo de titanio poseen un alto carácter iónico, pero presentan características de

compuestos covalentes siendo solubles en disolventes orgánicos. Los factores que se han postulado para explicar la atenuación en la polaridad del enlace M-O son el efecto inductivo +I del grupo alquilo y la capacidad aceptora  $\pi$  de los metales de transición.

El ligando alcoxo es un ión monoaniónico que contiene un átomo de oxígeno dador  $\sigma$  con dos pares de electrones libres adicionales, disponibles para formar enlace  $\pi$  con el ión metálico. El cambio de hibridación del átomo de oxígeno desde  $sp^3$  a  $sp^2$  o  $sp$  permite su interacción con uno, dos o tres orbitales del metal respectivamente, poniendo en juego los pares libres anteriormente mencionados. De esta forma, los aniones alcoxo son capaces de actuar como dadores de dos ( $\sigma^2$ ), cuatro ( $\sigma^2 + \pi^2$ ) o seis ( $\sigma^2 + \pi^4$ ) electrones, dependiendo del requerimiento electrónico del centro metálico.<sup>[35]</sup>

Cuando el grupo alcoxo se dispone como ligando terminal, el ángulo del enlace R-O-M refleja la contribución de enlace  $\pi$ , cuya extensión dependerá de la existencia de orbitales  $\pi$  en el metal. De igual modo, la distancia M-O será tanto más corta cuanto mayor sea la contribución de enlace  $\pi$ . En el **Esquema 2.15** se indican las tres posibles disposiciones terminales en función de su comportamiento dador de dos (I), cuatro (II) o seis (III) electrones respectivamente.



**Esquema 2.15.** Disposición terminal de un ligando alcoxo dador de 2, 4 y 6 electrones.



### 2.3.1.2. *Ligandos alcoxo bidentados.*

Un gran número de ligandos bidentados han recibido una atención especial para preparar complejos de metales de los primeros grupos de transición debido a que dan lugar a complejos cinéticamente estables.<sup>[41-47]</sup> Concretamente, los ligandos dialcoxo han sido utilizados en la síntesis de complejos de titanio, circonio y lantánidos que se emplean como catalizadores en procesos de epoxidación asimétrica de alcoholes alílicos.<sup>[48]</sup>

En la bibliografía podemos encontrar una gran variedad estructural de complejos oxametalaciclos del grupo cuatro debido a que este tipo de ligandos se pueden coordinar al centro metálico como ligandos quelato o como ligandos puente. En función del número de átomos que formen el ligando bidentado estará más favorecida la formación de estructuras monómeras<sup>[49,50]</sup> o dímeras.<sup>[51-53]</sup>

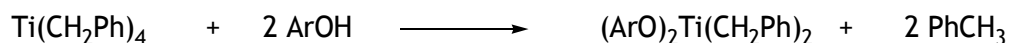
### 2.3.1.3. *Métodos de síntesis de complejos alcoxo.*

Uno de los métodos más comunes empleados en la síntesis de complejos alcoxo es la reacción de un haluro metálico con un alcohol.<sup>[41,54]</sup>

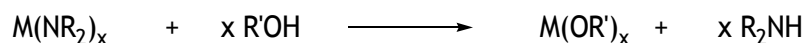


Para metales más electropositivos como los metales de transición, a veces es necesario favorecer la sustitución del haluro mediante la adición de bases, tales como amoníaco, piridina u otros tipos de aminas para fijar el HCl desprendido.

Los enlaces metal-alquilo que contienen un elevado carácter carbaniónico también reaccionan con alcoholes en condiciones suaves mediante reacciones de protonólisis, que dan lugar a la obtención de un derivado alcoxo, con eliminación de alcano.<sup>[55,56]</sup>

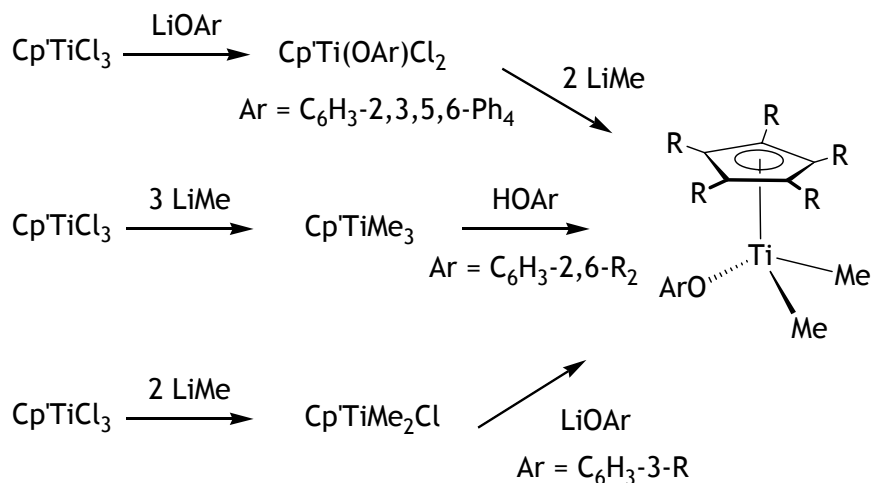


Además, es conocido que las dialquilamidas metálicas reaccionan con alcoholes dando lugar a la eliminación de una amina. Este método es particularmente útil para aquellos metales que presentan mayor afinidad por oxígeno que por nitrógeno.



Otro método de síntesis es el empleo de la sal alcalina del ligando alcoxo, favoreciendo la reacción al aumentar la electronegatividad de éste último, además de formarse cloruros alcalinos fácilmente eliminables.

En función del grupo R que posea el ligando alcoxo, será conveniente emplear un método u otro. Por ejemplo, en la síntesis de complejos del tipo  $[Cp'Ti(OAr)Me_2]$  se emplearon tres rutas de síntesis en función del tamaño del ligando ariloxo (**Esquema 2.16**).<sup>[57]</sup>



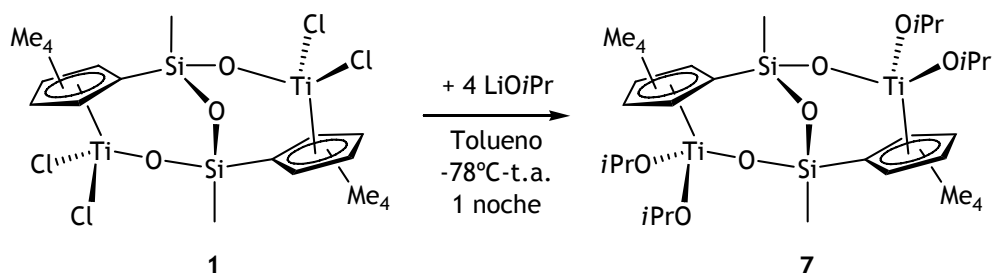
Esquema 2.16. Tres rutas sintéticas para complejos  $[Cp'Ti(OAr)Me_2]$ .

Este tipo de sustancias son muy susceptibles a procesos de hidrólisis por lo que hay que extremar las precauciones a la hora de prepararlos y almacenarlos.

En los apartados siguientes se presenta la síntesis de complejos alcoxo empleando como producto de partida el complejo dinuclear  $[(\text{TiCl}_2)_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  (**1**).

### 2.3.2. Síntesis y caracterización estructural del complejo tetraalcoxido $[\{\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_2\}_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$ (**7**).

La reacción del complejo cloruro  $[(\text{TiCl}_2)_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  (**1**) con cuatro equivalentes de la sal  $\text{LiO}i\text{Pr}$  en tolueno durante 16 horas, conduce a la formación del complejo tetraalcoxido  $[\{\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_2\}_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  (**7**) que se aísla como un sólido de color amarillo con buen rendimiento (80%) (**Esquema 2.17**).



**Esquema 2.17.** Síntesis del complejo tetraalcoxido **7**.

El derivado tetraalcoxido **7** es soluble en tolueno y éter etílico y ligeramente soluble en alcanos, siendo estable a temperatura ambiente bajo atmósfera de argón durante prolongados periodos de tiempo, aunque es inestable en atmósfera ordinaria. Su constitución queda confirmada mediante análisis elemental y por los resultados del estudio estructural realizado mediante espectroscopia de RMN- $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  que se describen a continuación (**Tabla 2.9**)

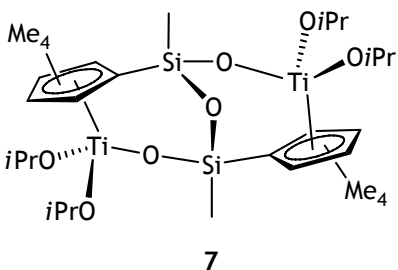
La sustitución de cuatro ligandos cloro por cuatro ligandos OiPr en el compuesto **7** mantiene la misma simetría  $C_2$  original.<sup>7</sup> Por este motivo, los espectros de RMN-<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C del complejo **7** presentan únicamente cuatro resonancias para los grupos metilo de los dos anillos  $C_5Me_4$  como corresponde a un sistema de espín ABCD, y una resonancia para los dos grupos metilo equivalentes unidos a ambos átomos de silicio (SiMe).

Los grupos metilo de los sustituyentes isopropilo ( $CHMe_2$ ) no equivalentes aparecen en el espectro de RMN-<sup>1</sup>H como un multiplete por solapamiento de las cuatro señales y en el espectro de RMN-<sup>13</sup>C como cuatro señales claramente diferenciadas. Asimismo, las señales de los grupos CH de los sustituyentes isopropilo aparecen en el espectro de RMN-<sup>1</sup>H solapadas como un septuplete desplazado a campo más bajo con respecto al correspondiente alcohol de partida y como una única señal en el espectro de RMN-<sup>13</sup>C. Este comportamiento confirma la coordinación del ligando al metal, ya que la cesión de carga electrónica produce un desapantallamiento de los átomos de hidrógeno de los grupos alquilo unidos directamente al átomo de oxígeno, y por tanto, el desplazamiento de las señales correspondientes a dichos protones a campo más bajo respecto al alcohol de partida (de 3.57 ppm a 4.68 ppm).

---

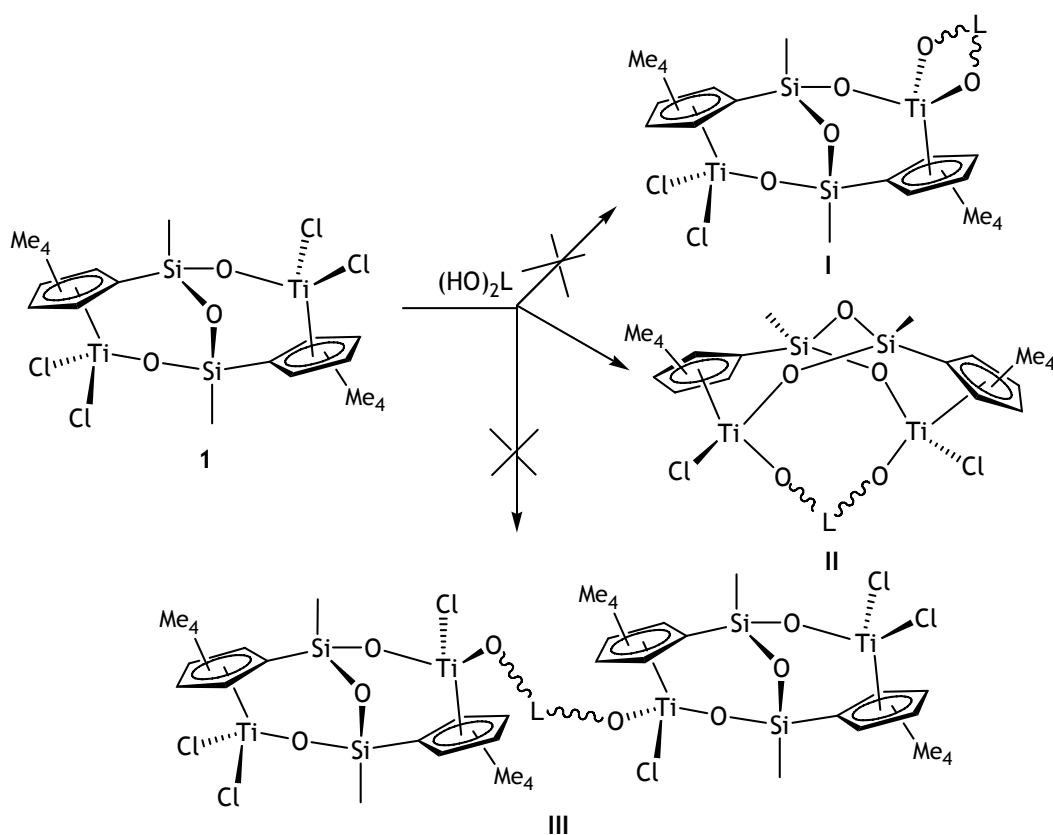
<sup>7</sup>Al igual que en los complejos tetraalquilo **2** y **3**, en el compuesto **7** los dos sustituyentes unidos al mismo átomo de titanio no son equivalentes.

Tabla 2.9. Datos de RMN ( $\delta$ ) de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto 7.

		
Asignación	$^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	$^{13}\text{C}$ ( $\text{CDCl}_3$ )
SiMe	0.26 (s, 6 H)	-0.7
TiO <i>i</i> Pr	1.12 (m, 24 H, Me), 4.68 (sept., 4 H, CH)	26.1, 26.4, 26.5, 26.7 (Me) 25.7 (CH)
$\text{C}_5\text{Me}_4$	2.03, 2.05, 2.21, 2.22 (s, 4 x 6 H)	11.9, 12.0, 13.7, 14.0
$\text{C}_5\text{Me}_4$	-	118.8, 127.6, 127.7, 129.4, 129.7

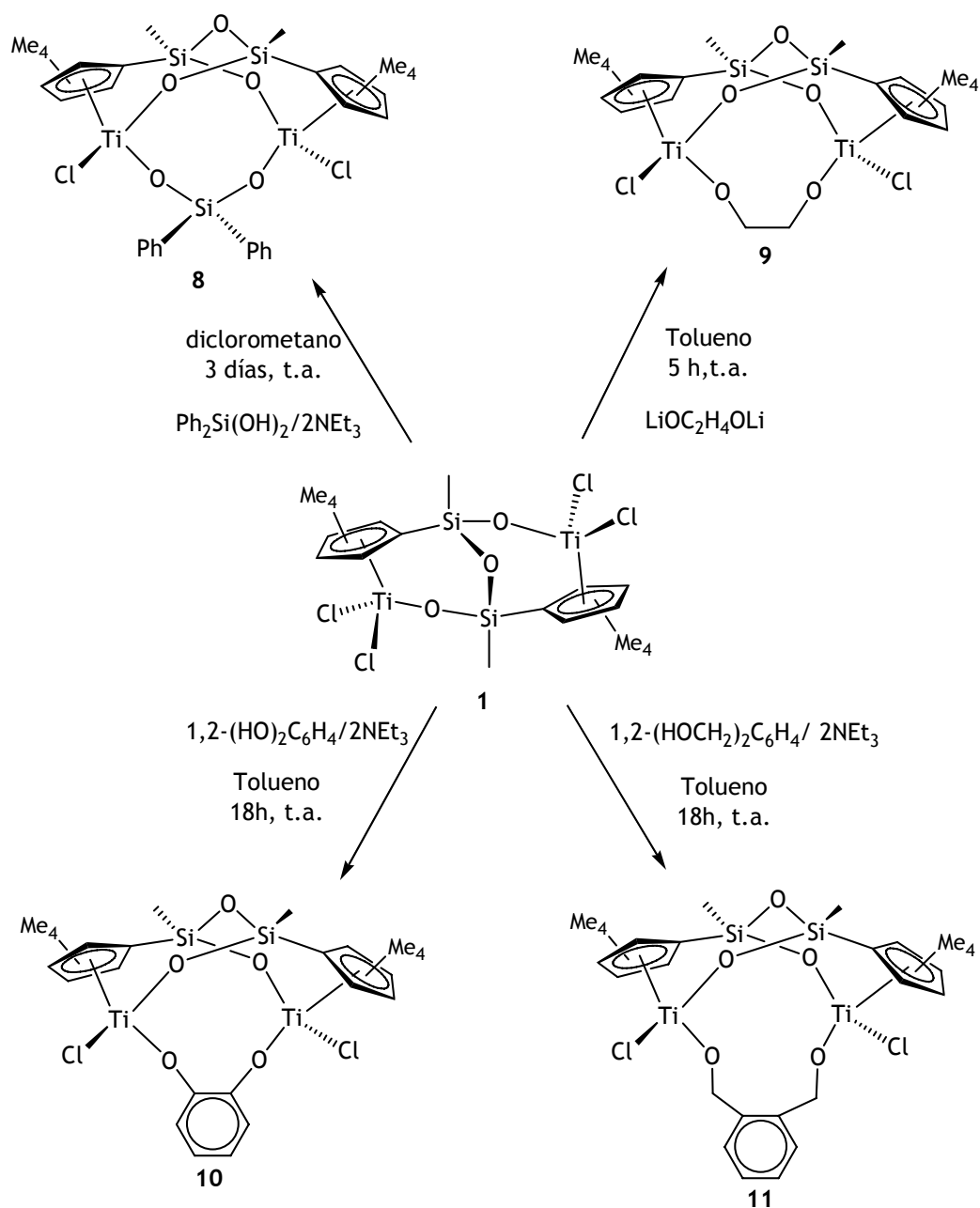
2.3.3. Síntesis y caracterización estructural de complejos con puente dialcoxo  $[(\text{TiCl})_2(\mu\text{-O}_2\text{L})(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  ( $\text{O}_2\text{L} = \text{O}_2\text{SiPh}_2$  8,  $\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4$  9, 1,2-( $\text{O}$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_4$  10, 1,2-( $\text{OCH}_2$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_4$  11).

En este apartado se presentan las reacciones del complejo 1 con diferentes dioles en proporción 1:1. En dichas reacciones se podrían esperar tres tipos de productos distintos (Esquema 2.18) dependiendo de que los átomos de cloro que reaccionan pertenezcan al mismo átomo de titanio (I), formando una estructura quelato, o que pertenezcan a átomos de titanio diferentes, generando de este modo un nuevo puente entre los centros metálicos, ya sea intra (II) o intermolecular (III).



Esquema 2.18. Posibilidades de reacción de un compuesto diol con el complejo 1.

El tratamiento de una disolución del complejo cloruro  $[(TiCl_2)_2(\mu-\{(\eta^5-C_5Me_4SiMeO)_2(\mu-O)\})]$  (1) a temperatura ambiente con un equivalente del diol correspondiente, difenilsilanodiol ( $(HO)_2SiPh_2$ ), catecol ( $1,2-(HO)_2C_6H_4$ ) o 1,2-bencenodimetanol ( $1,2-(HOCH_2)_2C_6H_4$ ) en presencia de  $NEt_3$ , o bien con la sal dilitiada en el caso del etilenglicol ( $Li_2O_2C_2H_4$ ), origina la formación de los complejos con puente dialcoxo  $[(TiCl)_2(\mu-O_2L)(\mu-\{(\eta^5-C_5Me_4SiMeO)_2(\mu-O)\})]$  ( $O_2L = O_2SiPh_2$  8,  $O_2C_2H_4$  9,  $1,2-(O)_2C_6H_4$  10,  $1,2-(OCH_2)_2C_6H_4$  11) (Esquema 2.19). Estos compuestos se obtienen como sólidos de color amarillo (8, 9 y 11) o rojo (10).



Esquema 2.19. Síntesis de los complejos con puente dialcoxo 8-11.

Cuando se llevan a cabo las reacciones del producto de partida 1 con los citados dioles, es necesario añadir dos equivalentes de  $\text{NEt}_3$  que actúa como base para eliminar el  $\text{HCl}$  que se libera formando una sal insoluble en tolueno, que desplaza la reacción hacia la formación de los productos finales.

El tiempo de reacción necesario para la formación de estos compuestos depende del método empleado. Experimentalmente se ha observado que la reacción del complejo cloruro **1** con un alcóxido de litio es más rápida que cuando se emplea el correspondiente alcohol en presencia de  $NEt_3$ . Así, para la síntesis del complejo **9** con puente etilendialcoxo se requieren cinco horas a temperatura ambiente, mientras que la síntesis de los complejos **10** y **11** requieren tiempos de reacción más largos, 18 horas cuando se utilizan los dioles catecol o bencenodimetanol y tres días para preparar el complejo **8** debido al mayor requerimiento estérico de  $(HO)_2SiPh_2$ .

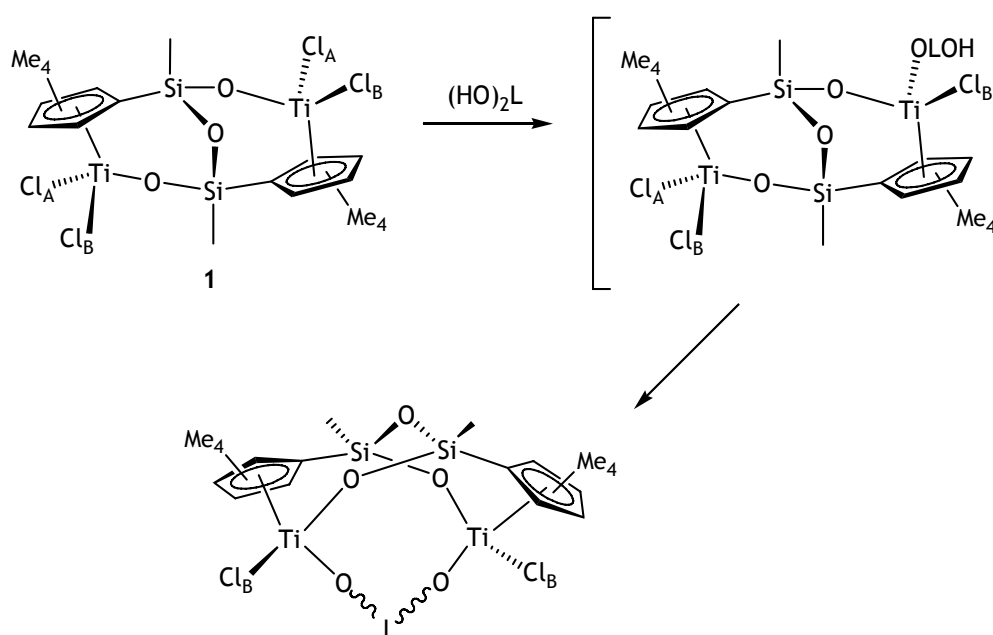
Los rendimientos obtenidos y la estabilidad de los productos finales dependen de la longitud de la cadena del puente dialcoxo. Los compuestos que se obtienen con buenos rendimientos y presentan mayor estabilidad son aquellos cuyos átomos de titanio se encuentran unidos entre sí por cadenas de cuatro átomos (**9** y **10**), mientras que los complejos con cadena de tres átomos (**8**) y con cadena de seis átomos (**11**) no se pudieron aislar como productos analíticamente puros. Además, tanto el compuesto con puente etilendialcoxo **9** como el compuesto con puente fenilendialcoxo **10** se pueden almacenar en la caja seca durante largos periodos de tiempo a temperatura ambiente sin que se observen síntomas de descomposición.

El enfriamiento de disoluciones en tolueno/hexano de los complejos **9** y **10** a  $-20^\circ C$  permitió obtener cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X. Las estructuras cristalinas de ambos complejos se presentan en el apartado 2.4 de este capítulo.

La formación de todos estos compuestos **8-11** como productos únicos indica que las reacciones del complejo **1** con los dioles empleados son regioespecíficas, ya que el átomo de cloro que reacciona en primer lugar es el que ocupa la posición A. De este modo, el ligando bidentado

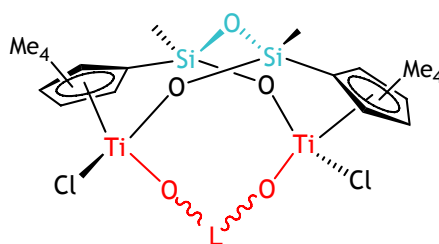


se encuentra en la disposición adecuada para formar un puente entre los átomos de titanio (**Esquema 2.20**). En ningún caso se observa la sustitución de dos átomos de cloro unidos al mismo átomo de titanio, independientemente de la longitud de cadena del diol empleado. La estructura dinuclear del complejo **1** podría favorecer la disposición de puente intramolecular, en la que además los enlaces presentarían menos tensión que en la disposición quelato.



**Esquema 2.20.** Mecanismo de reacción en la síntesis de los complejos con puente dialcoxo.

Todos estos complejos con puente dialcoxo (**8-11**) se forman como únicos diastereoisómeros, a pesar de la existencia de cuatro centros estereogénicos como son los dos átomos de silicio y los dos átomos de titanio. Esto se debe a que la formación del puente Si-O-Si sólo proporciona una única orientación posible para los sustituyentes de cada átomo de silicio al igual que la formación del puente dialcoxo determina una disposición posible de los sustituyentes de los átomos de titanio (**Esquema 2.21**).



Esquema 2.21. Representación esquemática de los cuatro centros estereogénicos.

El estudio estructural por RMN de los complejos **8-11** confirma la presencia de un puente dialcoxo entre los centros metálicos. La razón fundamental es que todos estos compuestos presentan la misma simetría  $C_2$  del producto de partida **1**. Por tanto, los espectros de RMN- $^1H$  y  $^{13}C$  presentan cuatro resonancias para los grupos metilo de los dos anillos  $C_5Me_4$  equivalentes como corresponde a un sistema de espín ABCD, y una resonancia para los dos grupos metilo equivalentes unidos a ambos átomos de silicio (SiMe). Cualquier otro tipo de disposición de estos puentes dialcoxo (Esquema 2.18) daría lugar a un juego de señales en los espectros de RMN- $^1H$  y  $^{13}C$  diferente al observado. En la Tabla 2.10, Tabla 2.11, Tabla 2.12 y en la Tabla 2.13 se recogen los datos de RMN- $^1H$  y  $^{13}C$  de los complejos **8-11**.

Las resonancias pertenecientes a los ligandos dialcoxo también confirman la simetría  $C_2$  de estos complejos.

- En el compuesto **8** ( $O_2L = O_2SiPh_2$ ), los anillos fenilo del grupo siloxo son equivalentes y en el espectro de RMN- $^1H$  se observan dos multipletes que corresponden a los protones aromáticos de dichos anillos y en el espectro de RMN- $^{13}C$  cuatro señales diferenciadas para cada tipo de átomo de carbono.
- El espectro de RMN- $^1H$  del complejo **9** ( $O_2L = O_2C_2H_4$ ) presenta dos resonancias pertenecientes a los dos tipos de protones metilénicos del grupo etilendialcoxo, desplazadas a campo más bajo que las correspondientes al diol de partida. El cambio de desplazamiento

químico de 3.70 ppm para los protones metilénicos en el etilenglicol a dos resonancias entre  $\approx 4\text{-}5$  ppm, confirman la coordinación del ligando al metal (apartado 2.3.2). Dichas resonancias aparecen como dos dobletes de dobletes debido a que existe acoplamiento geminal (entre protones del mismo grupo metileno  $^2J = 8$  Hz) y un pequeño acoplamiento vecinal (acoplamiento entre protones no equivalentes de grupos metilenos diferentes,  $^3J = 2$  Hz).

- En el espectro de RMN- $^1\text{H}$  del complejo **10** ( $\text{O}_2\text{L} = 1,2\text{-}(\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4$ ) los protones del ligando fenilendialcoxo aparecen como dos señales, correspondientes a los protones aromáticos. Además, en el espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  se observan dos resonancias que corresponden a los carbonos CH y una única señal para los dos carbonos ipso unidos directamente al átomo de oxígeno, desplazada a campo más bajo que en el compuesto catecol de partida (de 144.5 ppm a 155.6 ppm), como consecuencia de la coordinación del ligando dialcoxo a los átomos de titanio.
- En el complejo **11** ( $\text{O}_2\text{L} = 1,2\text{-}(\text{OCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ ), los protones de los grupos metileno del ligando dialcoxo aparecen como dos dobletes a campo más bajo que en el diol de partida (4.72 ppm), al igual que se observaba en el complejo **9** ( $\text{O}_2\text{L} = \text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4$ ). En cuanto a las resonancias del anillo fenilo, observamos una señal ancha en el espectro de RMN- $^1\text{H}$  correspondiente a los protones aromáticos y cuatro señales en el espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  para cada tipo de átomo de carbono.

Tabla 2.10. Datos de RMN ( $\delta$ ) de  $^1H$  y  $^{13}C\{^1H\}$  del compuesto 8 a 25°C.

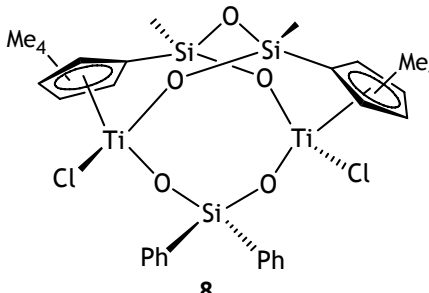
		
Asignación	$^1H$ (CDCl <sub>3</sub> )	$^{13}C$ (CDCl <sub>3</sub> )
SiMe	0.43 (s, 6 H)	-0.8
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	1.81, 1.95, 2.32, 2.36 (s, 4 x 6 H)	11.4, 13.3, 14.3, 15.7
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	7.30 (m, 6 H) 7.63 (m, 4 H)	127.7, 129.84, 134.3, 133.1 (C <sub>i</sub> )
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	-	122.2, 135.2, 137.1, 138.3, 138.6

Tabla 2.11. Datos de RMN ( $\delta$ ) de  $^1H$  y  $^{13}C\{^1H\}$  del compuesto 9 a 25°C.

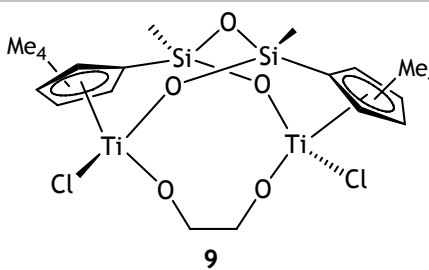
			
Asignación	$^1H$ (CDCl <sub>3</sub> )	$^1H$ (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	$^{13}C$ (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )
SiMe	0.38 (s, 6 H)	0.39 (s, 6 H)	-0.6
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	1.99, 2.21, 2.30, 2.47 (s, 4 x 6 H)	1.72, 2.17, 2.25, 2.30 (s, 4 x 6 H)	10.7, 13.4, 14.0, 14.1
O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4.03, 5.04 (dd, 2 x 2 H, <sup>2</sup> J = 8 Hz, <sup>3</sup> J = 2 Hz)	3.54, 4.63 (dd, 2 x 2 H, <sup>2</sup> J = 8 Hz, <sup>3</sup> J = 2 Hz)	75.8
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	-	-	122.3, 129.3, 134.2, 134.9, 136.3

Tabla 2.12. Datos de RMN ( $\delta$ ) de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto 10 a 25°C.

10

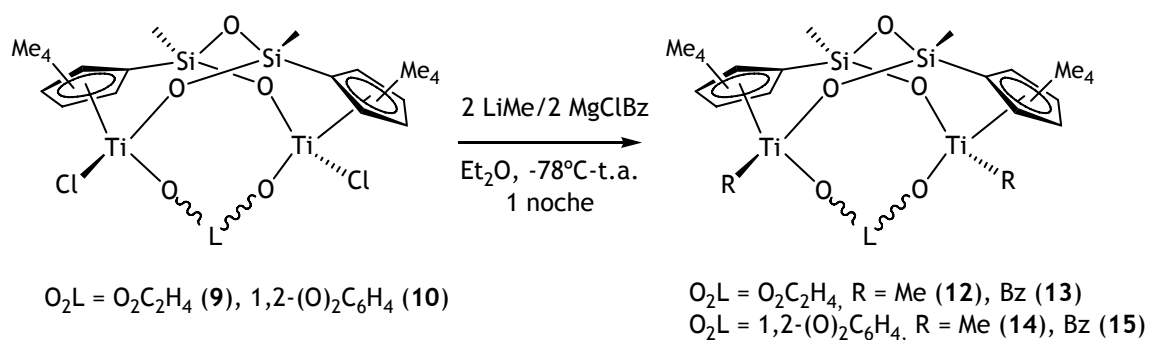
Asignación	$^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	$^1\text{H}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$^{13}\text{C}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )
SiMe	0.42 (s, 6 H)	0.35 (s, 6 H)	-0.8
$\text{C}_5\text{Me}_4$	1.99, 2.05, 2.33, 2.38 (s, 4 x 6 H)	1.72, 2.01, 2.20, 2.25 (s, 4 x 6 H)	11.0, 12.9, 13.4, 14.2
1,2-(O) $_2\text{C}_6\text{H}_4$	6.80 (m, 4 H)	6.67, 6.93 (m, 2 x 2 H)	120.2, 122.9, 155.6 ( $\text{C}_i$ )
$\text{C}_5\text{Me}_4$	-	-	123.4, 132.4, 134.5, 136.7, 138.5

Tabla 2.13. Datos de RMN ( $\delta$ ) de  $^1H$  y  $^{13}C\{^1H\}$  del compuesto 11 a 25°C.

Asignación	$^1H$ (CDCl <sub>3</sub> )	$^{13}C$ (CDCl <sub>3</sub> )
SiMe	0.33 (s, 6 H)	-1.0
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	1.96, 2.06, 2.22, 2.26 (s, 4 x 6 H)	11.2, 13.3, 13.7, 13.9
1,2-(OCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	5.50, 5.33 (d, 2 x 2 H, $^2J = 12$ Hz)	64.2
1,2-(OCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	7.32 (sa, 4 H)	129.0, 131.3, 139.3 (C <sub>i</sub> )
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	-	123.4, 132.4, 134.5, 136.1, 137.8

2.3.4. Síntesis y caracterización estructural de complejos alquilo con puente dialcoxo  $[(TiR)_2(\mu-O_2L)(\mu-\{(\eta^5-C_5Me_4SiMeO)_2(\mu-O)\})]$  ( $O_2L = O_2C_2H_4$ ; R = Me 12, Bz 13.  $O_2L = 1,2-(O)_2C_6H_4$ ; R = Me 14, Bz 15).

Las reacciones de alquilación de los complejos dialcoxo sólo se realizaron con los derivados **9** y **10**, por ser los únicos que se obtuvieron con buen rendimiento y suficientemente puros. La adición de dos equivalentes de LiMe o MgClBz a disoluciones de los compuestos **9** y **10** en éter etílico a -78°C permitió obtener los correspondientes derivados dialquilo  $[(TiR)_2(\mu-O_2L)(\mu-\{(\eta^5-C_5Me_4SiMeO)_2(\mu-O)\})]$  ( $O_2L = O_2C_2H_4$ ; R = Me 12, Bz 13.  $O_2L = 1,2-(O)_2C_6H_4$ ; R = Me 14, Bz 15) (Esquema 2.22).



Esquema 2.22. Síntesis de los derivados alquilo 12-15.

Hay que señalar que el compuesto metilo **12** no se ha podido aislar como producto puro debido a que siempre se obtiene en una mezcla con el complejo tetrametilo  $[(\text{TiMe}_2)_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  (**2**) en proporción 3:1, que procede de la sustitución del puente dialcoxo. Por el contrario, el derivado metilo **14** con el puente fenilendialcoxo se obtiene siempre como producto único. Esta diferencia se puede justificar por la menor reactividad de los enlaces Ti-O del puente fenilendialcoxo, posiblemente debido a que la presencia del anillo fenilo disminuye su carácter nucleofílico.

También se ha intentado la síntesis de estos compuestos alquilo mediante reacciones de eliminación de alcano entre los complejos tetraalquilo  $[(\text{TiR}_2)_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  (R = Me **2**, Bz **3**) y el diol correspondiente, ya sea etilenglicol o catecol, sin ningún éxito a temperatura ambiente. Al calentar a 40-50°C se observa la formación de los derivados dialcoxo junto con productos de descomposición que se forman como consecuencia de la inestabilidad térmica de los complejos **2** y **3**; y que no pudieron ser eliminados.

Los complejos alquilo **10-13** son estables a temperatura ambiente y pueden ser almacenados bajo atmósfera inerte sin observarse descomposición durante periodos de tiempo prolongados. Son totalmente solubles en disolventes aromáticos y parcialmente solubles

en disolventes alifáticos. Todos estos compuestos han sido caracterizados por análisis elemental y mediante espectroscopia de RMN cuya discusión se presenta a continuación (Tabla 2.14, Tabla 2.15, Tabla 2.16, Tabla 2.17).

Las resonancias encontradas en los espectros de RMN- $^1H$  y  $^{13}C$  para estos compuestos presentan el mismo patrón de señales que los correspondientes derivados cloruro, además de las nuevas señales del sustituyente alquilo. En efecto, estos compuestos de simetría  $C_2$  presentan únicamente cuatro resonancias para los grupos metilo de los dos anillos  $C_5Me_4$  equivalentes como corresponde a un sistema de espín ABCD, y una resonancia para los dos grupos metilo equivalentes unidos a ambos átomos de silicio (SiMe). Además, en los derivados metilo **10** y **12** se observa una resonancia para los dos grupos metilo equivalentes unidos a titanio entre  $\approx 0.8-1.0$  ppm (TiMe). En los espectros de RMN- $^1H$  de los derivados bencilo **11** y **12** aparecen dos dobletes correspondientes a los protones diastereotópicos de los grupos metileno equivalentes entre  $\approx 1-3$  ppm.

Al igual que se ha comentado en el apartado 2.3.3, los datos espectroscópicos del ligando dialcoxo confirman su coordinación a los centros metálicos y avalan la simetría  $C_2$  de estos productos. En el espectro de RMN- $^1H$  de los compuestos **10** y **11** se observa que las señales atribuidas al grupo etilendialcoxo aparecen como dos dobletes de dobletes, debido a que existe acoplamiento geminal (entre protones del mismo grupo metileno ( $^2J = 8$  Hz) y un pequeño acoplamiento vecinal entre protones no equivalentes de grupos metilenos diferentes ( $^3J = 2$  Hz). En cuanto a los complejos **12** y **13**, los protones del ligando fenilendialcoxo aparecen en el espectro de RMN- $^1H$  como dos señales, que corresponden a los protones aromáticos.



Tabla 2.14. Datos de RMN ( $\delta$ ) de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto 12 a 25°C.

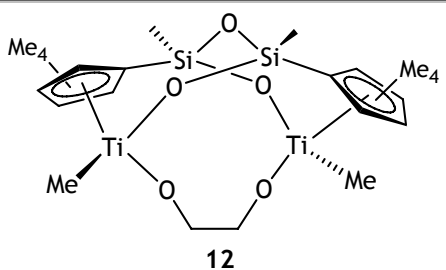
		
Asignación	$^1\text{H}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$^{13}\text{C}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )
SiMe	0.45 (s, 6 H)	0.1
TiMe	0.82 (s, 6 H)	44.7
$\text{C}_5\text{Me}_4$	1.67, 1.98, 2.20, 2.47 (s, 4 x 6 H)	10.7, 11.9, 13.7, 13.9
$\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4$	3.70, 4.67 (dd, 2 x 2 H, $^2\text{J} = 8$ Hz, $^3\text{J} = 2$ Hz)	74.3
$\text{C}_5\text{Me}_4$	-	116.6, 126.0, 127.4, 128.8, 130.8

Tabla 2.15. Datos de RMN (δ) de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} del compuesto 13 a 25°C.

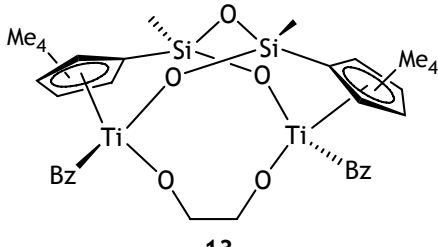
 <p style="text-align: center;">13</p>		
Asignación	<sup>1</sup> H (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	<sup>13</sup> C (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )
SiMe	0.45 (s, 6 H)	-0.2
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	1.62, 1.79, 1.84, 2.18 (s, 4 x 6 H)	10.5, 11.4, 13.2, 14.1
TiCH <sub>2</sub> Ph	1.97, 2.10 (d, 2 x 2 H, <sup>2</sup> J = 10 Hz)	73.8
O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	3.51, 4.05 (dd, 2 x 2 H, <sup>2</sup> J = 8 Hz, <sup>3</sup> J = 2 Hz)	74.0
TiCH <sub>2</sub> Ph	6.80-7.24 (m, 10 H)	121.8, 127.5, 128.9, 152.0 (C <sub>i</sub> )
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	-	117.3, 126.1, 127.2, 130.1, 130.9

Tabla 2.16. Datos de RMN ( $\delta$ ) de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto 14 a 25°C.

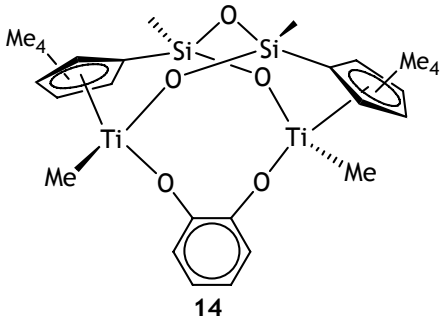
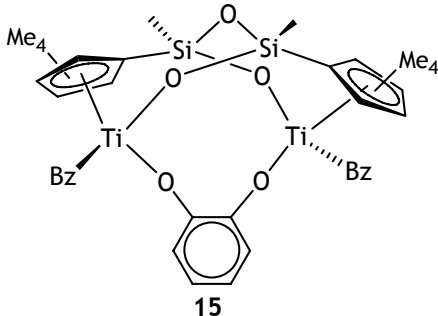
		
Asignación	$^1\text{H}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$^{13}\text{C}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )
SiMe	0.43 (s, 6 H)	-0.1
TiMe	1.03 (s, 6 H)	48.7
$\text{C}_5\text{Me}_4$	1.64, 2.02, 2.16, (s, 2 x 6 H, 1 x 6 H)	10.7, 11.9, 12.6, 14.0
1,2-(O) $_2\text{C}_6\text{H}_4$	6.74, 6.82 (m, 2 x 2 H)	120.0, 121.5, 155.3 ( $\text{C}_i$ )
$\text{C}_5\text{Me}_4$	-	117.3, 129.1, 129.5, 130.2, 131.0

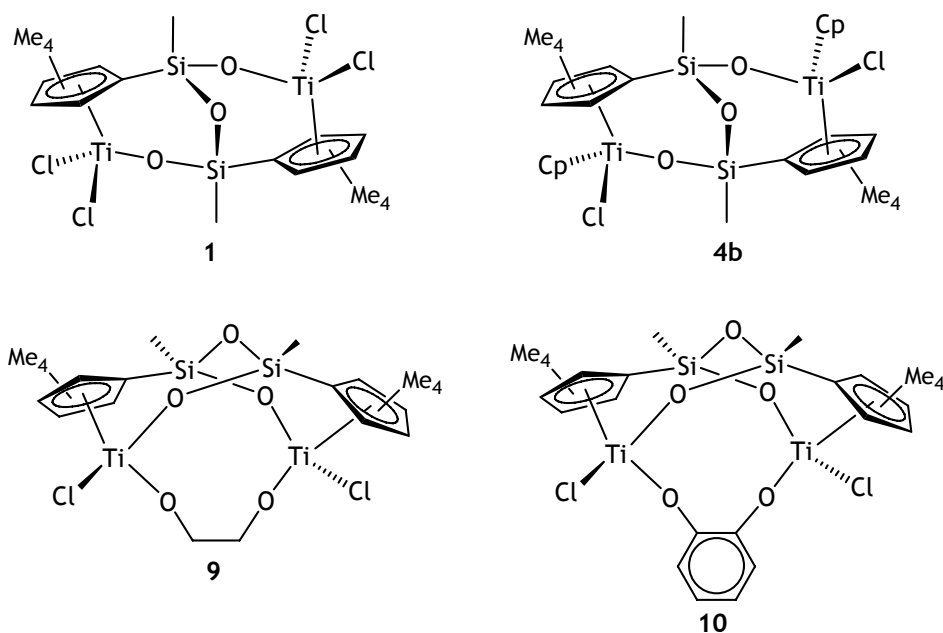
Tabla 2.17. Datos de RMN ( $\delta$ ) de  $^1H$  y  $^{13}C\{^1H\}$  del compuesto 15 a 25°C.

		
Asignación	$^1H$ ( $C_6D_6$ )	$^{13}C$ ( $C_6D_6$ )
SiMe	0.42 (s, 6 H)	-0.5
$C_5Me_4$	1.49, 1.59, 1.88, 2.17 (s, 4 x 6 H)	10.6, 11.5, 11.9, 14.0
TiCH <sub>2</sub> Ph	2.20, 2.26 (d, 2 x 2 H)	77.5
1,2-(O) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , TiCH <sub>2</sub> Ph	6.79 (m, 4 H, 1,2-(O) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 7.01-7.22 (m, 10 H, TiCH <sub>2</sub> Ph)	120.0, 121.3, 122.5, 127.0, 129.2, 149.9 (C <sub>i</sub> , TiCH <sub>2</sub> Ph), 154.8 (C <sub>i</sub> , 1,2-(O) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
$C_5Me_4$	-	120.0, 126.1, 128.8, 130.8, 131.8

#### 2.4. Estudio por difracción de rayos X de los compuestos 4b, 9 y 10.

En este apartado se presenta la discusión conjunta de las estructuras cristalinas de los complejos  $[\{Ti(\eta^5-C_5H_5)Cl\}_2(\mu-\{(\eta^5-C_5Me_4SiMeO)_2(\mu-O)\})]$  (4b) (Figura 2.5),  $[(TiCl)_2(\mu-O_2C_2H_4)(\mu-\{(\eta^5-C_5Me_4SiMeO)_2(\mu-O)\})]$  (9) (Figura 2.6 y Figura 2.7) y  $[(TiCl)_2\{\mu-1,2-(O)_2C_6H_4\}(\mu-\{(\eta^5-C_5Me_4SiMeO)_2(\mu-O)\})]$  (10) (Figura 2.8 y Figura 2.9) cuyas síntesis se han discutido en este capítulo. De este modo, podemos destacar más fácilmente los cambios estructurales que provoca la introducción de ligandos ciclopentadienilo y dialcoxo en la esfera de coordinación de los centros metálicos del complejo de partida  $[(TiCl_2)_2(\mu-\{(\eta^5-C_5Me_4SiMeO)_2(\mu-O)\})]$  (1) (Esquema 2.23). En el Capítulo 5 (parte

experimental) se recogen los datos cristalográficos para todos estos complejos.



Esquema 2.23. Complejos caracterizados mediante difracción de rayos X.

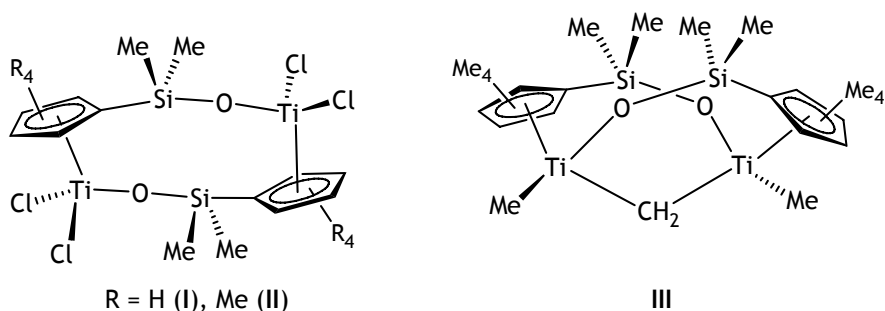
Una selección de longitudes y ángulos de enlace para cada una de las estructuras moleculares se recogen en la **Tabla 2.19 (4b)**, **Tabla 2.20 (9)** y **Tabla 2.21 (10)**.

Todos estos compuestos son moléculas dinucleares formadas por dos unidades genéricas de tipo  $[\text{TiXX}']$  que se encuentran unidas por dos puentes  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}$ . Cada uno de estos puentes se enlaza a dos átomos de titanio distintos a través del anillo ciclopentadienilo y del átomo de oxígeno. Las dos unidades  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}$  se encuentran conectados entre sí por medio de un átomo de oxígeno que forma un puente Si-O-Si.

El complejo diciticlopentadienilo **4b** posee dos anillos ciclopentadienilo Cp adicionales situados en posición B (en posición opuesta al átomo de oxígeno del puente Si-O-Si), al igual que los ligandos dialcoxo que enlazan los centros metálicos en los complejos **9** y **10**. Los átomos de

silicio se encuentran en un entorno tetraédrico y los valores de distancias Si-O son similares a la encontrada en siloxanos (valor medio 1.63 Å) lo que indica que el enlace Si-O presenta cierta contribución  $\pi$ .<sup>[58]</sup>

Algunos parámetros estructurales, como la distancia entre los centros metálicos, el ángulo diedro entre los planos definidos por los anillos ciclopentadienilo  $\eta^5-C_5Me_4$ , la distancia Si-Si y el ángulo Ti-O-Si, proporcionan una gran información sobre la flexibilidad que posee la estructura inicial en el complejo **1** para acomodar diferentes ligandos en la esfera de coordinación de los centros metálicos. Por ello, se ha realizado un estudio comparativo de las estructuras de los complejos **4b**, **9**, **10** y **1**, junto con la de complejos similares sin puente Si-O-Si  $[(TiCl_2)_2\{\mu-(\eta^5-C_5R_4SiMe_2O)_2\}]$  (R = H<sup>[10]</sup> **I**, Me<sup>[12]</sup> **II**; Esquema 2.24) y  $[(TiMe)_2(\mu-CH_2)\{\mu-(\eta^5-C_5Me_4SiMe_2O)_2\}]$ <sup>[59]</sup> (**III**, Esquema 2.24).



Esquema 2.24. Complejos dinucleares descritos en la bibliografía incluidos en el estudio comparativo.

A continuación se discuten conjuntamente los parámetros comunes a los complejos **4b**, **9**, **10**, **1**, **I**, **II** y **III**, cuyos datos de distancias y ángulos se recogen en la **Tabla 2.18**.

Tabla 2.18. Tabla resumen de las distancias (Å) y ángulos (°) más importantes de los complejos **4b**, **9**, **10**, **1**, **I**, **II** y **III**.

Complejo	<b>4b<sup>a</sup></b>	<b>9<sup>a</sup></b>	<b>10<sup>a</sup></b>	<b>1</b>	<b>I</b>	<b>II</b>	<b>III</b>
Ti-OSi	1.901	1.855	1.844	1.803 (1)	1.767 (2)	1.771 (4)	1.827 (1)
Si-O	1.634	1.643	1.643	1.643 (1)	1.653 (1)	1.650 (4)	1.640 (1)
Si-O puente	1.657	1.656	1.660	1.640 (1)			
Ti···Ti	5.914	4.467	4.479	5.193	5.255	5.099	3.371
Si···Si	2.809	2.864	2.891	2.845	4.700	4.829	4.535
Ti-O-Si	143.3	147.87	146.31	147.9 (9)	160.2 (1)	159.8 (2)	150.0 (7)
Si-O-Si	115.9 (2)	119.17 (18)	121.12 (11)	120.2 (1)			
P(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> )- P(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> ) <sup>b</sup>	1.39	50.47	43.10	29.06	0.000	0.000	28.78
O-P(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> )	0.050	1.011	0.828	0.463	0.631	1.047	1.625

<sup>a</sup>En estos complejos se han empleado valores medios debido a que las estructuras cristalinas no presentan simetría. <sup>b</sup>P(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>): plano definido por los átomo de carbono ipso del anillo η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>. P(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>)-P(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>): ángulo diedro entre los planos definidos por los anillos η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>. <sup>c</sup>O-P(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>): distancia del átomo de oxígeno al plano definido por el anillo η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub> dentro de la misma unidad η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiOTi.

- **Ti-OSi** y **Ti-O-Si**. La distancia de enlace Ti-OSi en el complejo dicitlopentadienilo **4b** es la mayor de la serie y además el ángulo del enlace Ti-O-Si es el más cerrado. Ambos datos podrían indicar una menor contribución π en los enlaces Ti-OSi para este complejo. Los valores de distancia Ti-OSi en los complejos con puente dialcoxo **9** y **10** son similares a los observados en el complejo de partida **1** y cercanos a los de otros complejos dinucleares como **I**, **II** y **III**. Sin embargo, el ángulo Ti-O-Si es claramente más cerrado tanto para los complejos con puente Si-O-Si como para el complejo **III** con puente metilideno entre los átomos de titanio.

- **Ti···Ti.** Las distancias Ti···Ti de los complejos sin puente Si-O-Si (I, II) y con puente Si-O-Si (1) son similares, en torno a 5 Å. La sustitución de un átomo de cloro en cada átomo de titanio del complejo 1 por otros ligandos modifica significativamente la distancia entre los centros metálicos. Así, en el complejo 4b, la presencia de dos sustituyentes voluminosos como son los anillos  $\eta^5-C_5H_5$  provoca que la distancia Ti···Ti aumente aproximadamente en  $\approx 1$  Å. Sin embargo, la introducción de ligandos dialcoxo puente en los complejos 9 y 10 produce un acortamiento de la distancia Ti···Ti ( $\approx 4.4$  Å) aunque dicha distancia es mayor que la que se observa en el complejo dinuclear III con un puente de un solo átomo (puente metilideno).
- **P(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>)-P(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>).** Este parámetro se define como el ángulo diedro entre los planos definidos por los dos anillos ciclopentadienilo  $\eta^5-C_5Me_4$ . Los planos que contienen los anillos ciclopentadienilo (P(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>)-P(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>)) en los complejos sin puente Si-O-Si (I, II) son paralelos. Sin embargo, la presencia del puente Si-O-Si en el complejo 1 provoca que dichos planos formen un ángulo de 30°. En el complejo diciclopentadienilo 4b los planos vuelven a ser paralelos, disminuyendo así las posibles repulsiones estéricas entre los anillos ciclopentadienilo  $\eta^5-C_5H_5$ . Como consecuencia del acortamiento en la distancia Ti···Ti en los complejos con puente dialcoxo 9 y 10, el ángulo (P(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>)-P(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>)) aumenta.

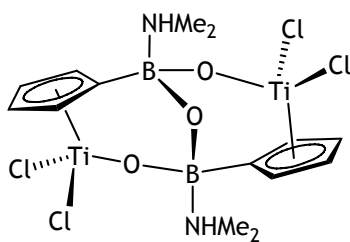
De todos estos parámetros se puede deducir que la introducción de un sustituyente voluminoso (Cp) provoca una separación de los átomos de titanio y una disposición paralela de los anillos  $\eta^5-C_5Me_4$ , para acomodar el ligando ciclopentadienilo. Mientras que la presencia de puentes entre los dos átomos de titanio aproxima, como era de esperar,



dichos átomos y provoca la apertura del ángulo formado por los planos que contienen a cada ligando tetrametilciclopentadienilo.

- **O-P(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>)**. Este parámetro se define como la distancia del átomo de oxígeno al plano definido por el anillo  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub> dentro de la misma unidad  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiOTi. Los valores de esta distancia varían según la disposición que adoptan los anillos  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub> en cada una de estas estructuras y a la distancia entre los centros metálicos. Aunque es complicado establecer una relación directa, podemos afirmar que según disminuye la distancia Ti···Ti aumenta la distancia O-P(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>).
- **Si···Si y Si-O-Si**. En cuanto a la distancia entre los átomos de silicio (Si···Si) ésta disminuye notablemente en los complejos con puente Si-O-Si (**4b**, **9**, **10**, **1**) respecto a la observada en los complejos sin puente Si-O-Si (I, II, III). Aunque dentro del grupo de compuestos que poseen dicho puente siloxo no existen diferencias notables en la distancia Si···Si, Si-O y el ángulo Si-O-Si, conviene destacar la pequeña disminución del ángulo Si-O-Si que presenta el complejo **4b** como consecuencia de la elongación en la distancia Ti···Ti.

Por último conviene señalar que las estructuras moleculares de todos estos complejos (**1**, **4b**, **9** y **10**) son similares a la del complejo dinuclear [(TiCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>{ $\mu$ -({ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>B(NHMe<sub>2</sub>)O})<sub>2</sub>{ $\mu$ -O}}}]<sup>[60]</sup> (Esquema 2.25). En este caso, el menor tamaño del átomo de boro provoca que la distancia entre los átomos de titanio sea de 4.647 Å, similar a la observada en los complejos con puente dialcoxo **9** y **10**, aunque el ángulo entre los anillos ciclopentadienilo es de 27.60°, comparable al del complejo dinuclear **1**.



Esquema 2.25. Complejo dinuclear similar al complejo 1.

Una vez descritos los aspectos estructurales comunes a todos estos complejos, se exponen a continuación las características propias más destacables de los compuestos **4b** (Figura 2.5), **9** (Figura 2.6 y Figura 2.7) y **10** (Figura 2.8 y Figura 2.9).

- Complejo diciclopentadienilo **4b**. Los centros metálicos se encuentran en un entorno pseudotetraédrico definido por los centroides de los anillos ciclopentadienilo, por un átomo de cloro y otro de oxígeno que se localizan en el ángulo de apertura que forman los dos anillos ciclopentadienilo. El valor del ángulo de enlace  $Cg(C_5Me_4)-Ti(1)-Cg(Cp)$  es de  $130.09^\circ$  encontrándose dentro del intervalo ( $\approx 125,0-135,0^\circ$ ) conocido para otros sistemas metalloceno tanto mononucleares<sup>[61,62]</sup> como dinucleares.<sup>[24,63-67]</sup> Los anillos tetrametilciclopentadienilo presentan una coordinación  $\eta^5$  debido a que las distancias C-C son similares al igual que las distancias Ti-C a estos anillos. Sin embargo, los valores de las distancias Ti-C con el anillo Cp se encuentran en el rango  $\approx 2.387-2.491 \text{ \AA}$  que indicaría una pérdida parcial del carácter  $\eta^5$  de estos anillos.<sup>[68,69]</sup>
- Complejos con puente dialcoxo **9** y **10**. En ambos casos, la disposición en torno a cada uno de los átomos de titanio corresponde a la habitual de taburete de piano.<sup>[70]</sup> En el complejo **9** los centros metálicos se encuentran unidos por un puente etilendialcoxo cuyos átomos de carbono se disponen en zig-zag (Figura 2.7), mientras que el complejo **10** posee un ligando

fenilendialcoxo cuyos átomos de oxígeno son coplanares al anillo fenilo. Los valores de las distancias Ti-O<sub>2</sub>L (O<sub>2</sub>L = C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> **9**, 1,2-(O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **10**) se encuentran en el rango de otros complejos dinucleares de titanio cuyos centros metálicos están unidos por puentes dialcoxo ( $\approx 1.76$ - $1.81$  Å).<sup>[71-73]</sup> Lo mismo sucede con los valores del ángulo Ti-O-C ( $\approx 160$ - $170^\circ$ )<sup>[71-73]</sup> que además son más abiertos que en complejos de titanio con ligandos dialcoxo coordinados como quelatos ( $110$ - $120^\circ$ ).<sup>[74-76]</sup> Los ángulos O-C-C de los puentes dialcoxo son de  $110^\circ$  en el complejo **9** (O<sub>2</sub>L = O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) y  $120^\circ$  en el complejo **10** (O<sub>2</sub>L = O<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) como corresponde a los valores esperados para la hibridación sp<sup>3</sup> o sp<sup>2</sup> de dichos átomos de carbono. Los anillos tetrametilciclopentadienilo presentan una pérdida parcial del carácter  $\eta^5$  puesto que se observa una reducción de las distancias Ti-C desde los átomos de carbono periféricos hasta el átomo de carbono unido a silicio.<sup>[68,69]</sup>

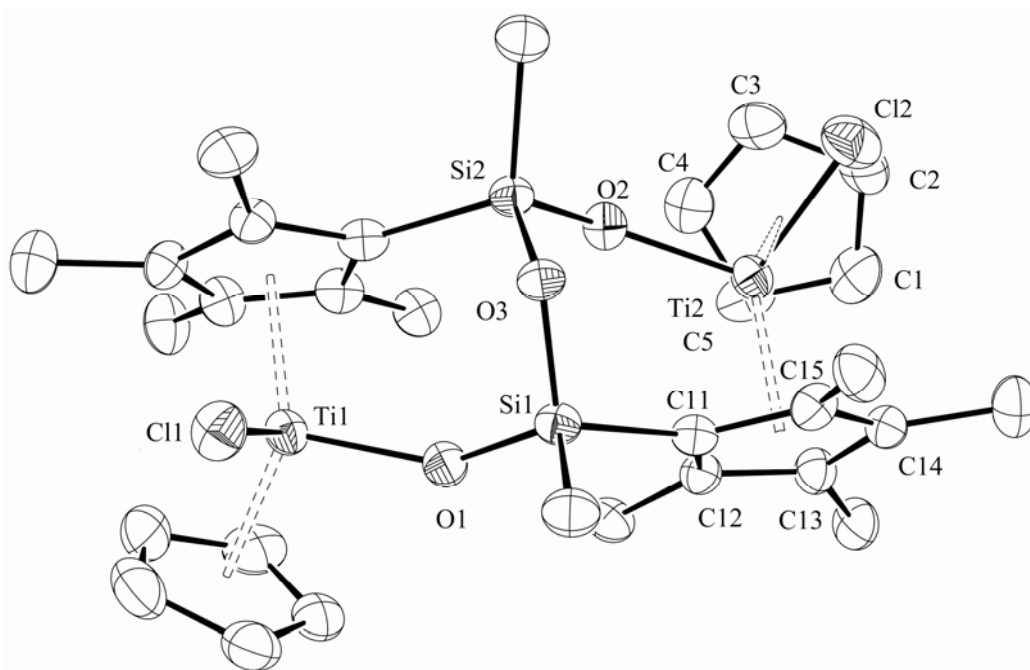


Figura 2.5. Representación ORTEP para la estructura molecular del complejo **4b**.

Tabla 2.19. Selección de distancias y ángulos de enlace del complejo 4b.

Distancias de enlace (Å)			
C(1)-C(2)	1.428(10)	Ti(2)-C(12)	2.444(6)
C(1)-C(5)	1.455(10)	Ti(2)-C(13)	2.492(6)
C(2)-C(3)	1.427(10)	Ti(2)-C(14)	2.469(6)
C(3)-C(4)	1.417(10)	Ti(2)-C(15)	2.444(6)
C(4)-C(5)	1.398(10)	Ti(2)-Cg(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> )	2.134
Ti(2)-C(1)	2.387(7)	Ti(1)-Cg(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> )	2.137
Ti(2)-C(2)	2.478(6)	Ti(2)-O(2)	1.898(4)
Ti(2)-C(3)	2.491(6)	Ti(1)-O(1)	1.904(4)
Ti(2)-C(4)	2.458(7)	Ti(2)-Cl(2)	2.420(2)
Ti(2)-C(5)	2.367(6)	Ti(1)-Cl(1)	2.397(2)
Ti(2)-Cg(Cp)	2.109	Si(2)-O(2)	1.633(4)
C(11)-C(12)	1.438(8)	Si(2)-O(3)	1.661(4)
C(12)-C(13)	1.444(8)	Si(1)-O(1)	1.636(4)
C(13)-C(14)	1.420(8)	Ti(1)···Ti(2)	5.914
C(14)-C(15)	1.431(8)	Si(1)···Si(2)	2.809
C(15)-C(11)	1.444(8)	O(1)-P(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> )	0.015
Ti(2)-C(11)	2.443(6)	O(2)-P(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> )	0.090
Ángulos de enlace (°)			
Ti(2)-O(2)-Si(2)	144.0(2)	Si(1)-O(3)-Si(2)	115.9(2)
Ti(1)-O(1)-Si(1)	142.4(2)	O(1)-Si(1)-O(3)	108.3(2)
O(2)-Ti(2)-Cl(2)	94.77(13)	Cg(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> )-Ti(1)-Cg(Cp)	130.09
O(1)-Ti(1)-Cl(1)	93.83(13)	P(CpMe <sub>4</sub> )-P(CpMe <sub>4</sub> )	1.39

Cg(Cp): centroide del anillo  $\eta^5-C_5H_5$ . Cg(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>): centroide del anillo  $\eta^5-C_5Me_4$ . P(CpMe<sub>4</sub>): plano definido por los átomo de carbono ipso del anillo  $\eta^5-C_5Me_4$ . O-P(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>): distancia del átomo de oxígeno al plano definido por el anillo  $\eta^5-C_5Me_4$  dentro de la misma unidad  $\eta^5-C_5Me_4SiOTi$ . P(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>)-P(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>): ángulo diedro entre los planos definidos por los anillos  $\eta^5-C_5Me_4$ .

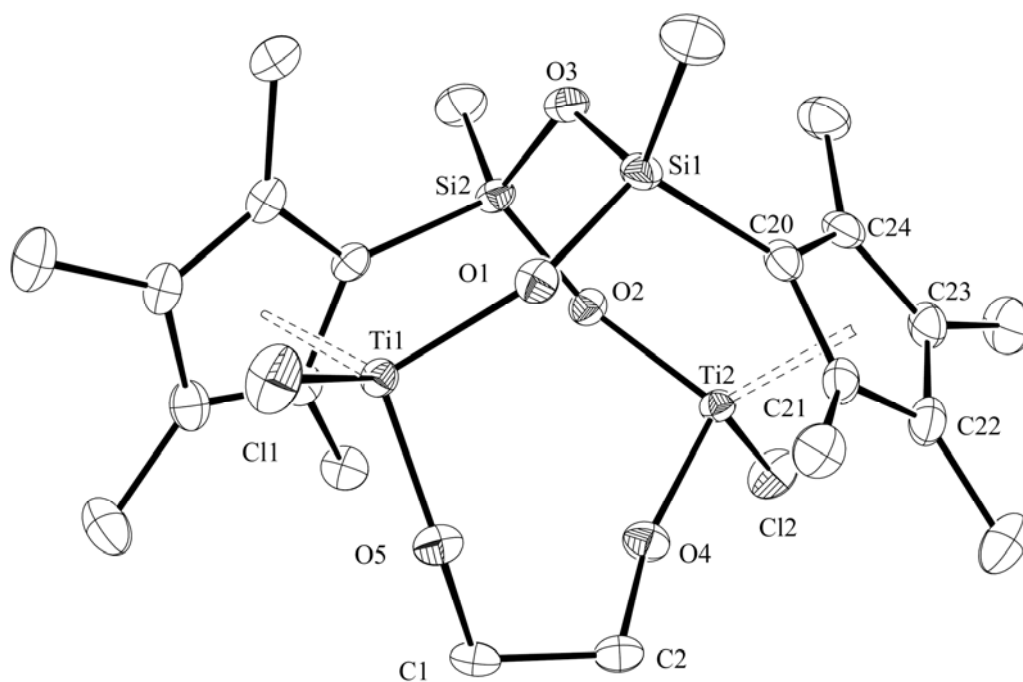


Figura 2.6. Representación ORTEP para la estructura molecular del complejo 9.

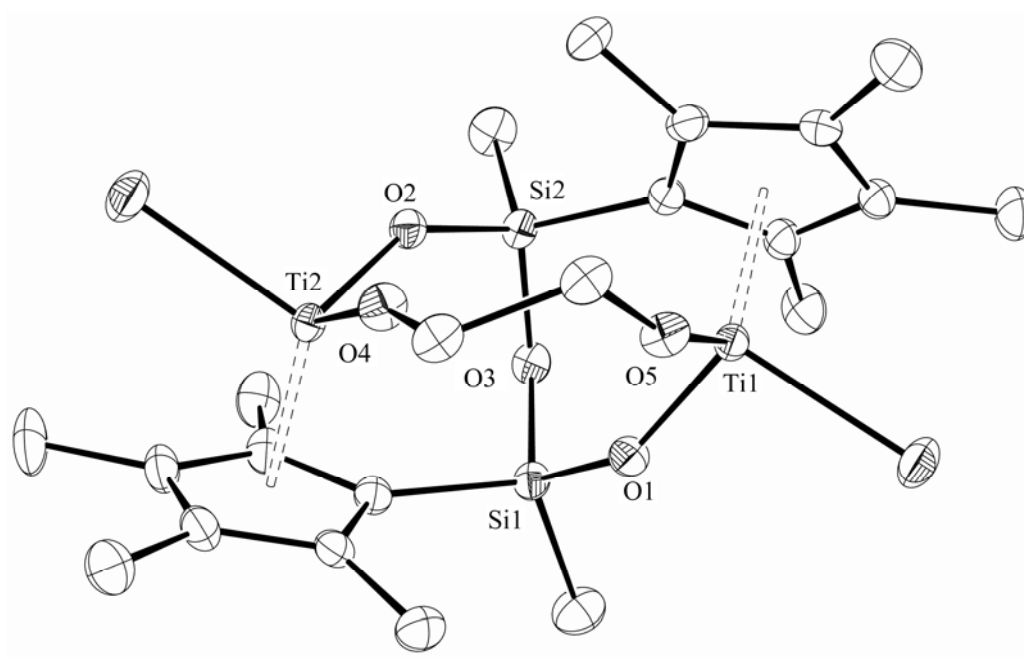


Figura 2.7. Otra representación ORTEP del complejo 9.

Tabla 2.20. Selección de distancias y ángulos de enlace del complejo 9.

Distancias de enlace (Å)			
C(20)-C(21)	1.443(6)	Ti(1)-O(5)	1.792(3)
C(21)-C(22)	1.425(6)	Ti(2)-O(4)	1.779(3)
C(22)-C(23)	1.444(7)	O(5)-C(1)	1.425(5)
C(23)-C(24)	1.420(6)	O(4)-C(2)	1.420(5)
C(20)-C(24)	1.449(6)	C(1)-C(2)	1.528(6)
Ti(2)-C(20)	2.323(4)	Ti(2)-Cl(2)	2.3138(13)
Ti(2)-C(24)	2.376(4)	Ti(1)-Cl(1)	2.3113(13)
Ti(2)-C(21)	2.398(4)	Si(1)-O(1)	1.642(3)
Ti(2)-C(23)	2.443(4)	Si(2)-O(2)	1.643(3)
Ti(2)-C(22)	2.442(4)	Si(1)-O(3)	1.656(3)
Ti(1)-Cg(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> )	2.063	Si(1)···Si(2)	2.864
Ti(2)-Cg(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> )	2.062	Ti(1)···Ti(2)	4.46
Ti(1)-O(1)	1.857(3)	O(1)-P(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> )	1.143
Ti(2)-O(2)	1.854(3)	O(2)-P(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> )	0.880
Ángulos de enlace (°)			
Ti(1)-O(1)-Si(1)	148.99(19)	Si(1)-O(3)-Si(2)	119.17(18)
Ti(2)-O(2)-Si(2)	146.76(18)	C(2)-O(4)-Ti(2)	162.0(3)
O(5)-Ti(1)-O(1)	103.16(14)	C(1)-O(5)-Ti(1)	158.0(3)
O(4)-Ti(2)-O(2)	103.72(14)	O(5)-C(1)-C(2)	110.5(3)
O(5)-Ti(1)-Cl(1)	102.41(11)	O(4)-C(2)-C(1)	111.3(3)
O(4)-Ti(2)-Cl(2)	100.62(11)	P(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> )-P(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> )	50.47

Cg(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>): centroide del anillo  $\eta^5-C_5Me_4$ . P(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>): plano definido por los átomo de carbono ipso del anillo  $\eta^5-C_5Me_4$ . O-P(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>): distancia del átomo de oxígeno al plano definido por el anillo  $\eta^5-C_5Me_4$  dentro de la misma unidad  $\eta^5-C_5Me_4SiOTi$  P(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>)-P(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>): ángulo diedro entre los planos definidos por los anillos  $\eta^5-C_5Me_4$ .

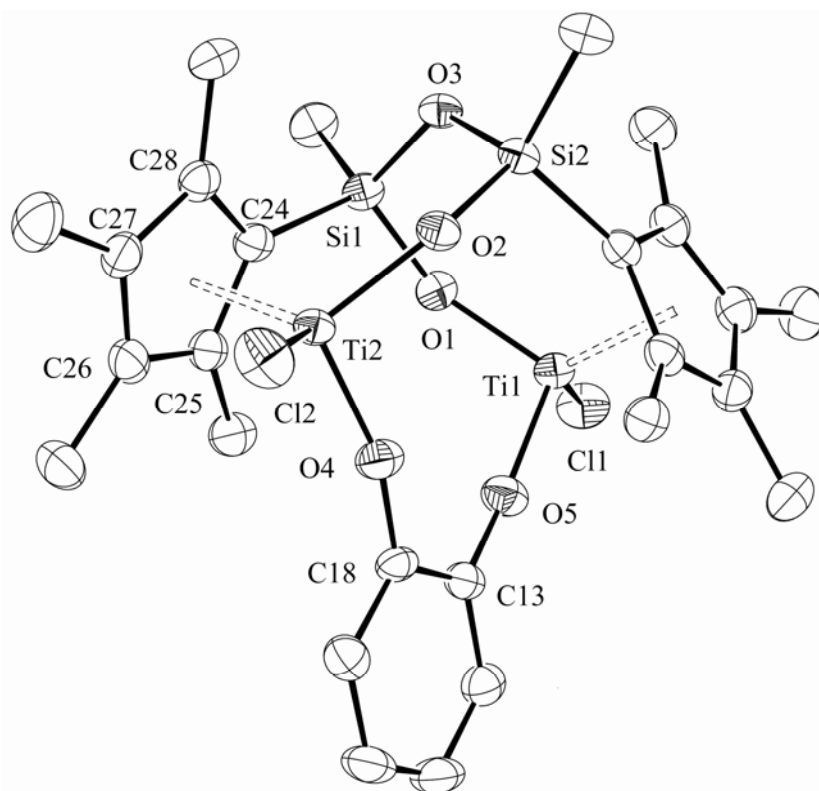


Figura 2.8. Representación ORTEP para la estructura molecular del complejo 10.

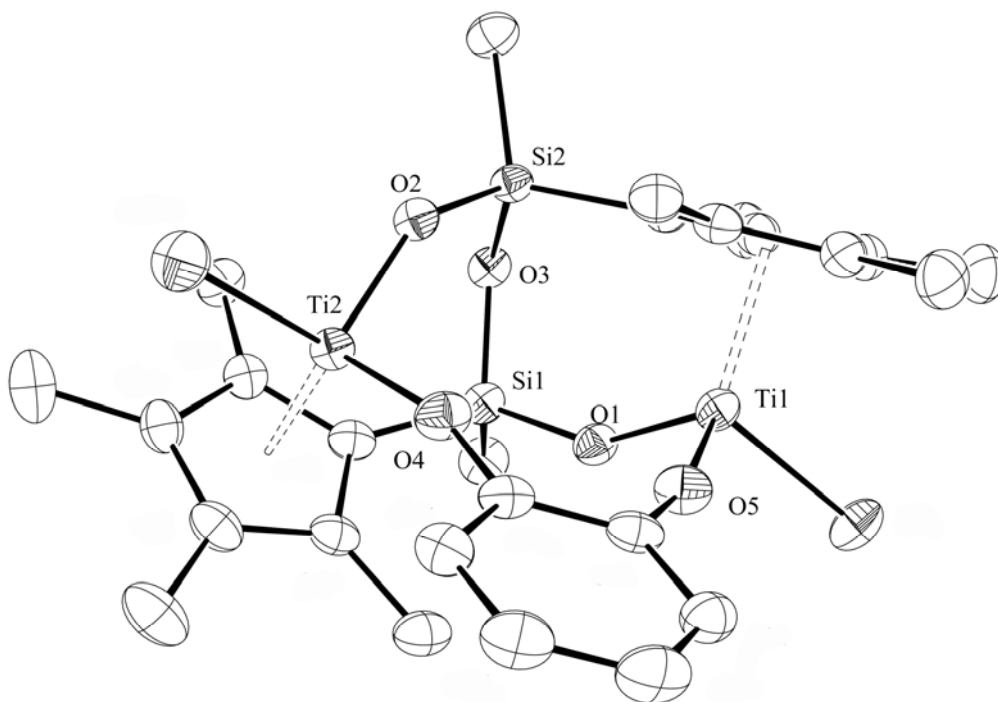


Figura 2.9. Otra representación ORTEP del complejo 10.

Tabla 2.21. Selección de distancias y ángulos de enlace del complejo 10.

Distancias de enlace (Å)			
C(24)-C(28)	1.449(4)	Ti(1)-O(1)	1.8373(19)
C(24)-C(25)	1.450(4)	Ti(2)-O(2)	1.8510(19)
C(25)-C(26)	1.424(4)	O(4)-C(18)	1.355(3)
C(26)-C(27)	1.436(4)	O(5)-C(13)	1.362(3)
C(27)-C(28)	1.429(4)	C(13)-C(18)	1.417(4)
Ti(2)-C(24)	2.313(3)	Ti(1)-Cl(1)	2.2906(10)
Ti(2)-C(25)	2.364(3)	Ti(2)-Cl(2)	2.2925(10)
Ti(2)-C(26)	2.416(3)	Si(1)-O(1)	1.644(2)
Ti(2)-C(27)	2.428(3)	Si(2)-O(2)	1.642(2)
Ti(2)-C(28)	2.379(3)	Si(1)-O(3)	1.660(2)
Ti(1)-Cg(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> )	2.056	Si(1)···Si(2)	2.891
Ti(2)-Cg(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> )	2.039	Ti(1)···Ti(2)	4.46
Ti(1)-O(5)	1.818(2)	O(1)-P(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> )	0.967
Ti(2)-O(4)	1.810(2)	O(2)-P(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> )	0.689
Ángulos de enlace (°)			
Ti(1)-O(1)-Si(1)	149.03(12)	Si(2)-O(3)-Si(1)	121.12(11)
Ti(2)-O(2)-Si(2)	143.59(12)	C(18)-O(4)-Ti(2)	163.73(19)
O(4)-Ti(2)-O(2)	101.99(9)	C(13)-O(5)-Ti(1)	166.61(19)
O(5)-Ti(1)-O(1)	103.46(9)	O(4)-C(18)-C(13)	120.0(2)
O(5)-Ti(1)-Cl(1)	102.28(7)	O(5)-C(13)-C(18)	119.8(2)
O(4)-Ti(2)-Cl(2)	101.46(7)	P(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> )-P(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> )	43.10

Cg(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>): centroide del anillo  $\eta^5-C_5Me_4$ . P(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>): plano definido por los átomos de carbono ipso del anillo  $\eta^5-C_5Me_4$ . O-P(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>): distancia del átomo de oxígeno al plano definido por el anillo  $\eta^5-C_5Me_4$ . P(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>)-P(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>): ángulo diedro entre los planos definidos por los anillos  $\eta^5-C_5Me_4$ .



## 2.5. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] N. Guo, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2246.
- [2] L. Li, M. V. Metz, H. Li, M. C. Chen, T. J. Marks, L. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12725.
- [3] N. Guo, L. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6542.
- [4] J. Wang, H. Li, N. Guo, L. Li, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **2004**, *23*, 5112.
- [5] G. P. Abramo, L. T. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13966.
- [6] H. B. Li, L. T. Li, T. J. Marks, L. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10788.
- [7] O. Buitrago, G. Jiménez, T. Cuenca, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 70.
- [8] G. Jiménez, P. Royo, T. Cuenca, M. Galakhov, *Organometallics* **2001**, *20*, 5237.
- [9] B. A. Rodríguez, M. Delferro, T. J. Marks, *Organometallics* **2008**, *27*, 2166.
- [10] S. Ciruelos, T. Cuenca, P. Gómez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *Organometallics* **1995**, *14*, 177.
- [11] M. Gómez, P. Gómez-Sal, J. M. Hernández, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2291.
- [12] J. T. Park, S. C. Yoon, B. J. Bae, W. S. Seo, I. H. Suh, T. K. Han, J. R. Park, *Organometallics* **2000**, *19*, 1269.
- [13] A. Castro, M. V. Galakhov, M. Gómez, P. Gómez-Sal, A. Martín, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *554*, 185.
- [14] M. Gómez, G. Jiménez, P. Royo, J. M. Selas, P. R. Raithby, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *439*, 147.
- [15] M. González-Maupoe, T. Cuenca, L. M. Frutos, O. Castaño, E. Herdtweck, B. Rieger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 147.
- [16] K. Nomura, N. Naga, M. Miki, K. Yanagi, A. Imai, *Organometallics* **1998**, *17*, 2152.
- [17] A. B. Vázquez, *Tesis Doctoral* **2003**, Universidad de Alcalá.
- [18] X. Li, X. T. Zhao, B. C. Zhu, F. Lin, J. Q. Sun, *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 2025.
- [19] J. L. Huhmann, J. Y. Corey, N. P. Rath, *Organometallics* **1996**, *15*, 4063.
- [20] S. Xu, X. Dai, T. Wu, B. Wang, X. Zhou, L. Weng, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *645*, 212.
- [21] S. K. Noh, J. Kim, J. Jung, C. S. Ra, D. Lee, H. B. Lee, S. W. Lee, W. S. Huh, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *580*, 90.
- [22] M. H. Lee, S. K. Kim, Y. Do, *Organometallics* **2005**, *24*, 3618.

- [23] U. Gab Joung, B. Yeoul Lee, *Polyhedron* **2005**, *24*, 1256.
- [24] T. Cuenca, J. C. Flores, R. Gómez, P. Gómez-Sal, M. Parrahaque, P. Royo, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3608.
- [25] S. Ciruelos, T. Cuenca, R. Gómez, P. Gómez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *Organometallics* **1996**, *15*, 5577.
- [26] A. K. Hughes, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics* **1993**, *12*, 1936.
- [27] H. R. H. Damrau, E. Royo, S. Obert, F. Schaper, A. Weeber, H. H. Brintzinger, *Organometallics* **2001**, *20*, 5258.
- [28] M. Ringwald, R. Sturmer, H. H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1524.
- [29] S. Collins, Y. Hong, N. J. Taylor, *Organometallics* **1990**, *9*, 2695.
- [30] K. Schmid, A. Reinmuth, U. Rief, J. Diebold, H. H. Brintzinger, *Organometallics* **1997**, *16*, 1724.
- [31] O. J. Curnow, G. M. Fern, M. L. Hamilton, A. Zahl, R. vanEldik, *Organometallics* **2004**, *23*, 906.
- [32] J. C. Yoder, M. W. Day, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1998**, *17*, 4946.
- [33] T. K. Hollis, L. S. Wang, F. Tham, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11737.
- [34] R. M. Buck, N. Vinayavekhin, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3468.
- [35] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, I. P. Rothwell, A. Singh, *Alcoxo and Aryloxo Derivatives of Metals*, Academic Press **2001**.
- [36] J. Okuda, S. Fokken, T. Kleinhenn, T. P. Spaniol, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *2000*, 1321.
- [37] S. J. Sturla, S. L. Buchwald, *Organometallics* **2002**, *21*, 739.
- [38] N. W. Eilerts, J. A. Heppert, M. L. Kennedy, F. Takusagawa, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4813.
- [39] T. J. Boyle, R. M. Sewell, L. A. M. Ottley, H. D. Pratt, C. J. Quintana, S. D. Bunge, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1825.
- [40] C. J. Brinker, D. E. Clark, D. R. Ulrich, *Ceramics Through Chemistry*, Elsevier **1984**.
- [41] L. Lavanant, A. Silvestru, A. Faucheux, L. Toupet, R. F. Jordan, J. F. Carpentier, *Organometallics* **2005**, *24*, 5604.
- [42] L. Lavanant, L. Toupet, C. W. Lehmann, J. F. Carpentier, *Organometallics* **2005**, *24*, 5620.
- [43] M. Hellwig, A. Milanov, D. Barreca, J. L. Deborde, R. Thomas, M. Winter, U. Kunze, R. A. Fischer, A. Devi, *Chem. Mat.* **2007**, *19*, 6077.

- [44] T. J. Boyle, L. J. Tribby, T. M. Alam, S. D. Bunge, G. P. Holland, *Polyhedron* **2005**, *24*, 1143.
- [45] E. Y. Tshuva, S. Groysman, I. Goldberg, M. Kol, Z. Goldschmidt, *Organometallics* **2002**, *21*, 662.
- [46] E. Y. Tshuva, I. Goldberg, M. Kol, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10706.
- [47] P. C. Shao, R. A. L. Gendron, D. J. Berg, G. W. Bushnell, *Organometallics* **2000**, *19*, 509.
- [48] D. L. Clark, D. R. Click, S. K. Grumbine, B. L. Scott, J. G. Watkin, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6237.
- [49] H. Yasuda, T. Okamoto, Y. Matsuoka, A. Nakamura, Y. Kai, N. Kanehisa, N. Kasai, *Organometallics* **1989**, *8*, 1139.
- [50] H. Yasuda, A. Nakamura, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 723.
- [51] G. Erker, M. Mena, C. Kruger, R. Noe, *Organometallics* **1991**, *10*, 1201.
- [52] G. Erker, M. Mena, U. Hoffmann, B. Menjon, J. L. Petersen, *Organometallics* **1991**, *10*, 291.
- [53] G. Erker, U. Hoffmann, R. Zwettler, P. Betz, C. Kruger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 630.
- [54] 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.
- [55] S. L. Latesky, A. K. McMullen, I. P. Rothwell, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5981.
- [56] S. L. Latesky, J. Keddington, A. K. McMullen, I. P. Rothwell, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 995.
- [57] T. A. Manz, K. Phomphrai, G. Medvedev, B. B. Krishnamurthy, S. Sharma, J. Haq, K. A. Novstrup, K. T. Thomson, W. N. Delgass, J. M. Caruthers, M. M. Abu-Omar, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3776.
- [58] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry 3<sup>rd</sup> Ed.* Clarenton Press, Oxford **1962**.
- [59] O. Buitrago, C. Ramírez de Arellano, G. Jiménez, T. Cuenca, *Organometallics* **2004**, *23*, 5873.
- [60] H. Braunschweig, F. M. Breitling, C. Burschka, F. Seeler, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 702.
- [61] G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press **1982**, *3*.

- [62] R. D. Rogers, M. M. Benning, L. K. Kiriara, K. Moriarty, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem* **1985**, *293*, 51.
- [63] D. Sekutowski, R. Jungst, G. D. Stucky, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1848.
- [64] B. J. Grimmond, J. Y. Corey, N. P. Rath, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2000**, *56*, 53.
- [65] D. W. Stephan, *Organometallics* **1992**, *11*, 996.
- [66] J. Y. Corey, J. L. Huhmann, N. P. Rath, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3203.
- [67] P. G. K.-H. Thiele, F. Somoza, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 28.
- [68] A. B. Vázquez, P. Royo, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem* **2003**, *683*, 155.
- [69] S. Ciruelos, A. Sebastián, T. Cuenca, P. Gómez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *604*, 103.
- [70] L. M. Engelhardt, R. I. Papasergio, C. L. Raston, A. H. White, *Organometallics* **1984**, *3*, 18.
- [71] J. C. Huffman, K. G. Moloy, G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2190.
- [72] D. L. Clark, D. R. Click, S. K. Grumbine, B. L. Scott, J. G. Watkin, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6237.
- [73] G. K. A. Snell, O. Kataeva, R. Frohlich, G. Erker, *J. Organomet. Chem* **2003**, *687*, 171.
- [74] I. D. Williams, S. F. Pedersen, K. B. Sharpless, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6430.
- [75] B. A. Borgias, S. R. Cooper, Y. B. Koh, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1009.
- [76] G. P. Pez, P. Apgar, R. K. Crissey, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 482.

# Capítulo 3

## Estudio de reactividad frente a ácidos de Lewis

---

3.1. Antecedentes bibliográficos.

3.2. Reactividad de los complejos dinucleares monociclopentadienilo de titanio  $[(TiX_2)_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  ( $X = Cl, Me, Bz$ ) frente a ácidos de Lewis.

3.3. Reactividad de los complejos dinucleares diciticlopentadienilo de titanio  $[\{Ti(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)X\}_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  ( $X = Cl, Me$ ) frente a ácidos de Lewis.

3.4. Reactividad de los complejos dinucleares de titanio con grupos alcoxo terminales  $[\{Ti(OiPr)_2\}_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  (7) y dialcoxo puente  $[(TiX)_2(\mu\text{-O}_2L)(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  ( $X = Cl, Me, Bz$ ) frente a ácidos de Lewis.

3.5. Bibliografía.



### 3.1. Antecedentes bibliográficos.

La identificación de la especie activa en procesos catalíticos de polimerización de olefinas representa el paso más importante y decisivo hacia la comprensión de los mecanismos que determinan su funcionamiento. Actualmente, está aceptado que generalmente la naturaleza de dicha especie es de tipo catiónico por lo que numerosas investigaciones se han centrado en este tipo de complejos.<sup>[1-3]</sup>

Tal y como se ha expuesto en la introducción general (Capítulo 1), la aplicación de complejos dinucleares en procesos de polimerización de olefinas representa un importante avance en la síntesis de nuevos materiales.<sup>[4-13]</sup> A pesar de que las propiedades del polímero están claramente determinadas por el efecto cooperativo entre los dos centros metálicos, no son muy numerosas las especies catiónicas caracterizadas en estos procesos.<sup>[12,14-16]</sup> De hecho, la mayoría de especies catiónicas dinucleares se obtienen mediante la formación de puentes entre los centros metálicos de especies mononucleares catiónicas.<sup>[17-25]</sup>

En este capítulo se estudia la reactividad de los complejos descritos en el Capítulo 2 frente a los ácidos de Lewis  $E(C_6F_5)_3$  ( $E = B, Al$ )<sup>1</sup> y a la sal de tritilo  $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ . El objetivo fundamental de este estudio es relacionarlo con los resultados de las pruebas de polimerización de algunos complejos (Capítulo 4), lo que nos permitirá entender mejor dichos resultados. Además, el estudio se ha hecho extensivo a las tres familias de complejos sintetizados para establecer diferencias de reactividad entre ellas, por lo que se presenta en tres apartados:

- Complejos monociclopentadienilo  $[(TiX_2)_2(\mu-\{\eta^5-C_5Me_4SiMeO\}_2(\mu-O))}]$ .

<sup>1</sup>Para abreviar durante la discusión de resultados, nos referiremos al ácido de Lewis  $(0.5 C_7H_8) \cdot Al(C_6F_5)_3$  utilizado en estos estudios de reactividad como  $Al(C_6F_5)_3$ .

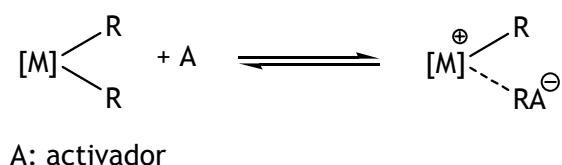
- Complejos diciclopentadienilo  $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{X}\}_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$ .
- Complejos alcoxo  $[\{\text{Ti}(\text{OiPr})_2\}_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  (terminal) y  $[(\text{TiX})_2(\mu\text{-O}_2\text{L})(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  (puente).

En un primer momento las reacciones se realizaron a nivel de tubo de RMN en atmósfera inerte. La evolución de las especies se ha seguido por espectroscopia de RMN a temperatura ambiente o a baja temperatura en función de la estabilidad térmica de las mismas. Al tratarse de estructuras dinucleares, es de interés el estudio de la posible activación de varios grupos unidos a los centros metálicos. Por este motivo, se han empleado diferentes proporciones de los reactivos con el objetivo de generar especies monocatónicas y dicatónicas.

Comenzaremos haciendo una breve exposición sobre los aspectos más relevantes encontrados en la bibliografía acerca de especies catiónicas similares a las que se van a describir en este capítulo.

### 3.1.1. Tipos de cocatalizadores.

La importancia del cocatalizador en procesos catalíticos de polimerización de olefinas radica fundamentalmente en que transforma el complejo organometálico (precursor) en la especie activa, mediante la formación de un par iónico constituido por un complejo catiónico organometálico y una especie aniónica procedente del cocatalizador (Esquema 3.1).




---

Esquema 3.1. Formación de par-iónico.

---



La naturaleza de los dos componentes, así como la proporción en que se encuentran, da lugar a sistemas catalíticos con propiedades diversas.

Muchos resultados indican que tanto el activador como la estructura del par iónico (interacción anión-cation) tienen una gran influencia en el tiempo de vida y estabilidad de la especie activa, así como en la actividad catalítica, los procesos de transferencia de cadena y la estereorregularidad del polímero.

Los cocatalizadores más utilizados para generar la especie activa en el proceso de polimerización de  $\alpha$ -olefinas pertenecen a los siguientes tipos de sustancias:

- Alquilos de aluminio y metilaluminoxanos (MAO).

Los derivados alquilo y cloroalquilo de aluminio han representado un papel fundamental como cocatalizadores en la catálisis heterogénea de tipo Ziegler-Natta.<sup>[26]</sup> Todavía en la actualidad, se siguen utilizando como cocatalizadores compuestos de aluminio de tipo  $AlX_nR_{3-n}$  en la producción de polipropileno sindiotáctico a nivel industrial.<sup>[27]</sup>

No obstante, el metilaluminoxano (MAO)<sup>[28]</sup> es uno de los cocatalizadores de aluminio más empleados en procesos de polimerización de  $\alpha$ -olefinas. El MAO se prepara mediante la hidrólisis controlada de  $AlMe_3$  y, aunque su composición exacta no es conocida, normalmente se representa de manera simplificada como una cadena lineal o cíclica  $[-Al(Me)-O-]_n$ , siendo  $n = 5-20$ , que presenta átomos de aluminio tetra y tricoordinados y  $AlMe_3$  libre retenido en su estructura.<sup>[29,30]</sup> Su función principal es la alquilación de los precatalizadores haluro y posterior eliminación de un grupo alquilo para generar la especie activa. Por otro lado, también actúa como limpiador del medio, eliminando trazas de agua u otras impurezas y por ello se emplea en un exceso considerable respecto al precatalizador.

Sin embargo, el uso de MAO como cocatalizador también presenta una serie de inconvenientes, como son el desconocimiento de su composición y estructura exacta, que dificulta el estudio de las especies activas generadas en el proceso catalítico, y el exceso que se requiere para que la polimerización sea efectiva. Debido a esto, también se emplean sistemas que permiten aislar y caracterizar dichas especies como son las sales de amonio  $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ , sales de tritilo  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  o ácidos de Lewis  $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  ( $\text{E} = \text{B}, \text{Al}$ ).

- Ácidos de Lewis.

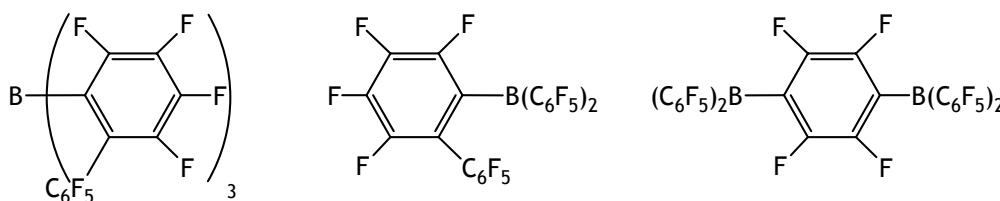
Los ácidos de Lewis más empleados como cocatalizadores son derivados de algunos elementos del grupo 13: boro, aluminio y galio.<sup>[4]</sup> Su capacidad para eliminar grupos alquilo de los complejos organometálicos y la pequeña relación molar necesaria para formar la especie activa ( $\text{M}/\text{E} = 1$ ,  $\text{M} = \text{metal}$  y  $\text{E} = \text{ácido de Lewis}$ ), son las razones por la que se emplean como activadores en numerosos procesos de polimerización.

### Perfluoroarilboranos

El más utilizado es el trispentafluorofenilboro  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , cuya síntesis fue descrita en 1964 por Massey y Park,<sup>[31,32]</sup> aunque no fue hasta 25 años más tarde cuando se empleó como cocatalizador. Fueron Marks<sup>[33]</sup> y Ewen<sup>[34]</sup> quienes descubrieron de manera independiente que este compuesto junto con un alquilmetaloceno de un metal del grupo cuatro presentaba una elevada actividad catalítica. Además, Marks caracterizó estructuralmente la especie activa mediante difracción de rayos X.

El derivado  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  presenta un fuerte carácter ácido<sup>[35]</sup> (intermedio entre  $\text{BCl}_3$  y  $\text{BF}_3$ ) junto a una gran estabilidad térmica y química,<sup>[36]</sup> lo que le ha convertido en uno de los cocatalizadores más utilizados para generar y estudiar la especie catiónica responsable de la polimerización. Por este motivo, desde su descubrimiento como

activador se ha desarrollado una amplia familia de organoboranos (Esquema 3.2).



Esquema 3.2. Algunos ejemplos de organoboranos.

De todos ellos hay que destacar aquellos derivados que poseen grupos voluminosos, ya que generan especies catiónicas que presentan mayor actividad que las especies generadas con  $B(C_6F_5)_3$  en procesos de polimerización de olefinas,<sup>[4]</sup> y también los derivados de tipo bisborano debido a que permiten aproximar los centros metálicos y, por tanto, favorecer la interacción M-M en la polimerización con complejos dinucleares.<sup>[5]</sup>

### Perfluoroarilalanos

Las investigaciones sobre los perfluoroarilalanos análogos han sido menos intensas debido a su fácil degradación química. Roesky fue el primero en sintetizar el derivado  $Al(C_6F_5)_3$  que se obtuvo como un aducto de tetrahidrofurano,<sup>[37]</sup> y después Cowley lo aisló como un complejo areno en benceno o tolueno.<sup>[38]</sup>

Los primeros estudios del compuesto  $Al(C_6F_5)_3$  en procesos de polimerización fueron infructuosos por la fácil descomposición de los pares iónicos generados tras la activación de complejos alquilo tipo metalloceno de metales del grupo cuatro.<sup>[39]</sup> Seguidamente, Chen y col. estudiaron la reactividad de complejos ciclopentadienilsililamido de titanio y circonio frente a este ácido de Lewis e identificaron especies muy estables. Incluso aislaron una especie dicatiónica como resultado de la eliminación de dos grupos alquilo.<sup>[40]</sup> Estudios recientes indican que tiene menor carácter ácido de Lewis que el derivado de boro

$B(C_6F_5)_3$  debido a que termodinámicamente es más favorable la formación del anión metilborato que la del anión metilaluminato.<sup>[41]</sup>

Desde su descubrimiento, el compuesto  $Al(C_6F_5)_3$  ha sido empleado como cocatalizador en polimerización de etileno,<sup>[42]</sup> propileno,<sup>[4]</sup> 1-hexeno, etc.<sup>[43,44]</sup> Hay que destacar los estudios en polimerización de metilmetacrilato en los que se ha observado que en algunos casos, se obtienen polímeros sindiotácticos, mientras que el uso de  $B(C_6F_5)_3$  como cocatalizador origina polímeros isotácticos.<sup>[45]</sup>

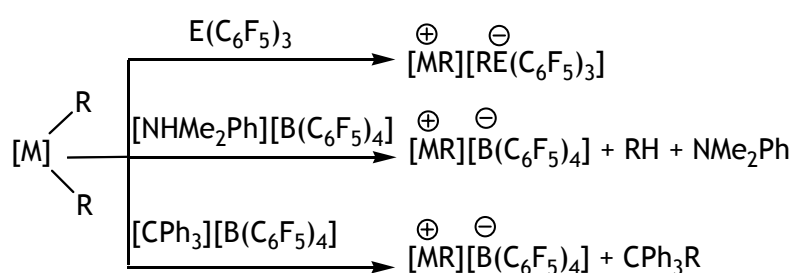
### Sales de fluoroarilboratos y fluoroarilaluminatos.

Los cationes tritilo  $[Ph_3C]^+$  y amonio  $[HNRR'_2]^+$  presentan una gran capacidad para eliminar grupos alquilo e hidruro. Por ello, se han diseñado distintos compuestos como por ejemplo  $[PhNHMe_2][B(C_6F_5)_4]$ ,<sup>[46]</sup>  $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ <sup>[47]</sup> y  $[Ph_3C][Al(C_6F_5)_4]$ <sup>[48]</sup> que son buenos cocatalizadores para activar metalocenos.

Las especies iónicas que contienen el anión  $[B(C_6F_5)_4]^-$  suelen presentar menor solubilidad en disolventes apolares y suelen ser más inestables que las que poseen aniones del tipo alquilborato  $[RB(C_6F_5)_3]^-$ , debido a su menor capacidad coordinativa. Por este motivo, actualmente se han desarrollado nuevos cocatalizadores mediante la funcionalización de sales de fluoroarilboratos, mejorando propiedades como la solubilidad y estabilidad térmica, así como la efectividad catalítica. En este sentido, Marks y col. han preparado una serie de derivados perfluoroarilboratos, aluminatos y galatos, tanto mono como polinucleares, los cuales presentan excelentes características como activadores en procesos de polimerización de propileno.<sup>[4]</sup> Entre los derivados polinucleares conviene destacar la sal bisborato  $[Ph_3C]_2[1,4-(C_6F_5)_3BC_6F_4B(C_6F_5)_3]$  (**B<sub>2</sub>**, Esquema 1.6, pág. 11) empleada en la polimerización con complejos dinucleares según indicábamos en la introducción general (Capítulo 1).<sup>[6,8]</sup>

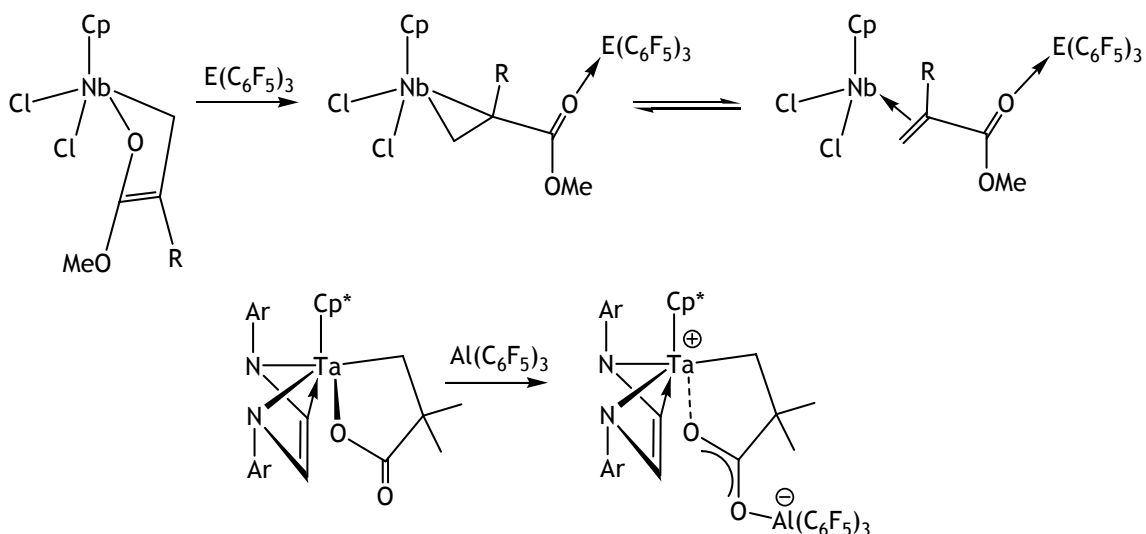
### 3.1.2. Síntesis de especies catiónicas por reacción con ácidos de Lewis.

Se puede afirmar, de manera general, que los complejos organometálicos con ligandos alquilo en presencia de ácidos de Lewis  $E(C_6F_5)_3$  o sales de boro  $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$  forman complejos catiónicos por eliminación de uno de estos grupos alquilo (**Esquema 3.3**). Otra manera de generar complejos catiónicos sería por protonación empleando sales como  $[PhNHMe_2][B(C_6F_5)_4]$ .



**Esquema 3.3.** Formación de especies iónicas por eliminación de un grupo alquilo.

Sin embargo, la existencia de otros ligandos en el complejo metálico puede producir modificaciones de esta reactividad, lo que daría lugar a otro tipo de especie, como las observadas en la formación de los aductos oxoborano y oxoalano descritos en la bibliografía<sup>[49,50]</sup> (**Esquema 3.4**).

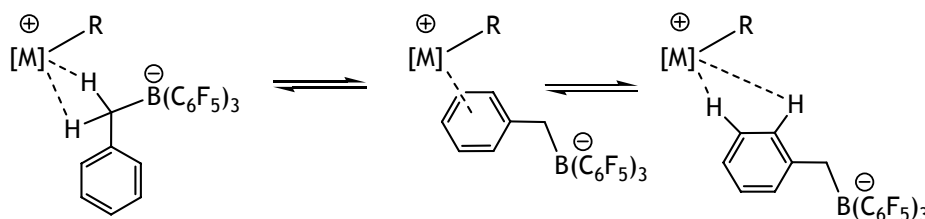


**Esquema 3.4.** Formación de especies oxoborano y oxoalano.

La principal diferencia entre los derivados  $E(C_6F_5)_3$  y  $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$  (**Esquema 3.3**), radica en la distinta capacidad coordinativa del anión originado durante el proceso de formación de la especie iónica. El tipo de interacción anión-cation determina aspectos tan importantes como su estabilidad y solubilidad. Además, esta interacción tiene relación directa con la capacidad de una olefina para coordinarse en procesos de polimerización, de manera que para conseguir actividades altas dicha interacción ha de ser lo más débil posible.

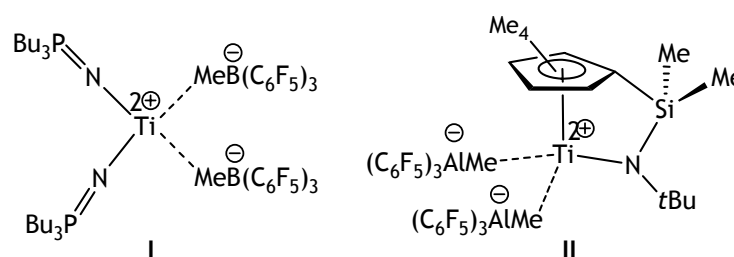
Existe un parámetro establecido por Horton que ha demostrado ser muy útil para determinar la existencia o no de interacción entre el catión y el anión cuando se forman aniones de tipo alquilboratos  $[RB(C_6F_5)_3]^-$ . Este parámetro es la diferencia de desplazamiento químico observado en el espectro de RMN- $^{19}F$  de las resonancias correspondientes a los átomos de flúor **para** y **meta** de los anillos pentafluorofenilo  $\Delta\delta$  (p-m, F) =  $\delta_p - \delta_m$ . Cuando este valor es inferior a 3 ppm no existe interacción mientras que si es mayor a 3 ppm indica que existe interacción entre el anión y el catión.<sup>[51-53]</sup> Esta hipótesis ha sido apoyada por estudios de RMN de difusión y NOESY.<sup>[54]</sup> Sin embargo, hasta el momento no se ha realizado un estudio análogo para aniones de tipo alquilaluminatos  $[RAl(C_6F_5)_3]^-$ , mientras que es bien conocida la escasa capacidad coordinativa del anión  $[B(C_6F_5)_4]^-$ .<sup>[46]</sup>

La coordinación de aniones de tipo  $[RE(C_6F_5)_3]^-$  al centro metálico es distinta según la naturaleza del grupo R. Cuando R = Me, el anión puede interaccionar con el catión a través de una interacción agóstica de los hidrógenos del grupo metilo.<sup>[55]</sup> Cuando R = Bz, la coordinación del anión al catión se suele establecer mediante coordinación  $\eta^6$  del anillo fenilo del grupo bencilo eliminado, siempre y cuando la congestión estérica alrededor del metal lo permita (**Esquema 3.5**).<sup>[56-58]</sup> También se ha observado la formación de puentes alquilo e incluso la formación de enlace con los hidrógenos fenílicos<sup>[59]</sup> (**Esquema 3.5**).



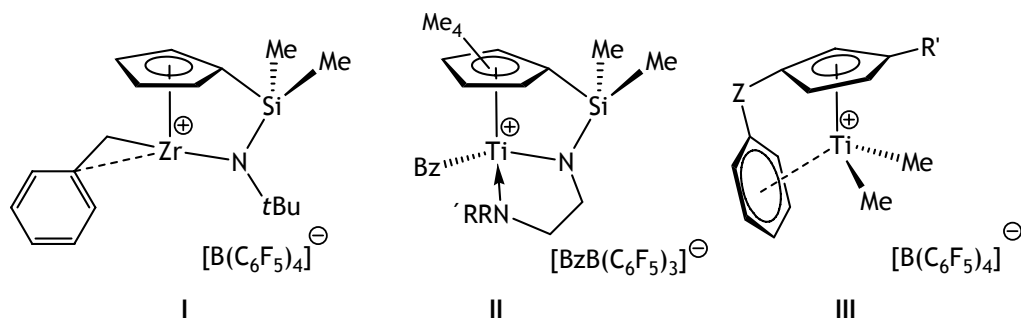
Esquema 3.5. Posibles interacciones de los aniones bencilborato con un complejo catiónico.

Según diversos estudios realizados, la interacción anión-cación es un factor importante en la estabilización de especies catiónicas sobre todo en el caso de especies dicatiónicas, tal y como se observa en la formación del complejo iónico bisborato  $[(t\text{Bu}_3\text{P}=\text{N})_2\text{Ti}\{\mu\text{-MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]$  (I, Esquema 3.6) descrito por Stephan,<sup>[60]</sup> o en el compuesto dicatiónico ciclopentadienilsililamido de titanio estabilizado por dos aniones metilaluminato (II, Esquema 3.6) publicado por Chen.<sup>[40]</sup>



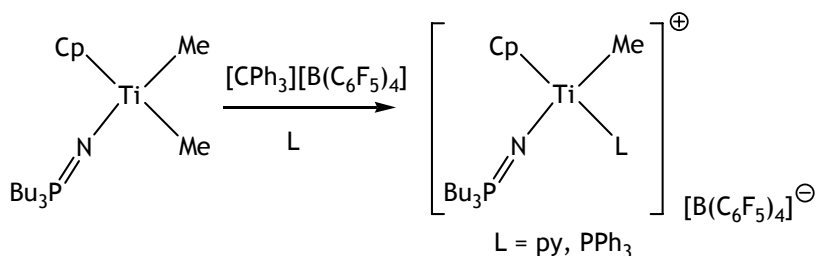
Esquema 3.6. Especies dicatiónicas descritas en la bibliografía.

Además de la coordinación con el anión, existen otros modos de aliviar parcialmente la deficiencia electrónica del centro metálico mediante la coordinación de los ligandos presentes en la molécula. En este sentido podemos encontrar multitud de ejemplos en la bibliografía, entre los que podemos destacar la coordinación benzalílica de un grupo bencilo unido al metal (I, Esquema 3.7),<sup>[61-64]</sup> la coordinación de ligandos amino descritos por Okuda<sup>[65]</sup> (II, Esquema 3.7) y la coordinación de un anillo fenilo en complejos monociclopentadienilo con sustituyentes areno descritos por Hessen<sup>[66]</sup> (III, Esquema 3.7).



Esquema 3.7. Ejemplos de coordinación de ligandos presentes en la especie catiónica.

Asimismo, la adición de ligandos dadores como piridina o thf al medio donde se produce la reacción también contribuye a la estabilización de la especie catiónica (Esquema 3.8).<sup>[67-69]</sup>



Esquema 3.8. Estabilización de especies catiónicas en presencia de ligandos dadores.

### 3.1.3. Procesos de desactivación de los pares iónicos.

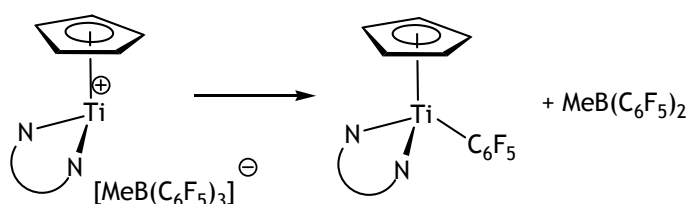
El estudio de los posibles mecanismos de descomposición de la especie activa en polimerización de olefinas es importante, puesto que la aplicación de complejos organometálicos en dichos procesos depende, entre otros aspectos, de la estabilidad que presente dicha especie. A continuación, se enumeran algunos mecanismos de desactivación descritos en la bibliografía.

- Transferencia de  $C_6F_5$ .

La redistribución de ligandos L por transferencia de  $C_6F_5$  desde el anión borato o aluminato al centro metálico catiónico es el mecanismo de desactivación más observado. La reacción indica que el compuesto catiónico formado en primer lugar es el producto cinético de la reacción, mientras que el producto final neutro, originado tras la



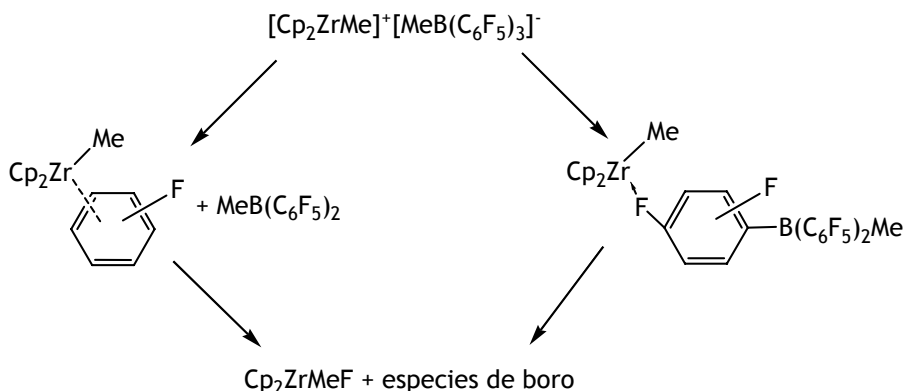
redistribución de ligandos, es el producto termodinámico (**Esquema 3.9**).<sup>[17,66,70-72]</sup>



**Esquema 3.9.** Desactivación de la especie catiónica por transferencia de  $C_6F_5$ .

- Transferencia de anión fluoruro.

Esto se produce cuando la especie catiónica interacciona con los átomos de flúor presentes en los anillos perfluorados del anión. Determinados factores como la temperatura o el tiempo favorecen que se llegue a producir la abstracción total de dicho átomo y, por tanto, la formación de una especie neutra en la que hay un enlace M-F<sup>[17,19]</sup> (**Esquema 3.10**).

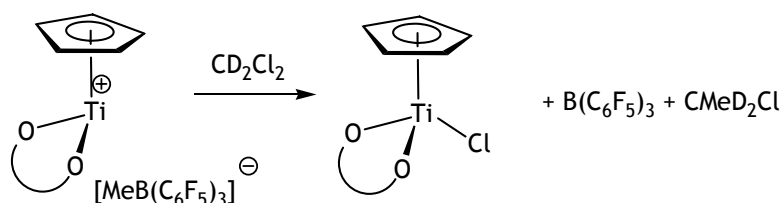


**Esquema 3.10.** Reacción de transferencia de flúor entre el catión y el anión.

- Activación de un enlace C-X intermolecular.

Se produce cuando el catión reacciona con alguna especie presente en el medio, generalmente el disolvente, produciendo la activación de un enlace C-X de éste. El proceso termina con la transferencia total del átomo X al metal, obteniéndose una especie neutra. Por ejemplo, es habitual que la especie catiónica una vez formada sufra el ataque

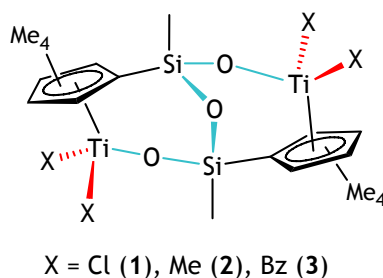
nucleofílico de los átomos de cloro del disolvente halogenado empleado en su síntesis, originando el compuesto haluro correspondiente (Esquema 3.11).<sup>[73]</sup> Este proceso se podría evitar empleando disolventes menos reactivos.



Esquema 3.11. Ejemplo de activación de un enlace C-X intermolecular.

### 3.2. Reactividad de los complejos dinucleares monociclopentadienilo de titanio [(TiX<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-{(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMeO)<sub>2</sub>(μ-O))}] (X = Cl, Me, Bz) frente a ácidos de Lewis.

En este apartado se presentan los resultados obtenidos en las reacciones de los complejos monociclopentadienilo de titanio [(TiX<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-{(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMeO)<sub>2</sub>(μ-O))}] (X = Cl **1**, Me **2**, Bz **3**), con los ácidos de Lewis E(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (E = B, Al) y [Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]. Estos compuestos poseen diferentes centros básicos, como pueden ser los átomos de oxígeno de los enlaces Si-O y Ti-O y el átomo X (X = Cl, Me, Bz), susceptibles de ataque por los citados ácidos (Esquema 3.12).

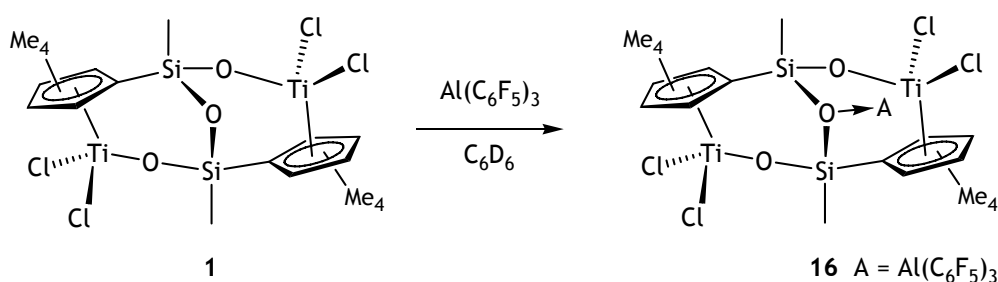


Esquema 3.12. Centros reactivos de los complejos 1, 2 y 3.

Por este motivo, en primer lugar se estudió el comportamiento del complejo cloruro **1** para poder establecer la reactividad relativa de los enlaces Ti-O, Ti-Cl y Si-O. A continuación, se realizaron las reacciones con los derivados alquilo **2** y **3** para conocer la reactividad del enlace Ti-C.

### 3.2.1. Reacciones con $[(\text{TiCl}_2)_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$ (**1**). Formación y caracterización estructural del aducto oxoalano $[(\text{TiCl}_2)_2\{\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2\{\mu\text{-O}\cdot\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}\}]$ (**16**).

La adición de un equivalente de  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  a un tubo de RMN que contiene una disolución del compuesto **1** en  $\text{C}_6\text{D}_6$  produce un cambio inmediato del color naranja de la disolución para dar una disolución de color rojo, que permanece inalterada cuando el tubo de RMN se mantiene a temperatura ambiente. Este cambio de color se debe a la formación del aducto oxoalano  $[(\text{TiCl}_2)_2\{\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2\{\mu\text{-O}\cdot\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}\}]$  (**16**) (Esquema 3.13), que resulta de la interacción del centro ácido de Lewis de  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  con el par libre del átomo de oxígeno del puente Si-O-Si.



Esquema 3.13. Síntesis del aducto **16**.

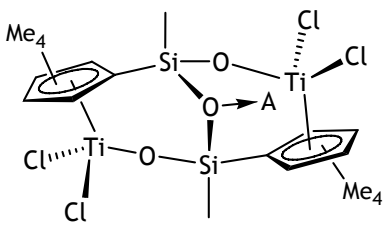
La caracterización estructural del compuesto **16** se ha realizado mediante análisis elemental y espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{19}\text{F}$  (Tabla 3.1), cuyos resultados se describen a continuación.

Este compuesto conserva la misma simetría  $\text{C}_2$  que corresponde al producto de partida **1**, presentando únicamente cuatro resonancias para

los grupos metilo de los dos anillos  $C_5Me_4$  como corresponde a un sistema de espín ABCD, y una resonancia para los dos grupos metilo equivalentes unidos a ambos átomos de silicio (SiMe).

La interacción de  $Al(C_6F_5)_3$  con el átomo de oxígeno del puente Si-O-Si en el compuesto **16** produce un ligero desplazamiento a campo alto de todas las resonancias de dicho compuesto respecto a las observadas en el producto de partida **1**. En el espectro de RMN- $^{19}F$  del derivado **16** también se observan pequeñas diferencias de desplazamiento químico respecto a los desplazamientos del aducto  $(0.5 C_7H_8) \cdot Al(C_6F_5)_3$ .

Tabla 3.1. Datos de RMN ( $\delta$ ) de  $^1H$ ,  $^{13}C\{^1H\}$  y  $^{19}F$  del complejo **16** a 25°C.

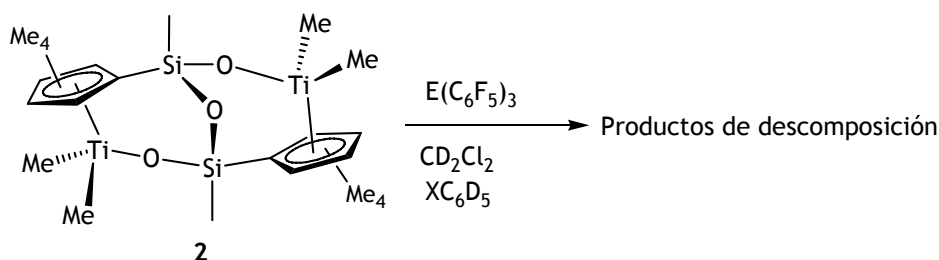
 <b>16</b> A = $Al(C_6F_5)_3$		
Asignación	$^1H$ ( $C_6D_6$ )	$^{13}C$ ( $C_6D_6$ )
SiMe	0.29 (s, 6 H)	-2.2
$C_5Me_4$	1.93, 1.95, 1.99, 2.20 (s, 4 x 6 H)	13.0, 13.4, 15.2, 16.3
$C_5Me_4$	-	120.7, 141.8, 141.9, 143.9, 147.6
$C_6F_5$	-	137.5 (m), 142.3 (m), 150.5 (m)
RMN- $^{19}F$ ( $C_6D_6$ ): -120.4 (m, o- $C_6F_5$ ), -150.5 (m, p- $C_6F_5$ ), -160.1 (m, m- $C_6F_5$ )		

Aunque el compuesto **1** presenta otros dos grupos alcoxó susceptibles de ser atacados por  $Al(C_6F_5)_3$ , la mayor accesibilidad del puente siloxo, avalada por la estructura molecular del complejo **1** (Figura 1.1, pág. 22), facilita la interacción con este átomo de oxígeno. Sin embargo, no sucede lo mismo cuando se emplea un equivalente de  $B(C_6F_5)_3$ , con el que el complejo **1** no reacciona en el rango de temperatura comprendido entre -60°C y 150°C. Esta diferencia de reactividad entre

ambos ácidos de Lewis podría ser consecuencia de la mayor oxofilia del átomo de aluminio en relación con el átomo de boro.

### 3.2.2. Reacciones con $[(\text{TiMe}_2)_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$ (2).

En la reacción del derivado tetrametilo **2** con un equivalente de  $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  ( $\text{E} = \text{B}, \text{Al}$ ) en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , a nivel de tubo de RMN y a  $-70^\circ\text{C}$ , se observó la formación del correspondiente anión  $[\text{MeE}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ . Sin embargo no fue posible la identificación de ninguna especie catiónica, observándose señales anchas en el espectro de RMN- $^1\text{H}$  lo que indica la descomposición del producto de partida. Tampoco se consiguió identificar ningún posible producto de reacción cuando se emplearon otros disolventes como  $\text{XC}_6\text{D}_5$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{F}$ ) (Esquema 3.14).



Esquema 3.14. Reacción de **2** con ácidos de Lewis.

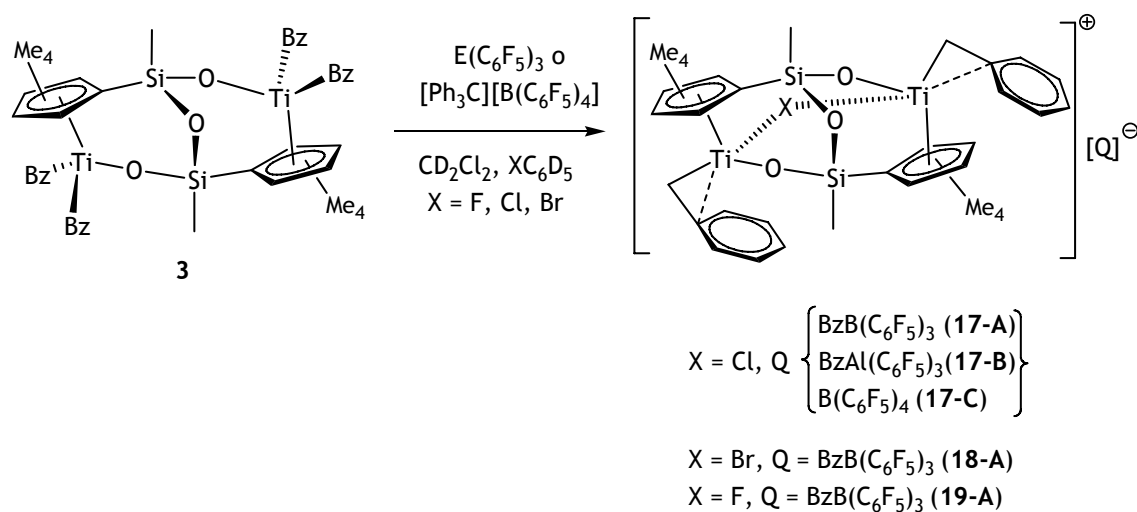
### 3.2.3. Reacciones con $[(\text{TiBz}_2)_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$ (3).

Las reacciones del complejo tetrabencilo **3** con  $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  ( $\text{E} = \text{B}, \text{Al}$ ) y  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  llevan a la formación de distintas especies iónicas cuya naturaleza depende del ácido de Lewis empleado, de la proporción molar de los reactivos, del disolvente y de la temperatura de reacción, de acuerdo con los resultados que se presentan los siguientes apartados.

3.2.3.1. *Formación y caracterización estructural de las especies iónicas  $[(\text{TiBz})_2(\mu\text{-X})(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))][\text{Q}]$  (17-19) a temperatura ambiente.*

La adición de  $\text{C}_6\text{D}_6$  a un tubo de RMN que contiene una mezcla equimolar de los compuestos **3** y  $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  ( $\text{E} = \text{B}, \text{Al}$ ) o  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ,

origina de manera inmediata la formación de un aceite insoluble de color marrón. Este aceite se consigue disolver en diferentes disolventes halogenados ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{XC}_6\text{D}_5$ ), permitiendo de este modo identificar por espectroscopia de RMN los compuestos iónicos formados. En todos los casos se obtuvieron especies monocatónicas del tipo  $[(\text{TiBz})_2(\mu\text{-X})(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]]^+$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  **17**<sup>+</sup>,  $\text{Br}$  **18**<sup>+</sup>,  $\text{F}$  **19**<sup>+</sup>), en las que un átomo de halógeno procedente del disolvente se sitúa puente entre los centros metálicos. En función del ácido de Lewis empleado su contraión será el anión  $[\text{BzB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  (**A**),  $[\text{BzAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  (**B**) o  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  (**C**) con eliminación en este último caso de  $\text{BzCPh}_3$  como consecuencia de la disociación de un grupo bencilo.<sup>2</sup> Del mismo modo, la reacción del complejo tetrabencilo **3** con un equivalente de los citados ácidos de Lewis directamente en disolventes halogenados ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{XC}_6\text{D}_5$ ) también conduce a la formación de los complejos catiónicos **17**<sup>+</sup>-**19**<sup>+</sup> (Esquema 3.15).



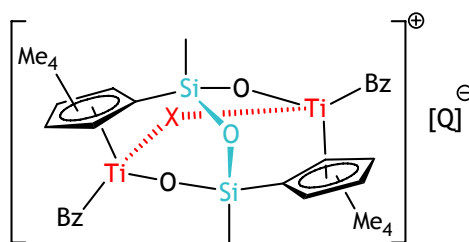
Esquema 3.15. Síntesis de las especies 17-19.

Los complejos descritos anteriormente se han caracterizado por análisis elemental (en algunos casos) y mediante la aplicación de espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{19}\text{F}$ , cuyos resultados se describen a

<sup>2</sup>Para diferenciar los distintos aniones  $[\text{Q}]^-$  se ha utilizado la siguiente nomenclatura a lo largo de la Memoria: **A** =  $[\text{BzB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ , **B** =  $[\text{BzAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ , **C** =  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$

continuación. En la **Tabla 3.2** y **Tabla 3.3** se recogen los datos de RMN- $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  para los cationes con puente de halógeno **17<sup>+</sup>**, **18<sup>+</sup>** y **19<sup>+</sup>**, en la **Tabla 3.4** se indican las señales de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los aniones  $[\text{PhCH}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  (**A**),  $[\text{PhCH}_2\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  (**B**) y  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  (**C**) y en la **Tabla 3.6** los datos de RMN- $^{19}\text{F}$  de estos compuestos.

Todos estos compuestos presentan únicamente cuatro resonancias para los grupos metilo de los dos anillos  $\text{C}_5\text{Me}_4$ , correspondiente con un sistema de espín ABCD, y una única resonancia para los dos grupos metilo equivalentes unidos a los átomos de silicio ( $\text{SiMe}$ ). Además, en el espectro de RMN- $^1\text{H}$  de estas especies se observan dos dobletes que corresponden a los protones diastereotópicos de los dos grupos  $\text{TiCH}_2\text{Ph}$  equivalentes. Se trata por tanto de especies que exhiben la misma simetría  $\text{C}_2$  que los productos de partida **1**. Al igual que los complejos con puente dialcoxo (**8-11**), las especies iónicas **17-19** se forman en cada caso como un único diastereoisómero, ya que la formación del puente de halógeno sólo es posible en una única disposición (**Esquema 3.16**).



**Esquema 3.16.** Representación esquemática de los cuatro centros estereogénicos de los complejos **17-19**.

Además, en el espectro de RMN- $^{19}\text{F}$  del complejo **19<sup>+</sup>** con puente Ti-F-Ti se observa una señal a -93.8 ppm que justifica claramente la existencia de este puente de halógeno.<sup>[18]</sup> En la literatura se recogen una gran variedad de complejos de titanio con ligandos flúor en su estructura, cuyos valores de desplazamiento en RMN- $^{19}\text{F}$  se encuentran en un amplio rango comprendido entre valores positivos que

corresponden a ligandos terminales y valores negativos asignados a sistemas de enlace con puente de flúor.<sup>[74-78]</sup>

Tabla 3.2. Datos de RMN ( $\delta$ ) de  $^1\text{H}$  de los cationes  $17^+$ ,  $18^+$  y  $19^+$  a  $25^\circ\text{C}$ .

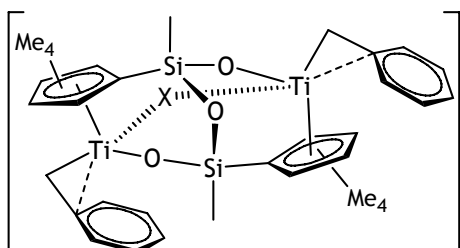
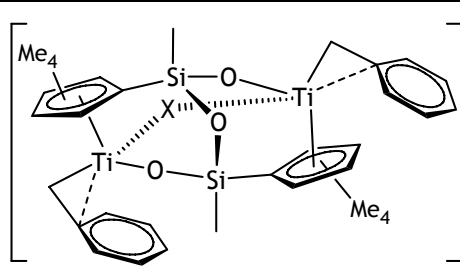
				
Asignación	$^1\text{H}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) ( $17^+$ )	$^1\text{H}$ ( $\text{ClC}_6\text{D}_5$ ) ( $17^+$ )	$^1\text{H}$ ( $\text{BrC}_6\text{D}_5$ ) ( $18^+$ )	$^1\text{H}$ ( $\text{FC}_6\text{D}_5$ ) ( $19^+$ )
SiMe	0.38 (s, 6 H)	0.18 (s, 6 H)	0.17 (s, 6 H)	0.19 (s, 6 H)
$\text{C}_5\text{Me}_4$	1.70, 1.96, 2.14, 2.52 (s, 4 x 6 H)	1.36, 1.44, 1.80, 1.99 (s, 4 x 6 H)	1.36, 1.55, 1.76, 1.99 (s, 4 x 6 H)	1.40, 1.47, 1.82, 2.03 (s, 4 x 6 H)
$\text{TiCH}_2\text{Ph}$	2.85, 3.56 (d, 2 x 2 H, $^2\text{J} = 8 \text{ Hz}$ )	2.40, 3.09 (d, 2 x 2 H, $^2\text{J} = 8 \text{ Hz}$ )	2.48, 3.02 (d, 2 x 2 H, $^2\text{J} = 8 \text{ Hz}$ )	2.43, 3.14 (d, 2 x 2 H, $^2\text{J} = 8 \text{ Hz}$ )
$\text{TiCH}_2\text{Ph}$	6.56-7.36 (m, 15 H)	6.10-7.15 (m, 15 H)	6.56-7.36 (m, 15 H)	6.12-7.15 (m, 15 H)



Tabla 3.3. Datos de RMN ( $\delta$ ) de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los cationes  $17^+$ ,  $18^+$  y  $19^+$  a  $25^\circ\text{C}$ .


X = Cl ( $17^+$ ), Br ( $18^+$ ), F ( $19^+$ )

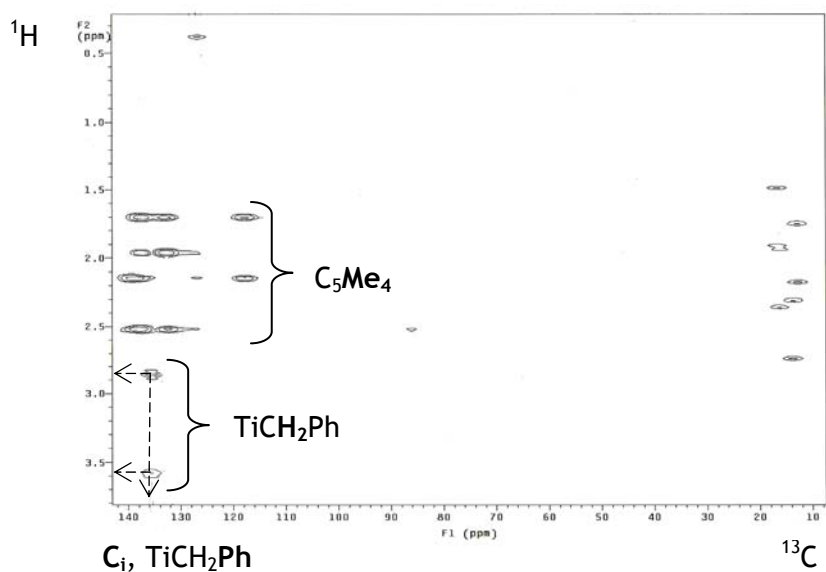
Asignación	$^{13}\text{C}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) ( $17^+$ )	$^{13}\text{C}$ ( $\text{ClC}_6\text{D}_5$ ) ( $17^+$ )	$^{13}\text{C}$ ( $\text{BrC}_6\text{D}_5$ ) ( $18^+$ )	$^{13}\text{C}$ ( $\text{FC}_6\text{D}_5$ ) ( $19^+$ )
SiMe	-1.0	-1.4	-2.3	-3.0
$\text{C}_5\text{Me}_4$	12.8, 13.7, 16.3, 16.7	11.9, 12.7, 15.6, 15.9	10.6, 12.8, 14.7, 15.8	10.4, 11.3, 14.2, 14.7
TiCH <sub>2</sub> Ph	85.9	85.6	85.1	84.5
TiCH <sub>2</sub> Ph	122.5-135.7, 137.1 (C <sub>i</sub> )	122.6-136.2, 138.7 (C <sub>i</sub> )	121.3-134.5, 137.5 (C <sub>i</sub> )	121.5-134.2, 137.5 (C <sub>i</sub> )
$\text{C}_5\text{Me}_4$	117.9, 130.1, 132.8, 137.9, 139.5	117.2, 131.2, 131.9, 135.2, 137.1	115.6, 132.8, 135.2, 137.2, 138.0	116.4, 130.1, 135.4, 137.0, 138.0

Tabla 3.4. Datos de RMN ( $\delta$ ) de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los aniones  $[\text{BzB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ ,  $[\text{BzAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  y  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ .

$[\text{BzB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$		$[\text{BzAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$		$[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$
$^1\text{H}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$^{13}\text{C}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$^1\text{H}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$^{13}\text{C}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$^{13}\text{C}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )
2.83 (sa, 2 H, CH <sub>2</sub> B)	30.0 (CH <sub>2</sub> B) 122.5-135.7 (Ph) 149.9 (C <sub>i</sub> , Ph)	3.20 (sa, 2 H, CH <sub>2</sub> Al)	29.0 (CH <sub>2</sub> Al) 120.2-150.3 (Ph) 148.7 (C <sub>i</sub> , Ph)	136.8 (m, C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ), 139.7
7.00-7.20 (m, 5 H, Ph)	135.7 (m, C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ), 137.5 (m, C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ), 149.6 (m, C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )	7.00-7.20 (m, 5 H, Ph)	135.7 (m, C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ), 137.5 (m, C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ), 149.6 (m, C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )	(m, C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ), 149.4 (m, C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )

De los datos espectroscópicos de RMN de los compuestos iónicos **17-19** podemos deducir que el ligando bencilo unido a titanio presenta una coordinación de tipo  $\eta^2$ . La coordinación  $\eta^n$  ( $n \geq 2$ ) de este grupo produce un cambio en la hibridación del carbono metilénico, provocando un aumento de la constante de acoplamiento  $^1J_{\text{C-H}}$  como

consecuencia del aumento del carácter s de dicho átomo de carbono, en comparación con el observado cuando la coordinación es  $\eta^1$ .<sup>[61-64]</sup> El desplazamiento a campo alto del carbono ipso del anillo aromático también confirma que existe interacción  $\eta^2$ , y se asigna mediante experimentos bidimensionales HMBC en los que se observa la interacción del grupo metileno con dicho carbono ipso (**Figura 3.1**).



**Figura 3.1.** Extracto del espectro HMBC del compuesto **17-A** en  $CD_2Cl_2$ .

En la **Tabla 3.5** se recogen los valores de las constantes de acoplamiento  $^1J_{C-H}$  y de los desplazamientos químicos del carbono ipso del grupo  $TiCH_2Ph$  de las especies **17<sup>+</sup>**, **18<sup>+</sup>** y **19<sup>+</sup>**, que confirman la coordinación de tipo  $\eta^2$  por comparación con la coordinación  $\eta^1$  observada en el compuesto de partida **3**.

*Tabla 3.5. Comparación de las constantes de acoplamiento  $^1J_{C-H}$  (Hz) de  $TiCH_2Ph$  y de  $\delta(C_i)$   $TiCH_2Ph$  de los complejos **3**, **17<sup>+</sup>**, **18<sup>+</sup>** y **19<sup>+</sup>** a 25°C.*

Compuesto	<b>3</b>	<b>17<sup>+</sup></b>	<b>18<sup>+</sup></b>	<b>19<sup>+</sup></b>
$^1J_{C-H}$	125	147	148	148
$C_i$	148.8, 150.4	137.1	137.5	137.5

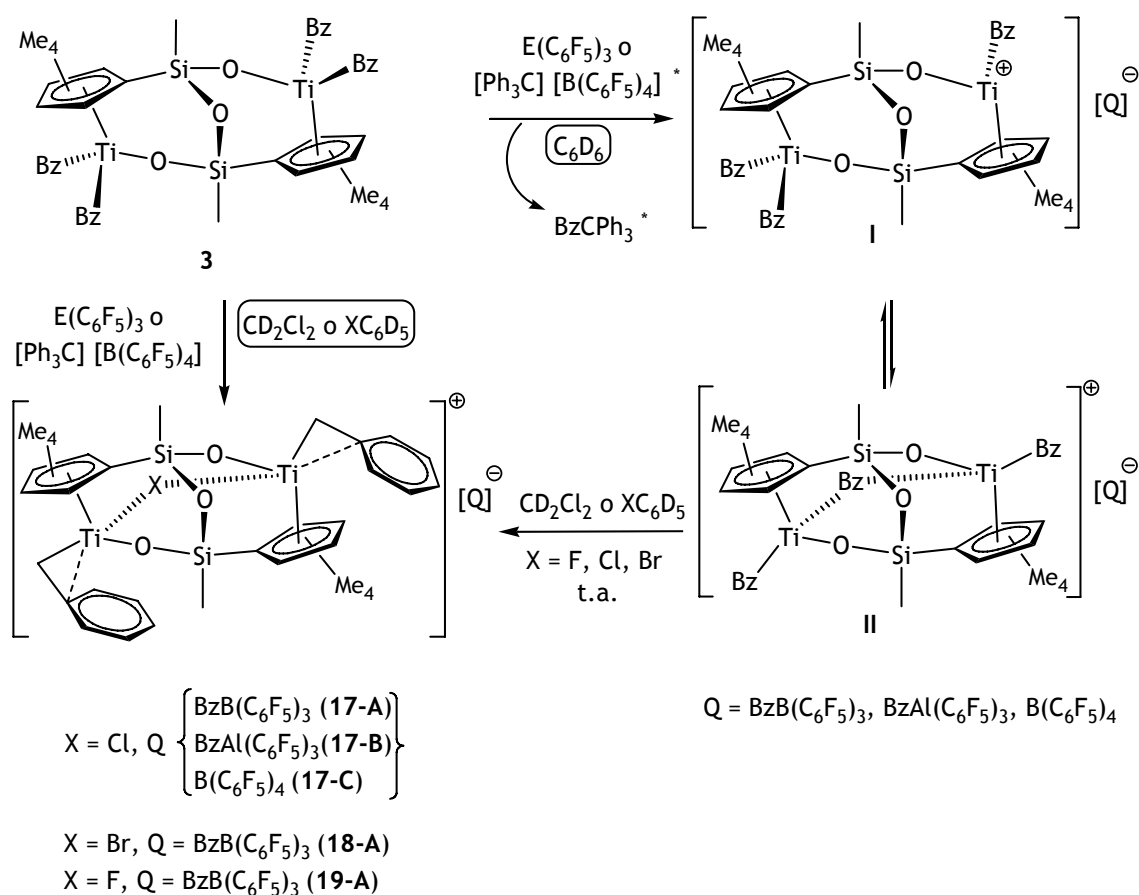
La formación de los aniones bencilborato o bencilaluminato  $[\text{PhCH}_2\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  que acompañan a los cationes  $17^+$ ,  $18^+$  y  $19^+$  queda avalada en el espectro de RMN- $^1\text{H}$  por la presencia de una señal ancha correspondiente al grupo  $\text{CH}_2$ , entre 2.8 y 3.3 ppm, y en el espectro de RMN- $^{19}\text{F}$  por la resonancia  $p\text{-C}_6\text{F}_5$  desplazada a campo más alto con respecto al valor observado para los derivados  $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ . Las diferencias de desplazamiento químico  $\Delta\delta(p\text{-m}, \text{F}) < 3$  (Tabla 3.6) y la resonancia del carbono ipso del anión bencilborato  $\text{PhCH}_2\text{B} \approx 148$  ppm, indican que los iones forman un par iónico separado.<sup>[51-53]</sup> Aunque este parámetro no es válido para aniones alquilaluminato, la similitud de los espectros de RMN- $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de todos estos cationes parece indicar que ninguno de ellos presenta interacción de par iónico.<sup>3</sup>

Tabla 3.6. Datos de RMN ( $\delta$ ) de  $^{19}\text{F}$  de los compuestos 17-19 a 25°C.

Compuesto	17-A	17-B	17-C	18-A	19-A
$o\text{-C}_6\text{F}_5$	-129.6 (m)	-118.6 (m)	-133.5 (m)	-129.1 (m)	-130.2 (m)
$p\text{-C}_6\text{F}_5$	-163.3 (m)	-156.6 (m)	-162.5 (m)	-162.8 (m)	-164.2 (m)
$m\text{-C}_6\text{F}_5$	-166.1 (m)	-162.0 (m)	-166.4 (m)	-165.5 (m)	-167.0 (m)
$\Delta\delta(p,m\text{-F})$	2.8	5.4	3.9	2.7	2.8

Es de esperar que la formación de los compuestos iónicos 17-19 transcurra a través de un intermedio tribencilo monocatiónico, que correspondería con el aceite insoluble que precipita al realizar la reacción en benceno (Esquema 3.17). Este intermedio podría presentar dos disposiciones, una disposición sin simetría  $\text{C}_2$  (I, Esquema 3.17) y otra con simetría  $\text{C}_2$ , en la que un grupo bencilo formaría un puente entre los dos centros metálicos (II, Esquema 3.17) que estabilizaría el sistema catiónico a pesar de la deficiencia electrónica del átomo de carbono metilénico de dicho puente.<sup>[15,16,23,24,79-81]</sup>

<sup>3</sup>Para la especie 17-C se da por supuesta la ausencia de interacción anión-catión porque el anión  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  posee escasa capacidad coordinativa.



Esquema 3.17. Mecanismo de reacción en la síntesis de las especies monocatónicas 17-19.

Para avalar esta propuesta intentamos identificar dicho intermedio, a temperatura ambiente mediante reacciones del complejo **3** con ácidos de Lewis en presencia de ligandos dadores como py o thf o directamente con  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{thf}$ . Desafortunadamente, los resultados no fueron positivos.

La adición del disolvente halogenado al supuesto intermedio con puente de bencilo produciría la sustitución de dicho grupo mediante la reacción con el enlace C-X del disolvente halogenado, para dar lugar a la formación de un puente halógeno entre los centros metálicos. La deficiencia electrónica del puente Ti-Bz-Ti, en el que el grupo bencilo deslocaliza su par de electrones entre ambos centros metálicos, explica su fácil sustitución por un ligando haluro (dador de dos pares de electrones). La eliminación de tolueno y 1,2-difeniletano en la reacción

sugiere que el intercambio del grupo bencilo por el átomo de halógeno transcurre a través de una ruptura homolítica del enlace Ti-CH<sub>2</sub>Ph.<sup>[82]</sup> Este mismo comportamiento se ha observado en otras reacciones de complejos dinucleares de metales del grupo 4 con ácidos de Lewis, en los que la presencia de un átomo puente con capacidad dadora  $\pi$  minimiza la deficiencia electrónica de la especie generada.<sup>[14-16]</sup>

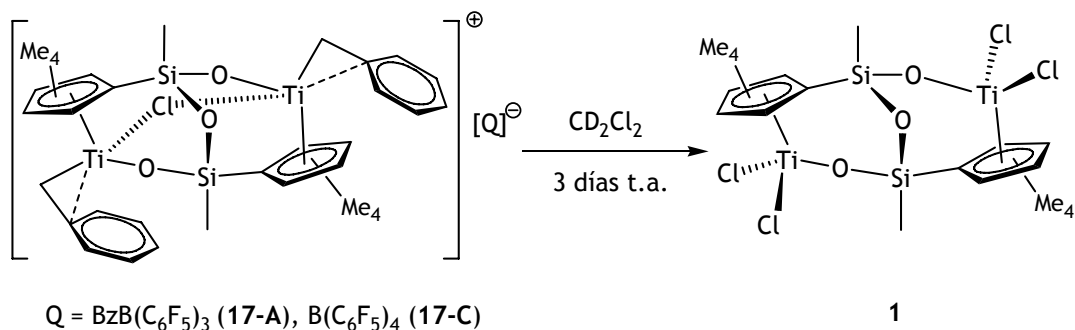
El tiempo necesario para la formación de estos compuestos depende del disolvente empleado. Así, la síntesis del complejo con puente de cloro **17**<sup>+</sup> en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> es inmediata, mientras que cuando se emplean halobencenos las reacciones necesitan un tiempo de tratamiento más largo para completarse. Si el disolvente empleado es BrC<sub>6</sub>D<sub>5</sub> se forma el derivado **18**<sup>+</sup> después de un día de reacción, mientras que cuando se utiliza ClC<sub>6</sub>D<sub>5</sub> como disolvente se requieren dos días para la formación del complejo **17**<sup>+</sup>. Esta diferencia se debe a que el enlace C-Cl es más fuerte que el enlace C-Br como se indica en la **Tabla 3.7**.<sup>[83]</sup> Sin embargo, a pesar de que la energía de enlace C-F es la mayor de esta serie, solamente se requieren dos horas para formar el complejo **19**<sup>+</sup> en FC<sub>6</sub>D<sub>5</sub>. En este caso, la sustitución estaría favorecida por la mayor estabilización que se alcanza al formarse un puente de flúor, ya que el menor tamaño de este átomo favorece la interacción  $\pi$  con los átomos de titanio, formándose enlaces más cortos y más fuertes.<sup>[84]</sup>

*Tabla 3.7. Datos de la energía de enlace C-X en halobencenos.*

$\Delta H^\circ$ (Kcal/mol)	126	96	81
C-X	C-F	C-Cl	C-Br

La reactividad del enlace C-X da lugar a que el tipo de disolvente también afecte a la estabilidad de las especies catiónicas.<sup>[85]</sup> Los compuestos **17**, **18** y **19** son estables a temperatura ambiente en un tubo de RMN valvulado en halobencenos (XC<sub>6</sub>D<sub>5</sub>) mientras que los compuestos [**17**<sup>+</sup>][BzB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> y [**17**<sup>+</sup>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> se transforman en el

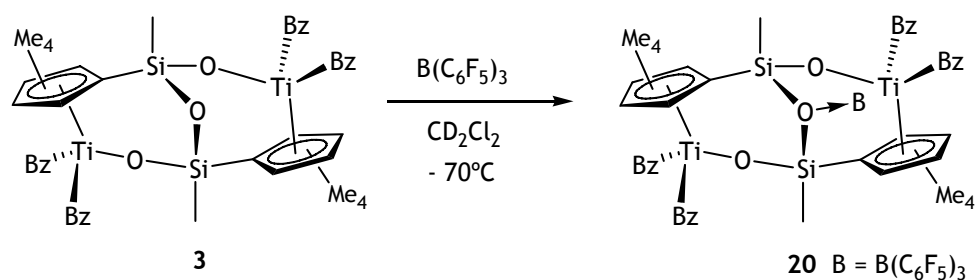
compuesto neutro **1** cuando se mantienen en disolución en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  durante tres días a temperatura ambiente. La mayor reactividad de este disolvente favorece la transferencia de cloro al centro catiónico (Esquema 3.18). Esto no sucede cuando el anión es  $[\text{BzAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  (compuesto **17-B**), para el que se observa su descomposición en el mismo disolvente.



Esquema 3.18. Evolución de los compuestos **17-A** y **17-C** en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

3.2.3.2. *Formación y caracterización estructural del aducto oxoborano  $[(\text{TiBz}_2)_2\{\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2\{\mu\text{-O}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}\}]$  (**20**) y del complejo iónico  $[(\text{TiBz})_2(\mu\text{-Bz})(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (**21-C**) a temperatura baja.*

Con el objetivo de identificar el intermedio tribencilo propuesto (intermedios I y II, Esquema 3.17), se hizo reaccionar el derivado **3** con  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  a  $-70^\circ\text{C}$  en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , siguiendo la reacción por espectroscopia de RMN. Sin embargo, este seguimiento muestra la formación del aducto oxoborano  $[(\text{TiBz}_2)_2\{\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2\{\mu\text{-O}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}\}]$  (**20**) (Esquema 3.19) como consecuencia de la interacción de  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  con el átomo de oxígeno del puente Si-O-Si. En la Tabla 3.8 se recogen los desplazamientos químicos observados en los espectros de RMN- $^1\text{H}$  y  $^{19}\text{F}$  para el compuesto **20**.

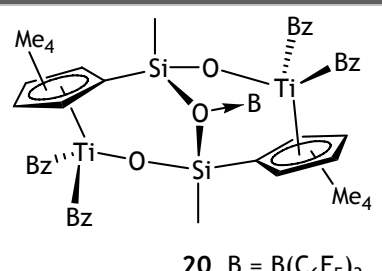


Esquema 3.19. Identificación del aducto oxoborano **20** a temperatura baja.

El espectro de RMN-<sup>1</sup>H a -70°C muestra la presencia de un complejo de simetría C<sub>2</sub> similar al producto de partida con todas las señales ligeramente desplazadas a campo alto. Se observan cuatro señales para los grupos metilo de los dos anillos C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>, como corresponde a un sistema de espín ABCD, una señal para los dos grupos metilo equivalentes unidos a ambos átomos de silicio (SiMe) y cuatro dobletes correspondientes a los protones diastereotópicos de los dos grupos bencilo no equivalentes de la molécula.

En el espectro de RMN-<sup>19</sup>F se observa que la señal p-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> se ha desplazado a -156 ppm, a campo más alto respecto a la observada para B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> libre (-142 ppm). El desplazamiento tan significativo de esta resonancia se debe al cambio del índice de coordinación del átomo de boro que cambia de estar tricoordinado a tetracoordinado, confirmando la formación de un aducto.<sup>[86,87]</sup>

Tabla 3.8. Datos de RMN ( $\delta$ ) de  $^1\text{H}$  y  $^{19}\text{F}$  del complejo **20** a  $-70^\circ\text{C}$ .

 <b>20</b> B = B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	
Asignación	$^1\text{H}$ (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
SiMe	0.15 (s, 6 H)
C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	1.66, 1.78, 2.14, 2.15 (s, 4 x 6 H)
TiCH <sub>2</sub> Ph	1.84 (d, 4 H, $^2J = 9$ Hz), 1.99, 2.40 (d, 2 x 2 H, $^2J = 9$ Hz)
TiCH <sub>2</sub> Ph	6.75-7.20 (m, 20 H)
RMN- $^{19}\text{F}$ (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): -127.7 (m, o-C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ), -156.1 (m, p-C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ), -163.2 (m, m-C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )	

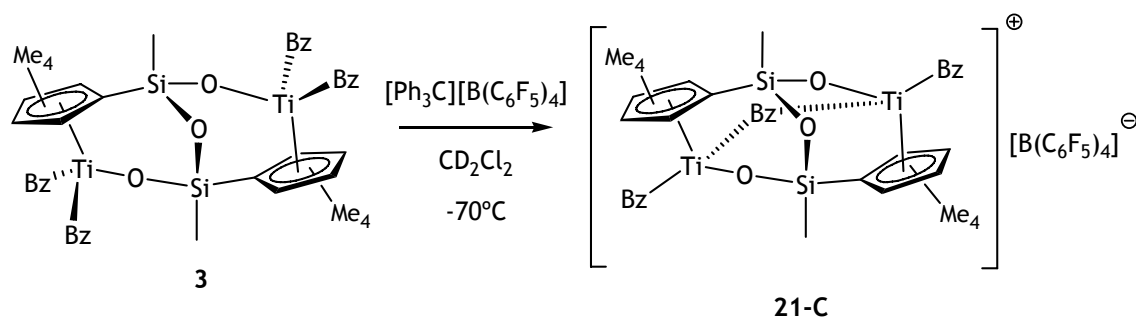
Este comportamiento contrasta con el observado para el complejo cloruro **1**, que no reacciona con B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> aunque sí lo hace con Al(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> para formar el aducto oxoalano **16** análogo al derivado oxoborano **20** (Esquema 3.13).

El complejo **20** se mantiene como producto único de reacción hasta  $-10^\circ\text{C}$ . A temperaturas superiores, aparecen además varios juegos de señales de pequeña intensidad, entre las que podemos distinguir únicamente las resonancias debidas al derivado con puente de cloro **17-A**, cuya proporción va aumentando a medida que la del aducto oxoborano **20** va disminuyendo, hasta que a  $25^\circ\text{C}$  sólo se observa el compuesto **17-A** en el espectro de RMN- $^1\text{H}$  (Esquema 3.21).

Teniendo en cuenta que el carácter oxofílico de B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> impide identificar la especie catiónica intermedia (intermedios I y II, Esquema 3.17) por la competencia con el átomo de oxígeno del puente Si-O-Si, se ensayó la misma reacción empleando un equivalente de [Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]. Así, la adición de diclorometano deuterado a una mezcla equimolar del derivado **3** y de [Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] a  $-70^\circ\text{C}$  da lugar a

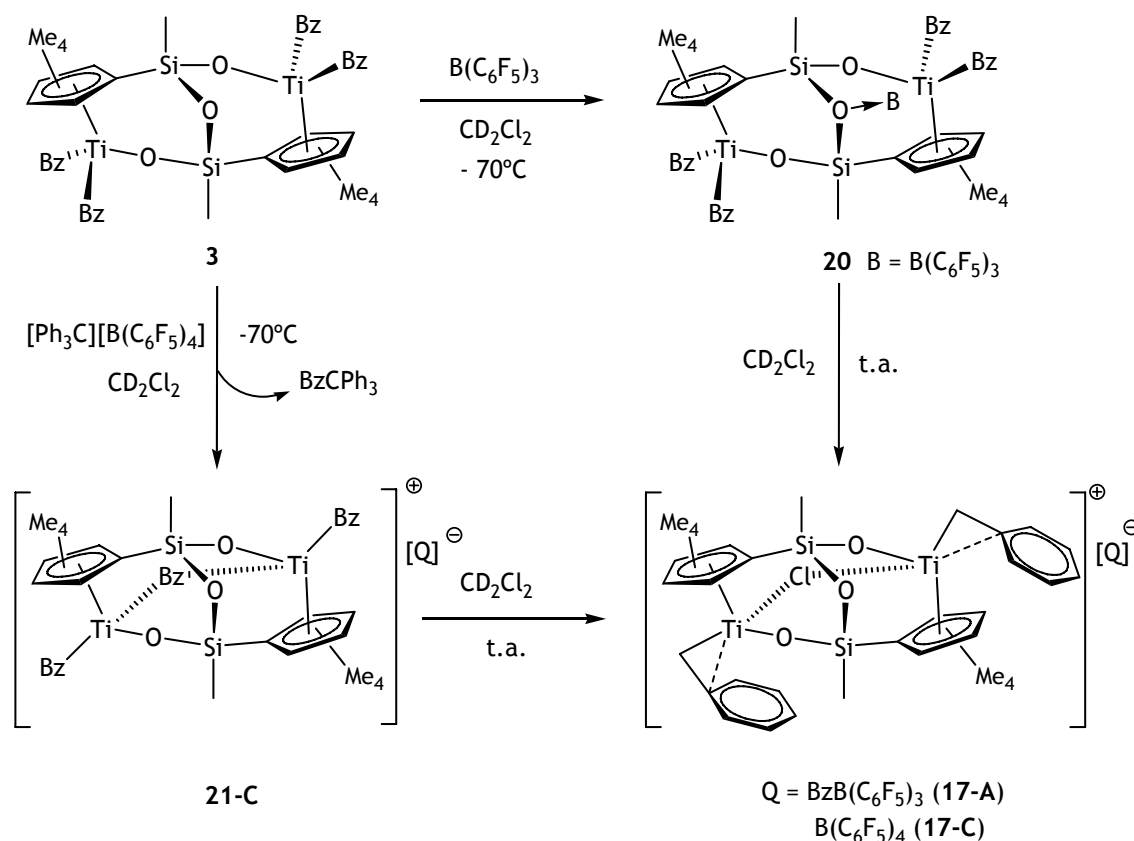


la formación de la especie iónica  $[(\text{TiBz})_2(\mu\text{-Bz})(\mu\{-\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O})\})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (**21-C**) en la que un grupo bencilo se sitúa puente entre los dos átomos de titanio. Esta especie se forma como un único diastereoisómero (**Esquema 3.20**). En la **Tabla 3.9** se recoge la asignación completa de las señales de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{19}\text{F}$  para este compuesto.



**Esquema 3.20.** Identificación de la especie **21-C** a temperatura baja.

Según aumentamos la temperatura y el tiempo de reacción se observan las señales del compuesto con puente de cloro **17-A** como consecuencia de la reacción del grupo bencilo puente con el disolvente. Finalmente a  $25^\circ\text{C}$  el complejo **17-C** es el único producto presente en disolución (**Esquema 3.21**).



Esquema 3.21. Reacciones a baja temperatura de **3** con  $B(C_6F_5)_3$  y  $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ .

Al igual que los complejos catiónicos con puente de halógeno **17<sup>+</sup>**-**19<sup>+</sup>**, los espectros de RMN- $^1H$  y  $^{13}C$  del complejo con puente de bencilo **21<sup>+</sup>** presentan únicamente cuatro resonancias para los grupos metilo de los dos anillos  $C_5Me_4$  correspondiente con un sistema de espín ABCD, una resonancia para los dos grupos metilo equivalentes unidos a los átomos de silicio (SiMe) y en el espectro de RMN- $^1H$ , dos dobletes que corresponden a los protones diastereotópicos de los dos grupos  $TiCH_2Ph$  terminales.

La existencia de un grupo bencilo puente se determinó mediante experimentos bidimensionales HSQC-ed  $^1H$ - $^{13}C$  (Figura 3.2) en el que se observan dos señales en torno a  $\approx 80$  ppm correspondientes a los carbonos de los dos grupos metilénicos distintos, una de ellas relacionada con las resonancias del grupo  $TiCH_2Ph$  terminal y la otra con

una resonancia ancha en el espectro de RMN- $^1\text{H}$  a 1.87 ppm que pertenece a los protones del grupo metileno puente  $\text{TiCH}_2\text{Ti}$ .

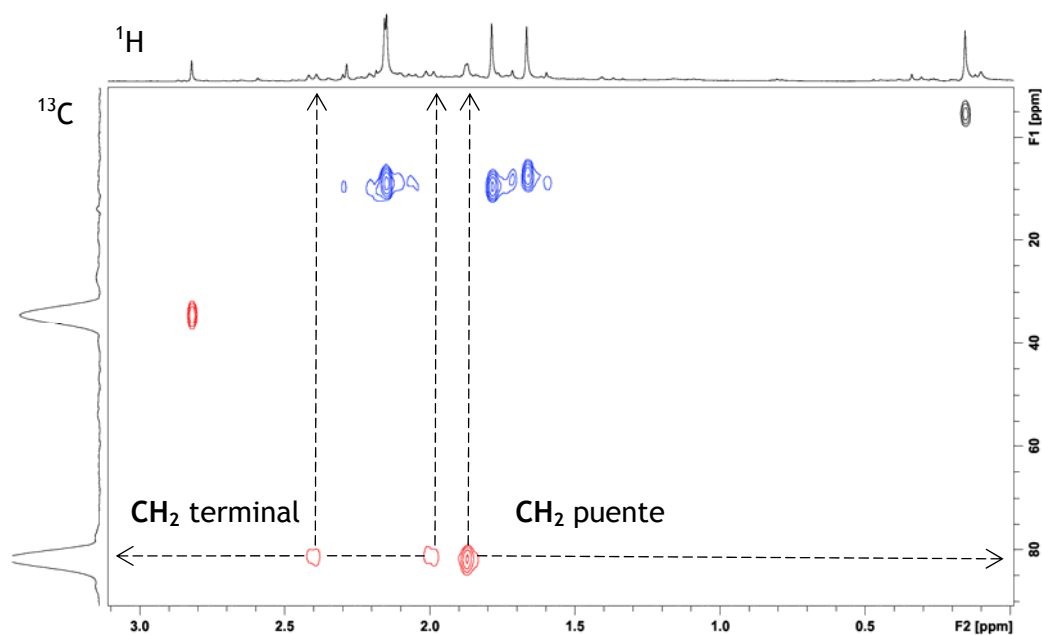
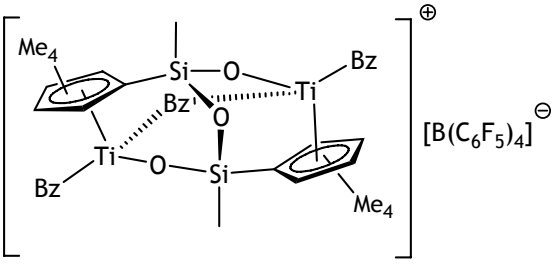


Figura 3.2. Extracto del espectro bidimensional HSQC del compuesto 21-C.

La constante de acoplamiento  $^1J_{\text{C-H}} = 128 \text{ Hz}$  de los grupos metileno de los ligandos terminales indica que no se encuentran en disposición  $\eta^2$ , puesto que es similar a la observada en el complejo bencilo **3** (Tabla 3.5). El mayor tamaño del grupo puente en el compuesto **21-C** (puente bencilo) frente al átomo de halógeno en las especies **17-19** podría impedir la interacción benzalílica de los grupos terminales por razones estéricas.

Tabla 3.9. Datos de RMN ( $\delta$ ) de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{19}\text{F}$  del complejo 21-C a  $-30^\circ\text{C}$ .

 21-C		
Asignación	$^1\text{H}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$^{13}\text{C}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )
SiMe	0.12 (s, 6 H)	-4.5
$\text{C}_5\text{Me}_4$	1.65, 1.76, 2.10, 2.11 (s, 4 x 6 H)	8.5, 8.7, 7.6, 9.7
TiCH <sub>2</sub> Ti	1.87 (m, 2 H)	81.7
TiCH <sub>2</sub> Ph	1.98, 2.40 (d, 2 x 2 H, $^2J = 8$ Hz)	81.4
TiCH <sub>2</sub> Ph, B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	6.70-8.21 (m, 15 H)	120.1-140.4
RMN- $^{19}\text{F}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): -133.5 (m, o-C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ), -162.5 (m, p-C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ), -166.4 (m, m-C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )		

El compuesto **21-C** junto con  $[(\text{TiBz})_2(\mu\text{-Bz})\{\mu\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{O})_2\}][\text{BzB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  publicado en nuestro grupo de investigación,<sup>[14]</sup> son de los pocos ejemplos en la bibliografía en los que un grupo bencilo forma un puente entre los centros metálicos de un complejo catiónico de titanio, siendo más comunes los puentes metilo.<sup>[24]</sup> Sin embargo, en nuestro caso no se observa intercambio entre los grupos alquilo terminales y puente al estar obstaculizado este proceso por la presencia del puente Si-O-Si. En ambos casos, la inestabilidad de estos puentes alquilo a temperatura ambiente en disolventes halogenados, debido a la deficiencia electrónica del puente bencilo, sólo permite la identificación de dichas especies a baja temperatura.

3.2.3.3. *Formación y caracterización estructural de las especies iónicas*  $[(\text{TiBz}\{\eta^6\text{-PhCH}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\})_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  (**22-A**) y  $[(\text{Ti}\{\eta^6\text{-PhCH}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\})_2\{\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_3(\eta^1\text{-CH}_2)\text{SiMeO}\}_2\{\mu\text{-O}\}\}]$  (**23-A**).

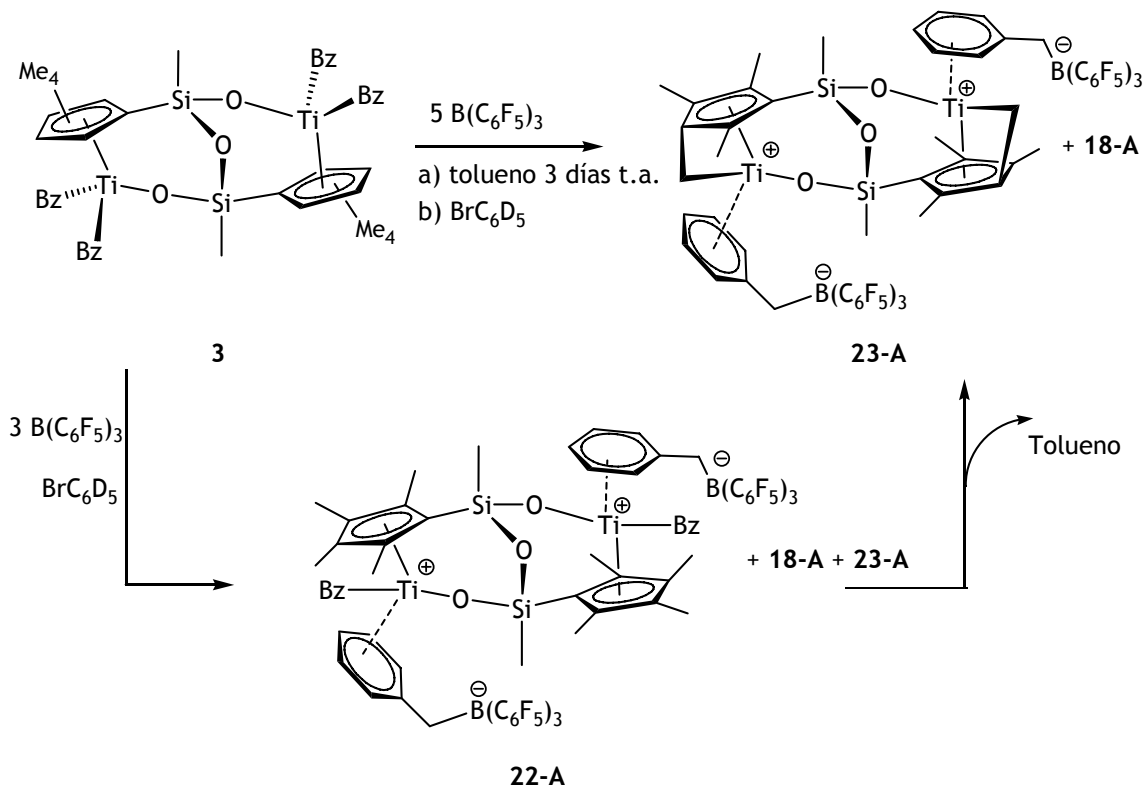
La reacción del complejo tetrabencilo **3** con más de dos equivalentes de  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (5 equivalentes) durante tres días en un disolvente no halogenado como tolueno o benceno conduce a la formación de un aceite insoluble. Este aceite se disuelve en  $\text{BrC}_6\text{D}_5$  y se observa por espectroscopia de RMN- $^1\text{H}$  una mezcla de compuestos que contiene como producto mayoritario la nueva especie iónica fulveno  $[(\text{Ti}\{\eta^6\text{-PhCH}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\})_2\{\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_3(\eta^1\text{-CH}_2)\text{SiMeO}\}_2\{\mu\text{-O}\}\}]$  (**23-A**) (77%) y el compuesto iónico **18-A** (23%) (**Esquema 3.22**).

Si se emplea una proporción mayor de  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  y/o mayores tiempos de reacción no se consigue aumentar la proporción del complejo **23-A**, observándose además señales anchas en el espectro de RMN- $^1\text{H}$  que parecen indicar su descomposición. También hay que indicar que las especies iónicas con puente de halógeno (**17-19**) no reaccionan con ninguno de los ácidos de Lewis  $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  ( $\text{E} = \text{B}, \text{Al}$ ) o con la sal de tritilo  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ .

En este caso, con exceso de  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  no sólo se elimina un grupo bencilo de cada átomo de titanio formándose los correspondientes aniones bencilborato, sino que también se activa un enlace C-H de un grupo metilo de cada anillo tetrametilciclopentadienilo, liberándose los dos grupos bencilo restantes como tolueno para generar de este modo el compuesto iónico fulveno **23-A**. Este compuesto se encuentra estabilizado por coordinación  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5$  de los aniones bencilborato a cada átomo de titanio.

El seguimiento de la reacción en  $\text{BrC}_6\text{D}_5$  a temperatura ambiente permitió detectar la especie iónica no fulveno  $[(\text{TiBz}\{\eta^6\text{-PhCH}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\})_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  (**22-A**) como intermedio de

reacción (**Esquema 3.22**). Dicha especie siempre se observa como producto minoritario acompañada del complejo monocatiónico con puente de bromo **18<sup>+</sup>** y de la especie **23-A**. De este modo, se demuestra que la primera etapa de la reacción consiste en la disociación de un grupo bencilo de cada átomo de titanio.



Esquema 3.22. Síntesis de las especies 22-A y 23-A.

La presencia de la especie monocatiónica con puente de bromo **18<sup>+</sup>** en la disolución que contiene la mezcla de reacción, pone de manifiesto la competencia que existe entre la eliminación de un segundo grupo bencilo en la especie tribencilo (**Esquema 3.17**) y la sustitución del grupo bencilo puente por un átomo de bromo de  $\text{BrC}_6\text{D}_5$ . Por otra parte, cuando se utiliza un exceso de  $\text{Al(C}_6\text{F}_5)_3$  únicamente se forma la especie con puente de bromo **18-B**, independientemente de que el disolvente sea halogenado o no halogenado, lo que significa que este ácido de Lewis no es capaz de eliminar un segundo grupo bencilo, posiblemente por su menor carácter ácido.<sup>[41]</sup>

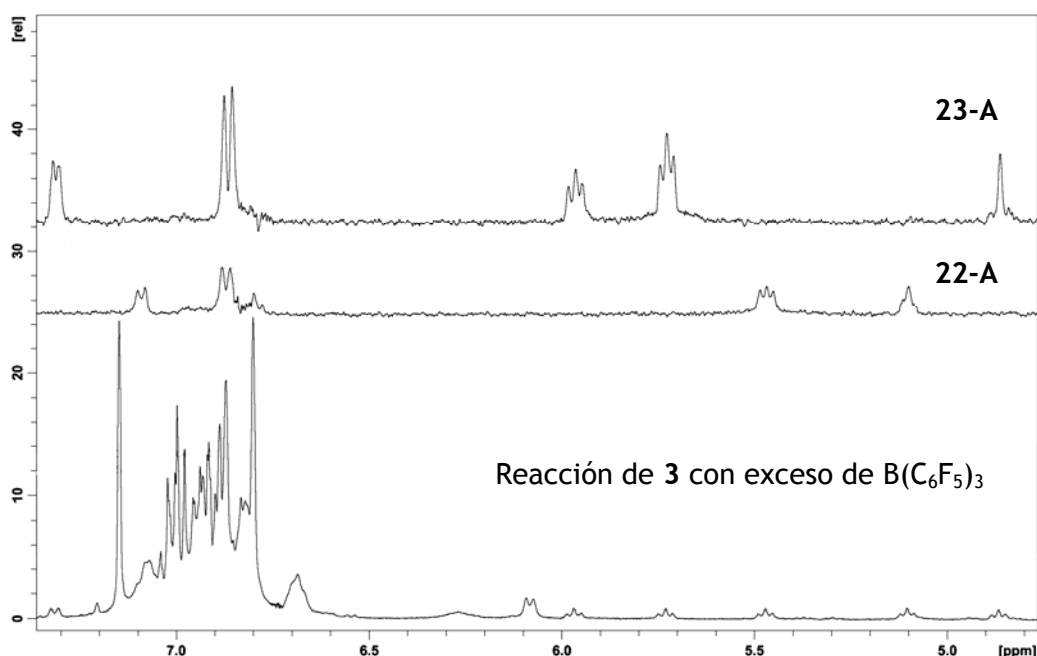
La caracterización estructural de los compuestos **22-A** y **23-A** ha sido realizada mediante espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{19}\text{F}$  a temperatura ambiente. En la **Tabla 3.10** se indican únicamente los desplazamientos químicos de protón de la especie iónica no fulveno **22-A**, puesto que la mezcla de especies en el medio de reacción dificulta la asignación de todos los desplazamientos químicos en el espectro de RMN- $^{13}\text{C}$ . En la **Tabla 3.11** se recoge la asignación completa de las señales observadas en los espectros de RMN- $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de la especie iónica fulveno **23-A**.

Ambos compuestos poseen la misma simetría  $\text{C}_2$  que el producto de partida **3**, aunque en este caso los dos átomos de titanio son además centros estereogénicos. Por tanto, presentarán únicamente cuatro (complejo **22-A**) o tres (complejo **23-A**) resonancias para los grupos metilo de los dos anillos  $\text{C}_5\text{Me}_{4-n}$  ( $n = 0$ ; **22-A**, 1; **23-A**) y una resonancia para los dos grupos metilo equivalentes unidos a los átomos de silicio ( $\text{SiMe}$ ). Por la misma razón, los aniones bencilborato son equivalentes entre sí, por lo que en el espectro de RMN- $^1\text{H}$  se observan cinco señales correspondientes a los protones aromáticos y un señal ancha que corresponde al grupo metileno unido al átomo de boro.

A diferencia de los compuestos iónicos con puente de halógeno **17-19**, en los que de acuerdo a la espectroscopia de RMN- $^{19}\text{F}$  no hay interacción de par iónico, el valor  $\Delta\delta(\text{p-m}, \text{F}) = 4.0$  para las especies **22-A** y **23-A** pone de manifiesto la presencia de interacción anión-catión. Esta interacción se produce en ambos casos mediante la coordinación  $\eta^6$  del anillo  $\text{C}_6\text{H}_5$  del anión bencilborato, lo que da lugar a que en el espectro de RMN- $^1\text{H}$  se observe un desplazamiento a campo alto de las señales de los protones **meta** y **para** del anillo fenilo coordinado  $\eta^6$  y el desplazamiento a campo bajo de la señal del carbono ipso de dicho anillo a 162 ppm.<sup>[56,57]</sup> La interacción anión-catión mediante la coordinación  $\eta^6$ -areno en los compuestos **22-A** y **23-A** es un factor

determinante en la estabilización de este tipo de especies. Esto podría explicar el que no haya sido posible observar especies dicatiónicas, empleando exceso de  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ , aún realizando la reacción a baja temperatura ( $-70^\circ\text{C}$ ), ya que su anión presenta escasa capacidad coordinativa y se produce la descomposición del producto de partida. Por este motivo, repetimos el mismo experimento a baja temperatura añadiendo al medio de reacción un ligando dador como la piridina, sin conseguir mejores resultados.

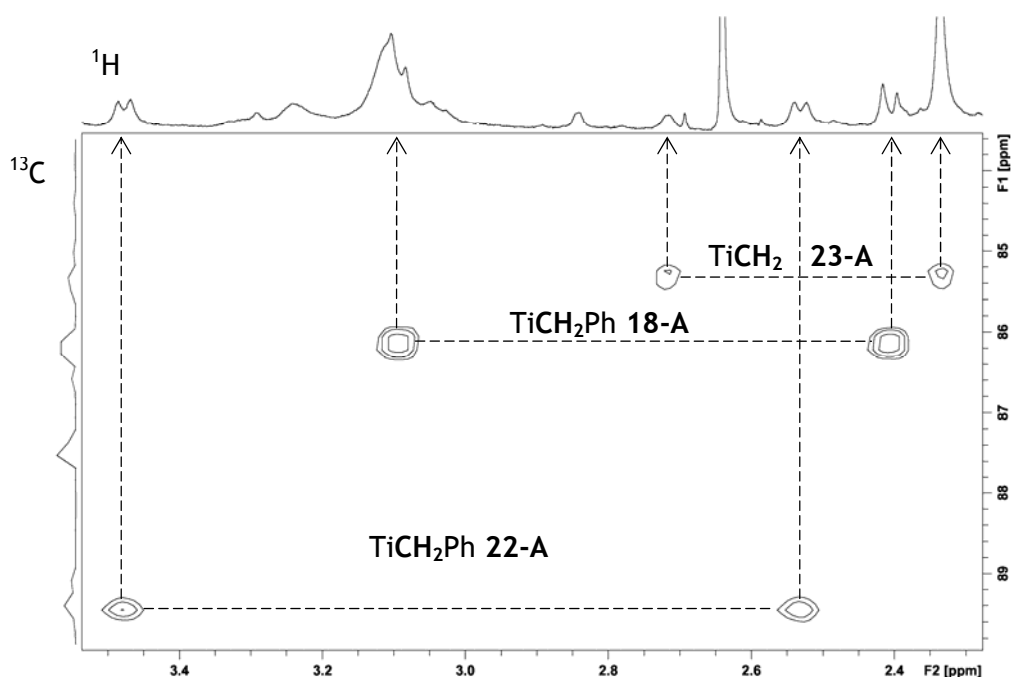
La realización de experimentos de  $^1\text{H}$  TOCSY 1D de la zona correspondiente al anillo fenilo del anión  $[\text{PhCH}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ , durante el transcurso de la reacción del derivado **3** con exceso de  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  en  $\text{BrC}_6\text{D}_5$ , permitió distinguir la presencia de dos especies diferentes: **22-A** (iónica no fulveno) y **23-A** (iónica fulveno). En la **Figura 3.3** se representa el espectro de la mezcla de reacción y los espectros TOCSY correspondientes a la irradiación de las señales de los complejos **22-A** y **23-A** respectivamente.



**Figura 3.3.** Espectro de la mezcla de reacción de **3** con exceso de  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  en  $\text{BrC}_6\text{D}_5$  y espectros TOCSY en la zona  $[\text{PhCH}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ .



En el compuesto **22-A**, la existencia de un grupo bencilo unido a cada átomo de titanio se justifica gracias a un experimento bidimensional HSQC-ed en el que se observa la correlación entre la resonancia del carbono metilénico a 89.3 ppm con dos dobletes correspondientes a dos protones diastereotópicos (2.40 y 3.45 ppm) (**Figura 3.4**).



**Figura 3.4.** Extracto del espectro HSQC de la mezcla de especies **18-A**, **22-A**, y **23-A** en la zona de  $\text{TiCH}_2\text{Ph}$ .

La formación del ligando fulveno en el compuesto **23-A** se apoya tanto en la constante de acoplamiento  $^2J_{\text{H-H}} = 2.43$  Hz como en la constante de acoplamiento  $^1J_{\text{C-H}} = 160$  Hz del grupo  $\text{CH}_2$ , cuyos valores coinciden con los descritos en la bibliografía. Este valor de  $^1J_{\text{C-H}}$  corresponde a un aumento importante del carácter s del carbono metilénico.<sup>[80,88-91]</sup> La simetría observada en el espectro de RMN para este compuesto permite deducir que la activación del enlace C-H se produce en el mismo grupo metilo en cada anillo ciclopentadienilo, a pesar de que existen cuatro posiciones diferentes, siendo por tanto una reacción regioespecífica. Sin embargo, debido a la mezcla de productos y la proximidad de señales entre sí, no ha sido posible establecer en qué posición se produce esta activación.

Tabla 3.10. Datos de RMN ( $\delta$ ) de  $^1\text{H}$  y  $^{19}\text{F}$  del complejo 22-A a 25°C.

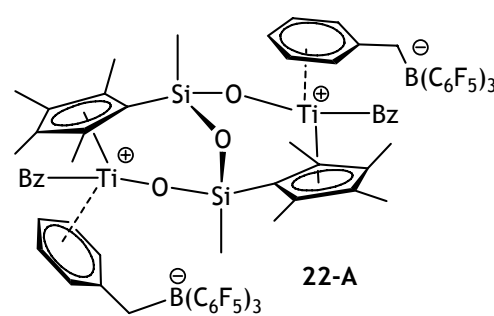
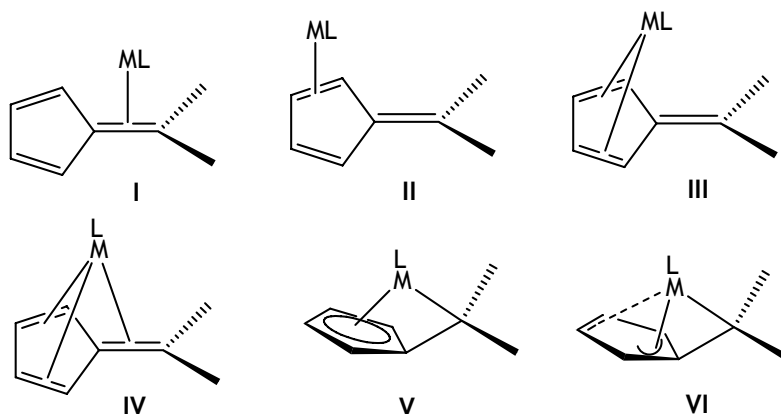
	
<b>Asignación</b>	<b><math>^1\text{H}</math> (<math>\text{BrC}_6\text{D}_5</math>)</b>
SiMe	-0.50 (s, 6 H)
$\text{C}_5\text{Me}_4$	1.29, 1.71, 1.92, 2.33 (s, 4 x 6 H)
TiCH <sub>2</sub> Ph	2.40, 3.45 (d, 2 x 2 H)
BCH <sub>2</sub> Ph	3.10 (s.a, 2 H)
BCH <sub>2</sub> Ph	5.20 (t, 2 H p-) 5.41 (t, 2 H m-), 6.80 (t, 2 H m-), 6.88 (d, 2 H o-), 7.10 (d, 2 H o-)
TiCH <sub>2</sub> Ph	6.80-7.20 (m, 10 H)
<b>RMN-<math>^{19}\text{F}</math> (<math>\text{BrC}_6\text{D}_5</math>):</b> -129.1 (m, o- $\text{C}_6\text{F}_5$ ), -159.2 (m, p- $\text{C}_6\text{F}_5$ ), -163.2 (m, m- $\text{C}_6\text{F}_5$ )	

Tabla 3.11. Datos de RMN ( $\delta$ ) de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{19}\text{F}$  del complejo 23-A a 25°C.

Asignación	$^1\text{H}$ ( $\text{BrC}_6\text{D}_5$ )	$^{13}\text{C}$ ( $\text{BrC}_6\text{D}_5$ )
SiMe	0.07 (s, 6 H)	-0.8
$\text{C}_5\text{Me}_3$	0.92, 1.21, 1.73 (s, 3 x 6 H)	11.2, 12.2, 13.6
$\text{C}_5\text{Me}_3\text{CH}_2\text{Ti}$	2.39, 2.80 (d, 2 x 2 H, $^2J = 2.4$ Hz)	87.62
$\text{BCH}_2\text{Ph}$	2.83 (s.a, 2 H)	No se observa
$\text{BCH}_2\text{Ph}$	4.82 (t, 2 H p-), 5.73 (t, 2 H m-), 5.89 (t, 2 H m-), 6.87 (d, 2 H o-), 7.32 (d, 2 H o-)	119.8, 121.4, 123.6, 129.9, 131.4, 162.8 ( $\text{C}_1$ )
$\text{C}_5\text{Me}_3$	-	118.0, 136.4, 137.3, 138.4, 140.0
$\text{C}_6\text{F}_5$	-	135.7 (m), 137.5 (m), 149.5 (m)
RMN- $^{19}\text{F}$ ( $\text{BrC}_6\text{D}_5$ ): -129.1 (m, o- $\text{C}_6\text{F}_5$ ), -159.2 (m, p- $\text{C}_6\text{F}_5$ ), -163.2 (m, m- $\text{C}_6\text{F}_5$ )		

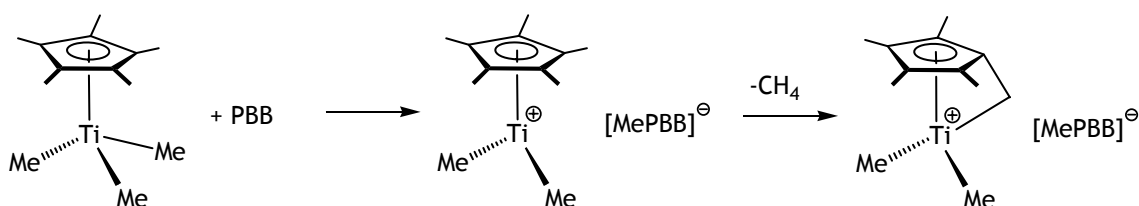
En la bibliografía podemos encontrar un gran número de complejos fulveno de metales del grupo cuatro, que se preparan a través de tratamientos térmicos de complejos con el anillo tetrametilciclopentadienilo o mediante el uso directo de pentafulvenos. Los ligandos fulveno presentan diferentes modos de coordinación en función del metal (**Esquema 3.23**).<sup>[92]</sup> Así, son escasos los ejemplos en los que el ligando fulveno actúa como un ligando  $\eta^2$  a través del doble enlace exocíclico ( $[\text{Pd}(\eta^2\text{-C}_5\text{Me}_4=\text{CH}_2)(\text{PMe}_3)_2]$ , I **Esquema 3.23**)<sup>[93]</sup> o de un doble enlace del anillo ciclopentadienilo ( $[\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_5\text{H}_4=\text{CPh}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ , II **Esquema 3.23**).<sup>[94]</sup> El modo de coordinación  $\eta^4$  (III, **Esquema 3.23**) lo

podemos encontrar en  $[\text{Fe}(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_4\text{=CPh}_2)(\text{CO})_3]$  y  $[\text{CpCo}(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_4\text{=CPh}_2)]$ .<sup>[95]</sup> De modo general, los ligandos fulveno actúan como dadores de seis electrones (IV) y para metales de los primeros grupos de transición el modo de coordinación más común es  $\pi\text{-}\eta^5\text{:}\sigma\text{-}\eta^1$  (V, Esquema 3.23), aunque también podemos encontrar complejos de titanio con ligandos fulveno de tipo  $\eta^4$ ,  $\eta^2$  (VI, Esquema 3.23).<sup>[90]</sup>

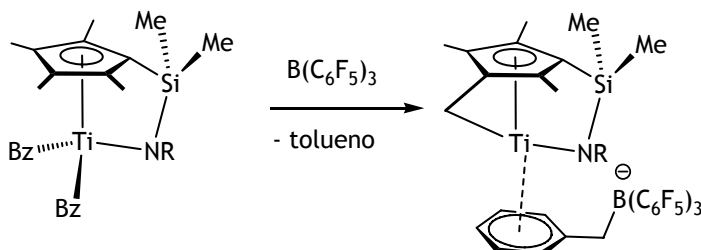


Esquema 3.23. Modos de coordinación del ligando fulveno.

A pesar del gran número de complejos publicados con este tipo de ligando, los complejos iónicos tipo fulveno son poco frecuentes. Se han encontrado especies similares al complejo **23-A** publicadas por Marks y col. Éstas se preparan por reacción de complejos monociclopentadienil alquilo de titanio con un equivalente de  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  en la que primero se observa la formación del anión  $[\text{RB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  y después la eliminación del alcano para formar el ligando fulveno (Esquema 3.24).<sup>[80,96]</sup>



PBB : tris(2,2'2''-nonafluorobifenil)boro



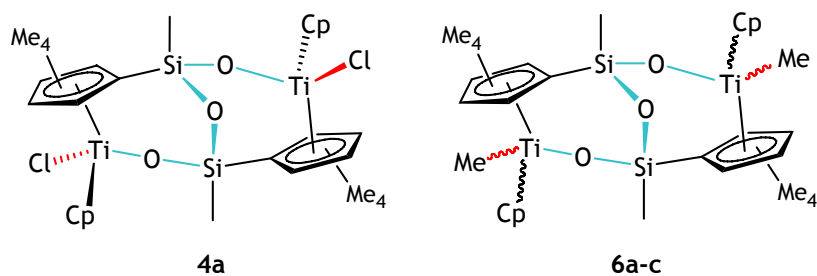
Esquema 3.24. Ejemplos de especies fulveno catiónicas de titanio.

### 3.3. Reactividad de los complejos dinucleares dicitropentadienilo de titanio $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{X}\}_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Me}$ ) frente a ácidos de Lewis.

El objetivo de este estudio es conocer la influencia que ejerce la presencia de un ligando ciclopentadienilo adicional unido a cada átomo de titanio en la reactividad de los sistemas dicitropentadienilo de titanio dinucleares  $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{X}\}_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Me}$  **6a-c**) frente a ácidos de Lewis  $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  ( $\text{E} = \text{B}, \text{Al}$ ) y  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  con respecto al comportamiento de los sistemas monociclopentadienilo **1, 2 y 3** descrito en el apartado 3.2.

En primer lugar y siguiendo la misma metodología empleada para los complejos monociclopentadienilo, se realizó el estudio de reactividad del complejo cloruro **4a** frente a  $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  para conocer la estabilidad relativa de los enlaces Ti-O, Si-O y Ti-Cl. Posteriormente se realizaron las reacciones de los complejos dimetilo **6a-c** con  $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  y  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ , para conocer la reactividad del enlace Ti-C. Es importante considerar que tanto en el complejo cloruro **4a** como en el isómero **6a** los dos sustituyentes X ( $\text{X} = \text{Cl}$  **4a**,  $\text{Me}$  **6a**) ocupan posiciones

no equivalentes, y por tanto la reactividad de dichos sustituyentes puede ser diferente (**Esquema 3.25**).



**Esquema 3.25.** Centros reactivos de los complejos 4a y 6a-c.

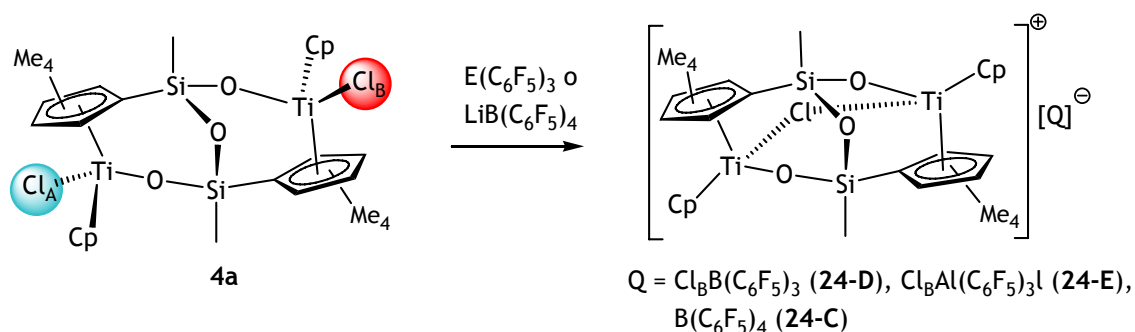
**3.3.1. Reacciones con  $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}\}_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  (4a). Formación y caracterización estructural de las especies iónicas  $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}\}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))][\text{Q}]$  (Q = ClB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> 24-D, ClAl(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> 24-E, B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub> 24-C).**

El complejo diciclopentadienilo de titanio **4a** presenta dos ligandos cloro no equivalentes: uno que está situado con la misma orientación que el puente Si-O-Si (Cl<sub>B</sub>) y otro que se orienta en dirección opuesta (Cl<sub>A</sub>) (**Esquema 3.26**). Todas las reacciones que se señalan a continuación conducen a la formación de especies iónicas, en las que se observa de forma regioespecífica la eliminación del átomo de cloro en posición B.

En efecto, la reacción del complejo **4a** con un equivalente de los ácidos de Lewis E(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (E = B, Al) o de la sal litada LiB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub> da lugar a la formación de las especies iónicas con puente de cloro  $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}\}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))][\text{Q}]$  (Q = ClB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> **24-D**, ClAl(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> **24-E**, B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)<sup>4</sup> como productos únicos (**Esquema 3.26**). Este comportamiento contrasta con lo observado para el complejo monociclopentadienilo **1**, que no reacciona con B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> y sí con Al(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> para formar el aducto oxalano **16**. Esta diferencia se puede

<sup>4</sup> Siguiendo con la nomenclatura empleada para distinguir los diferentes aniones (pág. 116), el anión **D** corresponde a [ClB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> y el anión **E** a [ClAl(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>.

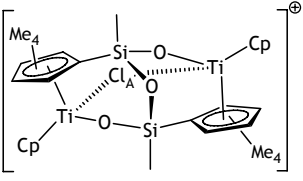
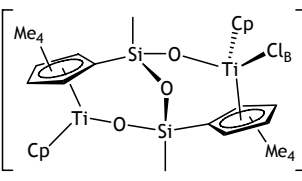
justificar por la mayor densidad electrónica que presenta el derivado dicitlopentadienilo **4a** (16 electrones) respecto al complejo monociclopentadienilo **1** (12 electrones), lo que favorecería la eliminación de un ligando cloro.



Esquema 3.26. Síntesis de los compuestos **24-D**, **24-E** y **24-C**.

Si el ataque de los ácidos de Lewis se hubiera producido sobre el enlace  $\text{Ti-Cl}_\text{A}$ , no se hubiera podido cerrar el puente  $\text{Ti-Cl-Ti}$  porque el átomo de cloro **B** no tiene la orientación adecuada. Por tanto, la formación del catión  $\mathbf{24}^+$  confirma que dicho ataque se produce únicamente sobre el enlace  $\text{Ti-Cl}_\text{B}$ , formándose el anión  $[\text{ClE}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  o bien eliminándose  $\text{LiCl}$  cuando se emplea  $\text{LiB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ . Los resultados del estudio teórico sobre la reactividad del complejo dicitlopentadienilo **4a** con ácidos de Lewis indican que el producto termodinámicamente más estable es precisamente el que resulta de la disociación del átomo de cloro en posición **B** (Tabla 3.12).

Tabla 3.12. Datos de energía de las estructuras optimizadas para los dos posibles productos de reacción.

Producto		
$\Delta E$ (Kcal/mol)	0.0	19.8
$d(\text{Cl-Ti}_2)$ (Å)	2.589	2.358
$d(\text{Cl-Ti}_1)$ (Å)	2.589	6.957

Ti<sub>1</sub> es el átomo de titanio unido al átomo de cloro A en **4a** y Ti<sub>2</sub> es el átomo de titanio unido al átomo de cloro B en **4a**.

La formación de las especies iónicas **24-D**, **24-E** y **24-C** se confirma por los estudios de caracterización estructural realizados, empleando las técnicas de análisis elemental y espectroscopia de RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y <sup>19</sup>F. En la **Tabla 3.13** se recogen los desplazamientos químicos de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C del catión **24<sup>+</sup>**; y en la **Tabla 3.14** los desplazamientos químicos de <sup>19</sup>F y <sup>13</sup>C de sus respectivos aniones [ClB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [ClA(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> y [B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>.

El catión **24<sup>+</sup>** presenta las mismas características estructurales que los anteriores complejos catiónicos monociclopentadienilo de titanio (**17<sup>+</sup>**-**19<sup>+</sup>**) descritos en el apartado 3.2.3.1 y también se forma como un único diastereoisómero. Posee simetría C<sub>2</sub> y por ello en sus espectros de RMN-<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C se observan cuatro resonancias para los grupos metilo de los dos anillos C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub> equivalentes, correspondiente con un sistema de espín ABCD, y una resonancia para los dos grupos metilo unidos a los dos átomos de silicio (SiMe). En todos ellos, los dos anillos ciclopentadienilo (Cp) aparecen en el espectro de RMN-<sup>1</sup>H como un singlete en torno a ≈6 ppm y en el espectro de RMN-<sup>13</sup>C como una resonancia alrededor de ≈120 ppm.

La formación del anión [ClA(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> en la especie **24-E** queda confirmada por las señales en el espectro de RMN-<sup>19</sup>F que coinciden con



las descritas para el compuesto  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{ClAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ .<sup>[18]</sup> Sin embargo, a pesar de que el espectro de RMN-<sup>19</sup>F para el compuesto **24-D** muestra señales anchas que no coinciden con las de  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{ClB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ ,<sup>[97]</sup> la similitud de los desplazamientos de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C de la parte catiónica nos permiten confirmar la formación del derivado **24-D** a partir del compuesto cloruro **4a** con un equivalente de  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , justificando esta diferencia en el desplazamiento químico del anión si la interacción de par iónico fuese distinta. Finalmente, las señales que se observan en el espectro de RMN-<sup>19</sup>F del compuesto **24-C** son las correspondientes para el anión  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ . La diferente interacción anión-catión en la especie iónica **24-C** respecto a **24-D** y **24-E** justifica que los desplazamientos del catión **24<sup>+</sup>** se modifiquen ligeramente.

Los tres complejos iónicos **24-D**, **24-E** y **24-C** son solubles en disolventes halogenados. Sin embargo, mientras que los compuestos **24-D** y **24-E** son parcialmente solubles en benceno, el compuesto **24-C** es insoluble. Esta diferencia radica en la escasa capacidad coordinativa del anión  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  que explica que no exista interacción con el catión y, por tanto, justificaría la insolubilidad de la especie **24-C** en disolventes apolares.

Tabla 3.13. Datos de RMN ( $\delta$ ) de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del catión  $24^+$  a  $25^\circ\text{C}$ .

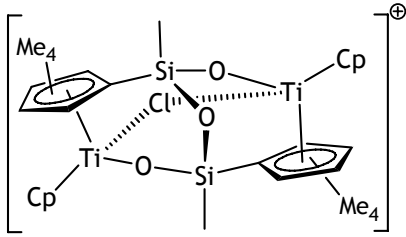
				
Asignación	$^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) 24-D, 24-E	$^{13}\text{C}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) 24-D, 24-E	$^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) 24-C	$^{13}\text{C}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) 24-C
SiMe	0.30 (s, 6 H)	0.1	0.35 (s, 6 H)	0.3
$\text{C}_5\text{Me}_4$	2.06, 2.12, 2.18, 2.50 (s, 4 x 6 H)	12.5, 13.8, 16.1, 16.6	2.14, 2.16, 2.37, 2.38 (s, 4 x 6 H)	13.0, 13.3, 16.0, 16.5
$\text{C}_5\text{H}_5$	6.22 (s, 10 H)	121.3	6.17 (s, 10 H)	120.12
$\text{C}_5\text{Me}_4$	-	118.5, 120.5, 131.1, 141.2, 145.8	-	119.7, 133.6, 140.1, 143.2, 149.7

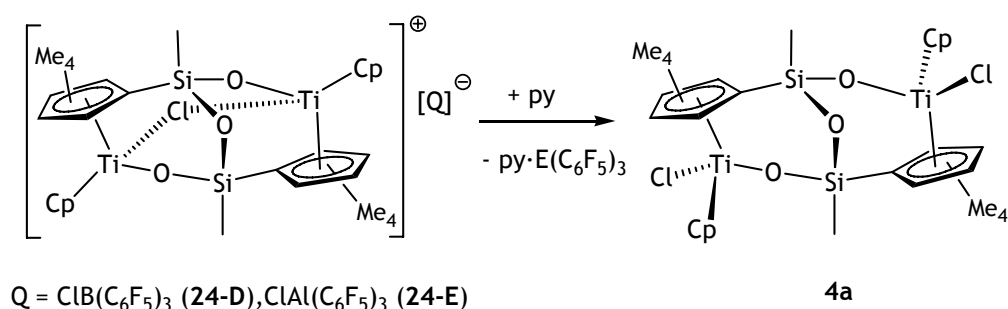
 Tabla 3.14. Datos de RMN ( $\delta$ ) de  $^{19}\text{F}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los aniones  $[\text{ClB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ ,  $[\text{ClAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  y  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  a  $25^\circ\text{C}$ .

$[\text{ClB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$		$[\text{ClAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$		$[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$	
$^{19}\text{F}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	$^{13}\text{C}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	$^{19}\text{F}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	$^{13}\text{C}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	$^{19}\text{F}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	$^{13}\text{C}$ ( $\text{CDCl}_3$ )
-129.8 (m, o- $\text{C}_6\text{F}_5$ ), -163.5 (sa, m-, p- $\text{C}_6\text{F}_5$ )	137.7 (m), 148.8 (m)	-122.1 (m, o- $\text{C}_6\text{F}_5$ ), -156.5 (m, p- $\text{C}_6\text{F}_5$ ), -163.2 (m, m- $\text{C}_6\text{F}_5$ )	136.6 (m), 141.3 (m), 150.1 (m)	-133.5 (m, o- $\text{C}_6\text{F}_5$ ), -162.5 (m, p- $\text{C}_6\text{F}_5$ ), -166.4 (m, m- $\text{C}_6\text{F}_5$ )	136.8 (m), 139.7 (m), 149.4 (m)

Los aniones  $[\text{ClE}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  de los compuestos **24-D** y **24-E** reaccionan cuando se añade piridina para formar los respectivos aductos  $\text{py}\cdot\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ,<sup>5</sup> liberando el ligando cloro que se recoordina a cualquiera

<sup>5</sup>La formación de estos aductos se ha comprobado mediante su síntesis en experimentos independientes:  $\text{py}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  RMN- $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = -131.3 (m, o- $\text{C}_6\text{F}_5$ ), -156.2 (m, p- $\text{C}_6\text{F}_5$ ), -162.9 (m, m- $\text{C}_6\text{F}_5$ );  $\text{py}\cdot\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  RMN- $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = -121.5 (m, o- $\text{C}_6\text{F}_5$ ), -151.65 (m, p- $\text{C}_6\text{F}_5$ ), -160.7 (m, m- $\text{C}_6\text{F}_5$ ).

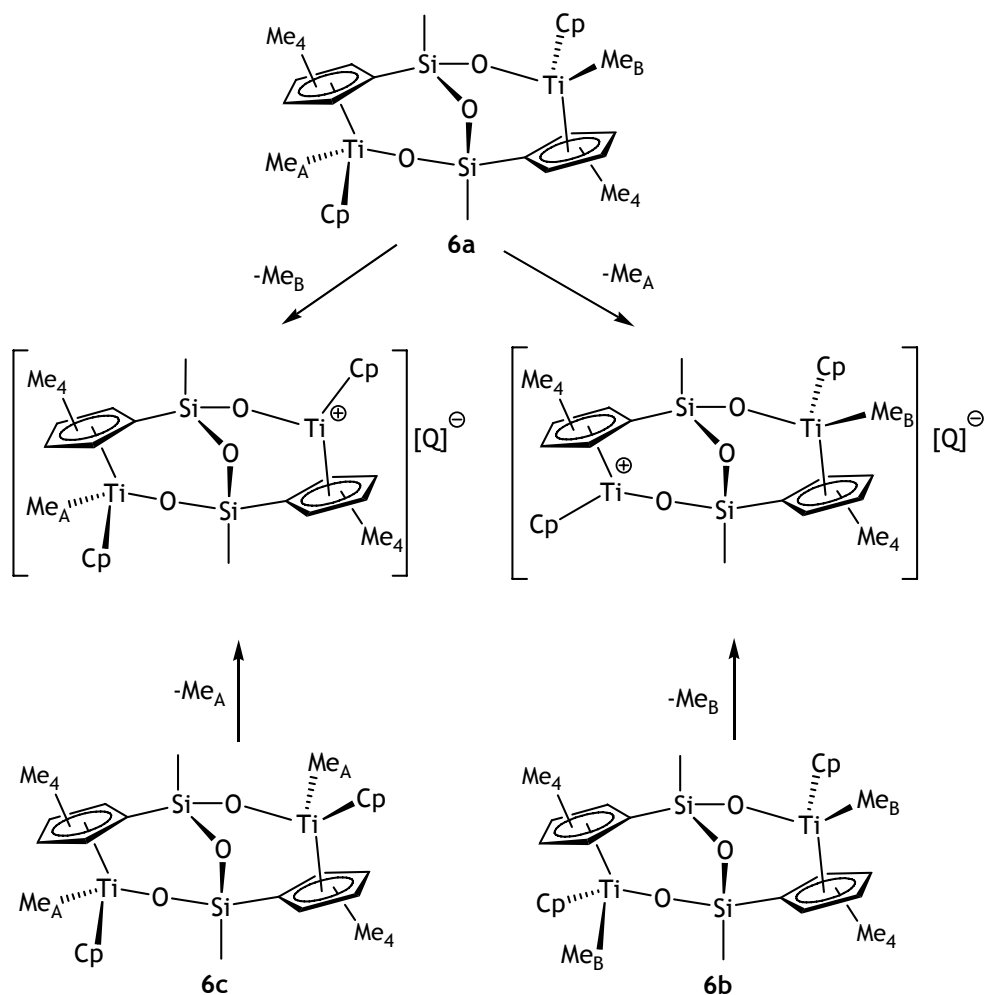
de los dos átomos de titanio, pero manteniendo la misma orientación original (hacia el puente Si-O-Si), recuperándose de este modo el compuesto **4a** como producto único. Aunque no se disponga de la estructura cristalina del catión **24<sup>+</sup>**, la congestión estérica en estas moléculas debe ser menor por el lado del puente Si-O-Si, lo que favorecería la recoordinaación del ligando cloro en esta posición (**Esquema 3.27**). Este resultado también nos permite confirmar que las especies **24-D** y **24-E** poseen el mismo catión **24<sup>+</sup>** y el mismo tipo de anión  $[\text{ClE}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ .



**Esquema 3.27.** Reacción de los complejos **24-D** y **24-E** con piridina.

### 3.3.2. Reacciones con $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Me}\}_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$ (**6a-c**).

Como se ha descrito en el apartado 2.2.3, la reacción de alquilación del complejo **4a** con LiMe genera una mezcla de isómeros  $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Me}\}_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  (**6a-c**) cuya proporción depende de la temperatura de reacción. En la reacción de estos complejos dimetilo **6a-c** con un equivalente de ácido de Lewis  $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  o  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ , el tipo de catión que se puede formar por eliminación del grupo metilo dependerá de la orientación de dicho sustituyente. En efecto, el isómero **6a** tiene dos grupos metilo diferentes por lo que la eliminación de uno de ellos puede generar dos isómeros catiónicos, mientras que en los isómeros **6b** y **6c** los dos grupos metilo son equivalentes en cada caso y sólo habría una posibilidad de reacción (**Esquema 3.28**).

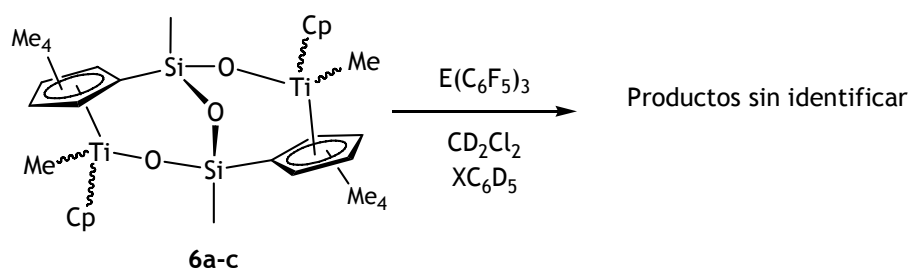


Esquema 3.28. Posibilidades de reacción de los isómeros 6a-c con un equivalente de ácido de Lewis.

A continuación se presentan los resultados de la reactividad de los isómeros 6a-c con ácidos de Lewis. Para ello, en los diferentes experimentos se han empleado las mezclas de los compuestos 6a, 6b y 6c que se indican en la **Tabla 2.6**, **pág. 51**.

3.3.2.1. Reacciones de los complejos  $[\{Ti(\eta^5-C_5H_5)Me\}_2(\mu-\{\eta^5-C_5Me_4SiMeO\}_2(\mu-O)\})] (6a-c)$  con  $E(C_6F_5)_3$  ( $E = B, Al$ ).

Las reacciones de los isómeros **6a-c** en cualquier proporción (Tabla 2.6, pág. 51) con un equivalente de ácidos de Lewis  $E(C_6F_5)_3$  ( $E = B, Al$ ) condujo a una mezcla de productos sin identificar (Esquema 3.29).



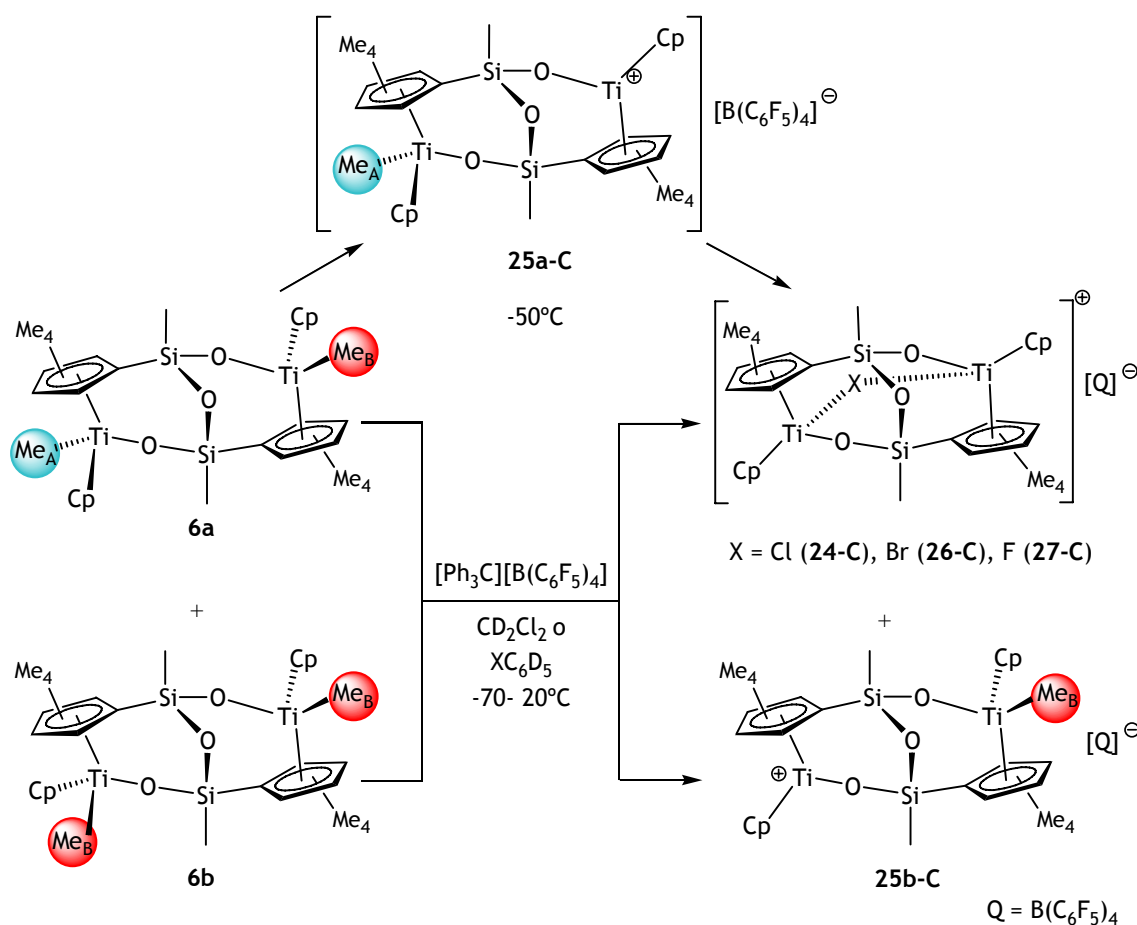
Esquema 3.29. Reacciones de los isómeros **6a-c** con  $E(C_6F_5)_3$  ( $E = B, Al$ )

3.3.2.2. Reacciones de los complejos  $[\{Ti(\eta^5-C_5H_5)Me\}_2(\mu-\{\eta^5-C_5Me_4SiMeO\}_2(\mu-O)\})] (6a-c)$  con  $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ . Formación y caracterización estructural de las especies iónicas  $[(TiCp)(TiCpMe)(\mu-\{\eta^5-C_5Me_4SiMeO\}_2(\mu-O)\})][B(C_6F_5)_4]$  (25a-C, 25b-C) y  $[(TiCp)_2(\mu-X)(\mu-\{\eta^5-C_5Me_4SiMeO\}_2(\mu-O)\})][B(C_6F_5)_4]$  ( $X = Cl$  24-C, Br 26-C, F 27-C).

La adición de un equivalente de  $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$  a una mezcla equimolar de los isómeros **6a** y **6b** (preparada a  $-78^\circ C$ , Tabla 2.6, pág. 51) a  $-70^\circ C$  en  $CD_2Cl_2$  conduce a la formación de una mezcla de los complejos iónicos  $[(TiCp)_2(\mu-Cl)(\mu-\{\eta^5-C_5Me_4SiMeO\}_2(\mu-O)\})][B(C_6F_5)_4]$  (24-C) con puente de cloro y de los dos diastereoisómeros  $[(TiCp)(TiCpMe)(\mu-\{\eta^5-C_5Me_4SiMeO\}_2(\mu-O)\})][B(C_6F_5)_4]$  (25a-C, 25b-C)<sup>6</sup>, que poseen un enlace TiMe (Esquema 3.30). Según aumentamos la temperatura, la proporción de la especie con puente de cloro **24**<sup>+</sup> va aumentando, y la del complejo iónico monometilo **25a**<sup>+</sup> va disminuyendo hasta que finalmente éste desaparece a  $20^\circ C$ . La

<sup>6</sup>Se ha nombrado el catión **25a**<sup>+</sup> a aquel que posee el grupo metilo en posición A y el catión **25b**<sup>+</sup> el que posee el grupo metilo en posición B.

proporción de la especie  $25b^+$  permanece constante a lo largo de todo el experimento.



Esquema 3.30. Reacción de **6a** y **6b** con  $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ .

A temperatura ambiente, la mezcla de productos **24-C** y **25b-C** presenta una proporción 1:1 que corresponde exactamente con la proporción inicial de los complejos **6a** y **6b** (Esquema 3.30).

Este resultado demuestra que la reacción con el isómero **6a** es regioespecífica y, por tanto, transcurre únicamente con la eliminación del grupo metilo en posición B formándose la especie  $25a^+$ , lo que concuerda con el comportamiento descrito en la reacción del derivado cloruro **4a** con ácidos de Lewis en la que se produce la eliminación del átomo de cloro en posición B (apartado 3.3.1). Este complejo catiónico monometilo ( $25a^+$ ) daría lugar a la formación del complejo  $24^+$  ya que el grupo metilo en posición A podría formar un puente entre ambos

átomos de titanio, produciéndose finalmente su sustitución por un átomo de halógeno proveniente del disolvente. En el estudio a temperatura baja no identificamos la especie con puente de metilo, lo que indicaría que la reacción del supuesto grupo metilo puente Ti-Me-Ti con el disolvente halogenado es rápida incluso a  $-70^{\circ}\text{C}$ , temperatura a la que dicho intermedio no se observa. En el caso del complejo **25b<sup>+</sup>**, que procede de la eliminación de un grupo metilo del isómero **6b**, la orientación del grupo metilo enlazado a titanio en posición B impide la formación de puente entre ambos centros metálicos.

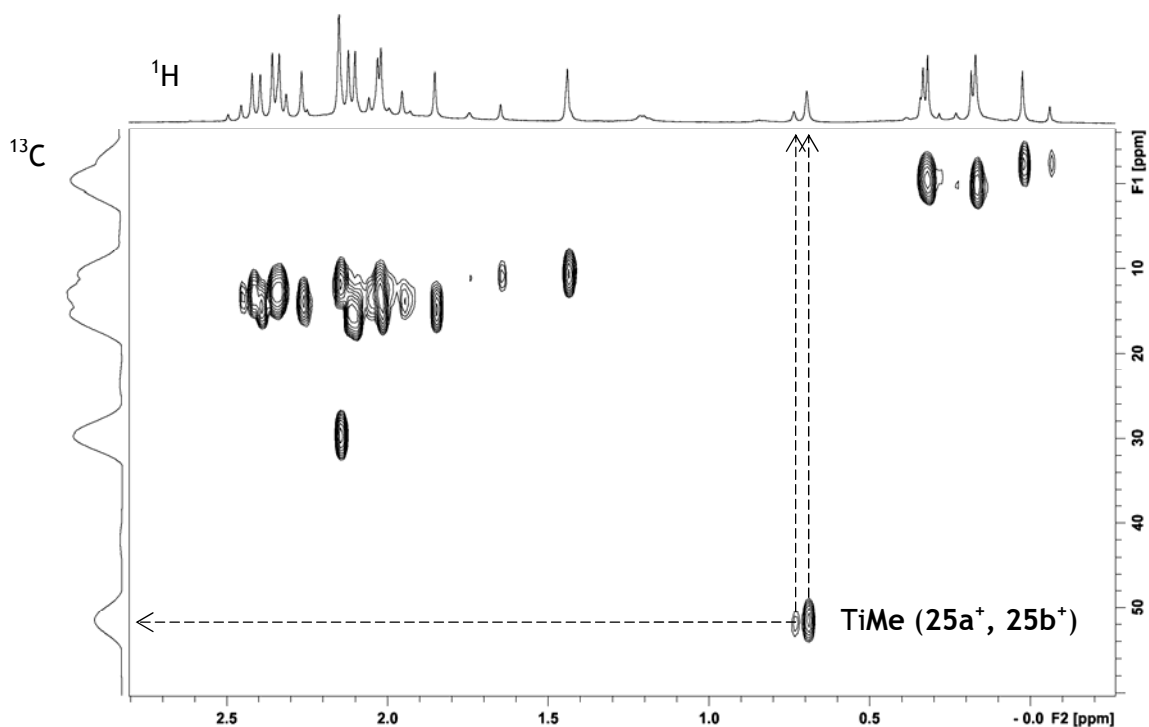
En otras pruebas se ha comprobado que conforme aumentamos la proporción de **6a** y **6c** (al emplear la mezcla de isómeros preparada a 0, 10 ó  $25^{\circ}\text{C}$ , **Tabla 2.6**, **pág. 51**) aumenta la proporción de la especie con halógeno puente **24<sup>+</sup>** en la mezcla final, hasta ser un producto único cuando empleamos la mezcla de los complejos dimetilo **6a** y **6c** preparada a  $50^{\circ}\text{C}$ . El uso de una referencia interna (grasa) en todos estos experimentos, indica que la proporción de los productos finales **25b<sup>+</sup>** y **24<sup>+</sup>** corresponde a una transformación completa de los isómeros **6a**, **6b** y **6c** en presencia de un equivalente de la sal de tritilo  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ , sin que existan procesos de descomposición.

Estos mismos resultados se observan si se emplea  $\text{C}_6\text{D}_6$  como disolvente y el aceite formado se disuelve en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  o si se emplea como disolvente de reacción  $\text{XC}_6\text{D}_5$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{F}$ ), identificándose en este caso los correspondientes complejos con puente de halógeno  $[(\text{TiCp})_2(\mu\text{-X})(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O})\})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  ( $\text{X} = \text{Br}$  **26-C**,  $\text{F}$  **27-C**)

La formación de las especies iónicas **25a-C**, **25b-C**, **26-C** y **27-C** se confirma por los estudios de caracterización estructural realizados, empleando las técnicas de análisis elemental y espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{19}\text{F}$  que se describen a continuación. La asignación de los desplazamientos químicos de  $^1\text{H}$  y  $^{19}\text{F}$  para las especies **25a-C** y **25b-C** se

resume en la **Tabla 3.15**. En la **Tabla 3.16** se recogen los desplazamientos químicos de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{19}\text{F}$  de los complejos **26-C** y **27-C**.

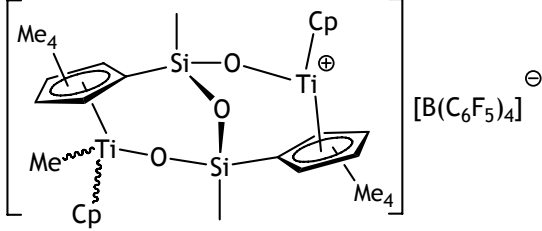
Los complejos catiónicos monometilo **25a<sup>+</sup>** y **25b<sup>+</sup>** son moléculas asimétricas cuyos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  presentan, para cada uno de ellos, ocho señales para los grupos metilo de los dos anillos  $\text{C}_5\text{Me}_4$  no equivalentes, dos señales para los grupos metilo unidos a los átomos de silicio (**SiMe**), dos resonancias para los ligandos ciclopentadienilo (**Cp**) y una señal para el único grupo metilo unido a titanio (**TiMe**). La **Figura 3.5** representa una parte del espectro bidimensional HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  en el que se observa claramente la señal de los sustituyentes **TiMe** para las especies **25a<sup>+</sup>** y **25b<sup>+</sup>** ( $\delta(\text{CH}_3) = 55$ ). Las señales que se observan en el espectro de RMN- $^{19}\text{F}$  son las que corresponden al anión  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ .



**Figura 3.5.** Extracto del espectro HSQC de la mezcla **24-C**, **25a-C** y **25b-C** a  $-50^\circ\text{C}$ .



Tabla 3.15. Datos de RMN ( $\delta$ ) de  $^1\text{H}$  y  $^{19}\text{F}$  los complejos 25a-C y 25b-C a  $-50^\circ\text{C}$ .

 25a-C, 25b-C		
Asignación	$^1\text{H}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (25a-C)	$^1\text{H}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (25b-C)
SiMe	0.14, 0.33 (s, 2 x 3 H)	0.16, 0.31 (s, 2 x 3 H)
TiMe	0.69 (s, 3 H)	0.66 (s, 3 H)
$\text{C}_5\text{Me}_4$	1.40-2.50 (s, 8 x 3 H)	1.42, 1.83, 2.00, 2.12, 2.13, 2.25, 2.37, 2.40 (s, 8 x 3 H)
$\text{C}_5\text{H}_5$	5.98, 6.15 (s, 2 x 5 H)	5.94, 6.19 (s, 2 x 5 H)
RMN- $^{19}\text{F}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): -133.5 (m, o- $\text{C}_6\text{F}_5$ ), -162.5 (m, p- $\text{C}_6\text{F}_5$ ), -166.4 (m, m- $\text{C}_6\text{F}_5$ )		

Los cationes de los compuestos con puente de halógeno  $26^+$  y  $27^+$  presentan las mismas características estructurales que el complejo  $24^+$ , es decir, poseen simetría  $\text{C}_2$ . Por ello, se observan únicamente cuatro resonancias para los grupos metilo de los dos anillos  $\text{C}_5\text{Me}_4$  equivalentes que corresponden a un sistema de espín ABCD, una resonancia para los dos grupos metilo unidos a los dos átomos de silicio (SiMe) y otra resonancia para los dos anillos  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ . Las señales que se observan en el espectro de RMN- $^{19}\text{F}$  de los compuestos  $26\text{-C}$  y  $27\text{-C}$  son los correspondientes para el anión  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ . Además, al igual que sucede con el complejo catiónico con puente de flúor Ti-F-Ti ( $19^+$ ), la señal observada a  $-53$  ppm en la especie  $27^+$  confirma la formación del puente de halógeno Ti-F-Ti.<sup>[18]</sup>

Tabla 3.16. Datos de RMN ( $\delta$ ) de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{19}\text{F}$  de los complejos 26-C y 27-C a  $-70^\circ\text{C}$ .

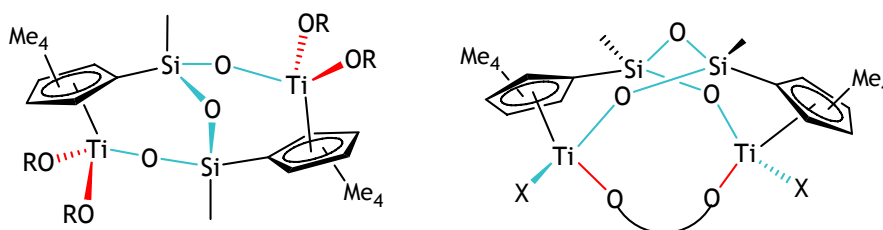
Asignación	$^1\text{H}$ ( $\text{BrC}_6\text{D}_5$ ) (26-C)	$^{13}\text{C}$ ( $\text{BrC}_6\text{D}_5$ ) (26-C)	$^1\text{H}$ ( $\text{FC}_6\text{D}_5$ ) (27-C)	$^{13}\text{C}$ ( $\text{FC}_6\text{D}_5$ ) (27-C)
SiMe	0.21 (s, 6 H)	-1.0	0.21 (s, 6 H)	-0.1
$\text{C}_5\text{Me}_4$	1.75, 1.79, 1.80, 1.83 (s, 4 x 6 H)	10.8, 11.3, 13.7, 14.6	1.78, 1.80, 1.84, 1.86 (s, 4 x 6 H)	11.8, 12.1, 15.1, 15.6
$\text{C}_5\text{H}_5$	5.98 (s, 10 H)	120.2	5.73 (s, 10 H)	119.8
$\text{C}_6\text{F}_5$	-	135.4 (m), 138.7 (m), 149.4 (m)	-	135.4 (m), 138.7 (m), 149.4 (m)
RMN- $^{19}\text{F}$ (26-C, 27-C): -133.5 (m, o- $\text{C}_6\text{F}_5$ ), -162.5 (m, p- $\text{C}_6\text{F}_5$ ), -166.4 (m, m- $\text{C}_6\text{F}_5$ )				

Las especies con puente de halógeno **24-C**, **26-C** y **27-C** son estables a temperatura ambiente en un tubo de RMN valvulado en los disolventes halogenados en los que se preparan, a diferencia del compuesto **25b-C** cuyas señales van desapareciendo lentamente en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  como consecuencia de su descomposición.

Teniendo en cuenta nuestro objetivo de preparar especies dicatiónicas, se han realizado pruebas empleando  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  en exceso, obteniéndose los mismos resultados que con un equivalente  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ .

### 3.4. Reactividad de los complejos dinucleares de titanio con grupos alcoxo terminales $[\{\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_2\}_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$ (7) y dialcoxo puente $[(\text{TiX})_2(\mu\text{-O}_2\text{L})(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$ (X = Cl, Me, Bz) frente a ácidos de Lewis.

En este apartado se presentan los resultados obtenidos en las reacciones de los complejos dinucleares de titanio con ligandos alcoxo frente a los ácidos de Lewis  $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (E = B, Al) y  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ . Además del compuesto tetraalcoxo  $[\{\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_2\}_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  (7), se han estudiado los compuestos que presentan un grupo puente etilendialcoxo  $[(\text{TiX})_2(\mu\text{-O}_2\text{C}_2\text{H}_4)(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  (X = Cl **9**, Bz **13**)<sup>7</sup> y fenilendialcoxo  $[(\text{TiX})_2\{\mu\text{-}1,2\text{-}(\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4\}\{\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O})\}]$  (X = Cl **10**, Me **14**, Bz **15**) entre los átomos de titanio. En este caso, nos planteamos estudiar la influencia que tiene la presencia de dichos grupos alcoxo en la reactividad de  $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  frente a los enlaces Ti-OSi, Si-O y Ti-X presentes en el esqueleto inicial de estas moléculas (Esquema 3.31).



Esquema 3.31. Centros reactivos de los complejos alcoxo (7, 9, 10, 13-15)

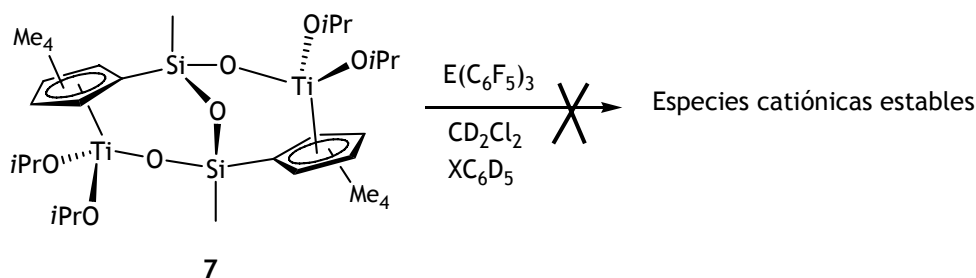
La discusión de resultados se ha organizado en función del grupo alcoxo y de los sustituyentes X unidos a los átomos de titanio. En primer lugar, se presentan los resultados obtenidos en las reacciones con el complejo tetraalcoxo **7** y en los apartados siguientes, las reacciones de los complejos cloruro **9** ( $\text{O}_2\text{L} = \text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4$ ) y **10** ( $\text{O}_2\text{L} = 1,2\text{-}(\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4$ ), seguido

<sup>2</sup>No se ha realizado el estudio de reactividad del complejo metilo **12** ( $\text{O}_2\text{L} = \text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4$ ) debido a que no se consiguió preparar totalmente puro, ya que se obtiene como una mezcla con el complejo tetrametilo **2**.

de las reacciones del complejo metilo **14** ( $O_2L = 1,2-(O)_2C_6H_4$ ) y por último de los complejos bencilo **13** ( $O_2L = O_2C_2H_4$ ) y **15** ( $O_2L = 1,2-(O)_2C_6H_4$ ).

### 3.4.1. Reacciones con $[\{Ti(OiPr)_2\}_2(\mu-\{\eta^5-C_5Me_4SiMeO\}_2(\mu-O))\}]$ (**7**).

Con el objetivo de identificar especies catiónicas con puente alcoxo entre los átomos de titanio, realizamos una serie de experimentos empleando como producto de partida el compuesto **7** en presencia de un equivalente de  $E(C_6F_5)_3$  ( $E = B, Al$ ). En ninguno de los casos se obtuvieron resultados positivos, ni siquiera realizando la reacción a baja temperatura y siguiéndola por espectroscopia de RMN (**Esquema 3.32**).



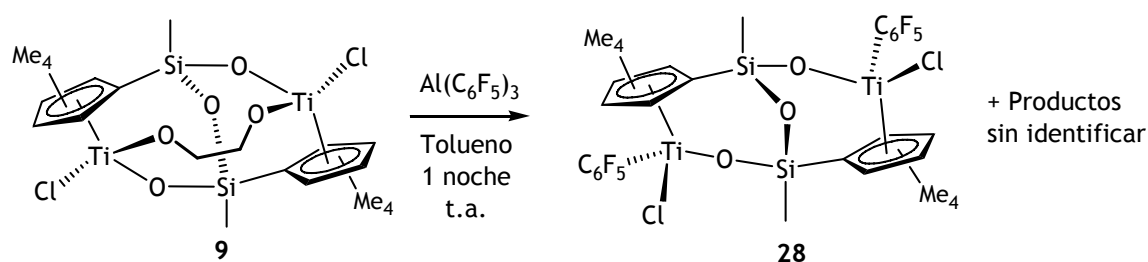
**Esquema 3.32.** Reactividad del compuesto **7** frente a ácidos de Lewis.

También se buscaron otros caminos para formar complejos con puente alcoxo, como fueron las reacciones del compuesto catiónico con puente de bencilo **21-C** con alcoholes, con el fin de sustituir dicho puente por un grupo alcoxo, sin obtener resultados positivos.

### 3.4.2. Reacciones con $[(TiCl)_2(\mu-O_2C_2H_4)(\mu-\{\eta^5-C_5Me_4SiMeO\}_2(\mu-O))\}]$ (**9**). Formación y caracterización estructural de $[\{TiCl(C_6F_5)\}_2(\mu-\{\eta^5-C_5Me_4SiMeO\}_2(\mu-O))\}]$ (**28**).

El compuesto cloruro **9** no reacciona con  $B(C_6F_5)_3$  aunque sí con un derivado más oxofílico como  $Al(C_6F_5)_3$ . Así, cuando se añade un equivalente de  $Al(C_6F_5)_3$  a una disolución en tolueno del compuesto **9** se forma el derivado  $[\{TiCl(C_6F_5)\}_2(\mu-\{\eta^5-C_5Me_4SiMeO\}_2(\mu-O))\}]$  (**28**) (**Esquema 3.33**) después de una noche de reacción con un rendimiento

moderado. Este compuesto se forma por intercambio del puente dialcoxo del complejo de titanio con grupos  $C_6F_5$  del compuesto de aluminio, aunque no ha sido posible identificar el correspondiente derivado alcoxo de aluminio. El intercambio de grupos alcoxo y  $C_6F_5$  entre titanio y aluminio demuestra la mayor oxofilia del átomo de aluminio en estos compuestos. La transferencia de grupos  $C_6F_5$  por parte de compuestos  $E(C_6F_5)_3$  ( $E = B, Al$ ) es uno de los procesos más comunes de desactivación de especies catiónicas, que evolucionan a especies neutras  $M-C_6F_5$  durante procesos de polimerización.<sup>[17,66,71,72]</sup>



Esquema 3.33. Reactividad del complejo 9 frente a  $Al(C_6F_5)_3$ .

El compuesto **28** ha sido caracterizado por análisis elemental y mediante espectroscopia de RMN de  $^1H$ ,  $^{13}C$  y  $^{19}F$  (Tabla 3.17). Los datos de espectroscopia de RMN indican que este complejo posee simetría  $C_2$ , puesto que presenta únicamente cuatro resonancias para los grupos metilo de los dos anillos  $C_5Me_4$  equivalentes, como corresponde a un sistema de espín ABCD, y una resonancia para los dos grupos metilo unidos a ambos átomos de silicio ( $SiMe$ ). La presencia de grupos  $C_6F_5$  unidos a los átomos de titanio se detecta fundamentalmente en el espectro de RMN- $^{19}F$  por el desplazamiento a campo bajo de la señal de los átomos de flúor en posición orto.<sup>[71]</sup> Además, en el espectro de RMN- $^{13}C$  también se observan las resonancias correspondientes a los átomos de carbono unidos a los átomos de flúor.

La simetría  $C_2$  de esta molécula implica necesariamente que los grupos pentafluorofenilo tienen que ocupar posiciones equivalentes en la molécula (posición A o B). Aunque la disposición de los sustituyentes

no ha podido ser asignada por espectroscopia de RMN ni tampoco se ha resuelto la estructura del complejo **28** por difracción de rayos X, es razonable proponer que ambos grupos están orientados en dirección opuesta al átomo de oxígeno del puente Si-O-Si, es decir, ocupando las mismas posiciones que tenía el ligando dialcoxo en el complejo **9** de partida (posición A). Esto está en concordancia con que este tipo de reacciones de sustitución siguen preferentemente un mecanismo concertado, ya que si se produjeran rupturas de enlace en mecanismos no concertados, probablemente se obtendrían mezclas de isómeros.

Tabla 3.17. Datos de RMN ( $\delta$ ) de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{19}\text{F}$  del compuesto **28** a 25°C.

Asignación	$^1\text{H}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$^{13}\text{C}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )
SiMe	0.33 (s, 6 H)	-2.0
$\text{C}_5\text{Me}_4$	1.98, 2.04, 2.15, 2.39 (s, 4 x 6 H)	12.8, 13.3, 15.1, 15.9
$\text{C}_5\text{Me}_4$	-	119.3, 138.7, 139.1, 141.3, 144.7
$\text{C}_6\text{F}_5$	-	139.3 (m), 145.2 (m), 150.1 (m)
RMN- $^{19}\text{F}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): -120.1 (m, o- $\text{C}_6\text{F}_5$ ), -153.4 (m, p- $\text{C}_6\text{F}_5$ ), -162.3 (m, m- $\text{C}_6\text{F}_5$ )		

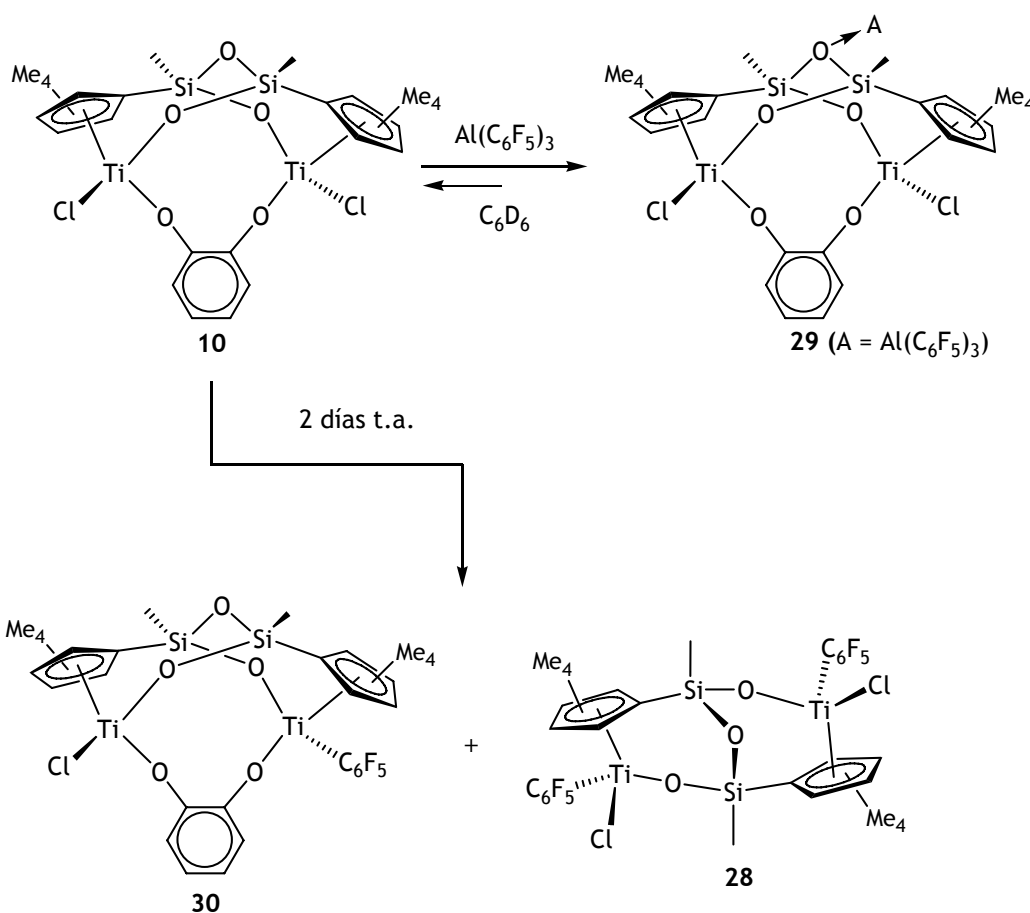
Por otra parte, si se adicionan dos equivalentes de  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  al compuesto cloruro **9** se origina una mezcla de productos en la que sólo se pudo identificar el compuesto **28**.

**3.4.3. Reacciones con  $[(\text{TiCl})_2\{\mu\text{-}1,2\text{-}(\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4\}\{\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O})\}]$  (10).** Formación y caracterización estructural de  $[(\text{TiCl})_2\{\mu\text{-}1,2\text{-}(\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4\}\{\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2\{\mu\text{-O}\cdot\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}\}]$  (29) y  $[(\text{TiCl})\{\text{Ti}(\text{C}_6\text{F}_5)\}\{\mu\text{-}1,2\text{-}(\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4\}\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O})\}]$  (30).

Lo mismo que sucedía con los derivados **1** y **9**, el compuesto cloruro **10** con puente fenilendialcoxo no reacciona con  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  pero sí con  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ . La adición de un equivalente de  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  a una disolución de **10** en  $\text{C}_6\text{D}_6$  conduce a la formación inmediata del aducto oxoalano de color rojo  $[(\text{TiCl})_2\{\mu\text{-}1,2\text{-}(\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4\}\{\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2\{\mu\text{-O}\cdot\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}\}]$  (**29**) formado por coordinación del átomo de oxígeno del puente Si-O-Si al átomo de aluminio (**Esquema 3.34**).

El compuesto **29** es estable a temperatura ambiente durante aproximadamente 24 horas, pudiendo por tanto ser caracterizado. Como se ha observado para los aductos oxoalano **16** y oxoborano **20**, en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  del aducto **29** se produce un ligero desplazamiento a campo alto de todas las señales observadas respecto de las que presenta el complejo cloruro de partida **10**, y también en el espectro de RMN- $^{19}\text{F}$  respecto a las resonancias del compuesto  $(0.5 \text{ tolueno})\cdot\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (**Tabla 3.18**).

El compuesto **29** evoluciona lentamente en disolución transformándose totalmente en una mezcla de los compuestos  $[(\text{TiCl})\{\text{Ti}(\text{C}_6\text{F}_5)\}\{\mu\text{-}1,2\text{-}(\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4\}\{\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O})\}]$  (**30**) (60%) y  $[\{\text{TiCl}(\text{C}_6\text{F}_5)\}_2\{\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O})\}]$  (**28**) (40%) tras dos días a temperatura ambiente (**Esquema 3.34**). La formación de los complejos **28** y **30** requiere la descoordinación de  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  del átomo de oxígeno del puente Si-O-Si, para así poder interaccionar con los sustituyentes de los átomos de titanio.



Esquema 3.34. Reactividad del complejo **10** frente a  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ .

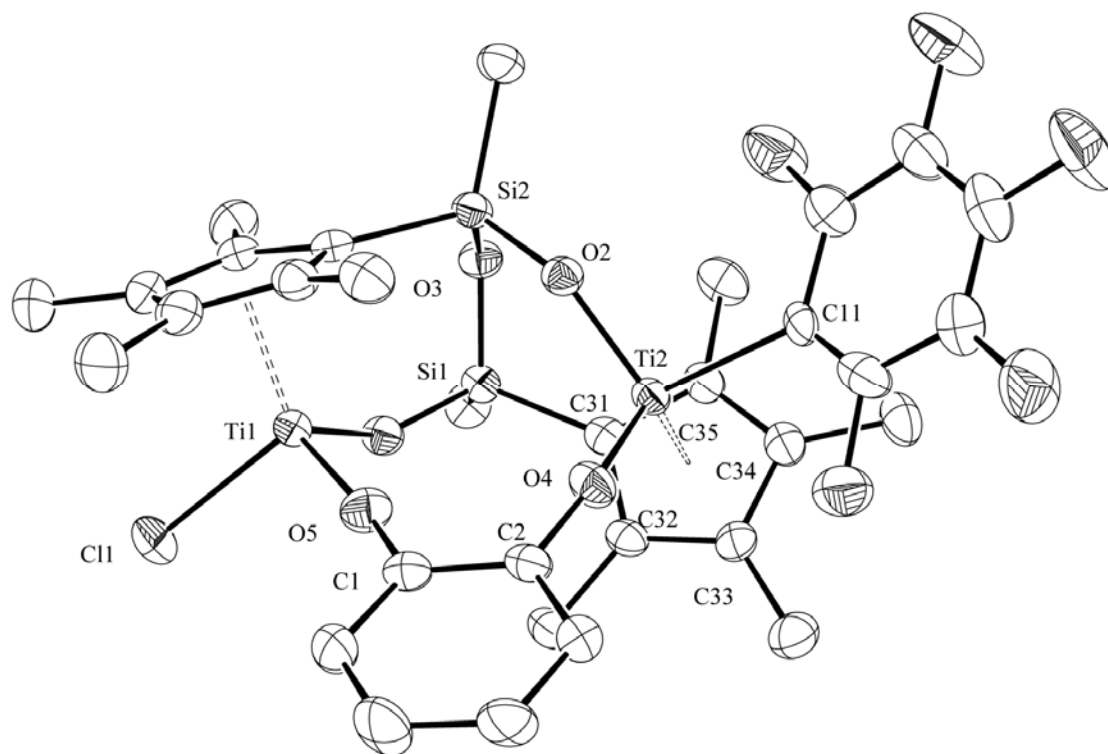
El complejo **30** ha sido caracterizado por espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{19}\text{F}$  (Tabla 3.18) y difracción de rayos X (Figura 3.6, Tabla 3.19). El complejo **30** carece de elementos de simetría y por tanto, en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  se observan ocho señales para los grupos metilo  $\text{C}_5\text{Me}_4$ , dos señales para los grupos metilo unidos a los átomos de silicio  $\text{SiMe}$  y cuatros señales para los protones del anillo fenilo  $\text{OC}_6\text{H}_4$ . Como se ha observado para el complejo **28**, hay que destacar el desplazamiento de las resonancias de los átomos de flúor en posición orto del grupo  $\text{C}_6\text{F}_5$  a campo más bajo, que indica que dicho grupo se encuentra unido al metal.<sup>[71]</sup>



Tabla 3.18. Datos de RMN ( $\delta$ ) de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{19}\text{F}$  del compuesto **29** y de  $^1\text{H}$  y  $^{19}\text{F}$  del compuesto **30** a 25°C.

Asignación	$^1\text{H}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) ( <b>29</b> )	$^{13}\text{C}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) ( <b>29</b> )	$^1\text{H}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) ( <b>30</b> )
SiMe	0.31 (s, 6 H)	-1.7	0.40, 0.48 (s, 2 x 6 H)
$\text{C}_5\text{Me}_4$	1.64, 1.84, 2.03, 2.19 (s, 4 x 6 H)	10.9, 12.6, 13.1, 14.1	1.40, 1.69, 1.71, 1.93, 2.03, 2.19, 2.25, 2.26 (s, 6 x 3 H)
1,2-(O) $_2\text{C}_6\text{H}_4$	6.65, 6.78 (m, 2 x 2 H)	119.9, 123.9, 154.9 ( $\text{C}_i$ )	6.95-7.23 (m, 4 H)
$\text{C}_5\text{Me}_4$	-	122.3, 132.4, 135.2, 137.8, 141.1	-
$\text{C}_6\text{F}_5$	-	137.2 (m), 141.3 (m), 150.9 (m)	-
RMN- $^{19}\text{F}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) ( <b>29</b> ): -121.1 (m, o- $\text{C}_6\text{F}_5$ ), -151.2 (m, p- $\text{C}_6\text{F}_5$ ), -160.7 (m, m- $\text{C}_6\text{F}_5$ )			
RMN- $^{19}\text{F}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) ( <b>30</b> ): -114.7 (m, o- $\text{C}_6\text{F}_5$ ), -154.3 (m, p- $\text{C}_6\text{F}_5$ ), -162.1 (m, m- $\text{C}_6\text{F}_5$ )			

La estructura molecular del complejo **30** presenta rasgos estructurales muy similares a las de los complejos con puente dialcoxo **9** y **10**, para los valores de distancias y ángulos del esqueleto principal Ti-Ti, Ti-OSi, Si-Si, etc. que se han discutido en el Capítulo 2 (apartado 2.4). Respecto a la distancia Ti-C( $\text{C}_6\text{F}_5$ ), ésta se encuentra dentro del rango observado para este tipo de complejos ( $\approx 2.15\text{-}2.23$  Å).<sup>[98-101]</sup>



---

Figura 3.6. Representación ORTEP para la estructura molecular del complejo 30.

---

Tabla 3.19. Selección de distancias y ángulos de enlace del complejo 30.

Distancias de enlace (Å)			
C(31)-C(35)	1.442(6)	Ti(1)-O(1)	1.843(3)
C(31)-C(32)	1.460(6)	Ti(2)-O(2)	1.826(3)
C(32)-C(33)	1.415(6)	O(5)-C(1)	1.347(5)
C(33)-C(34)	1.445(6)	O(4)-C(2)	1.357(5)
C(34)-C(35)	1.428(6)	C(1)-C(2)	1.430(6)
Ti(2)-C(11)	2.210(4)	Ti(1)-Cl(1)	2.2846(14)
Ti(2)-C(31)	2.329(4)	Ti(2)-C(11)	2.210(4)
Ti(2)-C(32)	2.378(4)	Si(2)-O(3)	1.664(3)
Ti(2)-C(33)	2.406(4)	Si(2)-O(2)	1.647(3)
Ti(2)-C(34)	2.435(4)	Si(1)-O(1)	1.645(3)
Ti(2)-C(35)	2.381(4)	Ti(1)···Ti(2)	4.434
Ti(1)-Cg(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> )	2.040	Si(1)···Si(2)	2.889
Ti(2)-Cg(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> )	2.046	O(1)-P(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> )	0.882
Ti(1)-O(5)	1.815(3)	O(2)-P(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> )	0.981
Ti(2)-O(4)	1.813(3)		
Ángulos de enlace (°)			
Ti(2)-O(2)-Si(2)	147.56(16)	C(1)-O(5)-Ti(1)	169.6(3)
Ti(1)-O(1)-Si(1)	145.47(17)	C(2)-O(4)-Ti(2)	165.8(3)
O(5)-Ti(1)-O(1)	102.25(13)	O(5)-C(1)-C(2)	119.7(3)
O(4)-Ti(2)-O(2)	105.04(12)	O(4)-C(2)-C(1)	119.4(3)
O(5)-Ti(1)-Cl(1)	102.57(11)	O(2)-Ti(2)-C(11)	99.77(13)
Si(1)-O(3)-Si(2)	120.83(16)	P(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> )-P(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> )	44.70

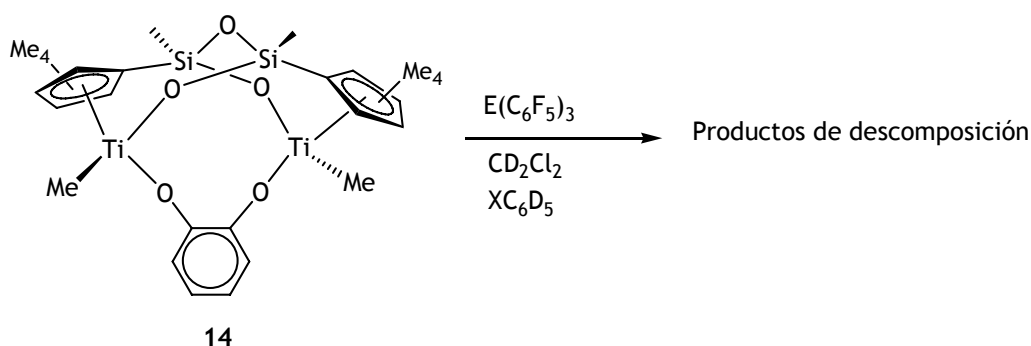
Cg(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>): centroide del anillo η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>. P(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>): plano definido por los átomos de carbono cuaternarios del anillo η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>. O-P(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>): distancia del átomo de oxígeno al plano definido por el anillo η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>. P(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>)-P(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>): ángulo diedro entre los planos definidos por los anillos η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>.

La formación de los complejos **29** y **30**, que retienen el puente fenilendialcoxo entre ambos átomos de titanio, parece indicar una mayor dificultad del compuesto  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  para interaccionar con los átomos de oxígeno de este sistema dialcoxo. Esta diferencia de comportamiento respecto a lo observado para el complejo **9** se debe posiblemente a que dichos átomos de oxígeno están unidos a un sistema aceptor  $\pi$  como es el anillo aromático  $\text{C}_6\text{H}_4$ .

El uso de un exceso de  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  no produce la sustitución de ambos ligandos cloro por grupos  $\text{C}_6\text{F}_5$  de modo que, en la reacción con dos equivalentes de  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  se forma de nuevo el aducto **29**. Sin embargo, la evolución de este aducto da lugar a una mezcla de productos en la que sólo pudo ser identificado el complejo sin puente dialcoxo **28**.

#### 3.4.4. Reacciones con $[(\text{TiMe})_2\{\mu\text{-}1,2\text{-(O)}_2\text{C}_6\text{H}_4\}\{\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O})\}]]$ (**14**).

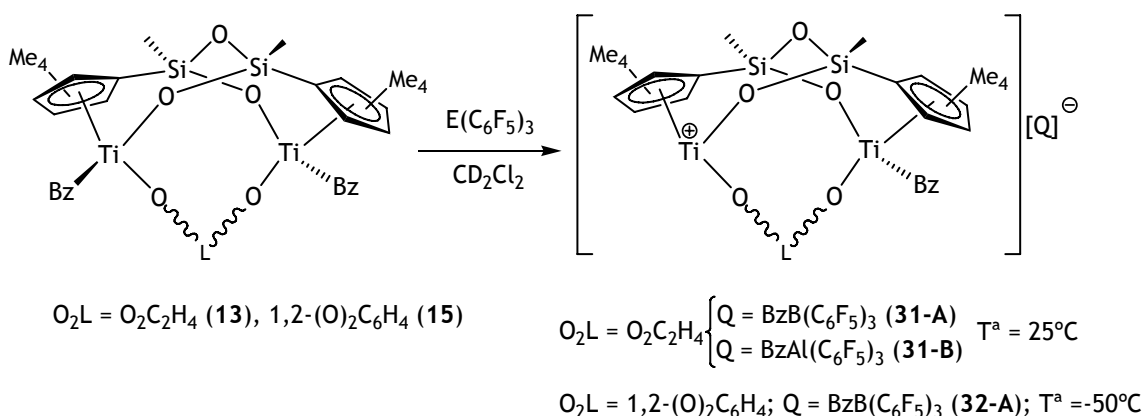
La adición de  $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  ( $\text{E} = \text{B}, \text{Al}$ ) a disoluciones del derivado metilo **14**, tanto a temperatura ambiente como a  $-70^\circ\text{C}$ , utilizando como disolventes  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  o  $\text{XC}_6\text{F}_5$ , y su posterior análisis por espectroscopia de RMN, no permitió la identificación de ningún compuesto iónico formado por eliminación de un grupo metilo, observándose la descomposición del producto de partida (**Esquema 3.35**).



Esquema 3.35. Reacción de complejo **14** con ácidos de Lewis.

**3.4.5. Reacciones con  $[(\text{TiBz})_2(\mu\text{-O}_2\text{L})(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  ( $\text{O}_2\text{L} = \text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4$  **13**,  $1,2\text{-(O)}_2\text{C}_6\text{H}_4$  **15**). Formación y caracterización estructural de las especies  $[\text{Ti}(\text{TiBz})(\mu\text{-O}_2\text{L})(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))][\text{BzE}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  ( $\text{O}_2\text{L} = \text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4$ ;  $\text{E} = \text{B}$  **31-A**,  $\text{Al}$  **31-B**.  $\text{O}_2\text{L} = 1,2\text{-(O)}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ;  $\text{E} = \text{B}$  **32-A**).**

La reacción de los compuestos bencilo **13** y **15** con un equivalente de  $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  ( $\text{E} = \text{B}, \text{Al}$ ) en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  conduce a la formación de los compuestos iónicos  $[\text{Ti}(\text{TiBz})(\mu\text{-O}_2\text{L})(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))][\text{BzE}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  ( $\text{O}_2\text{L} = \text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4$ ;  $\text{E} = \text{B}$  **31-A**,  $\text{Al}$  **31-B**.  $\text{O}_2\text{L} = 1,2\text{-(O)}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ;  $\text{E} = \text{B}$  **32-A**) (Esquema **3.36**). Sin embargo, no fue posible la identificación de complejos iónicos en la reacción del compuesto con puente fenilendialcoxo **15** con un equivalente de  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , ni tampoco mediante la adición de un equivalente de  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  a sendas disoluciones de los complejos bencilo **13** y **15**.



Esquema **3.36**. Síntesis del derivado catiónico **31-A**.

En estas reacciones se observa que el tipo de puente dialcoxo afecta a la estabilidad de los productos finales y al tipo de interacción anión-catión. El puente etilendialcoxo es un ligando más dador que el ligando fenilendialcoxo, y por tanto estabiliza mejor la deficiencia electrónica generada en el sistema. Por este motivo, las especies **31-A** y **31-B** ( $\text{O}_2\text{L} = \text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4$ ) se forman como un par iónico separado a temperatura ambiente mientras que el compuesto **32-A** presenta interacción anión-

catión y es estable únicamente a temperaturas bajas. Esto concuerda con la reactividad observada en los complejos cloruro **9** ( $O_2L = O_2C_2H_4$ ) y **10** ( $O_2L = 1,2-(O)_2C_6H_4$ ) frente a  $Al(C_6F_5)_3$ .

Estas reacciones se producen únicamente sobre uno de los enlaces Ti-Bz, sin alterar los puentes dialcoxo presentes en los derivados **13** y **15**. Este mismo comportamiento se ha observado en las reacciones de ácidos de Lewis  $E(C_6F_5)_3$  con complejos alcoxo de metales del grupo 4<sup>[73,102]</sup> y 5,<sup>[103]</sup> en las que también se produce la ruptura del enlace M-C y no del enlace M-O.

Los compuestos **31-A**, **31-B** y **32-A** han sido caracterizados mediante espectroscopia de RMN de  $^1H$ ,  $^{13}C$  y  $^{19}F$  (Tabla 3.20, Tabla 3.21, Tabla 3.22 respectivamente). Se trata de moléculas asimétricas cuyos espectros de RMN de  $^1H$  presentan ocho señales para los grupos metilos de los anillos  $C_5Me_4$ , dos señales de los grupos metilo unidos a los átomo de silicio (SiMe) y dos dobletes para los protones diastereotópicos del único grupo bencilo  $TiCH_2Ph$ . Las señales anchas en torno a 2 ppm que corresponden con los protones metilénicos del anión  $[PhCH_2E(C_6F_5)_3]^-$ , ponen de manifiesto la formación de estas especies iónicas.

Las resonancias pertenecientes a los puentes dialcoxo también confirman la falta de simetría de estos compuestos, ya que en los espectro de RMN de  $^1H$  se observan cuatro multipletes para los protones del grupo etilendialcoxo en las especies **31-A** (Tabla 3.20) y **31-B** (Tabla 3.21), y otros cuatro multipletes que corresponden a los protones aromáticos del grupo fenilendialcoxo de la especie **32-A** (Tabla 3.22).

Las señales observadas en el espectro de RMN- $^{19}F$  para el compuesto **31-A** (Tabla 3.20) permiten descartar la existencia de interacción anión-catión, según el criterio establecido por Horton, ya que  $\Delta\delta(p-m, F) = 2.88$ , a diferencia del complejo **32-A** (Tabla 3.22) en el que sí

existe dicha interacción ( $\Delta\delta(p-m, F) = 5.4$ ).<sup>[51-53]</sup> A pesar de que el catión es el mismo para los compuestos iónicos **31-A** y **31-B**, hay una diferencia notable en las señales observadas en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  del derivado **31-B** con el anión  $[\text{BzAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ , quizás debido a una pequeña interacción con el catión **31**<sup>+</sup> (Tabla 3.21).

Tabla 3.20. Datos de RMN ( $\delta$ ) de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{19}\text{F}$  del compuesto **31-A** a 25°C.

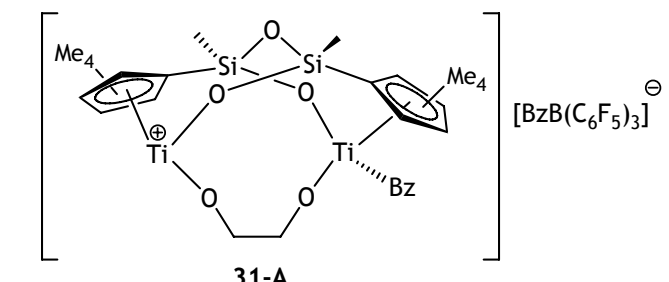
		
Asignación	$^1\text{H}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$^{13}\text{C}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )
SiMe	0.47, 0.54 (s, 2 x 3 H)	-1.5, -0.8
$\text{C}_5\text{Me}_4$	1.77, 1.84, 2.05, 2.09, 2.26, 2.27 (s, 6 x 3 H), 2.34 (s, 6 H)	12.1, 12.4, 13.2, 13.5, 15.1, 15.9 16.36, 17.0
TiCH <sub>2</sub> Ph	2.71, 3.15 (d, 2 x 1 H, $^2J = 12$ Hz)	95.0
BCH <sub>2</sub> Ph	2.77 (sa, 2 H)	31.9
O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	3.40, 4.25 (m, 2 x 1 H), 3.70 (m, 1 x 2 H)	68.8, 77.4
TiCH <sub>2</sub> Ph, BCH <sub>2</sub> Ph, $\text{C}_5\text{Me}_4$	6.70, 7.26 (m, 10 H)	122.7, 126.8, 126.5, 127.0, 128.9, 129.3, 129.9, 121.9 (C <sub>i</sub> ), 126.2 (C <sub>i</sub> ), 126.4 (C <sub>i</sub> ), 128.7 (C <sub>i</sub> ), 131.7 (C <sub>i</sub> ), 135.8 (C <sub>i</sub> ), 137.4 (C <sub>i</sub> ), 138.3 (C <sub>i</sub> ), 141.3 (C <sub>i</sub> ), 141.40 (C <sub>i</sub> ), 149.24 (C <sub>i</sub> ), 151.03 (C <sub>i</sub> )
$\text{C}_6\text{F}_5$	-	135.7 (m), 137.8 (m), 149.5 (m)
RMN- $^{19}\text{F}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): -127.9 (m, o- $\text{C}_6\text{F}_5$ ), -161.5 (m, p- $\text{C}_6\text{F}_5$ ), -164.4 (m, m- $\text{C}_6\text{F}_5$ )		

Tabla 3.21. Datos de RMN ( $\delta$ ) de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{19}\text{F}$  del compuesto 31-B a 25°C.

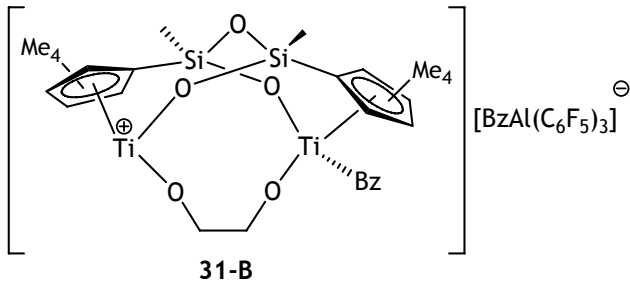
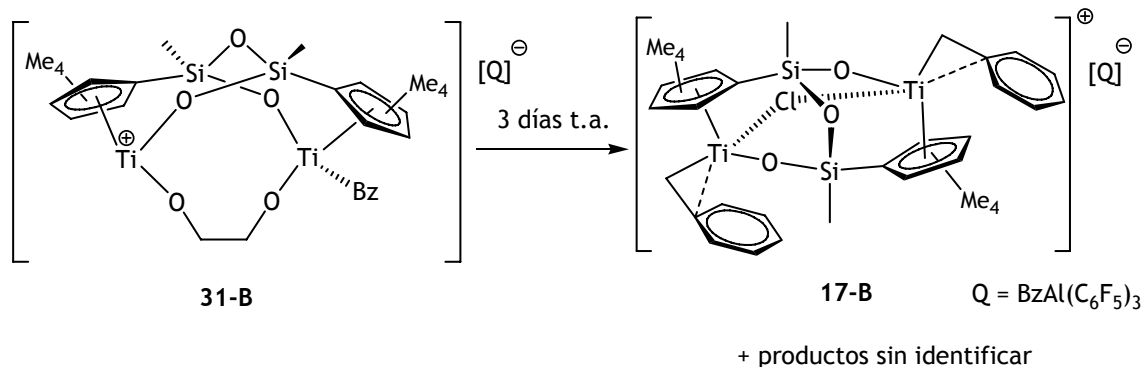
		
Asignación	$^1\text{H}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$^{13}\text{C}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )
SiMe	0.62, 0.69 (s, 2 x 3 H)	-2.0, -1.9
$\text{C}_5\text{Me}_4$	1.36, 1.71, 2.00, 2.06, 2.24, 2.30, 2.36, 2.89 (s, 8 x 3 H)	11.5, 12.3, 12.6, 12.9, 13.8, 15.9, 16.4, 16.6
TiCH <sub>2</sub> Ph	2.47, 3.36 (d, 2 x 1 H, $^2J = 12$ Hz)	99.4
AlCH <sub>2</sub> Ph	-	-
$\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4$	3.79, 3.91 (m, 2 x 1 H), 4.62 (m, 1 x 2 H)	67.2, 75.2
TiCH <sub>2</sub> Ph, BCH <sub>2</sub> Ph, $\text{C}_5\text{Me}_4$	6.81, 7.42 (m, 10 H)	126.8, 127.4, 129.8, 130.2, 120.6 (C <sub>i</sub> ), 121.7 (C <sub>i</sub> ), 126.8 (C <sub>i</sub> ), 127.4 (C <sub>i</sub> ), 127.8 (C <sub>i</sub> ), 129.8 (C <sub>i</sub> ), 130.2 (C <sub>i</sub> ), 133.3 (C <sub>i</sub> ), 135.0, 142.5 (C <sub>i</sub> ), 151.8 (C <sub>i</sub> )
$\text{C}_6\text{F}_5$	-	135.7 (m), 137.8 (m), 149.5 (m)
RMN- $^{19}\text{F}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): -120.1 (m, o- $\text{C}_6\text{F}_5$ ), -155.8 (m, p- $\text{C}_6\text{F}_5$ ), -161.7 (m, m- $\text{C}_6\text{F}_5$ )		



Tabla 3.22. Datos de RMN ( $\delta$ ) de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{19}\text{F}$  del compuesto 32-A a  $-50^\circ\text{C}$ .

Asignación	$^1\text{H}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$^{13}\text{C}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )
SiMe	0.26, 0.37 (s, 2 x 3H)	-2.0, -2.1
$\text{C}_5\text{Me}_4$	1.42, 1.47, 1.91, 1.93, 2.12, 2.24, 2.29, 2.30, 2.46 (s, 8 x 3H)	11.2, 12.4, 13.1, 13.8, 15.2, 15.8, 16.6, 14.7
TiCH <sub>2</sub> Ph	2.10, 2.41 (d, 2 x 1 H, )	80.2
BCH <sub>2</sub> Ph	2.71 (sa, 2 H)	38.4
1,2-(O) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , TiCH <sub>2</sub> Ph, BCH <sub>2</sub> Ph, C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	6.70-7.20 (m, 4 H)	120.1-140.3
RMN- $^{19}\text{F}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): -133.1 (m, o-C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ), -158.4 (m, p-C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ), -163.8 (m, m-C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )		

Como ya se ha indicado anteriormente los compuestos iónicos **31** se pudieron identificar a temperatura ambiente. Sin embargo, su estabilidad en disolución es diferente en función del anión que posean dichas especies (bencilborato o bencilaluminato). El compuesto **31-A** es estable en un tubo de RMN en disolventes halogenados mientras que la especie **31-B** evoluciona lentamente en disolución a la especie iónica con puente de cloro **17-B** junto a otros productos sin identificar (Esquema 3.37).



Esquema 3.37. Evolución de la especie 31-B en disolución.

La formación del derivado **17-B** conlleva la eliminación del puente etilendialcoxo, así como la transferencia del grupo bencilo desde el anión a uno de los átomos de titanio, aunque éste no es un proceso estequiométrico como lo indica la presencia de otros productos sin identificar.

También se realizaron reacciones de los complejos **13** y **15** con exceso de ácidos de Lewis  $E(C_6F_5)_3$  ( $E = B, Al$ ) para intentar preparar especies dicatiónicas, sin conseguir resultados positivos. Además, tampoco se ha conseguido eliminar otro grupo alquilo de la especie **31-A** mediante la adición de exceso de  $B(C_6F_5)_3$ , ni si quiera calentando la mezcla entre 40-50°C durante varios días.

### 3.5. Bibliografía.

- [1] S. W. Ewart, M. J. Sarsfield, E. F. Williams, M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 579, 106.
- [2] M. Bochmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 255.
- [3] X. M. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1375.
- [4] M. C. Chen, J. A. S. Roberts, T. J. Marks, *Organometallics* **2004**, 23, 932.
- [5] H. B. Li, L. T. Li, T. J. Marks, L. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10788.
- [6] G. P. Abramo, L. T. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13966.
- [7] N. Guo, L. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6542.
- [8] L. Li, M. V. Metz, H. Li, M. C. Chen, T. J. Marks, L. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12725.

- [9] H. Li, L. Li, T. J. Marks, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4937.
- [10] J. Wang, H. Li, N. Guo, L. Li, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **2004**, *23*, 5112.
- [11] B. A. Rodríguez, M. Delferro, T. J. Marks, *Organometallics* **2008**, *27*, 2166.
- [12] N. Guo, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2246.
- [13] M. R. Salata, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12.
- [14] G. Jiménez, P. Royo, T. Cuenca, M. Galakhov, *Organometallics* **2001**, *20*, 5237.
- [15] T. Cuenca, M. Galakhov, G. Jiménez, E. Royo, P. Royo, M. Bochmann, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *543*, 209.
- [16] E. Royo, P. Royo, T. Cuenca, M. Galakhov, *Organometallics* **2000**, *19*, 5559.
- [17] J. Cano, M. Sudupe, P. Royo, M. E. G. Mosquera, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7572.
- [18] M. C. Chen, J. A. S. Roberts, A. M. Seyam, L. Li, C. Zuccaccia, N. G. Stahl, T. J. Marks, *Organometallics* **2006**, *25*, 2833.
- [19] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10015.
- [20] A. D. Sadow, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9462.
- [21] Bing Lian, Loïc Toupet, J.-F. Carpentier, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4301.
- [22] H. Shen, R. F. Jordan, *Organometallics* **2003**, *22*, 2080.
- [23] M. Bochmann, S. J. Lancaster, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 55.
- [24] Q. Wang, D. J. Gillis, R. Quayoum, D. Jeremic, M.-J. Tudoret, M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *527*, 7.
- [25] F. Wu, R. F. Jordan, *Organometallics* **2005**, *24*, 2688.
- [26] J. C. W. Chien, *Coordination polymerization*, Academic Press **1975**.
- [27] G. Natta, A. Zambelli, I. Pasquon, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1488.
- [28] A. Andresen, H. G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H. J. Vollmer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 630.
- [29] S. Pasykiewicz, *Polyhedron* **1990**, *9*, 429.
- [30] J. C. W. Chien, B. P. Wang, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **1988**, *26*, 3089.
- [31] A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1966**, *5*, 218.
- [32] A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 245.
- [33] X. M. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3623.
- [34] J. A. Ewen, M. J. Elder, *Eur. Patent Appl. O*, 427, 697 **1991**.
- [35] X. M. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10015.
- [36] W. E. Piers, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 345.
- [37] T. Belgardt, J. Storre, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3821.

- [38] G. S. Hair, A. H. Cowley, R. A. Jones, B. G. McBurnett, A. Voigt, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4922.
- [39] M. Bochmann, M. J. Sarsfield, *Organometallics* **1998**, *17*, 5908.
- [40] E. Y. X. Chen, W. J. Kruper, G. Roof, D. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 745.
- [41] N. G. Stahl, M. R. Salata, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10898.
- [42] Y. H. Kim, T. H. Kim, N. Y. Kim, E. S. Cho, B. Y. Lee, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **2003**, *44*, 990.
- [43] C. R. Landis, K. A. Rosaaen, J. Uddin, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12062.
- [44] K. R. Kumar, C. Hall, A. Penciu, M. J. Drewitt, P. J. McInenly, M. C. Baird, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2002**, *40*, 3302.
- [45] A. D. Bolig, E. Y. X. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7943.
- [46] X. Yang, C. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1991**, *10*, 840.
- [47] J. C. W. Chien, W. M. Tsai, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8570.
- [48] M. J. Elder, J. A. Ewen, *Eur. Pat. Appl. 0.573.403* **1993**.
- [49] R. A. Arteaga-Müller, J. Sánchez-Nieves, P. Royo, M. E. G. Mosquera, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2313.
- [50] H. Tsurugi, T. Ohno, T. Yamagata, K. Mashima, *Organometallics* **2006**, *25*, 3179.
- [51] A. D. Horton, J. de With, A. J. van der Linden, H. van de Weg, *Organometallics* **1996**, *15*, 2672.
- [52] J. M. Wright, C. R. Landis, M. A. M. P. Ros, A. D. Horton, *Organometallics* **1998**, *17*, 5031.
- [53] A. D. Horton, J. D. With, *Chem. Commun.* **1996**, 1375.
- [54] C. Zuccaccia, N. G. Stahl, A. Macchioni, M. C. Chen, J. A. Roberts, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1448.
- [55] P. J. Chirik, N. F. Dalleska, L. M. Henling, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2005**, *24*, 2789.
- [56] C. Pellecchia, A. Grassi, A. Immirzi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *115*, 1160.
- [57] M. J. Ferreira, I. Matos, J. R. Ascenso, M. T. Duarte, M. M. Marques, C. Wilson, A. M. Martins, *Organometallics* **2007**, *26*, 119.
- [58] H. Tsurugi, K. Mashima, *Organometallics* **2006**, *25*, 5210.
- [59] M. Bochmann, S. J. Lancaster, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, *Organometallics* **1994**, *13*, 2235.
- [60] F. Guérin, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1298.

- [61] R. F. Jordan, R. E. LaPointe, C. S. Bajgur, S. F. Echols, R. Willett, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4111.
- [62] M. Bochmann, S. J. Lancaster, *Organometallics* **1993**, *12*, 633.
- [63] F. R. J. Scholz, K. H. Tiele, R. Goddard, P. Betz, C. Kruger, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *443*, 93.
- [64] R. Arteaga-Müller, J. Sánchez-Nieves, J. Ramos, P. Royo, M. E. G. Mosquera, *Organometallics* **2008**, *27*, 1417.
- [65] F. Amor, A. Butt, K. E. du Plooy, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **1998**, *17*, 5836.
- [66] P. J. W. Deckers, A. J van der Linden, A. Meetsma, B. Hessen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *2000*, 929.
- [67] L. Cabrera, E. Hollink, J. C. Stewart, P. R. Wei, D. W. Stephan, *Organometallics* **2005**, *24*, 1091.
- [68] K. Ma, W. E. Piers, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3303.
- [69] S. L. Borkowsky, R. F. Jordan, G. D. Hinch, *Organometallics* **1991**, *10*, 1268.
- [70] V. Taberner, M. C. Maestre, G. Jiménez, T. Cuenca, C. Ramírez de Arellano, *Organometallics* **2006**, *25*, 1723.
- [71] K. Phomphrai, A. E. Fenwick, S. Sharma, P. E. Fanwick, J. M. Caruthers, W. N. Delgass, M. M. Abu-Omar, I. P. Rothwell, *Organometallics* **2006**, *25*, 214.
- [72] A. Rodríguez-Delgado, E. Y.-X. Chen, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 3911.
- [73] M. González-Maupoy, T. Cuenca, L. M. Frutos, O. Castaño, E. Herdtweck, B. Rieger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 147.
- [74] E. F. Murphy, T. Lubben, A. Herzog, H. W. Roesky, A. Demsar, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 23.
- [75] A. Pevec, A. Demsar, V. Gramlich, S. Petricek, H. W. Roesky, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2215.
- [76] A. Kunzel, E. Parisini, H. W. Roesky, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *536-537*, 177.
- [77] S. A. A. Shah, H. Dorn, J. Gindl, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, H. W. Roesky, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *550*, 1.
- [78] F. Perdih, A. Pevec, S. Petricek, A. Petric, N. Lah, K. Kogej, A. Demsar, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7915.
- [79] J. Pflug, R. Fröhlich, G. Erker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1999**, 2551.
- [80] Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Organometallics* **1997**, *16*, 3649.
- [81] A. Markus, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1466.
- [82] S. L. Borkowsky, N. C. Baenziger, R. F. Jordan, *Organometallics* **1993**, *12*, 486.

- [83] K. Peter, C. Vollhardt, N. E. Schore, *Química Orgánica, Omega* **2000**.
- [84] A. G. Sharpe, *Química Inorgánica, Reverté* **1989**.
- [85] V. Taberero, *Tesis Doctoral* **2005**, Universidad de Alcalá.
- [86] D. Neculai, H. W. Roesky, A. M. Neculai, J. Magull, B. Walfort, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4294.
- [87] J. Sánchez-Nieves, L. M. Frutos, P. Royo, O. Castaño, E. Herdtweck, *Organometallics* **2005**, *24*, 2004.
- [88] L. E. Schock, C. P. Brock, T. J. Marks, *Organometallics* **1987**, *6*, 232.
- [89] A. R. Bulls, W. P. Schaefer, M. Serfas, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1987**, *6*, 1219.
- [90] H. Lee, J. B. Bonanno, T. Hascall, J. Cordaro, J. M. Hahn, G. Parkin, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans* **1999**, 1365.
- [91] P. M. Pellny, F. G. Kirchbauer, V. V. Burlakov, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 81.
- [92] M. Diekmann, G. Bockstiegel, A. Lutzen, M. Friedemann, W. Saak, D. Haase, R. Beckhaus, *Organometallics* **2006**, *25*, 339.
- [93] H. Werner, G. T. Crisp, P. W. Jolly, H. J. Kraus, C. Krueger, *Organometallics* **1983**, *2*, 1369.
- [94] A. Christofides, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *232*, 279.
- [95] F. Edelman, B. Lubke, U. Behrens, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1325.
- [96] Y. X. Chen, M. V. Metz, L. Li, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6287.
- [97] J. Zhou, S. J. Lancaster, D. A. Walker, S. Beck, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 223.
- [98] P. J. Alonso, L. R. Falvello, J. Fornies, M. A. García-Monforte, B. Menjón, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5225.
- [99] A. E. Fenwick, K. Phomphrai, M. G. Thorn, J. S. Vilaro, C. A. Trefun, B. Hanna, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics* **2004**, *23*, 2146.
- [100] C. Krempner, M. Kockerling, H. Reinke, K. Weichert, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3203.
- [101] C. Lorber, R. Choukroun, L. Vendier, *Organometallics* **2008**, *27*, 5017.
- [102] E. Kirillov, L. Lavanant, C. Thomas, T. Roisnel, Y. Chi, J.-F. Carpentier, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 923.
- [103] J. Sánchez-Nieves, P. Royo, *Organometallics* **2007**, *26*, 2880.

## Capítulo 4

# Estudios de polimerización

---

- 4.1. Consideraciones generales sobre los estudios de polimerización realizados.
- 4.2. Técnicas de caracterización de polímeros.
- 4.3. Polimerización de etileno.
- 4.4. Polimerización de metilmetacrilato.
- 4.5. Polimerización de  $\epsilon$ -caprolactona.
- 4.6. Bibliografía.





#### 4.1. Consideraciones generales sobre los estudios de polimerización realizados.

Una línea de investigación de interés en el área de las poliolefinas es la que se centra en el estudio de complejos dinucleares como catalizadores de polimerización. El objetivo fundamental de estos estudios radica en conocer la influencia de los posibles efectos cooperativos entre los centros metálicos en la polimerización de olefinas, que podrían provocar importantes modificaciones tanto en la actividad catalítica del proceso, como en el peso molecular, polidispersidad o microestructura del polímero obtenido.

Por este motivo, uno de los objetivos de esta Tesis Doctoral ha sido estudiar algunos de los compuestos dinucleares, cuya preparación se describe en los capítulos anteriores, como posibles catalizadores en procesos de polimerización de etileno, de olefinas funcionalizadas como metilmetacrilato (MMA) o de ésteres cíclicos como  $\epsilon$ -caprolactona. Para comprobar si existen o no dichos efectos cooperativos (electrónicos o estéricos) es de interés realizar un estudio comparativo utilizando como referencia complejos mononucleares, por lo que se ha diseñado el siguiente plan de trabajo:

- Sintetizar y caracterizar complejos mononucleares estructuralmente análogos a los complejos dinucleares preparados.
- Estudiar la reactividad de los dos tipos de complejos frente a los ácidos de Lewis<sup>1</sup> que se emplean como cocatalizadores en las reacciones de polimerización, con el objetivo de identificar las especies activas responsables de la acción catalítica.

---

<sup>1</sup>El estudio de reactividad de los complejos dinucleares frente a ácidos de Lewis se recoge en el Capítulo 3 y el de los complejos mononucleares en el presente capítulo.

- Comparar el rendimiento (monómeros líquidos) o la actividad (monómeros gaseosos) obtenidos con ambos tipos de sistemas. Con la intención de que haya el mismo número de centros metálicos, los ensayos se realizaron utilizando un número de moles del complejo mononuclear doble que el complejo dinuclear.
- Caracterizar los polímeros obtenidos mediante la aplicación de las técnicas habituales.

Los resultados de estas pruebas se exponen en tres apartados correspondientes a los distintos monómeros utilizados. En cada caso se presentará una introducción con los antecedentes bibliográficos más importantes, la descripción de la síntesis y caracterización de los complejos mononucleares (neutros y catiónicos) y por último, una discusión de los resultados de las pruebas de catálisis.

#### **4.2. Técnicas de caracterización de polímeros.**

Las propiedades de un polímero dependen de su microestructura para cuya determinación se pueden emplear técnicas de espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y cromatografía por permeación de gel (GPC), cuyo fundamento se expondrá de manera muy breve a continuación.

##### **Cromatografía por permeación de gel (GPC).**

Con esta técnica se obtiene la distribución de pesos moleculares de las cadenas poliméricas que corresponden a un valor de peso molecular promedio. Utilizando el disolvente y la temperatura adecuados, el polímero se disuelve y esta disolución se hace pasar a través de una columna de poliestireno entrecruzado, de tal manera que se puede determinar el peso molecular midiendo el tiempo que la muestra tarda en eluir a través de la columna. A partir de la curva de distribución, se

pueden determinar el peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ), el peso molecular en número ( $M_n$ ) y la polidispersidad ( $M_w/M_n$ ).

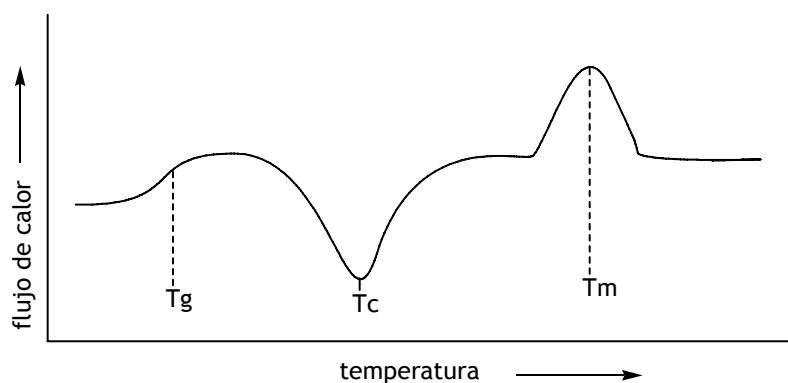
### **Calorimetría diferencial de barrido (DSC).**

Es una técnica termoanalítica en la que se mide la diferencia de calor que existe entre una muestra y una referencia como una función de la temperatura durante un proceso en el que ambas se calientan a la misma velocidad. Cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una transición de fase, se necesitará que fluya más (o menos) calor a la muestra que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura.

Los polímeros cristalinos se caracterizan por una disposición espacial ordenada de las cadenas por debajo de la temperatura de cristalización  $T_c$ . Si se aporta la energía suficiente y se produce la fusión del polímero, observamos un pico en el espectro. La temperatura de fusión ( $T_m$ ) se obtiene del pico máximo de la curva.

En estado amorfo, los polímeros presentan cadenas desordenadas. Si la temperatura desciende, el cambio conformacional se hace cada vez más lento, alcanzándose una temperatura en la que la movilidad de los eslabones es tan pequeña, que las cadenas permanecen en conformaciones prácticamente fijas. Esta es la temperatura de transición vítrea  $T_g$  que se identifica como un cambio de pendiente en la curva. A temperaturas inferiores a  $T_g$ , el polímero se encuentra en el estado vítreo y por encima en estado plástico.

Los polímeros que tengan dominios cristalinos y amorfos presentarán curvas de DSC en las que se observarán todas las transiciones descritas (**Esquema 4.1**).



---

Esquema 4.1. Curva de DSC de un polímero cristalino con parte amorfa.

---

### Resonancia magnética nuclear (RMN).

La técnica instrumental más útil para determinar la microestructura del polímero y el mecanismo de polimerización es la resonancia magnética nuclear. Tanto el espectro de RMN- $^1\text{H}$  como el de RMN- $^{13}\text{C}$  ofrecen información sobre el modo de inserción, propagación o terminación del proceso de polimerización.

En los apartados correspondientes se establecen los procedimientos utilizados para determinar la tacticidad del polimetilmetacrilato (apartado 4.4.1.3) y realizar el análisis de grupos terminales de la policaprolactona (apartado 4.5.1) mediante RMN.

### 4.3. Polimerización de etileno.

#### 4.3.1. Antecedentes bibliográficos de polimerización de etileno con compuestos alcoxo monociclopentadienilo de titanio.

En la introducción general (Capítulo 1) se han descrito algunas nociones generales sobre la polimerización de etileno, en cuanto al mecanismo con catalizadores de tipo Ziegler-Natta (Esquema 1.2, pág. 5) y también las aportaciones más significativas de la aplicación de complejos dinucleares metalloceno y geometría forzada en este proceso. En este apartado nos hemos centrado únicamente en los estudios

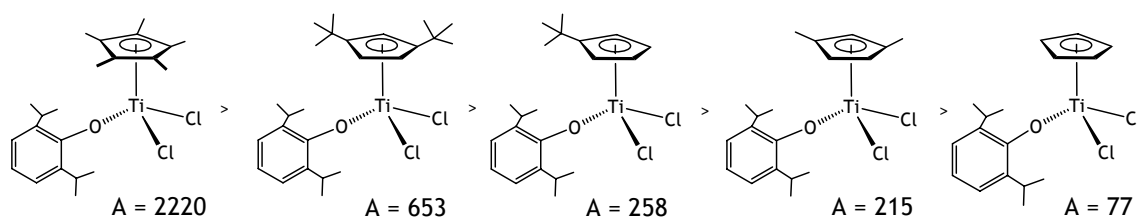
realizados con complejos alcoxido de titanio, tanto mono como dinucleares, en la polimerización de etileno.

- Complejos  $[\text{CpTiX}_2(\text{OR})]$  estudiados en polimerización de olefinas.

Como se anticipó en el Capítulo 2 (apartado 2.3.1), los complejos de metales de transición con ligandos alcoxido han sido empleados en una gran variedad de procesos de catálisis homogénea.<sup>[1]</sup> En este campo se encuentran los sistemas desarrollados por Nomura y col. basados en complejos monociclopentadienilo de titanio con un ligando ariloxido  $[\text{Cp}'\text{TiCl}_2(\text{OAr})]$  que poseen unas características únicas para la producción de nuevos materiales, que anteriormente no se habían podido obtener con otros catalizadores Ziegler-Natta convencionales de tipo metalloceno o de geometría forzada. Estos compuestos exhiben una actividad alta en polimerización de etileno,<sup>[2,3]</sup> estireno,<sup>[4-6]</sup> 1-hexeno<sup>[6,7]</sup> y 1,7-octadieno<sup>[8]</sup>, y también en procesos de copolimerización de etileno con otras  $\alpha$ -olefinas (estireno<sup>[9,10]</sup> y norborneno<sup>[11,12]</sup>) empleando metilaluminoxano (MAO) como cocatalizador.

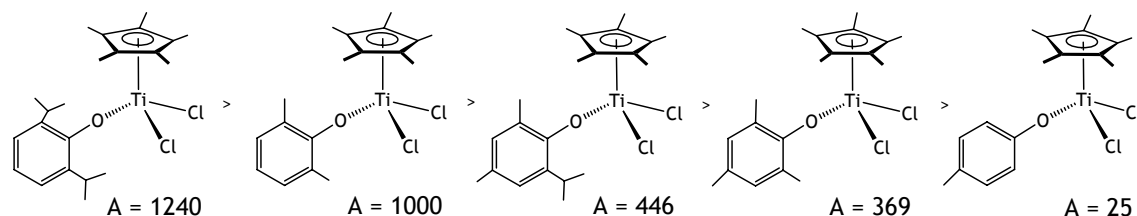
- Influencia de los ligandos ciclopentadienilo y alcoxido en la polimerización de etileno con los complejos  $[\text{CpTiX}_2(\text{OAr})]$ .

Los estudios realizados con estos complejos afirman que la actividad de este tipo de sistemas depende de los sustituyentes del anillo ciclopentadienilo y también del ligando ariloxido (**Esquema 4.2**).



A = Actividad en Kg-PE/(mol-Ti·h)

Condiciones:  $\text{Al}i\text{Bu}_3/\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  (Al/Ti/B = 500/1/1); 4 bar etileno, 60°C, 1 hora



A = Actividad en Kg-PE/(mol-Ti·h)

MAO(Al/Ti = 1000/1); 4 bar etileno, 60°C, 1 hora

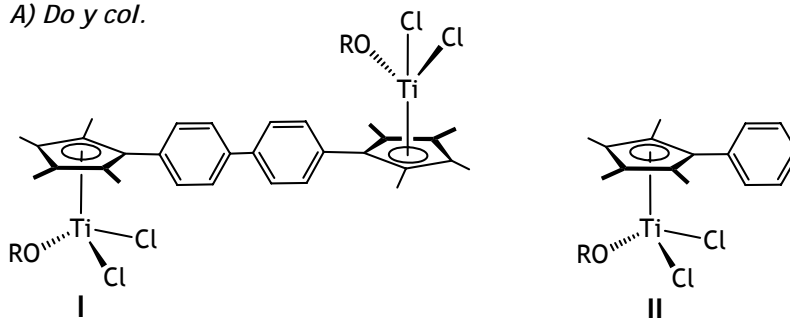
**Esquema 4.2.** Efecto de los sustituyentes del anillo ciclopentadienilo y del ligando ariloxo en la polimerización de etileno.

Según se resume en el **Esquema 4.2**, el complejo  $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_2(\text{OAr})]$  ( $\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) es el catalizador más activo. En este caso el anillo  $\text{Cp}^*$  y el ligando ariloxo estabilizan la especie activa como consecuencia del carácter dador del ligando  $\text{Cp}^*$  y del tamaño de ambos ligandos, debido a que favorecen la apertura del ángulo  $\text{Ti-O-C}$  y por tanto la mayor donación  $\pi$  del ligando ariloxo al átomo de titanio en relación con la que presentan los otros derivados.<sup>[13]</sup>

- Complejos dinucleares de titanio con ligandos alcoxo.

En contraste con el gran número de estudios catalíticos con complejos alcoxo mononucleares, la aplicación de los correspondientes derivados dinucleares ha sido mucho menos estudiada.<sup>[14,15]</sup> Algunos de los ejemplos más representativos se presentan en el **Esquema 4.3**.

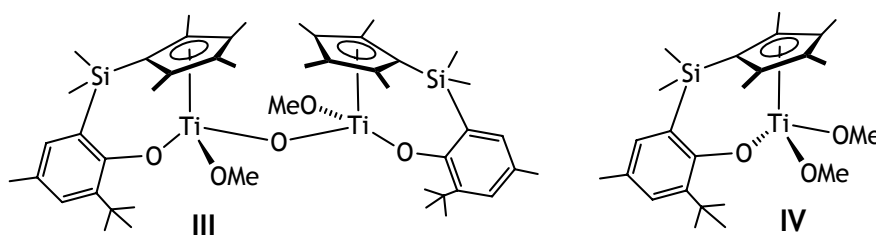
A) Do y col.

A = 2000, Mw =  $401 \cdot 10^{-3}$ A = 1790, Mw =  $283 \cdot 10^{-3}$ 

Polimerización de etileno:

A = Actividad en Kg-PE/(mol-Ti·h), 1 bar etileno, 50°C, 5 min

B) Mashima y col.

A = 38.4, Mw =  $401 \cdot 10^{-3}$ A = 34.0, Mw =  $601 \cdot 10^{-3}$ 

Copolimerización de etileno y 1-hexeno:

A = Actividad en Kg-PE/(mmol-Ti·h), 0.6 MPa etileno, 60  $\mu$ mol 1hexeno, 40°C, 8 min

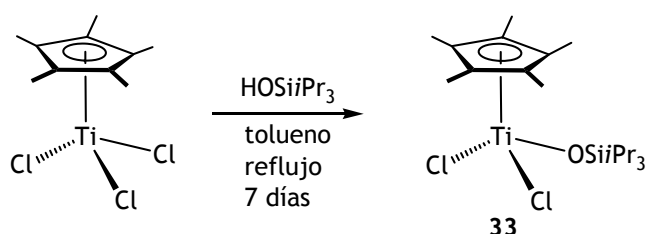
Esquema 4.3. Estudios de polimerización de complejos dinucleares con ligandos alcoxo.

En ambos casos se realizó un estudio comparativo con el complejo mononuclear análogo, obteniéndose los siguientes resultados:

- Con los sistemas desarrollados por Do y col. (A, Esquema 4.3),<sup>[14]</sup> el peso molecular obtenido con el complejo dinuclear I es mucho mayor que con el compuesto II como consecuencia del efecto que ejerce el puente difenilo en el proceso.
- Los datos de actividad y de peso molecular obtenidos al emplear los complejos III y IV son muy similares (B, Esquema 4.3), lo que indicaría que en ambos casos se forman las mismas especies activas mononucleares.<sup>[15]</sup>

#### 4.3.2. Síntesis y caracterización estructural del complejo mononuclear $[\text{TiCp}^*\text{Cl}_2(\text{OSi}i\text{Pr}_3)]$ (**33**) ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ).

El derivado monociclopentadienilo **33** se ha preparado mediante una reacción de alcoholisis entre el complejo  $[\text{TiCp}^*\text{Cl}_3]$ <sup>[16]</sup> y un equivalente de  $(\text{HO})\text{Si}i\text{Pr}_3$  calentando a reflujo en tolueno durante una semana (Esquema 4.4). Se obtiene como un sólido de color rojo con buen rendimiento. Es soluble en disolventes aromáticos y ligeramente soluble en alcanos y se puede almacenar bajo atmósfera de argón durante prolongados periodos de tiempo.

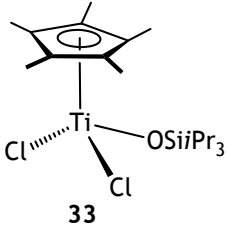


Esquema 4.4. Síntesis del complejo monociclopentadienilo **33**.

El compuesto **33** se ha caracterizado por RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  (Tabla 4.1); y también mediante análisis elemental. El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  muestra la señal correspondiente a los grupos metilo del anillo  $\text{Cp}^*$  y un multiplete por solapamiento de las señales de los grupos metilo ( $\text{CHMe}_2$ ) y de los grupos  $\text{CH}$  de los tres grupos isopropilo ( $\text{CHMe}_2$ ); aunque en el espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  cada tipo de carbono aparece como una señal independiente.



Tabla 4.1. Datos de RMN ( $\delta$ ) de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto 33 a 25°C.

 33		
Asignación	$^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	$^{13}\text{C}$ ( $\text{CDCl}_3$ )
TiOSi/Pr <sub>3</sub>	1.10 (m, 21 H, Me <sub>2</sub> CH, Me <sub>2</sub> CH)	13.8 (CH), 18.0 (Me <sub>2</sub> CH)
C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub>	2.21 (s, 15 H)	13.2
C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub>	-	131.9

#### 4.3.3. Ensayos de polimerización.

Los complejos que se han estudiado como catalizadores en polimerización de etileno son el complejo dinuclear  $[(\text{TiCl}_2)_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  (**1**) y el complejo mononuclear  $[\text{TiCp}^*\text{Cl}_2(\text{OSiPr}_3)]$  (**33**). Se trata de compuestos de la misma naturaleza, que poseen un anillo ciclopentadienilo similar sustituido por grupos metilo y un grupo sililalcoxo unido al átomo de titanio.

Los experimentos fueron realizados a 5 bares de presión y a 50°C, utilizando MAO como cocatalizador en proporción<sup>2</sup> Al/Ti = 500 y en reactores con un volumen total de 200 mL de tolueno. El tiempo de polimerización fue de 30 minutos en cada uno de los ensayos. La cantidad de catalizador añadida es de 2.5  $\mu\text{mol}$  para el complejo dinuclear **1** y de 5  $\mu\text{mol}$  para el complejo mononuclear **33** con la

<sup>2</sup>Ti y Al se refiere a número de átomos, por tanto se ha empleado la misma cantidad de MAO en los ensayos con el complejo dinuclear **1** y con el complejo mononuclear **33**.

intención de que el número de centros metálicos sea el mismo en los dos casos.

Tabla 4.2. Polimerización de etileno con los complejos 1 y 33 empleando MAO como cocatalizador.

Prueba <sup>a</sup>	Complejo	Cocat.	gPE	A <sup>c</sup>	10 <sup>-5</sup> Mw <sup>d</sup>	Mw/Mn <sup>d</sup>	Tm(°C) <sup>e</sup>
1	1	MAO (dis.) <sup>b</sup>	trazas	-	-	-	-
2	1	MAO-seco	trazas	-	-	-	-
3	33	MAO (dis.) <sup>b</sup>	8.3	664	4.63	2.58	136.0
4	33	MAO-seco	11.7	936	12.84	2.09	142.0

<sup>a</sup>Condiciones de polimerización: P(etileno) = 5 bar, T = 50°C, disolvente = tolueno (200 mL), t = 30 min, [1] = 2.5 μmol y [33] = 5 μmol, Al/Ti = 500. <sup>b</sup>MAO en disolución 1.5 M en tolueno. <sup>c</sup>actividad = g PE/(mmol-comp x bar x h). <sup>d</sup>Determinado por GPC en triclorobenceno a 140°C frente a medidas de poliestireno estándar. <sup>e</sup>Determinado por DSC.

Como se muestra en la **Tabla 4.2**, el complejo dinuclear **1** no es activo en estas condiciones (pruebas 1 y 2). Las características estéricas de este complejo, junto con la facilidad para que se formen puentes entre los centros metálicos provocan una disminución de la deficiencia electrónica y coordinativa de los átomos de titanio (como se ha descrito en el apartado 3.2, Capítulo 3), lo que dificultaría la incorporación del monómero y el crecimiento de la cadena. Un resultado similar se ha observado en un complejo dinuclear de titanio en el que los centros metálicos se encuentran puenteados por un grupo imido,<sup>[17]</sup> en contraste con la actividad que presentan otros complejos dinucleares que poseen puentes constituidos por cadenas más largas.<sup>[14,18-22]</sup>

Por otro lado, el complejo mononuclear **33** con MAO-dis. (prueba 3) exhibe una gran actividad,<sup>[23]</sup> que es del mismo orden que la de los catalizadores de Nomura (**Esquema 4.2**), obteniéndose polietileno de alta densidad (HDPE). Un cambio importante se produce cuando se emplea MAO-seco (prueba 4) como cocatalizador, aumentando tanto la actividad como el peso molecular (Mw) de tal manera que el polímero

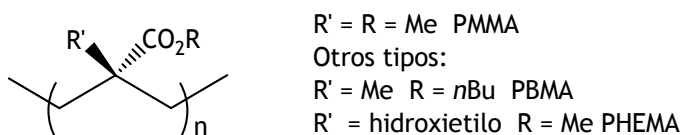
que se obtiene es de alto peso molecular (HMWPE)<sup>[24,25]</sup> con baja ramificación, de acuerdo al valor de  $T_m$ , y cuyo valor de polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) corresponde a un catalizador de sitio único.

A diferencia del MAO-seco, el MAO en disolución posee trimetilaluminio libre, que favorece la terminación del proceso de polimerización mediante la transferencia de la cadena polimérica al compuesto de aluminio, lo cual disminuye el peso molecular del polímero obtenido.<sup>[26]</sup>

#### 4.4. Polimerización de metilmetacrilato (MMA).

##### 4.4.1. Antecedentes bibliográficos sobre los diferentes mecanismos en la polimerización de MMA.

Los grupos funcionales polares aportan propiedades importantes a los polímeros: dureza, propiedades superficiales, resistencia a disolventes, adhesión, etc.<sup>[27]</sup> En concreto el polimetilmetacrilato (PMMA), que es uno de los polímeros acrílicos más estudiados, tiene buenas propiedades mecánicas utilizándose como sustituto del vidrio por su gran resistencia (Esquema 4.5).

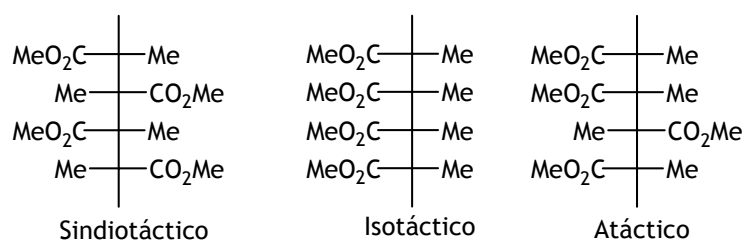


Esquema 4.5. Tipos de polímeros acrílicos.

Se trata de un termoplástico transparente y ligero. Sus aplicaciones más importantes incluyen piezas de óptica, esmerilados y su utilización en biomateriales como prótesis o lentes intraoculares.

La polimerización de alquil acrilatos puede dar lugar a tres tipos de polímeros según sea la configuración de las cadenas poliméricas debido a la presencia de átomos de carbono estereogénicos (Esquema 4.6):

isotáctico, cuando los sustituyentes se encuentran dispuestos hacia un mismo lado de la cadena polimérica; sindiotáctico cuando en la cadena los sustituyentes se disponen de manera alterna y atáctico si los grupos se encuentran dispuestos al azar. El tipo de tacticidad ejerce una gran influencia sobre las propiedades físicas de este material debido a que la temperatura de transición vítrea es muy diferente para cada tipo de PMMA.



Esquema 4.6. Tacticidad del PMMA.

El PMMA se puede preparar mediante tres procesos, habiendo observado que el tipo de mecanismo de polimerización tiene una influencia decisiva en las propiedades del polímero obtenido:

- **Polimerización por vía radicalica:** Es uno de los procedimientos más conocidos. En este caso la propagación de la cadena polimérica se produce a través de una especie radicalica. La iniciación de este proceso se realiza habitualmente por medio de iniciadores que son sustancias que se disocian fácilmente (por vía térmica o mediante la luz) para dar fragmentos moleculares que tienen carácter de radicales libres, como por ejemplo peróxidos o azocompuestos. Se obtienen polímeros sindiotácticos poco estereorregulares.

- **Polimerización por vía aniónica:** En este caso la especie activa es un anión producido por el ataque de un reactivo nucleófilo al doble enlace del monómero. Se han utilizado alquilos de litio, reactivos de Grignard como *i*BuMgBr o  $\{(1\text{-CH}_2\text{-4-CHCH}_2\text{)C}_6\text{H}_4\}\text{MgEt}$ .<sup>[28]</sup> La tacticidad depende de muchos factores como la polaridad del disolvente o la

naturaleza del contraión y sólo se consiguen preparar PMMA estereorregulares a bajas temperaturas pero con bajos rendimientos.<sup>[29]</sup>

- **Polimerización por coordinación:** Consiste en el uso de catalizadores organometálicos de los primeros grupos de transición que producen el crecimiento del polímero por coordinación del monómero al centro metálico. Este tipo de procesos ha recibido una gran atención en relación al control de la estereoquímica y la polidispersidad del polímero.

#### *4.4.1.1. Complejos organometálicos empleados en la polimerización de MMA.*

Los primeros trabajos fueron realizados empleando complejos metalloceno como catalizadores. Para el desarrollo de la polimerización de alquilacrilatos, han sido fundamentales las investigaciones realizadas de forma independiente sobre lantanocenos de H. Yasuda<sup>[30]</sup> y circonocenos de S. Collins<sup>[31]</sup> en 1992 y también la patente sobre la aplicación del complejo enolato  $[\text{Cp}_2\text{MCl}\{\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2\}]$  como catalizador publicada por W. B. Farnham<sup>[32]</sup> en 1998. Gracias a los estudios realizados con estos sistemas acerca del mecanismo de polimerización, se pudieron diseñar posteriormente nuevos catalizadores para obtener PMMA con propiedades determinadas. A continuación se recogen las nociones generales de polimerización de MMA, extraídas de la aplicación de diferentes sistemas catalíticos encontrados en la bibliografía:

- La estructura del complejo organometálico influye en la tacticidad del polímero. El uso de compuestos quirales, como ansa-circonocenos<sup>[33-38]</sup> o lantanocenos (I, **Esquema 4.7**),<sup>[39,40]</sup> presentan una gran importancia puesto que son capaces de producir PMMA con una gran isotacticidad ( $mm = 90\%$ ), a

diferencia de los compuestos aquirales con los que se obtienen PMMA sindiotácticos, destacando compuestos lantanoceno (II, **Esquema 4.7**) con los que alcanzan un valor  $rr = 90\%$  en procesos a bajas temperaturas.<sup>[41]</sup> Ambos tipos de complejos también se utilizan en procesos de copolimerización en bloque de metacrilatos PBMA-*b*-PMMA (PBMA = poli(*n*-butilmetacrilato), obteniéndose polímeros sindiotácticos a temperatura ambiente y con una polidispersidad estrecha ( $M_w/M_n = 1.08$ ).<sup>[42,43]</sup>

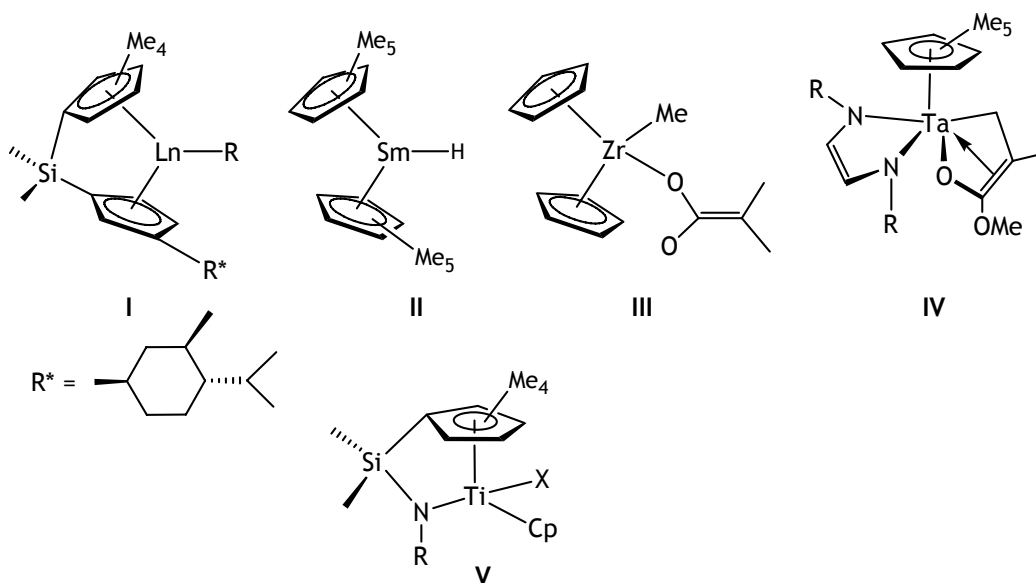
- Existen diversas propuestas que coinciden en la formación de especies metal-enolato como responsables de la etapa de propagación. En este sentido se desarrollaron sistemas metal-enolato, tales como  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}\{\text{O}(t\text{BuO})\text{C}=\text{CMe}_2\}]$ <sup>[44]</sup> (III, **Esquema 4.7**) o  $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrMe}[\text{OC}(\text{O}i\text{Pr})=\text{CMe}_2]$ <sup>[45]</sup> (Flu = ligando fluorenilo) que facilitan la polimerización de MMA, puesto que la supuesta especie activa se encuentra en el medio de reacción evitándose problemas en la coordinación del monómero a la especie catiónica en la fase de iniciación. Algunos de estos complejos son catalizadores vivos<sup>3</sup> lo que ha permitido un mayor control sobre el peso molecular, polidispersidad y tacticidad del polímero, así como la síntesis de copolímeros.<sup>[46]</sup>
- Los casos de complejos organometálicos de metales del grupo cinco aplicados a la polimerización de MMA son menos numerosos. Entre ellos cabe destacar los trabajos realizados por Chen y Mashima sobre complejos dicitlopentadienilo de tántalo  $[\text{Cp}_2\text{TaMe}_3]/2\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ <sup>[47]</sup> y  $[\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{CH}_2)\text{Me}]/2\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ <sup>[48]</sup> y complejos monociclopentadienilo de tántalo  $[\text{TaCp}^*(\text{DAD})(\text{MMA})]$

---

<sup>3</sup>Polimerización viva: es aquel proceso de polimerización en el que no hay reacción de terminación o no hay desactivación alguna del catalizador utilizado y el valor de polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) es cercano a la unidad.

(DAD = N(R)CH=CHN(R))<sup>[49]</sup> (IV, Esquema 4.7) respectivamente, con los que se obtienen PMMA sindiotácticos de alto peso molecular. En nuestro grupo de investigación también se han estudiado complejos de tántalo como [TaCp\*Me<sub>3</sub>X] (X = Me, OR),<sup>[50]</sup> con los que se ha obtenido PMMA sindiotáctico a 40°C y también complejos imido [M(NR)Bz<sub>3</sub>] (M = Nb, Ta),<sup>[51]</sup> que mostraron algún grado de actividad.

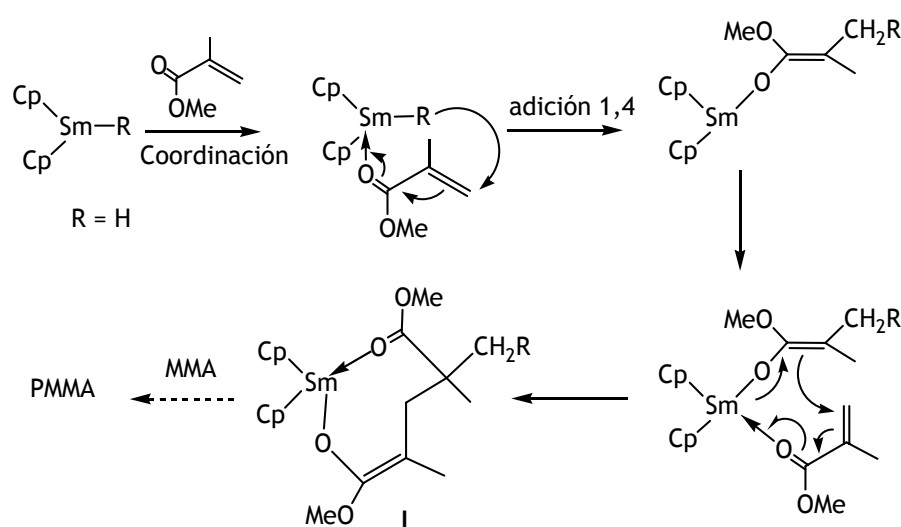
- Los estudios realizados sobre la polimerización de MMA con catalizadores de geometría forzada del grupo cuatro son escasos, a diferencia de los sistemas metalloceno y ansa-metalloceno. La mayoría de estos ejemplos los encontramos en trabajos de Chen y col. con complejos metal-enolato<sup>[52]</sup> y dicitlopentadienilo que presentan una gran actividad en presencia de Al(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (V, Esquema 4.7).<sup>[53]</sup> También en trabajos recientes de Carpentier<sup>[54]</sup> se han estudiado catalizadores de geometría forzada de titanio en procesos de polimerización viva entre 20-100°C.



Esquema 4.7. Complejos estudiados en la polimerización de MMA.

#### 4.4.1.2. Mecanismos de polimerización de MMA: monometálico y bimetalico.

El mecanismo general de polimerización de MMA es el que transcurre a través de intermedios metal-enolato (**Esquema 4.8**), que predomina principalmente en complejos metalloceno y ansa metalloceno de metales de los grupos 3 y 4. Yasuda y col. aislaron y caracterizaron el intermedio clave de dicho proceso (I), planteando un mecanismo de naturaleza monometálica.<sup>[30]</sup>



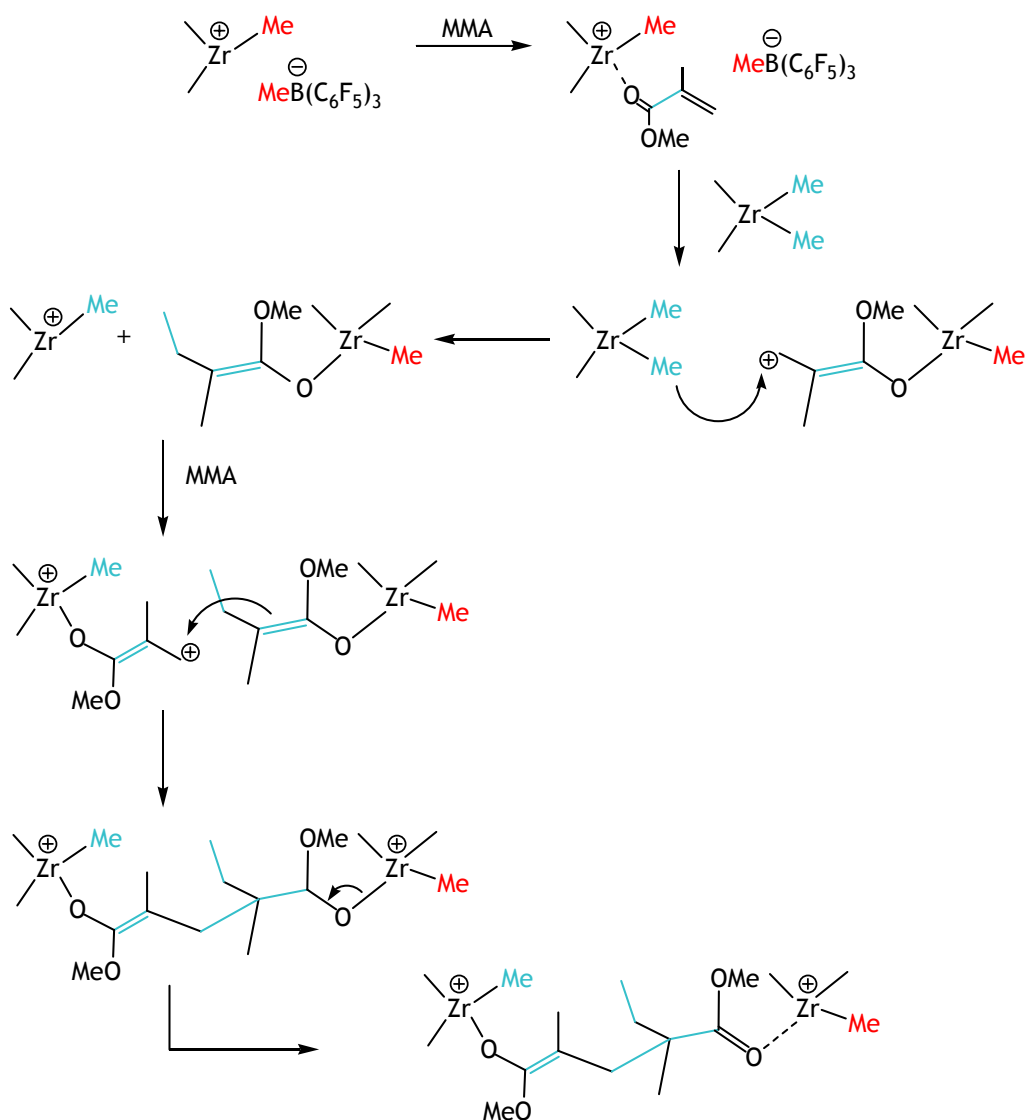
**Esquema 4.8.** Mecanismo monometálico mediante un complejo samaroceno.

En primer lugar el monómero se coordina al centro metálico a través del átomo de oxígeno carbonílico. A continuación se produce una reacción de adición 1,4 mediante el ataque del grupo R unido al metal, al grupo CH<sub>2</sub> terminal del MMA, formándose así una especie metal-enolato. Este tipo de especies facilitan el crecimiento de la cadena debido a que el metal tiene una vacante en su esfera de coordinación que permite la coordinación de otra molécula de monómero. Mediante sucesivas reacciones de coordinación y adición 1,4, se formarán nuevos intermedios enolato en las siguientes etapas de propagación. Además



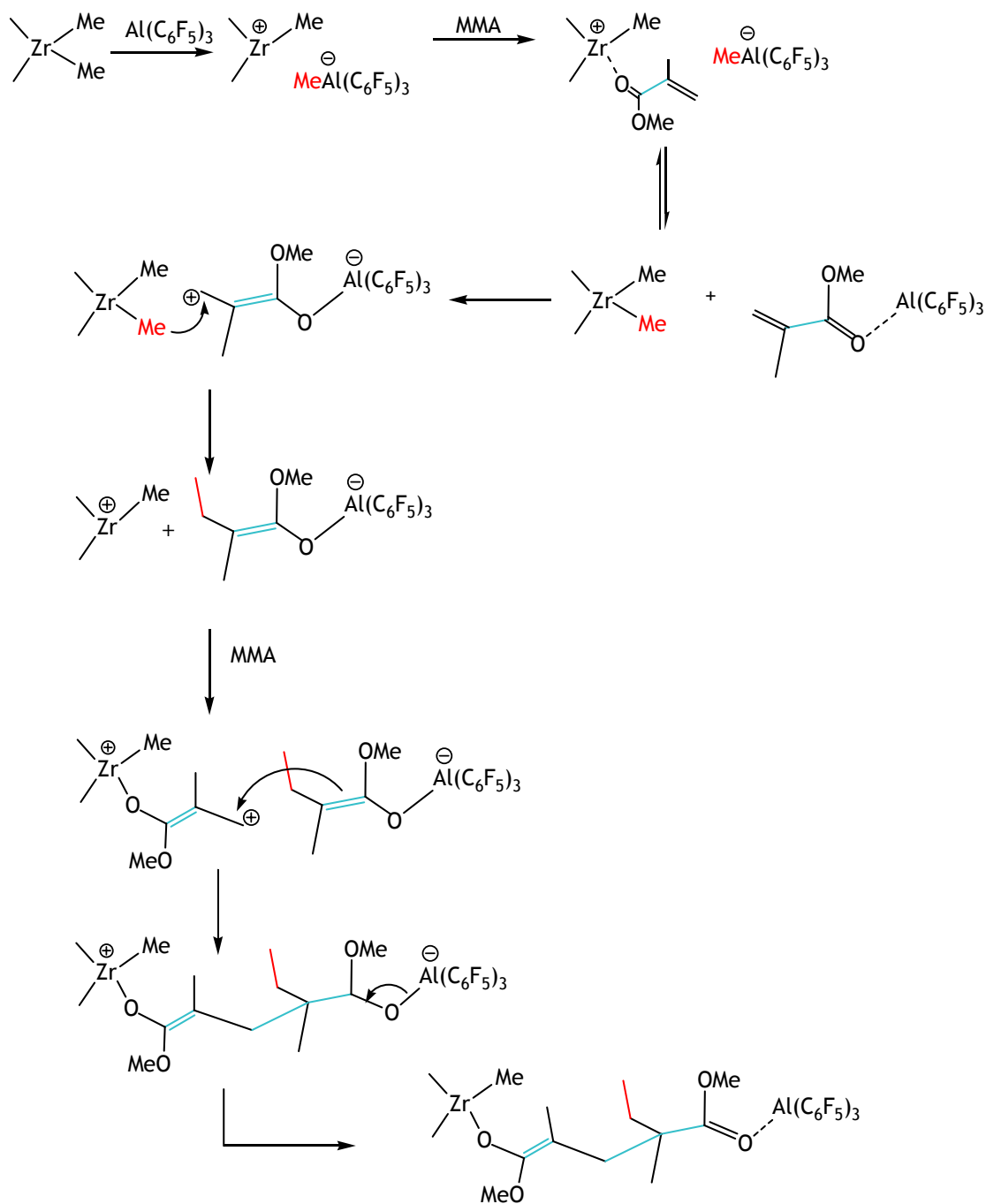
recientes estudios teóricos avalan la estabilidad de dichas especies metal-enolato propuestas en este mecanismo.<sup>[55]</sup>

En la bibliografía también se han descrito mecanismos bimetálicos para este tipo de polimerización. Un ejemplo podemos encontrarlo en los estudios realizados por Collins y col. para el sistema  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]/[\text{Cp}_2\text{ZrMe}(\text{THF})][\text{BPh}_4]$  (Esquema 4.9).<sup>[31,56]</sup> En la etapa de iniciación el monómero se coordina al complejo catiónico. Posteriormente, un grupo metilo del complejo neutro migra al grupo  $\text{CH}_2$  del MMA coordinado al centro catiónico, transformándose el complejo inicial catiónico en una especie neutra. El nuevo derivado catiónico será el que presente una vacante de coordinación para el MMA. Durante la propagación se produce la repetición sucesiva del proceso anteriormente explicado, hecho que convierte el centro metálico neutro en catiónico y viceversa, obteniéndose PMMA predominantemente sindiotáctico. Esta propuesta de mecanismo bimolecular está avalada por los resultados obtenidos con el complejo dinuclear  $[(\text{Cp}^*_2\text{ZrMe})_2(\mu\text{-O})]$ .<sup>[57]</sup>

Esquema 4.9. Mecanismo bimolecular activado con  $B(C_6F_5)_3$ .

Posteriormente, Chen y col. descubrieron que el tipo de cocatalizador utilizado modificaba el PMMA obtenido. En un estudio con ansa-circonocenos observaron que el uso de  $B(C_6F_5)_3$  producía PMMA isotáctico, mientras que el uso de  $Al(C_6F_5)_3$  originaba PMMA sindiotáctico.<sup>[58]</sup> La razón que justifica estos resultados es que en el primer caso el crecimiento de la cadena se produce en el complejo de circonio, mientras que en el segundo se produce sobre el derivado de aluminio. Sin embargo, en ambas situaciones las especies propagadoras

son de tipo enolato y el mecanismo propuesto es bimolecular (**Esquema 4.10**).

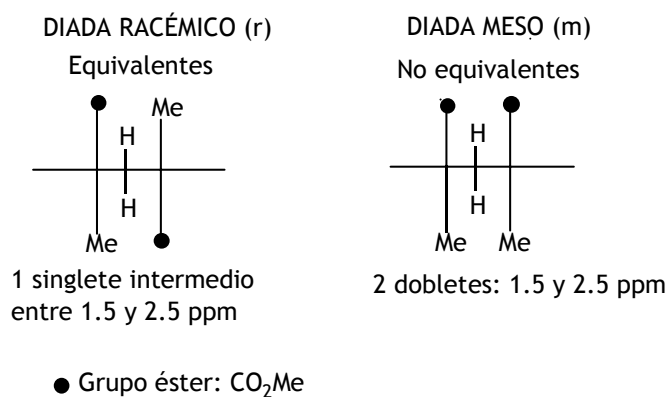


**Esquema 4.10.** Mecanismo bimolecular activado con  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ .

#### 4.4.1.3. Determinación de la tacticidad del polimetilmetacrilato mediante RMN.

La tacticidad del PMMA se puede determinar por espectroscopia de RMN.<sup>[28,59,60]</sup> La unidad monomérica de este polímero presentaría tres señales en los espectros de RMN-<sup>1</sup>H que corresponderían al grupo metoxo (OCH<sub>3</sub>), grupo metileno (CH<sub>2</sub>), y al grupo metilo (CH<sub>3</sub>), siendo las señales correspondientes a los grupos CH<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub> las que aportan información acerca de la configuración estérica de las cadenas (**Figura 4.1**).

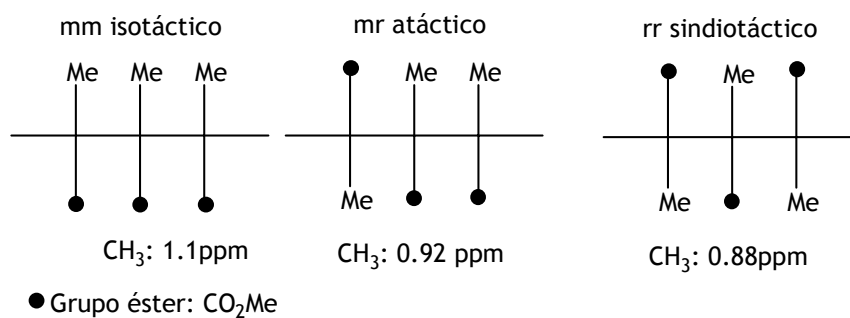
- a) Grupo metileno: Las resonancias de este grupo se pueden interpretar en términos de las configuraciones de diadas (**Esquema 4.11**). En un polímero sindiotáctico (alto porcentaje de diadas r) los protones son equivalentes, observándose entonces un único singlete para estos protones, a diferencia del isotáctico (alto porcentaje de diadas m) que son diastereotópicos y en su espectro de RMN-<sup>1</sup>H se observarían dos dobletes.



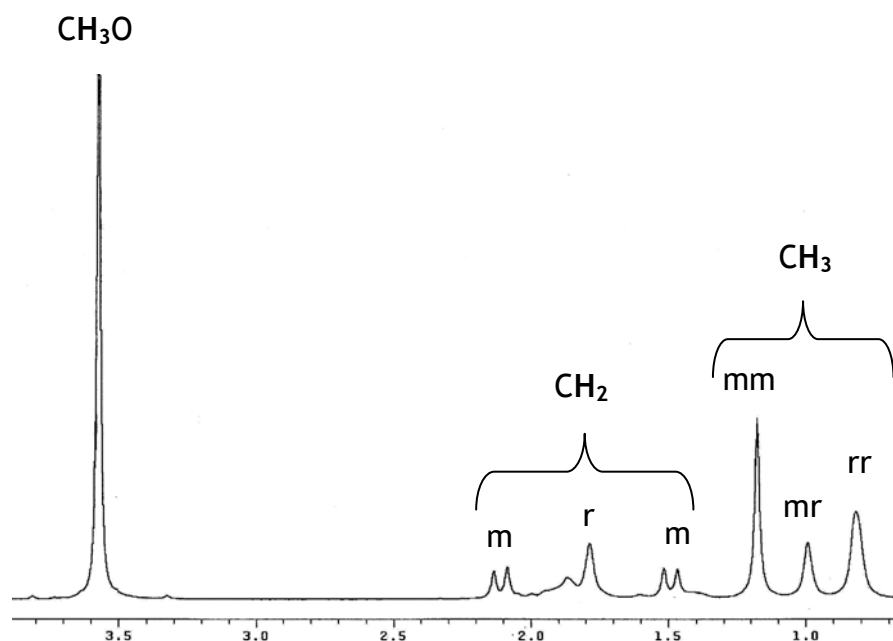
**Esquema 4.11.** Diadas del PMMA.

- b) Grupo metilo: En una triada el grupo metilo central se encuentra en entornos químicos diferentes según sea la distribución de los sustituyentes de las unidades que le rodean, observándose desplazamientos químicos diferentes para cada una de las tres

triadas (mm, mr, rr) (**Esquema 4.12**). A través de la relación de integrales de las tres señales podemos conocer la proporción de PMMA isotáctico, atáctico o sindiotáctico. En la **Figura 4.1** se muestra un espectro de RMN-<sup>1</sup>H de un PMMA en el que se observan todas las señales correspondientes a los tres tipos de cadena: sindiotáctico, atáctico e isotáctico.



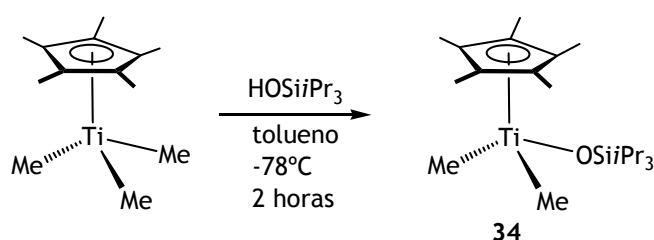
**Esquema 4.12.** Triadas del PMMA.



**Figura 4.1.** Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de PMMA (mm/mr/rr = 45/20/35).

#### 4.4.2. Síntesis y caracterización estructural del complejo mononuclear [TiCp\*Me<sub>2</sub>(OSi<sup>*i*</sup>Pr<sub>3</sub>)] (34) (Cp\* = η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>).

El derivado [TiCp\*Me<sub>2</sub>(OSi<sup>*i*</sup>Pr<sub>3</sub>)] (34) ha sido preparado mediante una reacción de alcoholisis del complejo de titanio [Cp\*TiMe<sub>3</sub>]<sup>[61]</sup> con un equivalente de HOSi<sup>*i*</sup>Pr<sub>3</sub> en tolueno (Esquema 4.13). La reacción se completa tras dos horas a temperatura ambiente obteniéndose como un sólido de color amarillo con buen rendimiento (80%).

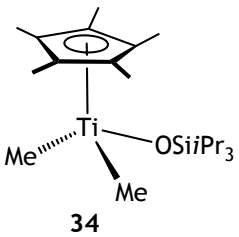


Esquema 4.13. Síntesis del complejo monociclopentadienilo 34.

El complejo 34 es soluble en disolventes alifáticos y aromáticos y es inestable al aire, siendo necesario almacenarlo en estado sólido en la caja seca preferentemente a -20°C, ya que a temperatura ambiente se descompone en varios días.

El complejo metilo 34 fue caracterizado por RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C (Tabla 4.3); y también mediante análisis elemental. El espectro de RMN de <sup>1</sup>H muestra una señal correspondiente a los grupos metilo del anillo Cp\* y un multiplete que pertenece a los grupos metilo (CHMe<sub>2</sub>) y a los protones CH de los tres grupos isopropilo (CHMe<sub>2</sub>), junto con la señal correspondiente a los grupos metilo unidos a titanio (TiMe) que aparece a campo más alto. En el espectro de RMN-<sup>13</sup>C, cada tipo de carbono aparece como una señal independiente.

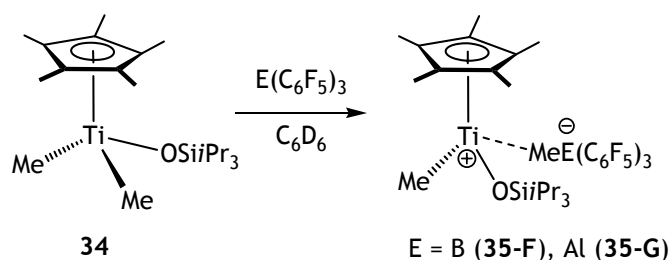
Tabla 4.3. Datos de RMN ( $\delta$ ) de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto 34 a 25°C.

 34		
Asignación	$^1\text{H}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$^{13}\text{C}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )
TiMe	0.55 (s, 6 H)	52.5
TiOSiPr <sub>3</sub>	1.24 (m, 21 H, Me <sub>2</sub> CH y Me <sub>2</sub> CH)	14.3 (CH), 18.5 (Me <sub>2</sub> CH)
C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub>	1.81 (s, 15 H)	11.7
C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub>	-	121.8

#### 4.4.3. Estudio de la reactividad del complejo 34 frente a ácidos de Lewis.

Con el fin de identificar las especies activas que pueden participar en el proceso de polimerización, se ha realizado un estudio de la reactividad del derivado dimetilo **34** frente a los ácidos de Lewis  $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  ( $\text{E} = \text{B}, \text{Al}$ ). Así, la adición de un equivalente de  $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  a un tubo de RMN que contiene una disolución del compuesto **34** en  $\text{C}_6\text{D}_6$ , produce un cambio inmediato del color amarillo de la disolución para dar una disolución de color rojo. Este cambio resulta de la formación de los compuestos iónicos  $[\text{TiCp}^*\text{Me}(\text{OSiPr}_3)\{\text{MeE}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}]$  ( $\text{E} = \text{B}$  **35-F**,  $\text{Al}$  **35-G**)<sup>4</sup> (Esquema 4.14).

<sup>4</sup>Continuando con la nomenclatura utilizada para los aniones (notas al pie pág. 116 y pág. 140), el anión metilborato se ha nombrado como anión F y el anión metilaluminato como anión G.



Esquema 4.14. Síntesis de los derivados catiónicos 35-F y 35-G.

A diferencia de la descomposición observada en la reacción del complejo dinuclear metilo **2** con ácidos de Lewis, y también de la inestabilidad de complejos mononucleares catiónicos con sustituyentes ariloxo,<sup>[7,62]</sup> ambos derivados iónicos son estables en disolución durante varios días.<sup>[63]</sup> Aparentemente, esta diferencia de estabilidad entre complejos con ligandos siloxo y ariloxo se puede justificar por la mayor capacidad dadora  $\pi$  del átomo de oxígeno en el grupo siloxo que en el sustituyente ariloxo,<sup>[50,64,65]</sup> aunque otros derivados alcoxido de titanio son inestables [TiCp\*Me<sub>2</sub>(OtBu)] en presencia de un equivalente de B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> como consecuencia de la activación de uno de los grupos metilo del grupo terc-butilo.<sup>[66,67]</sup>

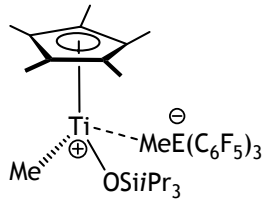
Los complejos iónicos **35-F** y **35-G** han sido caracterizados por RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F (Tabla 4.4) y también mediante análisis elemental. La formación de estas especies queda avalada por la presencia de una señal ancha correspondiente al grupo metilo del anión metilborato o metilaluminato [MeE(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> en torno a  $\approx 0.3$  ppm; y el desplazamiento a campo más bajo de la señal del grupo metilo unido a titanio ( $\approx 1.43$ - $1.20$  ppm) respecto al observado para la especie neutra (0.55 ppm). Además, en los espectros de RMN-<sup>19</sup>F se observa la resonancia p-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> desplazada a campo más alto con respecto al valor observado para los derivados E(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. La diferencia de desplazamiento químico entre las señales ( $\Delta\delta(p-m, F) > 3$ ) en el complejo **35-F** pone de manifiesto la presencia de una interacción anión-catión, como indican los estudios



realizados para aniones de tipo  $[\text{RB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ .<sup>[68-70]</sup> Sin embargo, hasta el momento no se ha realizado un estudio que permita determinar este comportamiento para aniones alquilaluminato  $[\text{RAL}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ . Además, la interacción anión-cation también explicaría la solubilidad de estas especies en un disolvente apolar como  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Los espectros de RMN- $^1\text{H}$  presentan también un singlete correspondiente al anillo  $\text{Cp}^*$  y las señales correspondientes a los grupos isopropilo ( $\text{CHMe}_2$ ), bien como dos dobletes para los grupos metilo diastereotópicos ( $\text{Me}_2\text{CH}$ ) y como un septuplete para los grupos CH (complejo **35-F**) o como un multiplete ancho que corresponde a los tres grupos isopropilo (complejo **35-G**).

Tabla 4.4. Datos de RMN ( $\delta$ ) de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{19}\text{F}$  de los compuestos 35-F y 35-G a 25°C.

 <p style="text-align: center;">E = B (35-F), Al (35-G)</p>				
Asignación	$^1\text{H}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) (35-F)	$^{13}\text{C}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) (35-F)	$^1\text{H}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) (35-G)	$^{13}\text{C}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) (35-G)
$\text{MeE}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	0.49 (sa, 3 H)	30.1	0.08 (sa, 3 H)	No se observa
$\text{TiOSiPr}_3$	0.77 (sept, 3 H, $^3J = 7$ Hz, $\text{Me}_2\text{CH}$ ); 0.83, 0.91 (d, 2 x 9 H, $^3J = 7$ Hz, $\text{Me}_2\text{CH}$ )	14.3 (CH), 18.4 ( $\text{Me}_2\text{CH}$ )	0.90 (m, 21 H, $\text{Me}_2\text{CH}$ , $\text{Me}_2\text{CH}$ )	14.3 (CH), 18.4 ( $\text{Me}_2\text{CH}$ )
TiMe	1.43 (s, 3 H)	73.3	1.20 (s, 3 H)	71.3
$\text{C}_5\text{Me}_5$	1.53 (s, 15 H)	11.9	1.56 (s, 15 H)	11.8
$\text{C}_5\text{Me}_5$	-	131.5	-	131.5
$\text{C}_6\text{F}_5$	-	137.2, 140.6, 148.6	-	137.2, 142.3, 150.6
RMN- $^{19}\text{F}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) (35-F): -133.1 (o- $\text{C}_6\text{F}_5$ ), -159.2 (p- $\text{C}_6\text{F}_5$ ), -164.3 (m- $\text{C}_6\text{F}_5$ ) RMN- $^{19}\text{F}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) (35-G): -122.4 (o- $\text{C}_6\text{F}_5$ ), -153.7 (p- $\text{C}_6\text{F}_5$ ), -161.5 (m- $\text{C}_6\text{F}_5$ )				

#### 4.4.4. Estudio por difracción de rayos X del complejo $[\text{TiCp}^*\{\text{OB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}(\mu\text{-O})]_2$ (36).

En un intento de cristalizar el complejo iónico 35-F en una mezcla de disolventes tolueno/hexano a temperatura ambiente, se obtuvieron monocristales del complejo dinuclear  $\mu$ -oxo  $[\text{TiCp}^*\{\text{OB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}(\mu\text{-O})]_2$  (36), adecuados para su estudio por difracción de rayos X (Figura 4.2). La formación de esta especie neutra resulta de la hidrólisis de los enlaces Ti-Me, Ti-OSiPr y Me-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> y una redistribución de ligandos entre el anión y el catión en la especie 35-F. Una selección de longitudes y ángulos de enlace de esta estructura se recoge en la Tabla 4.5.

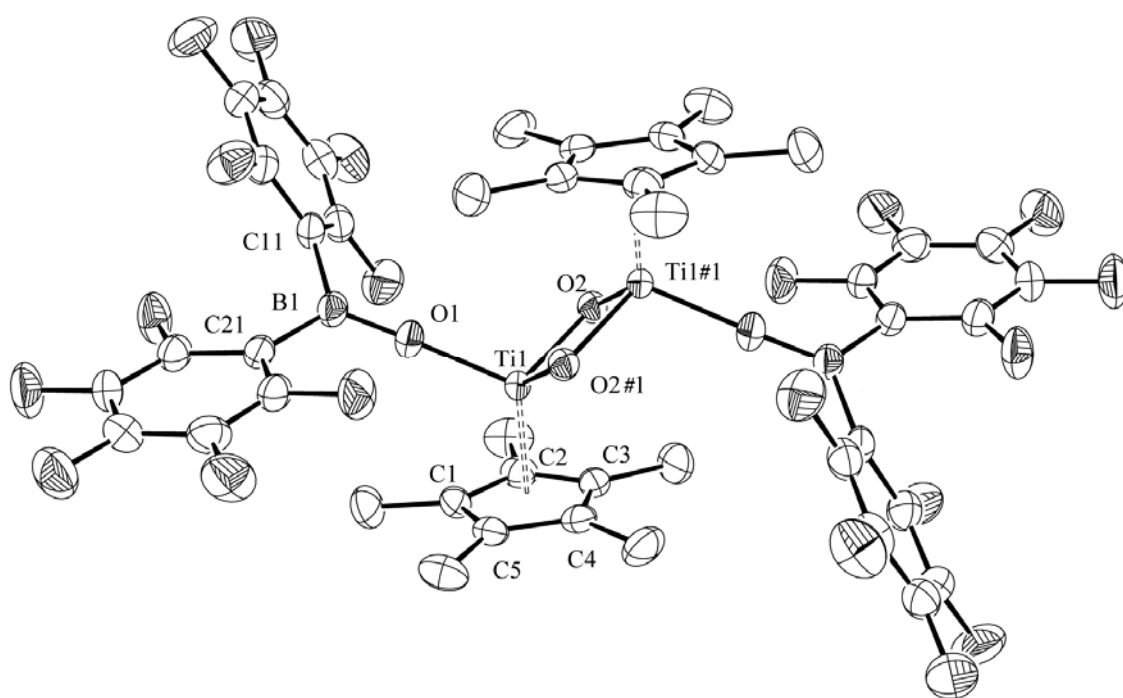


Figura 4.2. Representación ORTEP de la estructura cristalina del compuesto 36.

Tabla 4.5. Selección de distancias y ángulos de enlace del complejo 36.

Distancias de enlace (Å)			
C(1)-C(5)	1.423(4)	Ti(1)-C(5)	2.381(2)
C(1)-C(2)	1.429(3)	Ti(2)-C(35)	2.381(4)
C(2)-C(3)	1.433(4)	Ti(1)-Cg(Cp*)	2.051
C(3)-C(4)	1.419(4)	Ti(1)-O(1)	1.9058(18)
C(4)-C(5)	1.433(6)	Ti(1)-O(2)	1.8459(17)
Ti(1)-C(1)	2.414(2)	Ti(1)-Ti(1)#1	2.7492(9)
Ti(1)-C(2)	2.395(2)	O(1)-B(1)	1.326(3)
Ti(1)-C(3)	2.368(2)	B(1)-C(11)	1.612(4)
Ti(1)-C(4)	2.357(2)	B(1)-C(21)	1.605(4)
Ángulos de enlace (°)			
O(2)-Ti(1)-O(1)	108.59(8)	Ti(1)-O(2)-Ti(1)#1	95.57(7)
O(2)-Ti(1)-O(2)#1	84.43(7)	C(11)-B(1)-C(21)	119.2(2)
B(1)-O(1)-Ti(1)	173.36(19)		

Cg(Cp\*): centroide del anillo Cp\* ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>). #1: transformaciones de simetría para generar átomos equivalentes.

Este compuesto es una molécula dinuclear con simetría C<sub>2</sub> constituida por dos unidades [TiCp\*{OB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}] que se encuentran unidas por dos puentes  $\mu$ -O entre los átomos de titanio. La coordinación de los átomos de titanio corresponde a la habitual de taburete de piano<sup>[71]</sup> y los átomos de boro se encuentran en un entorno triangular plano.

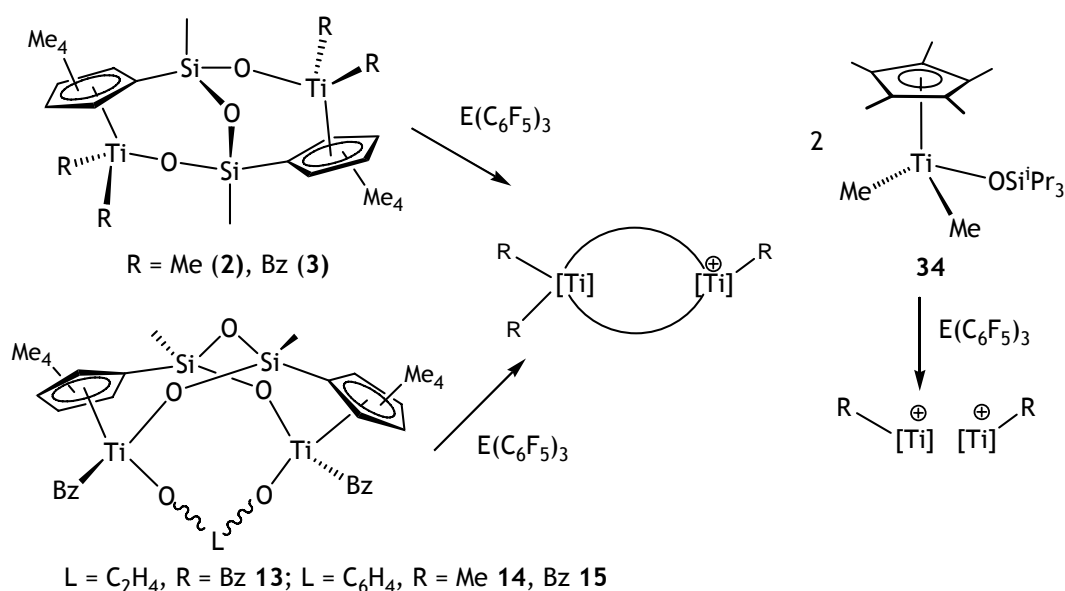
En esta estructura los grupos oxoborato se sitúan de modo que las repulsiones estéricas sean menores, es decir, en posiciones opuestas al plano definido por los dos átomos de titanio y los dos átomos de oxígeno de los puentes  $\mu$ -O. Las estructuras de rayos X de complejos de titanio con grupos oxoborato (OBR<sub>2</sub>, R = mesitilo) descritas en la bibliografía, poseen distancias Ti-O (1.79-1.93 Å) y B-O (1.34-1.37 Å) similares a las del complejo 36, aunque en general el ángulo Ti-O-B es más cerrado ( $\approx$ 158-170°) debido posiblemente a que el grupo mesitilo es más grande

y los enlaces Ti-O-B se cierran para disminuir las posibles repulsiones estéricas.<sup>[72-74]</sup> La distancia B-C se encuentra en el rango habitual ( $\approx 1.62-1.64$  Å) para complejos con grupos B-C(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>).<sup>[75,76]</sup>

Tanto la distancia Ti(1)-O(2) ( $\approx 1.81-1.86$  Å) como la distancia Ti(1)⋯Ti(1)#1 ( $\approx 2.74-2.76$  Å) se encuentran dentro de los valores encontrados para complejos similares en los que dos átomos de titanio están unidos por dos puentes oxo ( $\mu$ -O).<sup>[77-79]</sup>

#### 4.4.5. Ensayos de polimerización.

Los complejos estudiados en la polimerización de metilmetacrilato son los complejos dinucleares [(TiR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>( $\mu$ -{(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMeO)<sub>2</sub>( $\mu$ -O))}] (R = Me **2**, Bz **3**) y [(TiR)<sub>2</sub>( $\mu$ -O<sub>2</sub>L)( $\mu$ -{(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMeO)<sub>2</sub>( $\mu$ -O))}] (O<sub>2</sub>L = O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> R = Bz **13**; O<sub>2</sub>L = 1,2-(O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> R = Me **14**, Bz **15**) y el complejo mononuclear [TiCp\*Me<sub>2</sub>(OSiPr<sub>3</sub>)] (**34**) (Esquema 4.15). De nuevo, conviene recordar que al igual que en la polimerización de etileno, se ha empleado un complejo mononuclear de características estructurales similares a las de los complejos dinucleares.



Esquema 4.15. Compuestos que se han estudiado en polimerización de MMA.

Las condiciones utilizadas para llevar a cabo los estudios de polimerización de MMA descritos en la bibliografía son diversas. El disolvente más utilizado es tolueno, y la temperatura a la que se realiza el proceso oscila entre 10-40°C, aunque también se suele trabajar a temperaturas más bajas o más altas para estudiar la variación de la tacticidad del polímero con la temperatura.<sup>[49,80]</sup> Los cocatalizadores más frecuentes son los ácidos de Lewis  $B(C_6F_5)_3$  y  $Al(C_6F_5)_3$ , aunque con algunos complejos de níquel<sup>[81,82]</sup> se ha empleado MMAO (MAO modificado). El procedimiento habitual de polimerización consiste en la adición del monómero sobre la especie activa formada previamente mediante la reacción del precursor con el cocatalizador.

Según se ha descrito en el Capítulo 3, la transformación total del complejo **3** en una especie dicatiónica por eliminación de dos grupos bencilo requiere varios días de reacción a temperatura ambiente y un gran exceso de  $B(C_6F_5)_3$  (apartado 3.2.3.3). Teniendo en cuenta este resultado, la relación complejo/cocatalizador que se ha utilizado en estos estudios de polimerización es 1:1, de modo que se eliminaría un solo grupo alquilo lo que daría lugar a especies de naturaleza monocatiónica, evitando así posibles interferencias de especies dicatiónicas. Además los complejos con puente dialcoxo **13-15** tampoco reaccionan con exceso de  $B(C_6F_5)_3$  (apartado 3.4.5).

Los experimentos se realizaron bajo diversas condiciones en tolueno, con una cantidad de 0.06 mmoles de los complejos dinucleares (**2**, **3**, **13**, **14** y **15**, Esquema 4.15) y con 0.12 mmoles del complejo mononuclear **34**, con el objetivo de que en el medio de reacción el número de centros metálicos sea el mismo en cada experimento y entonces poder comparar el comportamiento de ambos sistemas (Tabla 4.6).

Tabla 4.6. Polimerización de MMA con los complejos 2, 3, 13, 14, 15 y 34, empleando  $E(C_6F_5)_3$  ( $E = B, Al$ ) como cocatalizadores.

Prueba <sup>a</sup>	Complejo /E	t (min)	Rend (%)	$10^4M_n$ calc <sup>b</sup>	$10^4M_n$ (g/mol) <sup>c</sup>	$M_w/M_n^c$	[ $\eta$ ] (%) <sup>d</sup>	[ $\eta$ ] (%) <sup>d</sup>	[ $\eta$ ] (%) <sup>d</sup>
1	2/B	5	70	1.10	6.30	1.20	5	25	70
2 <sup>e</sup>	2/B	30	70	1.10	1.80	1.03	5	33	62
3 <sup>f</sup>	2/B	30	60	0.94	13.50	1.42	4	25	71
4	2/Al	30	20	0.32	8.54	1.83	8	30	62
5	3/E	30/60	0	-	-	-	-	-	-
6	3/B	180	34	0.52	6.91	1.31	12	28	60
7	3/Al	180	25	0.38	16.11	1.30	5	23	72
8	13, 14, 15/E	30/60/ 180	0	-	-	-	-	-	-
9	13, 14, 15/2Al	30/60/ 180	0	-	-	-	-	-	-
10	34/B	30	60	0.47	1.52	1.01	9	28	63
11	34/Al	30	0	-	-	-	-	-	-
12 <sup>g</sup>	34/B	30	10	0.07	n.d.	n.d.	8	29	63

<sup>a</sup>Condiciones de polimerización: complejos dinucleares [2] = [3] = [13] = [14] = [15] = 0.06 mmol y  $[E(C_6F_5)_3]$  = 0.06 mmol en tolueno (2 mL), MMA (1 mL, [MMA]:[complejo dinuclear] = 155), 25°C; complejo mononuclear [34] = 0.12 mmol y  $[E(C_6F_5)_3]$  = 0.12 mmol en tolueno (2 mL), MMA (1 mL, [MMA]:[34] = 78), 25°C. <sup>b</sup> $M_n$  calc = (rendimiento (%)) x [MMA]/ $n[Ti]$  x Fw MMA/100; n = número de átomos de titanio por molécula; Fw MMA = 100.81 g mol<sup>-1</sup>. <sup>c</sup>Determinado por GPC en THF frente a medidas de poliestireno estándar. <sup>d</sup>Determinado por RMN-<sup>1</sup>H en CDCl<sub>3</sub>. <sup>e</sup>5 mL of tolueno. <sup>f</sup>T (°C) = -20°C. <sup>g</sup>[34] = 0.12 mmol y  $[B(C_6F_5)_3]$  = 0.06 mmol.

El sistema 2/ $B(C_6F_5)_3$  polimeriza MMA a temperatura ambiente rápidamente, de modo que a los cinco minutos de reacción se forma una abundante masa gelatinosa que no se puede agitar (prueba 1). El mismo experimento se repitió con mayor cantidad de disolvente (prueba 2), para poder controlar el tiempo de reacción y evitar problemas de difusión, obteniéndose también un rendimiento de 70% en 30 minutos. En ambos casos, los PMMA son sindiotácticos (70%), destacando un menor peso molecular y una polidispersidad más estrecha para el

polímero obtenido en la prueba con más disolvente. Cuando este mismo sistema se emplea en un experimento a  $-20^{\circ}\text{C}$  (prueba 3), el rendimiento es menor, el peso molecular es mayor y su distribución más ancha.

Por otra parte, cuando se combina el complejo **2** con  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (prueba 4), el rendimiento y la sindiotacticidad disminuyen, mientras que la polidispersidad es la más alta de todos los polímeros obtenidos.

Las pruebas realizadas con el sistema bencilo **3**/ $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  requieren mayores tiempos de reacción debido a que el grupo bencilo posee menos carácter nucleofílico que el grupo metilo, lo que dificulta la inserción de dicho grupo en el monómero. Por ello, fue necesario aumentar el tiempo de reacción para conseguir un rendimiento moderado (pruebas 6 y 7). En este caso, se observa que la sindiotacticidad y el peso molecular son mayores cuando se emplea  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (prueba 7) en lugar de  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (prueba 6), aunque al igual que en las pruebas con el complejo metilo **2**, el rendimiento con  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  es menor.

Los complejos alquilo con puente dialcoxo (**13**, **14** y **15**) no presentan actividad en presencia de un equivalente de  $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  en las condiciones indicadas anteriormente (prueba 8). Esto lo podemos justificar teniendo en cuenta que en complejos de metales del grupo cuatro, es necesario que la especie catiónica posea un grupo R unido al metal que pueda dar lugar al ataque nucleofílico del monómero coordinado para que se produzca la polimerización de MMA. Tampoco presentan ninguna actividad cuando se ensayan en presencia de dos equivalentes de  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (prueba 9), hecho que podría favorecer la polimerización mediante un mecanismo bimetálico<sup>[53]</sup> (**Esquema 4.10**).



La polimerización de MMA con el complejo mononuclear **34** muestra la misma tendencia en el rendimiento independientemente del cocatalizador empleado, rendimiento moderado para  $B(C_6F_5)_3$  (prueba 10) y nulo para  $Al(C_6F_5)_3$  (prueba 11). Sin embargo, el rendimiento y la sindiotacticidad son menores que los observados para el complejo metilo **2** aunque la polidispersidad es muy estrecha al igual que la observada para el complejo **2** en la prueba 2.

Teniendo en cuenta que la relación Ti:B empleada en la polimerización de MMA con los complejos dinucleares es 2:1, se realizó una experiencia con el sistema **34**/ $B(C_6F_5)_3$  empleando esta misma relación, obteniéndose en este caso un rendimiento muy bajo (prueba 12).

Esta diferencia de comportamiento observada en procesos de polimerización de MMA entre complejos mononucleares y dinucleares cuando la relación Ti:B es 2:1 parece indicar que el mecanismo es diferente en ambos casos. Aunque sería necesario realizar estudios cinéticos, podemos proponer que el mecanismo de reacción en el caso de complejos dinucleares es bimetálico<sup>[57]</sup> con transferencia de cadena de PMMA entre los dos átomos de titanio (titanio catiónico y titanio neutro) (**Esquema 4.9**) mientras que para el complejo mononuclear sería monometálico, es decir, la cadena de PMMA crecería sobre el mismo átomo de titanio<sup>[33,35,83,84]</sup> (**Esquema 4.8**) y por ello, cuando se emplea la proporción 2Ti:1B genera un número insuficiente de centros activos para que se produzca la polimerización.

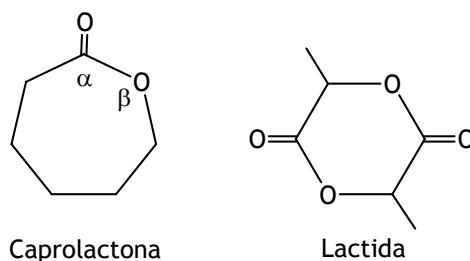
En general, los polímeros obtenidos fueron predominantemente sindiotácticos ( $rr = 60-70\%$ ) y los pesos moleculares obtenidos indican

una baja eficiencia en relación a los pesos moleculares calculados ( $M_n$  calc)<sup>5</sup>.

#### 4.5. Polimerización de $\epsilon$ -caprolactona (CL).

##### 4.5.1. Antecedentes bibliográficos sobre la polimerización de ésteres cíclicos.

El interés por los polímeros biodegradables y biocompatibles ha aumentado considerablemente en la última década.<sup>[85,86]</sup> En este sentido, la polimerización de ésteres cíclicos como  $\epsilon$ -caprolactona (CL) y L-lactida (Esquema 4.16), que pueden obtenerse de fuentes de energía renovables (cereales), ha recibido una gran atención en numerosos grupos de investigación. Estos polímeros y sus comonómeros se utilizan en numerosas aplicaciones farmacéuticas y médicas como implantes e instrumentos quirúrgicos<sup>[87-89]</sup> y también como aditivos de PVC y resinas para mejorar la resistencia al impacto.



---

Esquema 4.16. Monómeros polares cíclicos.

---

- Complejos organometálicos empleados en la polimerización de caprolactona.

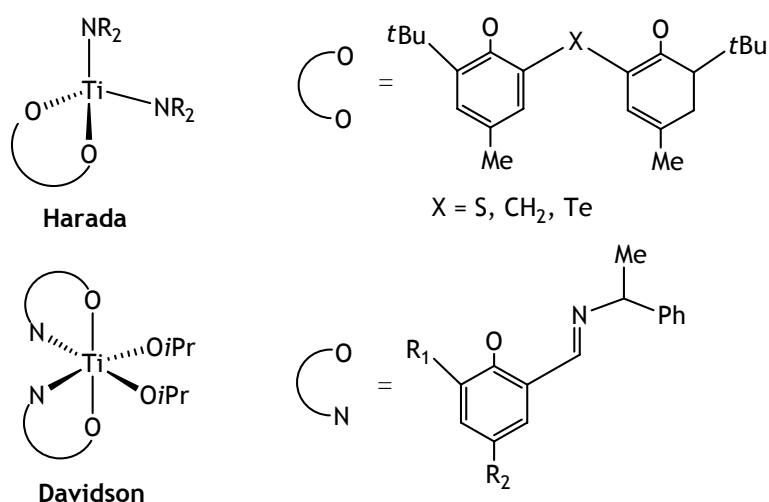
La polimerización de ésteres cíclicos ha sido ampliamente estudiada empleando complejos de estaño,<sup>[90,91]</sup> cinc,<sup>[92-94]</sup> aluminio,<sup>[95-99]</sup> magnesio<sup>[93,100-102]</sup> y lantánidos,<sup>[103-106]</sup> que son catalizadores efectivos en estos

---

<sup>5</sup>Los datos de  $M_n$  calc se calculan considerando que el número de centros activos en el complejo dinuclear es 1.

procesos, con los que se obtienen buenos rendimientos y polímeros de alto peso molecular.

Sin embargo, son menos los ejemplos de los complejos de metales del grupo cuatro que se utilizan en polimerización de caprolactona. Los complejos de titanio empleados como catalizadores poseen ligandos multidentados que permiten un mayor control de estos procesos en comparación con los complejos formados por ligandos monodentados y poco voluminosos.<sup>[107]</sup> Los estudios realizados por Harada y col. demuestran que derivados bisariloxo de titanio producen la polimerización viva de caprolactona (**Esquema 4.17**).<sup>[108,109]</sup> Estos ligandos contribuyen a la estabilización de la especie activa mediante la coordinación del puente (átomo de azufre), permitiendo alcanzar una actividad alta. Siguiendo con esta línea, Davidson y col. han publicado recientemente la síntesis y caracterización de complejos amino bisfenolato con los que también se obtienen buenos resultados en polimerización de ésteres cíclicos, al igual que con complejos que poseen ligandos quelato como catecol.<sup>[110,111]</sup>



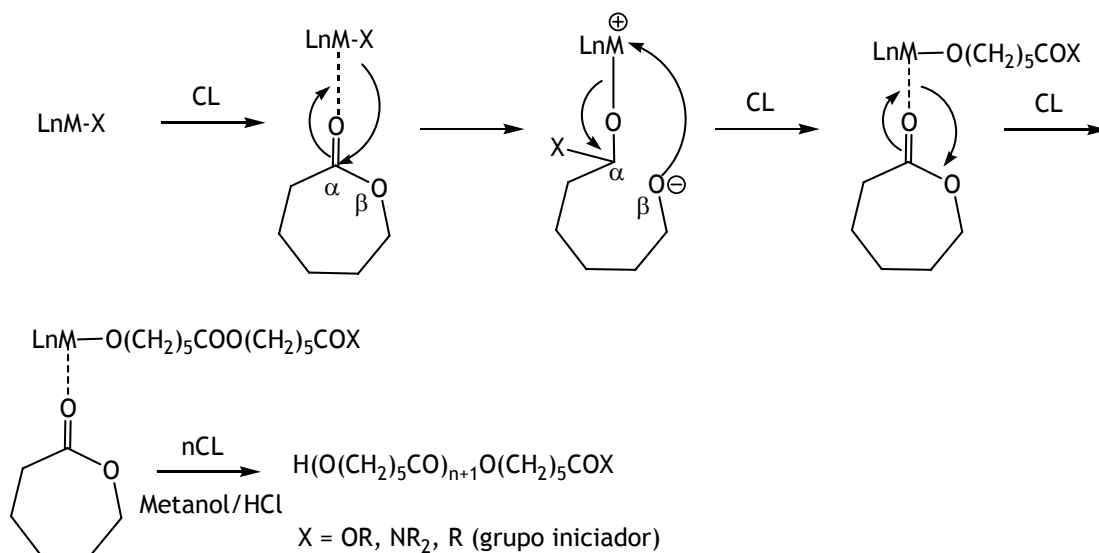
**Esquema 4.17.** Complejos de titanio empleados en la polimerización de caprolactona.

Los estudios de polimerización con complejos dinucleares, no son muy numerosos, aunque parecen indicar que efectos cooperativos entre los

centros metálicos mejoran el rendimiento o aumentan el peso molecular favoreciendo el proceso de polimerización. Este comportamiento se ha observado para complejos dinucleares de aluminio,<sup>[112]</sup> cinc,<sup>[112]</sup> titanio<sup>[109,113]</sup> y titanio-aluminio.<sup>[114]</sup>

- Mecanismo de polimerización.

El mecanismo de polimerización propuesto para ésteres cíclicos consiste en la coordinación del monómero al centro metálico y posterior ataque nucleofílico de un grupo del complejo organometálico al átomo de carbono carbonílico, provocando la ruptura del enlace  $C_{\alpha}-O_{\beta}$ .<sup>[115]</sup> Después se produce una reorganización de enlaces y se forma un enlace metal-alcoxo. La siguiente molécula de monómero se coordinaría al centro metálico y posteriormente se produciría de nuevo la ruptura del ciclo por ataque nucleofílico de la cadena polimérica (**Esquema 4.18**). Finalmente, la hidrólisis del enlace M-O da lugar a la formación de un grupo hidroxilo al final de la cadena polimérica.



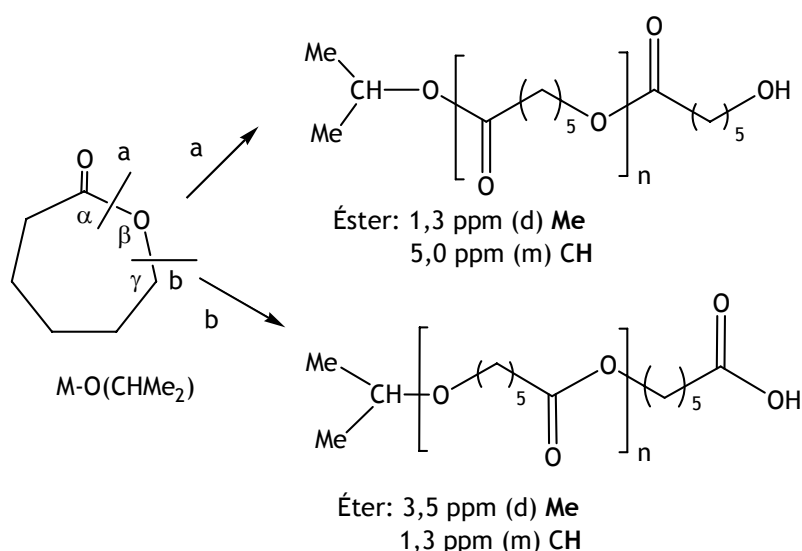
**Esquema 4.18.** Mecanismo de polimerización de caprolactona.

Según el mecanismo propuesto, los grupos unidos directamente al metal en el complejo organometálico son los responsables del ataque

nucleofílico y en consecuencia de la apertura del ciclo y, por tanto, la presencia de un cocatalizador no es necesaria para generar la especie activa responsable del proceso como sucede en otros procesos de polimerización. Los grupos iniciadores más efectivos son grupos alcoxo, por lo que en general los complejos que se estudian poseen dichos grupos OR (en general, isopropóxido) unidos al metal. Cuando no es posible la síntesis del derivado alcoxo, la polimerización se realiza con un precursor cloruro en presencia de un equivalente de alcohol bencílico para que se produzca la polimerización.<sup>[112]</sup> También existen algunos ejemplos en los cuales los grupos iniciadores son grupos amido,<sup>[108]</sup> alquilo<sup>[94]</sup> o cloruro.<sup>[116]</sup>

- Análisis de grupos terminales de la PCL mediante RMN.

El estudio por RMN de la PCL permite identificar cuál es el grupo iniciador de la polimerización, en aquellos casos en los que exista más de un grupo iniciador unido al metal, y confirmar cual de los dos enlaces O-C (a, b) del monómero se rompe en este proceso (**Esquema 4.19**).<sup>[104]</sup>

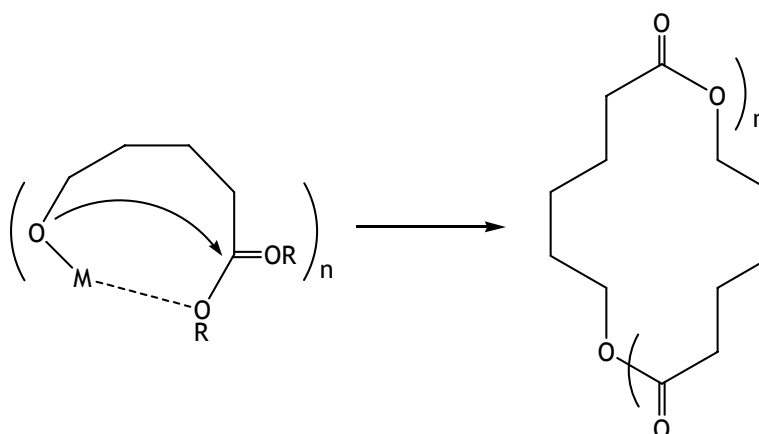


**Esquema 4.19.** Determinación del grupo iniciador en polimerización de caprolactona por RMN.

- Reacciones de transesterificación.

Durante el proceso de polimerización, se pueden producir reacciones laterales como las reacciones de transesterificación en la cadena que va creciendo. Estas reacciones pueden ser intramoleculares e intermoleculares y consisten en el ataque nucleofílico del grupo alcoxo unido al metal sobre el carbono carbonílico terminal de la cadena polimérica.

En el caso de reacciones intramoleculares se forman polímeros cíclicos debido a que el polímero alcanza una longitud de cadena en la que la disposición cíclica es más favorable, desde el punto de vista entrópico, que la disposición lineal (**Esquema 4.20**).

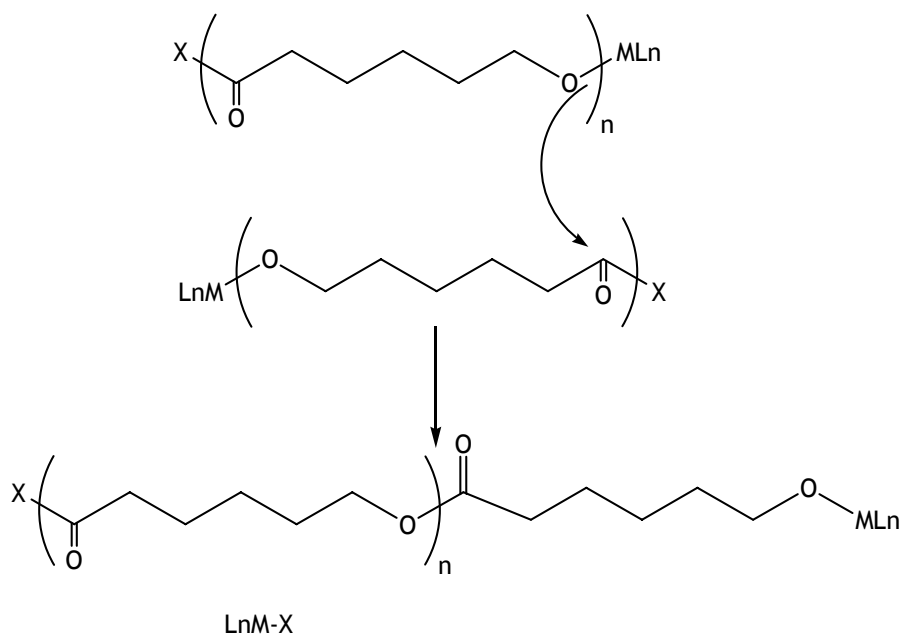


---

**Esquema 4.20.** Proceso de transesterificación intramolecular.

---

En procesos de transesterificación intermoleculares los polímeros obtenidos son lineales con una distribución de pesos moleculares muy ancha, debido a que se forman cadenas de polímero de diferente longitud (**Esquema 4.21**).



Esquema 4.21. Proceso de transesterificación intermolecular.

El peso molecular también se puede ver afectado por el número de grupos iniciadores que participen en la reacción de polimerización. De modo que en aquellos complejos en los que el monómero polimerice a través de más de un grupo iniciador unidos al mismo centro metálico, el peso molecular del polímero disminuye.<sup>[117]</sup>

#### 4.5.2. Ensayos de polimerización.

En este estudio nos hemos centrado fundamentalmente en la aplicación de complejos que posean grupos isopropóxido terminales debido a la facilidad que presentan estos grupos para generar la ruptura del ciclo en el monómero y favorecer así la formación de PCL. Los complejos dinucleares que hemos empleado en este estudio son el complejo tetraalcóxido de titanio  $[\{\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_2\}_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  (7) y el complejo con el puente fenilendialcoxo  $[(\text{TiCl})_2(\mu\text{-}1,2\text{-}(\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4)(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  (10) y como complejo mononuclear el derivado pentametilciclopentadienilo  $[\text{TiCp}^*(\text{O}i\text{Pr})_3]$  (I).<sup>[118]</sup>

Los experimentos fueron realizados añadiendo a temperatura ambiente 1 gramo de monómero a una disolución del precursor en tolueno y posteriormente ajustando la temperatura del proceso.<sup>6</sup> La cantidad de catalizador añadida es de 0.04 mmol para los complejos dinucleares **7** y **10** y de 0.08 mmol para el complejo mononuclear [TiCp\*(OiPr)<sub>3</sub>] (**I**), con el fin de que el número de átomos metálicos sea el mismo en todos los casos.

Tabla 4.7. Polimerización de caprolactona con los complejos **7** y [TiCp\*(OiPr)<sub>3</sub>].

Prueba <sup>a</sup>	Complejo	t (h)	T <sup>a</sup> (°C)	g PCL	Rend (%)	10 <sup>4</sup> Mn (g/mol) <sup>b</sup>	10 <sup>4</sup> Mn calc <sup>c</sup>	Mw/Mn <sup>d</sup>
1	<b>10</b>	6	100/140	0	0	-	-	-
2	<b>7</b>	24	25	0	0	-	-	-
3	<b>7</b>	6	60	0	0	-	-	-
4	<b>7</b>	6	100	0.12	12	-	-	-
5	<b>7</b>	6	140	0.75	75	2.95	0.94	1.24
6	<b>I</b>	24	25	0	0	-	-	-
7	<b>I</b>	6	60	0	0	-	-	-
8	<b>I</b>	6	100	0.14	14	-	-	-
9	<b>I</b>	6	140	0.76	76	1.63	0.95	1.11

<sup>a</sup>Condiciones de polimerización: complejo dinuclear [**7**] = 0.04 mmol, complejo mononuclear **M** = [TiCp\*(OiPr)<sub>3</sub>] = 0.08 mmol, tolueno (5 mL), 1 g ε-caprolactona, [ε-caprolactona]/[nTi] = 110 (n = número de átomos de titanio). <sup>b</sup>Determinado por GPC frente a medidas de poliestireno estándar. <sup>c</sup>Mn calc = (rendimiento (%) x [ε-caprolactona]/[nTi] x Fw ε-caprolactona)/100; Fw ε-caprolactona = 114.14 gmol<sup>-1</sup>.

Según se indica en la **Tabla 4.7**, el complejo dinuclear con el puente fenilendialcoxo (**10**) no presenta actividad en las condiciones ensayadas, debido posiblemente a que el grupo cloro no es capaz de actuar como iniciador, como consecuencia de la dificultad que presenta dicho grupo cloro para producir el ataque nucleofílico en el monómero (prueba 1). Los complejos **7** y **I** presentan un comportamiento similar en

<sup>6</sup> Los complejos **7** y **M** son estables a las temperaturas en las que se realizaron las pruebas de polimerización.



la polimerización de caprolactona. Mientras que a temperatura ambiente ambos son inactivos (pruebas 2 y 6), el rendimiento aumenta con la temperatura hasta alcanzar un rendimiento alto (75%) a 140°C (pruebas 5 y 9).

Los pesos moleculares obtenidos indican una baja eficiencia en relación a los pesos moleculares calculados ( $M_n$  calc). Lo más significativo de estos resultados es que el peso molecular del polímero obtenido con el complejo dinuclear **7** es prácticamente el doble que el obtenido con el complejo mononuclear (I). Esto se podría justificar porque el crecimiento del polímero en el complejo dinuclear se diera en un sólo átomo de titanio, ya que el otro podría estar bloqueado por la coordinación de un grupo carbonilo de la cadena polimérica impidiendo de este modo la entrada de monómero.

El análisis de grupos terminales realizado mediante espectroscopia de RMN- $^1\text{H}$  de los polímeros obtenidos, muestra las señales a 5.0 ppm y de 1.3 ppm que corresponden a un grupo isopropóxido de un éster. Estos datos indican que la iniciación del proceso se produce por ruptura del enlace  $\text{C}_\alpha\text{-O}$  (Figura 4.3).

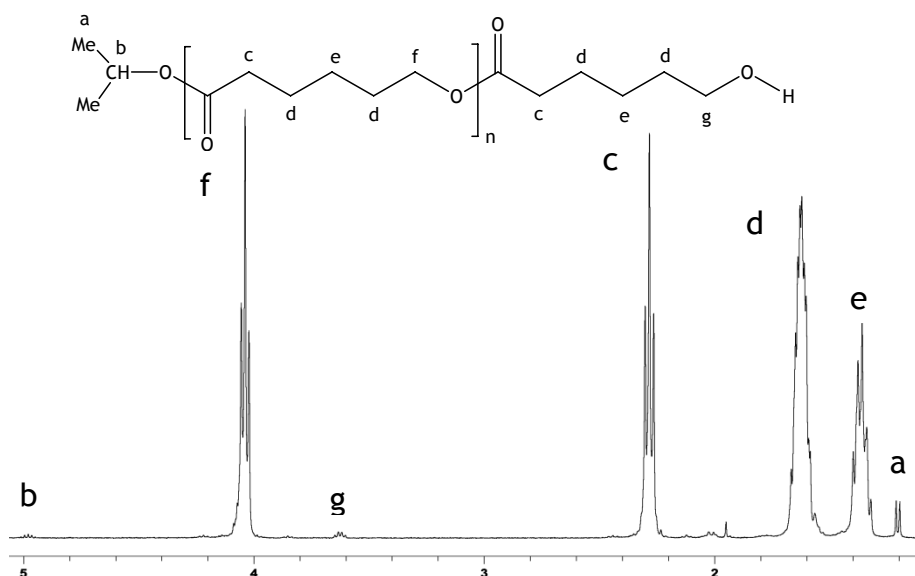


Figura 4.3. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  de PCL.

## 4.6. Bibliografía.

- [1] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, I. P. Rothwell, A. Singh, *Alcoxo and Aryloxo Derivatives of Metals*, Academic Press **2001**.
- [2] K. Nomura, N. Naga, M. Miki, K. Yanagi, A. Imai, *Organometallics* **1998**, *17*, 2152.
- [3] K. Nomura, J. Y. Liu, S. Padmanabhan, B. Kitiyanan, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *267*, 1.
- [4] K. Nomura, T. Komatsu, Y. Imanishi, *Macromolecules* **2000**, *33*, 8122.
- [5] D. J. Byun, A. Fudo, A. Tanaka, M. Fujiki, K. Nomura, *Macromolecules* **2004**, *37*, 5520.
- [6] K. Nomura, A. Tanaka, S. Katao, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *254*, 197.
- [7] T. A. Manz, K. Phomphrai, G. Medvedev, B. B. Krishnamurthy, S. Sharma, J. Haq, K. A. Novstrup, K. T. Thomson, W. N. Delgass, J. M. Caruthers, M. M. Abu-Omar, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3776.
- [8] K. Nomura, J. Liu, M. Fujiki, A. Takemoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14170.
- [9] K. Nomura, H. Okumura, T. Komatsu, N. Naga, *Macromolecules* **2002**, *35*, 5388.
- [10] H. Zhang, D. J. Byun, K. Nomura, *Dalton Trans.* **2007**, 1802.
- [11] W. Wang, T. Tanaka, M. Tsubota, M. Fujiki, S. Yamanaka, K. Nomura, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 433.
- [12] K. Nomura, M. Tsubota, M. Fujiki, *Macromolecules* **2003**, *36*, 3797.
- [13] N. Tomotsu, N. Ishihara, T. H. Newman, M. T. Malanga, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *128*, 167.
- [14] M. H. Lee, S. K. Kim, Y. Do, *Organometallics* **2005**, *24*, 3618.
- [15] H. Hanaoka, T. Hino, M. Nabika, T. Kohno, K. Yanagi, Y. Oda, A. Imai, K. Mashima, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4717.
- [16] G. H. Llinas, M. Mena, F. Palacios, P. Royo, R. Serrano, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *340*, 37.
- [17] S. H. Lee, C. J. Wu, U. G. Joung, B. Y. Lee, J. Park, *Dalton Trans.* **2007**, 4608.
- [18] N. Guo, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2246.
- [19] J. Wang, H. Li, N. Guo, L. Li, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **2004**, *23*, 5112.
- [20] S. K. Noh, S. Kim, Y. Yang, W. S. Lyoo, D. H. Lee, *Eur. Polym. J.* **2004**, *40*, 227.
- [21] N. Guo, L. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6542.
- [22] H. Li, L. Li, T. J. Marks, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4937.
- [23] V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem.Rev.* **2003**, *103*, 283.

- [24] M. Tamm, S. Randoll, E. Herdtweck, N. Kleigrewe, G. Kehr, G. Erker, B. Rieger, *Dalton Trans.* **2006**, 459.
- [25] K. A. O. Starzewski, B. S. Xin, N. Steinhauser, J. Schweer, J. Benet-Buchholz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1799.
- [26] N. Naga, K. Mizunuma, *Polymer* **1998**, *39*, 5059.
- [27] L. S. Boffa, B. M. Novak, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1479.
- [28] C. Duval-Terrie, L. Lebrun, *J. Chem. Educ.* **2006**, *83*, 443.
- [29] K. Hatada, T. Kitayama, K. Ute, *Prog. Polym. Sci.* **1988**, *13*, 189.
- [30] H. Yasuda, H. Yamamoto, K. Yokota, S. Miyake, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4908.
- [31] S. Collins, D. G. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5460.
- [32] W. B. Farnham, W. R. Hertler, **1988**, *U.S. Patent 4*, 728, 706.
- [33] P. A. Cameron, V. C. Gibson, A. J. Graham, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4329.
- [34] J. W. Strauch, J. L. Faure, S. Bredeau, C. Wang, G. Kehr, R. Fröhlich, H. Luftmann, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2089.
- [35] S. Collins, D. G. Ward, K. H. Suddaby, *Macromolecules* **1994**, *27*, 7222.
- [36] H. Frauenrath, H. Keul, H. Hocker, *Macromolecules* **2001**, *34*, 14.
- [37] H. Nguyen, A. P. Jarvis, M. J. G. Lesley, W. M. Kelly, S. S. Reddy, N. J. Taylor, S. Collins, *Macromolecules* **2000**, *33*, 1508.
- [38] H. Deng, T. Shiono, K. Soga, *Macromolecules* **1995**, *28*, 3067.
- [39] M. A. Giardello, Y. Yamamoto, L. Brard, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3276.
- [40] C. M. Cui, A. Shafir, C. L. Reeder, J. Arnold, *Organometallics* **2003**, *22*, 3357.
- [41] H. Yasuda, H. Yamamoto, M. Yamashita, K. Yokota, A. Nakamura, S. Miyake, Y. Kai, N. Kanehisa, *Macromolecules* **1993**, *26*, 7134.
- [42] C. Batis, G. Karanikolopoulos, M. Pitsikalis, N. Hadjichristidis, *Macromolecules* **2003**, *36*, 9763.
- [43] E. Y. X. Chen, W. R. Mariott, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* **2004**, *45*, 993.
- [44] T. Stuhldreier, H. Keul, H. Hocker, T. Englert, *Organometallics* **2000**, *19*, 5231.
- [45] A. Rodríguez-Delgado, W. R. Mariott, E. Y. X. Chen, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3490.
- [46] H. Sinn, W. Kaminsky, H. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 390.
- [47] S. G. Feng, G. R. Roof, E. Y. X. Chen, *Organometallics* **2002**, *21*, 832.

- [48] W. R. Mariott, L. O. Gustafson, E. Y. X. Chen, *Organometallics* **2006**, *25*, 3721.
- [49] Y. Matsuo, K. Mashima, K. Tani, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 960.
- [50] J. Sánchez-Nieves, P. Royo, *Organometallics* **2007**, *26*, 2880.
- [51] R. Arteaga-Müller, J. Sánchez-Nieves, J. Ramos, P. Royo, M. E. G. Mosquera, *Organometallics* **2008**, *27*, 1417.
- [52] A. Rodríguez-Delgado, W. R. Mariott, E. Y. X. Chen, *Macromolecules* **2004**, *37*, 3092.
- [53] J. Z. Jin, D. R. Wilson, E. Y. X. Chen, *Chem. Commun.* **2002**, 708.
- [54] B. Lian, C. M. Thomas, C. Navarro, J. F. Carpentier, *Organometallics* **2007**, *26*, 187.
- [55] N. Barros, M. Schappacher, P. Dessuge, L. Maron, S. M. Guillaume, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1881.
- [56] Y. Li, D. G. Ward, S. S. Reddy, S. Collins, *Macromolecules* **1997**, *30*, 1875.
- [57] G. Stojcevic, H. Kim, N. J. Taylor, T. B. Marder, S. Collins, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5523.
- [58] A. D. Bolig, E. Y. X. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7943.
- [59] C. K. Ober, *J. Chem. Educ.* **1989**, *66*, 645.
- [60] I. R. Peat, W. F. Reynolds, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1359.
- [61] M. Mena, P. Royo, R. Serrano, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Organometallics* **1989**, *8*, 476.
- [62] K. Phomphrai, A. E. Fenwick, S. Sharma, P. E. Fanwick, J. M. Caruthers, W. N. Delgass, M. M. Abu-Omar, I. P. Rothwell, *Organometallics* **2006**, *25*, 214.
- [63] V. Amo, R. Andrés, E. de Jesús, F. J. de la Mata, J. C. Flores, R. Gómez, M. P. Gómez-Sal, J. F. C. Turner, *Organometallics* **2005**, *24*, 2331.
- [64] J. M. Mayer, C. J. Curtis, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2651.
- [65] P. Kubacek, R. Hoffmann, Z. Havlas, *Organometallics* **1982**, *1*, 180.
- [66] J. Pinkas, V. Varga, I. Cisarova, J. Kubista, M. Horacek, K. Mach, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2064.
- [67] E. J. Stoebenau, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8162.
- [68] J. M. Wright, C. R. Landis, M. A. M. P. Ros, A. D. Horton, *Organometallics* **1998**, *17*, 5031.
- [69] A. D. Horton, J. D. With, *Chem. Commun.* **1996**, 1375.
- [70] A. D. Horton, J. de With, A. J. van der Linden, H. van de Weg, *Organometallics* **1996**, *15*, 2672.

- [71] L. M. Engelhardt, R. I. Papasergio, C. L. Raston, A. H. White, *Organometallics* **1984**, *3*, 18.
- [72] S. C. Cole, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Organometallics* **2005**, *24*, 3279.
- [73] S. C. Cole, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Dalton Trans.* **2004**, 3428.
- [74] S. C. Cole, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 4168.
- [75] L. I. Strunkina, M. K. Minacheva, K. A. Lyssenko, P. V. Petrovskii, N. E. Mysova, B. N. Strunin, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, V. B. Shur, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4321.
- [76] H. Sun, A. Spannenberg, V. V. Burlakov, W. Baumann, P. Arndt, U. Rosenthal, *Z. Krist. New Cryst. Struct.* **2002**, *217*, 237.
- [77] D. A. Kissounko, J. M. Hoerter, I. A. Guzei, Q. Cui, S. H. Gellman, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1776.
- [78] P. Gómez-Sal, A. M. Irigoyen, A. Martín, M. Mena, M. Monge, C. Yélamos, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *494*, C19.
- [79] Y. Qian, J. Huang, J. Yang, A. S.C. Chan, W. Chen, X. Chen, L. Guisheng, X. Jin, Q. Yang, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *547*, 263.
- [80] Y. Ning, E. Y. X. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2463.
- [81] X. F. Li, Y. G. Li, Y. S. Li, Y. X. Chen, N. H. Hu, *Organometallics* **2005**, *24*, 2502.
- [82] G. R. Tang, G. X. Jin, *Dalton Trans.* **2007**, 3840.
- [83] S. Tomasi, H. Weiss, T. Ziegler, *Organometallics* **2006**, *25*, 3619.
- [84] H. Deng, K. Soga, *Macromolecules* **1996**, *29*, 1847.
- [85] A. C. Albertsson, I. K. Varma, *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 1466.
- [86] R. E. Drumright, P.R. Gruber, D. E. Henton, *Adv. Mater* **2000**, *12*, 1841.
- [87] K. E. Uhrich, S. M. Cannizzaro, R. S. Langer, K. M. Shakesheff, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3181.
- [88] B. Jeong, Y. H. Bae, D. S. Lee, S. W. Kim, *Nature* **1997**, *388*, 860.
- [89] R. Gref, Y. Minamitake, M. T. Peracchia, V. Trubetskoy, V. Torchilin, R. Langer, *Science* **1994**, *263*, 1600.
- [90] M. H. Chisholm, E. E. Delbridge, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 1167.
- [91] K. B. Aubrecht, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *Macromolecules* **2002**, *35*, 644.
- [92] H. Y. Chen, B. H. Huang, C. C. Lin, *Macromolecules* **2005**, *38*, 5400.
- [93] B. M. Chamberlain, M. Cheng, D. R. Moore, T. M. Ovitt, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3229.

- [94] F. Majoumo-Mbe, E. Smolensky, P. Lonneck, D. Shpasser, M. S. Eisen, E. Hey-Hawkins, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *240*, 91.
- [95] H. Li, C. H. Wang, F. Bai, J. Yue, H. G. Woo, *Organometallics* **2004**, *23*, 1411.
- [96] R. C. Yu, C. H. Hung, J. H. Huang, H. Y. Lee, J. T. Chen, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6450.
- [97] N. Nomura, R. Ishii, M. Akakura, K. Aoi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5938.
- [98] T. M. Ovitt, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1316.
- [99] M. Bouyahyi, E. Grunova, N. Marquet, E. Kirillov, C. M. Thomas, T. Roisnel, J. Carpentier, *Organometallics* **2008**, *27*, 5815.
- [100] T. L. Yu, C. C. Wu, C. C. Chen, B. H. Huang, J. C. Wu, C. C. Lin, *Polymer* **2005**, *46*, 5909.
- [101] E. L. Marshall, V. C. Gibson, H. S. Rzepa, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6048.
- [102] J. Wu, Y. Chen, W. Hung, C. Lin, *Organometallics* **2008**, *27*, 4970.
- [103] T. J. Woodman, M. Schormann, D. L. Hughes, M. Bochmann, *Organometallics* **2004**, *23*, 2972.
- [104] H. T. Sheng, H. Zhou, H. D. Guo, H. M. Sun, Y. M. Yao, J. F. Wang, Y. Zhang, Q. Shen, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 1118.
- [105] J. L. Chen, Y. M. Yao, Y. J. Luo, L. Y. Zhou, Y. Zhang, Q. Shen, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1019.
- [106] Y. Wei, Z. Y. Yu, S. W. Wang, S. L. Zhou, G. S. Yang, L. J. Zhang, G. D. Chen, H. M. Qian, J. X. Fan, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 2263.
- [107] H. R. Kricheldorf, M. Berl, N. Scharnagl, *Macromolecules* **1988**, *21*, 286.
- [108] Y. Takashima, Y. Nakayama, T. Hirao, H. Yasuda, A. Harada, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 612.
- [109] Y. Takashima, Y. Nakayama, K. Watanabe, T. Itono, N. Ueyama, A. Nakamura, H. Yasuda, A. Harada, J. Okuda, *Macromolecules* **2002**, *35*, 7538.
- [110] M. G. Davidson, M. D. Jones, M. D. Lunn, M. F. Mahon, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2282.
- [111] A. J. Chmura, M. G. Davidson, M. D. Jones, M. D. Lunn, M. F. Mahon, *Dalton Trans.* **2006**, 887.
- [112] W. Yao, Y. Mu, A. Gao, W. Gao, L. Ye, *Dalton Trans.* **2008**, 3199.
- [113] S. K. Russell, C. L. Gamble, K. J. Gibbins, K. C. S. Juhl, W. S. Mitchell, A. J. Tumas, G. E. Hofmeister, *Macromolecules* **2005**, *38*, 10336.
- [114] P. Arndt, A. Spannenberg, W. Baumann, S. Becke, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2885.

- [115] O. Dechy-Cabaret, B. Martín-Vaca, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6147.
- [116] J. Lee, Y. Kim, Y. Do, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7701.
- [117] D. Takeuchi, T. Aida, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4607.
- [118] S. Y. Knjazhanski, G. Cadenas, M. García, C. M. Pérez, I. E. Nifant'ev, I. A. Kashulin, P. V. Ivchenko, K. A. Lyssenko, *Organometallics* **2002**, *21*, 3094.





# Capítulo 5

## Parte experimental

---

- 5.1. Condiciones generales de trabajo.
- 5.2. Técnicas estructurales y de análisis.
- 5.3. Productos de partida empleados.
- 5.4. Descripción de las preparaciones de los compuestos sintetizados.
- 5.5. Descripción de las pruebas de polimerización.
- 5.6. Bibliografía.



## 5.1. Condiciones generales de trabajo.

Todas las experiencias y preparaciones descritas en esta Memoria, así como la manipulación de la mayoría de los reactivos y productos, han sido realizadas bajo atmósfera inerte de argón (tipo U-N45 suministrado por la empresa Air-Liquide, con un contenido de O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O inferior a 3 ppm) utilizando técnicas de Schlenk y línea de vacío-argón. La manipulación y conservación de los compuestos preparados, así como la síntesis de algunos de ellos (extremadamente sensibles al oxígeno y al agua) se realizaron en una caja seca MBraun modelo 150-BG con un contenido en O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O inferior a 1 ppm.

Los disolventes orgánicos (SDS) utilizados en la síntesis se purificaron bien por destilación, sobre agentes desecantes apropiados, o bien empleando un sistema de purificación de disolventes de tipo MB-SPS. En el caso de los disolventes deuterados (SDS, Euriso-top) utilizados en la caracterización por espectroscopia de RMN, primero se llevó a cabo la desgasificación mediante ciclos reiterados de congelación-descongelación-vacío y posteriormente fueron almacenados en ampollas con cierre de teflón tipo Young, sobre tamiz molecular de 4 Å previamente activado.

## 5.2. Técnicas estructurales y de análisis.

### 5.2.1. Análisis elemental de C, H, N.

Los análisis elementales de C, H y N fueron realizados en la Universidad de Alcalá utilizando un microanalizador Perkin-Elmer 240-C. Las muestras se prepararon pesando el producto en cápsulas cilíndricas de estaño bajo atmósfera inerte en el interior de la caja seca.

Los datos analíticos de los nuevos compuestos obtenidos aparecen al final de la descripción preparativa correspondiente. Para algunos complejos no fue posible obtener datos analíticos aceptables, por

tratarse de productos muy inestables que siempre aparecen con impurezas debido a su facilidad para hidrolizarse, lo que dificulta mejorar su pureza por recristalización. En dichos casos, los resultados analíticos no se muestran.

### 5.2.2. Resonancia magnética nuclear (RMN).

Los espectros monodimensionales de RMN- $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  y  $^{29}\text{Si}$  fueron realizados en general a temperatura ambiente en un espectrómetro Varian Unity FT-300 (300.13 MHz para  $^1\text{H}$ , 75.47 MHz para  $^{13}\text{C}$  y 288.31 MHz para  $^{19}\text{F}$ ,) o Bruker AV400 (400.13 MHz para  $^1\text{H}$ , 100.60 MHz para  $^{13}\text{C}$ , 376.70 MHz  $^{19}\text{F}$  y 79.49 MHz para  $^{29}\text{Si}$ ). Los desplazamientos químicos en ppm ( $\delta$ ) se han determinado respecto a la señal de TMS para el caso de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , tomando como referencia interna los protones residuales (RMN- $^1\text{H}$ ) y señales de carbono (RMN- $^{13}\text{C}$ ) del disolvente deuterado utilizado:  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta\text{H} = 7.15$ ;  $\delta\text{C} = 128.0$ ;  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta\text{H} = 7.24$ ;  $\delta\text{C} = 77.0$ ;  $\text{XC}_6\text{D}_5$  ( $X = \text{Br}, \text{Cl}, \text{F}$ ),  $\delta\text{H} = 7.12, 7.15, 7.43$ ;  $\delta\text{C} = 123.1, 128.0, 130.7, 131.8$ ;  $\text{C}_7\text{D}_8$ ,  $\delta(\text{CH}_3) = 2.10$ ;  $\delta(\text{CH}_3) = 21.3$ ;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$   $\delta\text{H} = 5.32$ ;  $\delta\text{C} = 53.7$ . En los experimentos de RMN- $^{29}\text{Si}$  y RMN- $^{19}\text{F}$  se ha mantenido la referencia interna del espectrómetro.

Además de los anteriores experimentos de rutina, se han realizado otros cuyas características se indican a continuación:

- gHSQC ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ): experimento bidimensional de correlación directa protón-carbono optimizado a un valor de  $^1J_{\text{CH}} = 145$  Hz.
- gHSQC ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ )-*edited*: experimento bidimensional de correlación directa protón-carbono de fase relativa según el tipo de carbono  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}$  o  $\text{CH}_2$  optimizado a un valor de  $^1J_{\text{CH}} = 145$  Hz.
- gHSQC ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ )-*acoplado*: experimento bidimensional de correlación directa protón-carbono en el que además se observa el

acoplamiento entre ambos núcleos, optimizado a un valor de  $^1J_{CH} = 145$  Hz.

- gHMBC ( $^1H-X$ ): experimento bidimensional de correlación a larga distancia protón- $X$  a dos o tres enlaces y en algunas ocasiones a cuatro enlaces, optimizado a un valor de  $^1J_{CH} = 8$  Hz. La intensidad del pico depende del valor de dicha constante de acoplamiento.
- gTOCSY 1D: experimento monodimensional que por excitación selectiva de un protón nos permite observar las resonancias de todos los protones pertenecientes al mismo sistema de espín. El tiempo de mezcla que se utiliza es de 0.5 ms.
- gNOESY 1D: experimento monodimensional que por excitación selectiva de un protón observamos los protones que se encuentran próximos en el espacio. El efecto NOE es proporcional a  $1/r^6$  ( $r =$  distancia entre los núcleos) y la intensidad del pico también es proporcional a la distancia. El tiempo de mezcla que se utiliza es de 0.5 ms.
- gNOESY 2D: experimento bidimensional de correlación protón-protón donde se observan los picos diagonales (autocorrelación) frente a los picos cruzados (acoplamiento bipolar entre protones cercanos). El tiempo de mezcla que se utiliza es de 0.5 ms ó 0.35 ms.

Para el estudio de especies muy inestables, éstas se han preparado a  $-78^\circ\text{C}$  y su caracterización se ha realizado mediante espectroscopia de RMN a temperatura baja empleando  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  como disolvente.

### 5.2.3. Difracción de rayos X.

La resolución de las estructuras cristalinas de los complejos  $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}\}_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  (**4b**),  $[(\text{TiCl})_2(\mu\text{-O}_2\text{C}_2\text{H}_4)(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  (**9**) y  $[(\text{TiCl})_2\{\mu\text{-1,2-(O)}_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  (**10**) discutidas en el Capítulo 2,  $[\{\text{Ti}(\text{C}_6\text{F}_5)\}(\text{TiCl})\{\mu\text{-1,2-(O)}_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  (**30**) discutida en el Capítulo 3 y  $[\text{TiCp}^*\{\text{OB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}(\mu\text{-O})]_2$  (**36**) discutida en el Capítulo 4 de la Memoria, han sido realizados en la Universidad de Alcalá por la Dra. Marta. E. González Mosquera utilizando un equipo Enraf-Nonius CAD-4.

En la **Tabla 5.1** aparecen recogidos los datos cristalográficos de las estructuras cristalinas del complejo dicitlopentadienilo **4b** y de los complejos con puente dialcoxo **9** (etilendialcoxo) y **10** (fenilendialcoxo). En la **Tabla 5.2** se recogen los datos cristalográficos para el compuesto con el ligando fenilendialcoxo **30** y del compuesto dinuclear  $\mu\text{-oxo}$  **36**.

Tabla 5.1. Datos cristalográficos de los compuestos 4b, 9 y 10.

Datos	Complejo 4b	Complejo 9	Complejo 10
Fórmula molecular	$C_{30}H_{40}Cl_2O_3Si_2Ti_2$	$C_{22}H_{34}Cl_2O_5Si_2Ti_2 \cdot C_6H_{14}$	$C_{26}H_{34}Cl_2O_5Si_2Ti_2$
Peso molecular	671.50	687.54	649.41
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Dimensiones de la celdilla	a = 12.537 (8) Å, b = 15.206 (8) Å, c = 16.338 (9) Å B = 101.59(5)°	a = 17.207 (5) Å, b = 11.438 (3) Å, c = 17.691 (10) Å B = 116.591 (10)°	a = 14.112 (3) Å, b = 10.4098 (7) Å, c = 21.228 (3) Å B = 104.083 (14)°
Volumen Å <sup>3</sup>	3051 (3)	3113.5 (14)	3024.7 (8)
Z	4	4	4
ρ calculada (g/cm <sup>3</sup> )	1.462	1.424	1.426
Dimensiones cristal (mm)	0.258 x 0.224 x 0.16	0.484 x 0.431 x 0.362	0.496 x 0.347 x 0.313
Reflexiones recogidas/únicas	61745/6987 [R (int) = 0.1449]	67211/7118 [R (int) = 0.0687]	21976/6948 [R (int) = 0.0674]
Gof <sup>a</sup>	1.005	1.100	1.039
F (000)	1400	1400	1344
R todos los datos	0.1407	0.0868	0.0808
R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0884	0.0668	0.0441
Diferencia entre pico y agujero	0.913 y -0.757	0.678 y -0.727	0.549 y -0.437

Gof = Goodness-on-fit on  $F^2$ ,  $R = \sum[|F_o| - |F_c|] / [\sum|F_o|]$ .

Tabla 5.2. Datos cristalográficos de los compuestos 30 y 36.

Datos	Complejo 30	Complejo 36
Fórmula molecular	C <sub>32</sub> H <sub>34</sub> ClF <sub>5</sub> O <sub>5</sub> Si <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>21</sub> BF <sub>10</sub> O <sub>2</sub> Ti
Peso molecular	781.02	638.16
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /c	P1
Dimensiones de la celdilla	a = 11.597 (4) Å, b = 17.888 (3) Å, c = 16.826 (5) Å β = 95.61(2)°	a = 10.5180 (19) Å, b = 11.7610 (16) Å, c = 12.8750 (18) Å α = 88.602 (14)°, β = 71.994 (13)°, γ = 65.944 (8)°
Volumen Å <sup>3</sup>	3473.8 (15)	1373.6 (4)
Z	4	2
ρ calculada (g/cm <sup>-3</sup> )	1.493	1.543
Dimensiones cristal (mm)	0.454 x 0.203 x 0.102	0.47 x 0.27 x 0.15
Reflexiones recogidas/únicas	70795/7957 [R(int) = 0.1090]	11939/6289 [R(int) = 0.0414]
Gof	1.066	1.041
F (000)	1600	644
R todos los datos	0.1132	0.0802
R[ I >2σ(I)]	0.0583	0.0532
Diferencia entre pico y agujero	0.495 y -0.539	0.499 y -0.494

Gof = Goodness-on-fit on F<sup>2</sup>,  $R = \frac{\sum(|F_o| - |F_c|)}{[\sum|F_o|]}$ .



#### **5.2.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).**

Las medidas de DSC de los polietilenos, fueron realizados en el Stratingh Institute of Chemistry and Chemical Engineering de la Universidad de Groningen (Holanda), en un calorímetro TA DSC 2920. Para ello, los ciclos de calentamiento-enfriamiento entre 20-160°C se realizaron en intervalos de 10°C/minuto; empleando entre cuatro y ocho mg de polímero.

#### **5.2.5. Cromatografía por permeación de gel (GPC).**

Los análisis de GPC de los polímeros preparados en este trabajo se realizaron en diferentes equipos. Las medidas de los polietilenos fueron realizados en el Stratingh Institute of Chemistry and Chemical Engineering de la Universidad de Groningen (Holanda), en un cromatógrafo (PL-GPC210) empleando triclorobenceno como fase móvil a 150°C y usando como referencia en la medida poliestirenos estándar. Sin embargo, las medidas de los polimetilmetacrilatos y de las policaprolactonas se realizaron en la Universidad de Alcalá en un cromatógrafo Waters GPCV-2000 y un cromatógrafo Varian HPLC respectivamente, en ambos casos se empleó THF como eluyente a 25°C.

### **5.3. Productos de partida utilizados.**

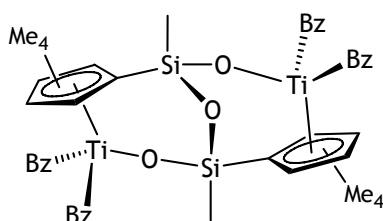
En la **Tabla 5.3** aparecen recogidos los reactivos y productos de partida empleados, señalando la casa comercial que los suministra o bien la referencia bibliográfica en la que se describe su preparación.

Tabla 5.3. Reactivos de partida.

REACTIVO	REFERENCIA	REACTIVO	REFERENCIA
MgClBz 2 M THF	Aldrich	Etileno	AGA polymer grade
Catecol 1,2-(HO) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Aldrich	MAO 10% de Al tolueno	Aldrich
LiMe 1.5 M Éter etílico	Aldrich	$[(TiX_2)_2(\mu-\{(\eta^5-C_5Me_4SiMeO)_2(\mu-O)\})]$ (X = Cl 1, Me 2)	[1]
Etilenglicol (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> )	Aldrich	B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	[2]
TlCp	Aldrich	(0.5 C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )·Al(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	[3]
(HO) <sub>2</sub> SiPh <sub>2</sub> Secado a vacío y a 40°C	Aldrich	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N Secado con sodio y destilado a vacío	Aldrich
1,2-bencenodimetanol 1,2-(HOCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Aldrich	MgClMe 3 M THF	Aldrich
[TiCp*Me <sub>3</sub> ]	[4]	[TiCp*(O <i>i</i> Pr) <sub>3</sub> ]	[5]
LiO <i>i</i> Pr	Aldrich	Li <sub>2</sub> O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	[6]
LiB(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ·2.5 C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	Fluka	[Ph <sub>3</sub> C][B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]	[7]
HOSi <i>i</i> Pr <sub>3</sub>	Aldrich	[TiCp*Cl <sub>3</sub> ]	[8]
MMA Secado con sodio y destilado a vacío	Aldrich	ε-Caprolactona Secado con CaH <sub>2</sub> y destilado a vacío	Aldrich

## 5.4. Descripción de las preparaciones de los compuestos sintetizados.

### 5.4.1. $[(TiBz_2)_2(\mu-\{(\eta^5-C_5Me_4SiMeO)_2(\mu-O)\})]$ (3).



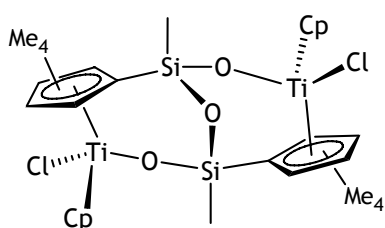
Sobre una suspensión naranja de  $[(TiCl_2)_2(\mu-\{(\eta^5-C_5Me_4SiMeO)_2(\mu-O)\})]$  (1) (2.00 g, 3.27 mmol) en éter etílico (50 mL) a -78°C, se añaden 4 equivalentes de una disolución de MgClBz (6.55 mL, 13.10 mmol). Después de 1 hora de reacción se retira el baño y se deja agitando durante 18 horas en ausencia de luz. Pasado

este tiempo se añade hexano (20 mL) para favorecer la decantación de la suspensión formada y se filtra. Se realizaron dos extracciones más con una mezcla de éter etílico (40 mL)/hexano (20 mL) , todas las fracciones se juntan y la disolución rojiza se evapora a sequedad. El sólido resultante se lava con una pequeña cantidad de pentano (10 mL), obteniéndose el complejo **3** como un sólido rojizo en un 85% de rendimiento (2.31 g, 2.78 mmol).

*Análisis elemental (%) para  $C_{48}H_{58}O_3Si_2Ti_2$  (833.60 g/mol) calculado/experimental: C, 69.09/69.17; H, 6.95/7.05.*

Caracterización por RMN: RMN- $^1H$  y RMN- $^{13}C$  (Tabla 2.2, pág. 39).

#### 5.4.2. $[\{Ti(\eta^5-C_5H_5)Cl\}_2(\mu-\{(\eta^5-C_5Me_4SiMeO)_2(\mu-O)\})]$ (**4a**).

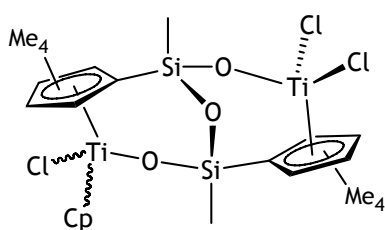


Los compuestos  $[(TiCl_2)_2(\mu-\{(\eta^5-C_5Me_4SiMeO)_2(\mu-O)\})]$  (**1**) (0.90 g, 1.47 mmol) y  $TiCp$  (1.23 g, 4.41 mmol) se introducen en una ampolla con cierre de teflón dentro de la caja seca y se añade tolueno (50 mL). Esta mezcla se calienta a  $80^\circ C$  con agitación durante 48 horas, observándose un cambio de color de naranja a rojo. A continuación se añade hexano (20 mL) y se filtra la disolución con celite. Se realiza una segunda extracción con una mezcla de tolueno (30 mL)/hexano (20 mL) y se junta con la anterior. La disolución se evapora a sequedad y se aísla el complejo **4a** como producto único de color rojo (0.88 g, 1.32 mmol, 90%).

*Análisis elemental (%) para  $C_{30}H_{40}O_3Si_2Ti_2Cl_2$  (670.55 g/mol) calculado/experimental: C, 53.69/53.53; H, 5.96/5.84.*

Caracterización por RMN: RMN- $^1H$  y RMN- $^{13}C$  (Tabla 2.3, pág. 45), NOESY 2D (Figura 2.2, pág. 46).

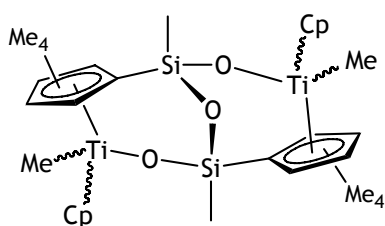
### 5.4.3. $[(TiCl_2)\{Ti(\eta^5-C_5H_5)Cl\}(\mu-\{(\eta^5-C_5Me_4SiMeO)_2(\mu-O)\})] (5)$ .



Los compuestos  $[(TiCl_2)_2(\mu-\{(\eta^5-C_5Me_4SiMeO)_2(\mu-O)\})] (1)$  (0.20 g, 0.32 mmol) y  $TiCp$  (0.10 g, 0.38 mmol) se introducen en una ampolla con cierre de teflón dentro de la caja seca y se añade tolueno (20 mL). Esta mezcla se calienta a 80°C con agitación durante 48 horas, observándose un cambio de color de naranja a rojo. Se añade hexano (10 mL) y se filtra la disolución con celite. La disolución filtrada se evapora a sequedad obteniendo un sólido de color rojo (0.15 g). El análisis por RMN de este sólido indica la presencia de una mezcla que contiene uno de los productos de monosustitución (5) en un 50% y otro en un 17%. También se observa la formación del producto 4a (8%) y la presencia del producto de partida 1 sin reaccionar (25%).

Caracterización por RMN: RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>13</sup>C (Tabla 2.4, pág. 48).

### 5.4.4. $\{[Ti(\eta^5-C_5H_5)Me]_2(\mu-\{(\eta^5-C_5Me_4SiMeO)_2(\mu-O)\})\} (6a-c)$ .



La reacción de alquilación del derivado cloruro  $\{[Ti(\eta^5-C_5H_5)Cl]_2(\mu-\{(\eta^5-C_5Me_4SiMeO)_2(\mu-O)\})\} (4a)$  con 2 equivalentes de  $LiMe$  conduce a una mezcla de los isómeros metilo 6a-c en diferentes proporciones según la temperatura de reacción, siguiendo el procedimiento que se indica a continuación: Sobre una disolución de 4a (0.30 g, 0.44 mmol) en tolueno (30 mL) a una temperatura controlada se añaden dos equivalentes de  $LiMe$  (0.60 mL, 0.90 mmol) a la misma temperatura. La disolución se torna marrón oscura. Después del correspondiente tiempo de reacción, se adiciona hexano (10 mL) y se filtra la disolución. La disolución amarilla obtenida se evapora a sequedad y se obtiene un sólido amarillo que se identifica como una mezcla de isómeros 6a-c. El rendimiento disminuye con el aumento de

la temperatura y el análisis corresponde con la muestra obtenida en la reacción a  $-78^{\circ}\text{C}$ .

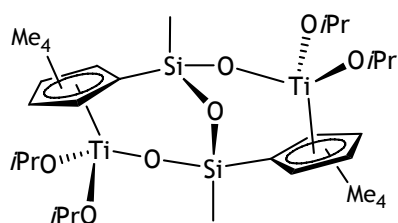
Condiciones de reacción y proporción de los isómeros obtenidos:

Tipo de adición	T( $^{\circ}\text{C}$ )	T(h)	6a(%)	6b(%)	6c(%)	Rendimiento
Rápida	-78	5	50	50	0	0.20 g, 70 %
Rápida	0	5	45	45	10	0.20 g, 70 %
Lenta	25	5	75	15	10	0.13 g, 50 %
Lenta	50	2	66	0	34	0.083 g, 30 %

*Análisis elemental(%) para  $\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{O}_3\text{Si}_2\text{Ti}_2$  (629.55 g/mol) calculado/experimental: C, 60.99/60.79; H, 7.30/7.14.*

Caracterización por RMN: RMN- $^1\text{H}$  y RMN- $^{13}\text{C}$  (Tabla 2.7, pág. 52), NOESY 2D (Figura 2.4, pág. 55).

#### 5.4.5. $[\{\text{Ti}(\text{O}/\text{Pr})_2\}_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$ (7).

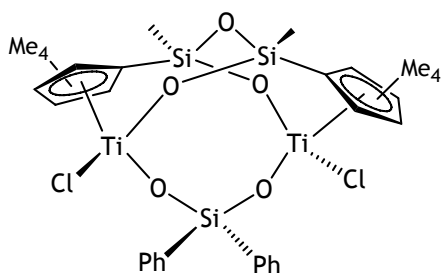


En una ampolla con cierre de teflón se introducen los compuestos  $[(\text{TiCl}_2)_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  (1) (0.33 g, 0.53 mmol) y  $\text{LiO}/\text{Pr}$  (0.18 g, 2.65 mmol). A continuación se añade tolueno (25 mL) a  $-78^{\circ}\text{C}$ , después se retira el baño y se agita la mezcla durante una noche. Pasado este tiempo se añade hexano (10 mL) para favorecer la decantación de la suspensión formada y se filtra. La disolución amarilla obtenida se lleva a sequedad y se aísla el compuesto **7** como un sólido amarillo (0.30 g, 0.43 mmol, 80%).

*Análisis elemental (%) para  $\text{C}_{32}\text{H}_{58}\text{O}_7\text{Si}_2\text{Ti}_2$  (705.72 g/mol) calculado/experimental: C, 54.41/53.86; H, 8.21/7.95.*

Caracterización por RMN: RMN- $^1\text{H}$  y RMN- $^{13}\text{C}$  (Tabla 2.9, pág. 67).

#### 5.4.6. $[(\text{TiCl}_2)(\mu\text{-O}_2\text{SiPh}_2)(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$ (**8**).

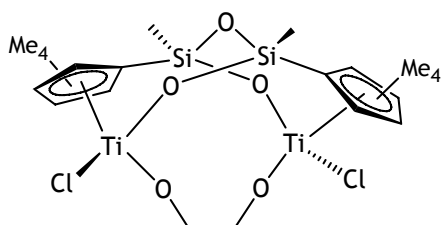


En una ampolla con llave de teflón se disuelven 0.20 g (0.32 mmol) del compuesto  $[(\text{TiCl}_2)(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  (**1**) en diclorometano (20 mL) y dos equivalentes de  $\text{NEt}_3$  (0.062 g, 0.64 mmol).

Posteriormente, se añade un equivalente de  $(\text{HO})_2\text{SiPh}_2$  (0.080 g, 0.32 mmol) en la caja seca y se deja agitando la mezcla durante tres días a temperatura ambiente. Transcurrido ese tiempo, se evapora el disolvente y el residuo se extrae en una mezcla de tolueno (20 mL)/hexano (10 mL). La disolución amarilla obtenida se evapora a sequedad y se obtiene un sólido de color amarillo (0.10 g) que se identifica como el compuesto **8**. Su inestabilidad impidió obtener un resultado analítico adecuado.

Caracterización por RMN: RMN- $^1\text{H}$  y RMN- $^{13}\text{C}$  (Tabla 2.10, pág. 74).

#### 5.4.7. $[(\text{TiCl}_2)(\mu\text{-O}_2\text{C}_2\text{H}_4)(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$ (**9**).



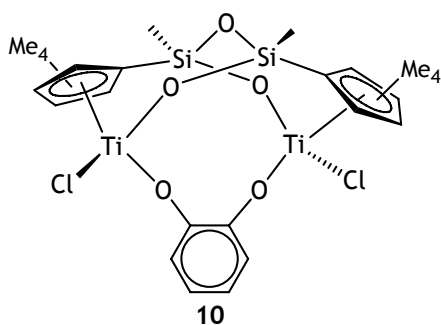
En una ampolla con cierre de teflón se mezclan los compuestos  $[(\text{TiCl}_2)(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  (**1**) (0.60 g, 0.98 mmol) y  $\text{Li}_2\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4$  (0.11 g, 1.47 mmol) y se

añade tolueno (30 mL) en la caja seca. La suspensión se agita durante 5 horas a temperatura ambiente cambiando de color naranja a amarilla. Se añade hexano (10 mL) y se filtra. Se extrae una vez más con una mezcla de disolventes tolueno (20 mL)/hexano (10 mL) y se junta con la anterior. La disolución filtrada se lleva a sequedad obteniéndose el complejo **9** como un sólido de color amarillo en un 60% de rendimiento (0.35 g, 0.58 mmol).

Análisis elemental (%) para  $C_{22}H_{34}O_5Si_2Ti_2Cl_2$  (600.57 g/mol)  
calculado/experimental: C, 43.94/44.75; H, 5.66/5.36.

Caracterización por RMN: RMN- $^1H$  y RMN- $^{13}C$  (Tabla 2.11, pág. 74).

#### 5.4.8. $[(TiCl)_2\{\mu-1,2-(O)_2C_6H_4\}(\mu-\{\eta^5-C_5Me_4SiMeO\}_2(\mu-O)\})]$ (10).

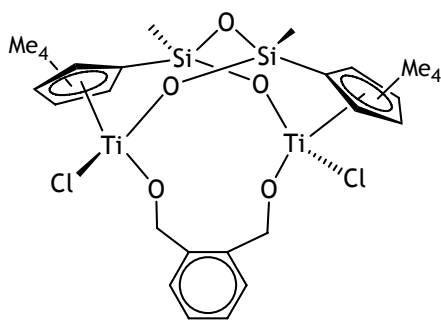


En una ampolla con cierre de teflón se prepara una disolución de  $[(TiCl)_2(\mu-\{\eta^5-C_5Me_4SiMeO\}_2(\mu-O)\})]$  (1) (1.00 g, 1.63 mmol) y 2 equivalentes de  $NEt_3$  (0.33 g, 3.26 mmol) en tolueno (50 mL). A continuación, se añade un equivalente de catecol (0.18 g, 1.63 mmol) en la caja seca y se deja agitando la mezcla durante una noche a temperatura ambiente. Transcurrido ese tiempo, se añade hexano (30 mL) y se filtra. Después se realiza una segunda extracción en tolueno (30 mL)/ hexano (20 mL) y se junta con la anterior y la disolución obtenida se evapora a sequedad obteniéndose el compuesto **10** como un sólido rojizo en un rendimiento del 85% (0.90 g, 1.38 mmol).

Análisis elemental (%) para  $C_{26}H_{34}O_5Si_2Ti_2Cl_2$  (648.62 g/mol)  
calculado/experimental: C, 48.10/48.40; H, 5.24/5.28.

Caracterización por RMN: RMN- $^1H$  y RMN- $^{13}C$  (Tabla 2.12, pág. 75).

#### 5.4.9. $[(TiCl)_2\{\mu-1,2-(OCH_2)_2C_6H_4\}(\mu-\{\eta^5-C_5Me_4SiMeO\}_2(\mu-O)\})]$ (11).

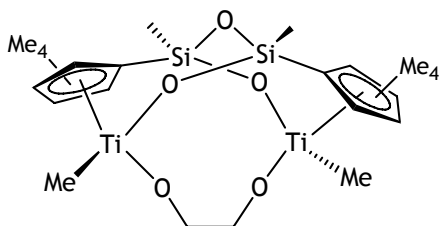


Siguiendo la misma metodología empleada en la preparación del compuesto **10** y empleando las siguientes cantidades de  $[(TiCl)_2(\mu-\{\eta^5-C_5Me_4SiMeO\}_2(\mu-O)\})]$  (1) (0.70 g, 1.14 mmol),  $NEt_3$  (0.23 g, 2.28 mmol), 1,2-bencenodimetanol (0.15 g,

1.14 mmol) y tolueno (50 mL), se obtuvo un sólido de color amarillo (0.20 g) que se identificó como el complejo **11**. Su inestabilidad impidió obtener un resultado analítico adecuado.

Caracterización por RMN: RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>13</sup>C (Tabla 2.13, pág. 76).

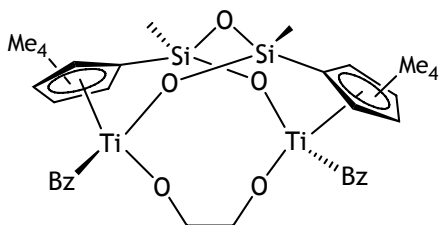
#### 5.4.10. [(TiMe)<sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(μ-{(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMeO)<sub>2</sub>(μ-O)})<sub>2</sub>}] (**12**).



Sobre una disolución de [(TiCl)<sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(μ-{(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMeO)<sub>2</sub>(μ-O)})<sub>2</sub>}] (**9**) (0.56 g, 0.93 mmol) en éter etílico (40 mL) a -78°C se añaden 2 equivalentes de una disolución de MgClMe (0.62 mL, 1.86 mmol) o LiMe (1.24 mL, 1.86 mmol). Después de 1 hora de reacción se retira el baño y se deja agitando durante una noche. Transcurrido este tiempo, se añade hexano (10 mL) y se filtra. Después de otra extracción más en la mezcla de disolventes éter etílico (20 mL)/hexano (10 mL) se junta con la anterior. La disolución amarilla se evapora a sequedad y se aísla un sólido de color amarillo (0.36 g). Este sólido contiene una mezcla del complejo **12** que es el producto mayoritario junto con el complejo tetrametilo [(TiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-{(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMeO)<sub>2</sub>(μ-O)})<sub>2</sub>}] (**2**) en proporción 3:1.

Caracterización por RMN: RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>13</sup>C (Tabla 2.14, pág. 79).

#### 5.4.11. [(TiBz)<sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(μ-{(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMeO)<sub>2</sub>(μ-O)})<sub>2</sub>}] (**13**).



Sobre una disolución de [(TiCl)<sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(μ-{(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMeO)<sub>2</sub>(μ-O)})<sub>2</sub>}] (**9**) (1 g, 1.66 mmol) en éter etílico (50 mL) se añaden 1.66 mL (3.32 mmol) de una disolución de MgClBz a -78°C. Después de 1 hora de reacción se retira el baño y se mantiene en agitación durante una noche. Transcurrido este tiempo, se añade hexano (10 mL) y se filtra. Después de otra extracción más en la mezcla de disolventes éter etílico (30 mL)/hexano

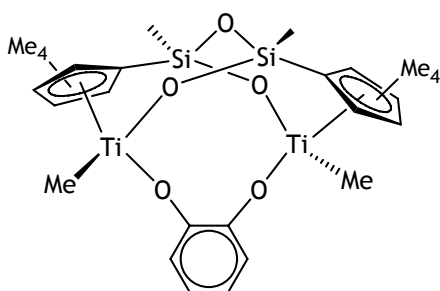


(20 mL), la disolución amarilla filtrada se evapora a sequedad. El sólido resultante se lava con pentano (10 mL) obteniéndose el complejo **13** como un sólido amarillo en un 60 % de rendimiento (0.71 g, 0.99 mmol).

*Análisis elemental (%) para  $C_{36}H_{48}O_5Si_2Ti_2$  (711.67 g/mol) calculado/experimental: C, 60.70/60.94; H, 6.74/6.62.*

Caracterización por RMN: RMN- $^1H$  y RMN- $^{13}C$  (Tabla 2.15, pág. 80).

#### 5.4.12. $[(TiMe)_2\{\mu-1,2-(O)_2C_6H_4\}(\mu-\{(\eta^5-C_5Me_4SiMeO)_2(\mu-O)\})]$ (**14**).

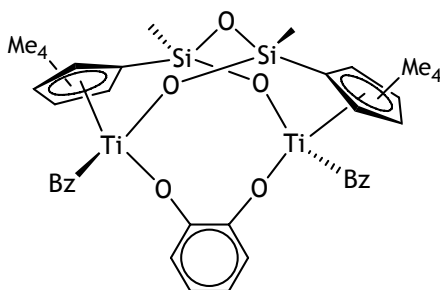


Siguiendo la misma metodología empleada para el compuesto metilo **12** y utilizando las siguientes cantidades del complejo  $[(TiCl)_2\{\mu-1,2-(O)_2C_6H_4\}(\mu-\{(\eta^5-C_5Me_4SiMeO)_2(\mu-O)\})]$  (**10**) (0.30 g, 0.46 mmol), LiMe (0.60 mL, 0.92 mmol) y tolueno (30 mL) se obtuvo el complejo metilo **14** como un sólido de color amarillo (0.22 g, 0.36 mmol, 80%).

*Análisis elemental (%) para  $C_{28}H_{40}O_5Si_2Ti_2$  (607.72 g/mol) calculado/experimental: C, 55.28/54.67; H, 6.58/5.84.*

Caracterización por RMN: RMN- $^1H$  y RMN- $^{13}C$  (Tabla 2.16, pág. 81).

#### 5.4.13. $[(TiBz)_2\{\mu-1,2-(O)_2C_6H_4\}(\mu-\{(\eta^5-C_5Me_4SiMeO)_2(\mu-O)\})]$ (**15**).

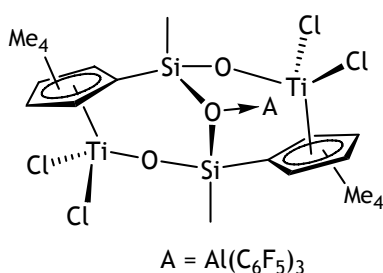


Siguiendo la misma metodología empleada para el compuesto bencilo **13** y utilizando las siguientes cantidades del complejo  $[(TiCl)_2\{\mu-1,2-(O)_2C_6H_4\}(\mu-\{(\eta^5-C_5Me_4SiMeO)_2(\mu-O)\})]$  (**10**) (0.40 g, 0.61 mmol), MgClBz (0.62 mL, 1.22 mmol) y éter etílico (30 mL), se obtuvo el compuesto bencilo **15** como un sólido de color naranja (0.28 g, 0.36 mmol, 60 %).

Análisis elemental (%) para  $C_{40}H_{48}O_5Si_2Ti_2$  (759.72 g/mol) calculado/experimental: C, 63.18/62.69; H, 6.31/5.83.

Caracterización por RMN: RMN- $^1H$  y RMN- $^{13}C$  (Tabla 2.17, pág. 82).

5.4.14.  $[(TiCl_2)_2\{\mu-(\eta^5-C_5Me_4SiMeO)_2\{\mu-O\cdot Al(C_6F_5)_3\}\}]$  (16).

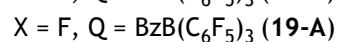
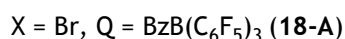
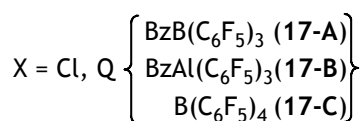
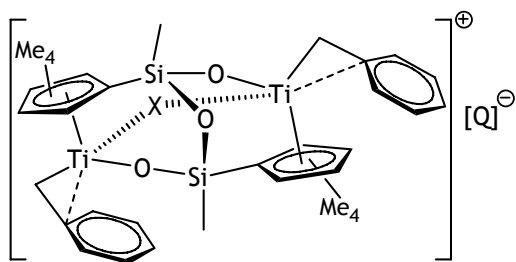


En un vial dentro de la caja seca se introducen en cantidad estequiométrica los compuestos  $[(TiCl_2)_2(\mu-(\eta^5-C_5Me_4SiMeO)_2(\mu-O))]$  (1) (0.10 g, 0.16 mmol) y  $(0.5 C_7H_8)\cdot Al(C_6F_5)_3$  (0.093 g, 0.16 mmol) y se añade tolueno (2 mL). La mezcla se agita durante cinco minutos. Posteriormente se lleva a sequedad y el aceite obtenido se lava con hexano (2 x 2 mL) y se seca a vacío obteniéndose el aducto oxoalano 16 como un sólido de color rojo (0.18 g, 0.13 mmol, 85%).

Análisis elemental (%) para  $C_{38}H_{30}O_3Si_2Ti_2Cl_4AlF_{15}$  (1139.64 g/mol) calculado/experimental: C, 40.01/40.85; H, 2.63/2.58.

Caracterización por RMN: RMN- $^1H$ , RMN- $^{13}C$  y RMN- $^{19}F$  (Tabla 3.1, pág. 114).

5.4.15.  $[(TiBz)_2(\mu-X)(\mu-(\eta^5-C_5Me_4SiMeO)_2(\mu-O))][Q]$  (17-19).



temperatura ambiente en la caja seca el disolvente de reacción

A escala de tubo de RMN- Los complejos 17-19 se prepararon siguiendo el mismo procedimiento: Sobre una mezcla equimolar del complejo  $[(TiBz)_2(\mu-(\eta^5-C_5Me_4SiMeO)_2(\mu-O))]$  (3) y del ácido de Lewis correspondiente,  $E(C_6F_5)_3$  (E = B, Al) o  $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ , en un tubo con cierre de teflón, se añade a

utilizado ( $\text{XC}_6\text{D}_5$ , X = Cl, Br, F;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) y se registra el espectro de la muestra a  $25^\circ\text{C}$ , observándose la formación de los compuestos **17-A**, **17-B** y **17-C** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) inmediatamente, **18-A** ( $\text{BrC}_6\text{D}_5$ ) en 24 horas y **19-A** ( $\text{FC}_6\text{D}_5$ ) en 2 horas.

Cantidades y disolventes empleados:

- Complejo **17-A**: 0.030 g del complejo **3** (0.035 mmol) y 0.018 g de  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (0.035 mmol) en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .
- Complejo **17-B**: 0.030 g del complejo **3** (0.035 mmol) y 0.020 g de  $(0.5 \text{ C}_7\text{H}_8) \cdot \text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (0.035 mmol) en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .
- Complejo **17-C**: 0.030 g del complejo **3** (0.035 mmol) y 0.033 g de  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (0.035 mmol) en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .
- Complejo **18-A**: 0.030 g del complejo **3** (0.035 mmol) y 0.018 g de  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (0.035 mmol) en  $\text{BrC}_6\text{D}_5$ .
- Complejo **19-A**: 0.030 g del complejo **3** (0.035 mmol) y 0.018 g de  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (0.035 mmol) en  $\text{FC}_6\text{D}_5$ .

A escala preparativa- El compuesto **17-A** se preparó dentro de la caja seca empleando la siguiente metodología: Se introducen en un vial 0.10 g (0.11 mmol) de **3** y 0.061 g (0.11 mmol) de  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , se añade  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 mL) y se agita durante cinco minutos. Posteriormente se lleva a sequedad y el aceite obtenido se lava con hexano (2 x 2 mL) y se seca a vacío obteniéndose el complejo iónico con puente de cloro **17-A** (0.120 g, 0.09 mmol, 85%).

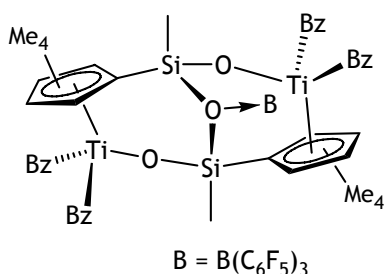
*Análisis elemental (%) para  $\text{C}_{59}\text{H}_{51}\text{O}_3\text{Si}_2\text{Ti}_2\text{CIBF}_{15}$  (1290.10): C, 54.89/54.61; H, 3.95/3.80.*

Caracterización por RMN:

- Cationes **17<sup>+</sup>**, **18<sup>+</sup>** y **19<sup>+</sup>**, RMN- $^1\text{H}$  (Tabla 3.2, pág. 118), RMN- $^{13}\text{C}$  (Tabla 3.3, pág. 119), HMBC (Figura 3.1, pág. 120), RMN- $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  (Tabla 3.5, pág. 120).

- Aniones A, B y C, RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>13</sup>C (Tabla 3.4, pág. 119), RMN-<sup>19</sup>F (Tabla 3.6, pág. 121).

**5.4.16. [(TiBz<sub>2</sub>)<sub>2</sub>{μ-({η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMeO)<sub>2</sub>{μ-O·B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>}}]}] (20).**

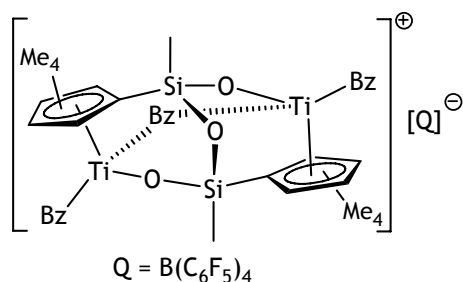


En un tubo con cierre de teflón se pesan en la caja seca los sólidos [(TiBz<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-{{η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMeO)<sub>2</sub>(μ-O)}}] (3) (0.030 g, 0.035 mmol) y B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (0.018 g, 0.035 mmol) en cantidad estequiométrica. La muestra se

enfriá a -78°C y bajo atmósfera de argón se adiciona CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.5 mL) enfriado previamente a -78°C. Se registra el espectro de RMN de la muestra a -70°C identificándose el compuesto **20** como producto único.

Caracterización por RMN: RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>19</sup>F (Tabla 3.8, pág. 126).

**5.4.17. [(TiBz)<sub>2</sub>(μ-Bz)(μ-{{η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMeO)<sub>2</sub>(μ-O)}}])[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] (21-C).**

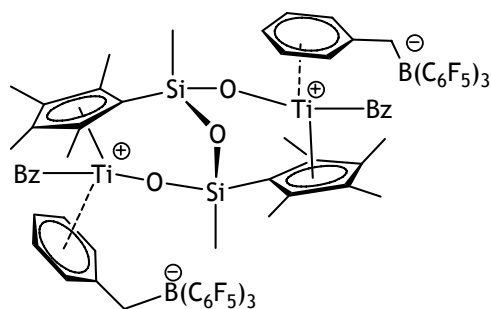


En un tubo de cierre de teflón se pesan en la caja seca los sólidos [(TiBz)<sub>2</sub>(μ-{{η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMeO)<sub>2</sub>(μ-O)}}] (3) (0.030 g, 0.035 mmol) y [Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] (0.033 g, 0.035 mmol) en cantidad estequiométrica. La

muestra se enfriá a -78°C y bajo atmósfera de argón se adiciona CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.5 mL) enfriado previamente a -78°C. Se registra el espectro de RMN de la muestra a -70°C identificándose el compuesto **21-C** como producto único.

Caracterización por RMN: RMN-<sup>1</sup>H, RMN-<sup>13</sup>C y RMN-<sup>19</sup>F (Tabla 3.9, pág. 130), HSQC (Figura 3.2, pág. 129) y HSQC acoplado.

5.4.18.  $[(\text{TiBz}\{\eta^6\text{-PhCH}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\})_2(\mu\text{-}\{\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O})\})] (\text{22-A})$ .

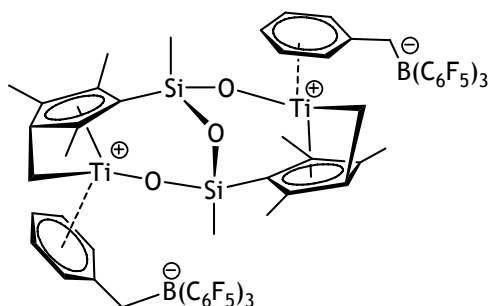


En un tubo con cierre de teflón se pesan el complejo  $[(\text{TiBz}_2)_2(\mu\text{-}\{\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O})\})] (\text{3})$  (0.030 g, 0.035 mmol) y 3 equivalentes de  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (0.055 g, 0.10 mmol) y se añade  $\text{BrC}_6\text{D}_5$  (0.5 mL). El seguimiento de la reacción se realizó mediante espectroscopia de RMN- $^1\text{H}$  a  $25^\circ\text{C}$ , observándose el compuesto iónico no fulveno **22-A** como un producto minoritario en una mezcla junto con el compuesto iónico fulveno (**23-A**) y el compuesto iónico con puente de bromo (**18-A**). Después de tres días a temperatura ambiente, se observa la transformación completa del compuesto **22-A** en **23-A**.

Caracterización por RMN: RMN- $^1\text{H}$  y RMN- $^{19}\text{F}$  (Tabla 3.10, pág. 136), TOCSY (Figura 3.3, pág. 134), HSQC (Figura 3.4, pág. 135).

5.4.19.  $[(\text{Ti}\{\eta^6\text{-PhCH}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\})_2\{\mu\text{-}\{\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_3(\eta^1\text{-CH}_2)\text{SiMeO}\}_2\{\mu\text{-O}\}\})] (\text{23-A})$ .

El complejo iónico **23-A** se puede preparar mediante dos métodos:



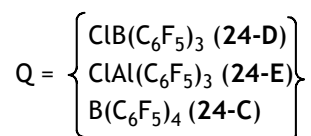
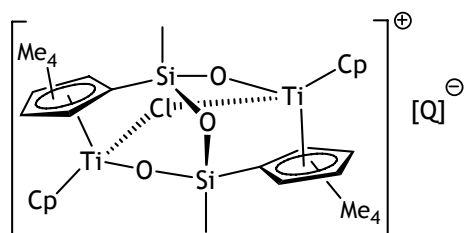
a) En un vial se pesan dentro de la caja seca el complejo  $[(\text{TiBz}_2)_2(\mu\text{-}\{\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O})\})] (\text{3})$  (0.060 g, 0.070 mmol) y  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (0.184 g, 0.35 mmol) en exceso y se añade tolueno (3 mL). Esta mezcla se agita durante tres días a temperatura ambiente. Después de este tiempo, el aceite formado se decanta y se retira el líquido sobrenadante. Este aceite se lava con hexano (2 x 2 mL), se redisuelve en  $\text{BrC}_6\text{D}_5$  y se registra el espectro de RMN observándose una mezcla de compuestos

que contiene los derivados iónico fulveno **23-A** e iónico con puente de bromo **18-A** en proporción 5.5:1.

b) En un tubo con cierre de teflón se pesan el complejo  $[(\text{TiBz}_2)_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  (**3**) (0.030 g, 0.035 mmol) y tres equivalentes de  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (0.055 g, 0.10 mmol) y se añade  $\text{BrC}_6\text{D}_5$  (0.5 mL). Después de tres días de reacción a temperatura ambiente, se obtiene una mezcla de los complejos (**23-A**) y (**18-A**) en proporción 3:1.

Caracterización por RMN: RMN- $^1\text{H}$ , RMN- $^{13}\text{C}$  y RMN- $^{19}\text{F}$  (Tabla 3.11, pág. 137), TOCSY (Figura 3.3, pág. 134), HSQC (Figura 3.4, pág. 135).

5.4.20.  $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))][\text{Q}]$  (Q =  $\text{ClB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  **24-D**,  $\text{ClAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  **24-E**,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  **24-C**).



#### A escala de tubo de RMN

a) Los complejos iónicos **24-D** y **24-E** se identificaron mediante el mismo procedimiento: una mezcla equimolar del complejo cloruro  $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}\}_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  (**4a**) (0.020 g, 0.030 mmol) y del ácido de Lewis correspondiente  $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (E = B, 0.015 g; E = Al, 0.017 g; 0.030 mmol) se introduce en un tubo de RMN con cierre de teflón y se añade  $\text{CDCl}_3$  (0.5 mL) a temperatura ambiente en la caja seca. El espectro de RMN de la muestra a  $25^\circ\text{C}$ , permite observar la formación inmediata de **24-D** y **24-E**.

b) El complejo **24-C** se identifica como un precipitado sólido de color rojo añadiendo un equivalente de la sal litiada  $\text{LiB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4 \cdot 2.5\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  (0.025 g, 0.03 mmol) a una disolución del complejo cloruro  $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}\}_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  (**4a**) (0.020 g, 0.03 mmol) en  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Posteriormente se retira el líquido sobrenadante, el sólido se redisuelve

en  $\text{CDCl}_3$  y se registra el espectro de RMN de la muestra a  $25^\circ\text{C}$  (en el apartado 5.4.22 se explica otro método para identificar este compuesto).

#### A escala preparativa

a) El compuesto **24-E** se preparó en un vial dentro de la caja seca empleando una relación estequiométrica de **4a** (0.10 g, 0.15 mmol) y  $(0.5 \text{ C}_7\text{H}_8) \cdot \text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (0.076 g, 0.15 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 mL) como disolvente. La mezcla se mantiene en agitación durante 5 minutos y a continuación se lleva a sequedad. El aceite obtenido se lava con hexano (2 mL), se filtra y se seca a vacío obteniéndose el complejo iónico con puente de halógeno **24-E** (0.152 g, 0.12 mmol, 85%).

*Análisis elemental(%) para  $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{O}_3\text{Si}_2\text{Ti}_2\text{F}_{15}\text{AlCl}_2$  (1198.42 g/mol) calculado/experimental: C, 48.06/48.85; H, 3.33/3.62.*

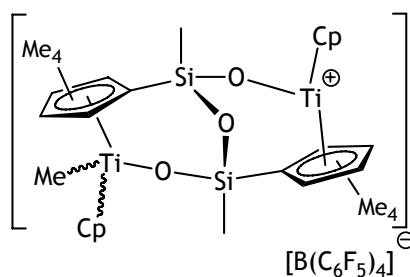
b) El compuesto **24-C** se preparó en un vial dentro de la caja seca empleando una relación estequiométrica de **4a** (0.10 g, 0.15 mmol) y  $\text{LiB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4 \cdot 2.5\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  (0.13 g, 0.15 mmol) y tolueno (2 mL) como disolvente. La mezcla se agita durante 5 minutos precipitando un sólido de color rojo. Se elimina el sobrenadante mediante filtración y el sólido obtenido se lava con hexano (2 mL) y se seca a vacío obteniéndose el complejo iónico con puente de halógeno **24-C** (0.152 g, 0.12 mmol, 85%).

*Análisis elemental(%) para  $\text{C}_{54}\text{H}_{40}\text{O}_3\text{Si}_2\text{Ti}_2\text{F}_{20}\text{BCl}$  (1313.86 g/mol) calculado/experimental: C, 49.32/49.16; H, 3.04/3.11.*

#### Caracterización por RMN:

- Cation  $24^+$ , RMN- $^1\text{H}$  y RMN- $^{13}\text{C}$  (Tabla 3.13, pág. 144).
- Aniones D, E y C, RMN- $^{13}\text{C}$  y RMN- $^{19}\text{F}$  (Tabla 3.14, pág. 144).

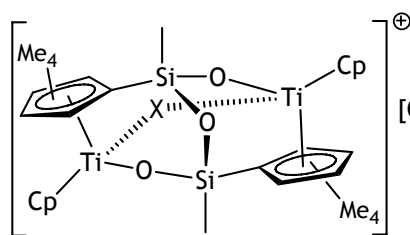
**5.4.21.  $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Me}\}(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (25a-C, 25b-C).**



Una mezcla que contiene los isómeros **6a** y **6b**  $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Me}\}_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  (0.015 g, 0.023 mmol) y un equivalente de  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (0.021 g, 0.023 mmol) se introducen en un tubo de RMN con cierre de teflón dentro de la caja seca. La muestra se enfría a  $-78^\circ\text{C}$  y se adiciona  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (0.5 mL) a  $-78^\circ\text{C}$  bajo atmósfera de argón. Se registra el espectro de la muestra a  $-70^\circ\text{C}$  observándose la formación de los compuestos **25a-C** y **25b-C**, junto con el compuesto con puente de cloro **24-C**, en proporción 1:2:1. Si la muestra se deja evolucionar a temperatura ambiente se observa la transformación total del compuesto **25a-C** en el compuesto **24-C**.

Caracterización por RMN: RMN- $^1\text{H}$  y RMN- $^{19}\text{F}$  (Tabla 3.15, pág. 151), HSQC (Figura 3.5, pág. 150).

**5.4.22.  $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}_2(\mu\text{-X})(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (X = Cl **24-C**, Br **26-C**, F **27-C**).**



X = Cl (**24-C**), Br (**26-C**), F (**27-C**)  
Q =  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$

Los complejos **24-C**, **26-C** y **27-C** se prepararon siguiendo el mismo procedimiento, que consiste en introducir una mezcla equimolar de los isómeros dimetilo **6a** y **6b**  $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Me}\}_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  (0.015 g, 0.023 mmol) y un equivalente de  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (0.021 g, 0.023 mmol) en un tubo con cierre de teflón. Posteriormente se adiciona el disolvente utilizado ( $\text{XC}_6\text{D}_5$ , X = Br, F;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) a temperatura ambiente en la caja seca y se registra el espectro de la muestra a  $25^\circ\text{C}$  observándose una mezcla al 50% de  $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}_2(\mu\text{-X})(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$

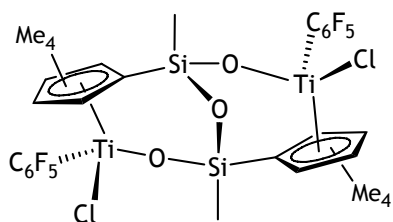


O)}}][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] (X = Cl **24-C**, Br **26-C**, F **27-C**) y [ $\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Me}\}(\mu\text{-}\{\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O})\})\}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (**25b-C**).

Caracterización por RMN:

- Compuestos **26-C** y **27-C**, RMN-<sup>1</sup>H, RMN-<sup>13</sup>C y RMN-<sup>19</sup>F (Tabla 3.16, pág. 152), HMBC.

#### 5.4.23. [ $\{\text{TiCl}(\text{C}_6\text{F}_5)\}_2(\mu\text{-}\{\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O})\})$ ] (**28**).

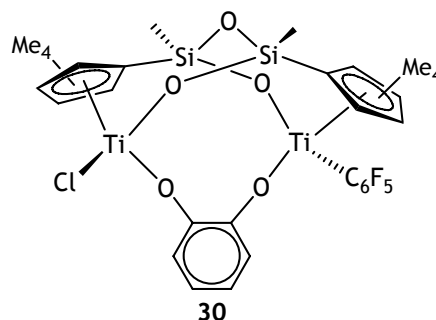
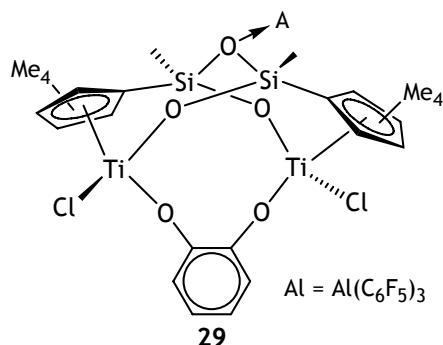


En un vial dentro de la caja seca se pesan el compuesto **9** (0.040 g, 0.065 mmol) y (0.5 C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)·Al(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (0.038 g, 0.065 mmol) y se añade tolueno (2 mL). Se agita durante una noche, formándose un aceite insoluble. La disolución se separa por filtración y se evapora a sequedad. El sólido resultante se lava con hexano (2 x 2 mL) y se seca a vacío obteniendo el complejo de color amarillo **28** (0.031 g, 0.03 mmol, 60%).

*Análisis elemental(%) para C<sub>32</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>10</sub> (874.50 g/mol) calculado/experimental: C, 43.91/43.99; H, 3.43/4.11.*

Caracterización por RMN: RMN-<sup>1</sup>H, RMN-<sup>13</sup>C y RMN-<sup>19</sup>F (Tabla 3.17, pág. 156).

5.4.24. [(TiCl)<sub>2</sub>{μ-1,2-(O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>}] {μ-({η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMeO})<sub>2</sub>{μ-O·Al(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>}}] (**29**) y [(TiCl){Ti(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)}] {μ-1,2-(O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>}(μ-{{η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMeO})<sub>2</sub>(μ-O)}}] (**30**).

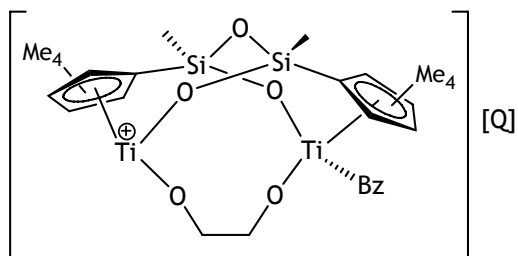


A una mezcla del complejo  $[(\text{TiCl})_2\{\mu\text{-}1,2\text{-}(\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4\}\{\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O})\}]]$  (**10**) (0.020 g, 0.030 mmol) y  $(0.5 \text{ C}_7\text{H}_8)\cdot\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (0.017 g, 0.030 mmol), dentro de un tubo de RMN valvulado y en la caja seca, se añade  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.5 mL) a temperatura ambiente, obteniendo una disolución de color rojo. Transcurridos cinco minutos se identifica por espectroscopia de RMN el aducto oxoalano **29** como un producto único. Después de dos días a temperatura ambiente el complejo **29** se ha transformado totalmente en una mezcla de los compuestos **30** (60%) y **28** (40%).

Caracterización por RMN:

- Compuesto **29**, RMN- $^1\text{H}$ , RMN- $^{13}\text{C}$  y RMN- $^{19}\text{F}$  (Tabla 3.18, pág. 159).
- Compuesto **30**, RMN- $^1\text{H}$  y RMN- $^{19}\text{F}$  (Tabla 3.18, pág. 159).

5.4.25.  $[\text{Ti}(\text{TiBz})(\mu\text{-O}_2\text{C}_2\text{H}_4)(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O})\}][\text{Q}]$  (Q =  $\text{BzB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  **31-A**,  $\text{BzAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  **31-B**).



Q =  $\text{BzB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (**31-A**),  $\text{BzAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (**31-B**)

A escala de tubo de RMN- Los complejos **31-A** y **31-B** se prepararon siguiendo el mismo procedimiento que consiste en preparar una mezcla equimolar del complejo  $[(\text{TiBz})_2(\mu\text{-O}_2\text{C}_2\text{H}_4)(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O})\}]]$  (**13**) (0.020 g, 0.028 mmol) y del ácido de Lewis correspondiente  $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (E = B, 0.014 g, 0.028 mmol; E = Al, 0.032 g, 0.052 mmol) en un tubo de RMN valvulado sobre la que se añade  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (0.5 mL) en la caja seca y se registra el espectro de RMN de la muestra a  $25^\circ\text{C}$  identificando los compuestos iónicos **31-A** y **31-B**.

A escala preparativa- En un vial dentro de la caja seca se pesan los compuestos **13** (0.10 g, 0.14 mmol) y  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (0.071g, 0.14 mmol), se añade  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 mL) y se agita la suspensión durante cinco minutos.

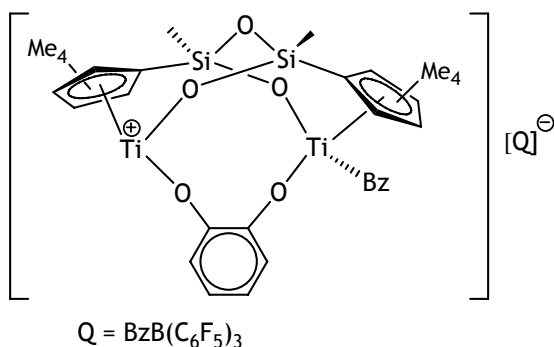
Posteriormente se evapora a sequedad y el aceite obtenido se lava con hexano (2 x 2 mL) y se filtra. El sólido resultante se seca a vacío obteniendo el complejo **31-A** de color naranja (0.14 g, 0.11 mmol, 85%).

*Análisis elemental(%) para  $C_{54}H_{48}O_5Si_2Ti_2BF_{15}$  (1223.27 g/mol) calculado/experimental: C, 52.96/53.50; H, 3.92/4.21.*

Caracterización por RMN:

- Compuesto **31-A**, RMN- $^1H$ , RMN- $^{13}C$  y RMN- $^{19}F$  (Tabla 3.20, pág. 165), HSQC.
- Compuesto **31-B**, RMN- $^1H$ , RMN- $^{13}C$  y RMN- $^{19}F$  (Tabla 3.21, pág. 166), HSQC.

#### 5.4.26. $[Ti(TiBz)\{\mu-1,2-(O)_2C_6H_4\}(\mu-\{\eta^5-C_5Me_4SiMeO\}_2(\mu-O))\}][BzB(C_6F_5)_3]$ (**32-A**).

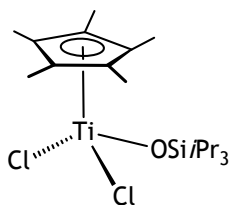


En un tubo con cierre de teflón se pesan en la caja seca los sólidos  $[(TiBz)_2(\mu-1,2(O)_2C_6H_4)(\mu-\{\eta^5-C_5Me_4SiMeO\}_2(\mu-O))]$  (**15**) (0.030 g, 0.039 mmol) y  $B(C_6F_5)_3$  (0.025 g, 0.039 mmol) en cantidad

estequiométrica dentro de la caja seca. La muestra se enfría a  $-78^\circ C$  y bajo atmósfera de argón se adicionan  $CD_2Cl_2$  (0.5 mL) a  $-78^\circ C$ . Se registra el espectro de RMN de la muestra a  $-20^\circ C$  identificándose el compuesto **32-A** como producto único.

Caracterización por RMN: RMN- $^1H$ , RMN- $^{13}C$  y RMN- $^{19}F$  (Tabla 3.22, pág. 167), HSQC.

#### 5.4.27. [TiCp\*Cl<sub>2</sub>(OSi*i*Pr<sub>3</sub>)] (33).

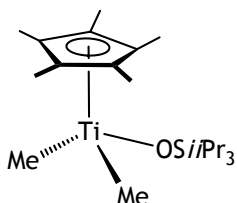


Sobre una disolución de [TiCp\*Cl<sub>3</sub>] (0.52 g, 1.81 mmol) en tolueno (30 mL) se añaden a temperatura ambiente 1.5 equivalentes de HOSi*i*Pr<sub>3</sub> (0.47 g, 2.71 mmol) y la mezcla se calienta a reflujo durante siete días. Pasado este tiempo, se elimina el disolvente a sequedad y el sólido resultante se lava con hexano (20 mL), obteniéndose el compuesto **33** como un sólido en un 80% de rendimiento (0.61 g, 1.42 mmol).

*Análisis elemental (%) para C<sub>19</sub>H<sub>36</sub>OSiTiCl<sub>2</sub> (426.78 g/mol) calculado/experimental: C, 53.42/53.32; H, 8.43/8.22.*

Caracterización por RMN: RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>13</sup>C (Tabla 4.1, pág. 183).

#### 5.4.28. [TiCp\*Me<sub>2</sub>(OSi*i*Pr<sub>3</sub>)] (34).

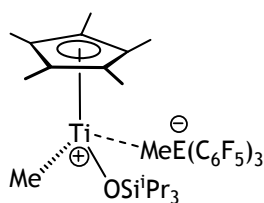


Sobre una disolución de [TiCp\*Me<sub>3</sub>] (0.75 g, 3.29 mmol) en tolueno (20 mL) se añade un equivalente de HOSi*i*Pr<sub>3</sub> (0.58 g, 3.29 mmol) en tolueno (10 mL) a -78°C. Después de la adición, se retira el baño frío y se deja agitando la mezcla de reacción durante 2 horas. A continuación, la disolución se filtra, se lleva a sequedad y se obtiene un sólido aceitoso de color amarillo que se identifica como **34** (1.01 g, 2.63 mmol, 80%).

*Análisis elemental calculado (%) para C<sub>21</sub>H<sub>42</sub>OSiTi (385.88 g/mol): C, 65.30/65.01; H, 10.88/10.94.*

Caracterización por RMN: RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>13</sup>C (Tabla 4.3, pág. 197).

### 5.4.29. [TiCp\*Me(OSi<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>){MeE(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>}] (E = B 35-F, Al 35-G).



E = B (35-F), Al (35-G)

A escala de tubo de RMN- Los compuestos iónicos 35-F y 35-G se prepararon añadiendo una mezcla de [TiCp\*Me<sub>2</sub>(OSi<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>)] (34) (0.020 g, 0.051 mmol) y E(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> siendo (E= B, 0.026 g, 0.051 mmol; E = Al, 0.029 g, 0.051 mmol) en un tubo de RMN con cierre de teflón a la que se añade C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> a temperatura ambiente dentro de la caja seca. Transcurridos cinco minutos se registra el espectro de RMN a 25°C que indica la formación de los compuestos 35-F y 35-G como productos únicos.

A escala preparativa- En un vial dentro de la caja se pesaron en cantidad estequiométrica el complejo 34 (0.10 g, 0.25 mmol) y B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (0.128 g, 0.25 mmol) y se añadió tolueno (2 mL) agitándose la mezcla durante 5 minutos. Después, la disolución obtenida se llevó a sequedad obteniendo 35-F como un aceite de color naranja (0.12 g, 0.21 mmol, 85 %).

*Análisis elemental calculado (%) para C<sub>39</sub>H<sub>42</sub>OSiTiBF<sub>15</sub> (897.88 g/mol): C, 52.12/52.03; H, 4.67/4.64.*

Caracterización por RMN:

- Compuesto 35-F, 35-G, RMN-<sup>1</sup>H, RMN-<sup>13</sup>C y RMN-<sup>19</sup>F (Tabla 4.4, pág. 200).

## 5.5. Descripción de las pruebas de polimerización.

### 5.5.1. Polimerización de etileno.

Las pruebas de polimerización de etileno fueron realizadas en el Stratingh Institute of Chemistry and Chemical Engineering de la Universidad de Groningen (Holanda), en un autoclave de 1 L (Medimex) a cinco bares de presión.

En la caja seca se preparan de manera independiente las disoluciones del precatalizador a estudiar y del cocatalizador en 5 mL de tolueno cada una. Se han empleado 2.5  $\mu\text{mol}$  del complejo dinuclear **1** mientras que del complejo mononuclear **33** se utilizan 5  $\mu\text{mol}$ , para que el número de centros metálicos sea el mismo en ambas reacciones. En cuanto al cocatalizador se ha empleado MAO en disolución (10% Al) y MAO seco en proporción Al/Ti = 500 (Al, Ti = número de átomos) y por tanto se ha requerido la misma cantidad de MAO (2.5 mmol) en las reacciones de polimerización de ambos complejos.

La temperatura y la presión del reactor fueron controladas y monitorizadas en todo momento. Además el autoclave está equipado con diferentes sistemas de inyección para el disolvente, la disolución del precatalizador y del cocatalizador. El reactor se secó a vacío y calentando durante una hora a 125°C antes comenzar las reacciones de polimerización. Después se disminuyó la temperatura hasta 50°C manteniéndose constante durante todo el proceso y se añadieron 200 mL de tolueno. Se saturó con etileno hasta alcanzar cinco atmósferas de presión durante diez minutos. Entonces se añadió la disolución de MAO y después se inyectó la disolución del precatalizador, momento en el que comienza el proceso de polimerización. Transcurrida media hora se detiene la reacción parando la alimentación de monómero. El MAO residual fue destruido con 20 mL de etanol. El polímero se agita durante una noche con etanol acidificado y se filtra lavándolo con más etanol.

Entonces el polietileno se seca al aire y después a vacío a 80°C durante una noche. Los polietilenos obtenidos se han caracterizado mediante DSC y GPC.

### 5.5.2. Polimerización de metilmetacrilato.

Todos los ensayos de polimerización y preparación de las disoluciones han sido realizados bajo atmósfera inerte en la caja seca o en la línea de vacío, mientras que el tratamiento y purificación de los polímeros se han realizado al aire. Es importante purificar el MMA antes de emplearlo como monómero en las pruebas de polimerización y para ello se seca sobre  $\text{CaH}_2$  y se destila a vacío. Además conviene almacenarlo a -20°C y en ausencia de luz únicamente durante cortos periodos de tiempo.

En la caja seca se pesan el precatalizador y el cocatalizador en un vial y se añaden 2 mL de tolueno. Se ha empleado 0.06 mmol de los complejos dinucleares (2, 3, 13, 14, 15) mientras que del complejo mononuclear 34 se utilizan 0.12 mmol, para que el número de centros metálicos sea el mismo en ambas reacciones. Los ácidos de Lewis  $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (E = B, Al) se han utilizado como cocatalizadores y se añaden en relación estequiométrica al complejo organometálico, es decir, 0.06 mmol en las pruebas con compuestos dinucleares y 0.12 mmol en las pruebas con el complejo mononuclear.

Las disoluciones de las especies catiónicas se agitan durante cinco minutos y se añade 1 mL de MMA. Transcurrido el tiempo de reacción, el vial se saca de la caja seca y se detiene la reacción añadiendo 5 mL de metanol acidificado. La mezcla se precipita en 150 mL de metanol y se mantiene en agitación durante una noche. Después se filtra y el polímero se disuelve en acetona y se precipita en metanol a 0°C para purificarlo. A continuación se vuelve a filtrar y se seca a vacío a 80°C.

Los polimetilmetacrilatos obtenidos se han caracterizado mediante RMN-<sup>1</sup>H y GPC.

### 5.5.3. Polimerización de ε-caprolactona.

Todos los ensayos de polimerización y preparación de las disoluciones han sido realizados bajo atmósfera inerte en la caja seca y en la línea de vacío, mientras que el tratamiento y purificación de los polímeros se han realizado al aire. Es importante purificar la ε-caprolactona antes de emplearlo como monómero en las pruebas de polimerización y para ello se seca sobre CaH<sub>2</sub> y se destila a vacío. Además conviene almacenarlo a -20°C y ausencia de luz únicamente durante cortos periodos de tiempo.

En una ampolla con llave Young se pesan 0.04 mmol cuando se trata de complejos dinucleares (**7**, **10**) ó 0.08 mmol en el caso del complejo mononuclear [Cp\*Ti(O*i*Pr)<sub>3</sub>] (**I**), para que el número de centros metálicos sea el mismo en ambos tipos de reacciones.

A continuación, el precatalizador se disuelve en 5 mL de tolueno y se añade 1 g de ε-caprolactona. Se introduce la ampolla en un baño fuera de la caja seca y se ajusta la temperatura de polimerización. Pasado el tiempo de polimerización el proceso se detiene por adición de 2 mL de metanol acidificado y se precipita en 150 mL de metanol agitando durante una noche. Posteriormente, el polímero se filtra y disuelve en acetona precipitándolo de nuevo en metanol frío para purificarlo. Finalmente, el polímero se seca en una estufa de vacío a 80°C durante una noche. Las policaprolactonas obtenidas se han caracterizado mediante RMN-<sup>1</sup>H y GPC.



## 5.6. Bibliografía.

- [1] A. B. Vázquez, *Tesis Doctoral* **2003**, Universidad de Alcalá.
- [2] S. Lancaster, <http://www.syntheticpages.org/pages/215> **2003**, 215.
- [3] S. Feng, G. R. Roof, E. Y. X. Chen, *Organometallics* **2002**, *21*, 832.
- [4] M. Mena, P. Royo, R. Serrano, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Organometallics* **1989**, *8*, 476.
- [5] S. Y. Knjazhanski, G. Cadenas, M. García, C. M. Pérez, I. E. Nifant'ev, I. A. Kashulin, P. V. Ivchenko, K. A. Lyssenko, *Organometallics* **2002**, *21*, 3094.
- [6] Se prepara mediante la reacción de LinBu con etilenglicol en hexano.
- [7] S. Lancaster, <http://www.syntheticpages.org/pages/216> **2003**, 216.
- [8] G. H. Llinas, M. Mena, F. Palacios, P. Royo, R. Serrano, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *340*, 37.

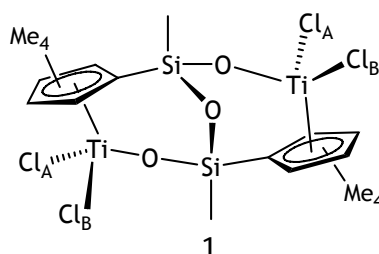


## Conclusiones

---



Antes de presentar las conclusiones, conviene indicar que todos los compuestos preparados en esta Tesis Doctoral están constituidos por un sistema bicíclico formado por dos fragmentos [TiXX'] y dos grupos ciclopentadienilsiloxo, en los que ambos átomos de silicio se encuentran puenteados por un grupo  $\mu$ -O. Al igual que sucede en el producto de partida [(TiCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>( $\mu$ -{( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMeO)<sub>2</sub>( $\mu$ -O))}] (1), en los nuevos complejos los dos sustituyentes unidos a cada uno de los átomos de titanio ocupan dos posiciones diferentes, una orientada hacia el puente Si-O-Si, que hemos denominado posición B y otra con la orientación opuesta denominada posición A:



Los aspectos más relevantes del trabajo presentado en esta Memoria, se pueden resumir en las siguientes conclusiones:

1. Las reacciones del complejo 1 con cuatro equivalentes de MgClR (R = Me, Bz) o LiO*i*Pr conducen a la formación de los derivados tetrasustituidos [(TiR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>( $\mu$ -{( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMeO)<sub>2</sub>( $\mu$ -O))}] (R = Me 2, Bz 3, O*i*Pr 7) con buenos rendimientos, en los que se mantiene inalterado el sistema de puentes ciclopentadienilsiloxo. Estos compuestos poseen las mismas características estructurales que el producto de partida según indican los estudios de RMN.

2. La sustitución de uno de los átomos de cloro en el compuesto 1 por un ligando ciclopentadienilo se produce preferentemente en una de las dos posiciones de acuerdo a la diferente proporción de los dos isómeros monosustituidos obtenidos [(TiCl<sub>2</sub>){Ti( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Cl}( $\mu$ -{( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMeO)<sub>2</sub>( $\mu$ -O))}] (5), aunque no ha sido posible determinar cuál es el producto mayoritario. Sin embargo, la entrada del segundo anillo

ciclopentadienilo se produce en posición distinta a la que ocupa el primer anillo ciclopentadienilo en cualquiera de los isómeros 5, lo que da lugar a la formación del isómero asimétrico  $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}\}_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  (4a) como producto único. El complejo 4a es el más estable de los tres posibles isómeros que pueden formarse, según indican los estudios computacionales DFT realizados. El estudio estructural por RMN indica que tanto los complejos monosustituídos 5 como el complejo disustituído 4a son moléculas asimétricas.

La reacción de alquilación del complejo diciclopentadienilo 4a con dos equivalentes de LiMe produce una mezcla de los tres posibles isómeros metilo  $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Me}\}_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  (6a, 6b, 6c), cuya proporción es distinta en cada preparación dependiendo de la temperatura de reacción. Estos isómeros fueron identificados por RMN teniendo en cuenta su simetría y mediante la realización de experimentos NOESY 2d  $^1\text{H}\text{-}^1\text{H}$ . Los estudios realizados permiten concluir que la formación de los isómeros 6b y 6c exige la ruptura de los enlaces Ti-OSi y la recuperación de la estructura de puentes inicial, durante la reacción de alquilación con LiMe. A diferencia de los isómeros cloruro 4a-c, la diferencia de energía entre los isómeros metilo 6a-c es prácticamente cero según los cálculos teóricos realizados.

3. La reacción del complejo dinuclear 1 con un equivalente de  $(\text{HO})_2\text{L}$  ( $(\text{OH})_2\text{SiPh}_2$ , 1,2- $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_4$ , 1,2- $(\text{HOCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ ) en presencia de  $\text{NEt}_3$ , o bien con un equivalente de  $\text{Li}_2\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4$  permitió obtener complejos con puente dialcoxo entre los átomos de titanio  $[(\text{TiCl})_2(\mu\text{-O}_2\text{L})(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  ( $\text{O}_2\text{L} = \text{O}_2\text{SiPh}_2$  8,  $\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4$  9, 1,2- $(\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4$  10, 1,2- $(\text{OCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$  11). El estudio estructural por RMN y difracción de rayos X confirma la formación del puente dialcoxo mediante la sustitución regioespecífica de los átomos de cloro en posición A del complejo 1, lo que da lugar a estructuras que poseen simetría  $\text{C}_2$ .

Los complejos 9 y 10 cuyos puentes están constituidos por cadenas de cuatro de átomos, son los más estables y los que se obtienen con mejores rendimientos. En estos compuestos la sustitución de los ligandos cloro por grupos alquilo  $[(\text{TiR})_2(\mu\text{-O}_2\text{L})(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  ( $\text{O}_2\text{L} = \text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4$ ; R = Me 12, Bz 13.  $\text{O}_2\text{L} = 1,2\text{-}(\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4$ ; R = Me 14, Bz 15) no altera el puente dialcoxo.

4. El estudio de la reactividad de los derivados cloruro sintetizados frente a ácidos de Lewis permite establecer las siguientes conclusiones:

a) El complejo monociclopentadienilo 1 reacciona con  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  para producir el derivado oxoalano  $[(\text{TiCl}_2)_2\{\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2\{\mu\text{-O}\cdot\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}\}]$  (16) que procede de la interacción del átomo de aluminio de  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  con el átomo de oxígeno del puente Si-O-Si.

b) Sin embargo, la mayor densidad electrónica que presenta el complejo diciticlopentadienilo 4a favorece la eliminación de un ligando cloro, que es regioespecífica para el sustituyente orientado en posición B, produciéndose la formación del complejo catiónico con puente de cloro  $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}\}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  ( $24^+$ ). Este resultado concuerda con los resultados del cálculo teórico realizado, que indican que este complejo con puente de cloro  $24^+$  es el producto termodinámicamente más estable. La formación del puente de cloro entre los centros metálicos queda avalada por la simetría  $C_2$  que se deduce de los estudios de RMN realizados.

c) La reacción del complejo 9 (con puente etilendialcoxo) con  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  produce la sustitución del ligando dialcoxo por dos grupos  $\text{C}_6\text{F}_5$ , que se sitúan en las posiciones previamente ocupadas por dicho puente, formándose el derivado  $[\{\text{TiCl}(\text{C}_6\text{F}_5)\}_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  (28). Sin embargo, la reacción del derivado 10 (con puente fenilendialcoxo) produce una mezcla de los compuestos 28 (40%) y el derivado  $[(\text{TiCl})\{\text{Ti}(\text{C}_6\text{F}_5)\}\{\mu\text{-}1,2\text{-}(\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4\}\{\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O})\}]$  (30) (60%)

debido a la sustitución de un átomo de cloro por un grupo  $C_6F_5$ . Este resultado indica una mayor dificultad del compuesto  $Al(C_6F_5)_3$  para interaccionar con los átomos de oxígeno del sistema fenilendialcoxo respecto a lo observado para el complejo 9.

5. Las reacciones de los complejos alquilo 3, 6a-c, 13 y 15 con un equivalente de ácido de Lewis generan especies monocatónicas estables por eliminación de un grupo alquilo:

a) La reacción del complejo tetrabencilo 3 con un equivalente de  $E(C_6F_5)_3$  ( $E = B, Al$ ) y  $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$  origina la formación del complejo catiónico con puente de bencilo  $[(TiBz)_2(\mu-Bz)(\mu-\{\eta^5-C_5Me_4SiMeO\}_2(\mu-O))}]^+$  ( $21^+$ ), que en presencia de disolventes halogenados da lugar a complejos con puente de halógeno  $[(TiBz)_2(\mu-X)(\mu-\{\eta^5-C_5Me_4SiMeO\}_2(\mu-O))}]^+$  ( $X = Cl\ 17^+$ ;  $Br\ 18^+$ ,  $F\ 19^+$ ). La formación del puente alquilo o halógeno queda avalada por la simetría  $C_2$  que presentan estos complejos catiónicos. Los estudios de RMN- $^{19}F$  de estas especies  $17^+$ - $19^+$  y  $21^+$  indican que no presentan interacción con sus respectivos aniones.

b) La adición de un equivalente de  $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$  a una mezcla de los isómeros dicitropentadienilo 6a y 6b en disolventes halogenados conduce a la formación de una mezcla de los complejos catiónicos  $[(TiCp)(TiCpMe)(\mu-\{\eta^5-C_5Me_4SiMeO\}_2(\mu-O))}]^+$  ( $25a^+$ ,  $25b^+$ ). El complejo  $25a^+$  se forma mediante eliminación regioespecífica del grupo metilo en posición B en el isómero 6a, y el catión  $25b^+$  proviene de la reacción con el isómero simétrico 6b. Posteriormente, el catión  $25a^+$  reacciona con el disolvente halogenado observándose la formación de complejos catiónicos con puente de halógeno  $[(TiCp)_2(\mu-X)(\mu-\{\eta^5-C_5Me_4SiMeO\}_2(\mu-O))}]^+$  ( $X = Cl\ 24^+$ ,  $Br\ 26^+$ ,  $F\ 27^+$ ) análogos a las especies  $17^+$ - $19^+$ .

c) En las reacciones de los complejos bencilo con puente dialcoxo 13 y 15 con un equivalente de  $B(C_6F_5)_3$  se generan las especies monocatónicas  $[Ti(TiBz)(\mu-O_2L)(\mu-\{\eta^5-C_5Me_4SiMeO\}_2(\mu-O))}]$  ( $O_2L =$



$O_2C_2H_4$  31<sup>+</sup>,  $O_2L = 1,2-(O)_2C_6H_4$  32<sup>+</sup>), en las que la capacidad dadora del puente dialcoxo determina su interacción con el anión y su estabilidad. La mayor capacidad dadora de los átomos de oxígeno del puente etilendialcoxo estabiliza mejor la deficiencia electrónica que los del grupo fenilendialcoxo, lo que se traduce en que los derivados 31-A y 31-B se forman como pares iónicos separados a 25°C, a diferencia de la especie 32-A que presenta interacción anión-catión y además resulta ser inestable a temperatura ambiente.

6. La eliminación de dos grupos alquilo en los complejos sintetizados mediante reacciones con ácidos de Lewis sólo ha sido posible mediante la adición de exceso de  $B(C_6F_5)_3$  al complejo tetrabencilo 3. En esta reacción se identifica la especie  $[(TiBz\{\eta^6-PhCH_2B(C_6F_5)_3\})_2(\mu-\{\eta^5-C_5Me_4SiMeO\}_2(\mu-O))]$  (22-A) que posteriormente evoluciona a la especie iónica fulveno  $[(Ti\{\eta^6-PhCH_2B(C_6F_5)_3\})_2\{\mu-\{\eta^5-C_5Me_3(\eta^1-CH_2)SiMeO\}_2\{\mu-O\}\}]$  (23-A) por activación de un enlace C-H de un grupo metilo de cada anillo ciclopentadienilo. En ambos casos la interacción  $\eta^6$  del anillo fenilo del anión bencilborato con el catión juega un papel fundamental en la compensación de la deficiencia electrónica de los centros metálicos.

7. Los ensayos de polimerización realizados con complejos dinucleares ciclopentadienilsiloxo demuestran que la interacción entre los centros metálicos desempeña una misión fundamental en los resultados obtenidos. En todos los casos, se ha realizado un estudio comparativo con complejos mononucleares de tipo  $[TiCp^*X_2Y]$  ( $Y = OSi/Pr_3$ ;  $X = Cl$  33, Me 34.  $Y = X = O/Pr$  I).

a) En la polimerización de etileno, el complejo mononuclear 33 es muy activo mientras que el complejo dinuclear 1 resultó ser inactivo, posiblemente debido a la facilidad con la que se forman puentes

(halógeno o alquilo) entre los centros metálicos lo que dificultaría la inserción del monómero y posterior crecimiento de la cadena.

b) Los resultados obtenidos en la polimerización de MMA indican que los dos tipos de complejos (mono y dinucleares) se rigen por mecanismos distintos. Así, los complejos 2 y 3 se ajustan más a un mecanismo con transferencia de cadena entre dos centros activos (mecanismo bimetálico), mientras que el complejo 34 produce la polimerización sobre el mismo átomo de titanio (mecanismo monometálico).

c) Los rendimientos obtenidos en la polimerización de  $\epsilon$ -caprolactona con los complejos alcoxo I y 7 son similares, aunque el peso molecular obtenido con el complejo dinuclear 7 es mayor que con el complejo mononuclear I. Esta diferencia se podría justificar porque el crecimiento de la cadena se produjera sólo en uno de los átomos de titanio del complejo dinuclear, ya que el otro centro metálico podría estar bloqueado por coordinación de un grupo carbonilo de la cadena polimérica.

**Apéndice 1**  
**Selección de espectros**

---



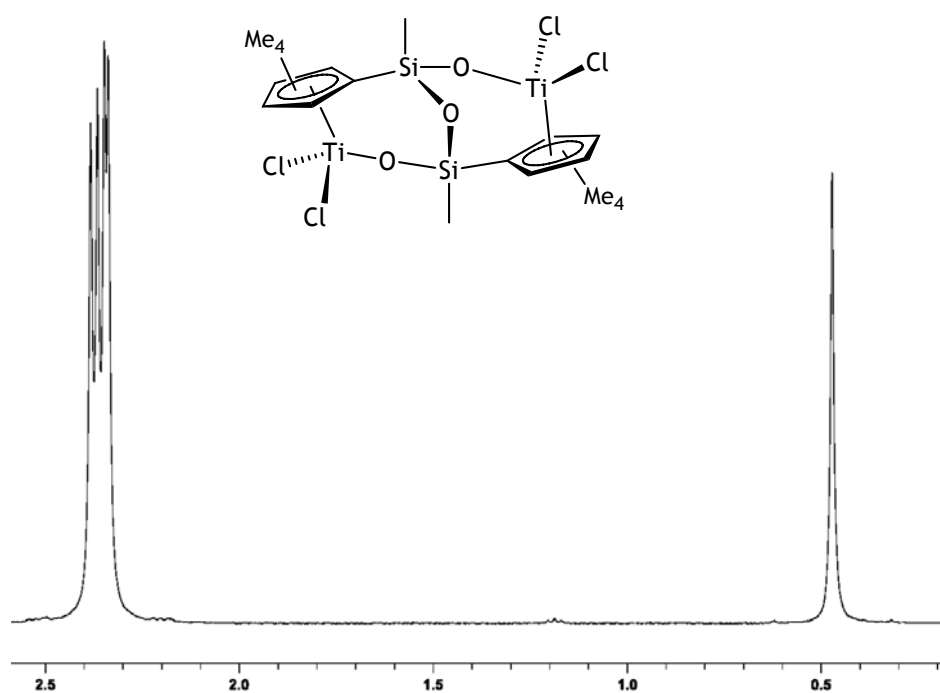


Figura 1. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del compuesto 1 en CDCl<sub>3</sub> a 25°C.

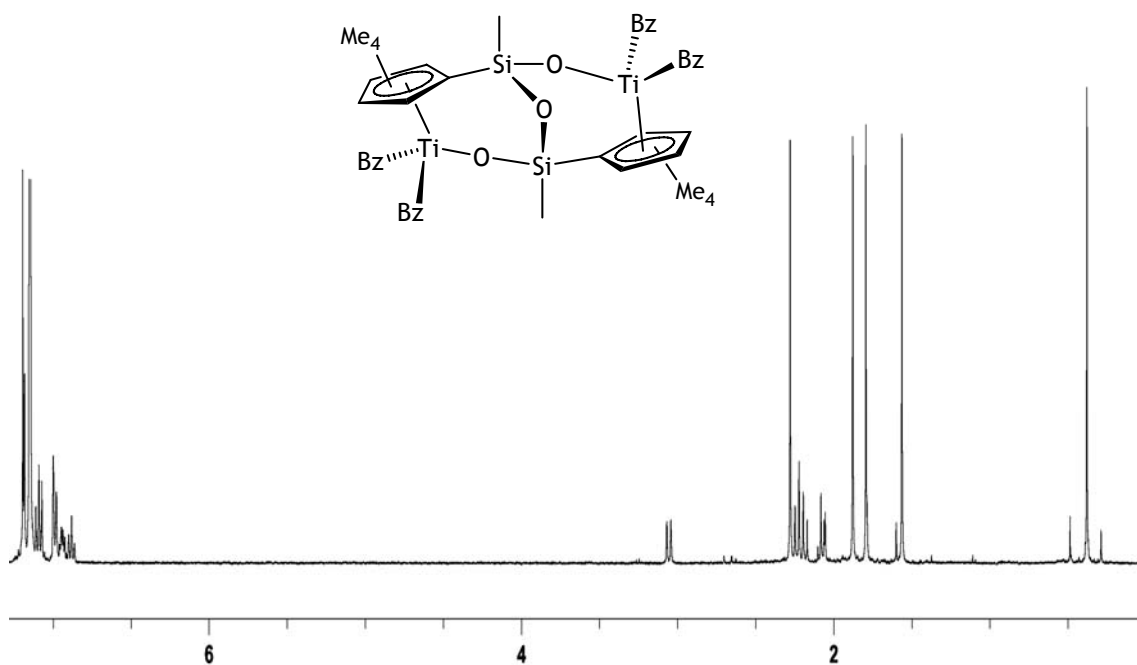


Figura 2. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del compuesto 3 en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> a 25°C.

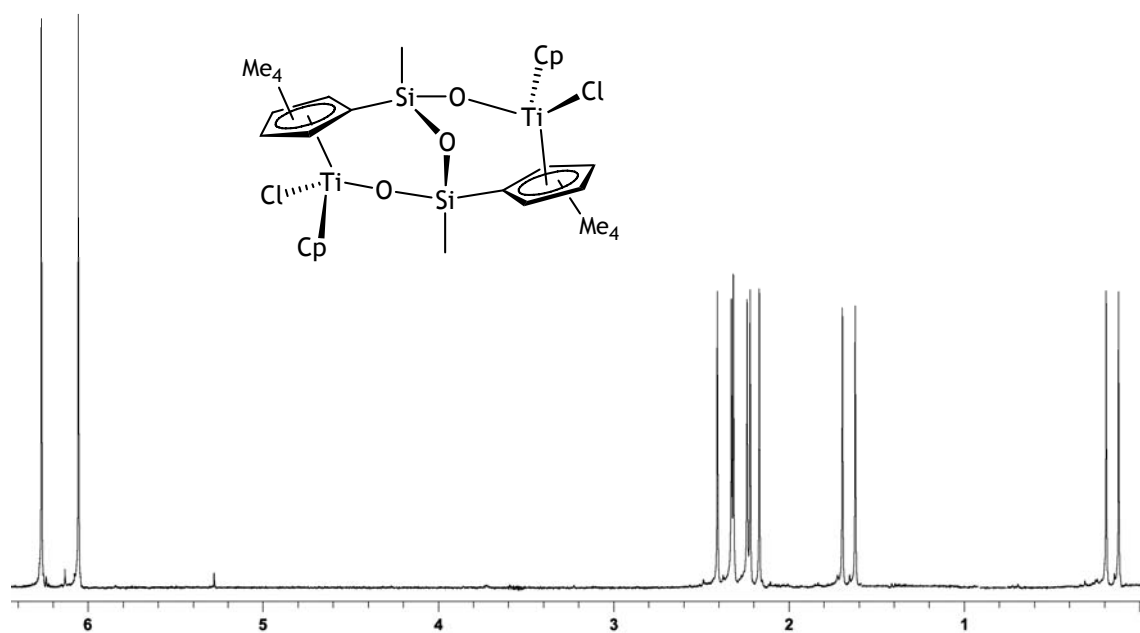


Figura 3. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del compuesto 4a en CDCl<sub>3</sub> a 25°C.

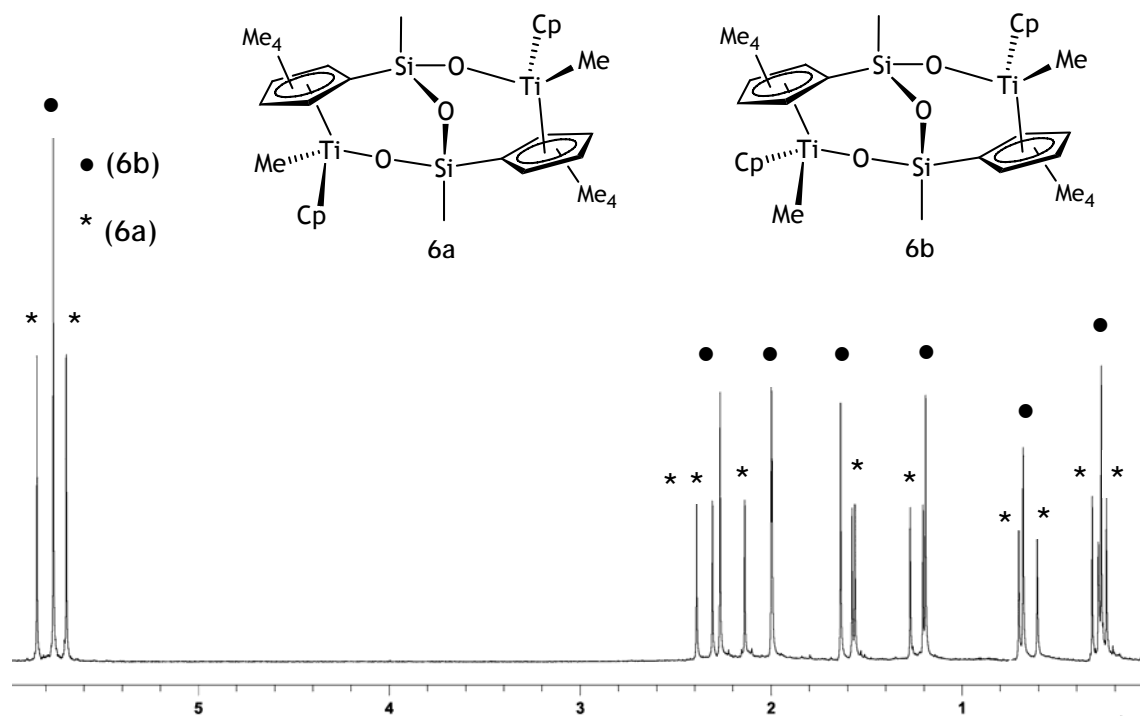


Figura 4. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de la mezcla de isómeros 6a y 6b al 50% en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> a 25°C.

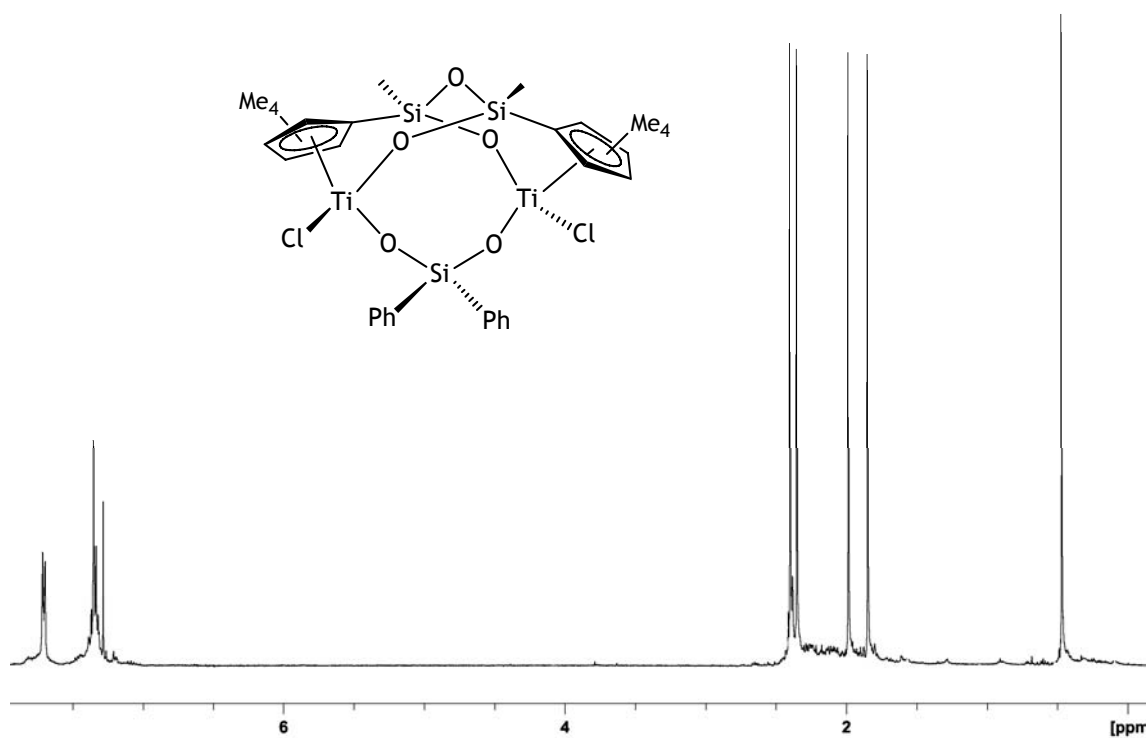


Figura 5. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del compuesto 8 en  $\text{CDCl}_3$  a  $25^\circ\text{C}$ .

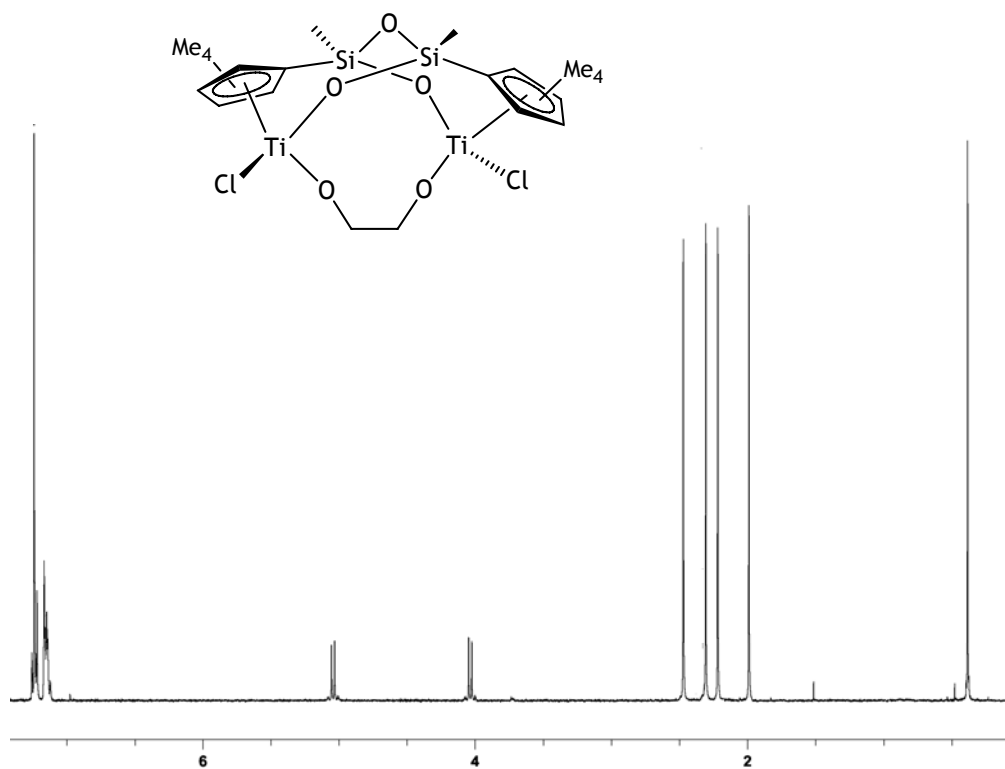


Figura 6. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del compuesto 9 en  $\text{CDCl}_3$  a  $25^\circ\text{C}$ .

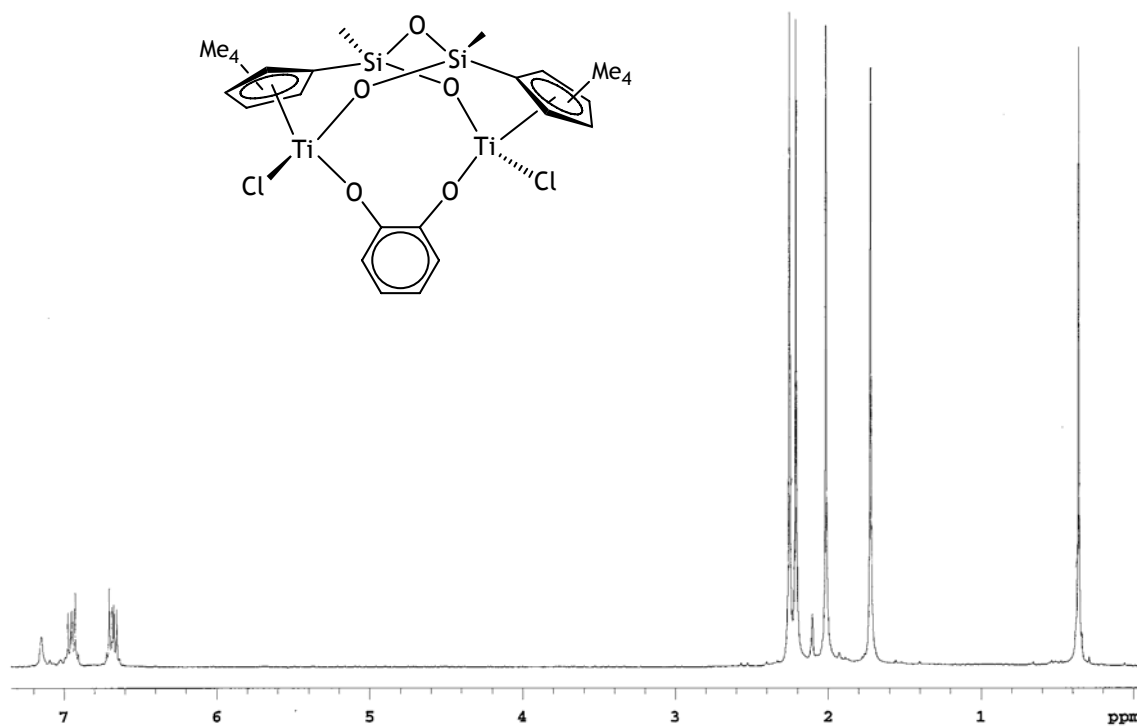


Figura 7. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del compuesto 10 en  $\text{C}_6\text{D}_6$  a  $25^\circ\text{C}$ .

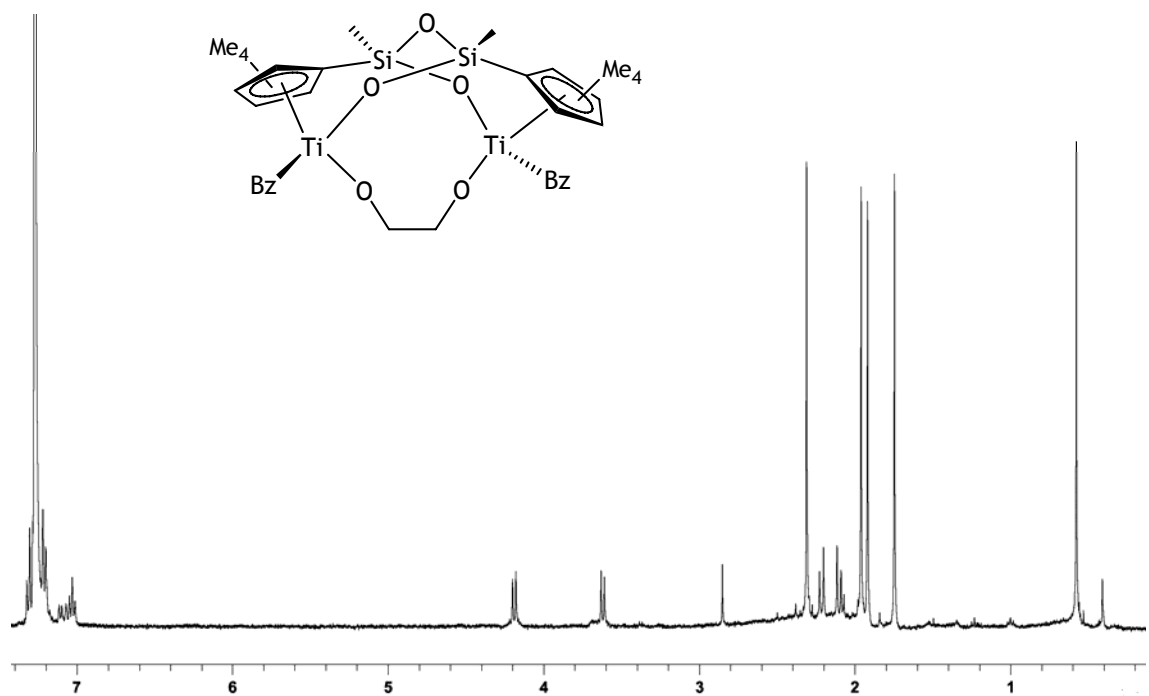


Figura 8. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del compuesto 13 en  $\text{C}_6\text{D}_6$  a  $25^\circ\text{C}$ .



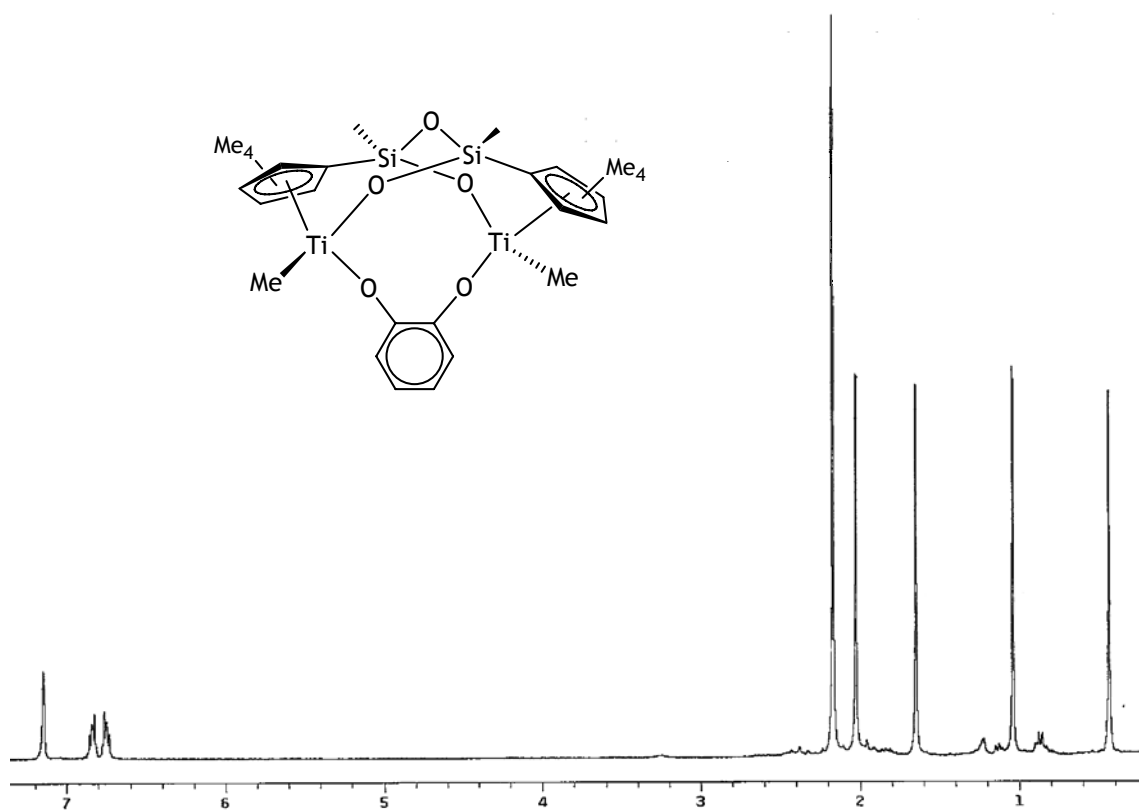


Figura 9. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del compuesto 14 en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> a 25°C.

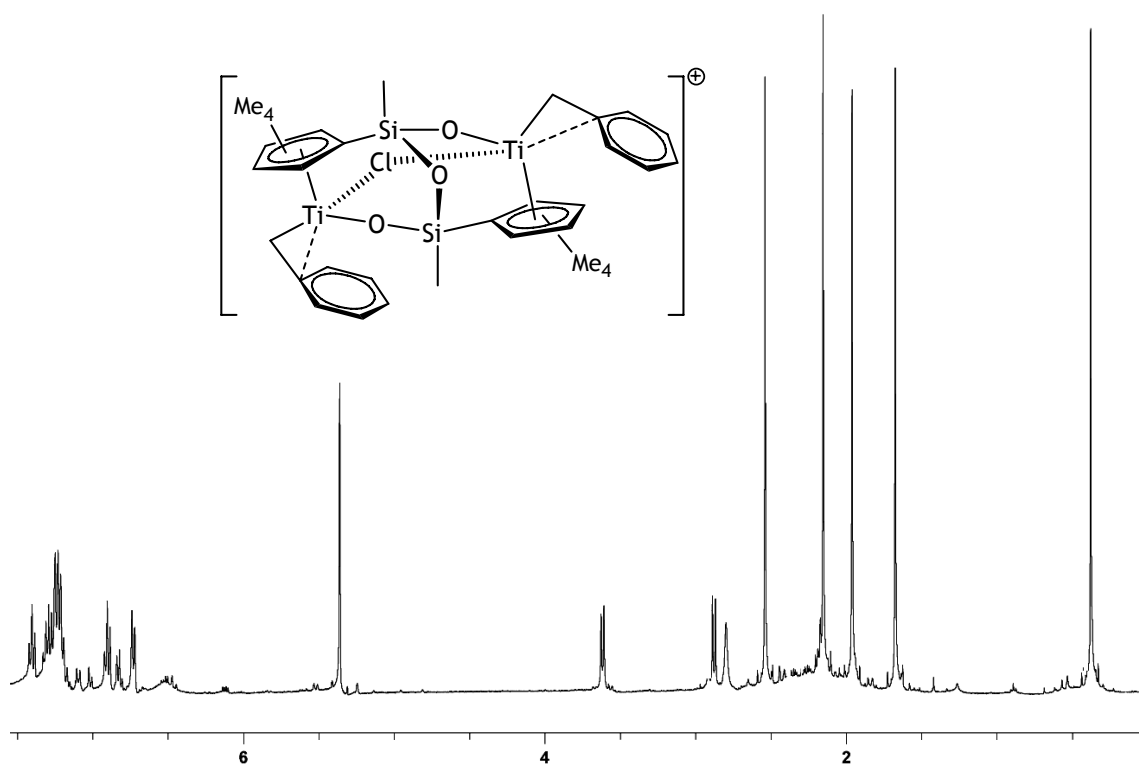


Figura 10. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del compuesto 17<sup>+</sup> en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

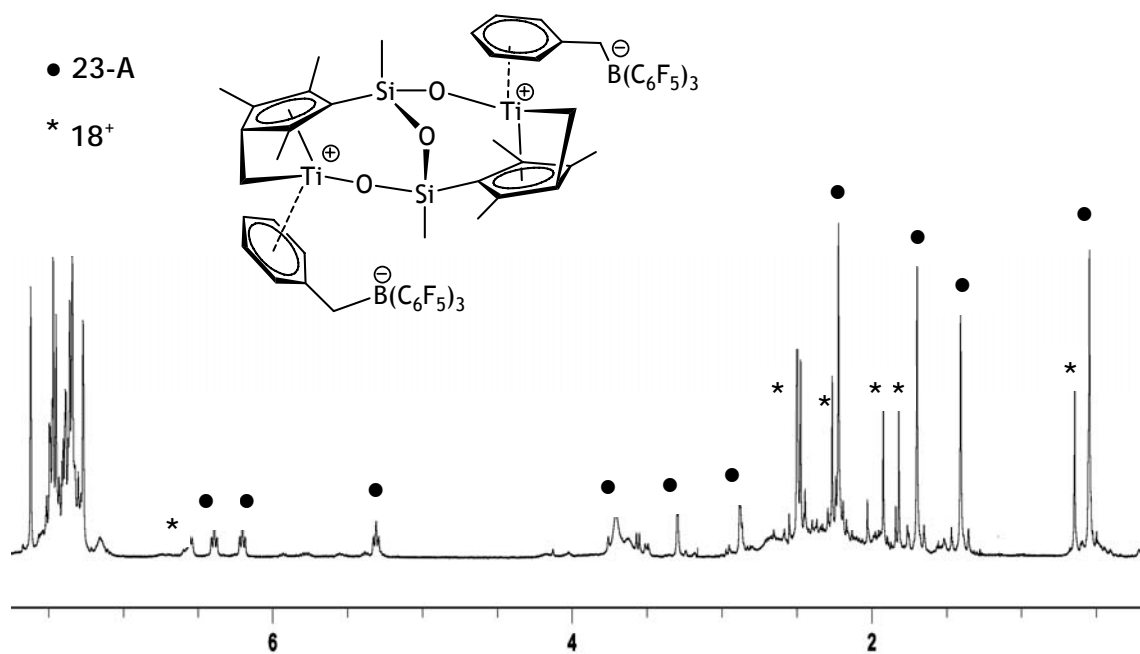


Figura 11. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del compuesto 23-A y el compuesto 18<sup>+</sup> en BrC<sub>6</sub>D<sub>5</sub> a 25°C.

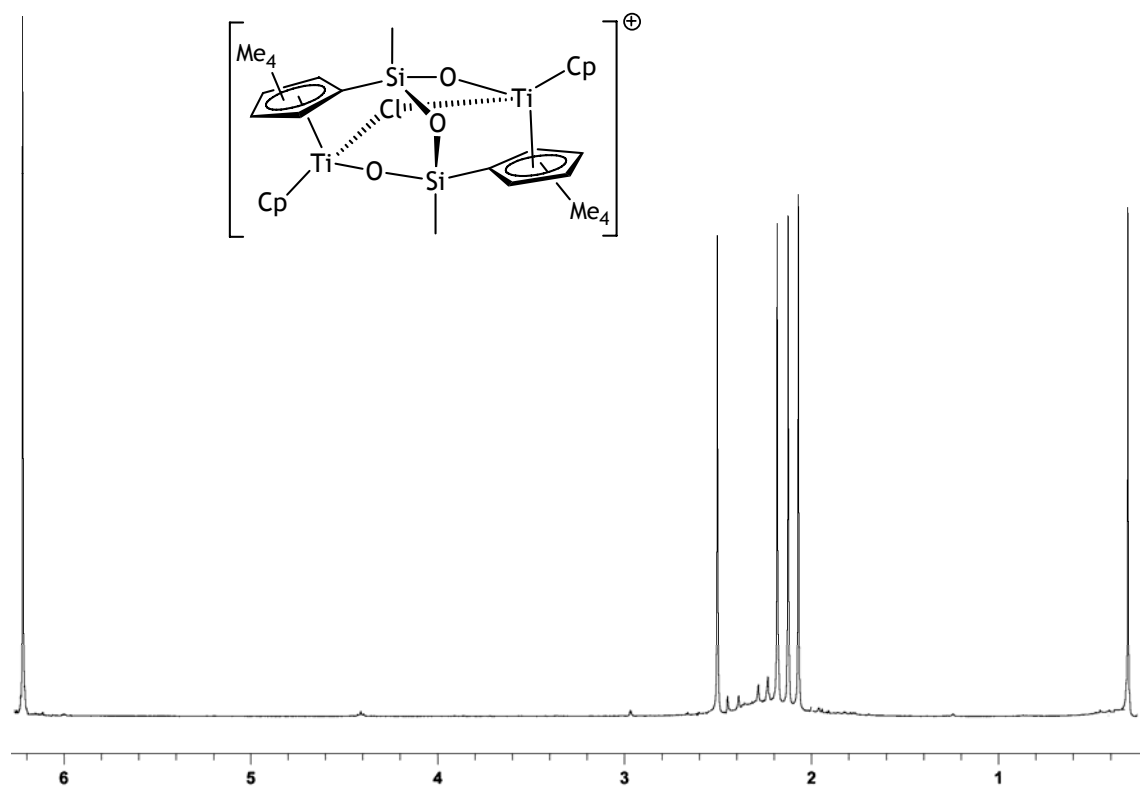


Figura 12. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del compuesto 24<sup>+</sup> en CDCl<sub>3</sub> a 25°C.

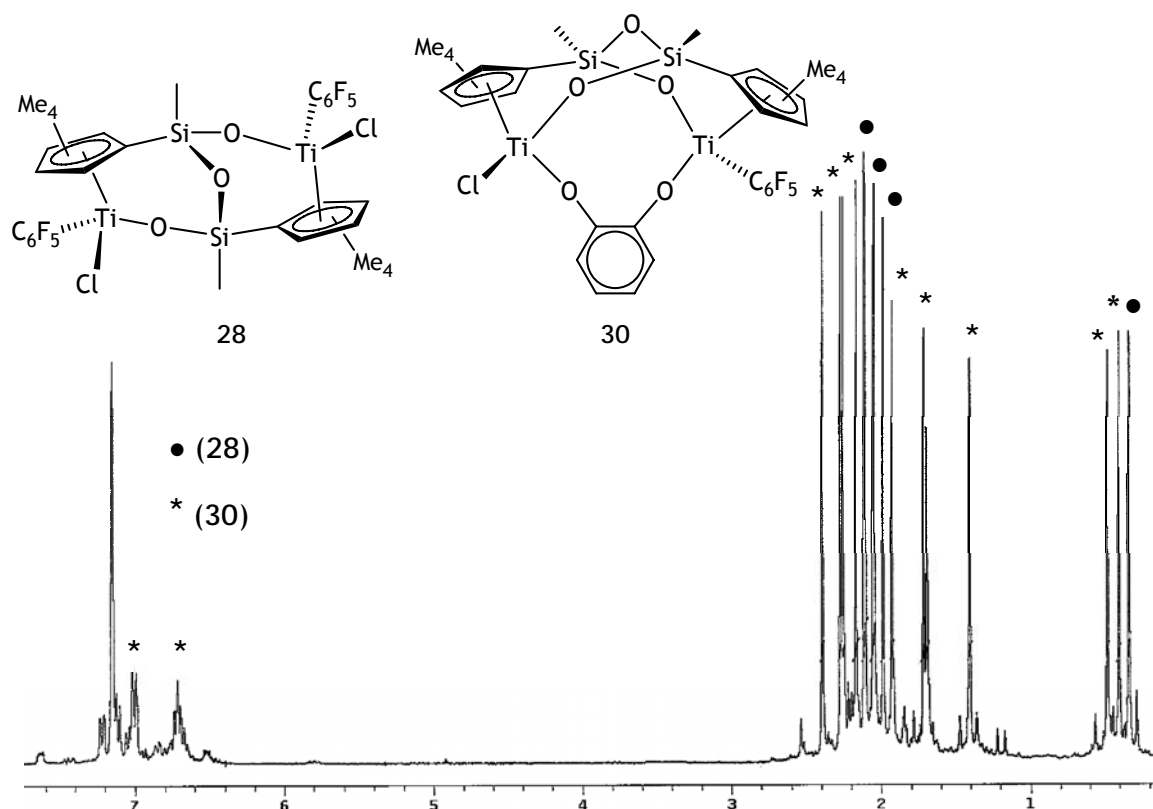


Figura 13. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de los compuestos 28 y 30 en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> a 25°C.

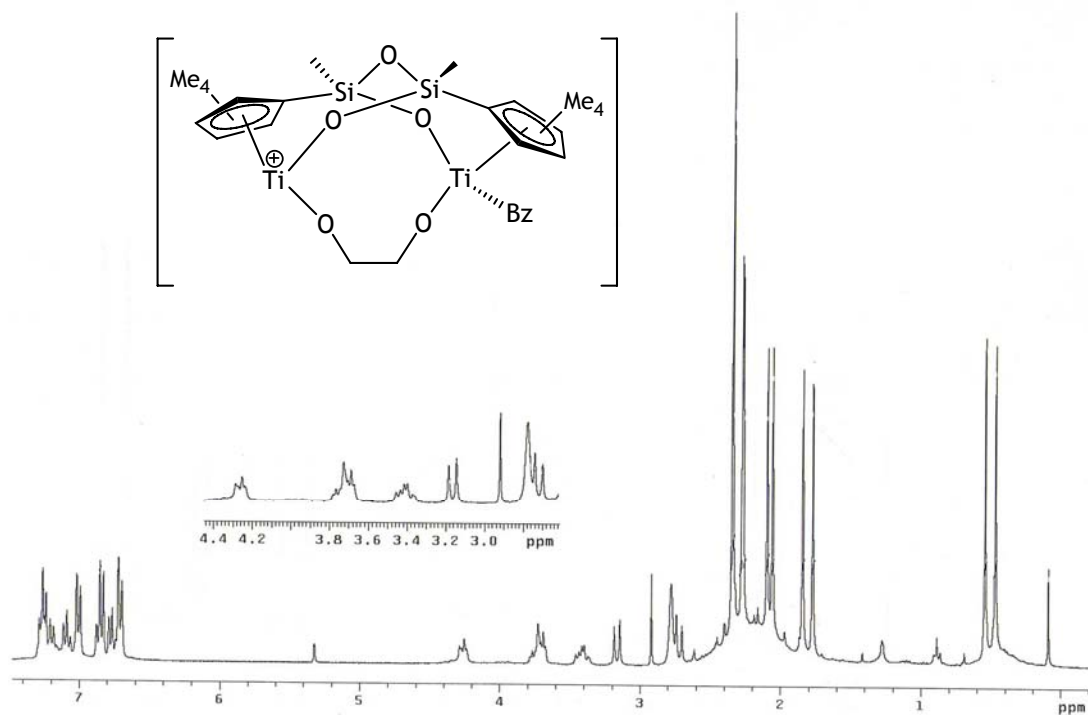


Figura 14. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del compuesto 31<sup>+</sup> en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a 25°C.

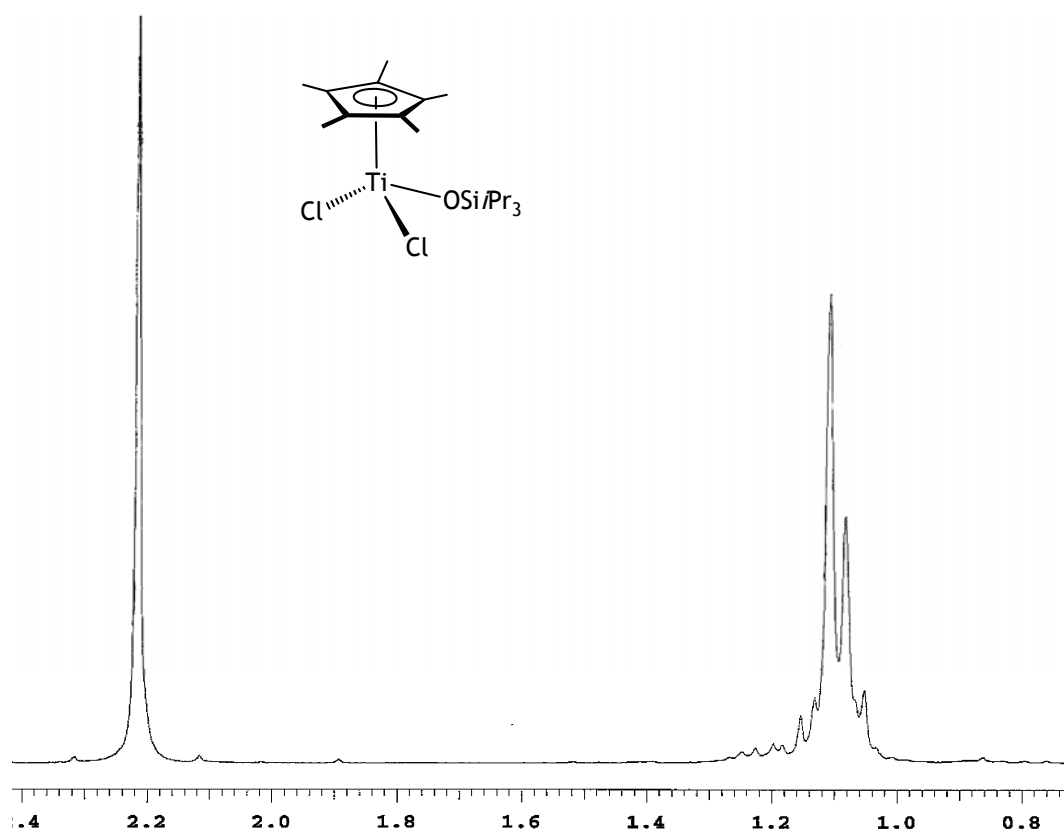


Figura 15. Espectro de RMN-1H del compuesto 33 en CDCl<sub>3</sub> a 25°C.

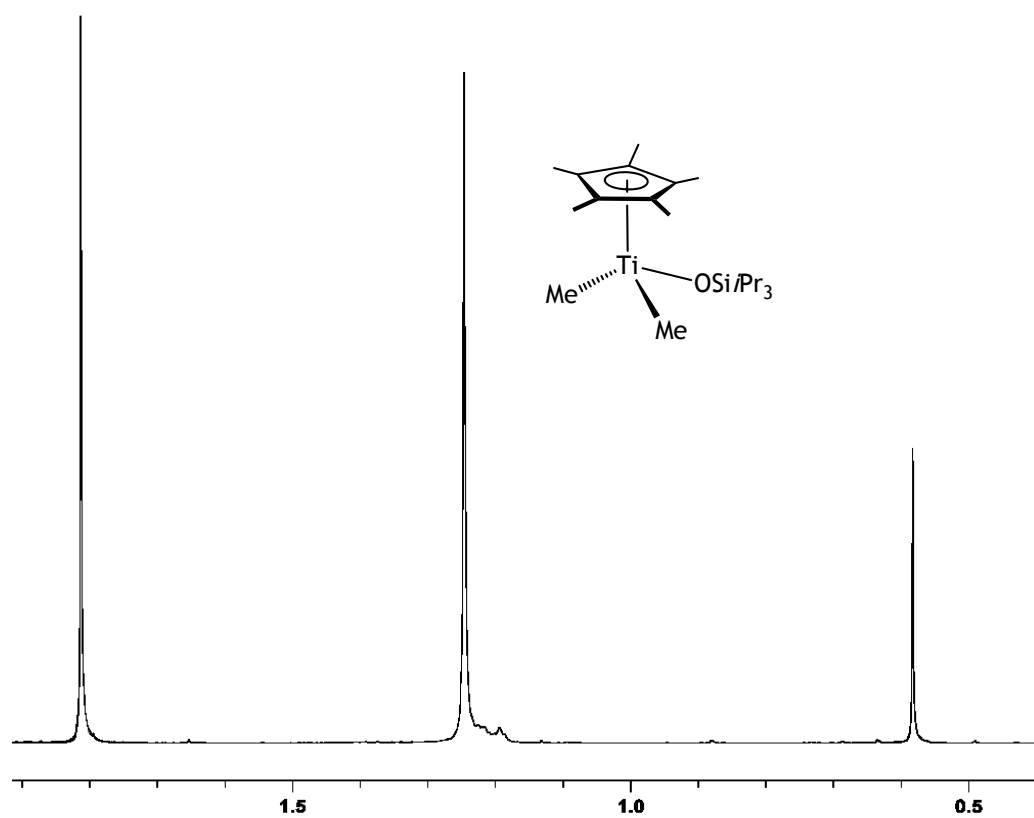


Figura 16. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del compuesto 34 en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> a 25°C.

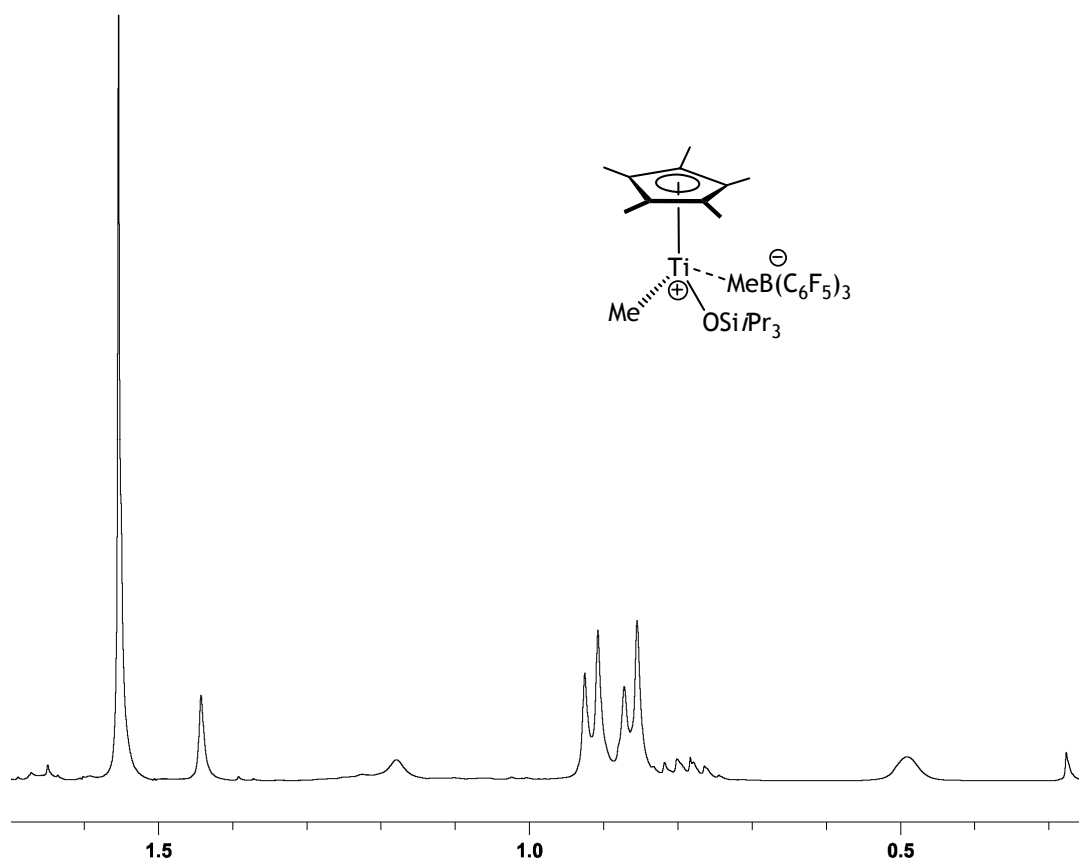


Figura 17. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del compuesto 35-F en  $\text{C}_6\text{D}_6$  a  $25^\circ\text{C}$ .



## **Apéndice 2**

### **Estudio teórico**

---





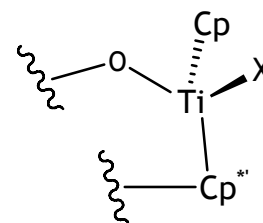
**Estudio teórico sobre los complejos dicitlopentadienilo [(TiXCp)<sub>2</sub>(μ-{η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMeO)<sub>2</sub>(μ-O))}] (X = Cl **4**, Me **6**).**

Este estudio ha sido realizado por el grupo del Dr. Agustín Lledós de la Universidad Autónoma de Barcelona, con el objetivo de conocer la estabilidad relativa de los isómeros **a**, **b** y **c** de los complejos [(TiXCp)<sub>2</sub>(μ-{η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMeO)<sub>2</sub>(μ-O))}] (X = Cl **4**, Me **6**) (apartados 2.2.2. y 2.2.3.) y aportar más información sobre su reactividad frente a ácidos de Lewis (apartado 3.3.1.). Los resultados del estudio experimental que se describe en esta Memoria son acordes a las conclusiones que se deducen de este estudio teórico. Actualmente, se están completando los cálculos relacionados con el mecanismo de la reacción de alquilación del complejo dicitlopentadienilo **4a** con LiMe.

Los cálculos DFT de las estructuras optimizadas han sido realizados con el software Gaussian03<sup>[1]</sup> empleando el funcional B3LYP.<sup>[2-4]</sup> Para ello, se han utilizado un conjunto de funciones de base BS1, donde los electrones internos de los átomos de titanio se describen mediante el potencial LAN2DZ<sup>[5]</sup> y los de valencia con la base asociada, añadiendo un conjunto de funciones de polarización f;<sup>[6]</sup> los átomos de silicio, cloro, oxígeno y carbono se describen con funciones de base 6-31G(d) y los átomos de hidrógeno con funciones de base 6-31G.

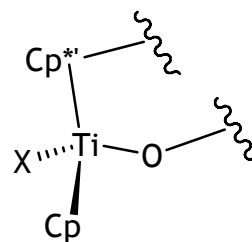
En las tablas siguientes se recogen los datos de distancias y ángulos de las estructuras optimizadas para los complejos cloruro **4a**, **4b** y **4c** y de los complejos metilo **6a**, **6b** y **6c** proporcionados por los autores.

Tabla 1. Datos de distancias y ángulos de los complejos cloruro 4a y 4b y de los complejos metilo 6a y 6b, para los sustituyentes alrededor del átomo de titanio cuando el sustituyente X (Cl, Me) ocupa la posición B.



Distancia (Å)	4a	6a	$\Delta(4a-6a)$	4b	6b	$\Delta(4b-6b)$
Ti-O	1.867	1.874	-0.007	1.864	1.868	-0.004
Ti-X	2.400	2.244	0.156	2.391	2.241	0.150
Ti-Cp**	2.291	2.322	-0.031	2.295	2.297	-0.002
Ti-Cp	2.113	2.134	-0.021	2.132	2.137	-0.005
O-X	3.123	2.941	0.182	3.143	2.964	0.179
O-Cp**	3.632	3.699	-0.067	3.636	3.659	-0.023
O-Cp	3.154	3.207	-0.053	3.160	3.196	-0.036
X-Cp**	3.655	3.561	0.094	3.633	3.580	0.053
X-Cp	3.571	3.411	0.160	3.576	3.409	0.167
Cp-Cp**	3.897	3.927	-0.030	3.916	3.901	0.015
Ángulo (°)	4a	6a	$\Delta(4a-6a)$	4b	6b	$\Delta(4b-6b)$
O-Ti-X	93.27	90.73	2.54	94.44	91.89	2.55
O-Ti-Cp**	121.40	123.35	-1.95	121.60	122.59	-0.99
O-Ti-Cp	104.65	106.12	-1.47	104.36	105.67	-1.31
X-Ti-Cp**	102.34	102.48	-0.14	101.67	104.15	-2.48
X-Ti-Cp	104.43	102.33	1.90	104.35	102.23	2.12
Cp**-Ti-Cp	124.41	123.52	0.89	124.38	123.15	1.23

Tabla 2. Datos de distancias y ángulos de los complejos cloruro 4a y 4c y de los complejos metilo 6a y 6c, para los sustituyentes alrededor del átomo de titanio cuando el sustituyente X (Cl, Me) ocupa la posición A.



Distancia (Å)	4a	6a	$\Delta(4a-6a)$	4c	6c	$\Delta(4c-6c)$
Ti-O	1.855	1.871	-0.016	1.863	1.868	-0.005
Ti-X	2.395	2.235	0.160	2.371	2.234	0.137
Ti-Cp <sup>*</sup>	2.289	2.307	-0.018	2.284	2.310	-0.026
Ti-Cp	2.125	2.135	-0.010	2.127	2.140	-0.013
O-X	3.199	3.015	0.184	3.166	3.007	0.159
O-Cp <sup>*</sup>	3.595	3.663	-0.068	3.595	3.666	-0.071
O-Cp	3.153	3.193	-0.040	3.161	3.197	-0.036
X-Cp <sup>*</sup>	3.722	3.592	0.130	3.646	3.560	0.086
X-Cp	3.538	3.406	0.132	3.534	3.400	0.134
Cp-Cp <sup>*</sup>	3.878	3.891	-0.013	3.904	3.916	-0.012
Ángulo (°)	4a	6a	$\Delta(4a-6a)$	4c	6c	$\Delta(4c-6c)$
O-Ti-X	96.83	94.08	2.75	96.05	93.86	2.19
O-Ti-Cp <sup>*</sup>	119.97	122.16	-2.19	119.86	122.30	-2.44
O-Ti-Cp	104.55	105.50	-0.95	104.60	105.60	-1.00
X-Ti-Cp <sup>*</sup>	105.19	104.53	0.66	103.09	103.13	-0.04
X-Ti-Cp	102.85	102.37	0.48	103.43	102.00	1.43
Cp <sup>*</sup> -Ti-Cp	122.87	122.27	0.60	124.50	123.26	1.24

## Bibliografía.

- [1] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Jr. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Lyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Camml, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03, revision C.02; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA 2004*.
- [2] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [3] C. Lee, R. G. Parr, W. Yang, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [4] P. J. Stephens, J. F. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
- [5] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270.
- [6] A. W. Ehlers, M. Böhme, S. Dapprich, A. Gobbi, A. Höllwarth, V. Jonas, K. F. Köhler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 111.

# Summary

---

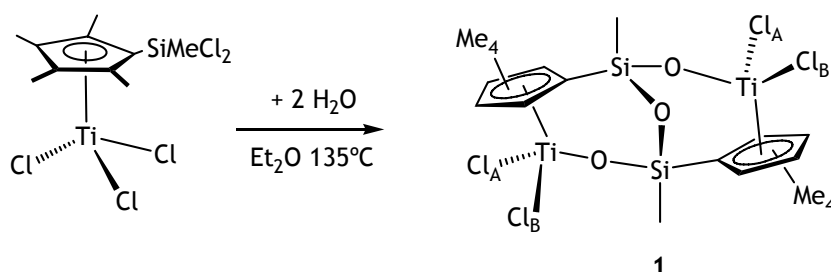
1. Introduction.
2. Results and discussion.
3. General methods.
4. Conclusions.
5. References.



## 1. Introduction.

The cooperative effect between two metal atoms has been shown to induce important modifications on polymerization behaviour with respect to related mononuclear systems where the metal atoms are far enough from each other. It has been reported that several types of bimetallic group 4 metal compounds produced significant increase in the content of branches in the resulting polyethylene and also significantly enhanced  $\alpha$ -olefin incorporation was observed in ethylene- $\alpha$ -olefin copolymerization processes.<sup>[1-8]</sup> Conversely, methylmethacrylate polymerization may follow a dinuclear mechanism and thus, the employment of bimetallic systems can be of interest to modify the polymer's properties.<sup>[9,10]</sup>

Functionalization of the cyclopentadienyl rings with chlorosilyl groups has been a particularly useful procedure to synthesize dinuclear compounds through hydrolysis of the Si-Cl bonds.<sup>[11-14]</sup> Thus, the hydrolysis of the (dichloromethylsilyl)cyclopentadienyl titanium compound  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeCl}_2)\text{Cl}_3]$  gave the dinuclear siloxo complex  $[(\text{TiCl}_2)_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  (1) with Si-O-Si and Si-O-Ti bridges in high yield (Scheme 1). This compound shows  $C_2$  symmetry with two non equivalent chloro ligands bound to the same titanium atom, occupying two different positions (A or B) in relation to the Si-O-Si bridge.



Scheme 1. Synthesis of the dinuclear complex 1.

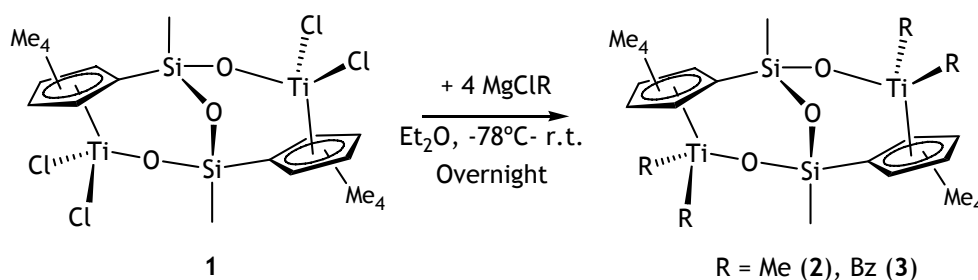
In this work, we have synthesized alkyl, dicyclopentadienyl and alcoxo derivatives from the dinuclear compound **1**, and we have also studied their behaviour in reactions with Lewis acids  $E(C_6F_5)_3$  ( $E = B, Al$ ) or  $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$  and tested their catalytic applications in polymerization processes.

## 2. Results and discussion.

### 2.1. Synthesis of dinuclear complexes.

#### - Synthesis of tetraalkyl complexes.

Alkylation of compound **1** with  $RMgCl$  ( $R = Me, Bz$ ) provided the corresponding tetraalkyl complexes  $[(TiR_2)_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-}C_5Me_4SiMeO\}_2(\mu\text{-}O)\})]$  ( $R = Me$  **2**,  $Bz$  **3**) (Scheme 2), which were light sensitive and decomposed slowly at ambient temperature.

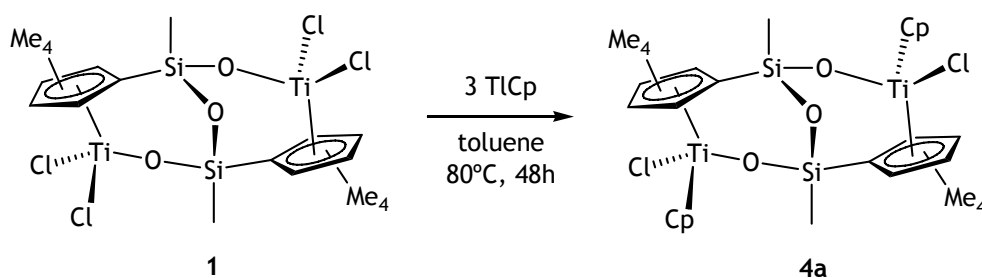


Scheme 2. Synthesis of the tetraalkyl compounds **2** and **3**.

#### - Synthesis of dicyclopentadienyl complexes.

The reaction of the dinuclear compound **1** with excess  $TiCp$  at  $60^\circ C$  afforded a mixture of the dicyclopentadienyl derivatives  $[\{Ti(\eta^5\text{-}C_5H_5)Cl\}_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-}C_5Me_4SiMeO\}_2(\mu\text{-}O)\})]$  (**4**), containing the asymmetric isomer **4a** (>95% by NMR), and the symmetric isomer **4b** (by X-Ray diffraction methods). However, it is possible to obtain the derivative **4a** as the unique product when this reaction was carried out at  $80^\circ C$  (Scheme 3). According to the DFT studies, the isomer **4a** is more stable than the symmetric isomers **4b** and **4c**.





Scheme 3. Synthesis of the dicyclopentadienyl complex **4a**.

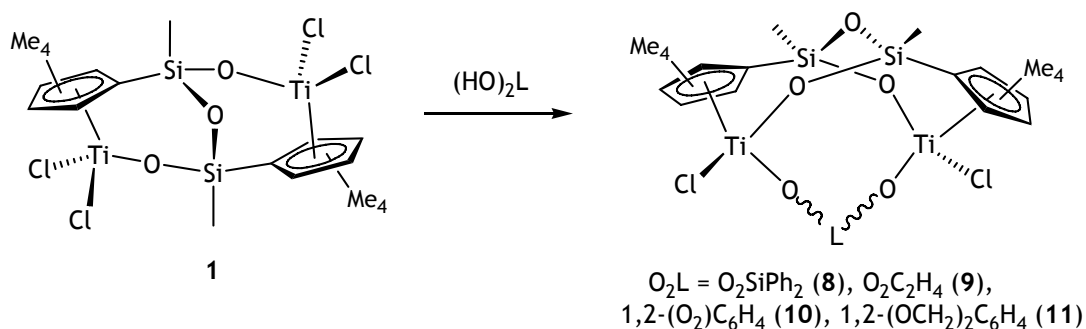
The substitution by the first cyclopentadienyl ligand is more favourable in one of the two possible positions, according to the different proportion of isomers  $[(\text{TiCl}_2)\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}\}(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  (**5**) obtained in the reaction of **1** with one equivalent of  $\text{TiCp}$ . Unfortunately, it was not possible to determine the position occupied by the cyclopentadienyl ligand in the major component of the reaction mixture. Therefore, formation of **4a** as a single product is the result of a regiospecific substitution of the second cyclopentadienyl ligand at the position opposite to that occupied by the cyclopentadienyl ligand in the monosubstituted isomers **5**.

Alkylation of **4a** with two equivalents of  $\text{LiMe}$  gave a mixture of the three possible isomers of  $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Me}\}_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2\{\mu\text{-O}\})]$  (**6a**, **6b**, **6c**), the proportion of which was dependent on the reaction temperature. In contrast to the chloro dicyclopentadienyl compounds **4a-c**, the methyl isomers **6a-c** showed a similar stability. Formation of the isomers **6b** and **6c** requires the cleavage of the  $\text{Ti-OSi}$  bond and recovery of the dinuclear system along the alkylation process.

#### - Synthesis of alkoxo complexes.

Addition of four equivalents of  $\text{LiO}i\text{Pr}$  to **1** afforded  $[\{\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_2\}_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  (**7**) in good yield. On the other hand, the dinuclear complex **1** reacted with the lithium salt  $\text{Li}_2(\text{OCH}_2)_2$  and the free diol compounds  $(\text{HO})_2\text{L}$  ( $(\text{HO})_2\text{L} = (\text{HO})_2\text{SiPh}_2$ ,  $1,2\text{-(HO)}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $1,2\text{-(HOCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ ), in the presence of  $\text{NEt}_3$ , to give the dialkoxo bridged

compounds  $[(\text{TiCl})_2(\mu\text{-O}_2\text{L})(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  ( $\text{O}_2\text{L} = \text{O}_2\text{SiPh}_2$  **8**,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  **9**,  $1,2\text{-(O)}_2\text{C}_6\text{H}_4$  **10**,  $1,2\text{-(OCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$  **11**) (Scheme 4).



Scheme 4. Synthesis of dialcoxo bridged compounds **8-11**.

Formation of these dialcoxo complexes requires the regiospecific substitution of the chloro ligands located at A positions (away from the Si-O-Si bridge) in the complex **1**. These compounds are stable and are also obtained in good yield for the four-member bridged derivatives **9** and **10**.

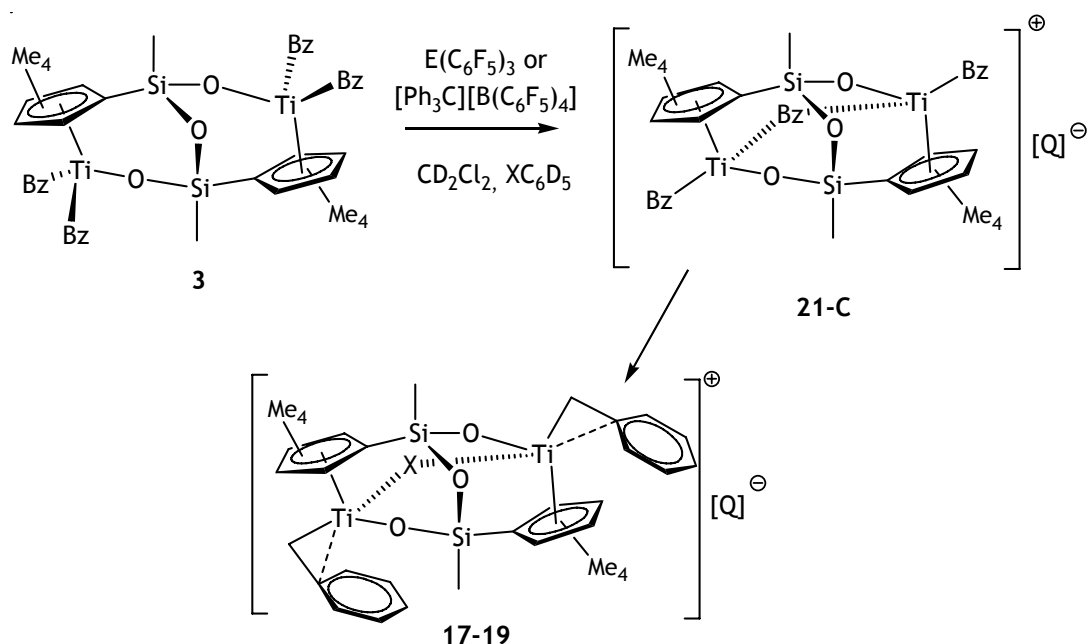
Complexes **9** and **10** reacted with two equivalents of  $\text{MgClR}$  ( $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{Bz}$ ) to afford the alkyl derivatives  $[(\text{TiR})_2(\mu\text{-O}_2\text{L})(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  ( $\text{O}_2\text{L} = \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ;  $\text{R} = \text{Me}$  **12**,  $\text{Bz}$  **13**.  $\text{O}_2\text{L} = 1,2\text{-(O)}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ;  $\text{R} = \text{Me}$  **14**,  $\text{Bz}$  **15**).

## 2.2. Reactivity of dinuclear complexes with Lewis acids.

### - Reactivity of $[(\text{TiX}_2)_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$ .

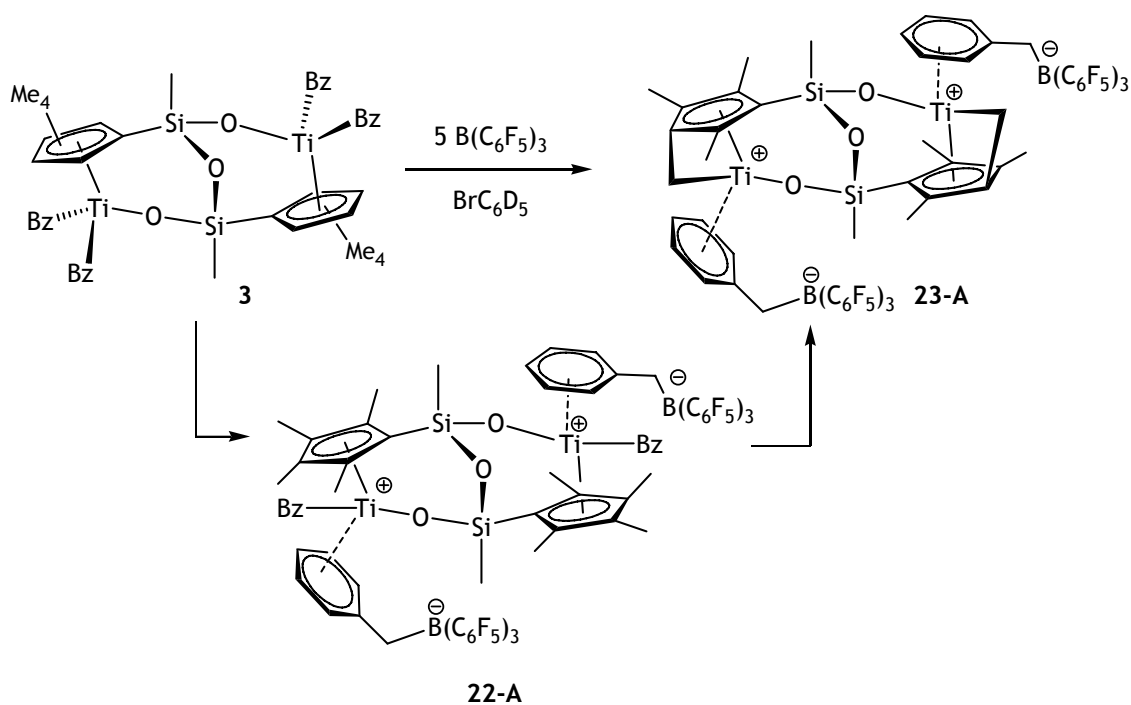
The tetrachloride compound **1** reacted with  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , but not with  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , to give the neutral oxoalane adduct  $[(\text{TiCl}_2)_2\{\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2\{\mu\text{-O}\cdot\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}\}]$  (**16**). The dimethyl compound **2** was unstable in the presence of Lewis acids, whereas the benzyl complex **3** generated monocationic complexes with halogen bridging both metal centers  $[(\text{TiBz})_2(\mu\text{-X})(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]^+$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  **17**<sup>+</sup>,  $\text{Br}$  **18**<sup>+</sup>,  $\text{F}$  **19**<sup>+</sup>) by reaction with  $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  ( $\text{E} = \text{B}$ ,  $\text{Al}$ ) and  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  in halogenated solvents, as a consequence of the activation of the highly

reactive benzyl bridged cationic compound  $[(\text{TiBz})_2(\mu\text{-Bz})(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))](\mu\text{-Bz})]^+$  (**21<sup>+</sup>**) (Scheme 5).



Scheme 5. Synthesis of ionic compounds 17-19.

Abstraction of one benzyl ligand of each titanium atom of **3** was partially possible using excess  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  in aromatic solvents or  $\text{BrC}_6\text{D}_5$  to give the biszwitterionic compound,  $[(\text{TiBz}\{\eta^6\text{-PhCH}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\})_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  (**22-A**), which was further transformed by activation of one C-H bond of  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4$  methyl group of both titanium fragments to give the biszwitterionic bisfulvene derivative  $[(\text{Ti}\{\eta^6\text{-PhCH}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\})_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_3(\eta^1\text{-CH}_2)\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  (**23-A**). The stabilization of these zwitterionic compounds was provided by the  $\eta^6$ -phenyl coordination of the generated anion (Scheme 6).



Scheme 6. Synthesis of the ionic complexes 22-A and 23-A.

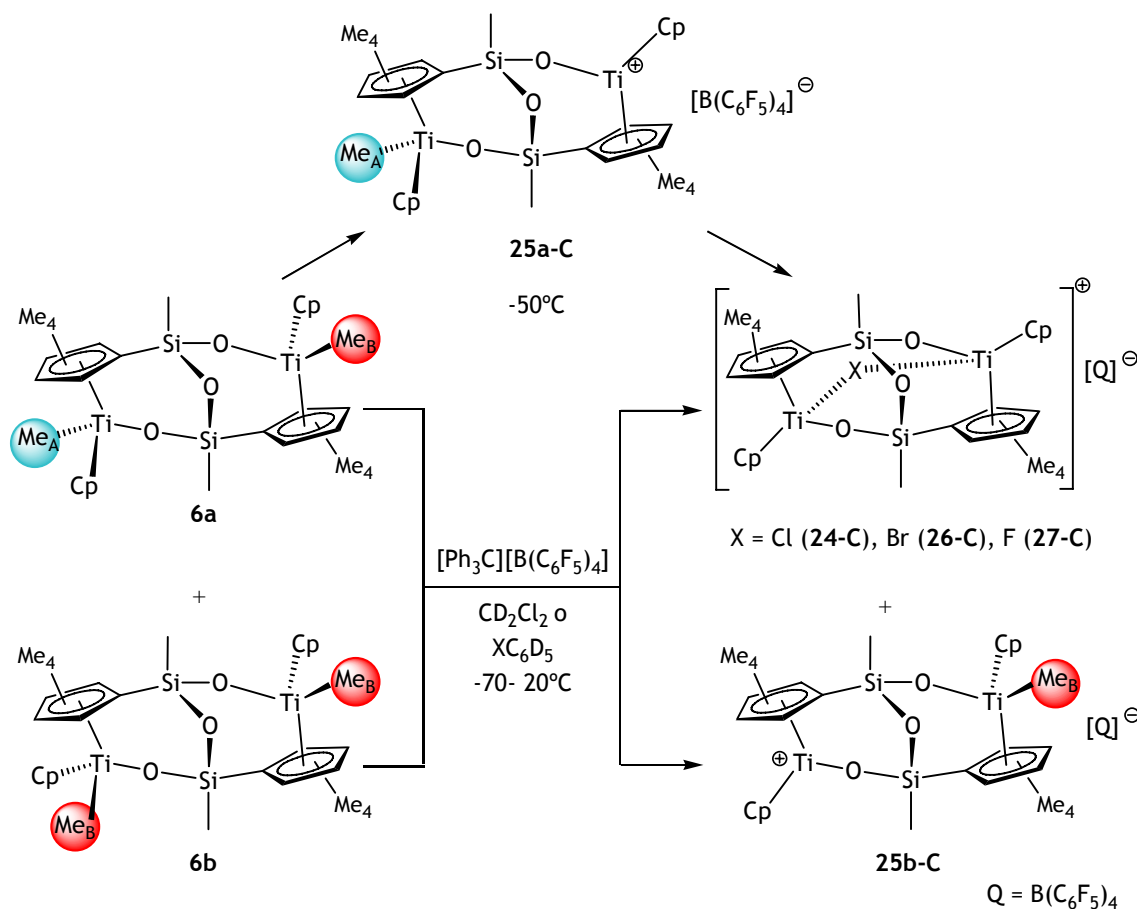
### - Reactivity of $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{X}\}_2\{\mu\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO})_2(\mu\text{-O})\}]$ .

Addition of one equivalent of  $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  ( $\text{E} = \text{B}, \text{Al}$ ) or  $\text{LiB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  to the dicyclopentadienyl complex **4a** afforded the cationic complex  $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}\}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO})_2(\mu\text{-O})\})]$  (**24<sup>+</sup>**) by elimination of the chloro ligand oriented towards the Si-O-Si bridge (B position). This result could be justified by the thermodynamically preferred dissociation of the B chloro ligand according to theoretical DFT studies.

The reaction of a 1:1 mixture of **6a** and **6b** isomers with one equivalent of  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  led to formation of the cationic complexes  $[(\text{TiCp})(\text{TiCpMe})(\mu\text{-}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO})_2(\mu\text{-O})\})]^+$  (**25a<sup>+</sup>**, **25b<sup>+</sup>**) (Scheme 7). The cation **25a<sup>+</sup>** was formed by elimination of the B methyl group in the asymmetric isomer **6a** whereas the cation **25b<sup>+</sup>** proceeded from the reaction with the symmetric isomer **6b**.

Subsequently, the cation **25a<sup>+</sup>** reacted with halogenated solvents to give the cationic complexes with the halogen bridging both titanium

atoms  $[(\text{TiCp})_2(\mu\text{-X})(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]^+$  ( $\text{X} = \text{Cl } 24^+$ ,  $\text{Br } 26^+$ ,  $\text{F } 27^+$ ) (Scheme 7).

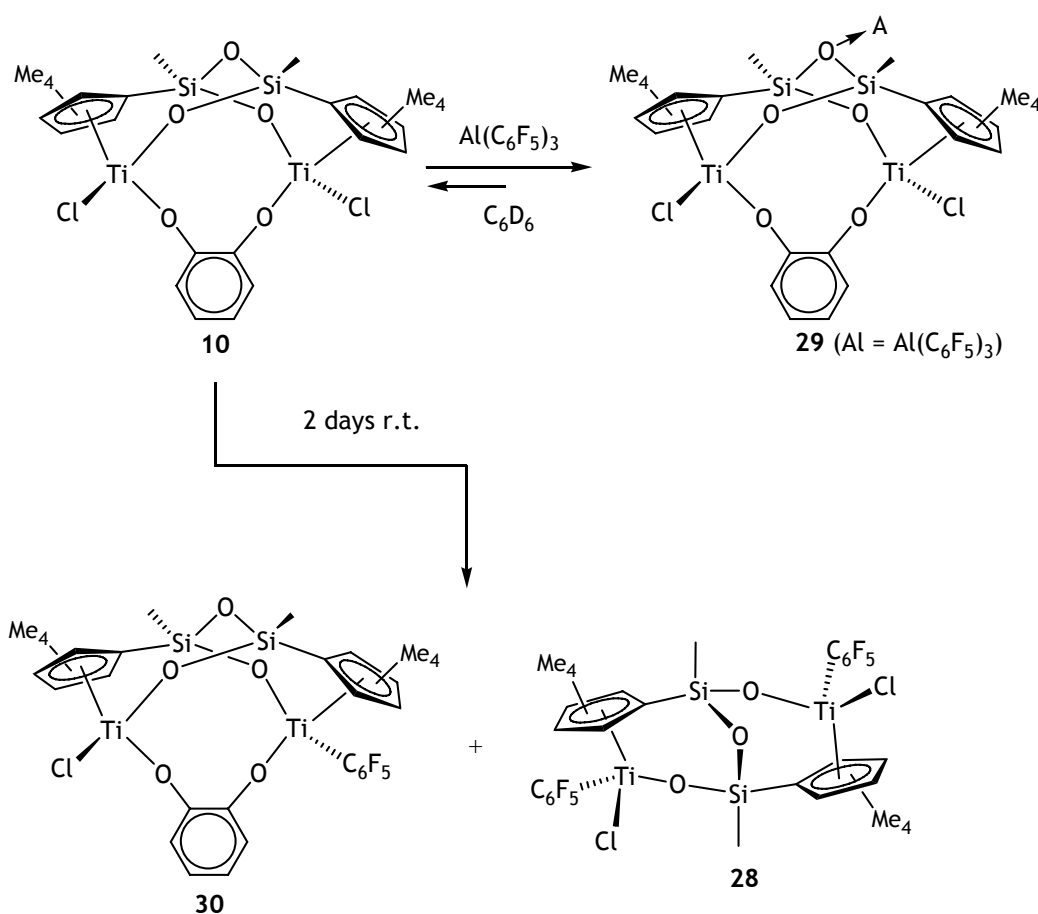


Scheme 7. Reaction of the isomers 6a and 6b with  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ .

- Reactivity of dialkoxo complexes  $[(\text{TiX})_2(\mu\text{-O}_2\text{L})(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$ .

Neither of the chloro derivatives 9 and 10 reacted with  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ . However, the ethyleneglycolate derivative 9 reacted with  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  with substitution of the dialkoxo ligand by two pentafluorophenyl groups to give  $[\{\text{TiCl}(\text{C}_6\text{F}_5)\}_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  (28). In contrast, the reaction of  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  with the catecholate-bridged complex 10 gave the oxoalane adduct  $[(\text{TiCl})_2(\mu\text{-O}_2\text{L})\{\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2\{\mu\text{-O}\cdot\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}\}]$  ( $\text{O}_2\text{L} = 1,2\text{-O}_2\text{C}_6\text{H}_4$ , 29). Compound 29 was unstable and further transformation occurred at ambient temperature to give a mixture of

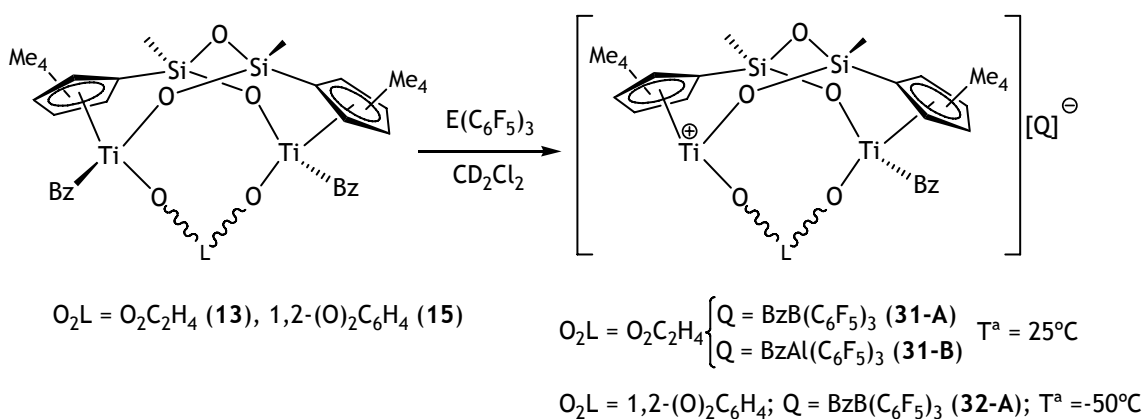
**28** and  $[(\text{TiCl})\{\text{Ti}(\text{C}_6\text{F}_5)\}(\mu\text{-O}_2\text{L})(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  ( $\text{O}_2\text{L} = 1,2\text{-O}_2\text{C}_6\text{H}_4$ , **30**) (Scheme 8). This process required de-coordination of the  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  moiety from the oxygen atom in compound **29**, recovering the initial reaction products as a consequence of the weak O-Al interaction. This difference is attributed to the lesser accessibility of the  $\pi$  electrons of the oxygen atoms in this last type of bridging group, due to higher arene ring acidity, which should hinder interactions with the Lewis acid.



Scheme 8. Synthesis of the compounds **28**, **29** and **30**.

Reactions of the corresponding benzyl derivatives  $[(\text{TiBz})_2(\mu\text{-O}_2\text{L})(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  ( $\text{O}_2\text{L} = \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  **13**,  $1,2\text{-}(\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4$  **15**) with the Lewis acids  $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  ( $\text{E} = \text{B}, \text{Al}$ ) showed a behaviour that was also dependent on the different donor ability of the dialkoxo bridge. In both cases, abstraction of one benzyl group occurred, affording  $[\text{Ti}(\text{TiBz})(\mu\text{-O}_2\text{L})(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  ( $\text{O}_2\text{L} = \text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4$  **31**<sup>+</sup>,  $\text{O}_2\text{L} = 1,2\text{-}(\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4$

**32<sup>+</sup>**) (Scheme 9) although <sup>19</sup>F NMR spectroscopic measurements indicated the absence of ion-pairing for the ethyleneglycolate derivative whereas an ion-pairing interaction was observed for the cathecolate compound.



Scheme 9. Synthesis of the ionic complexes **31-A**, **31-B** and **32-A**.

### 2.3. Polymerization studies.

Comparative studies of polymerization processes were carried out with dinuclear and mononuclear compounds. The mononuclear siloxo derivatives  $[TiCp^*R_2(OSi/Pr_3)]$  ( $R = Cl$  **33**,  $Me$  **34**) were isolated as referential model compounds for the dinuclear siloxo-bridged complexes described above. These compounds were synthesized by reaction of  $[TiCp^*R_3]$  ( $R = Cl, Me$ ) with  $HOSi/Pr_3$ . The mononuclear derivative **34** reacted with the Lewis acids  $E(C_6F_5)_3$  ( $E = B, Al$ ) to give the ion-paired compounds  $[TiCp^*Me(OSi/Pr_3)\{MeE(C_6F_5)_3\}]$  ( $E = B$  **35-F**, **35-G**).

#### - Ethylene polymerization

The chloro compounds **1** and **33** were studied as catalysts for ethylene polymerization with MAO as cocatalysts. Only traces of PE were obtained for **1**, whereas **33** showed high activity. The lack of activity for compound **1** may be due to the easy formation of bridges between the

two titanium atoms, which would make the insertion and chain growing reaction difficult.

**- MMA polymerization**

The dinuclear complexes **2**, **3**, **13**, **14** and **15** and the mononuclear complex **34** were tested as catalyst in MMA polymerization processes. The methyl derivatives **2** and **34** polymerized MMA in good yield in the presence of  $B(C_6F_5)_3$ , although the yield and degree of syndiotacticity of the resulting PMMA was higher with **2**. Furthermore, the benzyl derivative **3** also showed low activity, probably as a consequence of the lower reactivity of the Ti-benzyl vs. the Ti-Me bond. The dialkoxo compounds **13-15** did not polymerize MMA.

Two different polymerization pathways are proposed for the dinuclear and mononuclear compounds. For the first, coordination of free MMA and chain growth proceed alternatively on each titanium atom, whereas for the second, both processes occur at the same titanium atom. This last assertion was confirmed by the low yield of PMMA obtained when polymerization was attempted with a Ti:B molar ratio of 2:1

**-  $\epsilon$ -Caprolactone polymerization**

The dinuclear dialkoxo bridged **10** and the tetraalkoxo **7** and the mononuclear trialkoxo  $[TiCp^*(O*i*Pr)_3]$  (**I**) complexes were tested as catalysts for the polymerization of  $\epsilon$ -CL. Whereas no activity was observed for the chloro derivative **10**, the alkoxo complexes **7** and **I** polymerized  $\epsilon$ -CL in good yield at 140°C. The molecular weight of the PCL obtained with the dinuclear compound **7** was close to twice the molecular weight of the polymer obtained with the mononuclear derivative **I**. Probably, in the dinuclear compound **7** the proximity of both titanium atoms allows polymerization at only one of them, with the other titanium atom blocked by the growing chain.



### 3. General methods.

All manipulations were carried out under an argon atmosphere and solvents were purified from appropriate drying agents. The new compounds were characterized by elemental analysis, NMR spectroscopy and X-ray diffraction methods.

### 4. Conclusions.

Tetraalkyl, dicyclopentadienyl and alcoxyl derivatives from the dinuclear compound  $[(\text{TiCl}_2)_2(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  (**1**) have been isolated in good yield by conventional synthetic methods and characterized by elemental analysis, NMR spectroscopy and X-ray diffraction methods. The regioselective formation of the **4a** dicyclopentadienyl isomer as a single product, and the regiospecific substitution of the A chloro ligands, oriented opposite to the Si-O-Si bridge, by diol compounds in complex **1** to afford the dialcoxyl bridged compounds were remarkable.

Complex **1** reacted with  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  to give the oxalane adduct **16**, whereas the reaction of the dicyclopentadienyl compound with Lewis acids led to formation of the cationic complex **24**<sup>+</sup> with an halogen bridge, as a consequence of its high electronic density. The reactivity of the chloro derivatives **9** and **10** toward  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  is variable for different depends on the type of bridging dialcoxyl ligands, the ethyleneglycolate bridge being totally transferred to aluminium whereas substitution of one chloro ligand is preferred for the catecholite bridged compound **10**.

Complexes **3** and **6a** generated the monocationic derivatives with halogen bridges by reaction with one equivalent of Lewis acids in halogenated solvents. Reactions of the corresponding benzyl derivatives

$[(\text{TiBz})_2(\mu\text{-O}_2\text{L})(\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMeO}\}_2(\mu\text{-O}))]$  ( $\text{O}_2\text{L} = \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  **9**, 1,2-( $\text{O}$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_4$  **10**) with the Lewis acids produced the abstraction of one of the benzyl groups to give different monocationic complexes. However, the activation of two alkyl groups was only possible in the reaction of tetrabenzyl derivative **3** with excess  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ .

The polymerization studies with the dinuclear complexes synthesized showed that the interactions between the metal centers regulate the catalytic activity and the properties of the resulting polymer:

- The formation of bridges between the metal centers in the dinuclear complex **1** justifies its lack of activity for ethylene polymerization.

- The PMMA obtained by alkyl mono (**34**) and dinuclear systems (**2**, **3**) are mainly syndiotactic with medium-high molecular weight. However, the dinuclear compounds follow a dinuclear polymerization mechanism of MMA.

- The molecular weight of the PCL obtained with the dinuclear compound **7** was close to twice the molecular weight obtained with the mononuclear derivative **I**; indicating that the polymerization proceeded at only one of the titanium atoms.

## 5. References.

- [1] N. Guo, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2246.
- [2] M. R. Salata, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12.
- [3] H. G. Alt, R. Ernst, I. K. Bohmer, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *658*, 259.
- [4] L. Li, M. V. Metz, H. Li, M. C. Chen, T. J. Marks, L. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12725.
- [5] H. G. Alt, R. Ernst, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 1.
- [6] H. G. Alt, R. Ernst, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *195*, 11.
- [7] M. H. Lee, S. K. Kim, Y. Do, *Organometallics* **2005**, *24*, 3618.
- [8] S. H. Lee, C. J. Wu, U. G. Joung, B. Y. Lee, J. Park, *Dalton Trans.* **2007**, 4608.
- [9] Y. Li, D. G. Ward, S. S. Reddy, S. Collins, *Macromolecules* **1997**, *30*, 1875.
- [10] G. Stojcevic, H. Kim, N. J. Taylor, T. B. Marder, S. Collins, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5523.
- [11] S. Ciruelos, T. Cuenca, P. Gómez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *Organometallics* **1995**, *14*, 177.
- [12] S. Ciruelos, T. Cuenca, R. Gómez, P. Gómez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *Organometallics* **1996**, *15*, 5577.
- [13] O. Buitrago, G. Jiménez, T. Cuenca, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 70.
- [14] R. Arteaga-Müller, J. Sánchez-Nieves, P. Royo, M. E. G. Mosquera, *Polyhedron* **2005**, *24*, 1274.

