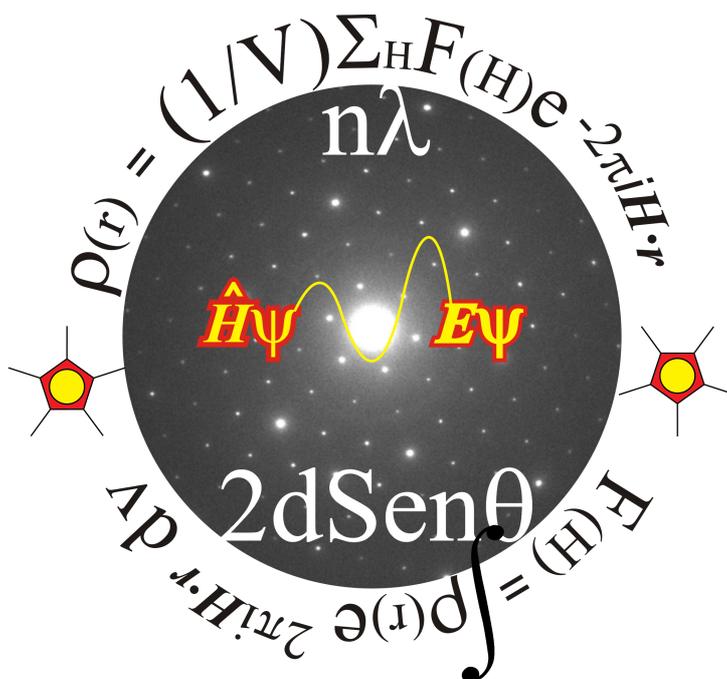


**SISTEMAS SULFURO MONO-, DI- Y
POLIMETÁLICOS DE TITANIO: ESTUDIO
SINTÉTICO, CRISTALOGRÁFICO Y TEÓRICO.**



Juan Ignacio González Pérez

2022

Departamento de Química Orgánica y Química Inorgánica



Universidad
de Alcalá

Departamento de Química Orgánica y Química Inorgánica

Doctorado en Química

**SISTEMAS SULFURO MONO-, DI- Y
POLIMETÁLICOS DE TITANIO: ESTUDIO
SINTÉTICO, CRISTALOGRÁFICO Y TEÓRICO.**

Juan Ignacio González Pérez

Directores:

Dr. Avelino Martín Alonso

Dra. Cristina Santamaría Angulo

Dr. Manuel Temprado Morena

Alcalá de Henares, 2022



Universidad
de Alcalá

Departamento de Química Orgánica y Química Inorgánica

Doctorado en Química

**SISTEMAS SULFURO MONO-, DI- Y
POLIMETÁLICOS DE TITANIO: ESTUDIO
SINTÉTICO, CRISTALOGRÁFICO Y TEÓRICO.**

Memoria presentada en la Universidad
de Alcalá por el Graduado Juan
Ignacio González Pérez para optar al
grado de Doctor en Química

Agradecimientos

Se acerca el final de esta apasionante etapa, y en esta Memoria he tratado de plasmar toda la confianza, el esfuerzo y el trabajo que he volcado en la química desde que entré a formar parte de la universidad. Sin embargo, siento la necesidad de dar las gracias a todas las personas que, de una forma o de otra, han contribuido a este trabajo.

En primer lugar, quiero agradecer al Dr. Avelino Martín, a la Dra. Cristina Santamaría, y al Dr. Manuel Temprado, directores de esta Tesis Doctoral, todo el apoyo que han volcado sobre mí durante estos años, los consejos y enseñanzas que gustosamente han estado siempre dispuestos a compartir conmigo, y la infinita paciencia que han demostrado tener durante ese proceso.

Al Dr. Miguel Mena por la pasión que demuestra cada día por su trabajo y que trata de transmitir a todas las personas que le rodean, y por la enorme contribución de su “química underground” en todas las tesis que se realizan en el grupo.

Al Dr. Manuel Gómez por darme la oportunidad de conocer al grupo de Metalocubanos y abrirme así las puertas del mundo de la investigación.

A toda mi familia, en especial a mis padres Juan Carlos y Elena, y a mi hermana Sandra, por todo su incondicional apoyo e infinito cariño y confianza. Por allanarme el camino, animarme a recorrerlo, ayudarme en los momentos más difíciles y ser siempre unos modelos ejemplares para seguir.

A todos mis amigos, tanto a los que conozco desde hace más de veinte años, como a los que he ido haciendo. A Vahan, Rodrigo y Pablo, por estar siempre conmigo desde la infancia y seguir compartiendo incontables buenos momentos sin que la distancia importe. A María, por todo su apoyo, confianza y amistad durante los buenos y los malos momentos del doctorado. A Daniel, quien se han convertido en un gran amigo. A Cristian, que tantas risas me regala a diario. Y cómo no, a Laura, Alicia, Lara y Paloma, a quienes tengo el gusto de poder conocer un poco más cada día.

A las técnicas de laboratorio Carol, Belén y Lorena, con quienes he tenido el placer de compartir buenos momentos.

A Alba, quien comenzó esta aventura conmigo y cuyo apoyo fue fundamental durante años.

Por último, también quiero dar las gracias a todas las personas con las que he tenido gusto de compartir el laboratorio: Dr. Carlos Yélamos, Dr. Adrián Pérez, Dra. María García, Dr. Alberto Hernán, Carlos, Laura, Paula, Elena, Ignacio, Adrián, Estefanía y Cristina.

A mi familia
A mis amigos

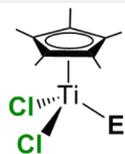
Índice

Índice	15
Índice de compuestos.....	19
Abreviaturas.....	21
Capítulo I: Introducción, Objetivos y Estructura de la Memoria	23
Introducción General	25
Capítulo II: Síntesis y Caracterización de Derivados Sulfuro de Titanio	35
Introducción.....	37
Parte I: Combinaciones Sulfuro Mononucleares de Titanio en Máximo Estado de Oxidación	45
2.I.A. Procedimiento Sintético	47
2.I.B. Caracterización estructural de los compuestos 1-10	51
2.I.B.1 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear	51
2.I.B.2. Espectroscopía infrarroja.....	57
2.I.B.3.A. Caracterización estructural por difracción de rayos-X de 1	59
2.I.B.3.B. Caracterización estructural por difracción de rayos-X de 3	60
2.I.B.3.C. Caracterización estructural por difracción de rayos-X de 5	61
2.I.B.3.D. Caracterización estructural por difracción de rayos-X de 9	62
2.I.B.3.E. Caracterización estructural por difracción de rayos-X de 10	63
2.I.B.3.F. Estudio estructural de 1, 3 y 9	64
2.I.B.3.G. Estudio estructural de 5	66
2.I.B.3.H. Estudio estructural de 10	68
Parte II: Combinaciones Sulfuro Dinucleares de Titanio en Máximo Estado de Oxidación	71
2.II.A. Procedimiento sintético.....	73
2.II.B. Caracterización estructural de los compuestos 11-15	76
2.II.B.1. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.....	76
2.II.B.2. Espectroscopía infrarroja.....	77
2.II.B.3.A. Caracterización estructural por difracción de rayos-X de 12	78
2.II.B.3.B. Caracterización estructural por difracción de rayos-X de 13	79
2.II.B.3.C. Caracterización estructural por difracción de rayos-X de 14	80
2.II.B.3.D. Caracterización estructural por difracción de rayos-X de 15	81
2.II.B.3.E. Estudio estructural de 11-15	82

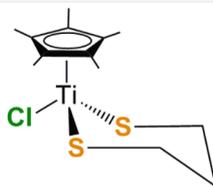
Parte III: Combinaciones Dinucleares de Titanio en Bajo Estado de Oxidación..	87
2.III.A. Procedimiento sintético	89
2.III.B. Caracterización estructural de los compuestos 16-24	95
2.III.B.1. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear	95
2.III. B.2. Espectroscopía infrarroja	97
2.III.B.3.A. Caracterización estructural por difracción de rayos-X de 16	99
2.III.B.3.B. Caracterización estructural por difracción de rayos-X de 17	100
2.III.B.3.C. Caracterización estructural por difracción de rayos-X de 18	101
2.III.B.3.D. Caracterización estructural por difracción de rayos-X de 19	102
2.III.B.3.E. Caracterización estructural por difracción de rayos-X de 20	103
2.III.B.3.F. Caracterización estructural por difracción de rayos-X de 21	104
2.III.B.3.G. Caracterización estructural por difracción de rayos-X de 23	105
2.III.B.3.H. Caracterización estructural por difracción de rayos-X de 24	106
2.III.B.3.I. Estudio estructural de 16 y 17	107
2.III.B.3.J. Estudio estructural de 18	111
2.III.B.3.K. Estudio estructural de 20 y 21	112
2.III.B.3.L. Estudio estructural de 19 y 24	115
2.III.B.3.M. Estudio estructural de 22 y 23	118
Capítulo III: Estudios Computacionales	121
Introducción.....	123
3.A. Estudios estructurales	128
3.A.1. Estudio estructural de complejos mono y dinucleares de Ti(IV)	128
3.A.2. Estudio estructural de 16 y 17	131
3.A.3. Estudio estructural de complejos dinucleares de Ti(III).....	134
3.A.4. Estudio estructural de 22	140
3.B. Isomerización de [$\{Ti(\eta^5-C_5Me_5)NMe_2(\mu-S)\}_2$] (12).....	142
3.B.1. Isomerización de [$\{Ta(\eta^5-C_5Me_5)Me(\mu-S)\}_2$] (11).....	149
3.B.2. Isomerización de [$\{Ta(\eta^5-C_5Me_5)Et(\mu-S)\}_2$] (12)	151
3.C. Hidrogenación de [$\{Ti(\eta^5-C_5Me_5)(CH_2Ph)(\mu-S)\}_2$] (14)	155
3.C.1. Hidrogenación de [$\{Ta(\eta^5-C_5Me_5)(CH_2Ph)(\mu-S)\}_2$] (13).....	162
3.C.2. Hidrogenación de [$\{Ta(\eta^5-C_5Me_5)(CH_2SiMe_3)(\mu-S)\}_2$] (14)	169
Capítulo IV: Sección Experimental	177
4.A. Consideraciones generales	179
4.B. Técnicas estructurales y de análisis	180
4.B.1. Análisis elemental de C, H, N y S.	180
4.B.2. Espectroscopía infrarroja	180
4.B.3. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear	180

4.B.4. Difracción de rayos-X de monocristal	181
4.C. Métodos teóricos	186
4.D. Productos de partida	198
4.E. Descripción de las preparativas.....	200
4.E.1. Síntesis de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2(\text{SSiPr}_3)]$ (1).....	200
4.E.2. Síntesis de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2(\text{SC}_3\text{H}_5)]$ (2).....	200
4.E.3. Síntesis de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2(\text{SPh})]$ (3) Método A.....	201
4.E.4. Síntesis de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2(\text{SPh})]$ (3) Método B.....	201
4.E.5. Síntesis de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})]$ (4).....	202
4.E.6. Síntesis de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(1,2\text{-SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ (5).....	202
4.E.7. Síntesis de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{NMe}_2)_2(\text{SPh})]$ (6).....	203
4.E.8. Síntesis de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{Ph})_2(\text{SPh})]$ (7).....	203
4.E.9. Síntesis de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{SPh})]$ (8).....	204
4.E.10. Síntesis de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2(\text{SSiMe}_3)]$ (9).....	204
4.E.11. Síntesis de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Me}_2(\text{SSiMe}_3)]$ (10).....	205
4.E.12. Síntesis de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-S})\}_2]$ (11).....	205
4.E.13. Síntesis de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{NMe}_2(\mu\text{-S})\}_2]$ (12).....	206
4.E.14. Síntesis de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ph}(\mu\text{-S})\}_2]$ (13).....	206
4.E.15. Síntesis de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{Ph})(\mu\text{-S})\}_2]$ (14).....	207
4.E.16. Síntesis de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\mu\text{-S})\}_2]$ (15).....	207
4.E.17. Síntesis de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-S})\}_2(\mu\text{-NMe}_2)]$ (16).....	208
4.E.18. Síntesis de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-S})\}_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_5)]$ (17).....	210
4.E.19. Síntesis de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-1,2-SC}_6\text{H}_4\text{S})\}_2]$ (18).....	210
4.E.20. Síntesis de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-SPh})\}_2]$ (19) Método A.....	211
4.E.21. Síntesis de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-SPh})\}_2]$ (19) Método B.....	211
4.E.22. Síntesis de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Me}(\mu\text{-SPh})\}_2]$ (20).....	212
4.E.23. Síntesis de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{Ph})(\mu\text{-SPh})\}_2]$ (21).....	212
4.E.24. Síntesis de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu_3\text{-S})\}_4]$ (22).....	213
4.E.25. Síntesis de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu_3\text{-O})\}_4]$ (23).....	213
4.E.26. Síntesis de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-OPh})\}_2]$ (24) Método A.....	214
4.E.27. Síntesis de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-OPh})\}_2]$ (24) Método B.....	214
Conclusiones	215
Summary	217
Apéndice. Selección de espectros	235
Bibliografía	273

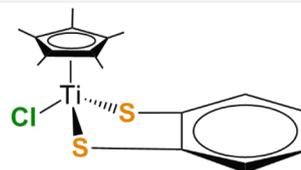
Índice de compuestos



E = **SSi**iPr₃ (1), **S**C₃H₅ (2),
SPh (3), **SSi**Me₃ (9),



(4)



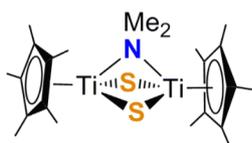
(5)



E = **S**Ph R = **N**Me₂ (6), CH₂Ph (7), CH₂**Si**Me₃ (8)
E = **SSi**Me₃ R = Me (10)



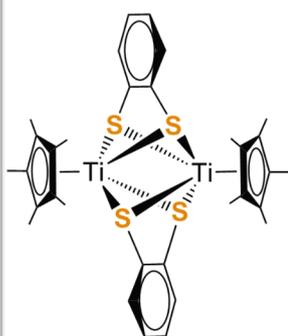
R = **Cl** (11), **N**Me₂ (12), Ph (13),
CH₂Ph (14), CH₂**Si**Me₃ (15)



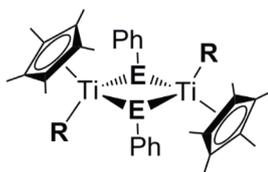
(16)



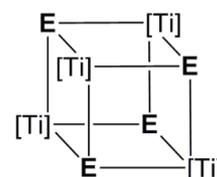
(17)



(18)



E = **S** R = **Cl** (19), Me (20), CH₂Ph (21)
E = **O** R = **Cl** (24)



E = **S** (22), **O** (23)

Abreviaturas

A continuación, se muestra un listado ordenado alfabéticamente de las abreviaturas empleadas a lo largo de la memoria, para facilitar la lectura de los capítulos, esquemas, figuras y tablas incluidos en ella.

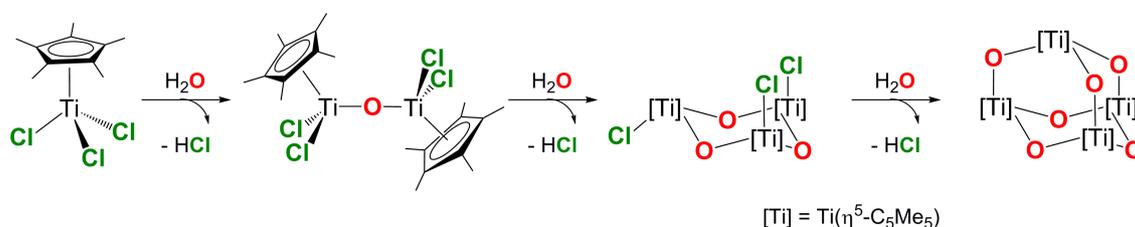
AB	acoplamiento de espín con $\Delta\nu_{AB}(\text{Hz})/J_{AB}(\text{Hz}) < 6$
Ar	arilo
atm	atmósferas de presión
AX	acoplamiento de espín con $\Delta\nu_{AB}(\text{Hz})/J_{AB}(\text{Hz}) > 6$
Bn	bencilo, (CH ₂ C ₆ H ₅)
COSY	COrelated SpectroscopY
Cp	η^5 -ciclopentadienilo ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)
Cp*	pentametil- η^5 -ciclopentadienilo ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)
DFT	Density Functional Theory
d	doblete (RMN) // banda de absorción débil (IR)
Et	etilo
f	banda de absorción fuerte (IR)
g	gramos
gHSQC	gradient Heteronuclear Single Quantum Coherence
h	horas
h ν	Radiación electromagnética
Hex	n-hexano
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
IR	espectroscopía infrarroja
<i>i</i> Pr	isopropilo
ⁿ J	constante de acoplamiento de espín-espín a través de n enlaces, en Hz (RMN)
kcal	kilocalorías
L	litros
M	metal // concentración molar (mol/L)
m	multiplete (RMN) // banda de absorción media (IR)

Me	metilo
min	minutos
mL	mililitros
mmol	milimoles
Np	neopentano (CMe ₄)
PCM	Polarizable Continuum Model
Ph	fenilo
ppm	partes por millón (RMN)
py	piridina
R	grupo alquilo
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
RMN- ¹ H	Resonancia Magnética Nuclear de protón
RMN- ¹³ C{ ¹ H}	Resonancia Magnética Nuclear de carbono-13 desacoplado de protón
s	singlete (RMN)
t	triplete (RMN)
t.a.	temperatura ambiente (25 °C)
[Ti]	Ti(η ⁵ -C ₅ Me ₅)
thf	tetrahidrofurano coordinado
TMS	tetrametilsilano
Tol	tolueno
X	grupo halógeno
Å	Ángstrom
°C	grados Celsius
Δ	proceso inducido térmicamente
ΔE	diferencia de energía
ΔG ₂₉₈	diferencia de energía libre de Gibbs a 298 K
δ	desplazamiento químico (RMN)
η ⁿ	coordinación a través de n átomos contiguos
μ	punte entre dos átomos
μ _n	punte entre n átomos
ν	número de onda (IR)

**Capítulo I:
Introducción, Objetivos y Estructura de la
Memoria**

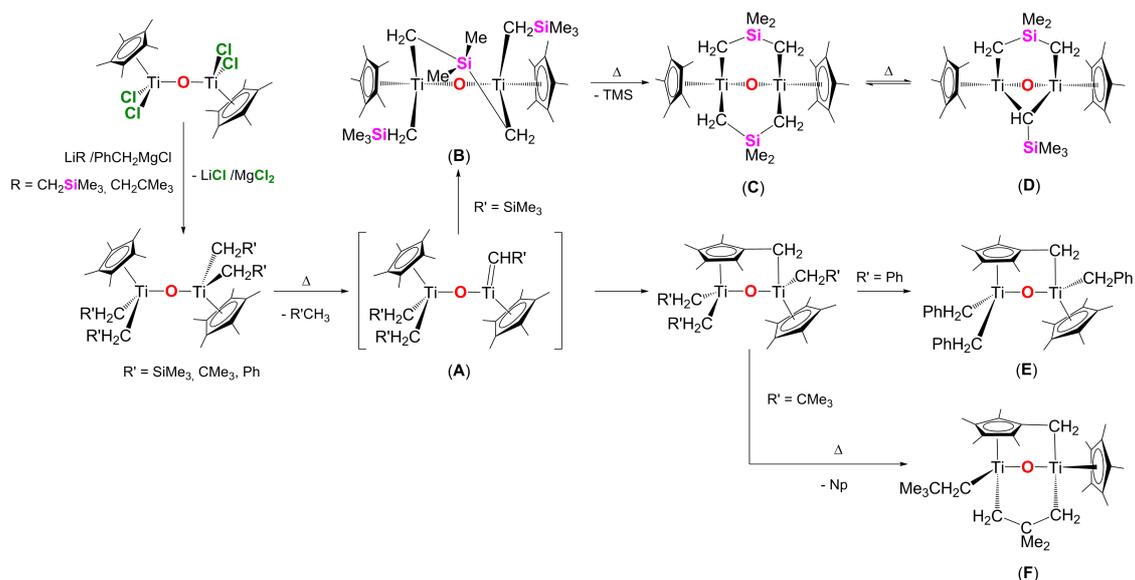
Introducción General

Desde hace años, el grupo de investigación “*Metalocubanos*” de la Universidad de Alcalá viene desarrollando una línea de investigación basada en la síntesis, caracterización y reactividad química de “*óxidos moleculares de titanio*”. Este tipo de especies contiene un número discreto de centros metálicos y se sintetizan fácilmente a través de procesos controlados de hidrólisis del complejo $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_3]$. Tal y como se puede observar en el **Esquema 1**, la hidrólisis de este derivado conduce inicialmente al compuesto dinuclear $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2\}_2(\mu\text{-O})]$, a continuación al trinuclear $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-O})\}_3]$ y por último al tetrametálico $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\}_4(\mu\text{-O})_6]$.^[1,2]



Esquema 1: Procesos de hidrólisis del derivado $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_3]$.

Tomando como producto de partida el derivado dimetálico $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2\}_2(\mu\text{-O})]$, la posterior sustitución de los átomos de cloro por fragmentos orgánicos mediante reacciones de metátesis con los litiados o reactivos de Grignard adecuados permite el aislamiento de las correspondientes especies alquiladas (ver **Esquema 2**). El tratamiento térmico en disolución en condiciones de reacción suaves de algunos de estos complejos dimetálicos $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{R}\}_2(\mu\text{-O})]$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3, \text{CH}_2\text{CMe}_3, \text{CH}_2\text{Ph}$) conduce a la obtención de especies metalacilo, como resultado de la activación de enlaces C–H. ^[3,4] El estudio teórico realizado sobre estos compuestos utilizando métodos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) indican que la primera etapa del proceso consiste en la formación de un intermedio Ti-alquilideno (**A**) a través de un proceso de abstracción- α del ligando alquilo unido al mismo centro metálico (**Esquema 2**) y salida del alcano correspondiente.

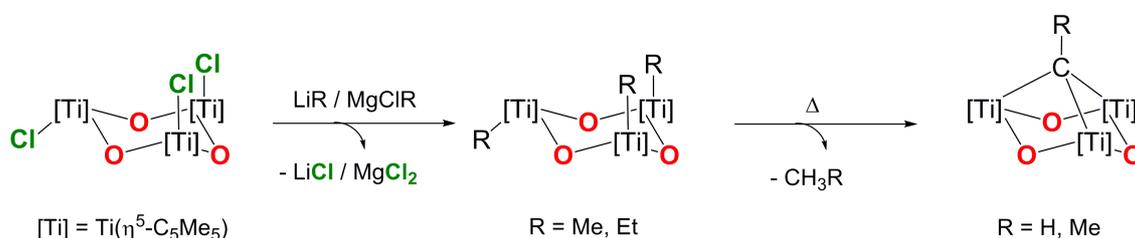


Esquema 2: Síntesis y evolución térmica de especies $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{R}]_2(\mu\text{-O})$.

En el caso de $\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$, la transferencia de hidrógeno de un grupo metilo de uno de los ligandos trimetilsilil al motivo alquilideno produce el derivado alquilmetalacido $[\text{Ti}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\mu\text{-CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\mu\text{-O})]$ **(B)**.^[3] A continuación, la formación de un nuevo intermedio alquilideno metalacido con pérdida de una segunda molécula de TMS y, la abstracción- γ de uno de los grupos metilo del ligando CH_2SiMe_3 por parte del fragmento alquilideno, da lugar a la nueva especie metalacido $[\text{Ti}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\mu\text{-CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2)_2(\mu\text{-O})]$ **(C)**. Finalmente, la reorganización de esta última transcurre con formación del complejo μ -alquilideno $[\text{Ti}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\mu\text{-CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2)(\mu\text{-CHSiMe}_3)(\mu\text{-O})]$ **(D)**.

Cuando $\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$, la reacción comienza con la formación del citado intermedio alquilideno **A**, y la pérdida de tolueno. A continuación la abstracción- β en un enlace C-H del ligando $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ conduce a la obtención de la especie “tuck-over” metalacido $[\text{Ti}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{-}\kappa\text{C})(\text{CH}_2\text{Ph})_3(\mu\text{-O})]$ **(E)**. En el caso del derivado neopentilo, alquilo que no presenta hidrógenos en posición β , el tratamiento térmico transcurre con la formación del derivado “tuck-over” $[\text{Ti}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{-}\kappa\text{C})(\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\mu\text{-CH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2)(\mu\text{-O})_2]$ **(F)** y eliminación de neopentano (Np). En este último caso, se observa la activación de dos tipos de enlaces C-H diferentes, un enlace C-H en posición β del ligando $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ y otro $\gamma\text{-C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ en un grupo neopentilo.^[4]

Por otro lado, la obtención del derivado oxoalquilo trinuclear $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-O})\}_3]$ y la posterior sustitución de los grupos haluro por ligandos alquilo/arilo mediante la utilización de los reactivos organolitados y magnesianos adecuados permitió conseguir un elevado número de derivados alquilo, de entre los que queremos destacar los oxoalquilos trimetálicos $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-O})\text{R}\}_3]$ (R = Me, Et) (**Esquema 3**).^[5,6] El tratamiento térmico en disolución alrededor de 190-200 °C de estos complejos conduce a la obtención de las especies μ_3 -alquilidino soportadas sobre un óxido organometálico de titanio en máximo estado de oxidación, $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-O})\}_3(\mu_3\text{-CR})]$ (R = H, Me).^[5,7] (**Esquema 3**)



Esquema 3: Síntesis de oxoalquilos trimetálicos de titanio y especies μ_3 -alquilidino.

Estas especies muestran el fragmento μ_3 -alquilidino soportado sobre un óxido organometálico constituido por tres átomos de titanio, tres átomos de oxígeno y tres ligandos pentametil- η^5 -ciclopentadienilo. Estos últimos, se orientan hacia fuera del anillo $[\text{Ti}_3\text{O}_3]$, ligeramente inclinados hacia el carbono apical del grupo alquilidino, y proporcionan al sistema gran estabilidad y solubilidad en el medio de reacción (Ver **Figura 1**).

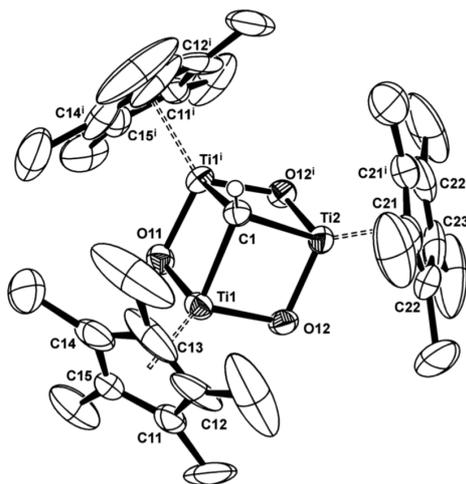
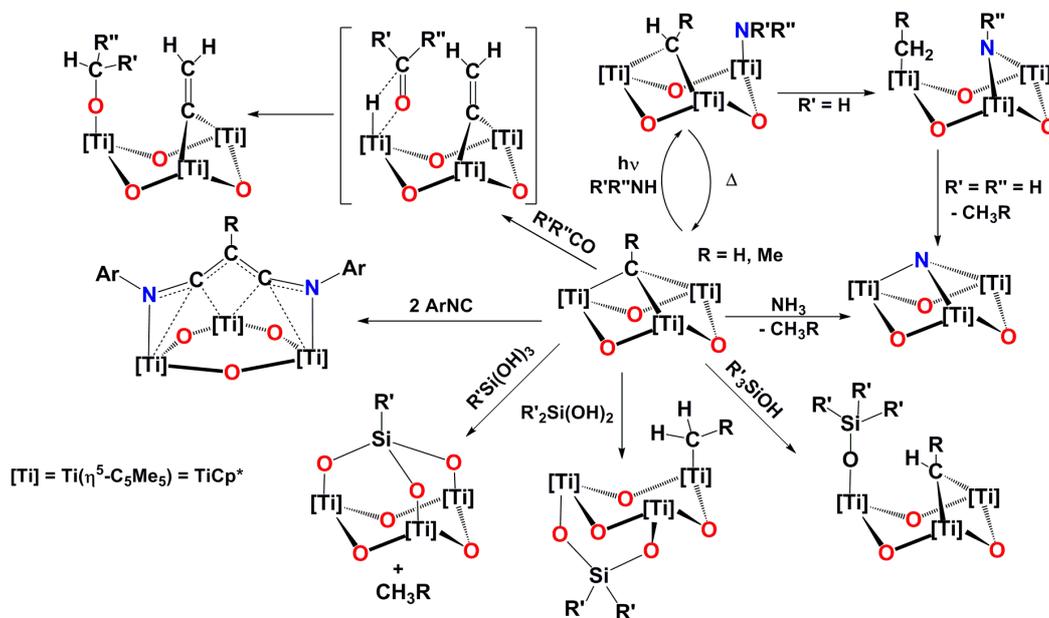


Figura 1: Estructura molecular de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-O})\}_3(\mu_3\text{-CH})]$.

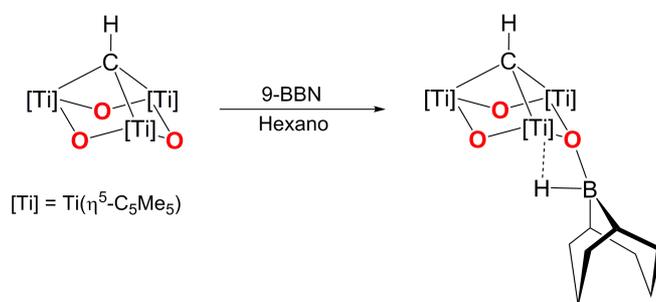
Esta disposición estructural tan peculiar provee a estas especies de la posibilidad de actuar como modelos a escala molecular de óxidos metálicos sobre los que estudiar procesos de transformación tanto de sustratos orgánicos como inorgánicos. Un resumen de la reactividad que presentan las especies μ_3 -alquilidino $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-O})\}_3(\mu_3\text{-R})]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) se muestra en el **Esquema 4**.



Esquema 4: Reactividad de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-O})\}_3(\mu_3\text{-CR})]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$).

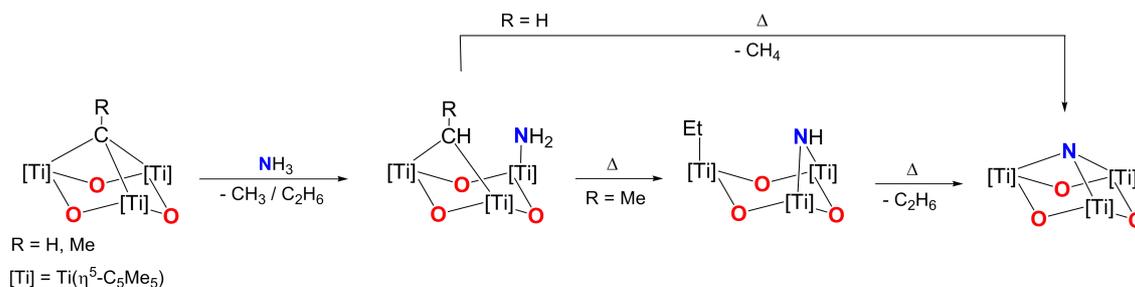
Las primeras reacciones consistieron en la inserción de moléculas insaturadas como monóxido de carbono e isocianuros.^[8] Así, por ejemplo, los complejos alquilidino reaccionan con isocianuros aromáticos en proporción 1:2 o en exceso, para dar la inserción de isocianuro en dos de los tres enlaces Ti-C_{alquilidino}. Los procesos de incorporación de cetonas no transcurren con inserción del grupo carbonilo en los enlaces titanio-carbono de las especies alquilidino y proporcionaron los primeros ejemplos de especies vinilideno-alcóxido soportados sobre un óxido organometálico.^[9] Además, se investigaron los procesos de hidrogenación parcial y total de los grupos alquilidino con aminas orgánicas, alcoholes y silanoles.^[10,11,12] Afortunadamente, se pudo seguir su transformación de alquilidino a alquilideno, de alquilideno a alquilo y la salida de éste como alcano. Además, los procesos que tienen lugar con algunas aminas e iminas son reversibles, consiguiéndose la regeneración cuantitativa de los reactivos de partida. Estas últimas reacciones se llevaron a cabo mediante tratamiento fotoquímico en condiciones suaves.

A continuación, la investigación se dirigió hacia la activación de enlaces menos polares E-H (E = B, N, ...) y completar así el estudio sistemático sobre estos procesos. Los primeros ensayos consistieron en el tratamiento de los derivados μ_3 -alquilidino de partida con el organoborano 9-Borabicyclo[3.3.1]nonano (9-BBN) (**Esquema 5**). Sin embargo, en lugar de un proceso de transferencia de hidrógeno, el resultado obtenido mostró la coordinación de uno de los átomos de oxígeno del óxido organometálico al orbital vacío del átomo de boro para dar el aducto $[\{(C_8H_{14})B\}(\mu-H)\{(\mu_3-O)(\mu-O)_2(TiCp^*)_3(\mu_3-CH)\}]$.^[13]



Esquema 5: Reacción de $[\{Ti(\eta^5-C_5Me_5)(\mu-O)\}_3(\mu_3-CH)]$ con 9-BBN.

Por otro lado, la reacción de los compuestos $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-O})\}_3(\mu_3\text{-CR})]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) con NH_3 condujo a la hidrogenación total del fragmento μ_3 -alquilidino, que se elimina como metano o etano, y la formación con alto rendimiento del complejo $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-O})\}_3(\mu_3\text{-N})]$.^[14] Con la idea de aislar y caracterizar las especies intermedias del proceso de activación de amoniacó, se llevaron a cabo diversas experiencias, modificando la temperatura, tiempo de reacción y de exposición al amoniacó y la presencia o ausencia de luz. De este modo, se lograron aislar los compuestos $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-O})\}_3(\mu\text{-CH}_2)(\text{NH}_2)]$, resultado del proceso de transferencia de un protón al derivado metilidino, y el complejo $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-O})\}_3(\text{CH}_2\text{Me})(\mu\text{-NH})]$ correspondiente a la doble protonación del derivado etilidino. Además, la especie $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-O})\}_3(\mu\text{-CHMe})(\text{NH}_2)]$ se identificó mediante espectroscopía de RMN, de acuerdo con el **Esquema 6**.



Esquema 6: Síntesis de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-O})\}_3(\mu_3\text{-N})]$.

A la vista del comportamiento químico observado, se puede concluir que las especies di- y polimetálicas mostradas anteriormente exhiben un marcado efecto cooperativo entre los centros metálicos y los átomos de oxígeno, similar al que puede existir en superficies de óxidos metálicos. Sin embargo, hasta ahora no hemos encontrado las condiciones adecuadas para que estos sistemas pre-organizados con estructura de cubo incompleto activen moléculas más inertes, pero de gran relevancia industrial, como H_2 , N_2 o CH_4 . En concreto, la conversión de dinitrógeno en amoniacó, en condiciones suaves de presión y temperatura, constituye actualmente uno de los desafíos más importantes en ciencia y tecnología.^[15]

Hasta la fecha, la transformación de dinitrógeno en amoníaco^[15,16] es un campo que se encuentra liderado por tres sistemas catalíticos de referencia: a) el proceso Haber-Bosch, líder en la producción industrial de NH₃, con más de 10⁸ toneladas al año; b) las enzimas nitrogenasas, responsables de la fijación de N₂ atmosférico (≈ 10⁸ toneladas/año) en NH₃, imprescindible en la biosíntesis de compuestos naturales nitrogenados como ácido nucleicos o aminoácidos y, c) catalizadores homogéneos como Mo[(HIPTN)₃N]^[17] (HIPTN = CH₂CH₂N-[3,5-(2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂)₂C₆H₃]) y [Mo(N₂)₂(PNP)]₂(μ-N₂)^[18] (PNP = 2,6-bis(di-terc-butilfosfanometil)piridina entre otros.^[19,20,21] En todos ellos los metales de transición juegan un papel clave en la producción de NH₃ a partir de dinitrógeno. De los tres sistemas que acabamos de mencionar, los homogéneos y enzimáticos son los que presentan mayor similitud al involucrar una combinación de reactivos que aportan los electrones y protones necesarios.^[16h]

El proceso Haber-Bosch, que tiene lugar sobre una superficie de óxidos metálicos (ver **Figura 2**), provee de amoníaco a la industria química y a la agricultura, y las condiciones experimentales para inducir la combinación de hidrógeno y nitrógeno moleculares requiere presiones de trabajo entre 150 y 300 atm, y un rango de temperatura de 350-600 °C, el mismo procedimiento que sus descubridores emplearon hace más de un siglo. Por ello, es necesario desarrollar nuevas estrategias de síntesis acompañadas del correspondiente ahorro energético. En este sentido, los óxidos organometálicos resultan especialmente relevantes, debido a que son capaces de simular el comportamiento de óxidos metálicos e incluso actuar ellos mismos como catalizadores.

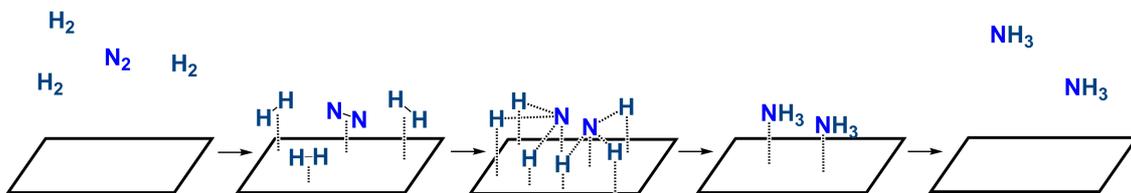


Figura 2: Representación del proceso Haber-Bosch.

Por otro lado, la naturaleza proporciona una ruta para la conversión del nitrógeno en amoníaco a través de la fijación biológica que lleva a cabo la enzima nitrogenasa. La **Figura 3** muestra una representación del cofactor-FeMo, el fragmento de la proteína donde tiene lugar la transformación de nitrógeno molecular a amoníaco. Como se puede ver, estas macromoléculas capaces de fijar el nitrógeno en condiciones fisiológicas consisten en especies polimetálicas que contienen ligandos sulfuro en sus estructuras. La estructura presente en esta enzima ha conducido a numerosos grupos de investigación a pensar en estrategias sintéticas que permitan obtener compuestos moleculares análogos que mimeticen el comportamiento mostrado por la nitrogenasa. En este sentido, los clústeres sulfuro de metales de transición constituyen un área de investigación interesante con una aplicación y repercusión inmediata.^[22]

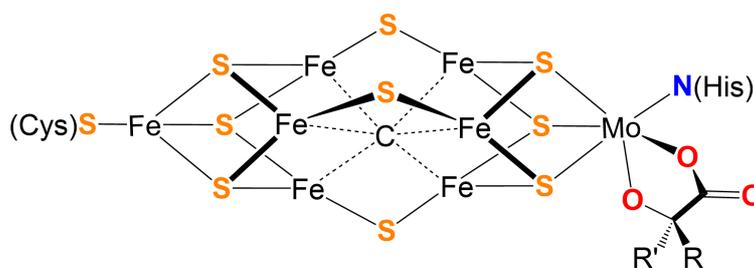


Figura 3: Representación del cofactor FeMo presente en la enzima nitrogenasa. ^[22h]

Una parte de la investigación actual en este campo tiene como objetivo la síntesis de complejos análogos a los clústeres Fe/S, Mo/S y Mo-Fe/S (**Figura 4**), siendo estos dos metales los que forman parte del mayor número de clústeres sulfuro conocidos. Por el contrario, la química de sistemas sulfuro con metales de los primeros grupos de transición se ha desarrollado en menos extensión, debido a la mayor afinidad que presentan por el oxígeno en relación con el azufre.^[23] A este respecto, la química basada en combinaciones de titanio y azufre actualmente permanece sin explorar en profundidad. De hecho, solo se encontraron poco más de 500 resultados en la versión actualizada de la base de datos CSD cuando se llevó a cabo un búsqueda simple de estructuras con enlace Ti-S.^[24] Entre ellos, encontramos un diverso número de compuestos polinucleares como los que se muestran en la figura siguiente.^{[25,26].}

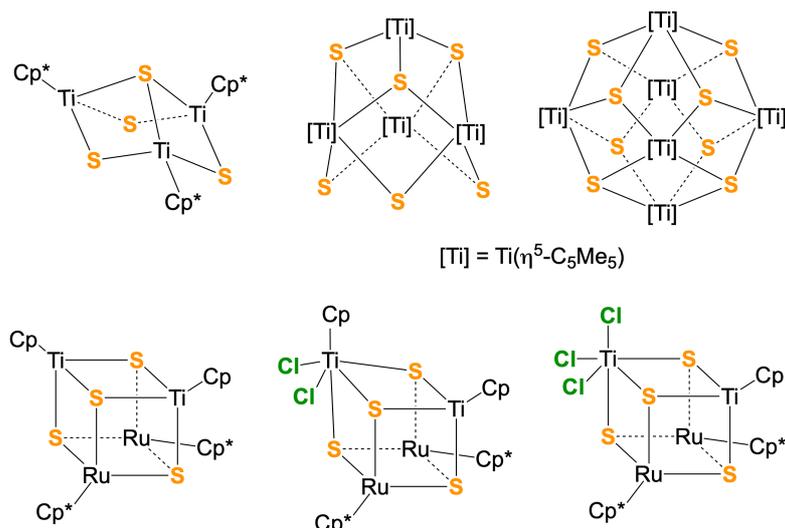


Figura 4: Ejemplos de derivados polinucleares sulfuro de titanio.

Este número discreto de compuestos basados en titanio y azufre, junto con la experiencia adquirida en el grupo de investigación acerca de los complejos mono- y polinucleares de titanio previamente mencionados, nos ofrece una excelente oportunidad de expandir nuestro conocimiento sobre nuevas especies mononucleares con enlaces Ti–S, así como di- o polinucleares que puedan obtenerse a partir de ellas.

A la vista de estos antecedentes, consideramos desarrollar los siguientes objetivos:

- Sintetizar y caracterizar espectroscópicamente especies sulfuro de titanio con distinta nuclearidad (mono-, di- y polimetálicos) que puedan ser utilizados como precursores en la activación de moléculas de interés industrial (H₂, N₂,...)
- Adquirir los conocimientos necesarios de cristalografía, y de la técnica de difracción de rayos-X de monocristal en particular, para caracterizar estructuralmente los compuestos sintetizados cuando sea posible.
- Aprender los fundamentos de los cálculos teóricos mediante DFT y estudiar con esta técnica algunas de las reacciones químicas que se lleven a cabo.

En esta Memoria se encuentran descritos los resultados de la investigación llevada a cabo de acuerdo con la siguiente distribución:

El **Capítulo II** se ha estructurado en tres partes bien diferenciadas. En la **Parte I** se describe el procedimiento sintético y la caracterización de especies sulfuro mononucleares de titanio (IV). La **Parte II** recoge la síntesis y caracterización de derivados sulfuro dinucleares de titanio (IV), su reactividad y tratamiento térmico. Finalmente, la **Parte III** contiene los resultados de los procesos de reducción llevados a cabo sobre los complejos obtenidos en los apartados anteriores.

El **Capítulo III** recoge los estudios computacionales llevados a cabo sobre diferentes especies y procesos observados a lo largo del desarrollo de este trabajo.

El **Capítulo IV** está dedicado a la parte experimental, donde se pueden encontrar las condiciones experimentales de trabajo, las técnicas de identificación estructural y de análisis, una descripción de los métodos teóricos de cálculo empleados y la descripción de las diferentes preparaciones.

A continuación, las conclusiones más relevantes sobre los resultados obtenidos de este trabajo se pueden encontrar en la última sección de esta memoria, así como un resumen de la Memoria en inglés. Además, se ha incluido un apéndice con los espectros de resonancia magnética nuclear y de infrarrojo de los compuestos sintetizados para facilitar la comprensión de la caracterización espectroscópica.

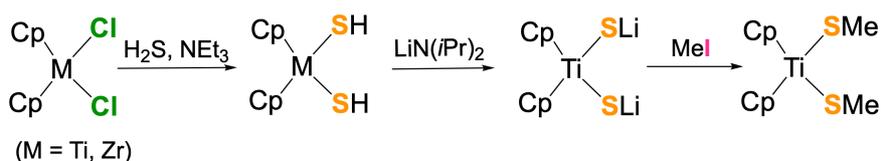
Por último, se recoge la relación de referencias bibliográficas que se han utilizado para la elaboración de esta Memoria.

Capítulo II:
Síntesis y Caracterización de Derivados
Sulfuro de Titanio

Introducción

Como se ha mencionado en el capítulo anterior, el número de compuestos sulfuro organometálicos de elementos del grupo 4 encontrados en la bibliografía es escaso, a pesar de que la síntesis, caracterización y el estudio de reactividad de este tipo de especies se viene desarrollando desde principios del siglo pasado. Este hecho incrementó el interés de nuestro grupo de investigación sobre este tipo de química.

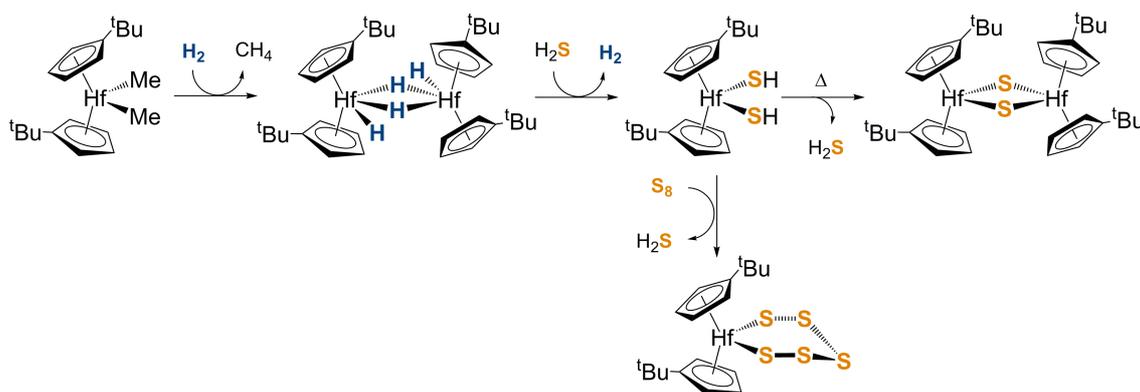
Los primeros procedimientos sintéticos de complejos sulfuro mononucleares conteniendo el ligando ciclopentadienilo tienen como punto de partida los derivados bisciclopentadienilo $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{SH})_2]$ ($M = \text{Ti, Zr}$) preparados por Köpf y Schmidt en 1965 a partir del dicloroderivado correspondiente mediante tratamiento con H_2S en presencia de trietilamina (ver **Esquema 7**).^[27] En ese sentido, mientras el derivado de circonio $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{SH})_2]$ es inestable incluso a temperaturas inferiores a $-20\text{ }^\circ\text{C}$,^[28,29] el análogo de titanio permitió sintetizar una serie de sulfuros bisciclopentadienilo. Por ejemplo, si $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{SH})_2]$ se hace reaccionar con el litiado $\text{LiN}(i\text{Pr})_2$, la desprotonación del grupo tiol genera el derivado dilitiado, cuyo tratamiento posterior con MeI permite incorporar el grupo metilo.



Esquema 7: Síntesis de compuestos sulfuro bisciclopentadienilo.

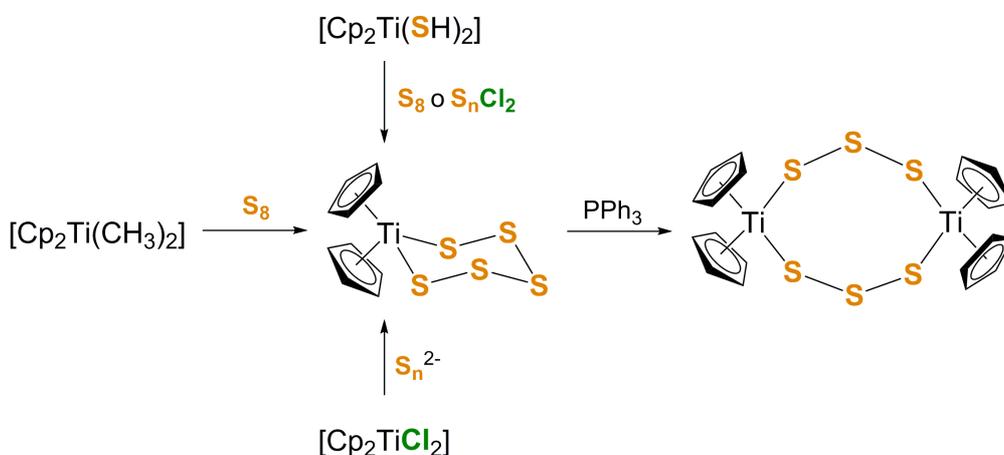
En el caso de hafnio, su química ha sido menos estudiada en comparación con titanio o circonio. De hecho, solo se conoce un único complejo hidrogenosulfuro de este metal, el derivado $[\text{Hf}(\eta^5\text{-}t\text{BuC}_5\text{H}_4)_2(\text{SH})_2]$, aislado en 1986 por Tainturier, a partir de la reacción de H_2S con $[\{\text{Hf}(\eta^5\text{-}t\text{BuC}_5\text{H}_4)_2(\text{H})(\mu\text{-H})\}_2]$,^[30] previamente sintetizado por hidrogenación de la especie de partida $[\text{Hf}(\eta^5\text{-}t\text{BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Me}_2]$ (ver **Esquema 8**).^[31]

El derivado ditiol de hafnio se ha utilizado para preparar otros derivados sulfuro. En este sentido, su tratamiento térmico a 110 °C induce su dimerización para formar el derivado $[\{\text{Hf}(\eta^5\text{-}t\text{BuC}_5\text{H}_4)_2(\mu\text{-S})\}_2]$, con desprendimiento de H_2S , mientras que la reacción con azufre elemental S_8 , genera el compuesto metalaciclo $[\{\text{Hf}(\eta^5\text{-}t\text{BuC}_5\text{H}_4)_2\text{S}_5]$.



Esquema 8: Síntesis de compuestos bisciclopentadienilo sulfuro de hafnio.

La capacidad de los polisulfuros para actuar como ligandos polidentados (ver **Esquema 9**) también se pone de manifiesto en la formación de especies como $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiS}_5]$ y $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiS}_3\}_2]$.^[32,33] El primero se obtiene mediante la reacción entre $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{SH})_2]$ o $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2]$ con agentes sencillos como S_8 , S_nCl_2 o Li_2S_x , respectivamente, mientras que el segundo se sintetiza a partir del tratamiento de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiS}_5]$ con PPh_3 .



Esquema 9: Formación de algunas especies polisulfuro de titanio.

Posteriormente, la sustitución del ligando ciclopentadienilo por el anillo permetilado permitió aislar $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{TiS}_3]$ como la especie mononuclear que se observa en la **Figura 5**. Este complejo se puede obtener mediante reacción de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{TiCl}_2]$ y una mezcla de S_8 y Li_2S_2 .^[32,34]

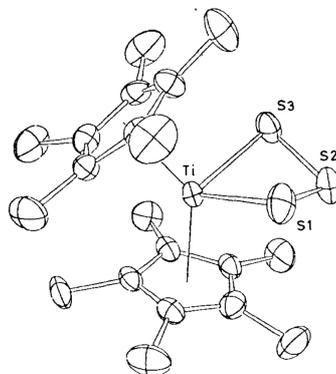
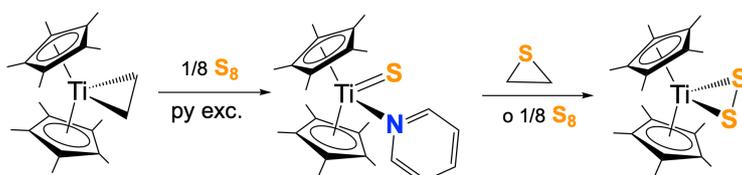


Figura 5: Estructura molecular de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{TiS}_3]$

Otros ejemplos de tioderivados que contienen el ligando permetilado son $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\text{py})\text{S}]$ y $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\eta^2\text{-S}_2)]$. El primero se obtiene por tratamiento en tolueno de $[\text{Cp}^*\text{Ti}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ con S_8 y un ligero exceso de piridina (ver **Esquema 10**). La adición de un segundo equivalente de azufre o de sulfuro de etileno produce el complejo $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\eta^2\text{-S}_2)]$.^[27]



Esquema 10: Hidrogenación de especies bisCp* de titanio y azufre.

A la vista de estos antecedentes, y dada la dilatada experiencia de nuestro grupo de investigación con complejos organometálicos mono pentametil- η^5 -ciclopentadienilo de titanio, decidimos centrar nuestra búsqueda en combinaciones titanio-azufre en las que se hubiera sustituido uno de los anillos Cp* por otros ligandos auxiliares. Tras realizar la correspondiente revisión bibliográfica, no se ha encontrado un número significativo de complejos que puedan resultar de utilidad para nuestra línea de investigación.

Algunos de los ejemplos de combinaciones mononucleares de titanio-azufre conteniendo el ligando Cp* (ver **Figura 6**) son los derivados arilóxido $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC}_6\text{H}_4\text{-}i\text{Pr}_2)(\text{S}_5)]$ y $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2)(\text{SBn})_2]$ publicados por Stephan. ^[35,36]

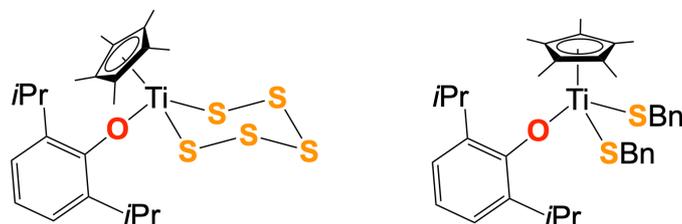


Figura 6: Ejemplos de combinaciones Ti-S monómeras conteniendo Cp*.

Ahora bien, la naturaleza dadora del grupo sulfuro (buen dador σ y π) junto con su elevada polarizabilidad, conduce a menudo a que, en combinación con metales de transición, se puedan obtener complejos polinucleares donde el átomo de azufre actúe como puente, como el ejemplo de hafnio mostrado anteriormente (ver **Esquema 8**). Y, aún en presencia de un ligando con un elevado requerimiento estérico ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$), se pueden llegar a sintetizar especies dinucleares de titanio como $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC}_6\text{H}_4\text{-}i\text{Pr}_2)(\mu\text{-S})_2]$ y $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-S})\{\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2\}]_2$, que contienen los ligandos auxiliares fenóxido y amidinato respectivamente (ver **Figura 7**).^[36,37] Cabe mencionar que el número de especies dinucleares encontrado en la bibliografía con distintos ligandos auxiliares es mayor que el de mononucleares, pero mucho menor que el número de especies bisciclopentadienilo que se han mostrado anteriormente.

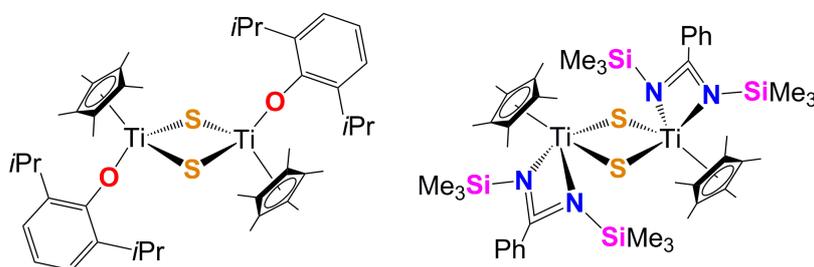


Figura 7: Ejemplos de combinaciones Ti-S dímeras conteniendo Cp*.

En el mismo sentido, en la bibliografía se recoge la existencia de compuestos dinucleares de titanio con puentes sulfuro como $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\}_2(\mu\text{-S})]$ (ver

Figura 8), sintetizado por combinación de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\text{SH})\}]$ y $[\text{Ti}(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2))_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$,^[38] o $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-S})\}_2]$, obtenido por termólisis de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\text{SBn})_2]$ o $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2(\text{SBn})]$.^[36] Aunque también aparece frecuentemente en forma de puentes hidrogenosulfuro en combinaciones heterobimetálicas como $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\mu\text{-SH})_2\text{M}(\text{CO})_4]$ (M = Mo, W) y $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\mu\text{-SH})_2\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$, sintetizados por reacción de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{SH})_2]$ con $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{nbd})]$ (nbd = norbornadieno), $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$ o con el complejo de estructura tipo cubo $[\{\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu_3\text{-Cl})\}_4]$ respectivamente.^[27]

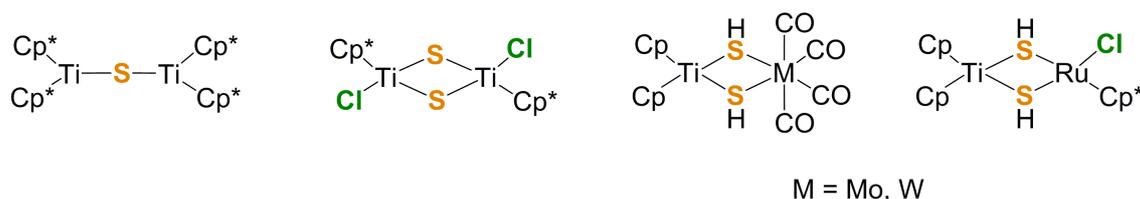


Figura 8: Ejemplos de complejos dinucleares de titanio y azufre.

La formación de un puente entre dos centros metálicos no agota la capacidad dadora de los grupos sulfuro y también se han encontrado descritos en la bibliografía numerosos derivados heterobimetálicos de mayor nuclearidad (ver **Figura 9**), como el compuesto $[\text{TiClCu}_3(\text{PEt}_3)_4(\mu_3\text{-S})_3]$,^[39] y complejos tipo cubo como $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}_2\{\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\}_2(\mu_3\text{-S})_4]$, $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}_2\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)\}_2(\mu_3\text{-S})_4]$ y $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}_2\{\text{M}(\text{COD})\}_2(\mu_3\text{-S})_4]$ (M = Rh, Ir),^[40] que podrían proporcionar un mayor número de interacciones entre metales y, por tanto, más posibilidades de desarrollar propiedades interesantes.

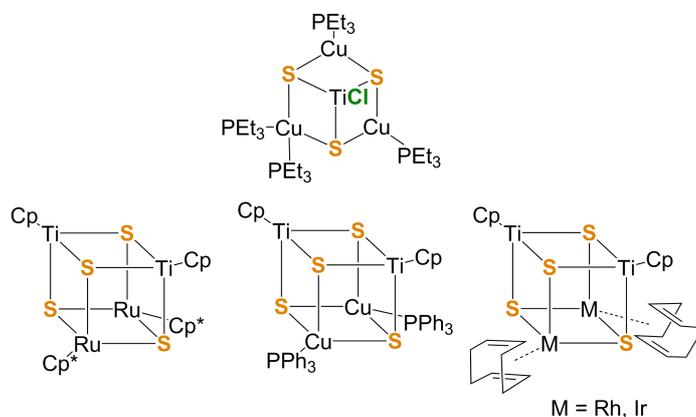
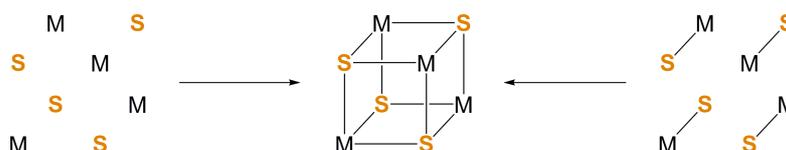


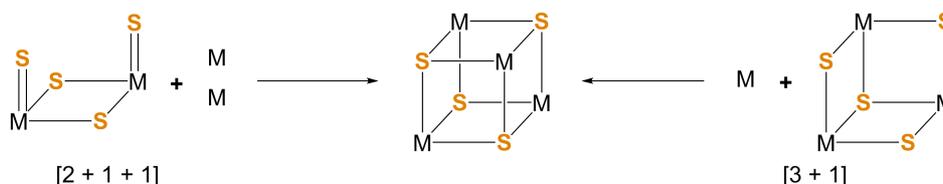
Figura 9: Combinaciones polinucleares heterometálicas de titanio y azufre.

Si centramos nuestra atención en los clústeres sulfuro con estructura tipo-cubo, estas especies se caracterizan por presentar a los cuatro átomos metálicos y los cuatro ligandos sulfuro ocupando vértices alternos del núcleo central $[M_4S_4]$. Las rutas sintéticas empleadas para la preparación de dichas combinaciones se pueden agrupar en dos grandes categorías: una es el ensamblaje espontáneo (**Esquema 11a**), y la otra es la unión de fragmentos con estructuras M_2S_2 , M_2S_4 y M_3S_4 pre-organizadas (**Esquemas 11b y 11c**).^[41]

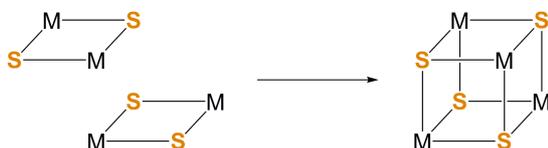
a) Autoensamblaje espontáneo



b) Incorporación de metales en unidades M/S pre-organizadas

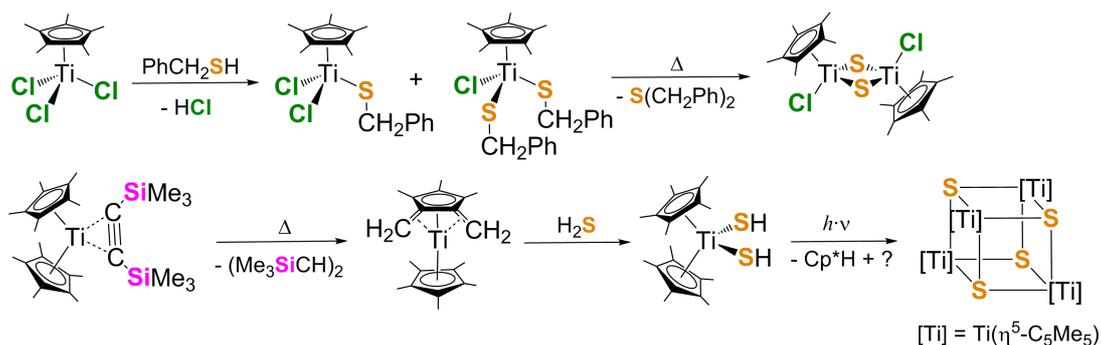


c) Dimerización de fragmentos M_2S_2



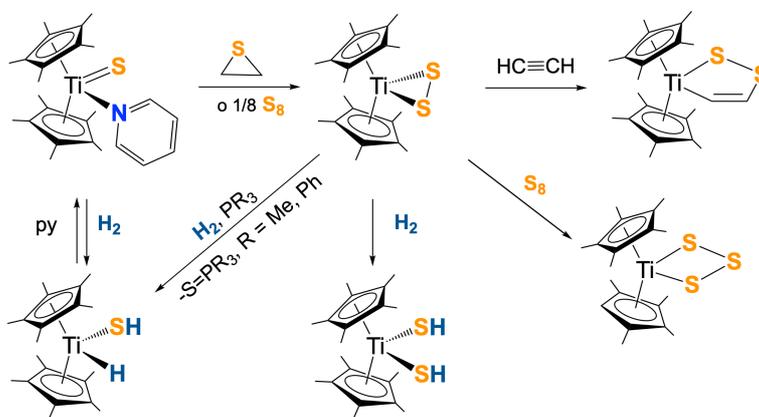
Esquema 11: Rutas sintéticas empleadas para la preparación de clústeres sulfuro con estructura tipo-cubo.

Dentro de la química de derivados di- y polinucleares de titanio que contienen el ligando sulfuro destacan los trabajos realizados por los grupos de investigación de Karel Mach y Douglas W. Stephan.^[36,38] Como se puede observar en el **Esquema 12**, las rutas sintéticas que se describen en la bibliografía para la obtención de las especies $[Ti(\eta^5-C_5Me_5)Cl(\mu-S)]_2$ y $[Ti(\eta^5-C_5Me_5)(\mu_3-S)]_4$, ambas de elevado interés para la línea de investigación que se pretende desarrollar, no involucran procesos directos ni sencillos y además, tal como los autores publican, las síntesis conducen a bajos rendimientos, no siendo siempre reproducibles.



Esquema 12: Síntesis de combinaciones titanio-azufre.

Por otra parte, en cuanto a reactividad química se refiere, algunas combinaciones sulfuro de titanio estabilizadas con el ligando pentametilciclopentadienilo participan en procesos de sulfuración/desulfuración de sustratos orgánicos insaturados como los que se muestran en el **Esquema 13**.^[42] Así, el derivado $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\eta^2\text{-S}_2)]$ es capaz de activar acetileno para formar el derivado vinil disulfuro $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\text{SSCHCH})]$ o reaccionar con azufre generando el trisulfuro titanaciclo $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\eta^2\text{-S}_3)]$. Además, la reacción con fosfanos e hidrógeno en presencia de piridina proporciona el complejo $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\text{py})\text{S}]$ a través del intermedio hidrurotiol $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\text{H})(\text{SH})]$. Asimismo, el derivado $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\text{py})\text{S}]$, en un proceso que se podría definir como reversible, es capaz de reaccionar con H₂ para formar de nuevo la especie hidrurotiol mencionada. El proceso de hidrogenación del derivado disulfuro para dar el compuesto $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\text{SH})_2]$ transcurre de forma directa y con excelentes rendimientos, constituyendo un modelo de activación de hidrógeno sobre superficies metálicas en procesos de hidrosulfuración catalizados de forma heterogénea (HDS).



Esquema 13: Ejemplos de aplicaciones de combinaciones titanio-azufre.

Si bien las reacciones que se acaban de mostrar presentan a los centros metálicos en su máximo estado de oxidación, la activación de pequeñas moléculas a veces requiere utilizar combinaciones metálicas en bajo estado de oxidación. Prueba de ello son los resultados de Hou y colaboradores en los que los complejos de titanio(III) [(PNP)Ti(CH₂SiMe₃)₂] [PNP = N(C₆H₃-2-P*i*Pr₂-4-CH₃)₂]^[43] y el hidruro trimetálico [(Cp'Ti(μ-H)₂)₃(μ₃-H)] (Cp' = η⁵-C₅Me₄SiMe₃)^[44] son capaces de activar y romper cooperativamente hidrógeno y dinitrógeno a temperatura ambiente y presión atmosférica.

En el caso de derivados sulfuro de titanio en bajo estado de oxidación se puede destacar la existencia del complejo dinuclear [(Ti(η⁵-C₅H₅)(μ-SAr)Cl)₂]^[45] (Ar = 2,4,6-Me₃C₆H₂ y 2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂) o el tetrametálico [(Ti(η⁵-C₅Me₅))₄(μ₃-S)₃(μ-S)₃], que se muestran en la **Figura 10**.^[25]

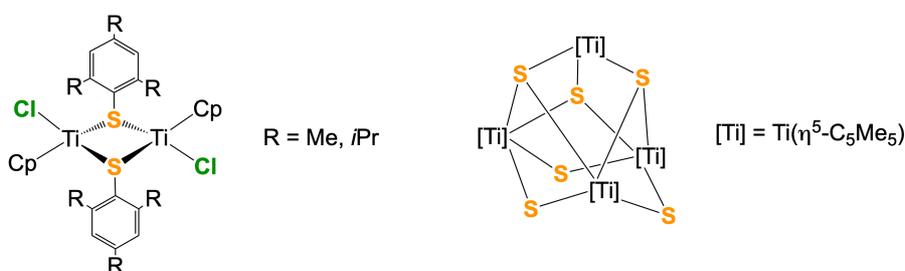


Figura 10: Ejemplos de complejos sulfuro de Ti(III).

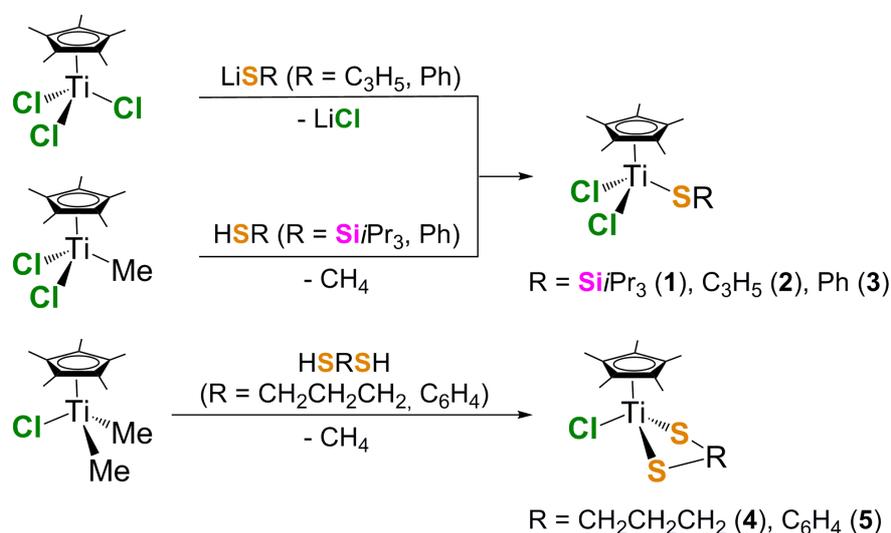
En resumen, la importancia de los complejos metal-sulfuro se pone de manifiesto principalmente por su participación en procesos muy diversos. Así, además de la posibilidad de activar moléculas sencillas como H₂ que hemos mencionado anteriormente, pueden ser capaces de promover la formación de especies de mayor nuclearidad o generar ciclos catalíticos de sulfuración/desulfuración.

Teniendo en cuenta todas las consideraciones expuestas a lo largo de este capítulo, en las secciones siguientes procederemos a describir la parte experimental desarrollada en este trabajo. En este sentido, se han estudiado vías accesibles de síntesis de combinaciones titanio-azufre tanto mononucleares como dinucleares en máximo estado de oxidación, y derivados en bajo estado de oxidación que puedan resultar en un futuro de interés tanto científico como industrial.

Parte I:
Combinaciones Sulfuro Mononucleares
de Titanio en Máximo Estado de Oxidación

2.1.A. Procedimiento Sintético

La experiencia adquirida a lo largo de los años en nuestro grupo de investigación con compuestos organometálicos mono, di, y polinucleares de titanio con el ligando pentametilciclopentadienilo y ligandos oxo como nexo de unión,^[1,2] nos permitió abordar con éxito la preparación de derivados que contuvieran el motivo tiolato o ditiolato de fórmula general $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2(\text{SR})]$ y $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\text{SRS})]$, respectivamente. Así, el tratamiento en proporción 1:1 del cloroderivado de partida $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_3]$ con los litiados LiSR ($\text{R} = \text{C}_3\text{H}_5, \text{Ph}$), en tolueno a temperatura ambiente, nos permitió aislar los complejos diclorotiolato **2** y **3**. (ver **Esquema 14**).

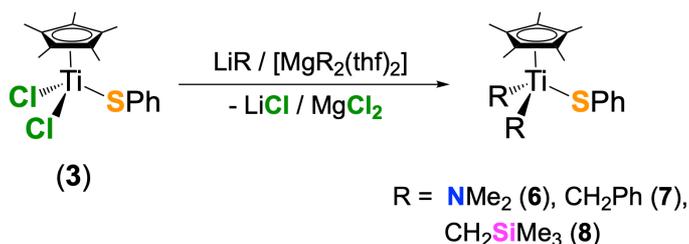


Esquema 14: Procedimiento general para la síntesis de los compuestos **1-8**.

El mismo tipo de complejos también se pueden sintetizar mediante la reacción del mono alquil derivado $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2\text{Me}]$ ^[46] con el correspondiente tiol HSR ($\text{R} = \text{SiPr}_3$ (**1**), Ph (**3**)), mientras que el tratamiento de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ClMe}_2]$ ^[47] con los reactivos ditiol HSRSH ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2, \text{C}_6\text{H}_4$) conduce a la obtención de los compuestos **4** y **5**. Ambas reacciones transcurren con la entrada del tiolato o ditiolato y eliminación del correspondiente alcano.

Los derivados $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2(\text{SR})]$ [$\text{R} = \text{Si}i\text{Pr}_3$ (**1**), C_3H_5 (**2**),* Ph (**3**)] se aíslan como sólidos de color naranja, mientras que $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\text{SRS})]$ [$\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (**4**), C_6H_4 (**5**)] son de color amarillo, obteniéndose con rendimientos que van de moderados a altos (62–86 %). Se trata de compuestos bastante solubles en disolventes orgánicos como benceno, tolueno y thf, pero que se disuelven poco o nada en n-hexano o n-pentano. Todos los compuestos se caracterizaron mediante técnicas espectroscópicas de Resonancia Magnética Nuclear (^1H y ^{13}C) y de infrarrojo. Además, las estructuras moleculares de las especies **1**, **3** y **5** se pudieron determinar mediante difracción de rayos-X de monocristal.

Posteriormente, se llevaron a cabo reacciones de metátesis con el complejo $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2(\text{SPh})]$ (**3**), el producto que se obtiene con mayor rendimiento, y los derivados de litio LiR ($\text{R} = \text{NMe}_2$, Ph , CH_2SiMe_3) o magnesio $[\text{MgR}_2(\text{thf})_2]$ ($\text{R} = \text{Me}$, CH_2Ph), que permitieron aislar los complejos dialquilo o diamido $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{R}_2(\text{SPh})]$ [$\text{R} = \text{NMe}_2$ (**6**), CH_2Ph (**7**), CH_2SiMe_3 (**8**)] (ver **Esquema 15**) como aceites rojizos con rendimientos entre moderados y altos (44–82 %). Desafortunadamente, la presencia de numerosas impurezas en las reacciones con LiPh o con $[\text{MgMe}_2(\text{thf})_2]$ no permitieron identificar adecuadamente los sólidos obtenidos, lo que obligó a desecharlos como posibles reactivos de partida en ensayos posteriores.

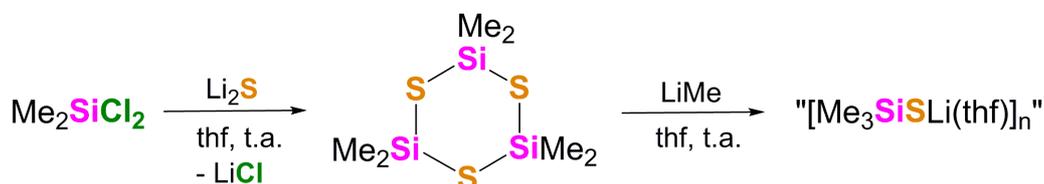


Esquema 15: Síntesis de las especies **6–8**.

La búsqueda de otros reactivos que pudieran participar en las reacciones de metátesis nos llevó a la preparación del litiado “ $[\text{Me}_3\text{SiSLi}(\text{thf})]_n$ ” (ver **Esquema 16**) siguiendo las indicaciones de las publicaciones de Herzog y

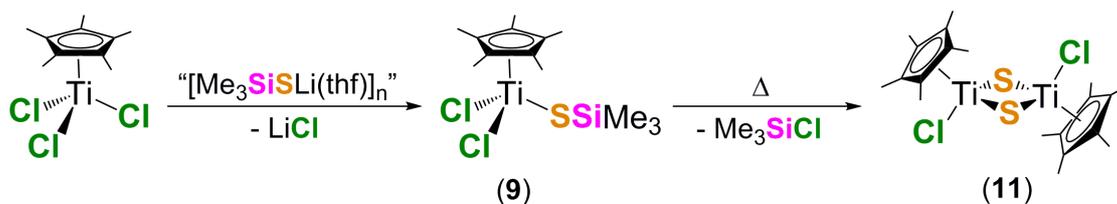
* El compuesto **2** se obtuvo siempre con impurezas de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_3]$ y $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{SC}_3\text{H}_5)_2\text{Cl}]$.

Kawaguchi, ^[48,49] y para determinar la fórmula molecular de la nueva especie nos guiamos por la publicación de Tatsumi.^[50] La importancia de este reactivo reside en la demostrada eficiencia del mismo para formar nuevos enlaces M–S, con desprendimiento de SiXMe₃ (X = halógeno). ^[51,52,53]



Esquema 16: Método de la preparación de “[Me₃SiSLi(thf)]_n”.

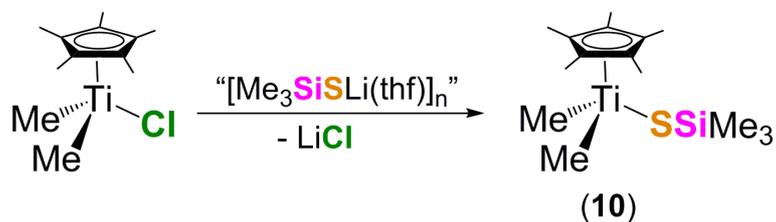
Así, la reacción del derivado [Ti(η⁵-C₅Me₅)Cl₃] y “[Me₃SiSLi(thf)]_n”, permitió aislar el compuesto [Ti(η⁵-C₅Me₅)Cl₂(SSiMe₃)] (**9**) (ver **Esquema 17**) como un sólido de color naranja con un rendimiento del 80 %, soluble en disolventes orgánicos como benceno, tolueno y thf, pero poco o nada soluble en n-hexano o n-pentano. Además, se pudo determinar su estructura molecular por difracción de rayos-X de monocristal. Asimismo, el tratamiento térmico de esta especie a 100 °C confirmó por espectroscopía de RMN-¹H la liberación de Me₃SiCl y la formación de la especie [Ti(η⁵-C₅Me₅)Cl(μ-S)]₂ (**11**),^[36] (ver **Esquema 17**), que se tratará más adelante en esta memoria.



Esquema 17: Síntesis del complejo **9** y su evolución térmica.

Como se puede ver en el **Esquema 18**, la reacción análoga con el derivado dimetilo [Ti(η⁵-C₅Me₅)ClMe₂]^[47] y el reactivo “[Me₃SiSLi(thf)]_n” da lugar a la formación del compuesto [Ti(η⁵-C₅Me₅)Me₂(SSiMe₃)] (**10**), caracterizado mediante espectroscopía infrarroja y de RMN de ¹H y ¹³C, y difracción de rayos-X de monocristal.

Sin embargo, debido a una serie de impedimentos con la síntesis, caracterización y algunas propiedades organolépticas de “[Me₃SiLi(thf)]_n”, nos vimos forzados a desechar su uso.



Esquema 18: Esquema de reacción para la formación de **10**.

Para finalizar, merece la pena resaltar las dificultades que hemos encontrado para preparar los derivados **1–10** utilizando disolventes polares como thf, debido a su descomposición en mezclas irresolubles de productos.

A esto hay que añadir los problemas asociados al olor y toxicidad de estos compuestos, que a menudo condujeron a la presentación de reclamaciones por parte de personal no investigador y que al final han impedido un desarrollo más amplio de esta línea de investigación. ¿Quién iba a pensar que las salidas de gases de las campanas de extracción se encontraban enfrente de la toma de aire externo del equipo de aire acondicionado del edificio? Pero esa, es otra historia.

2.I.B. Caracterización estructural de los compuestos 1-10

Todos los compuestos sintetizados han sido caracterizados mediante las técnicas de espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, así como espectroscopía infrarroja y análisis elemental de C, H, N y S. Además, los derivados **1**, **3**, **5**, **9** y **10** también han sido caracterizados por difracción de rayos-X de monocristal.

2.I.B.1 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear

Los datos de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ tomados a temperatura ambiente de los compuestos **1-10** se recogen en las **Tablas 1, 2 y 3**. La asignación de señales se llevó a cabo a través del tratamiento detallado de los espectros de RMN y los consiguientes experimentos bidimensionales $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ gHSQC en el caso de las especies **2, 3, 5, 6 y 8**, y también $^1\text{H}/^1\text{H}$ COSY y $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HMBC para **7**.

Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ están de acuerdo con las estructuras propuestas en los **Esquemas 14, 15, 17 y 18**. El comportamiento dinámico de los anillos $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ se confirma en la equivalencia química de los grupos metilo en los espectros de RMN- ^1H , que se observan como un singlete en torno a 2 ppm, y dos señales en los espectros de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ a valores similares a los encontrados en la bibliografía para otros derivados análogos.^[1b,3,5,7,46,47,54]

La naturaleza del grupo R en los complejos monotioloato $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2(\text{SR})]$ [R = Si*i*Pr₃ (**1**), C₃H₅ (**2**), Ph (**3**), SiMe₃ (**9**)] y ditioloato $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\text{SRS})]$ [R = CH₂CH₂CH₂ (**4**), C₆H₄ (**5**)] determina el aspecto de los espectros de cada una de estas especies. En los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **1, 3 y 9** los grupos isopropilo, fenilo y trimetilsililo, respectivamente, muestran sus resonancias características.^[55,56]

Tabla 1: Datos espectroscópicos de RMN a 25 °C para los complejos $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2(\text{SR})]$ [R = Si*i*Pr₃ (**1**), C₃H₅ (**2**), Ph (**3**), SiMe₃ (**9**)]. ^a

Compuesto	Asignación	¹ H	¹³ C{ ¹ H}
1	C ₅ Me ₅	2.04 (s, 15H)	14.2
	C ₅ Me ₅	-	133.7
	-CHMe ₂	1.67 (m, ³ J _{HH} = 7.5, 3H)	15.3
	-CHMe ₂	1.24 (d, ³ J _{HH} = 7.5, 18H)	19.2
2	C ₅ Me ₅	1.94 (s, 15H)	13.6
	C ₅ Me ₅	-	132.6
	-CH ₂ CH=CH ₂	5.99 (m, 1H)	135.0
	-CH ₂ CH=CH ₂	5.13 (m, 1H)	116.8
	-CH ₂ CH=CH ₂	4.88 (m, 1H)	
-CH ₂ CH=CH ₂	4.72 (m, 2H)	44.2	
3	C ₅ Me ₅	1.98 (s, 15H)	133.2, 133.3
	C ₅ Me ₅	-	
	<i>o</i> -C ₆ H ₅	7.79 (d, ³ J _{HH} = 7.5, 2H)	129.3
	<i>m</i> -C ₆ H ₅	7.12 (t, ³ J _{HH} = 7.5, 2H)	
	<i>p</i> -C ₆ H ₅	6.88 (t, ³ J _{HH} = 7.5, 1H)	127.5
	ipso-C ₆ H ₅	-	142.5
9	C ₅ Me ₅	2.01 (s, 15H)	14.1
	C ₅ Me ₅	-	133.6
	-SiMe ₃	0.61 (s, 9H)	3.2

^a Desplazamientos químicos (δ) en benzeno-d₆.

Los fragmentos -CHMe₂ presentes en el derivado **1** muestran dos señales de diferente multiplicidad en su espectro de RMN-¹H, un multiplete a 1.67 ppm y un doblete a 1.24 ppm. En el espectro de RMN-¹³C{¹H}, estos grupos aparecen a 15.3 y 19.2 ppm, respectivamente.

Los desplazamientos químicos y multiplicidades del fragmento alilo en el derivado **2** se ajustan a un grupo σ -alilo,^[55] apareciendo los cinco protones presentes en este fragmento como cuatro multipletes en el intervalo 4.72-5.99 ppm en el espectro de RMN-¹H. En este sentido, los protones del grupo S-CH₂- aparecen a 4.72 ppm en el espectro de RMN-¹H y a 44.2 ppm en RMN-¹³C{¹H}, mientras que los protones diastereotópicos del fragmento terminal =CH₂ aparecen a 4.88 y 5.13 ppm, correlacionadas en el espectro gHSQC con la señal de 116.8 ppm en el espectro de RMN-¹³C{¹H}. Finalmente, la unidad -CH- aparece

como un multiplete a 5.99 ppm en el espectro de protón y 135 ppm en RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.

En cuanto al complejo **3**, los protones pertenecientes al anillo aromático aparecen como tres señales en su espectro de RMN- ^1H . En este sentido, el protón en posición *para* aparece a 6.88 ppm (127.5 ppm en RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$). Desplazada a 7.12 ppm (129.3 ppm en RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) aparece la señal de los protones en posición *meta*, mientras que los protones en posición *orto* se muestran en el espectro como un doblete a 7.79 ppm y cuya señal de carbono en el espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ no pudo diferenciarse de la asignable a los carbonos-*ipso* del anillo Cp*.

Para finalizar con las especies monotiolato, el espectro de protón del complejo **9** presenta una señal a 2.01 ppm, típica del ligando $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$, y otra a 0.61 ppm (3.2 ppm en RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$), correspondiente a los metilos del fragmento SiMe_3 . Esta señal se encuentra levemente desplazada hacia campo más bajo respecto al compuesto $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ($\delta = 0.28$ ppm).^[47]

Tabla 2: Datos espectroscópicos de RMN a 25 °C para los complejos $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\text{SRS})]$ [R = $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (**4**), C_6H_4 (**5**)].^a

Compuesto	Asignación	^1H	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
4	C_5Me_5	1.97 (s, 15H)	13.4
	C_5Me_5	-	128.4
	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	2.50 (m, 1H)	34.1
		1.26 (m, 1H)	
	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	3.73 (m, 2H)	39.0
3.57 (m, 2H)			
5	C_5Me_5	1.97 (s, 15H)	13.1
	C_5Me_5	-	128.7
	C_6H_4	-	136.4
	C_6H_4	7.10-7.15 (m, 2H)	130.6
	C_6H_4	7.64-7.72 (m, 2H)	136.0

^a Desplazamientos químicos (δ) en benzeno- d_6 .

El espectro de RMN- ^1H del compuesto ditiolato $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})]$ (**4**) presenta cuatro conjuntos de señales diferentes para los seis protones presentes en el fragmento $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ (Ver **Tabla 2**).

Así, los grupos CH₂ unidos directamente a azufre, aparecen como dos conjuntos de señales a 3.57 y 3.73 ppm correspondientes a los protones ecuatoriales y axiales, respectivamente, equivalentes entre sí. Los protones del grupo CH₂ central son inequivalentes y aparecen como dos multipletes a 1.26 y 2.50 ppm. Asimismo, el espectro de RMN-¹³C{¹H} muestra la equivalencia de los carbonos unidos a azufre que aparecen a 39.0 ppm, mientras que el carbono central se observa a 34.1 ppm. A este respecto, merece la pena mencionar las diferencias que se han encontrado con la especie ciclopentadienilo análoga descrita en la bibliografía [Ti(η⁵-C₅H₅)Cl(SCH₂CH₂CH₂S)],^[57] en cuyo espectro de RMN-¹H aparecen seis conjuntos de señales para el fragmento CH₂CH₂CH₂ en el rango de desplazamientos comprendido entre 2.50–3.88 ppm. Sin embargo, respecto al espectro de RMN-¹³C{¹H}, el número de señales y sus valores en desplazamiento químico se mantiene similar a **4** con dos señales a 32.6 y 40.7 ppm.

Por el contrario, el compuesto **5** únicamente presenta dos conjuntos de señales para los cuatro protones del anillo aromático que aparecen como multipletes a 7.13 y 7.68 ppm, que en el espectro de RMN-¹³C{¹H} se observan a 130.6 y 136.0 ppm, respectivamente, mientras que la señal de los carbonos unidos a azufre aparece a 136.4 ppm. La estructura del complejo **5** se confirmó mediante difracción de rayos-X de monocristal.

En cuanto a las especies diamido o dialquilo [Ti(η⁵-C₅Me₅)R₂(SPh)] [R = NMe₂ (**6**), CH₂Ph (**7**), CH₂SiMe₃ (**8**)], las señales del fragmento fenilo del ligando SPh aparecen con desplazamientos y multiplicidades análogos a los ya citados para el complejo **3**, aunque en el derivado **7** no se han podido asignar inequívocamente debido a la concentración de un gran número de señales en el rango de 6.7–7.1 ppm correspondientes tanto a los ligandos CH₂Ph como al SPh presentes en la molécula. En este sentido, los protones de los grupos fenilo correspondientes a los complejos **6** y **8** (y posiblemente **7**) muestran las señales de o-C₆H₅ como dobletes y con valores de desplazamiento químico alrededor de 7.63–7.76 ppm, los m-C₆H₅ como tripletes entre 7.13–7.14 ppm, y los p-C₆H₅ también como tripletes cerca de 6.9 ppm. En el espectro de RMN-¹³C las

resonancias de los carbonos aromáticos se observan en la zona característica de este grupo.

Tabla 3: Datos espectroscópicos de RMN a 25 °C para los complejos $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{R}_2(\text{SPh})]$ [$\text{R} = \text{NMe}_2$ (**6**), CH_2Ph (**7**), CH_2SiMe_3 (**8**)] y $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Me}_2(\text{SSiMe}_3)]$ (**10**).^a

Compuesto	Asignación	^1H	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
6	C_5Me_5	1.93 (s, 15H)	11.6
	C_5Me_5	-	121.1
	NMe_2	2.91 (s, 12H)	48.0
	<i>o</i> - C_6H_5	7.63 (d, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 10$, 2H)	133.0
	<i>m</i> - C_6H_5	7.13 (t, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 10$, 2H)	127.7
	<i>p</i> - C_6H_5	6.96 (t, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 10$, 1H)	124.1
	ipso- C_6H_5	-	146.0
7	C_5Me_5	1.74 (s, 15H)	12.3
	C_5Me_5	-	120-150
	C_6H_5	6.7-7.1 (m, 13H)	
	CH_2	3.44 (AX, $^2\text{J}_{\text{HH}} = 10$, 2H) 2.59 (AX, $^2\text{J}_{\text{HH}} = 10$, 2H)	98.2
8	C_5Me_5	1.93 (s, 15H)	13.1
	C_5Me_5	-	124.9
	SiMe_3	0.13 (s, 18H)	2.9
	CH_2	1.45 (AX, $^2\text{J}_{\text{HH}} = 10$, 2H) 2.17 (AX, $^2\text{J}_{\text{HH}} = 10$, 2H)	93.4
	<i>o</i> - C_6H_5	7.76 (d, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 5$, 2H)	133.3
	<i>m</i> - C_6H_5	7.14 (t, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 5$, 2H)	129.2
	<i>p</i> - C_6H_5	6.96 (t, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 5$, 1H)	126.0
	ipso- C_6H_5	-	145.5
10	C_5Me_5	1.85 (s, 15H)	124.9
	C_5Me_5	-	12.7
	Me	1.13 (s, 6H)	66.5
	SiMe_3	0.64 (s, 9H)	4.7

^a Desplazamientos químicos (δ) en benzeno- d_6 .

En cuanto a las señales asignables al grupo R, el complejo **6** presenta un singlete para los metilos de los fragmentos NMe_2 a 2.91 ppm en su espectro de $\text{RMN-}^1\text{H}$, y a 48.0 ppm en $\text{RMN-}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, desplazamientos químicos próximos a los valores encontrados para los derivados $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_n(\text{NMe}_2)_{3-n}]$ ($n = 0, 1, 2$) en sus

espectros de RMN (3.08–3.19 ppm en RMN- ^1H , 47.5–49.3 ppm en RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$).^[58]

En los complejos **7** y **8**, los desplazamientos químicos de los grupos CH_2 se encuentran directamente influenciados por la presencia del ligando tiolato. En este sentido, las señales correspondientes al fragmento CH_2 de **7** aparecen a campo más bajo en el espectro de RMN- ^1H ($\delta = 3.44$ y 2.59 ppm) que los valores publicados para el derivado mononuclear $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$ ($\delta = 2.73$ ppm)^[59] o el dinuclear $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{Ph})\}_2(\mu\text{-O})]$ ($\delta = 2.94$ y 2.59 ppm).^[4,60] Del mismo modo, los desplazamientos obtenidos para esas señales en **8** ($\delta = 2.17$ y 1.45 ppm) también se encuentran a campo más bajo que en las especies mononuclear $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ($\delta = 1.37$ ppm) o dimetálica $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\}_2(\mu\text{-O})]$ ($\delta = 1.21$ y 1.30 ppm) descritas en la bibliografía.^[3,47] En el mismo sentido se observa el desplazamiento a campo bajo de las señales de los grupos CH_2 en los espectros RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **7** y **8** (98.2 y 93.4 ppm respectivamente) con respecto a los valores publicados para $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{Ph})\}_2(\mu\text{-O})]$ (85.3 ppm) y $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\}_2(\mu\text{-O})]$ (74.0 ppm)^[3] respectivamente. Cabe mencionar la presencia de sistemas de spin del tipo AX para los grupos CH_2 de **7** y **8** en el espectro de protón, con valores de constantes de acoplamiento ($^2J_{\text{HH}} = 10$ Hz) similares a los publicados para los derivados dinucleares $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{R}\}_2(\mu\text{-O})]$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}, \text{CH}_2\text{SiMe}_3$) ya mencionados.^[3,4]

En cuanto a los grupos SSiMe_3 , aparecen en el espectro de RMN- ^1H a un campo más bajo ($\delta = 0.61$ (**9**) y 0.64 (**10**) ppm) que los metilos del fragmento CH_2SiMe_3 del derivado **8** ($\delta = 0.13$ ppm)..

Para finalizar, durante la caracterización mediante espectroscopía de RMN de los compuestos **2**, **6**, **7** y **8** se detectaron pequeñas impurezas (<5 %), que solamente en el caso del complejo **2** se han podido identificar como los derivados $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_3]$ y $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\text{SC}_3\text{H}_5)_2]$, debido probablemente a la existencia de procesos de redistribución.

2.1.B.2. Espectroscopía infrarroja

La **Tabla 4** recoge una asignación tentativa de las bandas de vibración de IR en estado sólido (KBr) de los compuestos **1-10**. Todos los espectros muestran las vibraciones típicas de los grupos Cp* así como aquellas debidas a Ti-Cp*.^[61,62,63,64,65] Por otro lado, la banda correspondiente a la vibración de tensión del enlace Ti-S que, de acuerdo con la bibliografía se localiza en el intervalo $\nu = 300-380 \text{ cm}^{-1}$, no se ha podido registrar con el aparato utilizado. Esto mismo sucede con la banda de vibración del enlace Ti-Cl ($325-360 \text{ cm}^{-1}$).^[66]

En la última columna de la **Tabla 4** se recogen algunas de las bandas correspondientes a los distintos ligandos R de estos compuestos. Entre las bandas registradas en los espectros de los complejos **1, 8, 9 y 10** cabe destacar la presencia de una o dos bandas de intensidad media (m) o fuerte (f) alrededor de $1255-1228 \text{ cm}^{-1}$ correspondientes a las vibraciones $\delta_{\text{sim}} (\text{Si})\text{C}_{\text{sp}^3}$, así como otra banda entre $876-740 \text{ cm}^{-1}$, asignables a la vibración $\gamma (\text{Si})\text{C}_{\text{sp}^3}$, propia de los fragmentos SiMe_3 .^[55]

La presencia de grupos fenilo en los compuestos **3, 5, 6, 7 y 8** se pone de manifiesto en sus espectros de IR, que muestran las vibraciones aromáticas $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ por encima de 3000 cm^{-1} , un conjunto débil de bandas armónicas y de combinación entre $2000-1650 \text{ cm}^{-1}$, así como una vibración media (m) alrededor de $1600-1500 \text{ cm}^{-1}$ perteneciente a las vibraciones de esqueleto del anillo.

Tabla 4: Datos característicos de IR (ν , cm^{-1}) para los compuestos **1-5**.

Compuesto	Cp*	Ti-Cp*	Otras
1	2942 (m), 1488 (d), 1458 (d), 1377 (m), 1022 (d)	483 (f)	1243, 1228 (d, δ_{sim} (Si-)C _{sp3}), 876 (f, γ (Si-)C _{sp3}), 764 (m, γ (Si-)C _{sp3})
2	2915 (f), 1485 (m), 1428 (m), 1379 (f), 1022 (m)	464 (f)	3082 (d, C _{sp2} -H), 1634 (m, C=C), 1212, 987 (m, δ_{ip} y δ_{oop})
3	2985 (d), 1473 (d), 1429 (m), 1377 (m), 1019 (m)	458 (f)	3074 (d, C _{sp2} -H), 1962, 1940, 1886, 1864, 1787, 1734 (d, C=C _{combinación}), 1575 (d, C=C _{esqueleto})
4	2909 (f), 1486 (m), 1428 (m), 1417 (m), 1375 (f), 1024 (m)	432 (f)	770 (m, γ CH ₂)
5	2911 (m), 1487 (m), 1429 (f), 1406 (m), 1377 (f), 1024 (f)	463 (f)	3068 (d, C _{sp2} -H), 1965, 1930, 1896, 1831, 1795, 1702 (d, C=C _{combinación}), 1532 (d, C=C _{esqueleto})
6	2846 (m), 1473 (m), 1446 (m), 1433 (m), 1413 (m), 1023 (m)	439 (f)	3052 (d, C _{sp2} -H), 1577 (m, C=C _{esqueleto}), 1236, 1130 (m, N-C), 943 (f, N-C), 559 (f, Ti-N)
7	1488 (m), 1446(d), 1434 (d), 1374 (m), 1024 (f)	478 (m)	3049 (m, C _{sp2} -H), 1940, 1852, 1793, 1728, 1643 (d, C=C _{combinación}), 1592 (m, C=C _{esqueleto})
8	2949 (f), 1494 (d), 1473 (m), 1454 (d), 1435 (m), 1023 (m)	477 (s)	3062 (d, C _{sp2} -H), 1579 (f, C=C _{esqueleto}), 1255, 1242 (f, δ_{sim} (Si-)C _{sp3}), 847, 740 (f, γ (Si-)C _{sp3})
9	2910 (f), 1485 (f), 1426 (f), 1379 (f), 1021(f)	a	1250 (m, δ_{sim} (Si-)C _{sp3}), 844 (m, γ (Si-)C _{sp3}), 843 (d, γ (Si-)C _{sp3})
10	2906 (f), 1489 (d), 1452 (d), 1430 (d), 1377 (m), 1024 (f)	476 (m)	1244 (f, δ_{sim} (Si-)C _{sp3}), 811 (f, γ (Si-)C _{sp3}),

^a No observada.

En el espectro del derivado **2**, la banda correspondiente a la vibración de tensión C=C del grupo alilo aparece a 1634 cm^{-1} , que está de acuerdo con los valores encontrados en la bibliografía.^[55,67] Además, muestra dos bandas a 1212 y 987 cm^{-1} , pertenecientes a las vibraciones δ_{ip} y δ_{oop} del fragmento alilo. En el caso del complejo **6**, se detecta la banda correspondiente a la vibración del enlace Ti-N como una banda de intensidad fuerte a 559 cm^{-1} , y aquellas correspondientes a los enlaces N-C entre $1236\text{-}943 \text{ cm}^{-1}$,^[63,64] del grupo dimetilamido.

2.1.B.3.A. Caracterización estructural por difracción de rayos-X de **1**

Los monocristales adecuados de la especie $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2(\text{SSiPr}_3)]$ (**1**) se obtuvieron mediante enfriamiento lento a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ de una disolución concentrada del compuesto en n-hexano. La estructura cristalina se determinó tras recoger los datos del experimento de difracción de rayos-X de monocristal correspondiente a 200 K.

Tras la reducción de los datos, para acometer el primer paso en la resolución de la estructura se utilizaron las técnicas de métodos directos, lo que permitió obtener los factores de estructura calculados iniciales y la asignación de los principales picos en los mapas de diferencia de Fourier a los átomos de nuestro modelo estructural.

Posteriormente, tras llevar a cabo diferentes ciclos de refinamiento utilizando el método de mínimos cuadrados con F^2 , los átomos diferentes de hidrógeno que faltaban por localizar en el paso anterior se identificaron mediante la asignación de los picos que se encuentran en los mapas de diferencia de Fourier entre los factores de estructura que se van calculando en los ciclos de refinamiento y los factores de estructura observados (experimentales). Para ello es importante disponer de un modelo químico razonable de partida, que en la mayoría de los casos se obtiene utilizando el resto de las técnicas de caracterización anteriores.

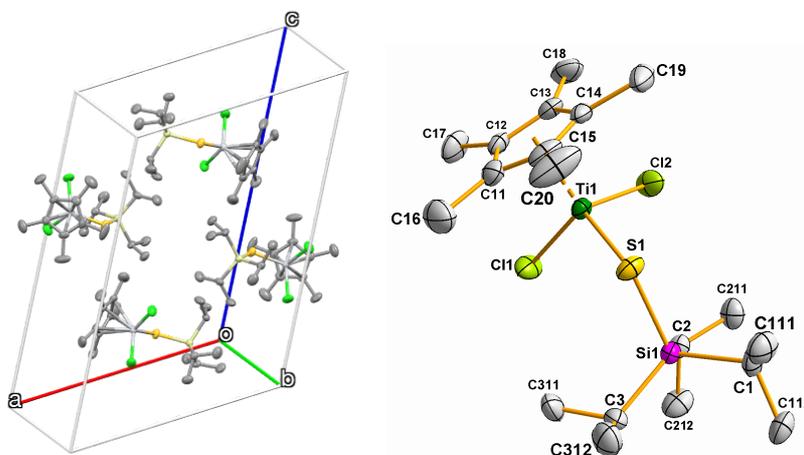


Figura 11: Celdilla unidad y estructura molecular de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2(\text{SSiPr}_3)]$ (**1**). Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad.

La **Figura 11** muestra la estructura molecular obtenida para el complejo **1** junto con el esquema de etiquetado elegido. Este compuesto cristaliza en una celdilla unidad que contiene cuatro moléculas ordenadas de acuerdo con el grupo espacial monoclinico $P2_1/n$, por lo que en este caso la unidad asimétrica consiste en una molécula completa. Como se puede observar en la figura, se ha omitido la representación de los átomos de hidrógeno para obtener una imagen más nítida del compuesto, acción que se repetirá en la mayoría de los estudios de difracción que se recogen en la memoria, por lo que no se mencionará en adelante en los pies de figura.

Una vez que se localizaron todos los átomos diferentes de hidrógeno y se refinaron anisotrópicamente, los átomos de hidrógeno se colocaron geoméricamente y refinaron teniendo en cuenta los factores térmicos de los átomos a los que se encontraban unidos, utilizando lo que se conoce como “riding model”. Posteriormente, utilizando el programa SORTAV se aplicó el método semi-empírico Multi-scan para llevar a cabo la corrección de absorción.^[68,69,70,71,72]

Finalmente, tratamos de buscar posibles interacciones C-H \cdots π que pudieran ser interesantes, pero solo se detectaron dos de tipo-II ^[73] entre los hidrógenos de C17 y C18 con el centroide de un anillo (η^5 -C₅Me₅) perteneciente a una segunda molécula generada por un eje helicoidal 2₁ a lo largo del eje *b*.

El proceso de resolución y refinamiento descrito en este epígrafe es el mismo que se ha aplicado en el resto de los estudios estructurales que aparecen en la memoria, por lo que únicamente se describirán aquellos aspectos que difieran de éste.

2.1.B.3.B. Caracterización estructural por difracción de rayos-X de **3**

La estructura molecular de [Ti(η^5 -C₅Me₅)Cl₂(SC₆H₅)] (**3**) se determinó por difracción de rayos-X a 200 K. Los monocristales adecuados para hacer uso de esta técnica se obtuvieron de una disolución concentrada del producto en una mezcla de tolueno/n-pentano a -20 °C. La **Figura 12** muestra la estructura

crystalina de **3** junto con el esquema de etiquetado elegido, compuesto que cristaliza en una celdilla unidad con cuatro moléculas dispuestas según el grupo espacial ortorrómbico *Pnma*.

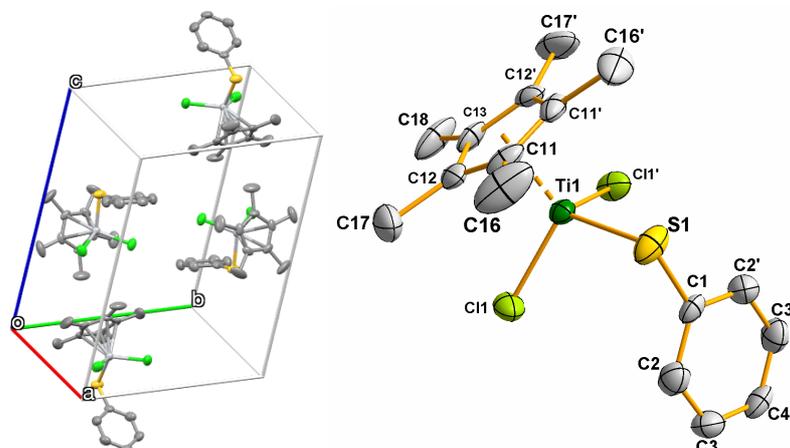


Figura 12: Celdilla unidad y estructura molecular de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2(\text{SC}_6\text{H}_5)]$ (**3**).

La resolución y refinamiento de la estructura cristalina de **3** se llevó a cabo de forma similar a la descrita para **1**, utilizando los métodos directos y el método de mínimos cuadrados con F^2 . Como se ha comentado, en este caso la celdilla unidad también contiene cuatro moléculas, por lo que teniendo en cuenta que para el grupo espacial determinado Z adquiere un valor de 8, únicamente tuvimos que asignar los picos de densidad electrónica de media molécula como unidad asimétrica, cuya otra mitad se genera por un plano de simetría que contiene a Ti1, S1, C1, C4, C13, y C18.

2.1.B.3.C. Caracterización estructural por difracción de rayos-X de **5**

La estructura molecular de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\text{1,2-S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$ (**5**) se encuentra representada en la **Figura 13** junto con el esquema de etiquetado elegido, compuesto que cristaliza en una celdilla unidad con cuatro moléculas ordenadas de acuerdo con el grupo espacial monoclinico $P2_1/c$. Los monocristales usados para esta técnica se obtuvieron por enfriamiento lento a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ de una disolución concentrada del producto en n-hexano.

La resolución y refinamiento de la estructura cristalina de **5** se llevó a cabo utilizando los métodos directos y el método de mínimos cuadrados con F^2 , respectivamente, determinando como unidad asimétrica una molécula completa.

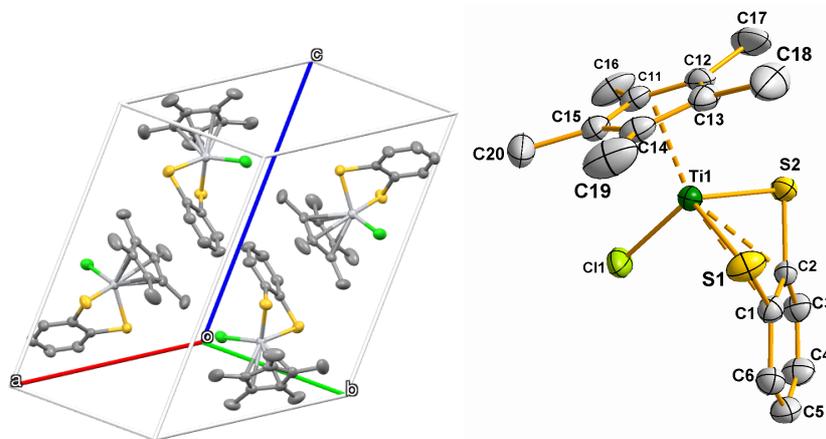


Figura 13: Celdilla unidad y estructura molecular de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$ (**5**).

2.1.B.3.D. Caracterización estructural por difracción de rayos-X de **9**

Los monocristales adecuados de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2(\text{SSiMe}_3)]$ (**9**) se obtuvieron mediante enfriamiento lento a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ de una disolución concentrada en n-pentano. El experimento se llevó a cabo a una temperatura de 200 K. La **Figura 14** muestra tanto la estructura cristalina del compuesto **9**, junto con el esquema de etiquetado elegido, como la celdilla unidad, que muestra cuatro moléculas ordenadas de acuerdo con el grupo espacial ortorrómbico $Pnma$.

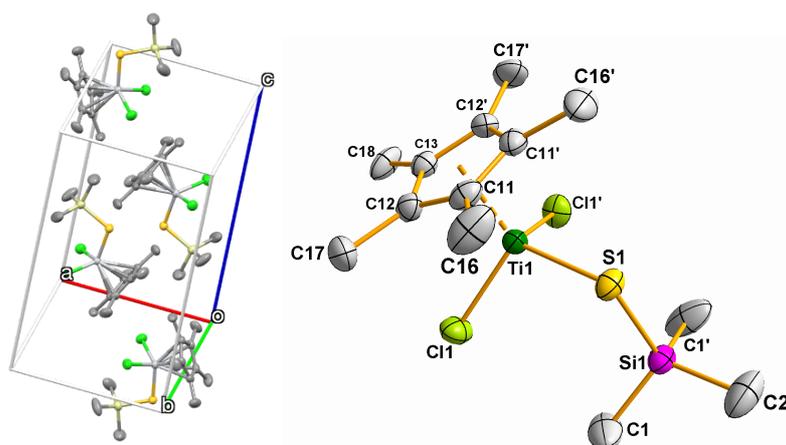


Figura 14: Celdilla unidad y estructura molecular de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2(\text{SSiMe}_3)]$ (**9**).

La resolución y refinamiento de la estructura cristalina de **9** se llevó a cabo utilizando los métodos directos y el método de mínimos cuadrados con F^2 , respectivamente, determinando como unidad asimétrica la mitad de una molécula. Así, únicamente tuvimos que asignar los picos de densidad electrónica de media molécula, cuya otra mitad se genera por reflexión a través del plano de simetría que contiene a Ti1, S1, Si1, C2, C13, y C18.

2.I.B.3.E. Caracterización estructural por difracción de rayos-X de **10**

La estructura molecular de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Me}_2(\text{SSiMe}_3)]$ (**10**) se determinó mediante difracción de rayos-X a 200 K. Los monocristales adecuados del compuesto se obtuvieron de una disolución concentrada del mismo en n-pentano a $-20\text{ }^\circ\text{C}$. La **Figura 15** muestra la estructura cristalina de **10** junto con el esquema de etiquetado elegido. Al igual que en el caso de **9**, con el que guarda una gran similitud estructural, la celdilla unidad contiene cuatro moléculas en su interior, de acuerdo con el grupo espacial ortorrómbico $Pnma$. Puesto que para este grupo espacial Z tiene un valor de 8, Z' presentará un valor de 0,5, es decir, tendremos que determinar únicamente las posiciones de la mitad de los átomos de la molécula.

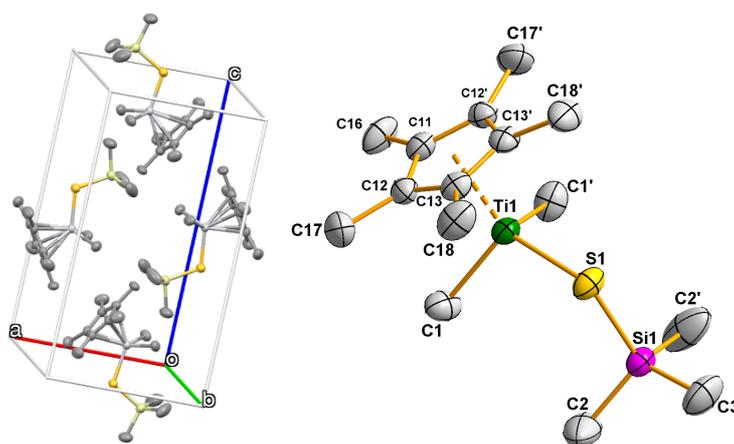


Figura 15: Celdilla unidad y estructura molecular de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Me}_2(\text{SSiMe}_3)]$ (**10**).

También en este caso la resolución y refinamiento de la estructura cristalina se llevó a cabo utilizando los métodos directos y el método de mínimos cuadrados con F^2 , respectivamente. De nuevo únicamente tuvimos que asignar los picos de

densidad electrónica de media molécula, cuya otra mitad se genera mediante un plano de simetría que contiene a Ti1, S1, Si1, C3, C11, y C16.

2.1.B.3.F. Estudio estructural de 1, 3 y 9

Tal y como se ha descrito en los epígrafes anteriores, los monocristales de los compuestos se obtuvieron a partir de disoluciones concentradas de cada uno de ellos en disolventes no polares a -20 °C. La sensibilidad que muestran estos compuestos a la humedad ambiental nos obligó a llevar a cabo el proceso de cristalización en el interior de una caja seca (o caja de guantes) bajo atmósfera inerte de argón.

La similitud estructural que presentan los complejos **1**, **3**, y **9** permite establecer un estudio comparativo de los tres compuestos de forma conjunta y, para facilitar la visualización de las similitudes, y también de las diferencias, la **Figura 16** muestra las estructuras moleculares de **1**, **3**, y **9**. Además, en la **Tabla 5** se encuentra recogida una selección de distancias y ángulos de enlace extraída de los datos obtenidos en los correspondientes experimentos de difracción de rayos-X de monocristal.

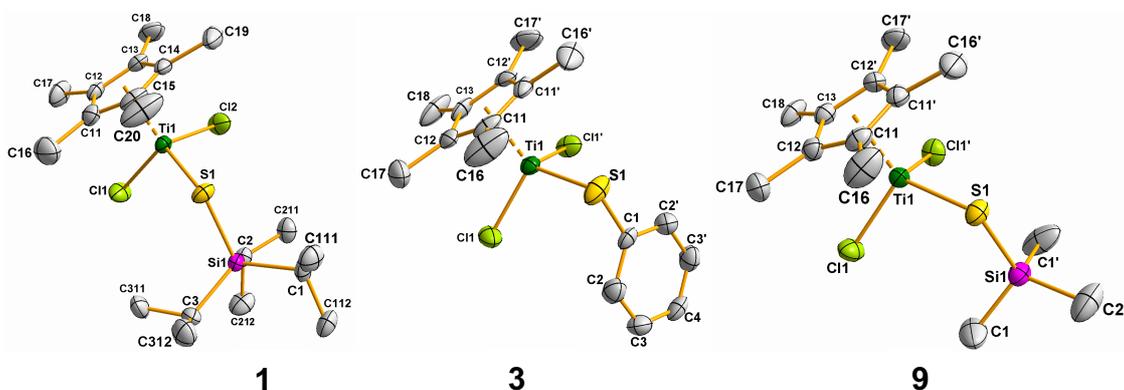


Figura 16: Estructura molecular de **1**, **3** y **9**.

Como se puede observar, en las tres estructuras el átomo de titanio adopta una geometría típica de “taburete de piano de tres patas”, en el que el fragmento unido al átomo de azufre se orienta en la dirección opuesta al grupo pentametilciclopentadienilo para minimizar posibles repulsiones estéricas.

En el entorno del átomo central, los ángulos Cl–Ti1–Cl, Cl1/2–Ti1–S1, Cl1/2–Ti1–Cp*, y S1–Ti1–Cp* presentan valores en el rango 101.3(1)-116.8(1)° cercanos al valor ideal de 109.5 ° de una geometría tetraédrica y similares a los publicados para compuestos monociclopentadieniltitanio de fórmula [Ti(η^5 -C₅H₅)Cl₂(SAr)] (Ar = 2,4,6-Me₃C₆H₂ y 2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂) encontrados en la bibliografía (desde 103 hasta 117 °).^[45] Merece la pena mencionar la variación en el ángulo Ti1–S1–R (entre 100.4(2) y 117.8(1)°), cuyo valor aumenta conforme lo hace el impedimento estérico del ligando, aunque estas diferencias no muestran una influencia significativa sobre el resto de los parámetros geométricos de las moléculas.

Tabla 5: Selección de distancias interatómicas (Å) y ángulos (°) para **1**, **3**, **9**.

	1	3	9
Ti1–Cl1	2.253(2)	2.252(2)	2.249(1)
Ti1–Cl2	2.249(2)	-	-
Ti1–S1	2.288(2)	2.292(2)	2.297(1)
S1–Si1/C1	2.168(2)	1.784(7)	2.165(2)
Cl1–Ti1–Cl2/1'	102.1(1)	102.7(1)	101.3(1)
Cl1–Ti1–S1	105.9(1)	106.0(1)	106.2(1)
Cl2–Ti1–S1	107.5(1)	-	-
Cl1–Ti1–Cp*	114.6(1)	116.8(1)	115.5(1)
Cl2–Ti1–Cp*	115.5(1)	-	-
S1–Ti1–Cp*	110.6(1)	107.7(1)	111.0(1)
Ti1–S1–Si1/C1	117.8(1)	100.4(2)	110.5(1)

Por otra parte, la naturaleza del sustituyente R del grupo tiolato ejerce muy poca influencia sobre los valores de distancia de enlace Ti–Cl y Ti–S, que permanecen dentro de un rango muy estrecho de valores (2.249(1)-2.252(2) Å y 2.288(2)-2.297(1) Å, respectivamente). Estos valores son equivalentes a los encontrados para los derivados [Ti(η^5 -C₅H₅)Cl₂(SAr)] mencionados anteriormente (Ti–Cl_{av} 2.250(7) y Ti–S_{av} 2.289(3) Å).^[45] No obstante, aunque hemos comparado estos parámetros entre moléculas que presentan una analogía estructural más que evidente, estos mismos valores de distancias

titanio-cloro terminal se pueden encontrar en compuestos sin ligandos tiolato en sus estructuras, como $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2\text{Me}]$ (2.254(1) Å),^[74] o complejos con ligandos “monociclopentadienilo” con un mayor volumen estérico del tipo $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Cl}_2\text{Me}]$ (2.259(2) Å)^[75] o $\text{Cp}^o\text{Ti}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ (2.309(3) Å) ($\text{Cp}^o = \text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$).^[76] También aparecen distancias Ti-Cl similares incluso en derivados con mayor nuclearidad como $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}\}_2(\mu\text{-O})]$ (2.241(2) Å)^[77] o $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-O})\}_3]$ (2.283(9) Å).^[1b] Estas longitudes permanecen sin variaciones importantes, lo que podría significar que este tipo de enlace terminal no se encuentra influenciado de forma significativa por la nuclearidad del sistema o la naturaleza del resto de ligandos presentes en el entorno del centro metálico. Sin embargo, esta situación cambia si comparamos esos valores con los encontrados en derivados bisciclopentadienilo, en los que el valor medio de la distancia Ti-Cl se incrementa hasta 2.378 Å, como resultado del mayor impedimento estérico.^[24] El mismo tipo de variación se encuentra para el enlace Ti-S en mono- y bisciclopentadienil derivados.^[24]

2.1.B.3.G. Estudio estructural de **5**

Como se puede observar en la **Figura 17**, la estructura del complejo $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$ (**5**) muestra al centro metálico adoptando una geometría de “taburete de piano de tres patas”. El grupo fenilo se encuentra orientado al lado opuesto del ligando $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ para minimizar los efectos estéricos, tal y como se ha observado también en las especies **1** y **3**. En la **Tabla 6** se recoge una selección de distancias y ángulos de enlace para este compuesto.

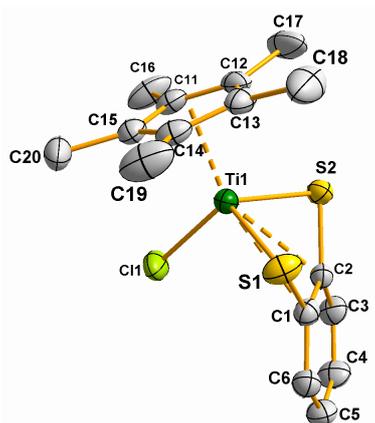


Figura 17: Estructura molecular de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Cl}]$ (**5**).

La disposición del anillo aromático junto con la naturaleza quelato del ligando 1,2- $\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}$ conducen a que las distancias de enlace Ti1-C1 (2.706(4) Å) y Ti1-C2 (2.689(4) Å) se acorten para minimizar efectos estéricos.

Tabla 6: Selección de distancias interatómicas (Å) y ángulos ($^\circ$) de **5**.

Ti1–Cl1	2.275(1)	Cl1–Ti1–S1	108.4(1)
		Cl1–Ti1–S2	109.4(1)
Ti1–S1	2.298(1)	S1–Ti1–S2	91.8(1)
Ti1–S2	2.285(1)		
Ti1–C1	2.706(4)	Ti1–S1–C1	82.5(1)
Ti1–C2	2.689(4)	Ti1–S2–C2	82.3(1)
S1–C1	1.760(4)	S1–C1–C2	121.8(3)
S2–C2	1.759(4)	S2–C2–C1	122.7(3)

Los ángulos Ti-S-C (82.5(1) y 82.3(1) $^\circ$), son menores que los determinados para el ligando monodentado SPh en **3** (100.4(2) $^\circ$). Adicionalmente, el valor del ángulo observado entre los planos definidos por TiS_2 y S_2C_6 , $\alpha = 66.3(1)^\circ$ (ver **Figura 18**), acerca más el anillo aromático al centro metálico en comparación con los compuestos $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(1,4\text{-(HOCH}_2)_2\text{-2,3-S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$ ^[78] ($\alpha = 45.3^\circ$) y $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(1,10\text{-N}_2\text{C}_{12}\text{-5,6-S}_2)]$ ^[79] ($\alpha = 44.2^\circ$) descritos en la bibliografía. Las diferencias encontradas evidentemente se ven condicionadas por el mayor impedimento estérico existente en un derivado bisciclopentadienilo frente a un derivado con un único ligando $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$.

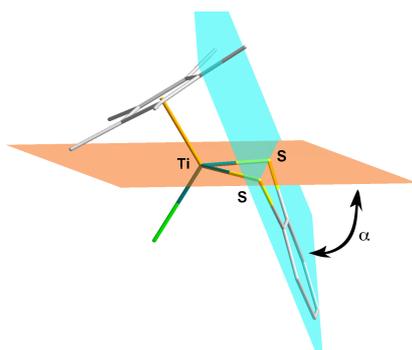


Figura 18: Ángulo α definido para complejos tipo $[\text{TiR}_2(1,2\text{-SArS})]$.

El ángulo de mordida (S1-Ti1-S2 : $91.8(1)^\circ$) en **5** es ligeramente mayor que en los derivados ditioleno anteriormente descritos ($81.72(4)^\circ$ o $82.5(4)^\circ$ respectivamente). [78,79]

2.I.B.3.H. Estudio estructural de **10**

En la **Figura 19** se muestra la estructura molecular del derivado $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Me}_2(\text{SSiMe}_3)]$ (**10**), en la que el centro metálico se encuentra unido a dos ligandos metilo, un grupo $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$, y a un fragmento SSiMe_3 , en el típico “taburete de piano de tres patas”, con el fragmento SiMe_3 orientado en la dirección opuesta al grupo pentametilciclopentadienilo.

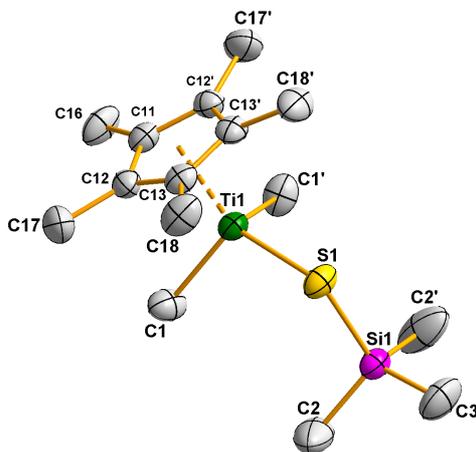


Figura 19: Estructura molecular de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Me}_2(\text{SSiMe}_3)]$ (**10**).

En la **Tabla 7** se presenta una selección de distancias y ángulos de enlace obtenidos para el complejo **10**. Los ángulos C1-Ti1-C1' , C1-Ti1-S1 , C1-Ti1-Cp^* , y S1-Ti1-Cp^* se encuentran en el rango $(98.0(2)\text{-}115.9(1)^\circ$), similares a los obtenidos para los complejos **1**, **3** y **9**, y compuestos monotiolato de titanio

[Ti(η^5 -C₅H₅)Cl₂(SAr)] (103-117 °).^[45] Hasta el momento, y hasta donde nuestro conocimiento alcanza, solo se han publicado en la bibliografía dos estructuras alquiladas similares a **10**, las especies [Ti(η^5 -C₅H₅)Me₂(SAr)] (Ar = 2,4,6-C₆H₂Me₃ y 2,4,6-C₆H₂iPr₃), pero no se han observado diferencias estructurales notables que se puedan poner de manifiesto (ángulos entorno al centro metálico: 97.3(4)-115.3(3) °).^[80]

Tabla 7: Selección de distancias interatómicas (Å) y ángulos (°) de **10**.

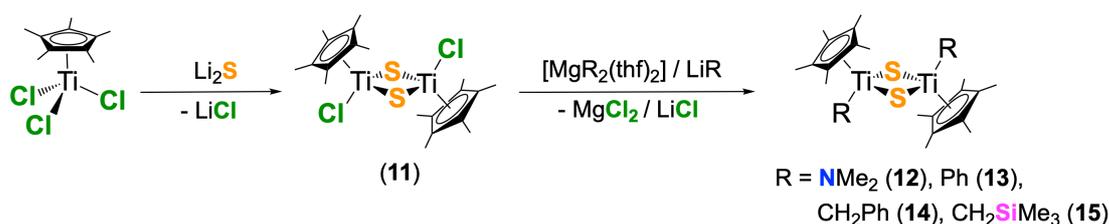
Ti1–C1	2.088(4)	C1–Ti1–C1'	98.0(2)
Ti1–S1	2.330(1)	C1–Ti1–S1	107.6(1)
S1–Si1	2.135(2)	Ti1–S1–Si1	113.6(1)
		C1–Ti1–Cp*	113.1(1)
		S1–Ti1–Cp*	115.9(1)

Respecto a las longitudes de enlace en **10**, la distancia Ti1–S1 (2.330(1) Å) es aproximadamente 0.04 Å más larga que las encontradas para los compuestos **1**, **3**, **5**, **9** y **10**, y los complejos tiolato de fórmula [Ti(η^5 -C₅H₅)Me₂(SAr)] ya mencionados. Finalmente, la distancia Ti1–C1 (2.088(4) Å) es prácticamente idéntica a la encontrada en otros compuestos de titanio con enlace sencillo Ti–C como en [Ti(η^5 -C₅Me₅)Cl₂Me] (2.097(2) Å),^[74] y ligeramente más corta que las publicadas en complejos con ligandos “monociclopentadienilo” con un mayor volumen estérico del tipo [Ti(η^5 -C₉H₇)(CH₃)Cl₂] (2.115(5) Å)^[75] o Cp^oTi(CH₃)Cl₂ (2.141(3) Å) (Cp^o = C₅H₄CH₂CH₂OCH₃).^[76]

Parte II:
Combinaciones Sulfuro Dinucleares
de Titanio en Máximo Estado de Oxidación

2.II.A. Procedimiento sintético

Si se analiza con detalle la experiencia de nuestro grupo de investigación en especies de naturaleza di- y polimetálica de elementos del grupo 4, tendremos que comenzar señalando que, aunque el punto de partida fueron los óxidos moleculares de titanio, tal y como se señala en la introducción de esta memoria, recientemente se logró sintetizar el derivado sulfuro dinuclear $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-S})\}_2]$ (**11**), a partir de la reacción del complejo $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_3]$ con Li_2S (ver **Esquema 19**); una modificación sintética que mejora sustancialmente el método descrito en la bibliografía por Stephan. ^[36] Se trata de una metodología de síntesis sistemática y reproducible que abre nuevas posibilidades de investigación, por lo que tanto su síntesis como su caracterización se han incluido en la presente memoria. Así, una vez aislado **11**, se pensó en la posibilidad de sintetizar sistemas alquilo dinucleares de titanio para usarlos posteriormente en reacciones de hidrogenación y obtener especies hidruro.



Esquema 19: Síntesis de los complejos **11–15**.

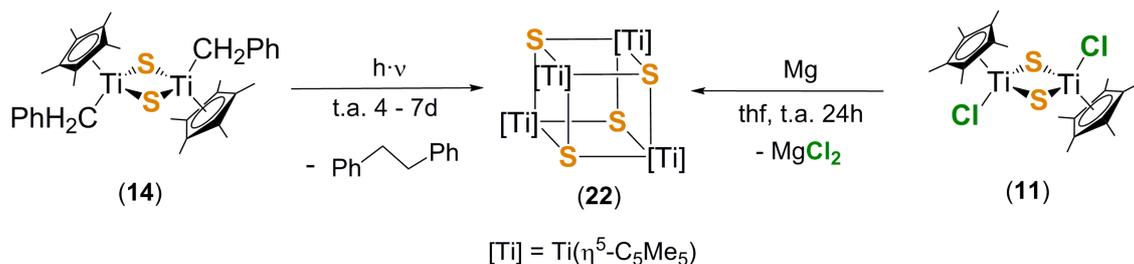
Tomando como punto de partida el derivado sulfuro dimetálico **11**, su tratamiento con los correspondientes derivados de litio LiR ($\text{R} = \text{NMe}_2$, CH_2SiMe_3 , Ph) o el reactivo de Grignard $[\text{Mg}(\text{CH}_2\text{Ph})_2(\text{thf})_2]$, en *n*-hexano o tolueno como disolventes, permitió preparar y aislar las especies $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{R}(\mu\text{-S})\}_2]$ [$\text{R} = \text{NMe}_2$ (**12**), Ph (**13**), CH_2Ph (**14**), CH_2SiMe_3 (**15**)] como resultado de la sustitución de los grupos cloruro del derivado de partida por el fragmento alquilo deseado (ver **Esquema 19**). Hasta donde nuestro conocimiento llega, son los primeros complejos sulfuro de titanio dinucleares alquilados que se han descrito. Adicionalmente también tratamos de preparar los derivados con sustituyentes más sencillos, como metilo y etilo, utilizando LiMe , MeMgCl , $[\text{MgMe}_2(\text{thf})_2]$ y EtMgCl como agentes alquilantes. Sin embargo, estas reacciones siempre

condujeron a la descomposición de la especie de partida hacia los derivados $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_{3-n}\text{R}_n]$, ya conocidos.

El derivado **12** se obtuvo como un sólido verdoso, mientras que **13** y **14** se aislaron como sólidos de color marrón oscuro, y **15** como un sólido naranja. Todos ellos se obtienen con rendimientos moderados entre el 60 y el 82 %, son solubles en disolventes orgánicos de uso común en el laboratorio como tolueno, n-hexano o n-pentano.

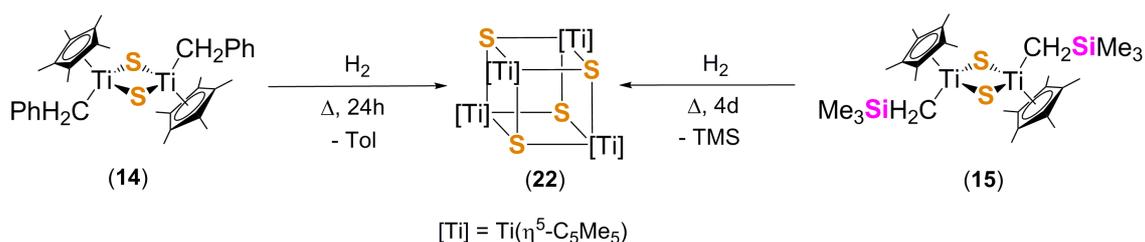
Una vez caracterizados los nuevos compuestos procedimos a evaluar su estabilidad térmica en disolución. Así, el tratamiento térmico de los compuestos $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{R}(\mu\text{-S})\}_2]$ [$\text{R} = \text{Ph}$ (**13**), CH_2SiMe_3 (**15**)] conduce a la formación de mezclas irresolubles de productos. Sin embargo, en la monitorización del tratamiento térmico del compuesto $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{NMe}_2(\mu\text{-S})\}_2]$ (**12**), mediante espectroscopía de RMN de ^1H en benceno- d_6 , se observó un nuevo conjunto de señales, con un patrón análogo al producto de partida y ligeramente desplazado en el espectro. El equilibrio se alcanzó a $80\text{ }^\circ\text{C}$ en una proporción 4:1. A la vista de estos resultados, decidimos llevar a cabo un estudio teórico, utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), que permitiera clarificar la existencia de procesos de isomerización *anti-sin* en torno a la unidad central Ti_2S_2 en el compuesto **12**. Este estudio se describirá en detalle en el **Capítulo III**.

Por otro lado, se observó que la exposición del compuesto **14** a la luz solar durante 4–7 días a temperatura ambiente conducía a la formación del complejo tipo cubo $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu_3\text{-S})\}_4]$ (**22**) con liberación de dibencilo (ver **Esquema 20**). Esta especie ya había sido previamente descrita por Mach y su grupo mediante un método de síntesis no reproducible.^[38] Sin embargo, tal y como se desarrollará en la **Parte III** de este capítulo, el derivado **22** se puede sintetizar de forma reproducible y con mejor rendimiento a partir de la reacción de **11** con Mg en thf.



Esquema 20: Síntesis de **22** por fotólisis de **14** o reducción de **11**.

Una vez evaluada la estabilidad térmica de los diferentes compuestos sintetizados, procedimos a estudiar su posible reactividad frente a H_2 , N_2 o una mezcla de H_2/N_2 . Para llevar a cabo el experimento, en primer lugar, se congeló la disolución con los reactivos, sumergiendo el Schlenk en nitrógeno líquido. A continuación, con la ayuda de una línea de Schlenk, se reemplazó la atmósfera de argón por dihidrógeno, dejando posteriormente alcanzar lentamente la temperatura ambiente. En este sentido, se observó que las especies **14** y **15** son capaces de reaccionar con H_2 (1 atm) en condiciones suaves (65°C durante 24 horas, y 50°C durante 4 días, respectivamente), conduciendo a la formación del derivado tetrametálico **22** (ver **Esquema 21**), con desprendimiento de tolueno y TMS respectivamente. A la vista de estos resultados, decidimos llevar a cabo un estudio mecanístico, haciendo uso de cálculos DFT, sobre la reacción de **14** con dihidrógeno (ver **Capítulo III**).



Esquema 21: Síntesis de **22** mediante la hidrogenación de **14** o **15**.

2.II.B. Caracterización estructural de los compuestos 11-15

Los compuestos **11-15** se han caracterizado mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, espectroscopía infrarroja, análisis elemental de C, H, S, y N, así como difracción de rayos-X de monocristal.

2.II.B.1. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear

Los datos de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **11-15** se encuentran recogidos en la **Tabla 8**. La asignación de señales se llevó a cabo mediante un tratamiento detallado de sus espectros de RMN, y experimentos bidimensionales de tipo $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ gHSQC para los complejos **13** y **14**.

Tabla 8: Datos espectroscópicos de RMN a 25 °C para los complejos **11-15**.^a

Compuesto	Asignación	^1H	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
11	C_5Me_5	2.14 (s, 30H)	14.0
	C_5Me_5	-	132.1
12	C_5Me_5	2.08 (s, 30H)	12.6
	C_5Me_5	-	123.4
	NMe_2	3.30 (s, 12H)	47.0
13	C_5Me_5	1.90 (s, 30H)	13.6
	C_5Me_5	-	128.3
	<i>o</i> - C_6H_5	7.54 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, 4H)	136.2
	<i>m</i> - C_6H_5	7.32 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, 4H)	126.8
	<i>p</i> - C_6H_5	7.24 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, 2H)	126.3
	ipso- C_6H_5	-	202.5
14	C_5Me_5	1.98 (s, 30H)	13.2
	C_5Me_5	-	128.3
	CH_2	4.19 (s, 4H)	83.8
	<i>o</i> - C_6H_5	7.44 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, 4H)	129.6
	<i>m</i> - C_6H_5	7.24 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, 4H)	127.4
	<i>p</i> - C_6H_5	6.96 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, 2H)	122.7
	ipso- C_6H_5	-	149.2
15	C_5Me_5	2.16 (s, 30H)	13.9
	C_5Me_5	-	126.3
	CH_2	2.92 (s, 4H)	81.3
	SiMe_3	0.41 (s, 18H)	4.5

^a Desplazamientos químicos (δ) en benzeno- d_6 .

Los espectros de RMN-¹H y RMN-¹³C{¹H} concuerdan con las estructuras propuestas en el **Esquema 19**. Las señales correspondientes a los fragmentos hidrocarbonados aparecen como químicamente equivalentes debido a la presencia de un centro de inversión en todos los compuestos, lo que simplifica los espectros y su interpretación. Los espectros realizados en benceno deuterado a temperatura ambiente muestran la equivalencia química de los ligandos pentametilciclopentadienilo, observándose una única señal en el espectro de RMN-¹H y dos señales en el espectro de RMN-¹³C{¹H}, para los átomos de carbono de los grupos metilo (C_5Me_5) e ipso (C_5Me_5), respectivamente.

Los espectros de RMN-¹H de los derivados bencilo (**14**) y trimetilsililmetilo (**15**) muestran la equivalencia química de los protones metileno que contrasta con la situación que se encuentra en los derivados mononucleares $[Ti(\eta^5-C_5Me_5)R_2(SPh)]$ [$R = CH_2Ph$ (**7**), CH_2SiMe_3 (**8**)]. En los espectros también se observan las resonancias típicas de los protones aromáticos de los ligandos bencilo y fenilo, así como del fragmento dimetilamido en la zona característica de este grupo.

2.II.B.2. Espectroscopía infrarroja

En la **Tabla 9** se recoge una asignación tentativa de señales de IR en estado sólido (KBr) de los compuestos **11-15**. En todos los casos se registran las bandas características del grupo Cp* y las debidas a la vibración de tensión de los enlaces Ti-Cp*.^[61,62,63,64,65]

En la última columna de la **Tabla 9** se recogen algunas de las señales correspondientes a los grupos alquilo, arilo o amido. En este sentido, en el espectro del compuesto **12** se pueden observar las bandas de vibración correspondientes al enlace Ti-N alrededor de 562 cm^{-1} , y dos bandas a 1238 y 940 cm^{-1} propias de la vibración N-C del grupo dimetilamido,^[63,64] mientras que en los complejos **13** y **14** hay que resaltar las vibraciones típicas pertenecientes al grupo fenilo. En cuanto al complejo **15**, merece la pena mencionar las bandas correspondientes al grupo SiMe₃, esto es, una banda fuerte a 1246 cm^{-1}

correspondiente a las vibraciones δ_{sim} (Si-)C_{sp3}, y otra banda a 845 cm⁻¹ perteneciente a γ (Si-)C_{sp3}.

Tabla 9: Datos característicos de IR (ν , cm⁻¹) para los compuestos **11-15**.

Compuesto	Cp*	Ti-Cp*	Otras
11	2910 (m), 1484 (m), 1426 (m), 1379 (m), 1021 (m)	448 (f)	<i>a</i>
12	2902 (m), 1432 (m), 1413 (m), 1374 (f), 1023 (m)	420 (f)	1238, 1147 (m, N-C), 940 (f, N-C), 562 (f, Ti-N)
13	2902 (m), 1484 (d), 1452 (d), 1426 (m), 1414 (m), 1376 (m), 1023 (m)	466 (f)	3050 (d, C _{sp2} -H), 1938, 1857, 1805, 1743, 1688, 1620 (d, C=C _{combinación}), 1563 (d, C=C _{esqueleto})
14	2902 (m), 1489(m), 1446 (m), 1428 (m), 1378 (m), 1028 (m)	448 (m)	3060 (d, C _{sp2} -H), 1590 (m, C=C _{esqueleto}),
15	2902 (m), 1431 (m), 1375 (f), 1023 (m)	426 (m)	1246 (f, δ_{sim} (Si-)C _{sp3}), 845 (f, γ (Si-)C _{sp3})

^a No detectadas.

Por último, las señales características de la vibración de tensión de los enlaces Ti-S y Ti-Cl, que aparecen por debajo de 400 cm⁻¹,^[81] no se pudieron observar al encontrarse fuera del límite de detección del aparato utilizado.

2.II.B.3.A. Caracterización estructural por difracción de rayos-X de **12**

Se obtuvieron monocristales del compuesto $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{NMe}_2(\mu\text{-S})\}_2]$ (**12**) a partir de una disolución concentrada del mismo en tolueno a -20 °C. La estructura cristalina se determinó tras recoger los datos del experimento de difracción de rayos-X de monocristal correspondiente a 200 K. El complejo **12** cristalizó en el grupo espacial monoclinico $P2_1/n$ en una celdilla unidad que contiene dos moléculas completas, por lo que la unidad asimétrica consiste en la mitad de la molécula. La **Figura 20** muestra la estructura molecular del compuesto **12** con el esquema de etiquetado escogido.

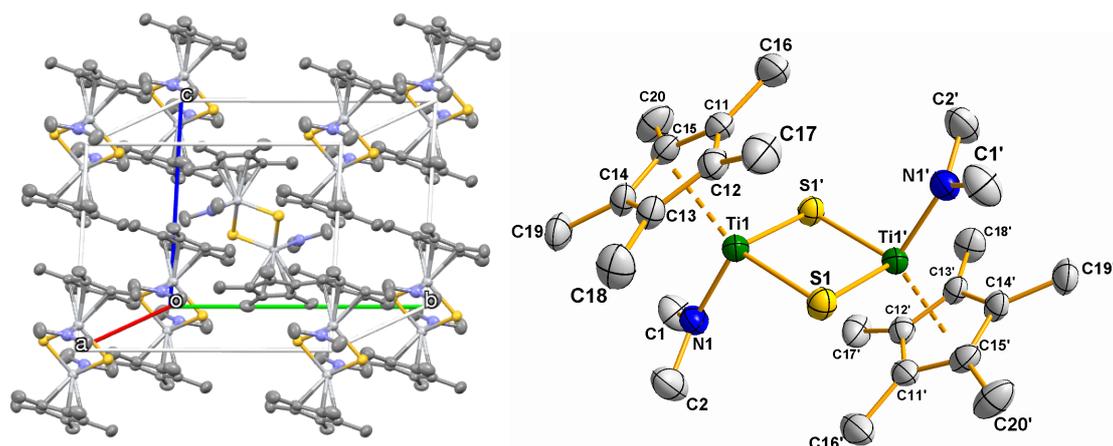


Figura 20: Celdilla unidad y estructura molecular de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{NMe}_2(\mu\text{-S})\}_2]$ (**12**).

La descripción del proceso experimental de resolución y refinamiento de la estructura de **12** es análoga a la ya expuesta en el epígrafe 2.I.B.3.A para la estructura del complejo **1**, por lo que omitimos la repetición exhaustiva. Así, la resolución y refinamiento de la estructura cristalina de **12** se llevaron a cabo utilizando los métodos directos y el método de mínimos cuadrados con F^2 , respectivamente. Se asignaron los picos de densidad electrónica a los átomos correspondientes a la mitad de una molécula, generándose la otra mitad mediante la operación de inversión respecto del centro de simetría localizado en el centro del sistema Ti_2S_2 .

2.II.B.3.B. Caracterización estructural por difracción de rayos-X de **13**

Se obtuvieron monocristales de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ph}(\mu\text{-S})\}_2]$ (**13**) a partir de una disolución concentrada del mismo en tolueno a $-20\text{ }^\circ\text{C}$, para determinar posteriormente su estructura molecular mediante la técnica de difracción de rayos-X de monocristal. En este sentido, el complejo **13** cristaliza en el grupo espacial triclínico $P-1$ con dos moléculas en el interior de su celdilla unidad, consistiendo la unidad asimétrica en dos mitades de dos moléculas cristalográficamente independientes. La **Figura 21** muestra la celdilla unidad simplificada en la que se puede observar como las moléculas que contienen el núcleo $\text{Ti}_2\text{-S}_2\text{-Ti}_2\text{-S}_2$ se sitúan en el centro de la cara **A**, mientras que las que contienen el núcleo $\text{Ti}_1\text{-S}_1\text{-Ti}_1\text{-S}_1$ lo hacen sobre las aristas paralelas al eje **a**.

De forma adicional la **Figura 21** también nos muestra la estructura molecular de **13** con el esquema de etiquetado elegido para una de las moléculas.

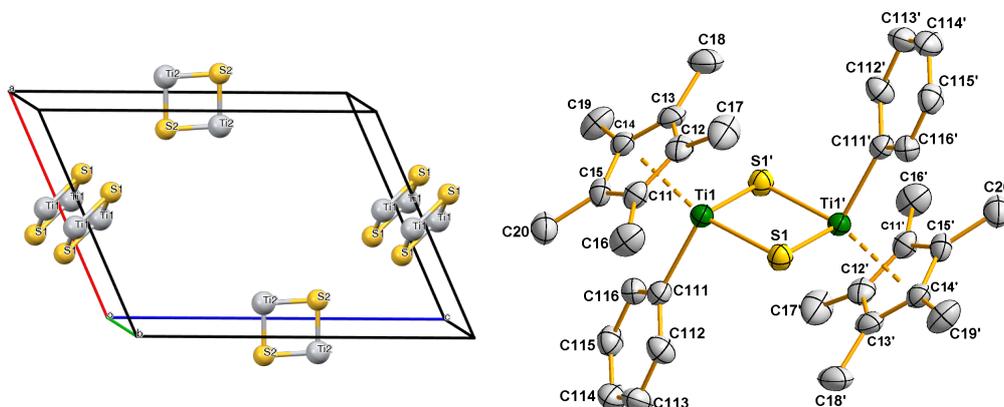


Figura 21: Celdilla unidad simplificada y estructura molecular de una de las moléculas cristalográficamente independientes de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ph}(\mu\text{-S})\}_2]$ (**13**).

También con **13** se aplicaron los métodos directos en la etapa de resolución, en la que sólo se tuvieron que asignar picos de densidad electrónica de dos mitades de dos moléculas, generando el resto de las moléculas por inversión respecto al centro de cada núcleo Ti_2S_2 . El resto del proceso de caracterización se llevó a cabo como en moléculas anteriores.

2.II.B.3.C. Caracterización estructural por difracción de rayos-X de **14**

De una disolución concentrada de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{Ph})(\mu\text{-S})\}_2]$ (**14**) en tolueno a $-20\text{ }^\circ\text{C}$, se lograron obtener monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos-X. El complejo **14** cristaliza en el grupo espacial monoclinico $P2_1/c$ con dos moléculas por celdilla unidad. La **Figura 22** muestra la estructura cristalina del compuesto **14** junto con el esquema de etiquetado elegido, en el que de nuevo la existencia de un centro de inversión, localizado en el centro del ciclo Ti_2S_2 , hace que la unidad asimétrica consista en la mitad de la molécula.

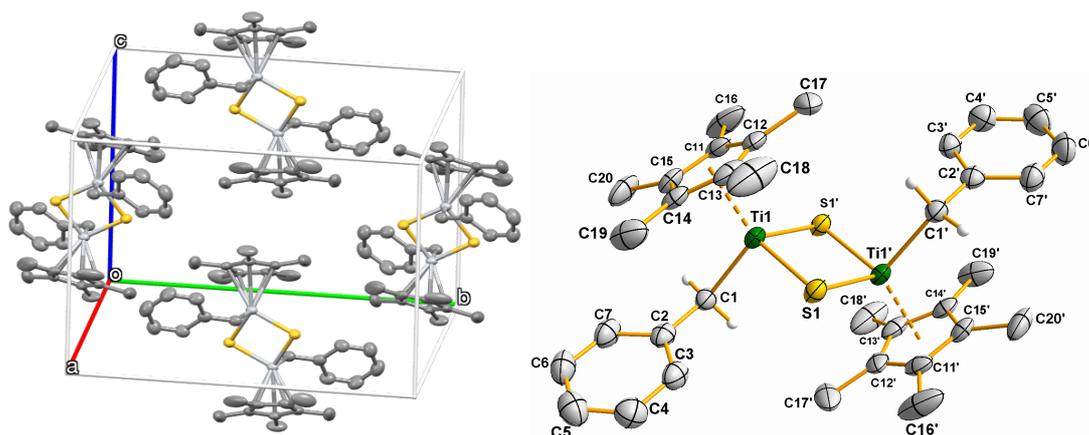


Figura 22: Celdilla unidad y estructura molecular de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{Ph})(\mu\text{-S})\}_2]$ (**14**).

Tras aplicar las técnicas de métodos directos y asignar picos de densidad electrónica para la mitad de la molécula, se pudo completar el modelo estructural asignando diferentes factores de dispersión a los picos de densidad electrónica que se calculaban en los mapas de diferencias de Fourier, aplicando el método de mínimos cuadrados para F^2 a lo largo del proceso de refinamiento.

2.II.B.3.D. Caracterización estructural por difracción de rayos-X de **15**

Se obtuvieron cristales adecuados para el estudio por difracción de rayos-X de monocristal de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\mu\text{-S})\}_2]$ (**15**) a partir de una disolución concentrada del mismo en tolueno a $-20\text{ }^\circ\text{C}$. Así, el complejo **15** cristaliza en el grupo espacial trigonal $R\text{-}3$, en una celdilla unidad que contiene nueve moléculas en su interior, consistiendo la unidad asimétrica en la mitad de la molécula. La **Figura 23** muestra la estructura molecular de **15** con el esquema de etiquetado adoptado.

La descripción del proceso experimental de resolución y refinamiento de la estructura de **15** es análoga a las ya expuestas, por lo que omitimos la repetición exhaustiva.

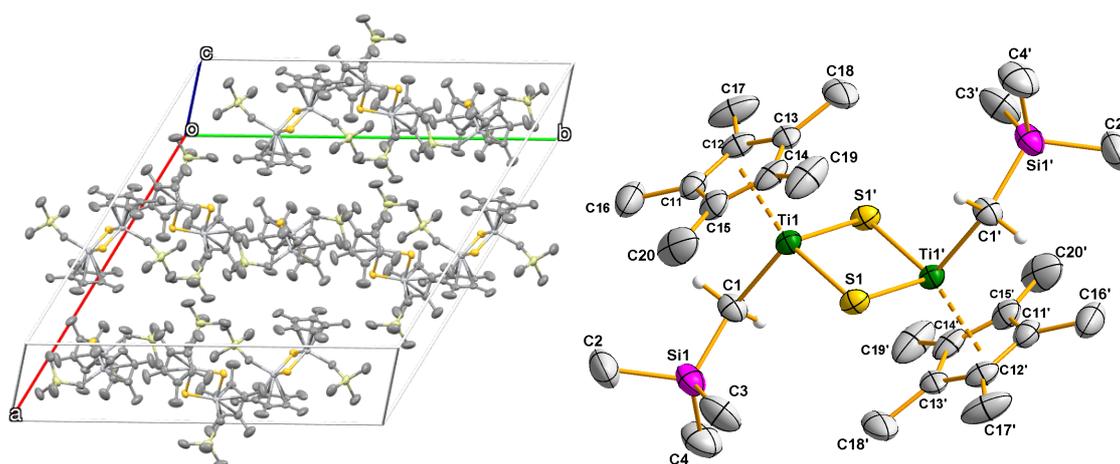


Figura 23: Celdilla unidad y estructura molecular de **15**.

Así, la resolución y refinamiento de la estructura cristalina de **15** se llevaron a cabo utilizando los métodos directos y el método de mínimos cuadrados con F^2 , respectivamente. Se asignaron los picos de densidad electrónica a los átomos correspondientes a la mitad de una molécula, generándose la otra mitad mediante la operación de inversión respecto del centro de simetría localizado en el centro del sistema Ti_2S_2 .

2.II.B.3.E. Estudio estructural de **11–15**

Como ya hemos comentado anteriormente, la sensibilidad de estos compuestos a la humedad y oxígeno atmosféricos obligaron a que todos los monocristales de los complejos **11–15** se obtuvieran a partir de disoluciones concentradas del compuesto en cuestión a baja temperatura, dentro de una caja seca bajo atmósfera inerte de argón. Dadas las similitudes estructurales de los diferentes compuestos, y la ausencia de moléculas de disolvente de cristalización, cabría esperar que todos ellos cristalizaran en el mismo sistema cristalino y grupo espacial. Sin embargo, la naturaleza de los sustituyentes unidos a los átomos de titanio condujo a que los complejos **12** y **14** cristalizaran en los grupos espaciales monoclinicos $P2_1/n$ y $P2_1/c$ respectivamente, mientras que **13** lo hizo en el grupo triclinico $P-1$, y **15** en el grupo espacial trigonal $R-3$. La **Figura 24** muestra sus estructuras moleculares de forma conjunta y en la **Tabla 10** se ha recogido una selección de distancias y ángulos de enlace extraída de los datos obtenidos en los correspondientes experimentos de difracción de rayos-X de monocristal.

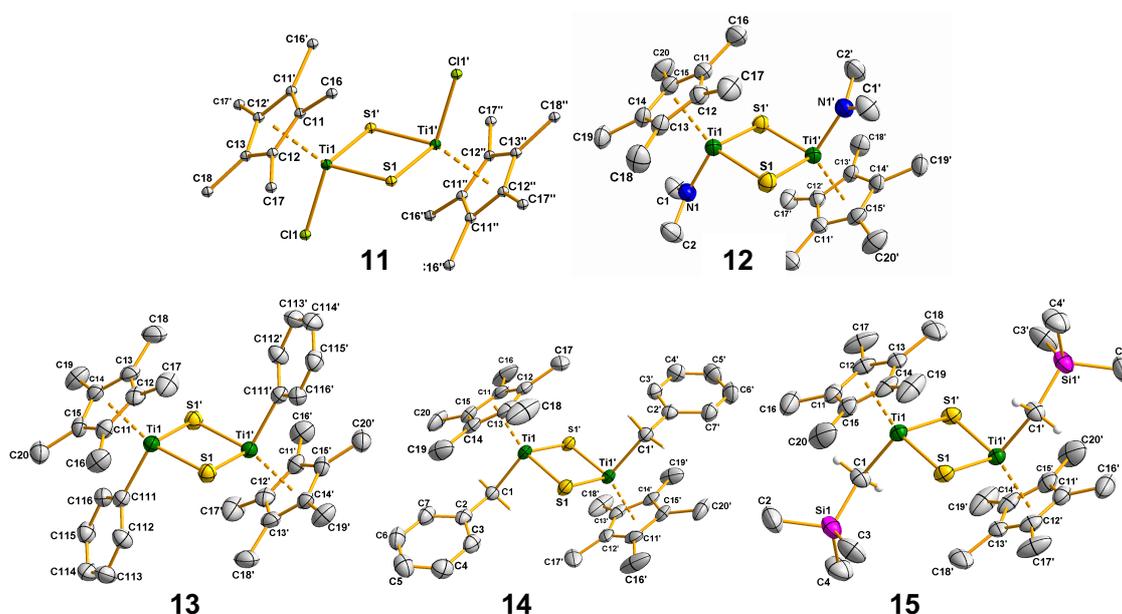


Figura 24: Estructuras moleculares de los complejos 11-15.

Como se puede observar en la **Figura 24**, todas las estructuras presentan un núcleo Ti_2S_2 en el que cada centro metálico se encuentra unido a un anillo $\eta^5-C_5Me_5$, dos grupos sulfuro, y un ligando alquilo/amido. Los ángulos involucrados en el entorno geométrico del metal $S1-Ti1-S1'$, $S1-Ti1-R$, $S1-Ti1-Cp^*$ y $R-Ti1-Cp^*$ (tomando Cp^* como el centroide geométrico del anillo C_5Me_5) hacen que el átomo central adopte una geometría pseudo-tetraédrica. En todas las estructuras el menor valor corresponde al ángulo $Ti-S-Ti$ ($84.4(3)$ - $86.8(1)^\circ$) y el mayor a $S-Ti-Cp^*$ ($115.8(1)$ - $121.7(1)^\circ$), solo en el complejo **12** el ángulo $N-Ti-Cp^*$ ($120.6(1)^\circ$) es mayor que $S-Ti-Cp^*$, lo que está de acuerdo con un mayor volumen estérico del ligando NMe_2 .[†] Como se puede observar, las diferencias entre los valores de un mismo tipo de ángulo no son significativas, lo que sugiere que la naturaleza de los grupos R no influye de manera notable sobre los parámetros geométricos de estas moléculas.

[†] Ángulos cónicos calculados por DFT para NMe_2 (91.7), Ph (86.9), CH_2Ph (78.1), CH_2SiMe_3 (83.7).

Tabla 10: Selección de distancias interatómicas (Å) y ángulos (°) de **11-15**.

	11[‡]	12	13	14	15
Ti1-S1	2.277(2)	2.314(1)	2.294(1)	2.298(1)	2.280(1)
Ti1-S1'	-	2.322(1)	2.296(1)	2.304(1)	2.330(1)
Ti2-S2	-	-	2.291(1)	-	-
Ti2-S2'	-	-	2.305(1)	-	-
Ti1-R	2.266(4)	1.906(3)	2.119(4)	2.154(4)	2.108(4)
Ti2-R	-	-	2.126(4)	-	-
Ti1...Ti1'	3.127(3)	3.150(1)	3.084(1)	3.137(1)	3.154(1)
Ti2...Ti2'	-	-	3.100(2)	-	-
Ti1-S1-Ti1'	86.8(1)	85.6(1)	84.4(4)	85.9(1)	86.3(1)
Ti2-S2-Ti2'	-	-	84.8(4)	-	-
S1-Ti1-S1'	93.2(1)	94.4(1)	95.6(4)	94.1(1)	93.7(4)
S2-Ti2-S2'	-	-	95.2(4)	-	-
S1-Ti1-R	105.0(1)	103.5(1)	102.1(1)	103.5(1)	104.3(1)
S1'-Ti1-R	-	103.5(1)	102.4(1)	100.6(1)	102.8(1)
S2-Ti2-R	-	-	101.7(1)	-	-
S2'-Ti2-R	-	-	102.1(1)	-	-
S1-Ti1-Cp*	117.0(1)	115.8(1)	120.7(1)	120.4(1)	120.5(1)
S1'-Ti1-Cp*	-	-	120.2(1)	-	-
S2-Ti2-Cp*	-	-	120.5(1)	-	-
S2'-Ti2-Cp*	-	-	121.7(1)	-	-
R-Ti1-Cp*	116.5(1)	120.6(1)	112.6(1)	115.2(1)	115.4(1)
R-Ti2-Cp*	-	-	112.2(2)	-	-

Las distancias de enlace Ti-S (2.277(2) - 2.330(1) Å), así como las distancias Ti...Ti (3.084(1) - 3.154(1) Å), tampoco sufren grandes variaciones en función del derivado considerado. Tan solo se observa alguna diferencia destacable en los enlaces Ti-R cuando se comparan Ti-N (1.906(3) Å) en **12** frente a compuestos con Ti-C (2.108(4) - 2.154(4) Å) en **13**, **14** y **15**, o Ti-Cl (2.266(4) Å) en **11**. En este sentido, la menor distancia de enlace corresponde a **12**, no sólo por el menor tamaño del nitrógeno, sino por la existencia adicional de una cierta

[‡] Datos tomados de la referencia bibliográfica [36]

interacción- π entre el átomo de nitrógeno y el átomo de titanio, como prueba la suma de los ángulos alrededor de N1 ($\Sigma = 359.35^\circ$). Esta distancia Ti–N (1.906 (3) Å) es similar a la que presentan otros amido derivados de titanio descritos en la bibliografía como los complejos $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{NMe}_2)_3]$ (1.912 (9) y 1.923 (14) Å)^[58] y $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}(\text{NMe}_2)_2]$ (1.896 (2) Å).^[82]

En cuanto a la distancia de enlace Ti–Ph del complejo **13** (valor medio 2.123(5) Å), es algo más corta que las publicadas para derivados que presentan una mayor congestión estérica como los derivados bisciclopentadienilo $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ (2.272(14) Å)^[83] y $[\text{Ti}\{\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)_2\}(\text{Ph})\text{Cl}]$ (2.172(3) Å).^[84]

Por otra parte, en $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{Ph})(\mu\text{-S})\}_2]$ (**14**), la distancia de enlace Ti1–C1 (2.154(4) Å) se encuentra en el rango de valores normales para distancias Ti–C que involucran grupos bencilo, como los complejos $[\{\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_3\}_2(\mu\text{-O})]$ (2.076(9) Å)^[85] y $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{Ph})\}_2(\mu\text{-O})]$ (valor medio 2.138(12) Å),^[4] y su producto de tratamiento térmico $[\{\text{Ti}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{-}\kappa\text{C})(\text{CH}_2\text{Ph})_3(\mu\text{-O})]$ (2.128(3)–2.159(3) Å). Incluso en los derivados mononucleares $[\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_4]$ (valor medio 2.14(1) Å)^[86] y $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$ (2.081(10)–2.156(10) Å)^[59] estos valores permanecen sin cambios importantes. En este último compuesto, los autores sugieren una posible interacción agóstica entre el centro metálico y el grupo CH₂, debido a las cortas distancias Ti···H (2.32 and 2.37 Å) estimadas en el cristal. En el caso del complejo **14**, se puede descartar esta posibilidad debido al mayor valor Ti···H determinado (2.616(1) Å).

Finalmente, la distancia de enlace Ti1–C1 (2.108(4) Å) en **15** es similar a las encontradas en el complejo $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\}_2(\mu\text{-O})]$ (2.093(4) y 2.135(3) Å).^[60]

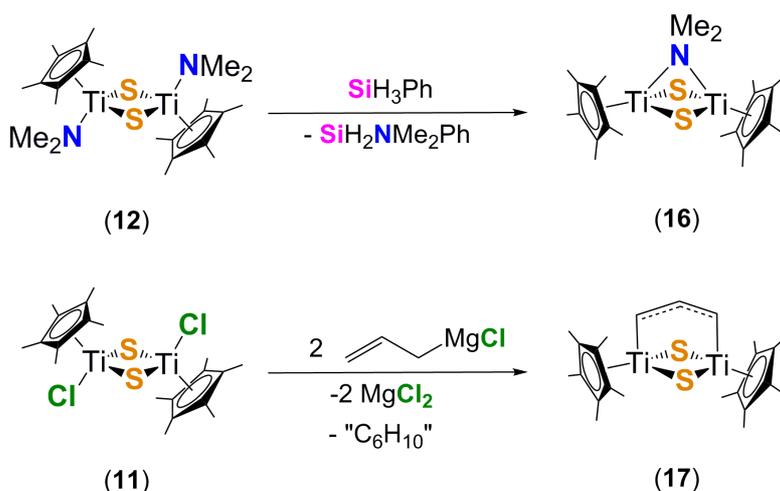
Parte III:
Combinaciones Dinucleares
de Titanio en Bajo Estado de Oxidación

2.III.A. Procedimiento sintético

La síntesis de los sistemas sulfuro de partida, así como de los derivados alquilo/arilo/amido correspondientes, nos proporciona la oportunidad de disponer de especies moleculares sencillas, estructuralmente bien definidas, sobre las que explorar su reactividad. Tal y como hemos comentado en la introducción de esta memoria, la activación de pequeñas moléculas (H_2 , N_2 ,...), implica, mayoritariamente, un proceso de reducción que puede abordarse mediante complejos en bajo estado de oxidación o con una combinación de compuestos de metales de transición y reductores enérgicos como KC_8 o Na/Hg .^[87] Es por ello que nos propusimos estudiar los procesos de obtención de sulfuros metálicos moleculares en bajo estado de oxidación a partir de los complejos de partida de los que hasta ahora disponemos, con objeto de evaluar su capacidad para la activación de pequeñas moléculas.

Si bien dihidrógeno es un buen agente reductor y proveedor de átomos de hidrógeno, su utilización plantea dos inconvenientes; por un lado, la alta energía de activación que requiere la ruptura de la molécula diatómica y, por otro, la dificultad para controlar la cantidad de reactivo gas que usamos en nuestras reacciones. Para solventarlo decidimos utilizar un reductor químico suministrador de átomos de hidrógeno como SiH_3Ph .^[53] Así, el tratamiento del compuesto $[Ti(\eta^5-C_5Me_5)NMe_2(\mu-S)]_2$ (**12**) con SiH_3Ph a $70\text{ }^\circ C$ permitió aislar el complejo $[Ti(\eta^5-C_5Me_5)(\mu-S)]_2(\mu-NMe_2)$ (**16**), detectándose por espectroscopía de RMN- 1H la liberación de SiH_2NMe_2Ph . Tras calentar durante 5 días, se obtuvo un sólido rojo insoluble y paramagnético, cuya estructura se pudo resolver gracias a la técnica de difracción de rayos-X de monocristal. El compuesto **16** muestra un sistema dímero de valencia mixta Ti(III) / Ti (IV) en el que los centros metálicos se encuentran unidos a través de un grupo $\mu-NMe_2$ y dos ligandos sulfuro (ver **Esquema 22**).

Curiosamente, a través de un proceso de alquilación del complejo $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-S})\}_2]$ (**11**) con $\text{MgCl}(\text{C}_3\text{H}_5)$ obtuvimos $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-S})\}_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_5)]$ (**17**). Este compuesto es estructuralmente análogo a **16**, y también resulta ser una especie dinuclear paramagnética de valencia mixta Ti(III) / Ti(IV) que, como se puede observar en el **Esquema 22**, mantiene el sistema Ti_2S_2 de partida con un puente $\mu\text{-CH}_2\text{CHCH}_2$ adicional entre los centros metálicos. Tras aislar **16** y **17**, procedimos a evaluar sus capacidades para reaccionar con H_2 , N_2 , o una mezcla de H_2/N_2 en condiciones suaves (hasta $100\text{ }^\circ\text{C}$ y 1 atm), pero no se observó ningún cambio.

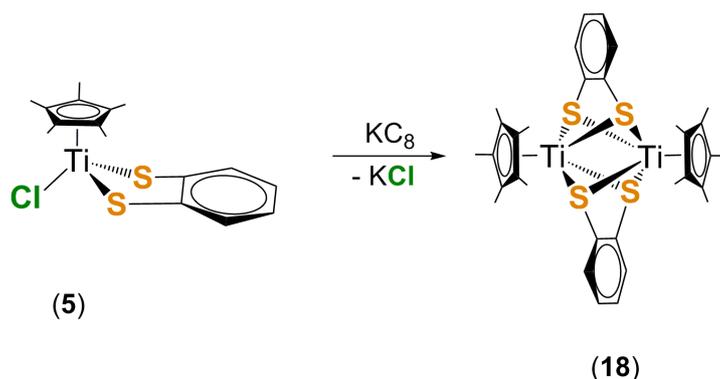


Esquema 22: Procedimiento sintético para la obtención de **16** y **17**.

La falta de reactividad mostrada por los complejos de Ti(IV) (**11-15**) o los nuevos derivados de valencia mixta (**16** y **17**) con N_2 nos exigió explorar un camino alternativo que pasaba por la síntesis de especies sulfuro de titanio en bajo estado de oxidación.

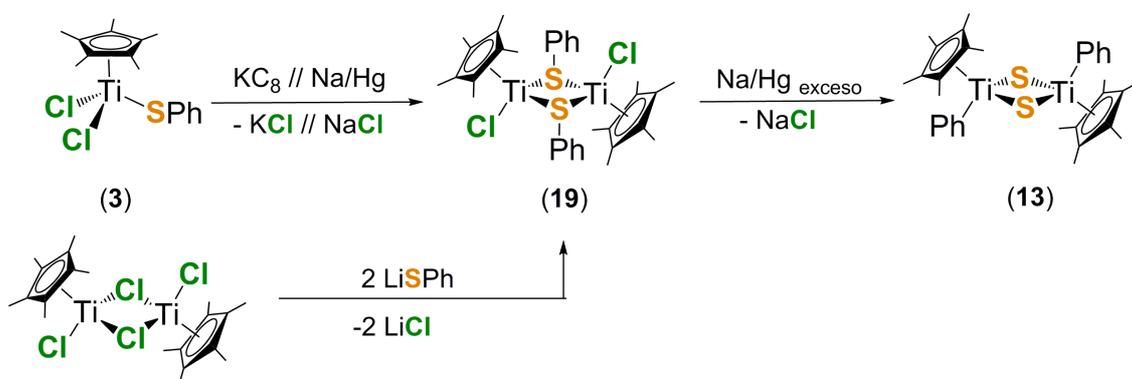
Así, se llevaron a cabo procesos de reducción sobre los compuestos **1-5** utilizando como agentes reductores Na/Hg , KC_8 y Mg . En este sentido, la reacción de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ (**5**) con KC_8 en tolueno (ver **Esquema 23**), condujo a la formación de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})\}_2]$ (**18**) como un sólido amarillo insoluble en todos los disolventes de uso habitual, salvo tetrahidrofurano. La naturaleza dinuclear de la estructura de **18** se pudo determinar mediante un estudio de difracción de rayos-X de monocristal. La presencia de dos átomos de Ti(III) en este complejo nos animó a llevar a cabo el proceso de preparación en

presencia de H_2 , N_2 , o de una mezcla H_2/N_2 , con el fin de comprobar si se podía llevar a cabo *in situ* el proceso de activación de estas moléculas, aunque el resultado fue infructuoso.



Esquema 23: Procedimiento sintético para la obtención de **18**.

Por otro lado, la reacción de $[Ti(\eta^5-C_5Me_5)Cl_2(SPh)]$ (**3**) con KC_8 en thf, o con Na/Hg en tolueno, condujo a la formación de la especie $[Ti(\eta^5-C_5Me_5)Cl(\mu-SPh)]_2$ (**19**) (ver **Esquema 24**), que se aísla como un producto diamagnético de color rojo, y cuya estructura se resolvió mediante difracción de rayos-X de monocristal. El complejo **19** se obtiene con mayores rendimientos a partir de la reacción estequiométrica de $LiSPh$ con el derivado $[Ti(\eta^5-C_5Me_5)(\mu-Cl)Cl]_2$ descrito en la bibliografía.^[74] No obstante, debido a la extrema reactividad de este compuesto y la dificultad asociada a su manejo, decidimos no utilizarlo como reactivo de partida para sintetizar de forma rutinaria la especie **19**.

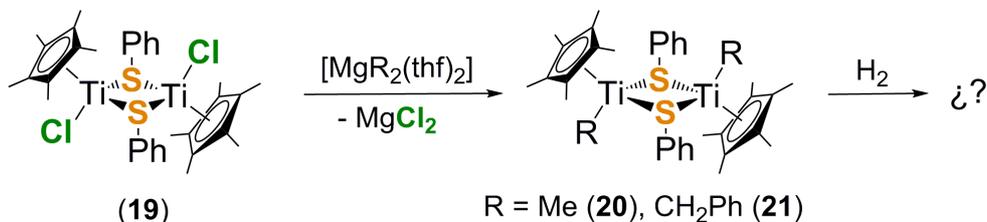


Esquema 24: Proceso de reducción del complejo **3**.

La presencia de dos átomos de Ti(III) unidos mediante dos puentes μ -SPh, y el comportamiento magnético exhibido, sugieren la presencia de un enlace metal-metal o de un acoplamiento antiferromagnético en la estructura.

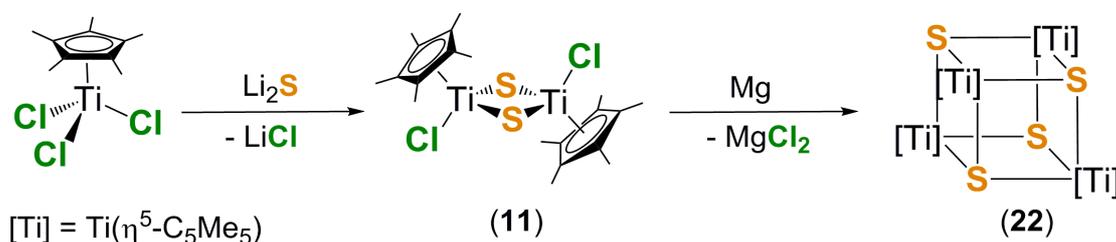
Adicionalmente, cada uno de los átomos de titanio mantiene unido un átomo de cloro que puede ser un buen objetivo para llevar a cabo un segundo proceso de reducción. Así, como se puede ver en el **Esquema 24**, la reacción entre **19** y Na/Hg en thf condujo a la formación de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ph}(\mu\text{-S})\}_2]$ (**13**). Resulta curioso que precisamente la reacción de reducción de un complejo de Ti(III) sea la que inicie un proceso de adición oxidante con ruptura del enlace S-Ph, obteniéndose un compuesto de Ti(IV).^[88] Adicionalmente, esta reacción se llevó a cabo en presencia de H_2 , N_2 , o una mezcla de H_2/N_2 , pero no se alteró el resultado final.

A la vista de los resultados obtenidos, retomamos la estrategia de sintetizar especies alquilo para evaluar su actividad en procesos de hidrogenación. Así, las reacciones del compuesto $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-SPh})\}_2]$ (**19**) con los derivados $[\text{MgR}_2(\text{thf})_2]$ ($\text{R} = \text{Me}$, CH_2Ph) permitieron preparar los complejos en bajo estado de oxidación $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{R}(\mu\text{-SPh})\}_2]$ [$\text{R} = \text{Me}$ (**20**), CH_2Ph (**21**)] como se representa en el **Esquema 25**. Una vez aislados y caracterizados, se evaluó su reactividad frente a H_2 y una mezcla de H_2/N_2 en condiciones de reacción suaves (1 atm de presión y temperatura ambiente). En este caso sí se observaron cambios significativos en el color de las disoluciones, en la solubilidad de los productos y en su comportamiento magnético. Sin embargo, no se consiguió aislar puro ni caracterizar ninguno de los sólidos obtenidos tras numerosos intentos.



Esquema 25: Síntesis de **20** y **21**.

A continuación decidimos estudiar el comportamiento químico del complejo $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-S})\}_2]$ (**11**) en procesos de reducción. Así, se observó que tanto la reacción con Na/Hg como con KC_8 en tolueno conducen a la obtención de un sólido insoluble de color verde que no se pudo caracterizar. Sin embargo, la reacción de **11** con Mg en tetrahidrofurano (ver **Esquema 26**) transcurre con formación del compuesto $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu_3\text{-S})\}_4]$ (**22**) de forma selectiva con elevados rendimientos. Este producto se obtiene como un sólido gris, soluble tanto en tetrahidrofurano como en tolueno, pero no en n-hexano ni en n-pentano.



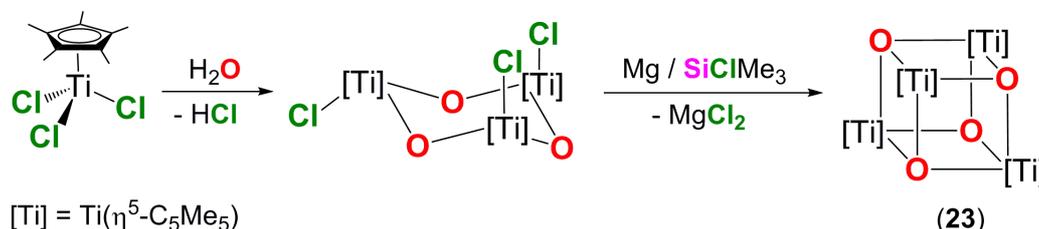
Esquema 26: Procedimiento sintético para la preparación de los compuestos **11** y **22**.

La preparación de los derivados **11** y **22** supone una mejora sustancial de los procesos de síntesis descritos en la bibliografía,^[36,38] estableciendo una ruta sintética reproducible de los compuestos **11** y **22**. Además, la obtención de clústeres del tipo M_4S_4 tiene un interés especial debido a la variedad de comportamientos magnéticos que exhiben, sus diferentes posibilidades de coordinación/transformación a otros sulfuros metálicos, y por sus similitudes estructurales con las ferredoxinas.^[89,90,91]

Los resultados obtenidos a lo largo de este trabajo nos animaron a intentar reproducir los mismos ensayos usando oxígeno en lugar de azufre como ligando puente para llevar a cabo estudios comparativos entre las especies obtenidas.

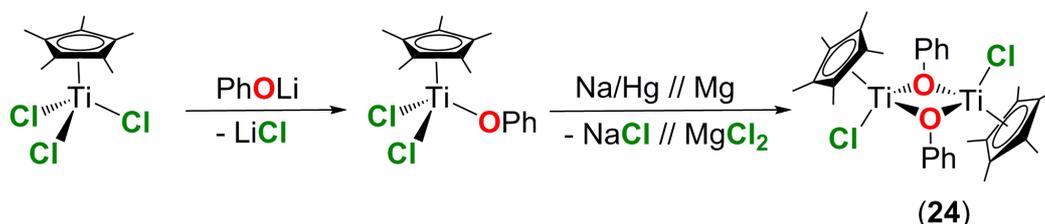
Curiosamente, ensayos previos de procesos de reducción del compuesto $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-O})\}_3]$ ^[1] (ver **Esquema 27**) con magnesio en presencia de Me_3SiCl , condujeron a la detección de un producto diamagnético de color burdeos $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu_3\text{-O})\}_4]$ (**23**). Aunque todos los intentos por obtener un análisis elemental adecuado de **23** fueron infructuosos, su estructura cristalina

pudo resolverse mediante difracción de rayos-X de monocristal. Este nuevo producto resultó ser estructuralmente análogo a **22**, con los vértices del cubo alternativamente ocupados por átomos de titanio y oxígeno.



Esquema 27: Síntesis del complejo **23**.

En cuanto a la síntesis de un compuesto análogo a la especie dinuclear **19**, en la bibliografía se encuentra descrita la preparación del complejo mononuclear $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2(\text{OPh})]$,^[92] similar a $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2(\text{SPh})]$ (**3**). La reacción de reducción de éste con Na/Hg en tolueno, o con Mg en thf, conduce a la formación de $\{[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-OPh})]_2\}$ (**24**) con un rendimiento del 63-66 % (ver **Esquema 28**).



Esquema 28: Procedimiento sintético para la obtención de **24**.

El complejo **24** se aísla como un sólido verde y paramagnético, soluble en tolueno y thf pero no en n-hexano ni n-pentano, y cuya estructura se resolvió por difracción de rayos-X de monocristal. Hay que destacar la aparición del sistema arilóxido puente en **24**, en lugar de los puentes $\mu\text{-Cl}$ que se establecen en los procesos de reducción de otros derivados $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2(\text{OAr})]$.^[93]

El paso siguiente, en esta reproducción con **24** de la reactividad química estudiada con los complejos **11** y/o **19**, nos llevaría a sustituir los ligandos cloruro por diferentes grupos alquilo en las correspondientes reacciones de metátesis

sobre el derivado **24**. Desafortunadamente, todos los intentos realizados con diferentes derivados litiados o magnesianos no han permitido aislar los derivados alquilo $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{R}(\mu\text{-OPh})\}_2]$ deseados, sino que nos han conducido a obtener mezclas de especies mononucleares de fórmula general $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_{3-n}\text{R}_n]$ tras la ruptura del sistema puente.

Finalmente, en una reacción de reducción “análoga” a la que se muestra en el **Esquema 24**, llevamos a cabo la reacción de **24** con Na/Hg, o con KC_8 en thf, pero sin éxito. La ruptura del enlace O-Ph, tras el proceso de reducción de **24**, podría no estar tan favorecida como en el caso del derivado **19**, en el que el enlace S-Ph es claramente más largo.

2.III.B. Caracterización estructural de los compuestos **16-24**

El comportamiento paramagnético de los complejos **16**, **17** y **24**, así como la insolubilidad de **18** en benceno- d_6 , nos ha impedido caracterizarlos mediante resonancia magnética nuclear de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, utilizando esta técnica únicamente con los compuestos **19-23**. Por otra parte, todos los derivados aislados han sido caracterizados por espectroscopía infrarroja, análisis elemental de C, H, S, y N, y por difracción de rayos-X de monocristal.

2.III.B.1. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear

Los datos de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **19-23** se encuentran recogidos en la **Tabla 11**. La asignación de las señales se llevó a cabo mediante un meticuloso tratamiento de los espectros de RMN y los consiguientes experimentos bidimensionales $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ gHSQC, $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HMBC y $^1\text{H}/^1\text{H}$ COSY para el complejo **21**.

En los espectros de RMN se observa la equivalencia química de los dos (**19-21**) o de los cuatro (**22**, **23**) grupos pentametilciclopentadienilo, en consonancia con la geometría propuesta C_{2h} y T_d , respectivamente. En este sentido, la señal de ^1H de los grupos $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ aparece como un singlete alrededor de 2 ppm, de

forma similar a los compuestos sintetizados a lo largo de esta memoria. En el caso de los compuestos **22** y **23** los valores de desplazamiento químico de sus señales de Cp* en RMN-¹H no siguen esta tendencia. A este respecto, en el caso del derivado **22**, su señal de η⁵-C₅Me₅ se encuentra desplazada a un valor de 2.56 ppm, mientras que la resonancia de la especie **23** sufre un desplazamiento a campo alto a 1.33 ppm.

Tabla 11: Datos espectroscópicos de RMN a 25 °C para los complejos **19-23**.^a

Compuesto	Asignación	¹ H	¹³ C{ ¹ H}
19	C ₅ Me ₅	1.94 (s, 30H)	13.1
	C ₅ Me ₅	-	126.2
	o-C ₆ H ₅	7.50 (d, ³ J _{HH} = 7.5, 4H)	132.3
	m-C ₆ H ₅	7.02 (t, ³ J _{HH} = 7.5, 4H)	129.2
	p-C ₆ H ₅	6.97 (t, ³ J _{HH} = 7.5, 4H)	128.3
	ipso-C ₆ H ₅	-	<i>b</i>
20	C ₅ Me ₅	1.94 (s, 30H)	12.6
	C ₅ Me ₅	-	121.8
	Me	-0.90 (s, 6H)	50.5
	o-C ₆ H ₅	7.35 (d, ³ J _{HH} = 7.5, 4H)	131.5
	m-C ₆ H ₅	7.07 (t, ³ J _{HH} = 7.5, 4H)	129.0
	p-C ₆ H ₅	7.00 (t, ³ J _{HH} = 7.5, 4H)	127.4
ipso-C ₆ H ₅	-	<i>b</i>	
21	C ₅ Me ₅	1.88 (s, 30H)	12.7
	C ₅ Me ₅	-	123.3
	CH ₂	0.67 (s, 4H)	79.3
	o-SC ₆ H ₅	7.49 (d, ³ J _{HH} = 7, 4H)	131.9
	o-CH ₂ C ₆ H ₅	6.77 (d, ³ J _{HH} = 7, 4H)	126.9
	m-SC ₆ H ₅	7.16 (t, ³ J _{HH} = 7, 4H)	129.1
	m-CH ₂ C ₆ H ₅	7.08 (t, ³ J _{HH} = 7, 4H)	127.8
	p-SC ₆ H ₅	7.04 (t, ³ J _{HH} = 7, 2H)	127.4
	p-CH ₂ C ₆ H ₅	6.82 (t, ³ J _{HH} = 7, 2H)	121.1
	ipso-SC ₆ H ₅	-	<i>b</i>
ipso-CH ₂ C ₆ H ₅	-	149.3	
22	C ₅ Me ₅	2.56 (s, 60H)	14.6
	C ₅ Me ₅	-	119.8
23	C ₅ Me ₅	1.33 (s, 60H)	11.9
	C ₅ Me ₅	-	123.6

^a Desplazamiento químico (δ) en benzeno-d₆. ^b No detectado

Entre los aspectos más destacados del espectro de RMN de ^1H del compuesto $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{Ph})(\mu\text{-SPh})\}_2]$ (**21**) está el fuerte desplazamiento a campo alto de los grupos metileno del ligando bencilo que aparecen a 0.67 ppm, en comparación con el derivado $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{Ph})(\mu\text{-S})\}_2]$ (**14**) que aparecen a 4.19 ppm, debido a su unión a un centro metálico en un estado de oxidación más bajo. Sin embargo, esta diferencia no repercute en los valores de RMN de ^{13}C , que aparecen a 79.3 ppm en el caso de **21**, y a 83.8 ppm en **14**. En cuanto a las señales correspondientes al grupo fenilo en los ligandos feniltiolato, mantienen valores de desplazamiento químico y constantes de acoplamiento $^3J_{\text{HH}}$ similares a los previamente observados en los complejos $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{R}_2(\text{SPh})]$ [$\text{R} = \text{Cl}$ (**3**), NMe_2 (**6**), CH_2Ph (**7**), CH_2SiMe_3 (**8**)]. Solo la señal de $o\text{-C}_6\text{H}_5$ del grupo bencilo en **21** sufre una variación a campo alto ($\delta = 6.77$ ppm) en comparación con **3**, **6**, **7** y **8** (7.63 – 7.79 ppm). Además, cabe destacar que no se ha podido detectar por espectroscopía de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ la señal correspondiente al carbono ipso- C_6H_5 de los grupos feniltiolato en ninguno de los compuestos **19-21** descritos.

Por otro lado, aunque los espectros de RMN de ^1H de los derivados paramagnéticos **16** y **17** no han permitido caracterizar estos compuestos, sí fueron útiles para determinar la susceptibilidad y el momento magnético de estos compuestos utilizando el método de Evans.^[94,95] El momento magnético en estos compuestos $\mu_{\text{eff}} = 1.90 \mu_{\text{B}}$, es coherente con la existencia de un electrón desapareado. En el caso de la especie **24**, el escaso número de señales en su espectro de RMN- ^1H , junto con su débil intensidad y gran anchura, no permitió hacer un estudio apropiado de sus espectros de RMN. Finalmente, la insolubilidad de **18** en benceno- d_6 no permitió realizar un análisis de sus espectros de RMN, ni medir su susceptibilidad y momento magnético.

2.III. B.2. Espectroscopía infrarroja

En la **Tabla 12** se recoge una asignación tentativa de las bandas de vibración de IR en estado sólido (KBr) de los compuestos **16-24**. Todos los espectros muestran las vibraciones típicas del grupo Cp^* ^[61] así como aquellas debidas a Ti-Cp^* .^[62,63,64,65] En este sentido, debido a la ausencia de ligandos orgánicos

unidos a los centros metálicos de los complejos **22** y **23**, en sus espectros de IR solo se observan estas vibraciones. Aunque, en el caso de **23**, además es posible detectar la banda de Ti-O-Ti a 883 cm^{-1} , presente también en el espectro del derivado **24** a 831 cm^{-1} .

Tabla 12: Datos espectroscópicos de IR (ν , cm^{-1}) característicos de los compuestos **16-24**.

Compuesto	Cp*	Ti-Cp*	Otras
16	2905 (m), 1485 (d), 1423 (d), 1395 (d), 1373 (m), 1024 (m)	428 (f)	1115, 921 (m, N-C), 800(d, Ti-N-Ti), 498 (d, Ti-N)
17	2902 (m), 1493 (m), 1428 (m), 1376 (m), 1022 (m)	425 (f)	1261, 1100 (m, δ_{ip} y δ_{oop})
18	2904 (f), 1482 (d), 1439 (m), 1428 (m), 1375 (m), 1025 (m)	421 (f)	3047 (d, C_{sp^2-H}), 1939, 1905, 1872, 1721, 1680, 1604 (d, $C=C_{combinación}$), 1557 (d, $C=C_{esqueleto}$)
19	2905 (m), 1489 (d), 1469 (d), 1436 (m), 1378 (m), 1023 (m)	439 (f)	3059 (d, C_{sp^2-H}), 1951, 1878, 1809, 1755, 1655 (d, $C=C_{combinación}$), 1574 (m, $C=C_{esqueleto}$)
20	2905 (f), 1472 (m), 1436 (m), 1375 (m), 1021 (m)	428 (f)	3044 (m, C_{sp^2-H}), 1954, 1939, 1883, 1868, 1813, 1798 (d, $C=C_{combinación}$), 1575 (m, $C=C_{esqueleto}$)
21	2906 (f), 1481 (m), 1437 (m), 1375 (m), 1020 (m)	442 (m)	3068 (m, C_{sp^2-H}), 1593 (f, $C=C_{esqueleto}$)
22	2901 (m), 1449 (m), 1430 (m), 1373 (m), 1025 (f)	412 (d)	-
23	2902 (f), 1490 (d), 1445 (m), 1375 (m), 1032 (f)	a	883 (f, Ti-O-Ti)
24	2908 (m), 1484 (f), 1453 (m), 1428 (m), 1380 (s), 1220 (vs) 1027 (s)	439 (f)	3082 (d, C_{sp^2-H}), 1941, 1866, 1794, 1736 (d, $C=C_{combinación}$), 1587 (f, $C=C_{esqueleto}$), 831 (f, Ti-O-Ti)

^a No observada.

En la **Tabla 12** se puede observar la presencia del puente $\mu\text{-NMe}_2$ en el derivado **16** por la vibración de tensión Ti-N-Ti a 800cm^{-1} , y también las bandas propias de Ti-N y N-C a 498 cm^{-1} , y a 1115 y 921 cm^{-1} respectivamente.^[63,64] Por otro lado, la presencia del fragmento alilo en el complejo **17** se manifiesta por la existencia de dos bandas a 1261 y 1100 cm^{-1} correspondientes a las frecuencias δ_{ip} y δ_{oop} características de este grupo.^[55]

En los compuestos **19–21**, y **24** la presencia de ligandos que contienen fragmentos fenilo se hace notar en sus espectros de IR por la presencia de bandas correspondientes a vibraciones $C_{sp^2}-H$ ($\nu > 3000\text{ cm}^{-1}$), bandas de combinación ($2000-1650\text{ cm}^{-1}$) y de esqueleto ($1600-1500\text{ cm}^{-1}$) propias de fragmentos aromáticos.

2.III.B.3.A. Caracterización estructural por difracción de rayos-X de **16**

La evaporación lenta de una disolución concentrada del compuesto $[\{Ti(\eta^5-C_5Me_5)(\mu-S)\}_2(\mu-NMe_2)]$ (**16**) en n-hexano a temperatura ambiente permitió obtener monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos-X. El sistema cristalizó en una celdilla unidad monoclinica con cuatro moléculas en su interior dispuestas conforme al grupo espacial $P2_1/n$, en el que la unidad asimétrica consistió en una molécula completa. La estructura molecular de **16** junto con su celdilla unidad se encuentran representadas en la **Figura 25**.

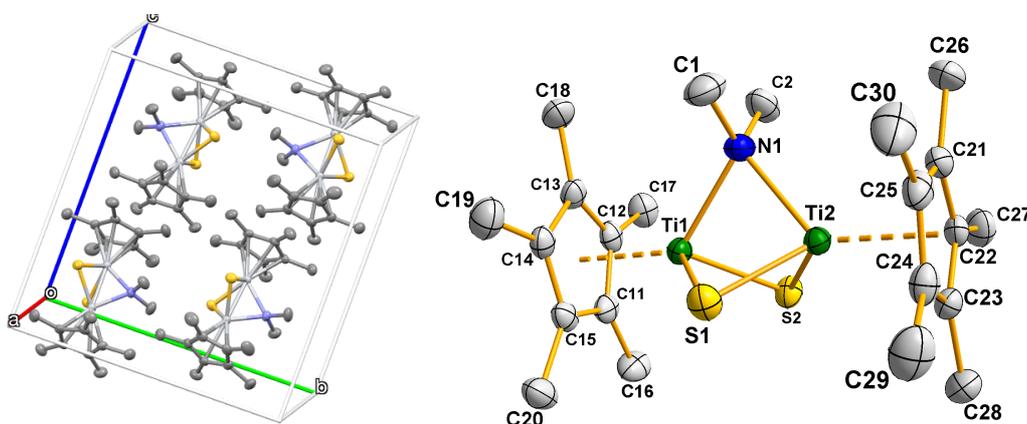


Figura 25: Celdilla unidad y estructura de $[\{Ti(\eta^5-C_5Me_5)(\mu-S)\}_2(\mu-NMe_2)]$ (**16**).

La descripción del proceso experimental de resolución y refinamiento de la estructura de **16** es análoga a la ya expuesta en el epígrafe 2.I.B.3.A para la estructura del complejo **1**, por lo que también aquí omitimos la repetición exhaustiva. Así, la resolución y refinamiento de la estructura cristalina de **16** se llevó a cabo utilizando los métodos directos y el método de mínimos cuadrados con F^2 , respectivamente.

Finalmente, tras un análisis en profundidad para localizar interacciones intermoleculares en las que pudiera estar involucrado el grupo puente dimetilamido, solo se encontró una interacción $C-H \cdots \pi$ de tipo-III^[73] entre un hidrógeno unido a C30 y el anillo pentametilciclopentadienilo unido a un Ti1 de una segunda molécula generada por un plano de deslizamiento n perpendicular al eje b .

2.III.B.3.B. Caracterización estructural por difracción de rayos-X de **17**

Se obtuvieron cristales adecuados del compuesto $[\{Ti(\eta^5-C_5Me_5)(\mu-S)\}_2(\mu-C_3H_5)]$ (**17**) a partir de una disolución concentrada del mismo en *n*-hexano a temperatura ambiente, lo que nos permitió determinar su estructura mediante la técnica de difracción de rayos-X de monocristal. La **Figura 26** muestra la estructura molecular de **17**, que cristaliza en una celdilla unidad monoclinica con cuatro moléculas en su interior dispuestas acorde al grupo espacial $P2_1/n$.

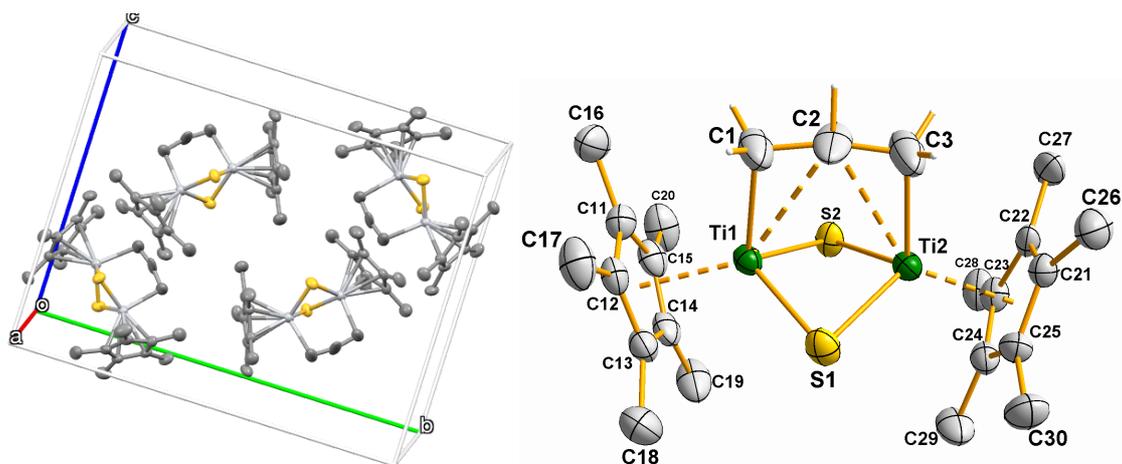


Figura 26: Celdilla unidad y estructura molecular de $[\{Ti(\eta^5-C_5Me_5)(\mu-S)\}_2(\mu-C_3H_5)]$ (**17**).

También con **17** se aplicaron los métodos directos en la etapa de resolución, en la que, debido a la ausencia de elementos de simetría intramoleculares, se tuvo que asignar picos de densidad electrónica a todos los átomos de la unidad asimétrica, que en este caso resultó ser la molécula completa. El resto del proceso de caracterización se llevó a cabo como en moléculas anteriores.

Finalmente, tratamos de detectar interacciones $C-H \cdots \pi$ que pudiesen resultar de interés. Sin embargo, solo se detectó una interacción de tipo-III^[73] entre un

hidrógeno unido a C16 y el centroide del anillo Cp* perteneciente a Ti2 de una segunda molécula generada por un eje helicoidal 2_1 paralelo al eje b .

2.III.B.3.C. Caracterización estructural por difracción de rayos-X de **18**

Se hicieron crecer monocristales del complejo $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-}1,2\text{-SC}_6\text{H}_4\text{S})\}_2]$ (**18**) a partir de una disolución concentrada del mismo en tolueno a $-20\text{ }^\circ\text{C}$. La estructura molecular de **18** se determinó por difracción de rayos-X a 200 K. La **Figura 27** muestra la estructura cristalina del compuesto considerado junto con el esquema de numeración asignado. Dicho compuesto cristaliza en el grupo espacial monoclinico $C2/c$ en una celdilla unidad con cuatro moléculas en su interior.

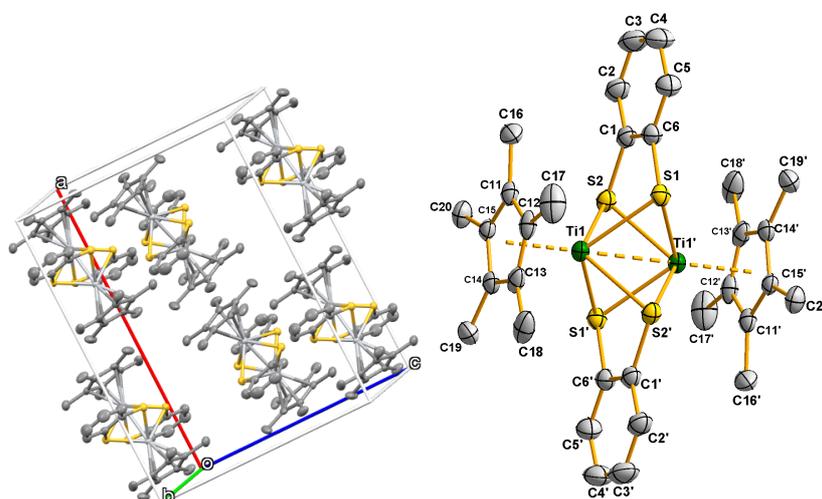


Figura 27: Celdilla unidad y estructura de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-}1,2\text{-SC}_6\text{H}_4\text{S})\}_2]$ (**18**).

La unidad asimétrica de **18** consistió en la mitad de una molécula, cuya otra mitad se genera por inversión alrededor del centro de la molécula. Así, tras aplicar las técnicas de métodos directos y asignar picos de densidad electrónica a la mayoría de los átomos de la mitad de la molécula, se pudo completar el modelo estructural asignando diferentes factores de dispersión a los picos de densidad electrónica que se calculaban en los mapas de diferencias de Fourier, utilizando el método de mínimos cuadrados para F^2 a lo largo del proceso de refinamiento.

2.III.B.3.D. Caracterización estructural por difracción de rayos-X de **19**

Se obtuvieron monocristales de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-SPh})\}_2]$ (**19**) a partir de una disolución concentrada del mismo en tolueno a $-20\text{ }^\circ\text{C}$, para determinar su estructura molecular por difracción de rayos-X a 200 K. El complejo cristaliza en el grupo espacial triclinico $P-1$, presentando dos moléculas cristalográficamente independientes. La **Figura 28** muestra la estructura cristalina de **19** junto con el esquema de etiquetado escogido para una de las moléculas independientes.

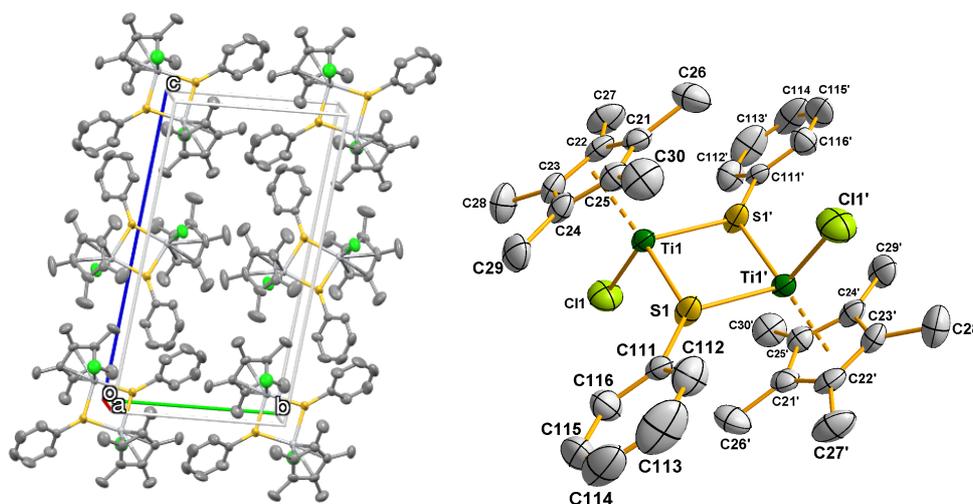


Figura 28: Celdilla unidad y estructura molecular de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-SPh})\}_2]$ (**19**).

Se aplicó el método de átomo pesado o de Patterson para obtener los factores de estructura calculados iniciales. Luego, se llevó a cabo la correspondiente asignación de picos de densidad electrónica para completar el modelo estructural mediante la metodología de mapas de diferencias de Fourier, aplicando el método de mínimos cuadrados para F^2 a lo largo del proceso de refinamiento.

Así, en la unidad asimétrica, tuvimos que resolver dos mitades de dos moléculas cristalográficamente independientes, cuyas otras dos mitades se generaron por inversión respecto al centro localizado en medio del rombo definido por el sistema Ti_2S_2 . Una vez que se localizaron todos los átomos diferentes de hidrógeno y se refinaron anisotrópicamente, los átomos de hidrógeno se

colocaron geoméricamente. Posteriormente, se aplicó el método semi-empírico Multi-scan para llevar a cabo la corrección de absorción. [68,69,70,71,72]

2.III.B.3.E. Caracterización estructural por difracción de rayos-X de **20**

A partir de una disolución concentrada de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Me}(\mu\text{-SPh})\}_2]$ (**20**) en tolueno a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ se lograron obtener monocristales adecuados para su posterior estudio por difracción de rayos-X a 200 K. El complejo **20** cristalizó en una celdilla unidad con cuatro moléculas en su interior dispuestas de acuerdo con el grupo espacial monoclinico no centrosimétrico Cc , en el que la unidad asimétrica consistió en una molécula completa. La **Figura 29** muestra la estructura cristalina de **20** junto con el esquema de etiquetado elegido.

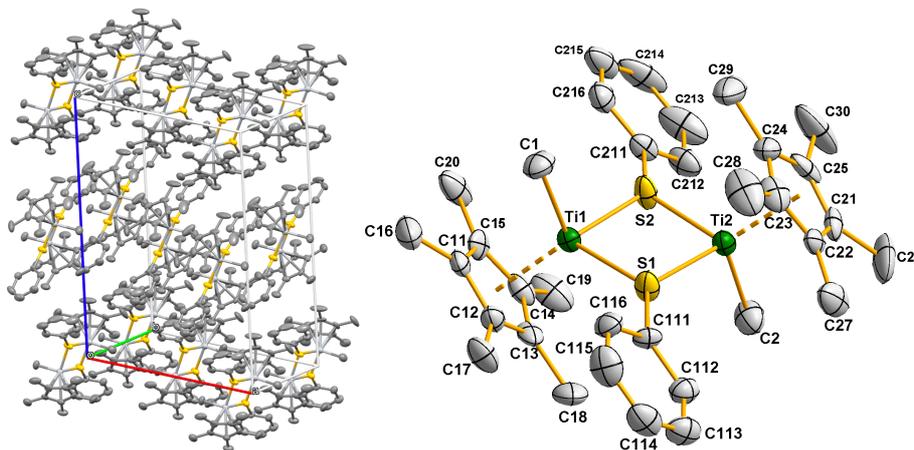


Figura 29: Celdilla unidad y estructura molecular de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Me}(\mu\text{-SPh})\}_2]$ (**20**).

Al igual que en los epígrafes anteriores, se utilizaron los métodos directos y los mapas de diferencias de Fourier para determinar el modelo estructural, aplicando el método de mínimos cuadrados para F^2 a lo largo del proceso de refinamiento.

Finalmente, el análisis de interacciones sólo permitió detectar dos posibles interacciones $\text{C-H}\cdots\pi$ de tipo-II.[73] La primera entre un hidrógeno unido a C20 y el centroide de un fenilo unido a S1 de una segunda molécula en una celdilla adyacente, y la segunda interacción entre un hidrógeno de C27 perteneciente a esta segunda molécula con el centroide del fenilo unido a S2 de la molécula de la celdilla unidad considerada original.

2.III.B.3.F. Caracterización estructural por difracción de rayos-X de **21**

Se obtuvieron monocristales de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{Ph})(\mu\text{-SPh})\}_2]$ (**21**) a partir de una disolución concentrada del mismo en tolueno a $-20\text{ }^\circ\text{C}$. Así, el compuesto cristaliza en el grupo espacial monoclinico $C2/c$, en una celdilla unidad con dos moléculas en su interior. En este sentido, la estructura del compuesto se determinó por difracción de rayos-X, cuya unidad asimétrica consistió en la mitad de una molécula. La **Figura 30** muestra la estructura molecular de **21** con el esquema de numeración escogido.

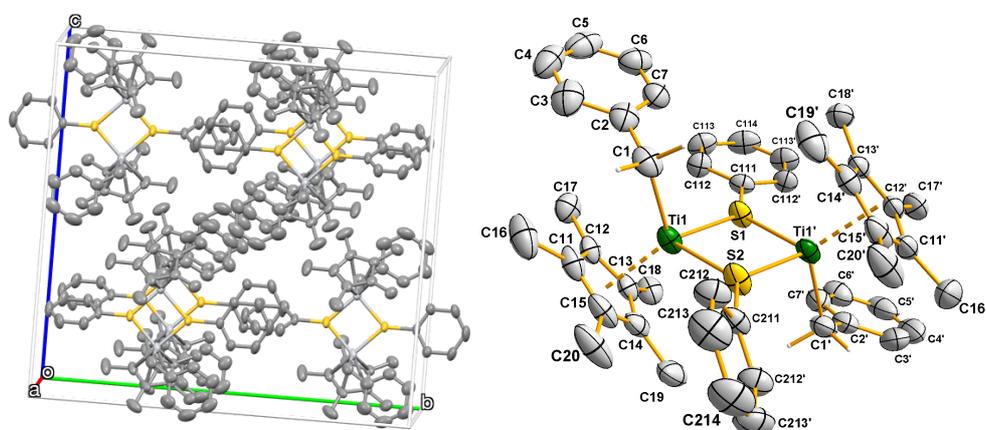


Figura 30: Celdilla unidad y estructura de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{Ph})(\mu\text{-SPh})\}_2]$ (**21**).

Como primera solución para la obtención de los factores de estructura calculados iniciales, se aplicaron los métodos directos. Así, se asignaron picos de densidad electrónica a una mitad de la molécula, cuya otra mitad se genera por rotación alrededor de un eje binario que pasa por S1, S2, C111, C114, C211, y C214. Para completar el modelo estructural, se continuó asignando átomos a picos de densidad electrónica mediante la metodología de mapas de diferencias de Fourier, aplicando el método de mínimos cuadrados para F^2 a lo largo del proceso de refinamiento. Una vez que se localizaron todos los átomos diferentes de hidrógeno y se refinaron anisotrópicamente, los átomos de hidrógeno se colocaron geoméricamente. Posteriormente, se aplicó el método semi-empírico Multi-scan para llevar a cabo la corrección de absorción. [68,69,70,71,72]

2.III.B.3.G. Caracterización estructural por difracción de rayos-X de **23**

Se obtuvo un monocristal de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-O})\}_4]$ (**23**) adecuado para su estudio por difracción de rayos-X a partir de una disolución concentrada del mismo en una mezcla de tolueno/n-hexano a temperatura ambiente. Esta especie cristalizó en una celdilla unidad con dos moléculas de acuerdo con el grupo espacial triclínico $P\bar{1}$, por lo que la unidad asimétrica consistió en una molécula completa. La **Figura 31** muestra la estructura cristalina de **23** junto con el esquema de etiquetado elegido para los átomos de titanio y oxígeno.

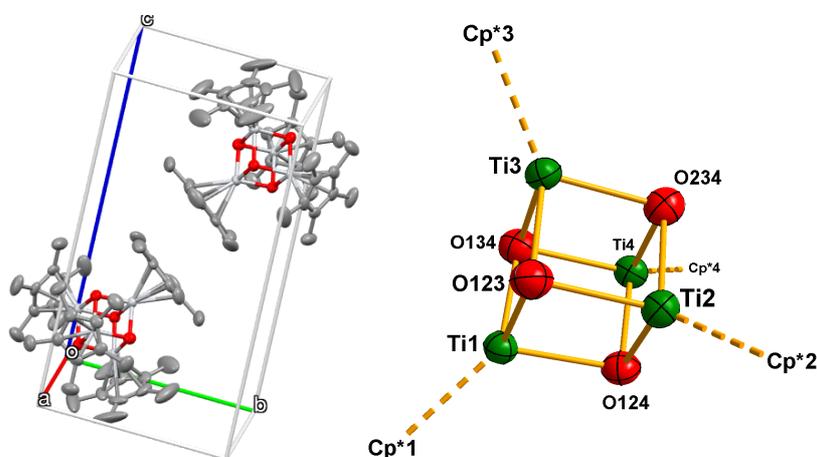


Figura 31: La celdilla unidad y la estructura molecular de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-O})\}_4]$ (**23**). Los grupos $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ se simplificaron como Cp* por claridad.

Tras aplicar las técnicas de métodos directos y asignar picos de densidad electrónica, se pudo completar el modelo estructural utilizando los mapas de diferencias de Fourier, aplicando el método de mínimos cuadrados para F^2 a lo largo del proceso de refinamiento.

Finalmente, solo se localizó una interacción C-H \cdots π de tipo-III^[73] entre un hidrógeno unido a C27 y el centroide del anillo Cp* perteneciente a Ti2 de una segunda molécula generada por un centro de inversión.

2.III.B.3.H. Caracterización estructural por difracción de rayos-X de **24**

Se obtuvieron monocristales de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-OPh})\}_2]$ (**24**) por enfriamiento de disoluciones concentradas del compuesto en tetrahidrofurano a $-20\text{ }^\circ\text{C}$, para determinar posteriormente su estructura molecular por difracción de rayos-X a 200 K. El compuesto cristaliza en una celdilla unidad con una única molécula de acuerdo con el grupo espacial triclínico $P-1$, en el que la unidad asimétrica consistió en una mitad de la molécula. La **Figura 32** muestra la estructura molecular de **24** con el esquema de etiquetado elegido.

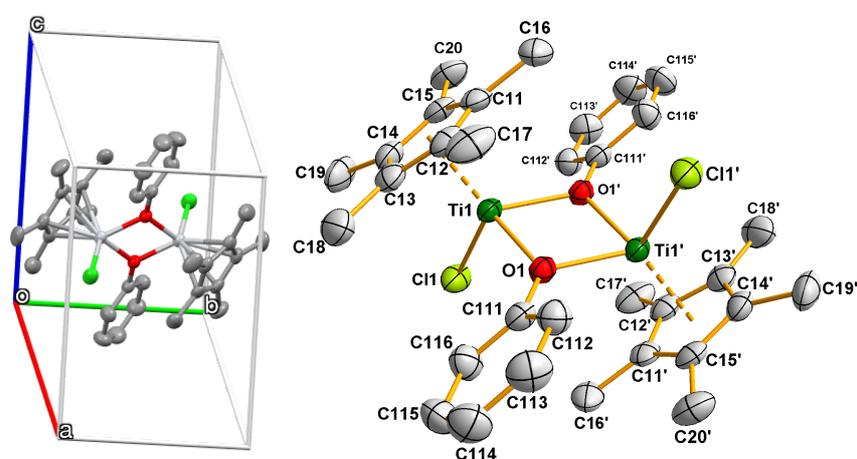


Figura 32: Celdilla unidad y estructura molecular de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-OPh})\}_2]$ (**24**).

Como primera solución para la obtención de los factores de estructura calculados iniciales, se aplicaron métodos de fase intrínseca.^[96] Así, se llevó a cabo la correspondiente asignación de picos de densidad electrónica de una mitad de la molécula en la unidad asimétrica, cuya otra mitad se genera por inversión alrededor del centro del sistema Ti_2O_2 . Para completar el modelo estructural, se utilizaron mapas de diferencias de Fourier, aplicando el método de mínimos cuadrados para F^2 a lo largo del proceso de refinamiento. Una vez localizados y refinados anisotrópicamente todos los átomos diferentes de hidrógeno, los átomos de hidrógeno se colocaron geoméricamente. Posteriormente, se aplicó el método semi-empírico Multi-scan para llevar a cabo la corrección de absorción.^[68,69,70,71,72] Para finalizar, se aplicó el software Squeeze implementado en Platon para solucionar problemas relacionados con la presencia de disolvente desordenado, y su contribución a los factores de estructura calculados.^[97,98,99]

2.III.B.3.I. Estudio estructural de **16** y **17**

La inestabilidad mostrada por los complejos $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-S})\}_2(\mu\text{-NMe}_2)]$ (**16**) y $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-S})\}_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_5)]$ (**17**) frente al oxígeno y agua ambientales nos obligó a obtener los cristales operando dentro de una caja seca bajo una atmósfera inerte de argón. En este caso, la similitud estructural existente entre ambos complejos hace que ambos puedan cristalizar en el grupo especial monoclinico $P2_1/n$. La **Figura 33** muestra sus estructuras moleculares, mientras que en la **Tabla 13** se recoge una selección de distancias y ángulos de enlace.

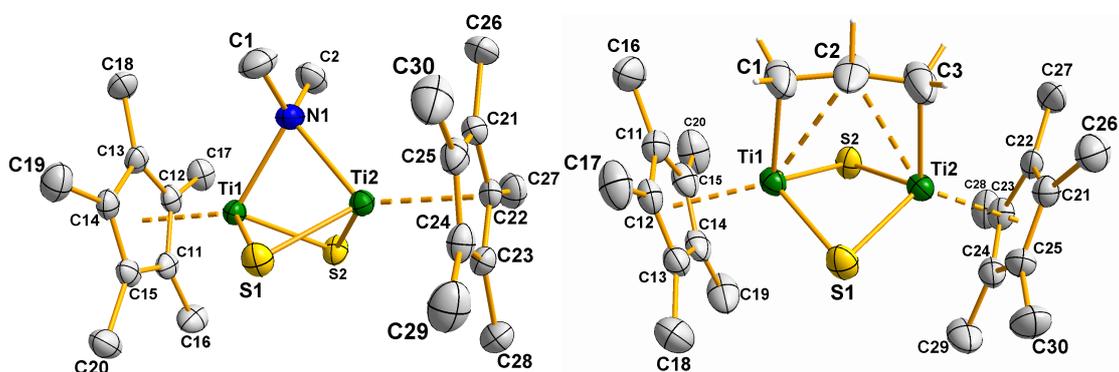


Figura 33: De izquierda a derecha, las estructuras moleculares de **16** y **17**.

Las dos estructuras presentan sistemas dinucleares, en los que cada centro metálico se encuentra unido a un anillo $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$, dos grupos sulfuro, y un ligando puente extra, constituyendo un complejo de valencia mixta de Ti(III) / Ti(IV). Los valores de los ángulos involucrados en el entorno geométrico de los centros metálicos, S1–Ti–S2, S1/2–Ti–R, S1/2–Ti–Cp* y R–Ti1–Cp* (tomando Cp* como el centroide del anillo C_5Me_5), permiten describir el entorno del átomo central pseudo-tetraédrico.

La diferente orientación que presentan los ligandos $\mu\text{-NMe}_2$ y $\mu\text{-CH}_2\text{CH=CH}_2$ respecto al “eje” Ti···Ti (prácticamente perpendiculares), genera un impedimento estérico mucho menor en el complejo **16** y hace que la distancia Ti···Ti en **16** (2.574(1) Å) sea considerablemente más corta que en **17** (2.821(1) Å). La influencia de los ligandos puente también llega a la disposición de los ligandos $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$, que se colocan de forma prácticamente paralela en **16** con un ángulo

entre planos de $2.4(2)^\circ$, mientras que la disposición adoptada en **17** los muestra con una configuración más abierta, con un ángulo entre planos de $39.0(2)^\circ$.

Tabla 13: Selección de distancias interatómicas (Å) y ángulos ($^\circ$) de **16** y **17**.[§]

Distancias	16	17	Ángulos	16	17
Ti1-S1	2.315(1)	2.298(1)			
Ti1-S2	2.313(1)	2.301(1)	Ti1-S1-Ti2	67.6(1)	75.8(1)
Ti2-S1	2.309(1)	2.297(1)	Ti1-S2-Ti2	67.6(1)	75.6(1)
Ti2-S2	2.312(1)	2.304(1)			
Ti1-N1	2.121(3)	-	S1-Ti1-S2	95.7(1)	97.0(1)
Ti2-N1	2.127(3)	-	S1-Ti2-S2	95.9(1)	96.9(1)
			S1-Ti1-N1	87.6(1)	
Ti1-C1	-	2.246(5)	S2-Ti1-N1	87.9(1)	-
Ti2-C3	-	2.253(6)	S1-Ti2-N1	87.6(1)	-
			S2-Ti2-N1	87.8(1)	-
			S1-Ti1-C1		101.0(2)
Ti1-C2	-	2.776(8)	S2-Ti1-C1		102.6(2)
Ti2-C2	-	2.742(6)	S1-Ti2-C3	-	102.6(2)
			S2-Ti2-C3		102.1(2)
C1-C2	-	1.285(8)	Ti1-C1-C2		100.1(4)
C2-C3	-	1.247(8)	Ti2-C3-C2	-	99.1(4)
Ti1...Ti2	2.574(1)	2.821(1)	Ti1-N1/C2-Ti2	74.6(1)	61.5(1)
			C1-C2-C3	-	167.3(7)
			S-Ti-Cp*	123.4(4)	120.0(8)
			N1-Ti1-Cp*	127.8(1)	
			N1-Ti2-Cp*	128.4(1)	-
			C1-Ti1-Cp*		112.5(2)
			C3-Ti2-Cp*	-	112.5(2)

Si se realiza una búsqueda bibliográfica en el CSD^[24] sobre estructuras de titanio que contengan el grupo NMe₂, se encuentran aproximadamente 700 compuestos. Pero si delimitamos la búsqueda a aquellas que presenten algún

[§] S-Ti-Cp* ángulo promedio.

grupo NMe₂ actuando como puente entre dos átomos de titanio, como es nuestro caso, la búsqueda arroja un resultado de poco más de media docena de estructuras, aunque ninguna corresponde a una especie dinuclear.

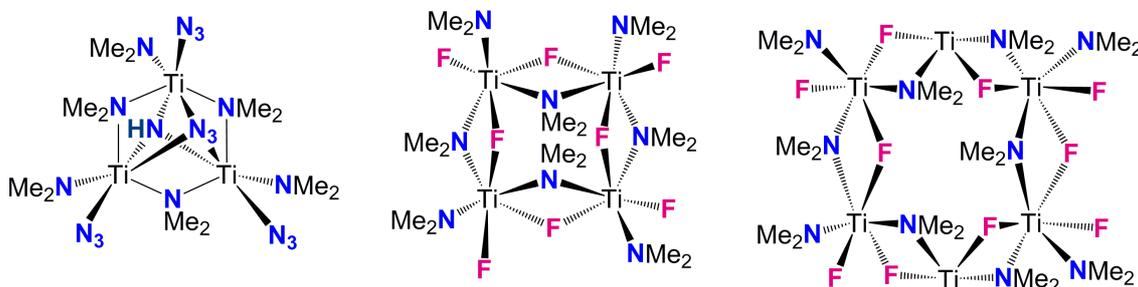


Figura 34: Estructuras esquemáticas de derivados de Ti(IV) con ligandos μ -NMe₂.

En ese sentido, encontramos el derivado trinuclear $[\{\text{Ti}(\text{NMe}_2)(\text{N}_3)(\mu\text{-NMe}_2)\}_3(\mu_3\text{-N}_3)(\mu_3\text{-NH})]^{[100]}$ (ver **Figura 34**) que muestra una distancia de enlace Ti–N (2.15(2)–2.18(2) Å) ligeramente elongada respecto al valor medido en **16** (2.124(3) Å), y un ángulo Ti–N–Ti más abierto (87.2(8)–87.7(8) °) en comparación con el encontrado en **16** (74.6(1) °), lo que está de acuerdo con la diferente nuclearidad de estos compuestos. Asimismo, la distancia Ti···Ti también se ve influenciada por la nuclearidad del sistema. Así, a pesar de presentar una valencia mixta Ti(III) / Ti(IV), la distancia más corta de 2.574(1) Å la encontramos en **16**, seguido de la especie trímica mencionada (2.989(5), 3.001(6) Å), mientras que las distancias más largas las encontramos en los complejos tetra o hexanucleares $[\{\text{Ti}(\mu\text{-NMe}_2)(\text{NMe}_2)(\mu\text{-F})(\text{F})\}_4]$ (3.273(1) Å)^[101] y $[\{\text{Ti}(\mu\text{-NMe}_2)(\text{NMe}_2)(\mu\text{-F})(\text{F})\}_6]$ (3.262 Å).^[102] La congestión estérica que presentan estos derivados de Ti(IV) de mayor nuclearidad, claramente menor que en el complejo **16** debido a la ausencia de grupos pentametilciclopentadienilo, hace que los valores de los ángulos Ti–N–Ti sean todavía más abiertos (~98 °) que en **16** y que las distancias de enlace Ti–N sean ligeramente más largas (~2.16 Å).

Finalmente, las distancias Ti–S (2.312(2) Å) en **16** son similares a las encontradas para los compuestos **11-15** descritos en la Memoria. Sin embargo, el ángulo Ti–S–Ti (67.6(1) °) es ~18° más cerrado que en **11-15**, situando los

átomos de titanio ~ 0.55 Å más cerca y, unido a lo comentado en el párrafo anterior, dándonos una idea de la influencia del tercer grupo puente, $\mu\text{-NMe}_2$.

Por otra parte, a la hora de describir los parámetros estructurales del complejo **17**, deberíamos establecer como referencia más cercana el compuesto $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-C}_3\text{H}_5)\}_2(\mu\text{-O})]$ sintetizado previamente en nuestro grupo de investigación, que presenta el mismo tipo de interacción entre los centros metálicos y los grupos alilo (Ver **Figura 35**).^[103]

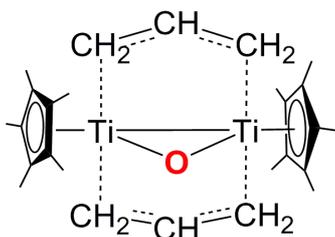


Figura 35: Representación esquemática del derivado $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-C}_3\text{H}_5)\}_2(\mu\text{-O})]$.

Como hemos comentado anteriormente, la disposición del grupo alilo en **17**, perpendicular a la que mostraba el grupo $\mu\text{-NMe}_2$ en **16**, hace que la distancia $\text{Ti}\cdots\text{Ti}$ (2.821(1) Å) sea considerablemente más larga que la obtenida para **16**. Este valor es algo más corto que el publicado para el bis alil oxoderivado (2.905(1) Å), pero en el rango habitual encontrado por ejemplo para complejos trinucleares de titanio(IV) con grupos $\mu_3\text{-E}$ (E = CH, CHCH₃, N).^[5,14]

Al igual que en **16**, las distancias Ti-S (2.300(3) Å) son similares a las encontradas en los complejos **11-15**, mientras que el ángulo Ti-S-Ti (75.7(1) °) es $\sim 8^\circ$ más abierto que en **16**, de acuerdo con la orientación del grupo alilo ya comentada.

Por otro lado, el sistema de enlace establecido entre el fragmento alilo y los dos centros metálicos muestra al carbono central prácticamente equidistante a ambos centros metálicos (2.776(8), 2.742(6) Å), lo que unido a la similitud de las distancias Ti1-C1 (2.246(5) Å) y Ti2-C3 (2.253(6) Å), sugiere la existencia de una cierta deslocalización del sistema π en el grupo alilo.

2.III.B.3.J. Estudio estructural de **18**

La estructura en estado sólido de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-1,2-SC}_6\text{H}_4\text{S})\}_2]$ (**18**) confirma la naturaleza dinuclear propuesta en el **Esquema 23**, en la que los dos ligandos fenilditiolato actúan como puente de forma prácticamente simétrica entre los dos centros metálicos, cada uno de los cuales, además, se encuentra unido a un grupo pentametilciclopentadienilo (ver **Figura 36**). En la **Tabla 14** se muestra una selección de distancias y ángulos de enlace obtenida en la determinación del complejo **18**. Como se puede observar, la estructura molecular de **18** es similar al complejo $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})\}_2]$ descrito en la bibliografía.^[104] La existencia de un centro de inversión localizado en el centro de la molécula coloca los anillos $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ en una disposición paralela entre ellos.

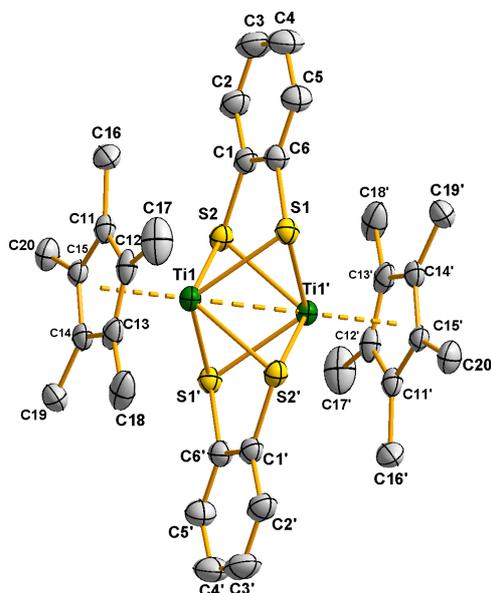


Figura 36: Estructura molecular de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-1,2-SC}_6\text{H}_4\text{S})\}_2]$ (**18**).

Con respecto al entorno de los átomos metálicos, cada titanio adopta una geometría de “taburete de piano de cuatro patas” con valores de ángulos entre átomos de azufre adyacentes S–Ti1–S de 72.0(1) y 75.6(1) °, y con un valor medio de S–Ti1–Cp* de 121.9(2) °.

Curiosamente, la longitud media Ti1–S (2.506(9) Å) es la más larga de entre todos los compuestos caracterizados a lo largo de esta memoria, incluso mayor que la de la especie precursora **5** (2.291(9) Å), aunque similar a los valores

encontrados en $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\}]$ (2.473(2)–2.512(2) Å).^[104] Este hecho, junto con la disposición relativa de los ligandos fenilditiolato, bien podría favorecer el acercamiento de los dos centros metálicos hasta una distancia $\text{Ti}\cdots\text{Ti}$ de 2.650(1) Å, más corta que la suma de sus radios covalentes ($r = 1.36\text{--}1.60$ Å),^[105,106,107] lo que podría estar de acuerdo con la presencia de un enlace metal–metal en la molécula.

Tabla 14: Selección de distancias interatómicas (Å) y ángulos (°) de **18**.

Ti1–S1	2.498(1)	Ti1–S1–Ti1'	64.1(1)
Ti1–S2	2.514(1)	Ti1–S2–Ti1'	63.6(1)
Ti1–S1'	2.500(1)	S1–Ti1–S2	75.6(1)
Ti1–S2'	2.514(1)	S1'–Ti1–S2'	75.5(1)
S1–C6	1.769(3)	S1–Ti1–S2'	72.0(1)
S2–C1	1.767(3)	S1'–Ti1–S2	72.0(1)
Ti1–C1	3.383(4)	S _i –Ti1–S _i '	116.2(3)
Ti1–C6	3.390(4)	Ti1–S–C	103.1(5)
C1–C6	1.395(4)	S1–C6–C1	117.9(2)
Car–Car	1.384(6)	S2–C1–C6	118.6(2)
Ti1⋯Ti1'	2.650(1)	S1–Ti1–Cp*	122.2(1)
		S2–Ti1–Cp*	121.8(1)
		S1'–Ti1–Cp*	121.8(1)
		S2'–Ti1–Cp*	121.8(1)

Finalmente, el ángulo α al que se hizo mención en la descripción estructural de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ (**5**) ($\alpha = 66.3(1)^\circ$, ver **Figura 18**, sección **2.I.B.3.G.**), sufre ahora una disminución de su valor hasta $\alpha = 42.1(1)^\circ$, debida a los efectos estéricos.

2.III.B.3.K. Estudio estructural de **20** y **21**

Las similitudes estructurales de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Me}(\mu\text{-SPh})\}_2]$ (**20**) y $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{Ph})(\mu\text{-SPh})\}_2]$ (**21**) en este caso no conducen a cristalizar en el mismo grupo espacial, debido probablemente a una gran diferencia de volumen entre los sustituyentes metilo y bencilo utilizados. En ese sentido, el complejo **20** cristalizó

en el grupo monoclinico no centrosimétrico Cc mientras que **21** lo hizo en el centrosimétrico $C2/c$. Para facilitar la descripción de ambas estructuras la **Figura 37** y la **Tabla 15** muestran respectivamente los diagramas tipo ORTEP de ambas y una selección de distancias y ángulos de enlace.

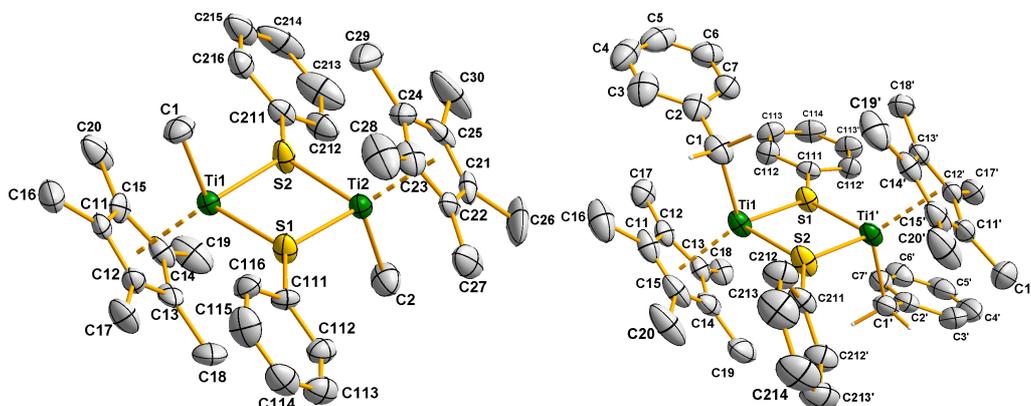


Figura 37: De izquierda a derecha, las estructuras moleculares de **20** y **21**.

Las dos estructuras consisten en sistemas dinucleares, en los que cada centro metálico se encuentra unido a un anillo $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$, dos grupos feniltiolato, y un ligando alquilo. En el caso de **21**, las dos mitades de la molécula se encuentran relacionadas por un eje de rotación binario que atraviesa los fragmentos feniltiolato.

En ambos casos el entorno geométrico de los centros metálicos presenta ángulos S1-Ti-S2 , S-Ti-C , S-Ti-Cp^* y C-Ti-Cp^* dentro del rango $88.3(1)\text{--}123.5(1)^\circ$, haciendo que el átomo central adopte una geometría pseudo-tetraédrica. Los valores de los ángulos S-Ti-S y Ti-S-Ti (valores medios **20**: $89.8(3)$, $88.3(1)^\circ$; **21**: $90.1(3)$, $91.7(9)^\circ$) se encuentran más próximos al valor ideal de 90° que corresponde a una geometría cuadrada que los que presentaban los complejos **11-15** (ver apartado **2.II.B.3.E.**). Esta variación, en la que las distancias de enlace Ti-S (**20**: $2.327(7)$, **21**: $2.339(15)$ Å) son similares a las de **11-15** (rango $2.277(2)\text{--}2.318(6)$ Å), se podría atribuir al impedimento estérico que se puede establecer entre los anillos pentametilciclopentadienilo y los anillos aromáticos del grupo $\mu\text{-SPh}$.

Tabla 15: Selección de distancias interatómicas (Å) y ángulos (°) de **20** y **21**.

	20	21
Ti1–S1	2.322(4)	2.352(1)
Ti1–S2	2.325(4)	2.326(1)
Ti2–S1	2.340(4)	-
Ti2–S2	2.322(4)	-
Ti1–C1	2.12(1)	2.174(4)
Ti2–C2	2.12(1)	-
S1–C111	1.79(1)	1.785(5)
S2–C211	1.79(1)	1.777(5)
Ti1…Ti2/1'	3.294(2)	3.357(2)
Ti1–S1–Ti2/1'	89.9(1)	91.1(1)
Ti1–S2–Ti2/1'	90.3(1)	92.4(1)
S1–Ti1–S2	90.0(1)	88.3(1)
S1–Ti2–S2	89.6(1)	-
C1–Ti1–S1	102.3(4)	103.2(1)
C1–Ti1–S2	102.4(5)	100.2(1)
C2–Ti2–S1	104.1(4)	-
C2–Ti2–S2	102.6(4)	-
C111–S1–Ti1	134.6(5)	134.5(1)
C111–S1–Ti2	135.4(5)	-
C211–S2–Ti1	134.0(5)	133.8(1)
C211–S2–Ti2	134.8(5)	-
S1–Ti1–Cp*	122.0(1)	123.5(1)
S2–Ti1–Cp*	122.1(1)	118.8(1)
S1–Ti2–Cp*	120.8(1)	-
S2–Ti2–Cp*	121.6(1)	-
C1–Ti1–Cp*	113.8(4)	117.2(1)
C2–Ti2–Cp*	114.1(4)	-

Por otra parte, los valores de la distancia de enlace Ti–C (**20**: 2.122(1), **21**: 2.174(4) Å) se encuentran dentro del rango normal de distancias de enlace sencillo. Finalmente, se puede descartar la posibilidad de existencia de

interacciones agósticas debido a la larga distancia $\text{Ti}\cdots\text{H}$ (2.648(2) Å) de los grupos CH_2 en **21**.

2.III.B.3.L. Estudio estructural de **19** y **24**

Los cristales de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-SPh})\}_2]$ (**19**) y $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-OPh})\}_2]$ (**24**) se obtuvieron dentro de una caja seca bajo atmósfera inerte de argón. La similitud estructural entre estos complejos condujo a su cristalización en el mismo grupo espacial $P-1$. Para facilitar la comparación entre estos compuestos, la **Figura 38** muestra sus estructuras moleculares, y una selección de distancias y ángulos de enlace se recoge en la **Tabla 16**.

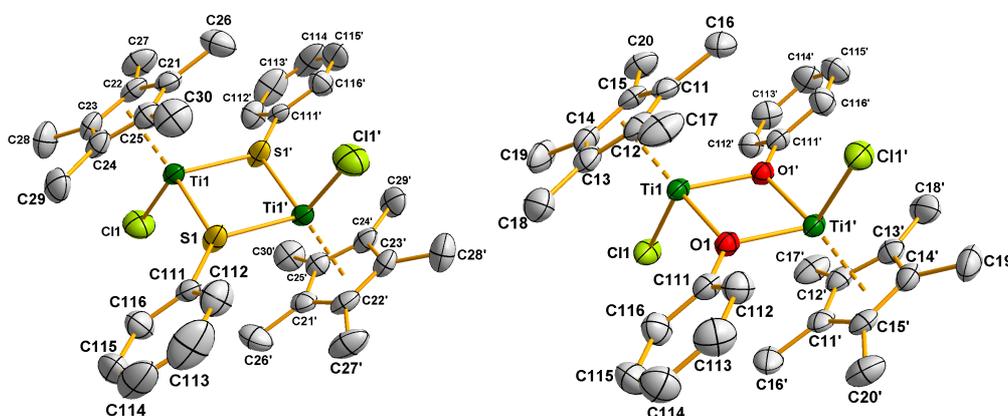


Figura 38: De izquierda a derecha, las estructuras moleculares de **19** y **24**.

Como se puede ver en la **Figura 38**, las estructuras de los complejos **19** y **24** consisten en sistemas dinucleares, cuyas dos mitades se encuentran relacionadas mediante un centro de inversión localizado en el centro de los núcleos $\text{Ti}_2\text{S}_2/\text{Ti}_2\text{O}_2$.

Cada centro metálico se encuentra unido a un anillo $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$, dos grupos feniltiolato/fenóxido, y un ligando cloruro. Al igual que en muchos de los compuestos descritos en la Memoria, los entornos de los centros metálicos adquieren una geometría pseudo-tetraédrica con valores para los ángulos S/O-Ti-S/O , S/O-Ti-Cl , S/O-Ti-Cp^* y Cl-Ti-Cp^* en el rango $78.3(1)\text{--}121.1(4)^\circ$.

Tabla 16: Selección de distancias interatómicas (Å) y ángulos (°) de **19** y **24**.

	19	24
Ti1–S1/O1	2.331 (1)	2.027(2)
Ti1–S1'/O1'	2.331 (1)	2.026(2)
Ti2–S2	2.332 (1)	-
Ti2–S2'	2.332 (1)	-
Ti1–Cl1	2.280 (1)	2.303(1)
Ti2–Cl2	2.292 (1)	-
C111–S1/O1	1.770 (4)	1.381(4)
C211–S2	1.776 (4)	-
Ti1...Ti1'	3.371 (1)	3.144(1)
Ti2...Ti2'	3.335 (1)	-
Ti1–S1/O1–Ti1'	92.6 (1)	101.7(1)
Ti2–S2–Ti2'	91.3 (1)	-
S1/O1–Ti1–S1'/O1'	87.4 (1)	78.3(1)
S2–Ti2–S2'	88.7 (1)	-
Cl1–Ti1–S1/O1	104.7 (1)	103.7(1)
Cl1–Ti1–S1'/O1'	104.1 (1)	103.5(1)
Cl2–Ti2–S2	105.3 (1)	-
Cl2–Ti2–S2'	103.9 (1)	-
C111–S1/O1–Ti1	134.6 (1)	130.3(2)
C111–S1/O1–Ti1'	131.7 (1)	128.0(2)
C211–S2–Ti2	133.6 (1)	-
C211–S2–Ti2'	135.0 (1)	-
S1/O1–Ti1–Cp*	118.0 (1)	120.8(1)
S1'/O1'–Ti1–Cp*	117.2 (1)	121.4(1)
S2–Ti2–Cp*	118.0 (1)	-
S2'–Ti2–Cp*	117.2 (1)	-
Cl1–Ti1–Cp*	119.0 (1)	120.6(1)
Cl2–Ti2–Cp*	119.0 (1)	-

Aunque a primera vista las estructuras moleculares de los complejos **19** y **24** parecen ser similares, existen diferencias notables debidas a la diferencia de tamaño del átomo del grupo 16 que actúa como puente. Así, en el caso de **24**, la distancia Ti–O (2.027(1) Å) es considerablemente más corta que la Ti–S en

19 (2.331(1) Å), lo que acerca tanto los grupos μ -OPh entre ellos (O \cdots O: 2.559(3) Å, S \cdots S: 3.259(2) Å), como los centros metálicos (Ti \cdots Ti = 3.353(25) Å **19**, 3.144(1) Å **24**), presentando un ángulo Ti–O–Ti (101.7(1)°) mucho más abierto que el Ti–S–Ti en **19** (92.0(9) °).

La estructura molecular de **19** es muy similar a la de los complejos $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{R}(\mu\text{-S})\}_2]$ (**11–15**) previamente descritos. Sin embargo, al igual que en **20** y **21**, el impedimento estérico del grupo feniltiolato hace que los ángulos Ti–S–Ti (92.0(9) °) y S–Ti–S (88.0(9) °) se encuentren más próximos a 90° que en los sistemas dinucleares **11–15** (Ti–S–Ti: 84.4(3)–86.8(1) °, S–Ti–S: 93.2(1)–95.6(4) °). Asimismo, mientras que las distancias de enlace Ti–S (2.331(1) Å) son similares a las descritas previamente en los compuestos **11–15** (Ti–S: 2.277(2)–2.318(6) Å, la distancia Ti \cdots Ti (3.353(25) Å) es más larga (3.084(1)–3.154(1) Å). Menos importante es la diferencia entre la distancia Ti–Cl (2.286(8) Å) en **19** con respecto a **11** (2.266(4) Å).

Por otro lado, la distancia metal-metal, a pesar de ser mayor que la suma de los radios covalentes ($r = 1.36\text{--}1.60$ Å),^[105,106,107] está de acuerdo con los valores encontrados en bibliografía para sistemas dinucleares de titanio similares en las que se propone la existencia de interacciones intermetálicas como $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-Cl})\}_2]$ (3.266(1) Å),^[74] $[\text{Ti}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\eta^5\text{-}\mu\text{-C}_5\text{H}_4\text{-}\kappa\text{C})(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})\cdot(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})]$ (3.336(4) Å),^[108] y $[\text{Ti}_2(\eta^5\text{:}\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_8)(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})]$ (3.124(2) y 3.128(2) Å)^[109] (ver **Figura 39**), lo que estaría de acuerdo con el comportamiento diamagnético observado en RMN para el complejo **19**.

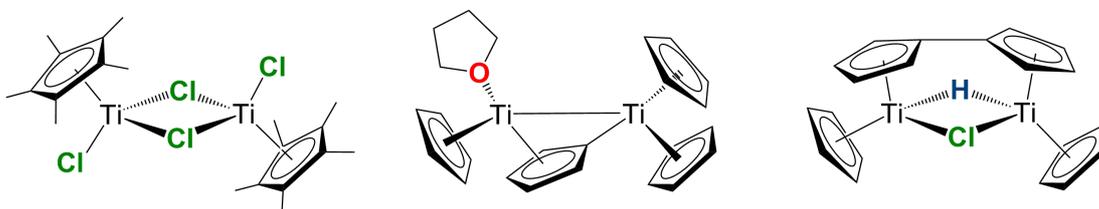


Figura 39: Esquema estructural de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-Cl})\}_2]$, $[\text{Ti}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\eta^5\text{-}\mu\text{-C}_5\text{H}_4\text{-}\kappa\text{C})(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})\cdot(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})]$ y $[\text{Ti}_2(\eta^5\text{:}\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_8)(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})]$.

Los parámetros estructurales de **19** son también similares a los que presentan los sistemas $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_2\text{R}_{3-2,4,6})\}_2]$ (R = Me, *i*Pr) descritos en la

bibliografía (ver **Figura 10**).^[45] Así, tanto las distancias de enlace Ti–S (2.303(2)–2.326(2) Å) como Ti–Cl (2.278(2)–2.293(2) Å) son comparables a los que presenta **19** (2.331(1) / 2.286(8) Å, respectivamente), así como los ángulos Ti–S–Ti (88.2(1) - 88.9(1)°) y S–Ti–S (90.4(1)–91.8(1)°). Sin embargo, el mayor efecto estérico del anillo Cp* hace que las distancias Ti···Ti en **19** se encuentren a un valor medio de 3.353(25) Å, mientras que en los ciclopentadienil derivados descritos en la bibliografía los átomos de titanio se encuentran a una distancia media de 3.233(8) Å.

Por otro lado, los valores de los ángulos Ti1–O1–Ti1' (101.7(1)°) y O1–Ti1–O1' (78.3(1)°) en el complejo **24**, claramente diferentes de los mostrados en el derivado de azufre **19**, hacen que el núcleo Ti₂O₂ adquiera una geometría rómbica. Merece la pena mencionar que los enlaces Ti–O (2.027(1) Å) en **24** son significativamente más largos que los publicados en oxoderivados de titanio(IV) como [Ti(η⁵-C₅H₅)Cl]₂(μ-O) (1.779(1) Å),^[77] o [Ti(η⁵-C₅Me₅)Cl(μ-O)]₃ (1.812(5)–1.833(5) Å),^[1b] como cabría esperar del cambio de estado de oxidación de los centros metálicos. En este sentido, valores similares de Ti-O también se pueden encontrar en complejos con ligandos μ-alcoxo tanto de titanio(III), véase [Cp₃Ti₂(μ-OEt)₂(OEt)]^[110] (2.06 Å), como derivados de titanio(IV), por ejemplo [Ti(η⁵-C₅Me₅)F₂(μ-OMe)]₂^[111] (2.02(1) Å).

2.III.B.3.M. Estudio estructural de **22** y **23**

La similitud estructural de los complejos [Ti(η⁵-C₅Me₅)₂(μ₃-S)]₄ (**22**)^{**} y [Ti(η⁵-C₅Me₅)₂(μ₃-O)]₄ (**23**) es evidente (ver **Figura 40**), y cabría esperar que ambos cristalizaran en el mismo sistema cristalino, sin embargo, la diferencia de tamaño entre los grupos μ₃-S y μ₃-O condujo a que el primero cristalizara en el grupo espacial tetragonal *I*-4, mientras que el segundo lo hiciera en el triclinico *P*-1. En la **Tabla 17** se muestra una selección de distancias y ángulos de enlace promedio.

** Datos tomados de la bibliografía

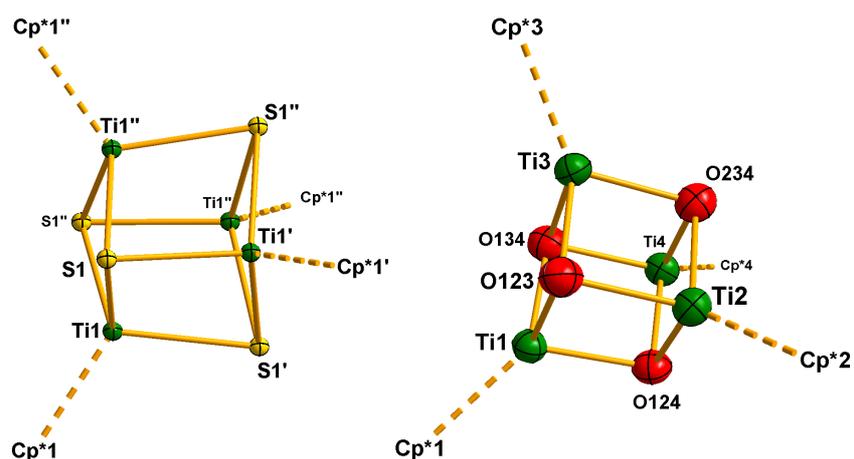


Figura 40: Estructuras moleculares de **22** y **23**. Los grupos $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ se han simplificado como Cp* por claridad.

Como ya se ha mencionado previamente en la Memoria, la estructura cristalina del complejo **22** ya había sido publicada previamente por Mach y colaboradores,^[38] la inclusión de sus datos nos permite realizar más fácilmente la comparativa estructural. La geometría adoptada por los centros metálicos en los dos compuestos puede describirse como “taburete de piano de tres patas”, ubicándose en los vértices del cubo, alternados con átomos de azufre en **22** y oxígeno en **23**.

Un examen detallado de ambas estructuras permite observar como **23** presenta una disposición tipo cubo más regular, con ángulos Ti–O–Ti (92.7(3) °) y O–Ti–O (87.2(2) °) mucho más próximos a los 90 ° que los S–Ti–S (101.2(11) °) y Ti–S–Ti (77.6(7) °) en **22**. Esta diferencia se ve acompañada por la existente entre los enlaces Ti–O (1.975(6) Å) y Ti–S (2.385(11) Å).

Tabla 17: Distancias interatómicas (Å) y ángulos (°) promedio de **22** y **23**.

	22	23
Ti–S/O	2.38(1)	1.975(6)
Ti···Ti	2.99(2)	2.857(4)
Ti–S/O–Ti	77.6(7)	92.7(3)
S/O–Ti–S/O	101(1)	87.2(2)
S/O–Ti–Cp*	115.9(1)	127(1)

La estructura del complejo **22** también muestra diferencias con respecto a los complejos sulfuro $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{R}(\mu\text{-S})\}_2]$ (**11-15**) y tiolato $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{R}(\mu\text{-SPh})\}_2]$ (**19-21**) descritos a lo largo de la presente memoria. Así, las distancias Ti–S (2.38(1) Å) en **22** son ligeramente más largas que en los derivados anteriores (2.277(2)–2.339(15) Å), mientras que las distancias metal-metal (2.99(2) Å) son más cortas que las encontradas en las especies dinucleares de Ti(III) **19-21** (3.294(2)–3.371(2) Å), e incluso que las encontradas en compuestos **11-15** de Ti(IV) (3.084(12)–3.154(1) Å), lo que podría sugerir la presencia de enlaces Ti–Ti.

Por otro lado, aunque en la estructura del derivado de titanio(III) **23**, las distancias Ti–O (1.975(6) Å), son lógicamente más largas que las encontradas en la bibliografía para óxidos organometálicos de titanio(IV) como el complejo dinuclear $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}\}_2(\mu\text{-O})]$ (1.779(1) Å),^[77] o el trinuclear $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-O})\}_3]$ (1.812(5)–1.833(5) Å),^[1b] las distancias metal-metal (2.857(4) Å) son más cortas que las de los compuestos $[\text{Ti}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\eta^5\text{-}\mu\text{-C}_5\text{H}_4\text{-}\kappa\text{C})(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})\cdot(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})]$ (3.336(4) Å)^[108] y $[\text{Ti}_2(\eta^5\text{-}\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_8)(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})]$ (3.124(2) y 3.128(2) Å).^[109] en los que se propone la presencia de interacciones intermetálicas.

**Capítulo III:
Estudios Computacionales**

Introducción

En esta Memoria nos referiremos brevemente a la teoría del funcional de la densidad (DFT), en la que están basados los cálculos llevados a cabo en esta tesis. En este sentido, en los años 1960 Pierre Hohenberg, Walter Kohn y Lu Sham demostraron que la densidad electrónica del estado fundamental contiene la información de un sistema electrónico.^[112,113] La utilización de un funcional de la densidad electrónica en el cálculo de la estructura electrónica de las moléculas conlleva una gran simplificación de las ecuaciones y, con ello, una reducción del tiempo de cálculo considerable. La principal ventaja de la DFT es incluir, en cierto sentido, la energía de correlación dinámica electrónica a un coste computacional menor que los métodos post-Hartree-Fock, lo que permite utilizarlo para calcular propiedades moleculares de compuestos de mayor tamaño o, alternativamente, utilizar conjuntos de base más extensos, obteniéndose resultados comparables, en muchos casos, a los conseguidos con métodos basados en la función de onda más costosos.

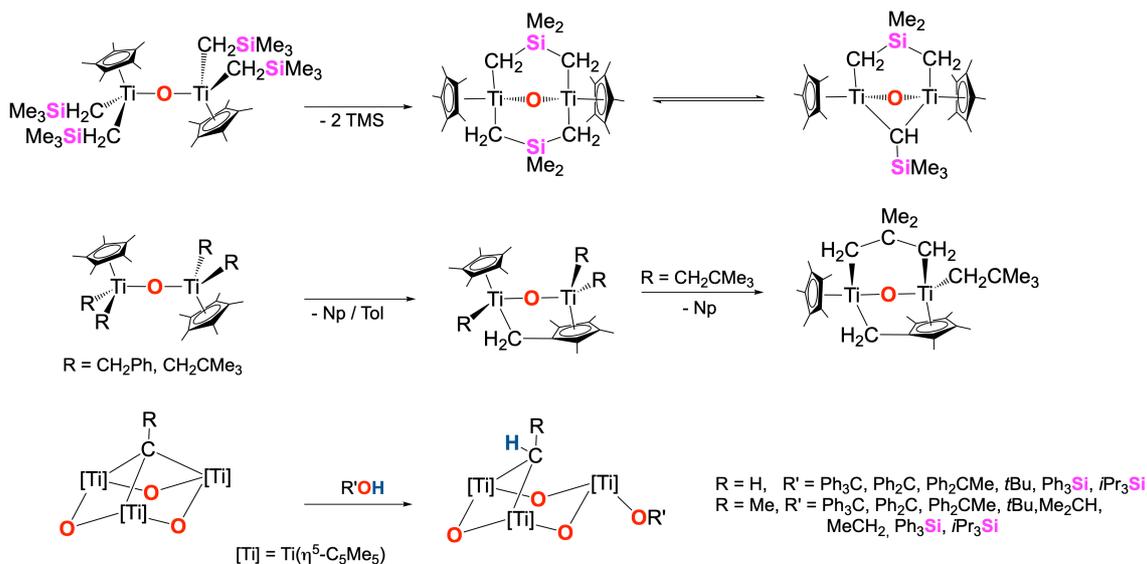
Por otro lado, el principal inconveniente de la DFT consiste en el desconocimiento de la forma exacta del funcional, convirtiéndose en el principal objetivo de investigación para muchos científicos. Así, desde la aparición de esta metodología, se han propuesto y probado numerosos funcionales.^[114] Entre ellos, uno de los más populares es el conocido como B3LYP,^[115,116,117] que se obtiene combinando el funcional de intercambio de Becke con el de correlación de Lee, Yang y Parr y tres parámetros ajustados empíricamente. Los resultados obtenidos con este funcional para diferentes parámetros estructurales, energéticos y espectroscópicos son por lo general satisfactorios cuando se comparan con los experimentales, y poseen una calidad similar a los que proporcionan métodos de cálculo más costosos.^[118]

Posteriormente se han propuesto nuevos funcionales, siendo también ampliamente utilizado el funcional PBE0, basado en los funcionales desarrollados por Perdew, Burke y Ernzerhof, y descrito por Adamo y Barone.^[119,120,121,122]

La implementación en programas computacionales comerciales tanto de los métodos DFT, como de los basados en la función de onda, supuso una gran revolución porque permitió el uso de estas metodologías, anteriormente reservadas únicamente a expertos químicos teóricos y a moléculas de pequeño tamaño, a toda la comunidad científica y a especies de cada vez mayores dimensiones. En la actualidad es muy frecuente encontrar contribuciones científicas que presentan una combinación de estudios experimentales y computacionales que, utilizados de manera complementaria, permiten obtener un mejor entendimiento de las transformaciones químicas analizadas.^[118]

En los estudios computacionales que involucran complejos metálicos o compuestos organometálicos, los métodos basados en la teoría del funcional de la densidad son los más empleados.^[3,4,11,12,123] En este sentido, el funcional B3LYP se ha utilizado en estudios combinados realizados por nuestro grupo de investigación, en colaboración con el grupo dirigido por los doctores Carbó y Poblet de la Universitat Rovira i Virgili de Tarragona, pudiendo describir parámetros estructurales, termodinámicos y cinéticos de procesos químicos que involucran complejos basados en titanio. Así, se abordó el estudio de procesos de transferencia de hidrógeno a grupos alquilidino soportados sobre los óxidos organometálicos de titanio $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-O})\}_3(\mu_3\text{-CR})]$ (R = H, Me), mediante activación de alcoholes y silanoles (ver **Esquema 29**).^[11,12] Más recientemente, se han estudiado también diferentes procesos de activación de enlaces C–H y transferencia de hidrógeno en los óxidos dinucleares de titanio $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{R}_2\}_2(\mu\text{-O})]$ (R = CH₂SiMe₃, CH₂CMe₃, CH₂Ph),^[3,4,123] similares a los descritos a lo largo de esta tesis, utilizando de nuevo el funcional B3LYP.

Sin embargo, para describir correctamente la contribución de los efectos estéricos de algunos de los compuestos más voluminosos descritos en el **Capítulo II**, fue necesario tener en cuenta correcciones de dispersión.



Esquema 29: Procesos estudiados computacionalmente mediante DFT.

En este sentido, Grimme y colaboradores han desarrollado una corrección empírica para los efectos de dispersión conocido como D3,^[124,125] que permite mitigar la sub y/o sobre-estimación de los efectos estéricos y su influencia en parámetros geométricos y valores de energía que se obtienen de los cálculos computacionales.^[126,127,128] Desafortunadamente, el uso del funcional B3LYP junto con la corrección de la dispersión D3 nos condujo de forma recurrente a la aparición de problemas técnicos, debido posiblemente a que el algoritmo correspondiente ha sido implementado hace relativamente poco tiempo en los paquetes de programas computacionales.

Por otra parte, el nivel de cálculo PBE0-D3(BJ)/Def2-TZVP//PBE0-D3(BJ)/Def2-SV(P) se ha empleado recientemente en la descripción de la reactividad de complejos que contienen puentes Ti–O–Ti y Ta–S–Ta, obteniendo muy buenos resultados.^[129,130] Así, los problemas encontrados para utilizar el funcional B3LYP, en combinación con el buen ajuste observado empleando PBE0 junto con las correcciones empíricas D3 en los estudios mencionados, nos animaron a utilizar esta metodología para llevar a cabo los cálculos computacionales que se desarrollarán en este capítulo.

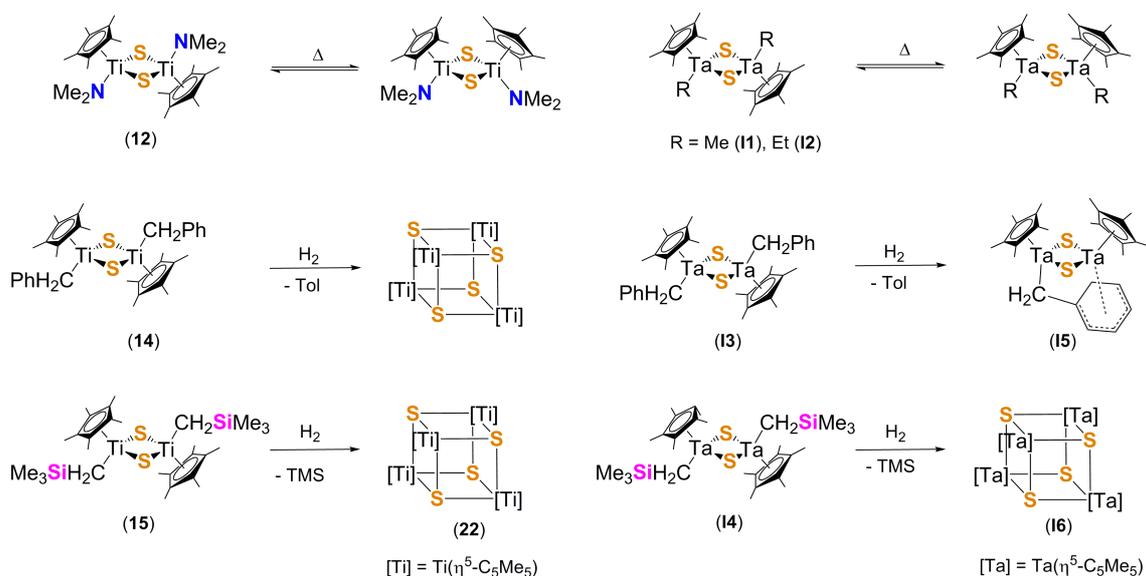
Con la intención de determinar la idoneidad y calibrar el método de cálculo elegido para llevar a cabo los estudios que fueran surgiendo a lo largo de esta

tesis, procedimos a realizar una comparación entre las estructuras optimizadas por DFT con las obtenidas por difracción de Rayos-X (ver sección **3.A.**), consiguiendo una buena concordancia entre ambas. A continuación, decidimos evaluar el grado de ajuste de los parámetros cinéticos y termodinámicos que se obtienen en comparación con estudios computacionales realizados anteriormente, por lo que decidimos estudiar algunas de las reacciones más representativas del **Esquema 29** y comparar los resultados con los obtenidos previamente con el funcional B3LYP (ver sección **4.C**). Asimismo, obtuvimos resultados similares en la descripción de energías de Gibbs de activación a 25 °C para los procesos estudiados previamente. Sin embargo, como cabría esperar, la inclusión de correcciones de dispersión en los cálculos tiene como resultado una mayor estabilización de las especies más impedidas estéricamente. En consecuencia, las energías de Gibbs de las reacciones del **Esquema 29** calculadas con nuestro nivel de cálculo son generalmente menos negativas que las calculadas previamente con un nivel de cálculo que no tiene en consideración las correcciones por dispersión y tiende a sobreestimar la repulsión estérica existente entre los ligandos más voluminosos.

Por todo lo anterior, decidimos continuar con esta metodología y, a menos que se especifique lo contrario, los cálculos que se describen en la presente Memoria se han realizado al nivel de cálculo PBE0-D3(BJ)/Def2-TZVP//PBE0-D3(BJ)/Def2-SV(P) (ver sección **4.C** para una descripción más detallada). A este respecto, es conveniente recordar de qué procesos vamos a hablar a continuación (ver **Esquema 30**).

Por un lado, en el tratamiento térmico del complejo $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{NMe}_2(\mu\text{-S})\}_2]$ (**12**) a 80 °C, observamos por RMN-¹H la formación de un conjunto de señales muy similares al del reactivo de partida, lo que podría indicar la presencia de un equilibrio de isomerización *anti-sin*. Simultáneamente, los complejos $[\{\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Me}(\mu\text{-S})\}_2]$ (**11**) y $[\{\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Et}(\mu\text{-S})\}_2]$ (**12**) sintetizados por Cristina Hernández Prieto,^[52,131] doctoranda del mismo grupo de investigación, desarrollan un comportamiento similar. En el caso de **11**, el equilibrio se alcanza a ≈95 °C cuando el proceso se lleva a cabo en presencia de luz, mientras que no se observa este comportamiento en completa oscuridad, lo que indica un

proceso fotoquímico. Sin embargo, en el caso de **12**, el equilibrio se alcanza a la misma temperatura tanto en presencia como en ausencia de luz. La ausencia de antecedentes bibliográficos sobre procesos similares, y la falta de mayores evidencias experimentales, nos decidieron a estudiar mediante cálculos DFT el mecanismo involucrado en ellos.



Esquema 30: Procesos estudiados computacionalmente en el **Capítulo III**.

Por otro lado, las reacciones con H_2 de los complejos $[\{Ti(\eta^5-C_5Me_5)(CH_2Ph)(\mu-S)\}_2]$ (**14**) y $[\{Ti(\eta^5-C_5Me_5)(CH_2SiMe_3)(\mu-S)\}_2]$ (**15**) generaron el producto $[\{Ti(\eta^5-C_5Me_5)(\mu_3-S)\}_4]$ (**22**) con liberación de tolueno y TMS respectivamente. Sin embargo, a pesar de la similitudes estructurales entre **14** y $[\{Ta(\eta^5-C_5Me_5)(CH_2Ph)(\mu-S)\}_2]$ (**13**), la hidrogenación de **13** condujo a la obtención del inesperado producto $[\{Ta(\eta^5-C_5Me_5)(\mu-S)\}_2(\mu-\eta^5-C_6H_6CH_2-\kappa C)(CH_2Ph)]$ (**15**), mientras que, como cabría esperar, la hidrogenación de $[\{Ta(\eta^5-C_5Me_5)(CH_2SiMe_3)(\mu-S)\}_2]$ (**14**) generó $[\{Ta(\eta^5-C_5Me_5)(\mu_3-S)\}_4]$ (**16**), análogo de **22**. El interés por comprender estos procesos, y las diferencias observadas experimentalmente, nos indujo a estudiar en primer lugar los mecanismos involucrados en la hidrogenación de **14** e **13**, y realizar el correspondiente tratamiento comparativo. Por otro lado, evaluamos el proceso de hidrogenación de **14** para hacer el estudio apropiado de las similitudes entre los mecanismos involucrados en la hidrogenación de **14**, **15** e **14**.

3.A. Estudios estructurales

Antes de comenzar a describir los mecanismos de los procesos estudiados computacionalmente, consideramos necesario realizar una comparación estructural entre las geometrías optimizadas mediante cálculos DFT y las estructuras obtenidas por difracción de rayos-X. El objetivo de este estudio es, tal y como se ha comentado en la introducción, comprobar la idoneidad del método de cálculo escogido para describir la estructura de los compuestos que participan en los procesos descritos en los siguientes apartados de la Memoria y realizar el análisis de la estructura electrónica en ciertas especies dinucleares de Ti en bajo estado de oxidación con ligandos sulfuro puente.

3.A.1. Estudio estructural de complejos mono y dinucleares de Ti(IV)

En las **Tablas 18, 19 y 20** se han recopilado una selección de distancias y ángulos de enlace para las especies $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{R}'(\text{SR})]$ [$\text{R} = \text{Cl}$, $\text{R}' = \text{Si}i\text{Pr}_3$ (**1**), Ph (**3**), SiMe_3 (**9**); $\text{R} = \text{Me}$; $\text{R}' = \text{SiMe}_3$ (**10**)], $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ (**5**) y $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{R}(\mu\text{-S})\}_2]$ [$\text{R} = \text{Cl}$ (**11**), NMe_2 (**12**), C_6H_5 (**13**), CH_2Ph (**14**), CH_2SiMe_3 (**15**)], así como las diferencias encontradas en valor absoluto de los valores obtenidos computacionalmente mediante nuestro nivel de cálculo [PBE0-D3(BJ)/Def2-SV(P)] y los experimentales (rayos-X). En las **Figuras 41 y 42** podemos observar las geometrías obtenidas tras el proceso de optimización geométrica.

Tabla 18: Selección de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) experimentales (RX), y valor absoluto de las diferencias encontradas con los valores teóricos para **1, 3, 9 y 10**.

	1		3		9		10	
	RX	\Delta	RX	\Delta	RX	\Delta	RX	\Delta
Ti-R	2.250	0.002	2.252	0.007	2.249	0.001	2.088	0.008
Ti-S	2.288	0.013	2.292	0.002	2.297	0.022	2.330	0.009
S-Si/C	2.168	0.128	1.784	0.002	2.165	0.021	2.135	0.023
R-Ti-R	102.1	1.4	102.7	3.5	101.3	3.0	98.0	2.5
R-Ti-S	106.7	0.7	106.0	0.5	106.2	0.8	107.6	0.2
Ti-S-Si/C	117.8	9.2	100.4	4.3	110.5	4.7	113.6	4.0

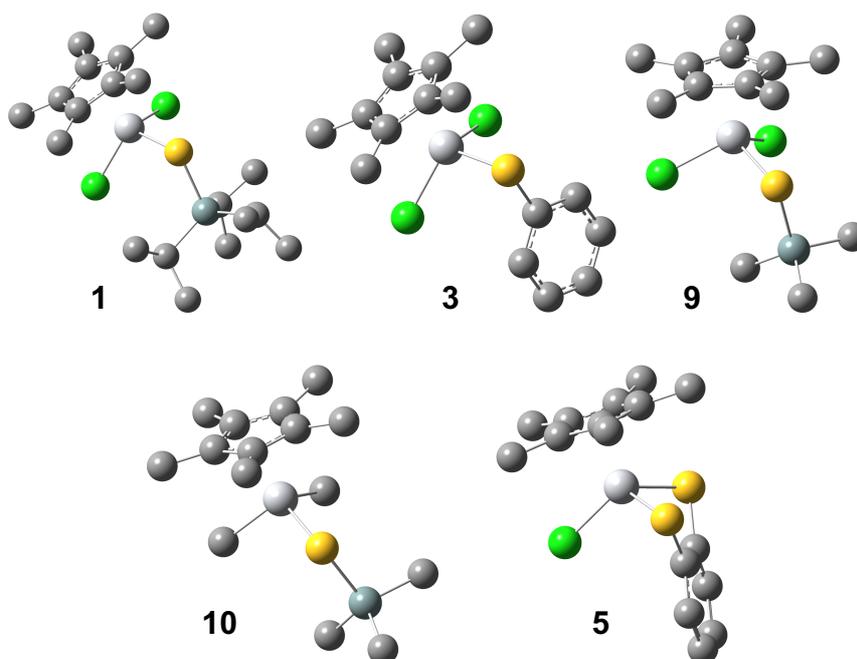


Figura 41: Geometrías optimizadas de **1**, **3**, **9**, **10** y **5**. Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad.^{††}

Tabla 19: Selección de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) experimentales (RX), y valor absoluto de las diferencias encontradas con los valores teóricos para **5**.

5					
	RX	$ \Delta $		RX	$ \Delta $
Ti-Cl	2.275	0.022	Cl-Ti-S	108.9	0.7
Ti-S	2.291	0.001	S-Ti-S	91.8	0.2
Ti-C	2.70	0.030	Ti-S-C	82.4	1.1
S-C	1.760	0.007	S-C-C	122.3	0.2

Tal y como se puede observar, la mayoría de las diferencias estructurales entre las geometrías optimizadas y las obtenidas cristalográficamente son inferiores a 0.030 Å en distancias, y a 5 ° en ángulos. Solamente la distancia S-Si y los ángulos R-Ti-R y Ti-S-Si/C en los complejos mononucleares de Ti(IV) superan esas diferencias, aunque no suponen una variación especialmente significativa. En este sentido, el compuesto **1** es el complejo que muestra las mayores

^{††} De la misma forma que con las estructuras cristalinas, de ahora en adelante se omitirá la alusión a la omisión de la mayoría de los átomos de hidrógeno en estas representaciones.

discrepancias con respecto a la correspondiente estructura cristalina con diferencias de 0.128 Å para S–Si y de 9.2 ° en Ti–S–Si/C. Esto puede deberse a la mayor flexibilidad conformacional que presenta el fragmento $\text{SSi}i\text{Pr}_3$. De hecho, la disposición de este ligando no es la misma en la estructura calculada y en la obtenida por difracción de rayos-X, pues algunos grupos $i\text{Pr}$ de la geometría optimizada se encuentran girados con respecto a la geometría cristalina, lo que es indicativo, además, de la posibilidad de que existan otros mínimos más estables.

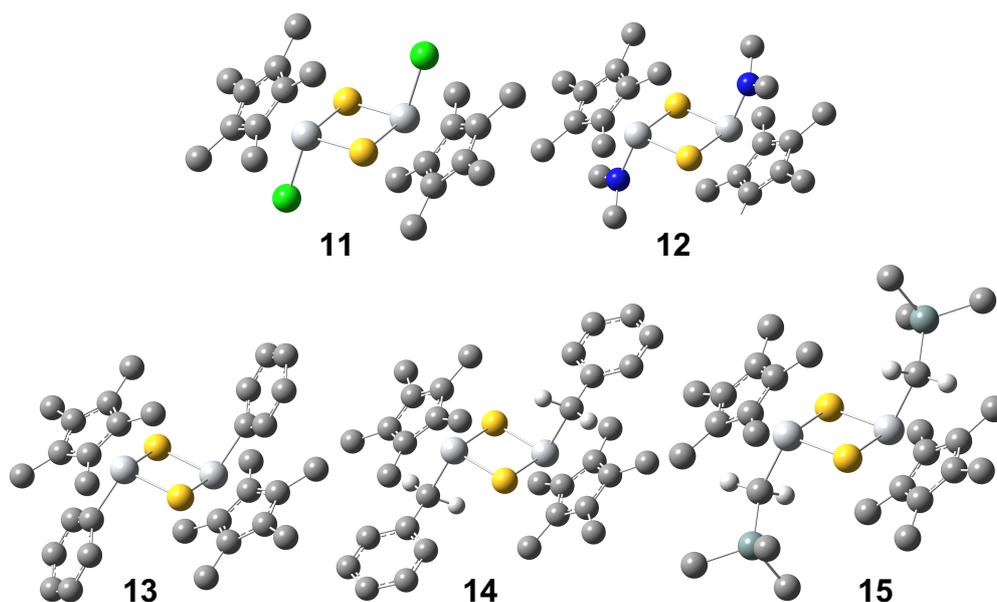


Figura 42: Geometrías optimizadas de **11-15**.

Tabla 20: Selección de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) experimentales (RX), y valor absoluto de las diferencias encontradas con los valores teóricos para **11-15**.

	11		12		13		14		15	
	RX	$ \Delta $								
Ti–S	2.277	0.003	2.318	0.008	2.297	0.007	2.301	0.001	2.30	0.002
Ti–R	2.266	0.002	1.906	0.006	2.122	0.036	2.154	0.042	2.108	0.029
Ti⋯Ti	3.127	0.021	3.150	0.001	3.092	0.024	3.137	0.008	3.154	0.006
Ti–S–Ti	86.8	0.9	85.6	0.3	84.6	0.4	85.9	0.1	86.3	0.3
S–Ti–S	93.2	0.9	94.4	0.3	95.4	0.4	94.1	0.1	93.7	0.3
S–Ti–R	105.0	0.4	103.5	1.0	102.1	1.9	102	0.1	103.5	1.9

Por otro lado, se han empleado diferentes niveles de cálculo empleando B3LYP y PBE0 como funcionales, incluyendo o no correcciones de dispersión empíricas D3 y con diferentes tipos de bases para el complejo **12**, como se muestra en la **Tabla 30** de la sección **4.C**. En todos los casos, la descripción de la geometría es muy similar con los diferentes métodos de cálculo empleado, aunque se pone de manifiesto una mejor concordancia cuando se utiliza el formalismo D3 de Grimme para corregir las interacciones debidas a la dispersión, especialmente para la descripción de las distancias Ti...Ti.

Analizadas las diferencias encontradas entre los parámetros estructurales teóricos y experimentales, podemos concluir que el método de cálculo escogido [PBE0-D3(BJ)/def2-SV(P)] [119-122,124, 132, 133, 134] proporciona resultados que reproducen de manera satisfactoria las estructuras de las especies tanto mononucleares como dinucleares de Ti(IV) estudiadas, y que las mayores diferencias encontradas pueden deberse a la flexibilidad conformacional de los ligandos presentes en las moléculas.

3.A.2. Estudio estructural de **16** y **17**

Continuando con el estudio comparativo de las estructuras obtenidas cristalográficamente y las geometrías optimizadas computacionalmente, y siguiendo con las conclusiones alcanzadas en los apartados anteriores, los complejos $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-S})\}_2(\mu\text{-NMe}_2)]$ (**16**) y $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-S})\}_2(\mu\text{-CH}_2\text{CHCH}_2)]$ (**17**) resultan adecuados para analizar la correlación del método de cálculo con sistemas rígidos de titanio en bajo estado de oxidación. A este respecto, en la **Tabla 21** se han recopilado una selección de distancias y ángulos de enlace para estas especies, así como las diferencias encontradas en valor absoluto de los valores obtenidos computacionalmente y los experimentales (rayos-X). En la **Figura 43** se pueden observar las estructuras de **16** y **17** resultantes del proceso de optimización geométrica.

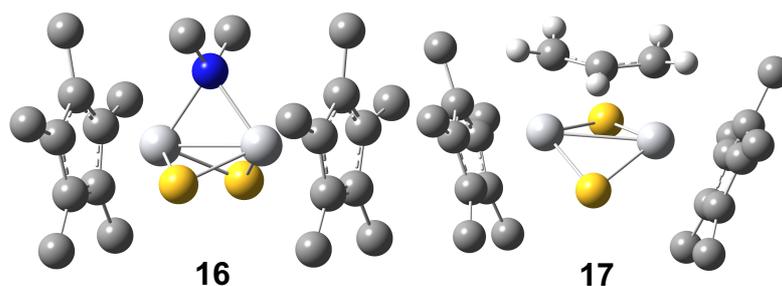


Figura 43: Geometrías optimizadas de **16** y **17**.

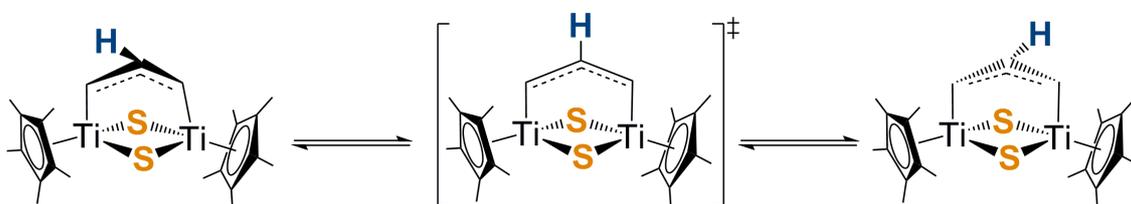
Tabla 21: Selección de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) experimentales (RX), y valor absoluto de las diferencias encontradas con los valores teóricos para **16** y **17**.

	16		17	
	RX	\Delta	RX	\Delta
Ti-S	2.312	0.006	2.300	0.006
Ti-N/Cα	2.124	0.001	2.250	0.005
Ti-Cβ	-	-	2.759	0.005
Cα-Cβ	-	-	1.266	0.144
Ti...Ti	2.574	0.032	2.821	0.036
Ti-S-Ti	67.6	0.7	75.7	0.9
S-Ti-S	95.8	1.4	97.0	1.3
S-Ti-N/Cα	87.7	0.1	-	0.1
Ti-Cα-Cβ	-	-	99.6	4.1
Ti-N/Cβ-Ti	74.6	1.1	61.5	1.5
Cα-Cβ-Cα	-	-	167.3	38.1

Por un lado, los resultados obtenidos con la especie **16** parecen ajustarse perfectamente a la estructura resuelta mediante difracción de rayos-X. En este sentido, la diferencia entre los valores experimentales y los optimizados computacionalmente no superan el 1.5 %.

Por otro lado, las variaciones encontradas con respecto al derivado **17** son más significativas. Así, aunque las diferencias en los parámetros geométricos que involucran al núcleo Ti_2S_2 no superan el 1.3 %, los valores obtenidos para el sistema alilo distan bastante de los resultados experimentales. En este sentido,

el valor de las distancias $C\alpha-C\beta$ varía un 11.4 %, mientras que la diferencia en el valor del ángulo $C\alpha-C\beta-C\alpha$ llega hasta el 22.8 %. Estas diferencias pueden deberse al hecho de que el sistema alilo se encuentre en un proceso dinámico cambiando de orientación el hidrógeno soportado en $C\beta$ (ver **Esquema 31**).



Esquema 31: Representación del proceso dinámico del sistema alilo

A este respecto, la geometría optimizada representa la situación estática de uno de los mínimos energéticos del proceso, mientras que, en el cristal, el resultado obtenido es un promedio estadístico de ambas disposiciones, lo que conduce a resolver una situación que geoméricamente es más parecida al estado de transición que se obtendría computacionalmente, que a la estructura de un mínimo energético.

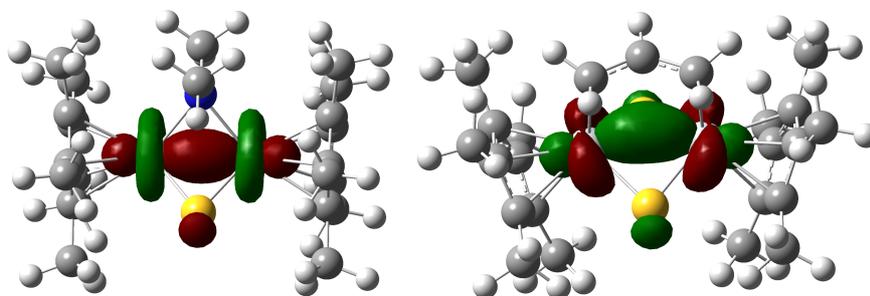


Figura 44: Representación de los orbitales SOMO de los complejos **16** y **17**.

Merece la pena recordar que **16** y **17** son especies de valencia mixta de Ti(III) y Ti(IV), por lo que ambas poseen un electrón desapareado, causante del comportamiento paramagnético de las mismas. Un análisis del Orbital Molecular Ocupado Individualmente (SOMO según sus siglas en inglés) de ambas especies muestra que, en ambos casos, son orbitales moleculares enlazantes entre los dos centros metálicos formados por la combinación de orbitales d de cada Ti (ver **Figura 44**). En este sentido, se puede deducir que la mayor

probabilidad de encontrar dicho electrón es deslocalizado directamente entre los centros metálicos, sin contribución de ninguno de los ligandos puente.

3.A.3. Estudio estructural de complejos dinucleares de Ti(III)

Siguiendo con el esquema comparativo de los parámetros estructurales obtenidos cristalográficamente y los optimizados computacionalmente, procedimos a estudiar los complejos $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-1,2-SC}_6\text{H}_4\text{S})\}_2]$ (**18**), $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-SPh})\}_2]$ (**19**), $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Me}(\mu\text{-SPh})\}_2]$ (**20**) y $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{Ph})(\mu\text{-SPh})\}_2]$ (**21**). Como estos derivados se basan en una estructura dinuclear de Ti (III), existen estados electrónicos con dos multiplicidades de espín posibles: singlete, formalmente con un electrón por centro metálico con la posibilidad de encontrarse apareados formando un enlace Ti–Ti; o triplete, con ambos electrones desapareados y con el mismo espín, localizados cada uno de ellos en cada uno de los centros metálicos. Por ello, en las **Tablas 22 y 23** se han recogido una selección de distancias y ángulos de enlace para estas especies, así como las diferencias encontradas en valor absoluto de los valores obtenidos mediante nuestro método de cálculo [PBE0-Def2-SV(P)] y los experimentales (rayos-X). En las **Figuras 45 y 46** se pueden observar las geometrías de **18** y **19-21** (singlete y triplete) respectivamente, resultantes del proceso de optimización geométrica.

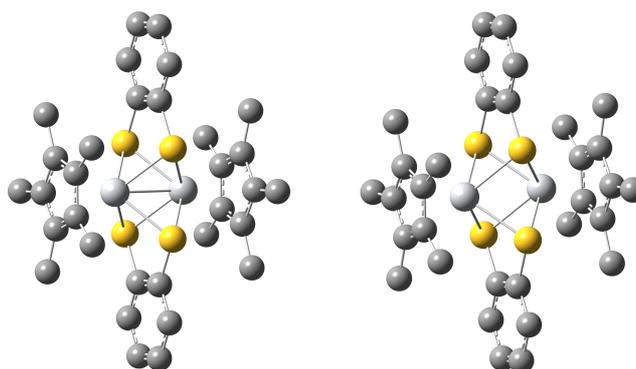


Figura 45: Geometrías optimizadas de **18** en estado singlete (izquierda) y triplete (derecha).

Tabla 22: Selección de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) experimentales (RX), y valor absoluto de las diferencias encontradas con los valores teóricos para **18**.

18			
	RX	Δ Singlete	Δ Triplete
Ti-S	2.507	0.002	0.045
S-C	1.768	0.001	0.002
Ti-C	3.386	0.022	0.013
C1-C6	1.395	0.013	0.013
Car-Car	1.384	0.013	0.014
Ti···Ti	2.650	0.087	0.142
Ti-S-Ti	63.8	2.2	2.6
S-Ti-S	75.6	1.4	0.8
S-Ti-S'	116.2	0.6	1.7
Ti-S-C	103.1	0.5	0.7
S-C1/6-C6/1	118.3	0.7	0.4

Respecto al compuesto **18**, como se puede observar, las diferencias entre las geometrías obtenidas en singlete y triplete con respecto a la estructura resuelta cristalográficamente son prácticamente similares. Así, las mayores diferencias en las estructuras se producen en el valor de distancias Ti···Ti (Singlete: 2.563 Å; Triplete: 2.792 Å; Experimental: 2.650 Å), y en el ángulo Ti-S-Ti (Singlete: 61.6 °; Triplete: 66.4 °; Experimental: 63.8 °), aunque cabe destacar que la estructura singlete se ajusta mejor a la geometría obtenida experimentalmente. Además, la diferencia del contenido energético obtenido para las estructuras singlete y triplete de $\Delta E = -0.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ es muy pequeño, siendo la estructura triplete ligeramente más estable. No obstante, la falta de datos experimentales que avalen la estructura electrónica del complejo y en base a los resultados computacionales, no podemos descartar la contribución de ninguna de las situaciones calculadas (singlete y triplete) en la descripción electrónica de este compuesto.

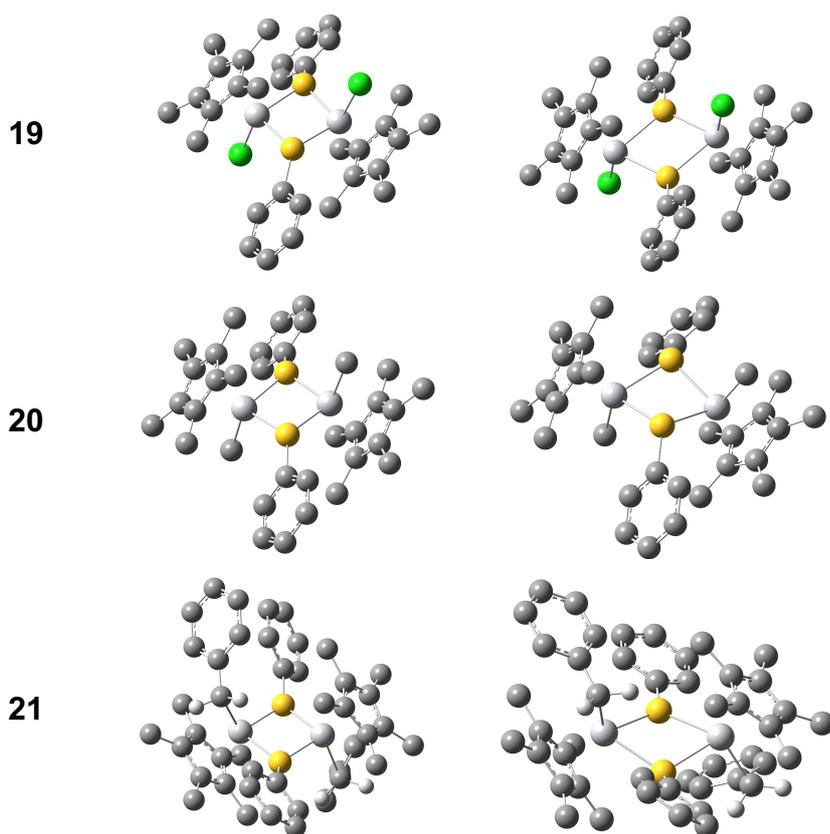


Figura 46: Geometrías optimizadas de **19-21** en estado singlete (izquierda) y triplete (derecha).

En el caso de las especies **19-21**, podemos observar claramente un mejor ajuste de los parámetros geométricos obtenidos computacionalmente en estado electrónico singlete con la estructura obtenida mediante difracción de rayos-X, en concordancia con el carácter diamagnético de todas ellas como se observa en RMN.

Tabla 23: Selección de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) experimentales (RX), y valor absoluto de las diferencias encontradas con los valores teóricos para **19**, **20** y **21**.

	19			20			21		
	RX	$ \Delta $ Singlete	$ \Delta $ Triplete	RX	$ \Delta $ Singlete	$ \Delta $ Triplete	RX	$ \Delta $ Singlete	$ \Delta $ Triplete
Ti-S	2.332	0.016	0.144	2.327	0.012	0.172	2.339	0.028	0.157
Ti-R	2.286	0.001	0.002	2.12	0.019	0.004	2.174	0.010	0.026
C-S	1.773	0.000	0.001	1.79	0.013	0.020	1.781	0.005	0.015
Ti...Ti	3.353	0.254	0.447	3.294	0.169	0.501	3.357	0.185	0.651
Ti-S-Ti	92.0	8.0	14.8	90.1	5.4	4.9	91.8	5.2	15
S-Ti-S	88.0	7.7	14.8	89.8	7.8	8.6	88.3	5.1	17.2
R-Ti-S	104.5	1.9	1.5	102.9	0.4	0.9	101.7	2.4	6.4
C-S-Ti	133.7	2.4	10.3	134.7	1.3	15.4	134.1	0.8	12.5

No obstante, tal y como se puede observar en la **Tabla 23**, las diferencias encontradas entre los parámetros geométricos que involucran al núcleo Ti_2S_2 son mayores que las observadas en el compuesto **18**. Las discordancias son especialmente significativas en las distancias $Ti \cdots Ti$, con los valores experimentales (3.353 y 3.294 Å respectivamente para **19** y **20**) intermedios entre los calculados para el estado singlete (3.099 y 3.125 Å respectivamente para **19** y **20**) y para el estado triplete (3.800 y 3.795 Å respectivamente para **19** y **20**). Sin embargo, la optimización de las estructuras **19** y **20** manteniendo la distancia $Ti \cdots Ti$ fija a la distancia observada en la estructura de rayos X muestra una diferencia con el mínimo en estado singlete de solo 0.6 y 0.9 kcal·mol⁻¹ respectivamente y, por lo tanto, las discrepancias entre las estructuras observadas podrían ser debidas a fuerzas de empaquetamiento en la estructura en estado sólido. Además, las geometrías obtenidas computacionalmente de los compuestos **19** y **20** en estado triplete son ligeramente más estables que las estructuras en singlete ($\Delta E = -5.6$ y -0.4 kcal·mol⁻¹ respectivamente).

Por todo lo expuesto anteriormente, la situación electrónica real del sistema podría ser más compleja, por lo que se pasó a evaluar la posibilidad de que el estado fundamental de estos sistemas correspondiera a un estado singlete con acoplamiento antiferromagnético entre los dos átomos de Ti(III). Para ello, se llevó a cabo una nueva descripción de los derivados **19** y **20** mediante cálculos de ruptura de simetría (BS DFT).^[135,136] En este sentido, se usó la geometría optimizada computacionalmente en estado triplete para desarrollar este estudio, obteniendo así estados electrónicos con acoplamiento antiferromagnético con una diferencia de energía con respecto al respectivo triplete de $\Delta E = -0.7$ y -1.1 kcal·mol⁻¹, encontrándose energéticamente por debajo de sus singletes de capa cerrada correspondientes. Por lo que se puede concluir que el estado electrónico fundamental para **19** y **20**, y posiblemente también para **21**, puede ser descrito como un singlete con acoplamiento antiferromagnético entre los dos átomos metálicos.

En este sentido, merece la pena destacar un estudio computacional publicado recientemente,^[74] en el que se describe la variación de energía del complejo

$[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-Cl})\}_2]$, estructuralmente similar a los derivados **19**, **20** y **21**, al variar la distancia $\text{Ti}\cdots\text{Ti}$ mediante métodos multi-configuracionales CASPT2//CASSCF. Como se puede observar en la **Figura 47**, extraída del artículo en cuestión, la estructura en estado singlete posee un mínimo energético cuando la distancia $\text{Ti}\cdots\text{Ti}$ se encuentra en torno a 3.4 Å, próximo a los 3.266 (1) Å medidos experimentalmente, mientras que el mínimo de la estructura triplete alarga ligeramente esta distancia hasta 3.6 Å, con una diferencia energética entre mínimos de apenas 3 kcal·mol⁻¹. Por lo tanto, es muy posible que el complejo $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-Cl})\}_2]$ se encuentre en un proceso dinámico singlete-triplete en condiciones ambientales.

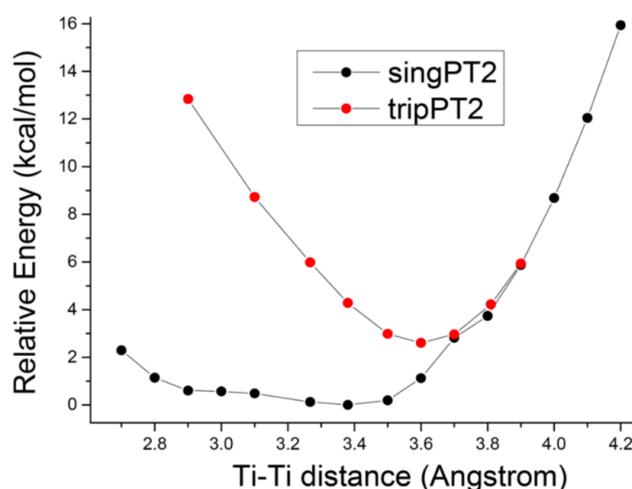


Figura 47: Correcciones de energía CASPT2//CASSCF en los estados singlete y triplete de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-Cl})\}_2]$ sobre las geometrías optimizadas a nivel CASSCF a lo largo de la distancia Ti-Ti .^[74]

Como conclusión, es probable que, debido a las similitudes estructurales con $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-Cl})\}_2]$, el complejo **19** manifieste un comportamiento análogo tanto en disolución como en estado sólido (y muy posiblemente **18**, **20** y **21**). De hecho, cambios en la distancia $\text{Ti}\cdots\text{Ti}$ desde 2.8 hasta 3.6 Å suponen un cambio energético del orden de 1 kcal/mol (ver **Figura 47**), y por tanto, aunque las diferencias entre los parámetros estructurales recogidos en la **Tabla 23** sean grandes, no representarían un cambio energético significativo.

3.A.4. Estudio estructural de **22**

Para finalizar, se abordó el estudio del complejo $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu_3\text{-S})\}_4]$ (**22**). En este sentido, este sistema de Ti(III) puede adoptar estados electrónicos con tres multiplicidades de espín posibles: singlete, triplete, y quintuplete. Sin embargo, solo se pudieron optimizar las geometrías de los estados singlete y quintuplete, puesto que los cálculos para el estado triplete no llegaron a converger en los intentos realizados. Así, en la **Tabla 24** se ha recopilado una selección de distancias y ángulos de enlace para estas especies, así como las diferencias encontradas en valor absoluto de los valores obtenidos computacionalmente y los experimentales (rayos-X).^[38] En la **Figura 48** se puede observar las geometrías obtenidas en el proceso de optimización geométrica de **22** en estados singlete y quintuplete.

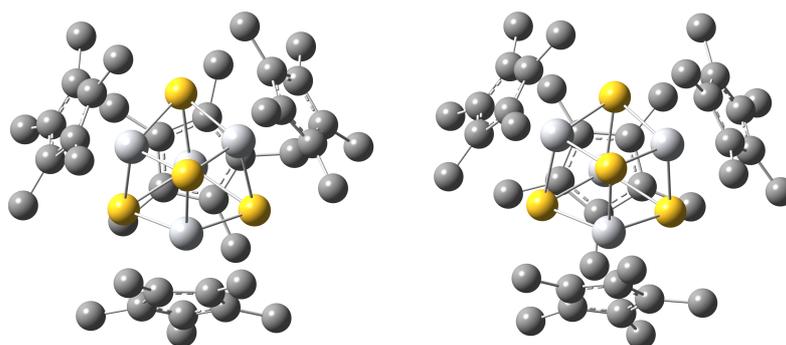


Figura 48: Geometrías optimizadas de **22** en estado singlete (izquierda) y quintuplete (derecha).

Tabla 24: Selección de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) experimentales (RX), y valor absoluto de las diferencias encontradas con los valores teóricos para **22**.

22			
	RX	\Delta Singlete	\Delta Triplete
Ti-S	2.387	0.007	0.001
Ti...Ti	2.992	0.072	0.068
Ti-S-Ti	77.8	1.7	2.3
S-Ti-S	100.9	1.3	1.8

Como se puede observar, ambas geometrías optimizadas presentan variaciones muy similares con respecto a la estructura cristalina, por lo que ambas situaciones electrónicas conducen a una geometría próxima a la obtenida cristalográficamente. En cualquier caso, el método de cálculo escogido refleja de manera muy satisfactoria la estructura de compuestos de este tipo. Es probable que exista una situación dinámica entre estados electrónicos similar a la propuesta para los complejos **18**, **19**, **20**, y **21** debido a las grandes similitudes entre ambas geometrías, al similar contenido energético entre ellas de $\Delta E = 0.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, y que en RMN- ^1H las señales de Cp* aparecen a 2.56 ppm cuando en el resto de compuestos salen alrededor de 2 ppm, lo que estaría de acuerdo con un equilibrio dinámico entre ambas situaciones electrónicas ocurriendo más rápidamente que la escala de tiempos de RMN.

3.B. Isomerización de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{NMe}_2(\mu\text{-S})\}_2]$ (**12**)

Durante el tratamiento térmico de **12** a 80 °C, observamos la aparición de un nuevo conjunto de señales en RMN-¹H similar al de la especie de partida. En este sentido, el espectro se tomó a temperatura ambiente en benceno-d₆, observándose una relación 4:1 entre el compuesto inicial y el nuevo derivado. El aislamiento de esta nueva especie no ha sido posible debido a la baja proporción con la que se obtiene, su similar solubilidad con **12** en diferentes disolventes orgánicos, y la imposibilidad de separarlos mediante técnicas cromatográficas. Para tratar de entender qué especie o especies pueden estar produciendo estas señales, procedimos a optimizar computacionalmente por DFT diferentes estructuras de compuestos mono-, di- y tetranucleares cuya formación durante el proceso de reacción podría ser perfectamente razonable, y comparamos sus contenidos energéticos con el del compuesto **12**.

Tal y como se puede observar en la **Figura 49**, evaluamos la posibilidad de que se formase la especie clúster dimetálica **OP1** por coordinación simétrica de los grupos dimetilamido entre los centros metálicos. Sin embargo, a la hora de optimizar computacionalmente esta geometría, el cálculo convergió hacia la estructura del derivado **12** (**12a** isómero *anti*). A continuación, consideramos el intercambio de los dos puentes $\mu\text{-S}$ por $\mu\text{-NMe}_2$, como representa **OP2**. En este sentido, el cálculo dio como resultado una estructura simétrica y perfectamente razonable, pero su contenido energético con respecto al producto de partida ($\Delta G_{298} = 48.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) es demasiado elevado como para formarse en las condiciones experimentales de reacción. También tuvimos en cuenta la posibilidad de la fragmentación de la molécula en dos monómeros como **OP3** u **OP4** por coordinación del disolvente. No obstante, las energías que se obtienen tras el cálculo de optimización geométrica son, de nuevo, demasiado elevadas como para considerar su formación, esto es, $\Delta G_{298} = 71.6$ y $75.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivamente.

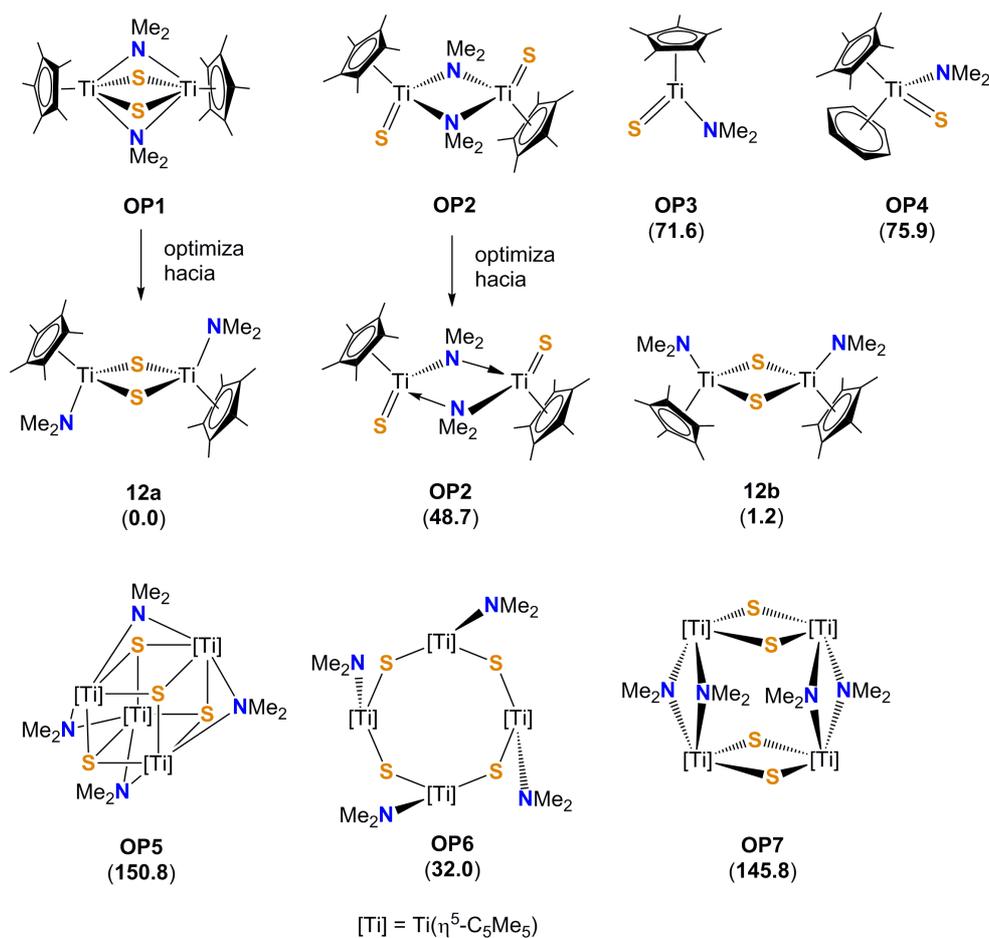


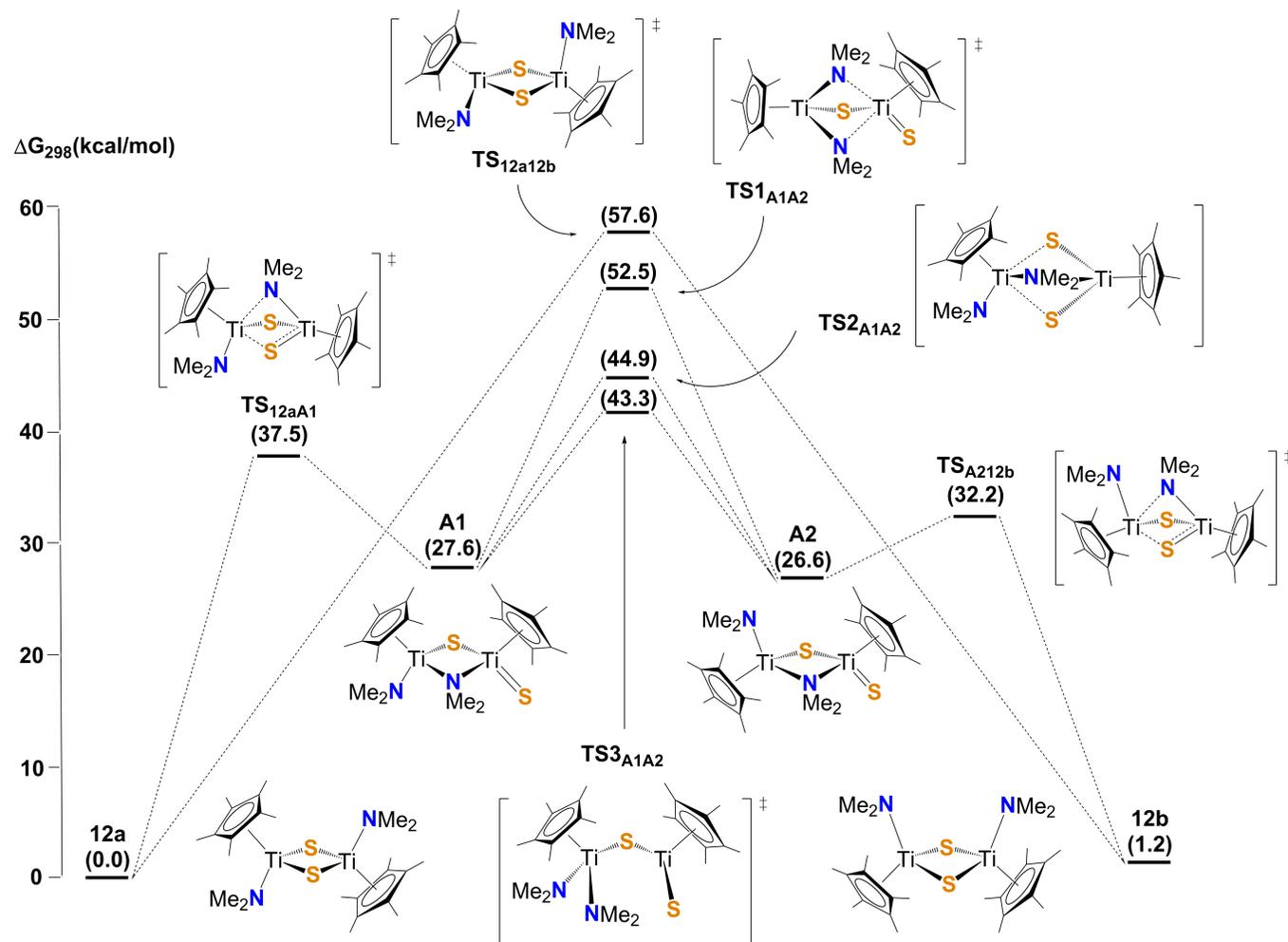
Figura 49: Productos propuestos y energía de Gibbs resultante a 25 °C (kcal·mol⁻¹) respecto a **12**.

Por otro lado, procedimos a evaluar la estabilidad de las especies tetranucleares **OP5**, **OP6** y **OP7**, a pesar de que su formación se encuentre entrópicamente desfavorecida a altas temperaturas. En este sentido, nos inspiramos en las estructuras de los complejos $\{[Ti(\eta^5-C_5Me_5)Cl(\mu-O)]_4\}$ y $\{[Ti(\eta^5-C_5H_4Me)(\mu-Cl)(\mu-OMe)]_4\}$ descritos en la bibliografía,^[137,138] para diseñar las geometrías de los derivados **OP6** y **OP7**. Desafortunadamente, todas las energías son, de nuevo, demasiado elevadas ($\Delta G_{298} = 150.8, 32.0$ y 145.8 kcal·mol⁻¹ respectivamente) con respecto al producto de partida como para que se forme alguna de las especies propuestas.

A la vista de estos resultados, podemos descartar la formación de cualquiera de las especies propuestas anteriormente y, por tanto, su participación en la generación de las señales de RMN observadas. No obstante, la similar energía de $\Delta G_{298} = 1.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ obtenida computacionalmente para los isómeros **12a** (*anti*) y **12b** (*sin*), estaría de acuerdo con la posibilidad del establecimiento de un equilibrio entre ambas especies si su conversión fuese cinéticamente viable a temperaturas alrededor de 80 °C. A este respecto, la constante de equilibrio resultante de $K = 0.13$, obtenida a 25 °C según la ecuación $\Delta G^0 = -RT\ln K$, es un dato que está en línea con los resultados obtenidos. Así, como se puede observar en el **Esquema 32**, procedimos a explorar el mecanismo de interconversión entre ellos, considerando diferentes caminos posibles para este propósito.

La primera opción consistiría en un proceso directo de pseudo-rotación que intercambiase las posiciones de los grupos C_5Me_5 y NMe_2 sobre un mismo centro metálico a través de una geometría plano-cuadrada, lo cual supone superar una barrera energética de $\Delta G_{298}^\ddagger = 57.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ mediante **TS**_{12a12b}, inaccesible en las condiciones experimentales en las que se establece el equilibrio.

Por otro lado, como segunda opción evaluamos la posibilidad de cambiar uno de los puentes $\mu\text{-S}$ por $\mu\text{-NMe}_2$, como se puede ver en el **Esquema 32**, mediante la aproximación de un grupo NMe_2 de uno de los átomos de titanio al centro metálico adyacente, lo que conduce a la formación del intermedio **A1** mediante el estado de transición **TS**_{12aA1}. El siguiente paso es la conversión de **A1**, con una disposición *sin*, a **A2**, con una disposición *anti*, para ello se nos presentan tres vías posibles:



Esquema 32: Perfil de energía de Gibbs a 25 °C para el proceso de isomerización *anti-sin* del complejo **12**.

Como primera ruta, evaluamos la sustitución del recientemente formado puente μ -NMe₂ por otro proveniente del grupo NMe₂ terminal, colocando los ligandos terminales NMe₂ y sulfuro en posición *anti* para formar **A2**. Esta etapa implica superar una barrera global de energía de $\Delta G^{\ddagger}_{298} = 52.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ correspondiente a **TS1**_{A1A2}, demasiado elevada para las condiciones experimentales.

La segunda ruta consiste en un paso similar al previamente descrito, pero cambiando la posición de los grupos sulfuro. En este caso, la energía decrece hasta $\Delta G^{\ddagger}_{298} = 44.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ a través de **TS2**_{A1A2}.

La tercera y última ruta consistiría en la descoordinación y separación del fragmento NMe₂ puente para formar una especie dinuclear con un único puente μ -S que permitiría el giro de la molécula alrededor suyo a través de **TS3**_{A1A2} ($\Delta G^{\ddagger} = 43.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), para coordinar posteriormente otro grupo NMe₂ en forma de puente y obtener el intermedio **A2** con los ligandos terminales en posición *anti*. Cuando el intermedio **A2** se ha formado, la aproximación del grupo sulfuro terminal al centro metálico adyacente mediante **TS**_{A212b} conduciría a la formación de **12b**.

Desafortunadamente, tal y como se puede observar, el contenido energético de los estados de transición que conectan a los intermedios **A1** y **A2** son demasiado elevados para que puedan llevarse a cabo en las condiciones experimentales de reacción. Por lo tanto, estos resultados no nos permiten establecer con certeza que alguno de estos mecanismos sea el involucrado en causar la aparición de las señales observadas en RMN.

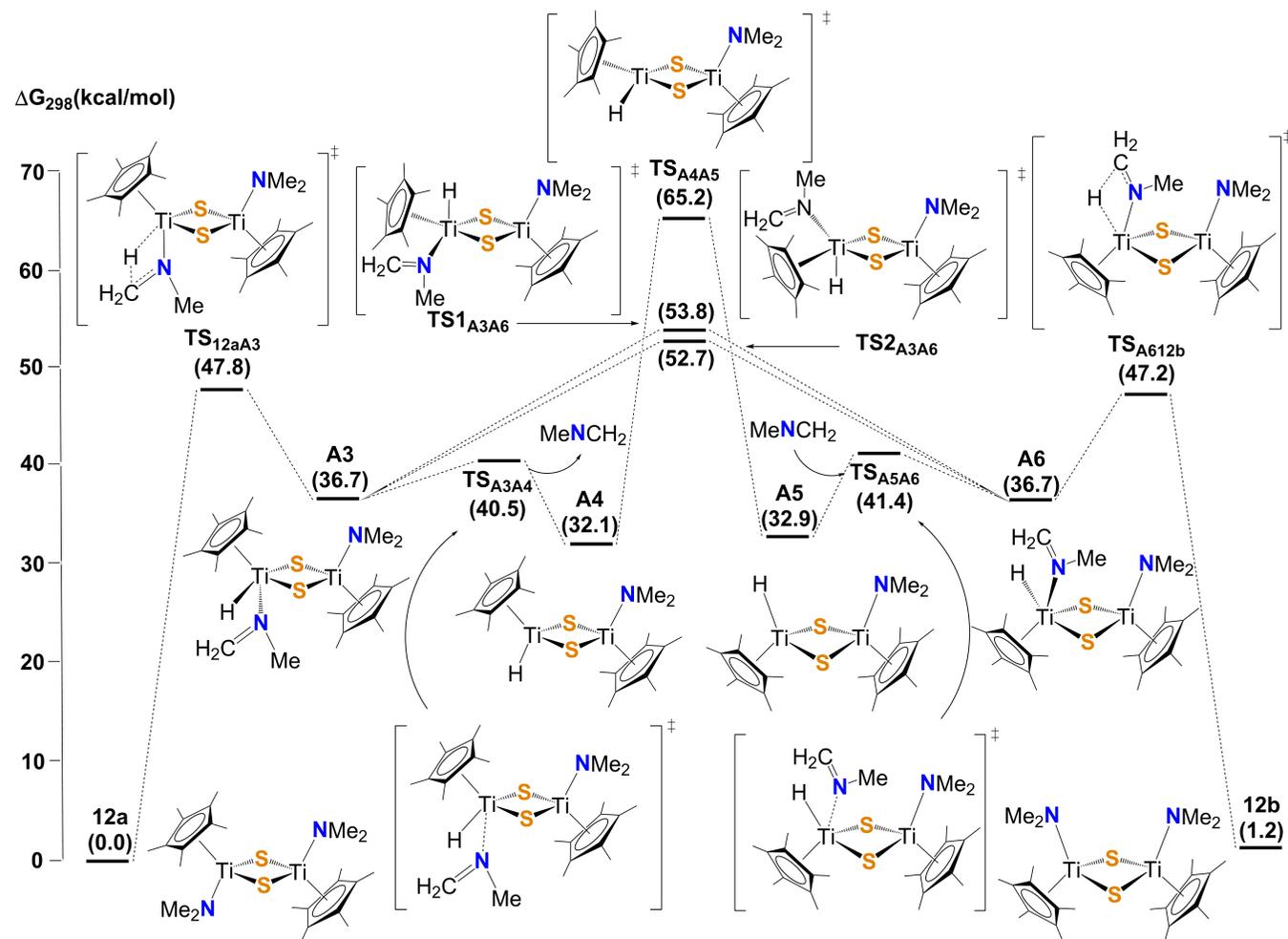
Por otro lado, la presencia de hidrógenos en posición β en los ligandos NMe₂ nos llevó a considerar la posibilidad de que el mecanismo se produjese mediante una etapa inicial de β -eliminación con la formación de un intermedio hidruro-N-metilmetanimina, como puede observarse en el **Esquema 33**. En este sentido, una vez formado el hidruro intermedio **A3**, se plantean dos posibilidades de rotación para que los ligandos terminales se orienten en disposición *syn*: bien por

giro directo del fragmento N-metilmetanimina a través de un estado de transición con geometría de pirámide de base cuadrada **TS1_{A3A6}** o **TS2_{A3A6}**, o bien por descoordinación del mismo para producirse posteriormente el giro del fragmento hidruro mediante un estado de transición **TS_{A4A5}** con geometría plano-cuadrada y re-coordinación del fragmento N-metilmetanimina.

Sin embargo, la etapa inicial de β -eliminación representada por **TS_{12aA3}** posee un contenido energético demasiado elevado para ser accesible en las condiciones experimentales de reacción, de igual manera que **TS1_{A3A6}**, **TS2_{A3A6}**, y **TS_{A4A5}**, por lo que rechazamos la posibilidad de esta vía de isomerización, así como la búsqueda de otros posibles mecanismos.

A la vista de los resultados obtenidos, los datos termodinámicos parecen indicar que se establece un equilibrio entre los isómeros **12a** y **12b**, pero los mecanismos investigados presentan barreras altas e incompatibles con las condiciones en las que se forma el compuesto que se observa en RMN, por lo que no podemos asegurar que este proceso se produzca a través de alguno de los mecanismos propuestos.

A pesar de que este tipo de procesos de isomerización no se ha observado en ningún otro complejo alquilo del tipo $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{R}(\mu\text{-S})\}_2]$, no podemos descartar que se produzcan en el medio de reacción, pero sin acumulación de ambos isómeros que nos permita observar sus señales de RMN. Por otro lado, Cristina Hernández Prieto, perteneciente al mismo grupo de investigación, ha sintetizado los compuestos de tántalo análogos $[\{\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{R}(\mu\text{-S})\}_2]$ [R = Me (**I1**), Et (**I2**), CH₂Ph (**I3**), CH₂SiMe₃ (**I4**)]. Desafortunadamente no se pudo sintetizar el derivado $[\{\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{NMe}_2(\mu\text{-S})\}_2]$, por lo que se descartó la comparación experimental con **12**. Sin embargo, los complejos alquilo **I1** e **I2** muestran comportamientos similares en sus espectros de RMN-¹H con respecto a **12**.



Esquema 33: Perfil de energía de Gibbs a 25 °C para el proceso de isomerización *anti-sin* del complejo **12** por formación de N-metilmetanimina.

Con el objetivo de establecer un estudio sobre los posibles procesos de isomerización de sulfuros dinucleares de titanio y tántalo, se abordaron computacionalmente diferentes transformaciones *anti-sin*. En este sentido, se desarrollaron los mecanismos análogos a los propuestos para **12** con el fin de evaluar la posibilidad de que el proceso de isomerización se desarrolle por alguna de las vías propuestas, y así comparar los resultados que se obtengan entre los diferentes compuestos de titanio y tántalo.

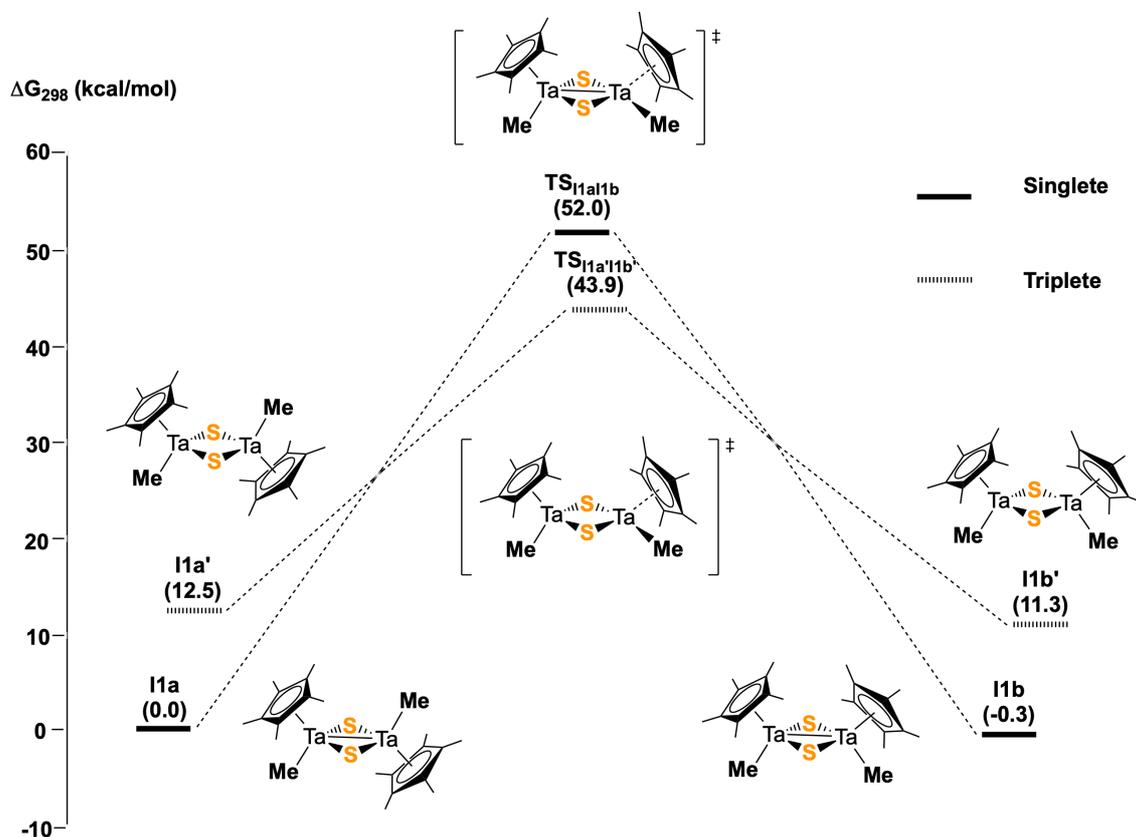
3.B.1. Isomerización de $[\{\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Me}(\mu\text{-S})\}_2]$ (**11**)

Por un lado, cuando el complejo $[\{\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Me}(\mu\text{-S})\}_2]$ (**11**) se calentó a 100 °C en presencia de luz, se observó la formación de un nuevo conjunto de señales de RMN-¹H similar al del reactivo de partida.^[52,131] Sin embargo, cuando el proceso se llevó a cabo en completa oscuridad, no se observó este comportamiento, lo que sugiere la existencia de un posible proceso fotoquímico.

Como se puede observar en el **Esquema 34**, los cálculos DFT predicen la posible existencia de un equilibrio entre los isómeros **11a** (*anti*) e **11b** (*sin*) por su parecido contenido energético ($\Delta G_{298} = -0.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), de forma similar a lo observado en la sección anterior con $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{NMe}_2(\mu\text{-S})\}_2]$ (**12**), ahora bien, es necesario que este equilibrio sea accesible cinéticamente y que ambos isómeros puedan interconvertirse en las condiciones experimentales. En este caso, debido al estado formal de oxidación IV en los centros metálicos, existen dos posibles estados electrónicos que hay que tener en cuenta, el estado singlete (que contendría un enlace formal Ta–Ta) y el estado triplete (sin dicho enlace Ta–Ta).

La primera opción estudiada se compone de una etapa directa en la que un centro metálico adquiere una geometría plano-cuadrada, para que el grupo metilo soportado sobre él intercambie su posición con el ligando C₅Me₅, y produzca la conversión de una disposición *anti* a *sin* a través de **TS**_{11a11b} sin que ello suponga la ruptura del enlace metal–metal, de forma análoga a **TS**_{12a12b} descrito en la sección anterior. La segunda opción considerada es, esencialmente, similar a la primera, salvo que, en este caso, se produciría la

escisión del enlace metal-metal a través de un cruce con el estado electrónico triplete. Los mínimos energéticos **I1a** e **I1b** corresponden a los estados singlete de las geometrías *anti* y *sin*. Mientras que, el estado de transición de menor energía y, por tanto, el más accesible cinéticamente, corresponde al estado triplete **TS_{I1a'I1b'}** ($\Delta G^{\ddagger}_{298} = 43.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).



Esquema 34: Perfil de energía de Gibbs a 25 °C para el proceso de isomerización *anti-sin* de $[\{\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-S})\text{Me}\}_2]$.

La barrera representada por **TS_{I1a1b}** posee un contenido energético similar a su análogo con titanio **TS_{I2a12b}** ($\Delta G^{\ddagger}_{298} = 57.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), pero el hecho de que el compuesto **I1a** sea una especie de Ta(IV) hace posible que, durante el giro, se produzca un cruce entre estados electrónicos y el proceso de interconversión se lleve a cabo a través de un estado de transición **TS_{I1a'I1b'}** en estado triplete más accesible energéticamente. Sin embargo, su contenido energético continúa siendo demasiado elevado como para que se produzca térmicamente en las condiciones experimentales de reacción, o al menos con una velocidad de reacción apreciable.

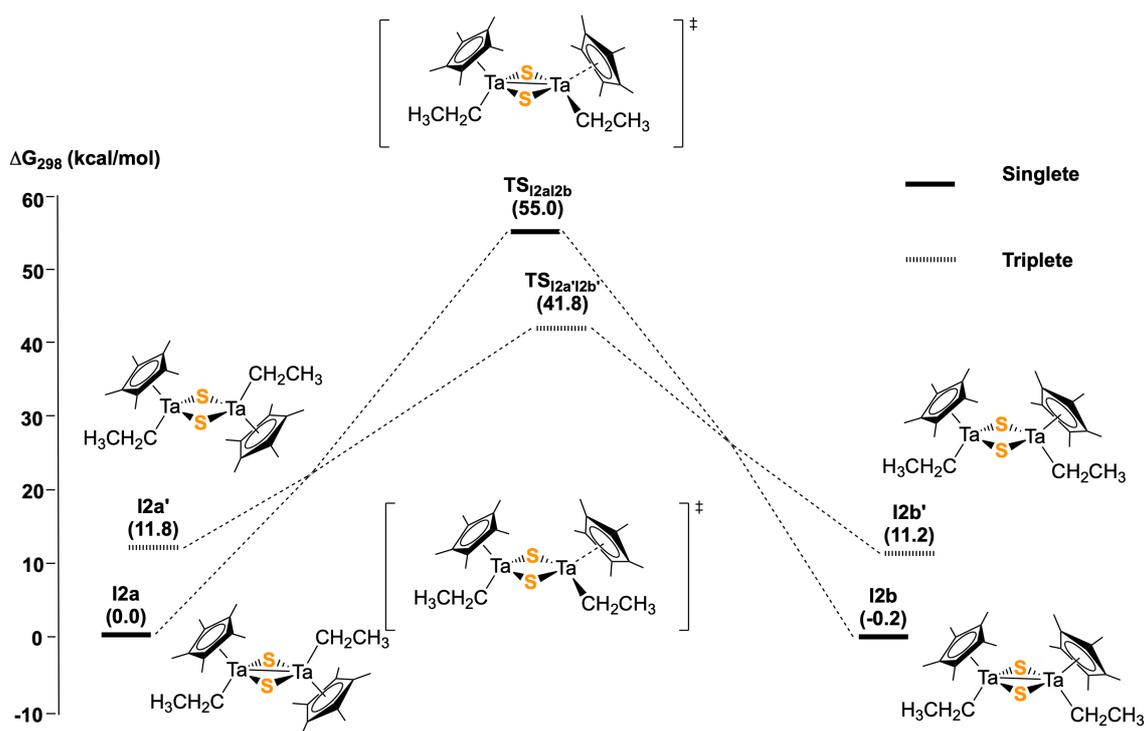
Por lo tanto, estos resultados estarían de acuerdo con que el proceso no se produzca por vía térmica, lo cual refuerza la hipótesis de que la isomerización *anti-sin* de **I1** se produzca de forma fotoquímica, tal y como se ha observado experimentalmente.

3.B.2. Isomerización de $[\{\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Et}(\mu\text{-S})\}_2]$ (**I2**)

Por otro lado, cuando el sustituyente unido a tántalo es etilo, también se observa la formación de un nuevo conjunto de señales en RMN-¹H similar al del producto de partida, pero en este caso tanto en presencia como en ausencia de luz, y a temperaturas alrededor de 65 °C.^[52,131] Por lo tanto, para estudiar el proceso de isomerización de $[\{\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Et}(\mu\text{-S})\}_2]$ (**I2**), se comenzó por evaluar la viabilidad térmica del mecanismo de isomerización directa, como se ha hecho previamente con **I2** e **I1**.

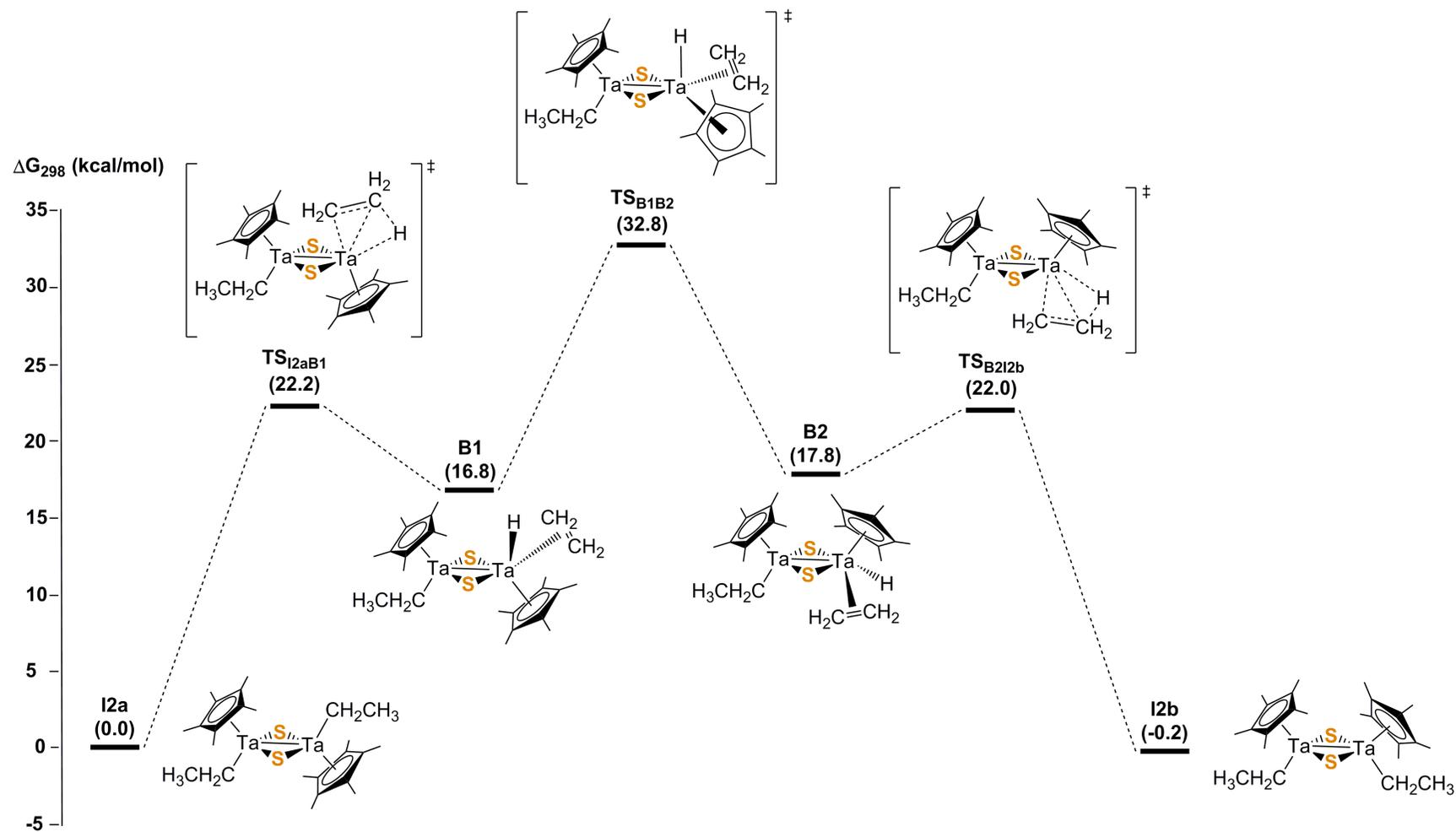
Como se puede ver en el **Esquema 35**, los resultados obtenidos son estrictamente análogos a los calculados con el derivado con metilo, observándose ligeras variaciones en los valores de las energías de Gibbs. Así, los estados de transición **TS**_{I2a'I2b} y **TS**_{I2a'I2b'} también presentan barreras demasiado elevadas para que este tipo de mecanismos puedan darse por vía térmica, en las condiciones experimentales a las que se observan las señales en los espectros de RMN.

Así pues, la presencia de átomos de hidrógeno en posiciones β nos llevó a considerar un mecanismo alternativo que involucrase etapas de β-eliminación y la formación de complejos hidruro-olefina intermedios. En este sentido, nuestra hipótesis queda respaldada al poder encontrar ejemplos en la bibliografía de compuestos hidruro-olefina como $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5)(\text{H})]$ ^[139] o $[\text{Nb}\{\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_3)\}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{H})]$ ^[140]



Esquema 35: Perfil de energía de Gibbs a 25 °C para la isomerización directa *anti-sin* de $[\{\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-S})\text{Et}\}_2]$

Como se puede observar en el **Esquema 36**, una etapa inicial de β -eliminación que conduzca al intermedio hidruro-olefina **B1** es accesible a temperatura ambiente, aunque su formación es termodinámicamente desfavorable. No obstante, **B1** es capaz de isomerizar hacia **B2** mediante un estado de transición que adopte una geometría de pirámide de base cuadrada **TS_{B1B2}**, permitiendo el intercambio de posiciones entre los grupos hidruro y olefina con el ligando C_5Me_5 de *anti* a *sin*. La barrera energética de $32.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, mucho más accesible que la de los procesos de isomerización directa **TS_{12a12b}** y **TS_{12a'12b'}** expuestos anteriormente, estaría en consonancia con las condiciones experimentales de reacción. Para finalizar, el intermedio **B2** sufriría un proceso de inserción por parte del grupo hidruro en el fragmento olefínico para formar el compuesto **I2b** con el ligando etilo en posición *sin* esta vez.



Esquema 36: Perfil de energía de Gibbs a 25 °C para el proceso de isomerización *anti-sin* de $[\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-S})\text{Et}]_2$

Como el estado de oxidación IV no es el máximo que tántalo puede alcanzar, se llevaron a cabo los cálculos de este último mismo mecanismo, pero esta vez en estado triplete para poder descartar la existencia de cruces entre estados a lo largo del mecanismo mostrado en el **Esquema 36**. En ese sentido, se pudo confirmar que tanto todos los mínimos, como los estados de transición, se encuentran con un mayor contenido energético que en el mecanismo calculado en estado singlete. Por lo tanto, se puede establecer que el mecanismo de isomerización de **I2** se desarrolla manteniendo el enlace Ta-Ta en cada etapa.

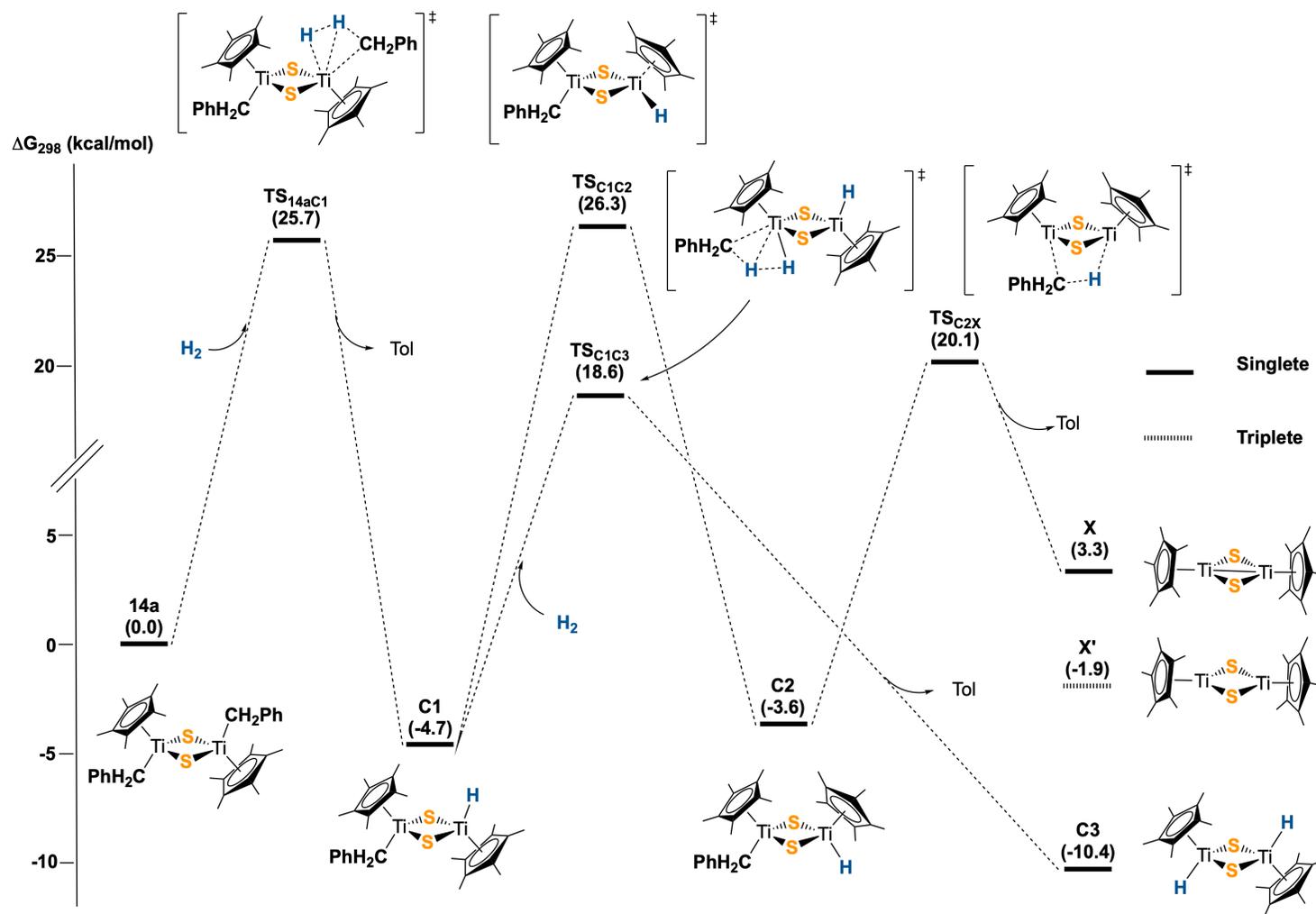
En conclusión, tras estudiar los mecanismos de isomerización de tres complejos sulfuro dinucleares diferentes con fórmulas $[M(\eta^5-C_5Me_5)R(\mu-S)]_2$, se ha observado que el contenido energético de los isómeros *anti* y *sin* es muy similar, pero su interconversión necesita altas temperaturas y en algunos casos de procesos fotoquímicos. Sin embargo, la presencia de hidrógenos- β hace que la reacción pueda transcurrir por un mecanismo alternativo de eliminación y formación de complejos hidruro olefina con menores barreras. Además, tanto la detección experimental como los estudios teóricos llevados a cabo sobre este tipo de procesos en complejos sulfuro dinucleares no habían sido descritos anteriormente en la bibliografía, hasta ahora.^[52]

3.C. Hidrogenación de [$\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{Ph})(\mu\text{-S})\}_2$] (**14**)

Antes de comenzar con el desarrollo de esta sección, merece la pena recordar las condiciones de reacción en las que se llevó a cabo la hidrogenación del compuesto [$\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{Ph})(\mu\text{-S})\}_2$] (**14**). Así, dentro de una caja seca, se introdujo una disolución diluida de **14** en benceno- d_6 en un tubo de RMN. A continuación, se bajó la temperatura sumergiendo el tubo en nitrógeno líquido hasta congelar el disolvente, la atmósfera de argón se retiró a vacío y se reemplazó por dihidrógeno (1 atm). Una vez finalizada esta operación, se dejó a la mezcla de reacción alcanzar la temperatura ambiente lentamente. Aunque la reacción transcurre en 7 días a temperatura ambiente, se acelera el proceso calentando la disolución a 65 °C durante 24h hasta finalizar la reacción.

En este sentido, el proceso de formación del complejo tipo-cubo [$\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu_3\text{-S})\}_4$] (**22**) a partir de la hidrogenación de dos unidades dinucleares de **14a** (isómero *anti* de **14**), con la consiguiente pérdida de tolueno, es un proceso termodinámicamente muy favorable ($\Delta G_{298} = -119.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Así, para comenzar con el estudio computacional de este proceso se propusieron dos posibles vías.

La primera consistió en la formación de las especies “desnudas” de Ti(III) **X** o **X'**, para sufrir posteriormente un proceso de dimerización. Mientras que, en la segunda alternativa, se evaluó la posibilidad de formar el correspondiente dímero hidruro **C3** como resultado de la hidrogenación total del sistema de partida (ver **Esquema 37**).



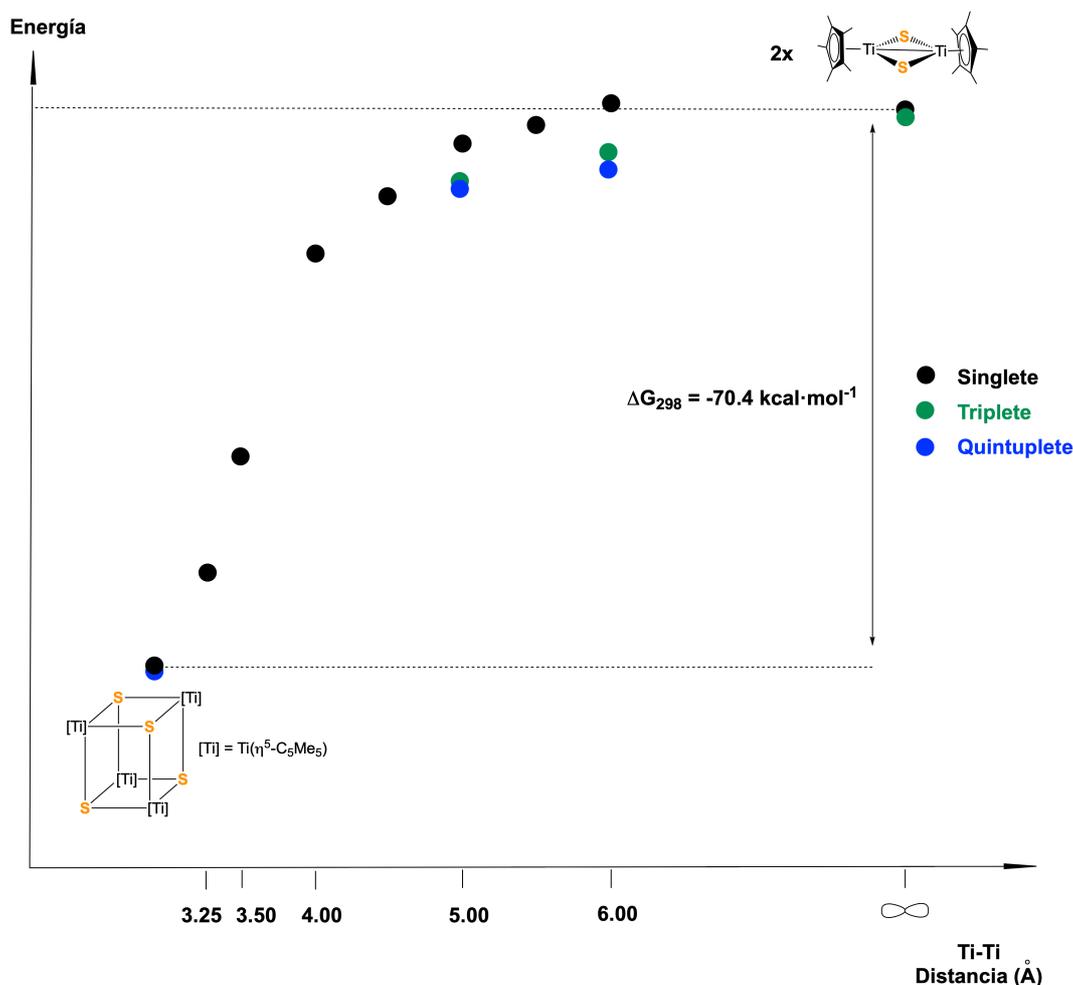
Esquema 37: Perfil de energía de Gibbs a 25 °C para el proceso de hidrogenación del complejo 14.

Independientemente del mecanismo considerado, en ambos casos la primera etapa de la reacción consiste en la aproximación de una molécula de hidrógeno a un centro metálico y producir la hidrogenación de un ligando bencilo para desprender tolueno a través de **TS_{14ac1}** con una energía de Gibbs de activación a 25 °C de 25.7 kcal·mol⁻¹. Aunque esta barrera calculada es relativamente alta para suceder a 25 °C, hay que recordar que estos resultados están referidos al estado gaseoso, en una disolución 1M su valor se vería reducido alrededor de -1.89 kcal·mol⁻¹, es decir, $\Delta G_{298}^\ddagger = 23.8$ kcal·mol⁻¹, por lo que sería accesible en las condiciones experimentales. Una vez formado el intermedio **C1**, la siguiente etapa es la que decide el sentido del mecanismo.

Por un lado, el ligando hidruro puede cambiar su posición hacia el mismo lado que el fragmento bencilo restante. Se produciría la isomerización *anti-sin* del compuesto a través del estado de transición plano-cuadrado **TS_{c1c2}**, y posteriormente reaccionaría por aproximación entre los ligandos mediante **TS_{c2x}** para proporcionar **X** con desprendimiento de tolueno de nuevo.

A continuación, se procedió a estudiar el proceso de dimerización que conduce a la formación del complejo **22**. Tras numerosos intentos fallidos de optimizar un estado de transición que uniese dos unidades de **X**, se llevó a cabo un barrido de la superficie de energía potencial del proceso de división simétrica de dos mitades de **22**, manteniendo en cada punto de optimización las distancias Ti···Ti intermoleculares fijas. Como se puede ver en el **Esquema 38**, una vez que se forma **X**, éste evoluciona con rapidez y, esencialmente, sin barrera energética hacia la formación del clúster **22** con una enorme estabilización energética.

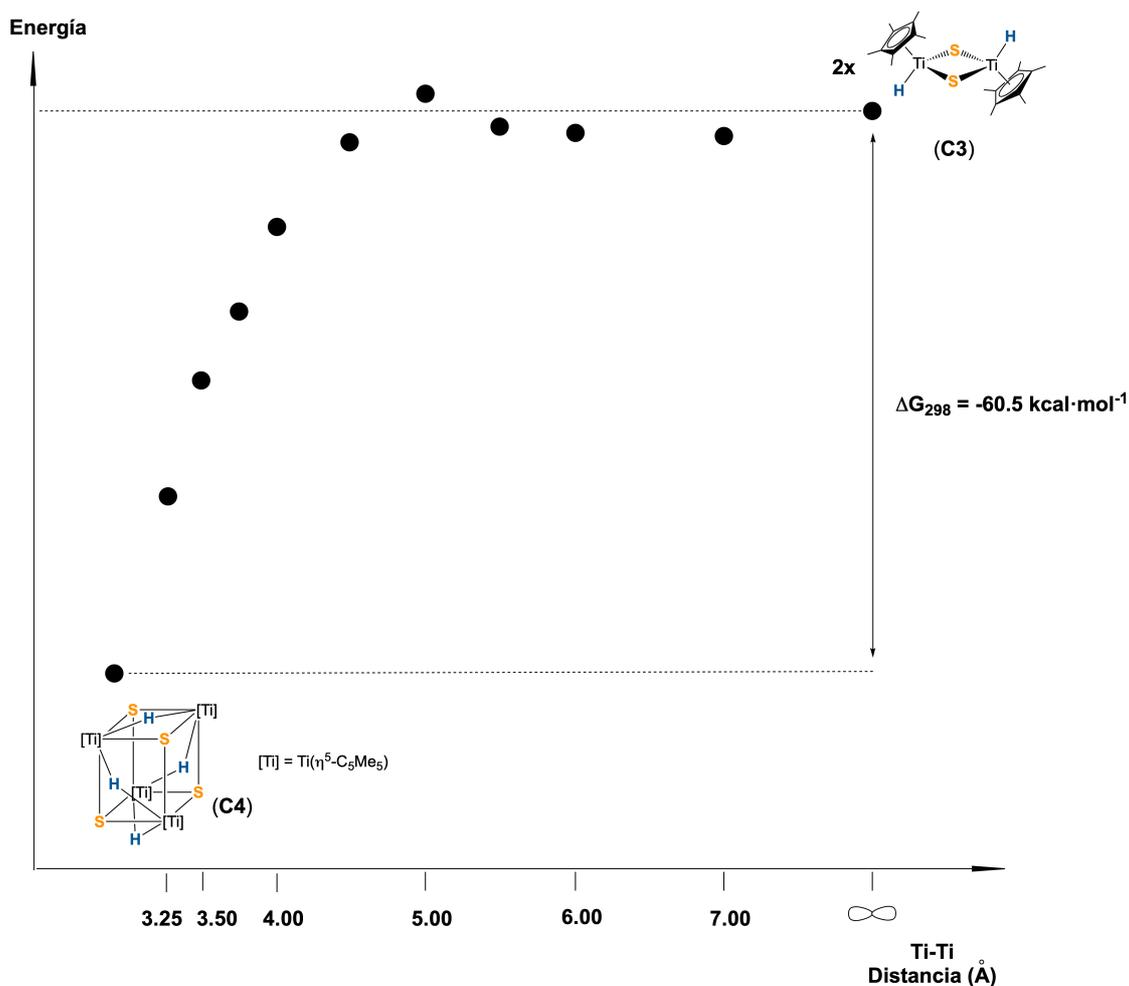
Por otro lado, como se observa en el **Esquema 37**, el intermedio **C1** puede evolucionar por una segunda vía mediante intervención de una segunda molécula de hidrógeno para producir a través de **TS_{c1c3}** la hidrogenación del fragmento bencilo restante y proporcionar **C3** con desprendimiento de tolueno.



Esquema 38: Perfil de energía ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) para el proceso de ensamblaje de **22**.

Comparando las dos posibilidades, la propuesta de una segunda hidrogenación para formar el intermedio **C3** es termodinámicamente más favorable a 298 K y posee una barrera inferior que la isomerización *anti-sin* de **C1**, proceso que posee un contenido energético demasiado elevado como para que suceda a una velocidad apreciable a temperatura ambiente. Sin embargo, al subir la temperatura se desfavorecen los procesos de hidrogenación por motivos entrópicos, mientras que la isomerización *anti-sin* de **C1** no se ve muy influenciada. Finalmente, hay que indicar que se están comparando dos tipos de reacciones cinéticamente diferentes: la primera unimolecular ($v=k\cdot[\mathbf{C1}]$) y la segunda bimolecular ($v=k\cdot[\mathbf{C1}]\cdot[\text{H}_2]$) cuya velocidad de reacción se ve afectada por la solubilidad del H_2 , que no es muy elevada, y que, a su vez, disminuye al aumentar la temperatura y disminuir la presión.^[141] Además, el intermedio **C3** nunca ha sido detectado.

Para dar una posible explicación a este hecho, se estudió la posibilidad de que **C3** pudiera sufrir un proceso de dimerización análogo al ocurrido con **X** para proporcionar un cubo-hidruro como intermedio previo a la formación de **22**. Tras no poder optimizar la geometría del estado de transición correspondiente, se llevó a cabo un barrido de la superficie de la energía potencial para la división simétrica de dos mitades de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-S})\}_4]$ (**C4**), manteniendo fijas las distancias Ti...Ti entre cada uno de los fragmentos **C3** en cada punto de optimización. El resultado de este estudio se puede observar en el **Esquema 39**, donde dos unidades de **C3** se ensamblarían entre ellas por inercia (como se ha observado previamente con dos unidades de **X**), tras superar una barrera prácticamente insignificante de $\Delta E = 3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Este dato es coherente con el hecho de que no se pueda detectar el intermedio **C3**, pues una vez formado, rápidamente evolucionaría al cubo hidrogenado **C4**.



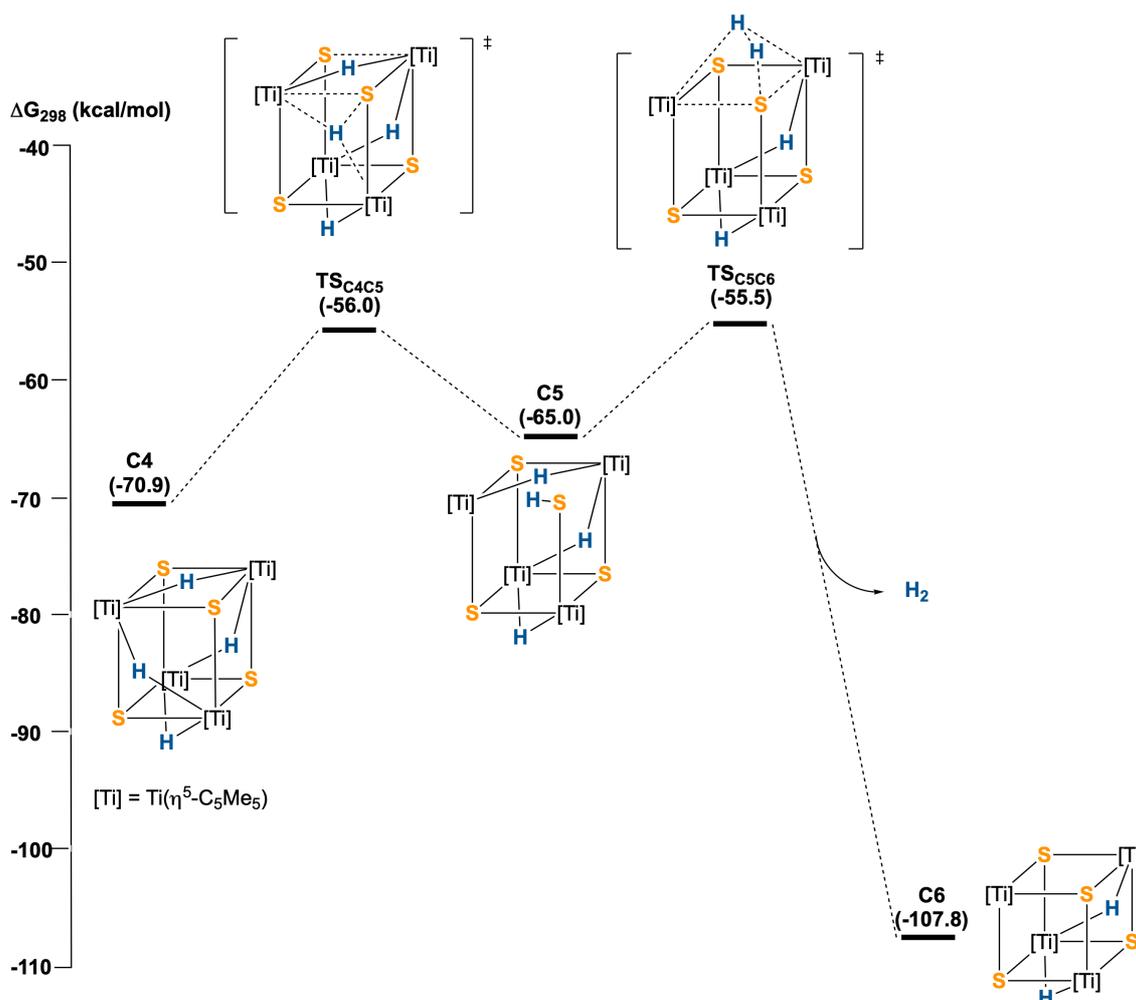
Esquema 39: Perfil de energía ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) para el proceso de ensamblaje de **C4**.

Tras la formación de **C4**, que tampoco ha sido detectado experimentalmente en ningún momento, este intermedio puede sufrir procesos de deshidrogenación secuenciales para conducir finalmente a la formación del complejo **22**. Así, para corroborar esta hipótesis, continuamos con el estudio computacional correspondiente.

Para que se produzca una primera etapa de deshidrogenación, es necesario localizar dos ligandos hidruro en una misma cara del cubo. En este sentido, todos los hidruros se encuentran simétricamente dispuestos en sus respectivas caras del cubo y equidistantes a cada titanio. Entre diferentes posibilidades consideradas, tanto químicamente como con distintas orientaciones de los ligandos, solamente el mecanismo expuesto en el **Esquema 40** resultó ser viable cinéticamente.

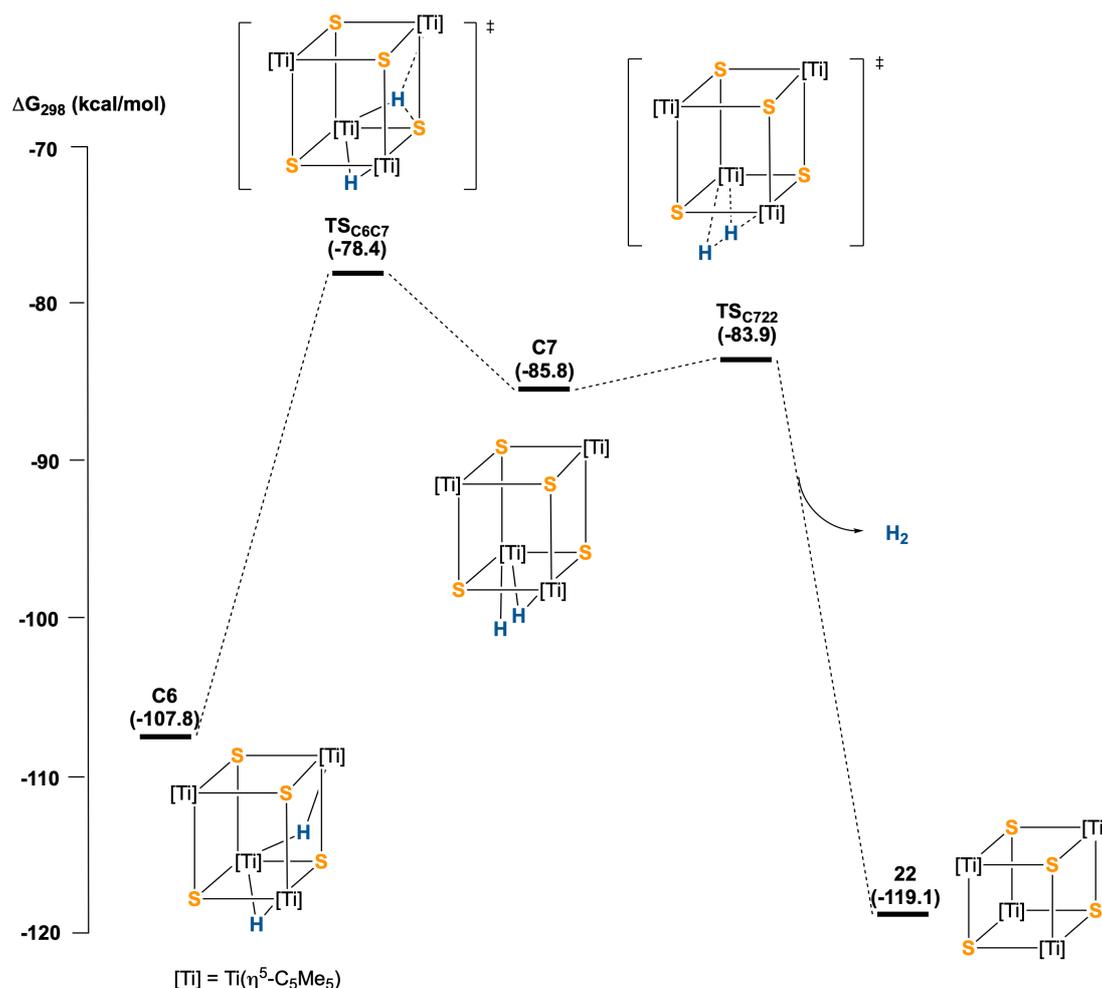
Como primer paso, uno de los hidruros presentes en el centro de las caras en **C4** debe migrar hacia uno de los sulfuros cercanos, convirtiéndolo en un ligando tiol terminal, generando el intermedio **C5** tras superar una barrera de $14.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, fácilmente accesible en las condiciones experimentales. Posteriormente, el hidrógeno del grupo tiol y el átomo de hidrógeno puente más cercano pueden comenzar a interactuar entre ellos para desprender finalmente hidrógeno molecular, mediante una etapa de eliminación reductora representada por **TS_{C5C6}**, y así formar el intermedio **C6**, que puede sufrir un segundo proceso de deshidrogenación.

A la hora de abordar el segundo proceso de deshidrogenación se intentaron repetir las mismas etapas propuestas para el primero, pero sin éxito, a pesar de que el proceso de obtención de **22** se encuentra termodinámicamente favorecido a partir de este intermedio **C6**. No obstante, se consiguió modelar una vía alternativa (ver **Esquema 41**).



Esquema 40: Perfil de energía de Gibbs a 25 °C para la primera etapa de deshidrogenación de **C4** ($\Delta G_{298}(\mathbf{14a}) = 0,0 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

En este caso, uno de los ligandos hidruro restantes cambia tanto su disposición como situación de enlace, desde ligando puente en una cara del cubo a ligando terminal en la adyacente, donde se encuentra el otro ligando hidruro, a través de un único estado de transición TS_{C6C7} . La migración del hidruro se encuentra de nuevo facilitada por un grupo sulfuro, pero sin llegar a formar un tiol intermedio. Finalmente se formaría el compuesto **22** tras la última etapa de eliminación reductora con liberación de dihidrógeno a través de TS_{C722} . Aunque la barrera mostrada en el **Esquema 41** es ligeramente elevada ($\Delta G_{298}^{\ddagger} = 29.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), el valor obtenido es consistente con las condiciones de reacción empleadas (65 °C, 24h).



Esquema 41: Perfil de energía de Gibbs a 25 °C para el segundo proceso de deshidrogenación. ($\Delta G_{298}(\mathbf{14a}) = 0,0 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

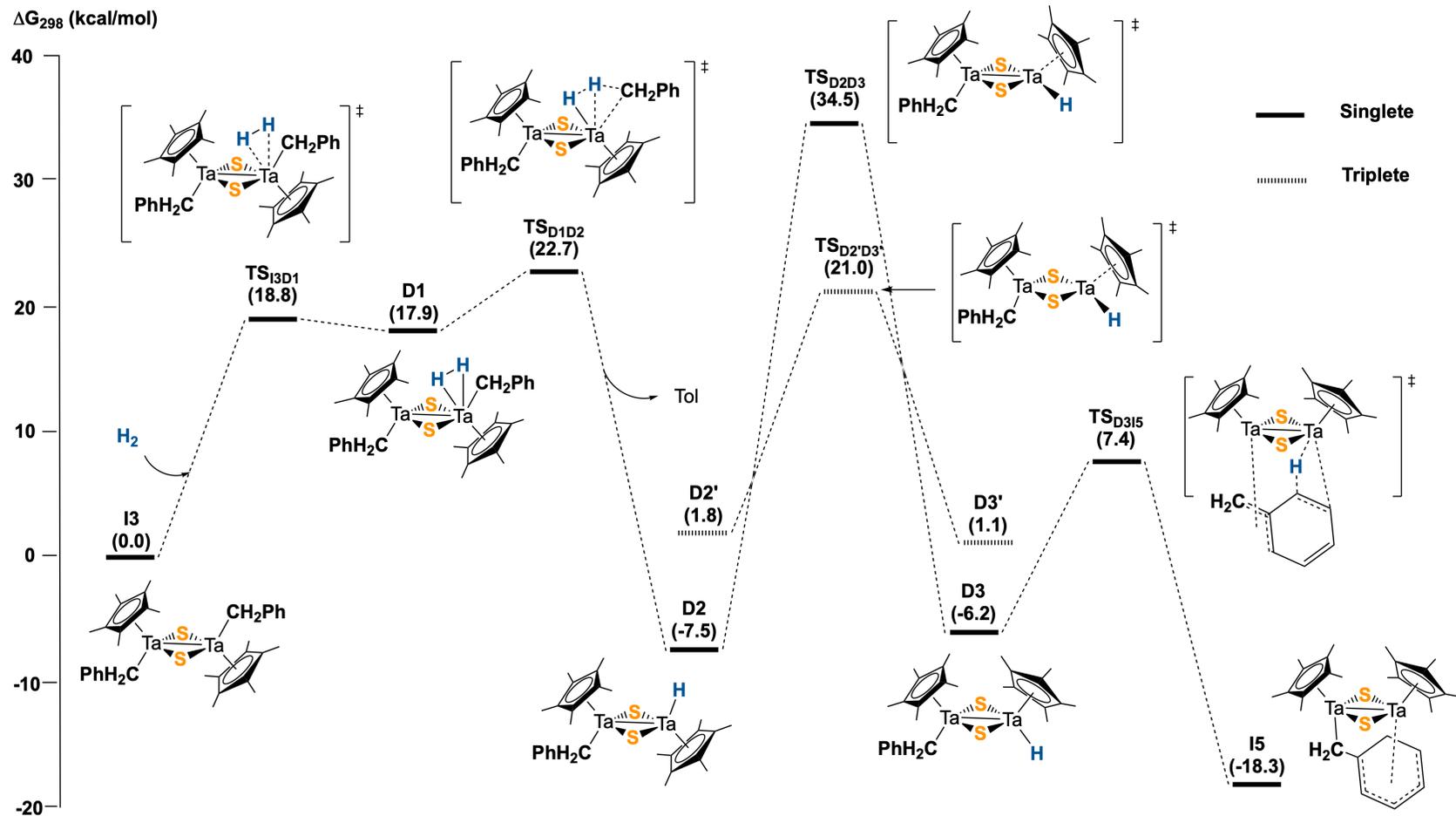
Por último, merece la pena mencionar que, formalmente, **C6** es una especie tetranuclear de valencia mixta Ti(III)/Ti(IV) y, por lo tanto, es posible que la conversión de **C6** a **22** pueda suceder por otros caminos con barreras inferiores en los que se produzcan cruces entre las superficies de energía potencial singlete y triplete.

3.C.1. Hidrogenación de $[\{\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{Ph})(\mu\text{-S})\}_2]$ (**I3**)

Tal y como hemos comentado al principio de este capítulo, Cristina Hernández-Prieto sintetizó el compuesto análogo a **14** con tántalo, $[\{\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{Ph})(\mu\text{-S})\}_2]$ (**I3**), con la intención de estudiar sus procesos de hidrogenación.^[131] No obstante, la hidrogenación de **I3** no transcurre de la misma forma que en el

complejo de titanio **14**. Así, la reacción transcurre en tres días a 70 °C si la presión de hidrógeno es de 1 atm, o en 24 horas a temperatura ambiente si se eleva hasta 4 atm. Además, en lugar de obtener la especie tetranuclear $[\{\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu_3\text{-S})\}_4]$ (**I6**), se aisló el compuesto $[\{\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-S})\}_2(\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6\text{CH}_2\text{-}\kappa\text{C})(\text{CH}_2\text{Ph})]$ (**I5**) como resultado de la hidrogenación parcial del producto de partida y la eliminación de tolueno, reacción exergónica a 25 °C ($\Delta G_{298} = -18.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Este resultado nos indujo a estudiar el mecanismo involucrado en la hidrogenación parcial de **I3**, e intentar aclarar por qué no se consiguió aislar un compuesto similar con titanio. Como se puede observar en el **Esquema 42**, la formación de **I5** se puede explicar en un primer paso mediante la coordinación de una molécula de hidrógeno sobre uno de los centros metálicos. A continuación, se debe producir la hidrogenación del grupo alquilo soportado sobre el mismo centro metálico a través de **TS_{D1D2}**, con el consiguiente desprendimiento de tolueno y la formación de la especie hidruro intermedia **D2**. Hasta este punto, el proceso es idéntico al descrito anteriormente para titanio, aunque ahora la barrera es ligeramente inferior.

Este ligando hidruro es capaz de alternar su posición entre *anti* y *sin* mediante un proceso de isomerización similar al sufrido por el complejo $[\{\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Me}(\mu\text{-S})\}_2]$ (**I1**) previamente estudiado. En este sentido, se han optimizado dos estados de transición, singlete y triplete, para el intercambio de las posiciones de los ligandos Cp* e hidruro a través de una geometría plano-cuadrada. Como cabría esperar, al no presentar enlace Ta–Ta, el estado de transición en triplete presenta una menor energía de Gibbs, pero para alcanzarlo es necesario que se produzcan dos cruces entre las superficies de energía potencial de los estados singlete y triplete, que no han sido localizados. Esta barrera de 28.5 kcal·mol⁻¹ para superar **TS_{D2'D3'}** es inferior a la observada en el proceso de isomerización del correspondiente complejo análogo de titanio **C1** ($\Delta G_{298}^\ddagger = 31.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). No obstante, este valor de energía es demasiado elevado para que la isomerización se produzca a temperatura ambiente a una velocidad apreciable, pero sí sería accesible en las condiciones experimentales de 70 °C.



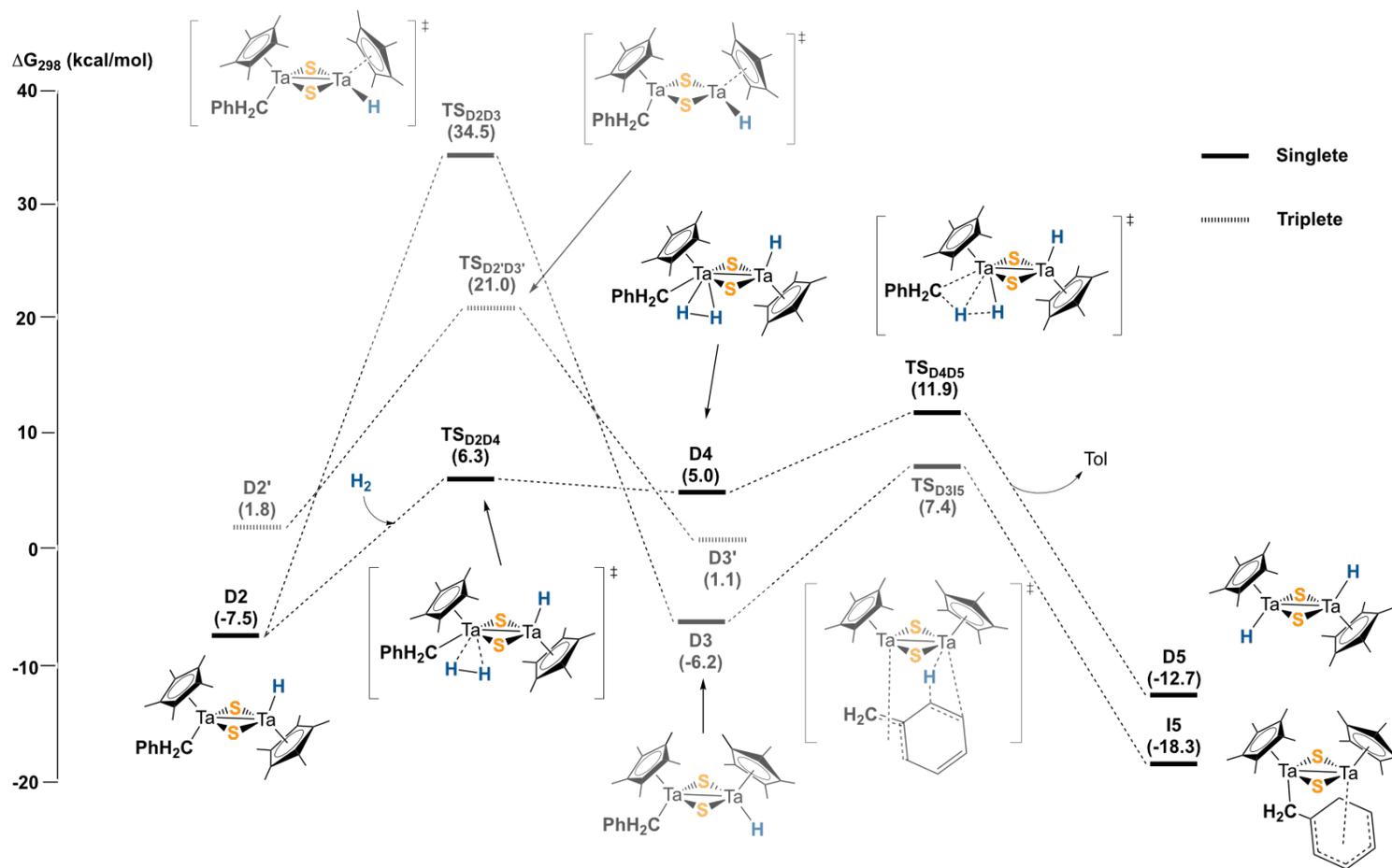
Esquema 42: Perfil de energía de Gibbs a 25 °C para el proceso de hidrogenación del complejo I3.

El hecho de que se haya observado experimentalmente la isomerización a temperatura ambiente parece indicar que este proceso puede suceder también por vía fotoquímica como en el caso del compuesto **I1** descrito en la sección **3.B.1**.

Una vez que los ligandos hidruro y CH₂Ph se encuentran dispuestos en posición *sin* en el intermedio **D3**, el proceso continúa con la aproximación del anillo aromático al grupo hidruro soportado en el centro metálico adyacente mediante un estado de transición **TS_{D3I5}**, cuya geometría muestra interacciones benzalílicas. Posteriormente, se produce la hidrogenación del anillo aromático en posición orto con la consiguiente pérdida de aromaticidad y la formación del producto **I5** obtenido experimentalmente.

Aclarado el mecanismo de formación del complejo **I5**, nos preguntamos por qué no se obtuvo el producto $[\{\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu_3\text{-S})\}_4]$ (**I6**) análogo de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu_3\text{-S})\}_4]$ (**22**), en el proceso de hidrogenación de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{Ph})(\mu\text{-S})\}_2]$ (**14**). Así pues, se procedió a estudiar la hidrogenación total de **I3** que pudiera conducir a la formación de una especie dihidruro análoga al complejo **C3** previamente estudiado (ver **Esquema 37**). A la vista de los resultados quizás se pudiera dar una explicación a por qué la hidrogenación total no se produce en **I3**.

Así pues, continuamos con el estudio mecanístico de la hidrogenación total del sistema (ver **Esquema 43**). El segundo proceso de hidrogenación sucede de forma análoga al primero, partiendo desde el intermedio **D2**; una segunda molécula de hidrógeno debe coordinarse sobre el centro metálico que mantiene el grupo CH₂Ph restante. A continuación, para formar **D5**, es necesario que el proceso de hidrogenación se produzca a través de **TS_{D4D5}** con el consiguiente desprendimiento de tolueno, lo que supone superar una barrera energética global de 19.4 kcal·mol⁻¹. Como se puede ver, el proceso de hidrogenación total es termodinámicamente menos favorable que el proceso de hidrogenación parcial. Además, la baja solubilidad del hidrógeno molecular hace que la velocidad de la reacción bimolecular se ralentice, otra razón a favor para la obtención de **I5** como único producto.

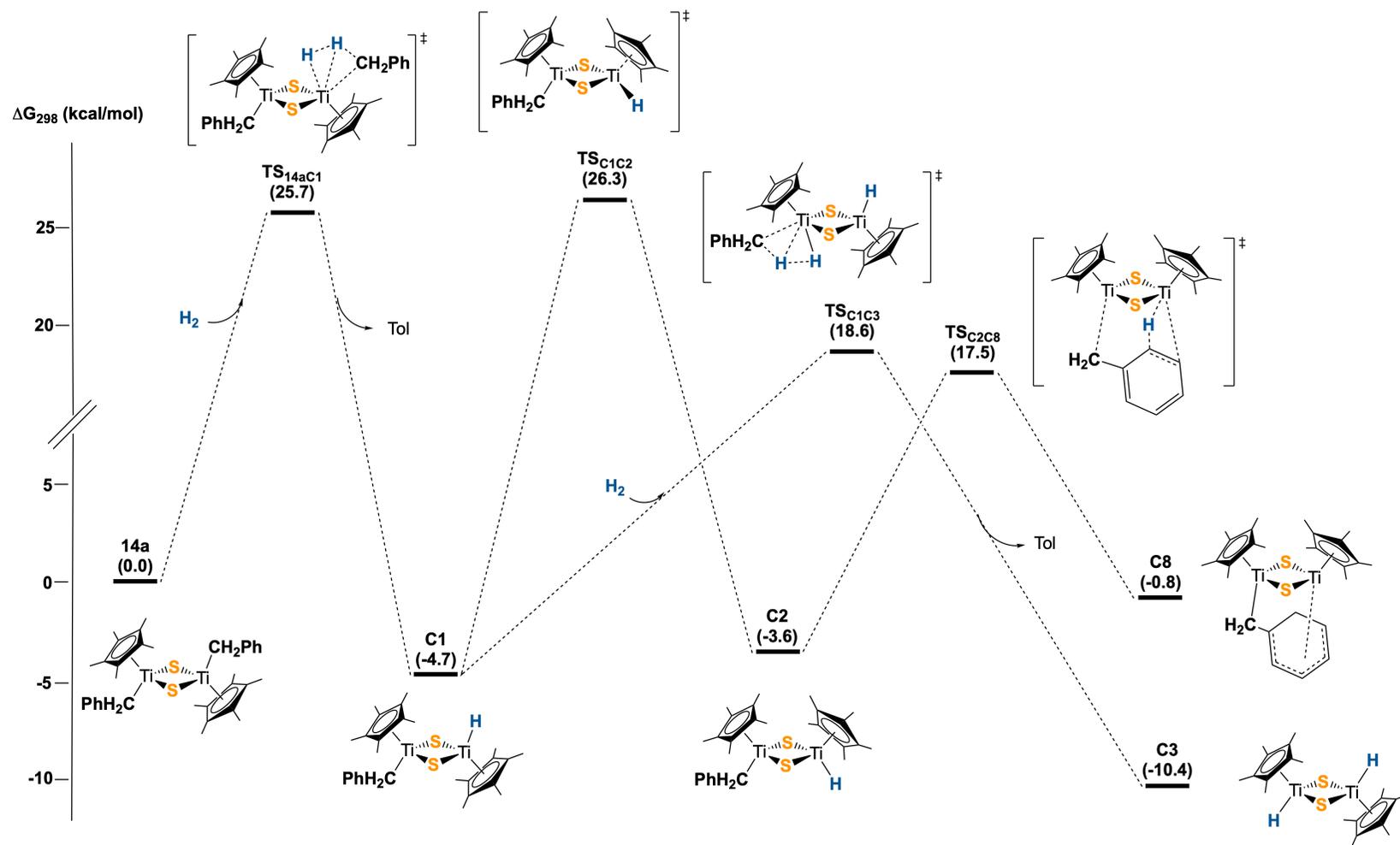


Esquema 43: Perfil de energía de Gibbs a 25 °C para los procesos de hidrogenación total y parcial del compuesto **13**.

Sin embargo, en ausencia de luz que favorezca la isomerización entre **D2** y **D3**, y a bajas temperaturas y altas presiones de H₂ que favorezcan su solubilidad, es posible que, de acuerdo con los datos calculados, se pueda formar alternativamente **D5**.

Para finalizar con el estudio comparativo entre los mecanismos de hidrogenación de **14** e **I3**, se recalcularon las etapas mostradas en el **Esquema 43**, usando titanio en lugar de tántalo, y finalmente dar un explicación plausible al hecho de por qué no se ha podido sintetizar el complejo $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-S})\}_2(\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6\text{CH}_2\text{-}\kappa\text{C})(\text{CH}_2\text{Ph})]$ (**C8**) análogo a **I5**. Como se puede observar en el **Esquema 44**, en el transcurso de la hidrogenación de **14**, una vez se ha formado el intermedio monohidruro **C1**, éste puede evolucionar bien a través de la hidrogenación total del sistema para dar lugar al complejo dihidruro **C3**, o bien, puede isomerizar para formar el isómero *sin* **C2**, tal y como se ha mostrado anteriormente en el **Esquema 37**. Una vez formado **C2**, el ligando hidruro debe acercarse al fragmento bencilo soportado sobre el centro metálico adyacente para activar el anillo aromático en posición orto, a través de **TS_{C2C8}** ($\Delta G_{298}^\ddagger = 21.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) y así obtener el hipotético complejo **C8**. En este caso, la optimización de la geometría del estado de transición no presenta interacción benzalílica, al contrario de lo observado con la estructura análoga de Ta. Como consecuencia tenemos una gran diferencia en las dos energías de Gibbs de activación calculadas, 21.1 kcal·mol⁻¹ para Ti y 13.6 kcal/mol para Ta, siendo mucho más favorable desde el punto de vista cinético en el caso de Ta.

Estos resultados hacen que la hidrogenación total del sistema sea termodinámicamente la opción más favorable en el caso de titanio. No obstante, aunque ΔG_{298}^\ddagger es menor en la segunda hidrogenación para formar **C3** a partir de **C1** si se compara con la isomerización alternativa para formar **C2** y su posterior evolución a **C8**, la velocidad de la reacción de formación del dihidruro depende directamente de la concentración de hidrógeno presente en el medio, muy poco soluble. Sin embargo, al contrario de lo que sucede para la reacción de formación de **C8**, la segunda adición de H₂ para generar **C3** se ve favorecida a bajas temperaturas y con altas presiones de H₂. A este respecto, **C8** no ha sido detectado en ningún momento, lo que parece estar determinado por la alta barrera calculada para la isomerización previa *anti-sin* de las dos especies monohidruro.



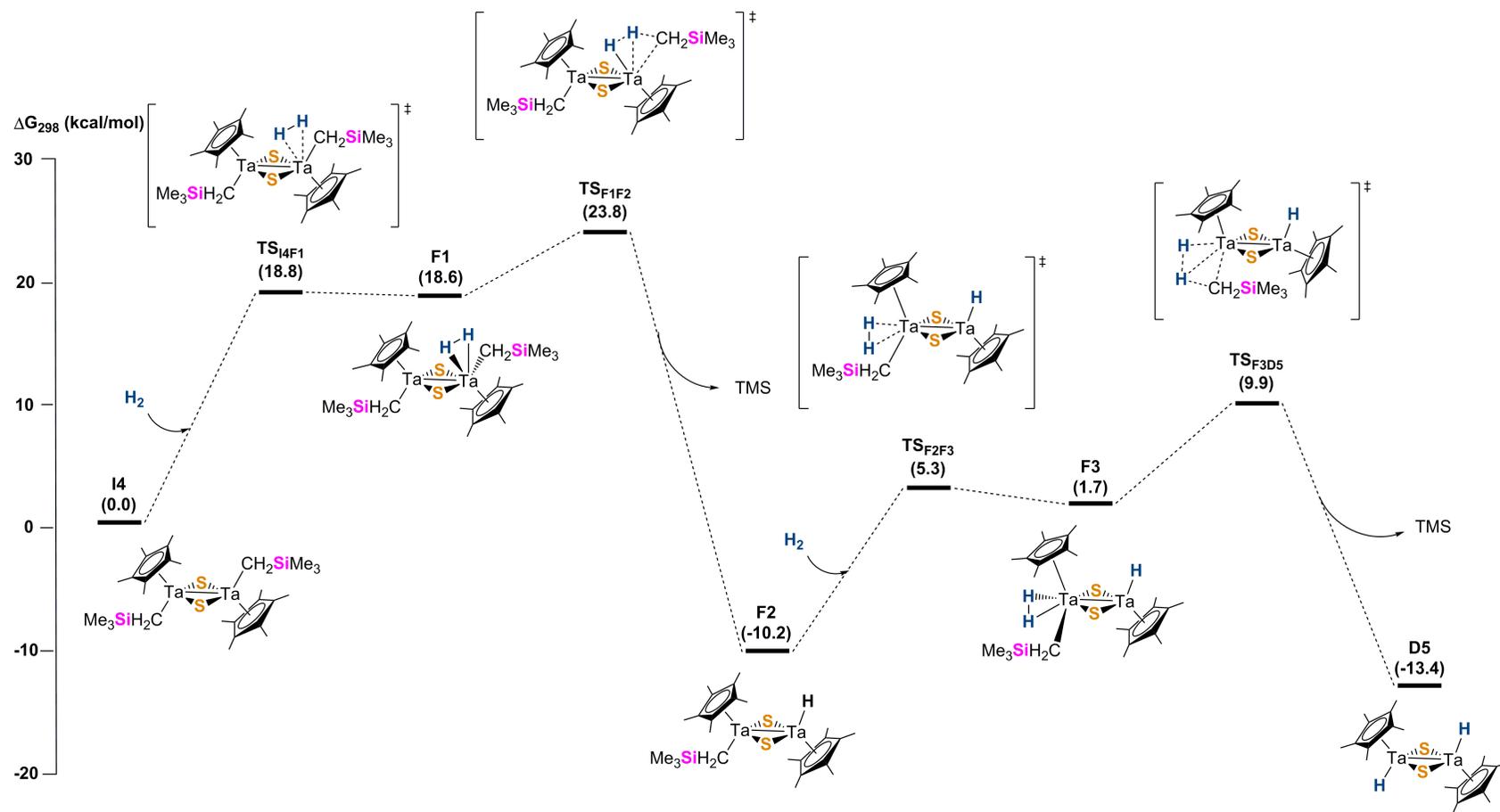
Esquema 44: Perfil de energía de Gibbs a 25 °C para los procesos de hidrogenación parcial y total del compuesto **14**.

Además, la formación del compuesto **C8** a partir de **C1** no es favorable desde el punto de vista termodinámico ($\Delta G_{298} = 3.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) y, en caso de formarse, este proceso sería reversible y **C8** no se acumularía en el medio. Por el contrario, en el caso de Ta la reacción análoga (**D2** para formar **I5**) es termodinámicamente favorable ($\Delta G_{298} = -10.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)

3.C.2. Hidrogenación de $[\{\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\mu\text{-S})\}_2]$ (**I4**)

A pesar de que el proceso de hidrogenación de $[\{\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{Ph})(\mu\text{-S})\}_2]$ (**I3**) conduce experimentalmente a la formación de $[\{\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-S})\}_2(\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6\text{CH}_2\text{-}\kappa\text{C})(\text{CH}_2\text{Ph})]$ (**I5**), el compuesto $[\{\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{H}(\mu\text{-S})\}_2]$ (**D5**) también es termodinámicamente estable y de interés para nuestro grupo de investigación. Así, con el fin de aislar **D5**, el proceso de hidrogenación se llevó a cabo sobre la especie $[\{\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\mu\text{-S})\}_2]$ (**I4**), similar a **I3** pero, para evitar sus activaciones, sin ligandos aromáticos sobre los centros metálicos. En este sentido, al igual que ocurre con el complejo **I3**, la reacción transcurre en tres días a 70 °C si la presión de hidrógeno es de 1 atm, o en 24 horas a temperatura ambiente si se eleva hasta 4 atm. Sin embargo, en lugar de obtener **D5**, se aisló el complejo análogo de **22** $[\{\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu_3\text{-S})\}_4]$ (**I6**), observándose desprendimiento de TMS. Este resultado estaría de acuerdo con la hidrogenación total de la especie de partida para formar **D5**, y la posterior eliminación reductora de hidrógeno para dar **I6** de forma similar al proceso estudiado en la sección 3.C., lo que resulta muy interesante desde el punto de vista mecanístico.

A la hora de abordar el estudio computacional, el primer conjunto de etapas de reacción consiste en la hidrogenación total del sistema para dar lugar a la formación del complejo **D5**, junto con el desprendimiento de TMS, como se muestra en el **Esquema 45**, de forma parecida a los mecanismos de hidrogenación total expuestos anteriormente. La etapa limitante de este proceso se encuentra representada por la hidrogenación de un primer fragmento CH_2SiMe_3 mediante **TS_{F1F2}** ($\Delta G_{298}^\ddagger = 23.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).



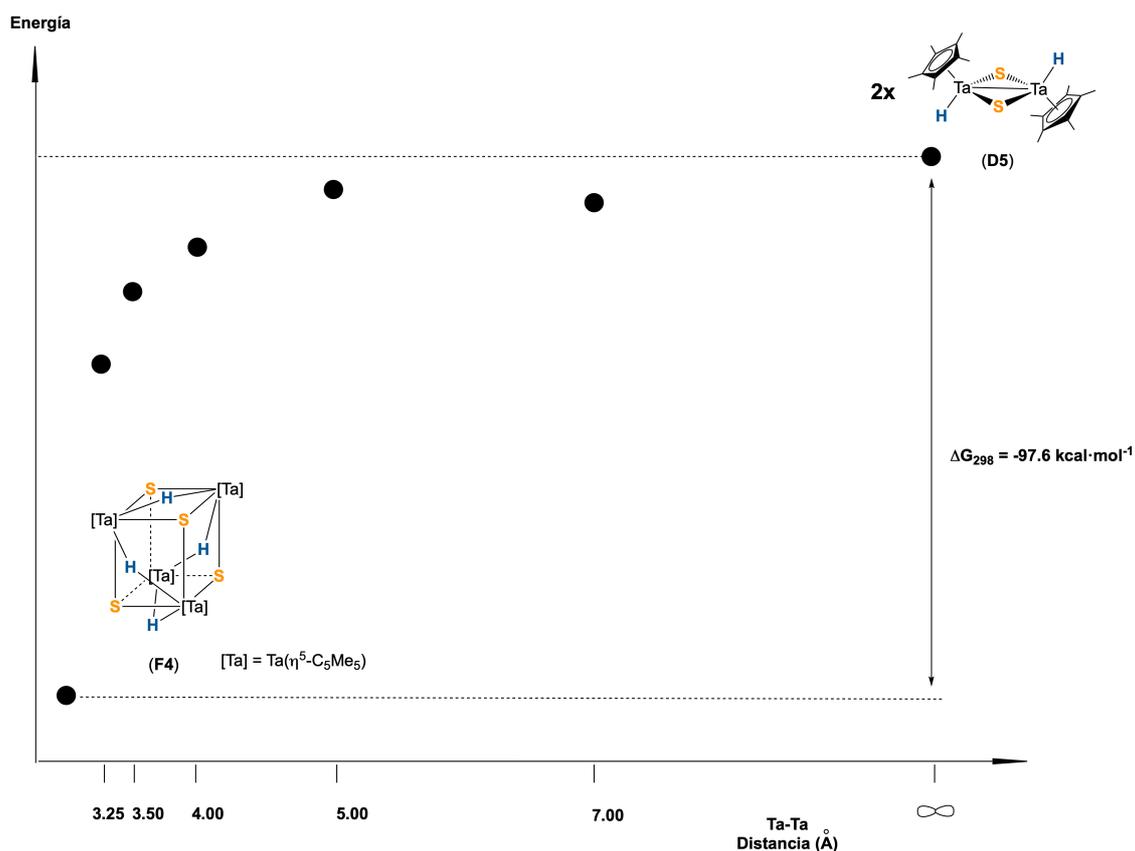
Esquema 45: Perfil de energía de Gibbs a 25 °C para el proceso de hidrogenación total del complejo **I4**.

Es importante recordar que se trata de una reacción bimolecular en la que interviene H_2 y que puede producirse a temperaturas moderadas si la presión de hidrógeno es suficiente, lo cual favorece el proceso ($\Delta H_{298} = 14.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), siendo el H_2 más soluble al mismo tiempo, de forma similar a los casos anteriores.

Merece la pena destacar que la naturaleza del ligando soportado sobre el centro metálico no influye significativamente en la cinética del proceso de hidrogenación, esto es, las barreras energéticas representadas por **TS_{F1F2}** y **TS_{F3D5}** son prácticamente idénticas a **TS_{D1D2}** y **TSD₃₁₅** respectivamente.

A continuación, los intentos para encontrar un camino viable de eliminación reductora con desprendimiento de hidrógeno molecular no resultaron satisfactorios, por lo que se abordó la posibilidad de que se pudiera formar un clúster sulfuro-hidruro similar a $[Ti(\eta^5-C_5Me_5)(\mu-H)(\mu_3-S)_4]$ (**C4**) como intermedio previo al proceso de deshidrogenación. La enorme estabilización energética que se produce en la formación del compuesto tetranuclear $[Ta(\eta^5-C_5Me_5)(\mu-H)(\mu_3-S)_4]$ (**F4**), con respecto al producto de partida dinuclear **I4** ($\Delta G_{298} = -89.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), nos animó a estudiar el proceso de dimerización de $[Ta(\eta^5-C_5Me_5)H(\mu-S)]_2$ (**D5**), y continuar por esta vía para explicar la formación del complejo final aislado **I6**.

En primer lugar, se intentó encontrar un estado de transición que conectase los intermedios **D5** y **F4**, pero tras múltiples intentos fallidos, se decidió cambiar de estrategia. Así, se llevó a cabo un barrido de la superficie de energía potencial similar al estudiado en la formación de **C4**. En este sentido, se evaluó la división simétrica de dos mitades de **F4**, manteniendo fijas las distancias Ta...Ta en cada punto de optimización. Como se puede observar en el **Esquema 46**, una vez que se forma **D5**, evoluciona inmediatamente por inercia hacia la formación del clúster sulfuro-hidruro **F4** con una enorme estabilización energética, siendo poco viable la detección de **D5** por RMN- 1H .

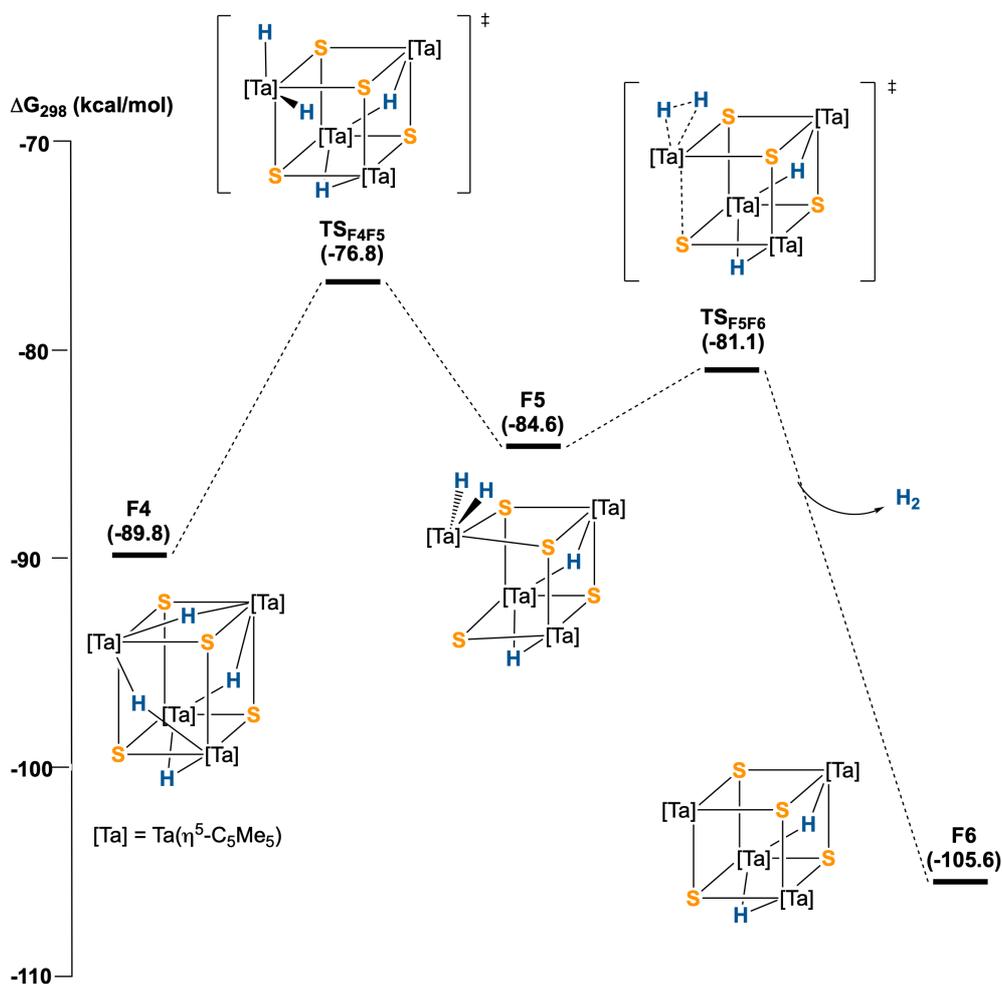


Esquema 46: Perfil de energía ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) para el proceso de ensamblaje para la formación del complejo tetranuclear **F4**.

Para formar el compuesto **I6** obtenido experimentalmente, es necesario que el nuevo clúster sufra una serie de sucesivos procesos de deshidrogenación. En este caso, al contrario de lo que ocurriría con el clúster análogo de titanio **C4**, la disposición de los grupos hidruro y las distancias $\text{Ta}\cdots\text{H}$ son bastante diferentes, por lo que las parejas de hidruros se encuentran más próximas a unos centros metálicos que a otros, haciendo que la estructura optimizada sea un clúster asimétrico. Este hecho, junto con la imposibilidad de optimizar las geometrías análogas obtenidas en el estudio del mecanismo de deshidrogenación de **C4**, nos obligó a considerar otras vías. Finalmente, se encontró un mecanismo posible pero completamente diferente al estudiado previamente con titanio, cuya principal diferencia proviene de la ausencia de participación de los grupos sulfuro durante los procesos de deshidrogenación.

Para comenzar a evaluar las diferentes etapas de deshidrogenación que conducen a la formación de **I6**, es necesario comenzar con el cambio de

localización de uno de los hidruro-puente desde su posición en una de las caras del cubo hacia la cara donde se encuentra el hidruro más cercano. Esta transformación, a través de **TS_{F4F5}** ($\Delta G_{298}^{\ddagger} = 13.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), da lugar al intermedio **F5** que presenta ambos hidruros soportados sobre el mismo centro metálico. Una vez se adquiere esta disposición, este intermedio puede sufrir fácilmente un proceso de eliminación reductora con liberación de una molécula de hidrógeno mediante **TS_{F5F6}** para formar **F6** que formalmente presenta dos Ta(III) y dos Ta(IV) en su estructura (ver **Esquema 47**).

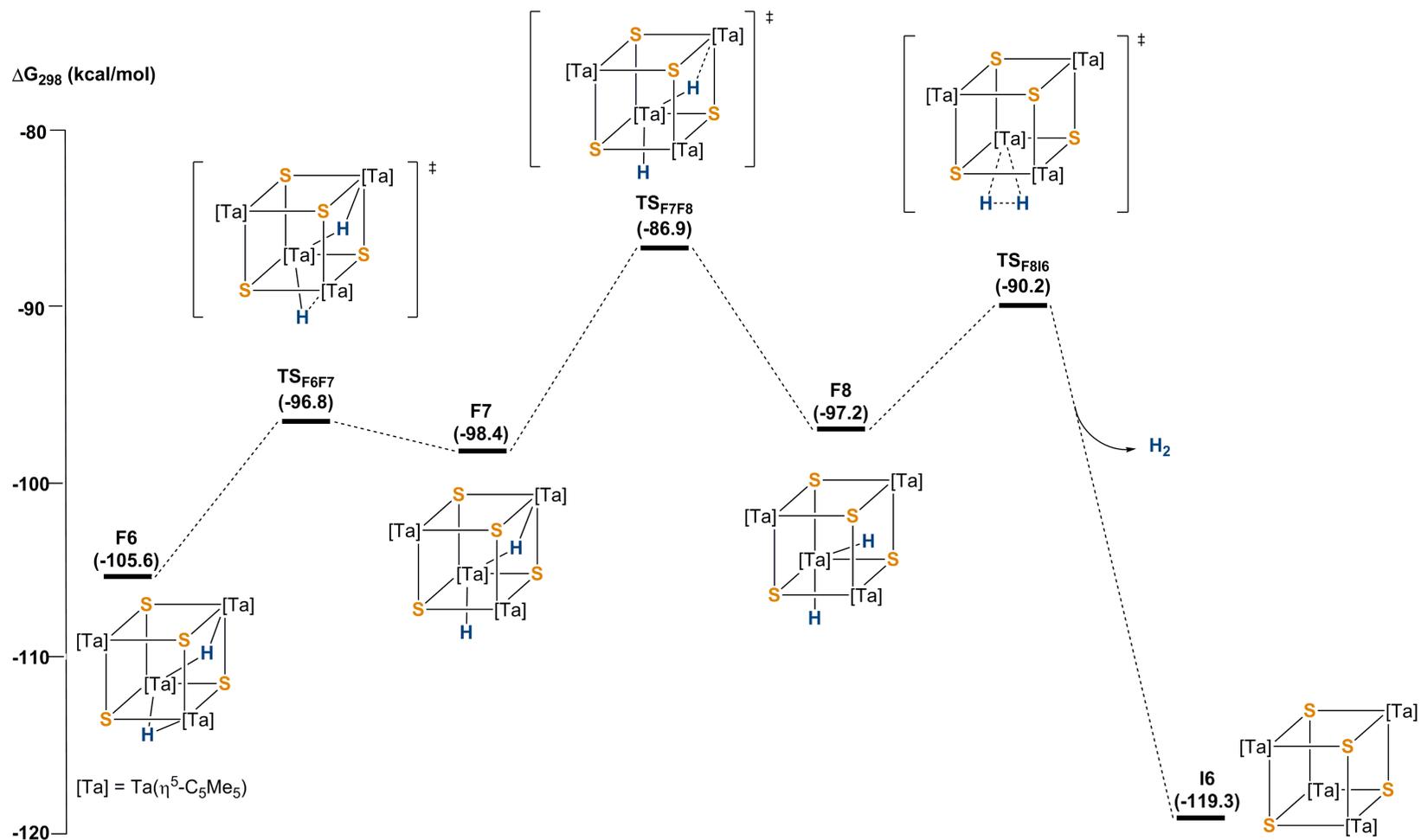


Esquema 47: Perfil de energía de Gibbs a 25 °C para el primer proceso de deshidrogenación de **F4**, ($\Delta G_{298}(\mathbf{I4}) = 0,0 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Durante el estudio del segundo proceso de deshidrogenación (ver **Esquema 48**), no se consiguieron reproducir etapas similares a las anteriores, lo que obligó a cambiar de estrategia. En este sentido, en el mecanismo finalmente propuesto,

la diferencia con respecto al proceso de deshidrogenación previo es que la primera y segunda etapa consisten en la descoordinación de los hidruros puente restantes de uno de los dos centros metálicos a los que se encuentran unidos. Estos dos procesos son los que determinan la velocidad de la eliminación de la segunda molécula de H₂, con una energía de Gibbs de activación asequible en las condiciones experimentales ($\Delta G_{298}^{\ddagger} = 18.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Una vez que los fragmentos hidruro se encuentran en disposición terminal y soportados sobre el mismo centro metálico, el proceso de deshidrogenación se desarrolla directamente por aproximación de uno de los hidruros hacia el otro para formar, finalmente, el compuesto **I6** obtenido experimentalmente. Merece la pena mencionar que, a pesar haberlo intentado, no se consiguió optimizar una geometría similar a **F5**, con ambos átomos de hidrógeno orientados hacia la misma cara del cubo. Además, formalmente **F6** es una especie tetranuclear de valencia mixta Ta(III)/Ta(IV) y, por lo tanto, es posible que la conversión **F6** a **I6** pueda suceder por otros caminos con barreras inferiores en los que se produzcan cruces entre las superficies de energía potencial de los diferentes estados electrónicos singlete o triplete posibles.

Por otro lado, atendiendo al principio de reversibilidad microscópica, conviene poner de manifiesto que el proceso de hidrogenación de **I6** para formar **F4**, presentaría una barrera global demasiado elevada ($\Delta G_{298} = 42.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) para permitir dicha evolución a temperatura ambiente o incluso a bajas temperaturas ($\Delta H_{298} = 33.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Sin embargo, la formación de **F6** desde **I6** requeriría superar una barrera de $32.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ a 25 °C, que a temperaturas más bajas es menor ($\Delta H_{298} = 22.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). No obstante, aún a bajas temperaturas, esta barrera sigue siendo demasiado elevada como para que se produzca, por lo que el proceso no se encuentra favorecido desde el punto de vista cinético.



Esquema 48: Perfil de energía de Gibbs a 25 °C para el segundo proceso de deshidrogenación ($\Delta G_{298}(\mathbf{I4}) = 0,0 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

En estos epígrafes se han estudiado los mecanismos de deshidrogenación de los derivados $[\{M(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-S})\}_4]$ ($M = \text{Ti, Ta}$) para dar lugar a los complejos aislados experimentalmente $[\{M(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu_3\text{-S})\}_4]$. A la vista de los resultados obtenidos se puede concluir que, a pesar de que ambos centros metálicos exhiben un mismo estado de oxidación (IV), presentan una diferencia de densidades electrónicas que resulta clave para el desarrollo de los procesos de deshidrogenación.

Una de las diferencias más destacables aparece a la hora de examinar los distintos sistemas de enlace que ambos centros metálicos establecen tanto con los ligandos hidruro como sulfuro en sus respectivos clústeres. En este sentido, mientras que en el proceso de deshidrogenación del clúster sulfuro-hidruro de titanio se propone la formación de un grupo tiol terminal mediante la ruptura de un enlace Ti-S, esto no es viable en el caso de Ta. De igual modo, los procesos de re-hidrogenación de **22** e **16** también son diferentes. En el caso de tántalo, la etapa limitante del proceso contrario requiere $\Delta G_{298} = 42.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, mientras que en titanio esta barrera se eleva hasta $\Delta G_{298} = 63.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Para finalizar, conviene poner de manifiesto las similitudes. Las barreras globales de los procesos de deshidrogenación son bajas tanto en el caso del derivado de titanio como en el de tántalo ($15.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $13.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente), lo que significa que ambos mecanismos transcurren rápidamente a temperatura ambiente. Esto, unido a la formación muy favorable de las especies tetranucleares dihidrogenadas a partir de la combinación de dos especies dinucleares, hace que no sea posible detectar ni las especies dihidruro dinucleares ni ningún intermedio diferente a los productos tetranucleares $[\{M(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu_3\text{-S})\}_4]$ finalmente aislados.

Capítulo IV:
Sección Experimental

4.A. Consideraciones generales

Todos los experimentos y reacciones se llevaron a cabo bajo atmósfera inerte de argón tipo U-N45, con concentraciones de O₂ y H₂O ≤ 3 ppm, haciendo uso de técnicas de Schlenk en combinación con línea de vacío-argón. En ocasiones concretas, la sensibilidad de los compuestos sintetizados a la humedad y al oxígeno del aire requirió la utilización de una caja seca (o caja de guantes) modelo MB 150-GII con un contenido de O₂ y H₂O ≤ 1 ppm.

Los disolventes usados fueron proporcionados por Carlo Erba, y se purificaron debidamente haciéndolos refluir sobre el agente desecante apropiado, tal y como se recoge en la **Tabla 25**.^[142] A continuación, se destilaron, se recogieron y se almacenaron bajo atmósfera inerte.

Tabla 25: Disolventes y agentes desecantes usados.

Disolvente	Agente desecante
benceno-d ₆	Na/K
n-pentano	Na/K
n-hexano	Na/K
tetrahidrofurano	Na (benzofenona)
tolueno	Na

4.B. Técnicas estructurales y de análisis

4.B.1. Análisis elemental de C, H, N y S.

Los análisis cuantitativos de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre se llevaron a cabo en un micro-analizador LECO CHNS-932. Las muestras se prepararon bajo atmósfera inerte de argón, dentro de una caja seca, pesando el producto (2-5 mg) en cápsulas cilíndricas de estaño de 7x3 mm que se sellan por presión. Los datos analíticos de los complejos sintetizados aparecen en la descripción de las correspondientes preparaciones.

Los valores obtenidos experimentalmente se tomaron como aceptables cuando su diferencia con respecto a los valores teóricos calculados resultó menor del 1 %. En los complejos **4**, **6**, **8**, **9**, **11**, **13**, **14**, **17** y **22** el azufre tiene una mayor desviación y tras múltiples intentos no se pudieron obtener mejores resultados. No obstante, las estructuras propuestas están de acuerdo con los espectros de RMN-¹H y RMN-¹³C{¹H}, y muchas de ellas también se confirmaron mediante difracción de rayos-X de monocristal.

4.B.2. Espectroscopía infrarroja

Los espectros de IR se obtuvieron mediante el barrido de frecuencias en el rango entre 4000 y 350 cm⁻¹ con un espectrofotómetro Perkin-Elmer IR-FT Frontier. Las muestras se prepararon en pastillas de KBr dentro de una caja seca para preservar la atmósfera inerte en todo momento.

4.B.3. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear

Los espectros de RMN se registraron a temperatura ambiente en un espectrofotómetro Varian modelo Unity-500 (500 MHz). Los desplazamientos químicos (δ) se proporcionan en ppm respecto a la señal de TMS. El disolvente deuterado se tomó como referencia interna para los espectros de RMN-¹³C{¹H}, y la parte no deuterada del mismo para los espectros de RMN-¹H: benzeno-d₆ > 99.6 % D, $\delta_H = 7.15$ ppm, $\delta_C = 128.0$ ppm.

El disolvente deuterado fue proporcionado por Eurisotop en botes de 100 mL. Previamente a su uso, el disolvente se desecó durante una noche con una aleación de Na/K, y posteriormente se destiló y se almacenó bajo atmósfera inerte de argón dentro de una caja seca.

La determinación de la susceptibilidad magnética de las especies **16**, **17** y **24** se realizó mediante el método de Evans,^[94,95] que se basa en medir el desplazamiento químico de la señal de RMN-¹H que sufre una sustancia de referencia (en nuestro caso ciclohexano) debido a la presencia de un compuesto paramagnético. Se detalla el procedimiento y los cálculos para su estimación en el apartado **4.E.16.**, que corresponde a la descripción de la preparativa del complejo **16**.

4.B.4. Difracción de rayos-X de monocristal

La determinación estructural de los compuestos **1**, **3**, **5**, **9**, **10**, **12-21**, **23** y **24** se llevó a cabo mediante experimentos de difracción de rayos-X de monocristal utilizando un difractómetro Bruker-Nonius Kappa-CCD para realizar la toma de los datos.^[143,144] Se extrajo una pequeña fracción de cristales bajo atmósfera de argón, cubriéndolos con una capa de perfluoropoliéter (Fomblin[®]Y) para llevar a cabo el experimento. A continuación, se seleccionó el monocristal de mejor calidad con ayuda de un microscopio óptico y, posteriormente, el cristal se montó en la cabeza goniométrica del difractómetro sujeto con un lazo cryoloop[®] bajo un flujo de nitrógeno a 200 K. En todos los casos se utilizó un tubo de molibdeno como fuente de rayos-X que proporciona, tras atravesar la radiación un monocromador de grafito y un colimador, una radiación Mo_{K α} con $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$.

La toma de datos y la resolución estructural se llevaron a cabo por el estudiante de doctorado con la supervisión del Dr. Avelino Martín en la Universidad de Alcalá. Todas las estructuras se resolvieron haciendo uso del software SHELX^[96, 145, 146] implementado en el paquete de programas WinGX.^[147] A continuación, en las **Tablas 26 a 29** se muestran los datos cristalográficos de las especies resueltas, así como información relevante sobre la toma de datos y el proceso de refinamiento.

Tabla 26: Datos cristalográficos de los compuestos 1, 3, 5 y 9.

Compuesto	1	3	5	9
Formula Química	C ₁₉ H ₃₆ Cl ₂ SSiTi	C ₁₆ H ₂₀ Cl ₂ STi	C ₁₆ H ₁₉ ClS ₂ Ti	C ₁₃ H ₂₄ Cl ₂ SSiTi
Peso molecular	443.4	363.2	358.8	359.2
Sistema Cristalino	Monoclínico	Ortorrómbico	Monoclínico	Ortorrómbico
Grupo Espacial	<i>P2₁/n</i>	<i>Pnma</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>Pnma</i>
Z	4	4	4	4
T (K)	200	200	200	200
a (Å)	14.546 (4)	8.093 (1)	13.374 (1)	9.138 (1)
b (Å)	8.232 (2)	12.684 (1)	9.466 (1)	12.160 (1)
c (Å)	20.680 (8)	16.770 (1)	14.579 (2)	15.939 (1)
α (°)	90	90	90	90
β (°)	109.51 (3)	90	113.684 (7)	90
γ (°)	90	90	90	90
V (Å³)	2334 (1)	1721.5 (2)	1690.1 (3)	1771.1 (2)
ρ (g/cm³)	1.262	1.397	1.410	1.347
Toma de datos				
λ (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.7173
F(000)	944	748	744	744
μ (mm⁻¹)	0.740	0.916	0.900	0.950
Dimensiones del cristal(mm)	0.41x0.09x0.08	0.92x0.58x0.32	0.08x0.07x0.06	0.26x0.21x0.20
Reflexiones Totales	36782	16056	31924	24969
Reflexiones Únicas	4106	1957	3881	2119
R_{int}	0.184	0.135	0.127	0.074
R_σ	0.080	0.116	0.066	0.031
Refinamiento				
R₁ (F_o>4σ)	0.054	0.060	0.058	0.046
R₁ (all data)	0.098	0.173	0.115	0.076
wR2	0.124	0.141	0.145	0.121
GOF	0.973	1.020	1.085	1.117

Tabla 27: Datos cristalográficos de los compuestos **10**, **12–14**.

Compuesto	10	12	13	14
Fórmula Química	C ₁₅ H ₃₀ SSiTi	C ₂₄ H ₄₂ N ₂ S ₂ Ti ₂	C ₃₂ H ₄₀ S ₂ Ti ₂	C ₃₄ H ₄₄ S ₂ Ti ₂
Peso Molecular	318.4	518.5	584.6	612.6
Sistema Cristalino	Ortorrómbico	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	<i>Pnma</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P-1</i>	<i>P2₁/c</i>
Z	4	2	2	2
T (K)	200	200	200	200
a (Å)	9.040 (1)	9.562 (1)	11.096 (1)	9.054 (1)
b (Å)	12.129 (1)	14.508 (1)	11.446 (1)	16.596 (2)
c (Å)	16.705 (1)	10.310 (1)	14.510 (1)	11.150 (1)
α (°)	90	90	96.479 (4)	90
β (°)	90	109.06 (1)	106.83 (1)	107.546 (6)
γ (°)	90	90	116.409 (4)	90
V (Å³)	1831.5 (2)	1352.0 (2)	1515.9 (2)	1597.5 (3)
ρ (g/cm³)	1.155	1.274	1.281	1.274
Toma de datos				
λ (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
F(000)	680	552	616	648
μ (mm⁻¹)	0.632	0.758	0.683	0.651
Dimensiones del Cristal(mm)	0.23x0.21x0.13	0.32x0.17x0.13	0.08x0.06x0.05	0.32x0.25x0.16
Reflexiones Totales	25050	27255	35704	23855
Reflexiones únicas	2197	3096	5341	3609
R_{int}	0.148	0.118	0.104	0.073
R_σ	0.063	0.057	0.057	0.044
Refinamiento				
R₁ (F_o>4σ)	0.058	0.064	0.058	0.060
R₁ (all data)	0.122	0.118	0.095	0.103
wR2	0.142	0.195	0.1647	1.1427
GOF	1.070	1.073	1.062	1.121

Tabla 28: Datos cristalográficos para los compuestos 15–18.

Compuesto	15	16	17	18
Fórmula Química	C ₂₈ H ₅₂ S ₂ Si ₂ Ti ₂	C ₂₂ H ₃₆ NS ₂ Ti ₂	C ₂₃ H ₃₅ S ₂ Ti ₂	C ₃₂ H ₃₈ S ₄ Ti ₂
Peso Molecular	604.8	474.4	471.4	646.7
Sistema Cristalino	Trigonal	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	<i>R</i> -3	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Z	9	4	4	4
T (K)	200	200	200	200
a (Å)	26.867 (2)	11.448 (1)	8.344 (1)	18.492 (4)
b (Å)	26.867(2)	14.419 (1)	19.706 (2)	12.110 (3)
c (Å)	12.218 (2)	14.865 (1)	14.879 (2)	13.838 (2)
α (°)	90	90	90	90
β (°)	90	105.175 (5)	99.958 (7)	90.27 (1)
γ (°)	120	90	90	90
V (Å³)	7637 (2)	2368.2 (2)	2409.6 (4)	3098 (1)
ρ (g/cm³)	1.183	1.331	1.300	1.386
Toma de datos				
λ (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
F(000)	2916	1004	996	1352
μ (mm⁻¹)	0.680	0.858	0.842	0.805
Dimensiones del cristal(mm)	0.25x0.22x0.21	0.10x0.10x0.10	0.17x0.17x0.15	0.09x0.07x0.01
Reflexiones Totales	33560	50141	55035	55477
Reflexiones Únicas	3003	5422	5529	3546
R_{int}	0.109	0.115	0.151	0.119
R_σ	0.046	0.056	0.067	0.040
Refinamiento				
R₁ (F_o>4σ)	0.049	0.052	0.066	0.051
R₁ (all data)	0.100	0.100	0.129	0.080
wR2	0.136	0.134	0.185	0.122
GOF	1.133	1.056	1.087	1.109

Tabla 29: Datos cristalográficos para los compuestos **19–21, 23 y 24**.

Compuesto	19	20	21	23	24
Fórmula Química	C ₃₂ H ₄₀ Cl ₂ S ₂ Ti ₂	C ₃₄ H ₄₆ S ₂ Ti ₂	C ₄₆ H ₅₄ S ₂ Ti ₂	C ₄₀ H ₆₀ O ₄ Ti ₄	C ₃₂ H ₄₀ Cl ₂ O ₂ Ti ₂
Peso Molecular	655.4	614.6	766.8	796.5	623.3
Sistema Cristalino	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo Espacial	<i>P</i> -1	<i>Cc</i>	<i>C2/c</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
Z	2	4	2	2	1
T (K)	200	200	200	200	200
a (Å)	8.976 (1)	14.461 (2)	9.597 (6)	10.944 (1)	9.058 (1)
b (Å)	10.439 (1)	11.002 (1)	21.26 (1)	11.101 (3)	10.155 (1)
c (Å)	19.098 (2)	20.773 (6)	19.822 (7)	18.321 (3)	11.498 (1)
α (°)	78.523 (9)	90	90	83.08 (1)	104.018 (5)
β (°)	76.984 (8)	98.35 (2)	93.30 (4)	83.06 (1)	104.813 (5)
γ (°)	68.411 (6)	90	90	66.63 (1)	112.114 (6)
V (Å³)	1607.8 (2)	3270 (1)	4039 (3)	2005.3 (7)	877.00 (10)
ρ (g/cm³)	1.354	1.248	1.261	1.319	1.180
Toma de datos					
λ (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
F(000)	684	1304	1624	840	326
μ (mm⁻¹)	0.813	0.637	0.530	0.805	0.631
Dimensiones del Cristal(mm)	0.12x0.11x0.10	0.05x0.06x0.09	0.08x0.07x0.02	0.18x0.16x0.11	0.03x0.03x0.03
Reflexiones Totales	32867	25015	21595	43307	19263
Reflexiones Únicas	7175	5636	4621	7043	4012
R_{int}	0.112	0.177	0.153	0.1427	0.1014
R_σ	0.093	0.114	0.112	0.0853	0.0706
Refinamiento					
R₁ (F_o>4σ)	0.064	0.061	0.077	0.069	0.057
R₁ (all data)	0.139	0.135	0.164	0.127	0.101
wR₂	0.127	0.170	0.148	0.166	0.180
GOF	1.092	1.150	1.082	1.094	1.003

4.C. Métodos teóricos

Los estudios teóricos han sido llevados a cabo por el estudiante de doctorado con la supervisión del Dr. Temprado Morena en la Universidad de Alcalá. Los cálculos de estructura electrónica se hicieron usando la teoría del funcional de la densidad (DFT) con el funcional PBE0.^[119,120,121,122] Las optimizaciones geométricas de los compuestos se llevaron a cabo con el conjunto de bases Def2-SV(P) para todos los átomos, con su pseudopotencial asociado en el caso de Ta,^[148,149] y la versión D3 de la dispersión de Grimme con la amortiguación de Becke-Johnson.^[124] En todos los casos se realizó el cálculo de las frecuencias vibracionales para confirmar que los puntos estacionarios obtenidos correspondían a mínimos o estados de transición por la ausencia o presencia de una única frecuencia imaginaria respectivamente. En el caso de los estados de transición, siempre se comprobó que el modo de vibración con frecuencia imaginaria correspondía con el movimiento esperado.

Para obtener mejores valores energéticos, se llevó a cabo un cálculo puntual en las mismas condiciones descritas en el párrafo anterior, pero usando el conjunto de bases extendido Def2-TZVP sobre la geometría optimizada previamente con la base Def2-SV(P).^[148] Para obtener los valores de entalpía y energía de Gibbs a 25 °C, se utilizaron las correcciones térmicas y entropías calculadas al nivel de cálculo PBE0/Def2-SV(P) y la energía calculada con PBE0-D3(BJ)/Def2-TZVP. Además, se realizaron cálculos estrictamente idénticos a los descritos anteriormente de especies seleccionadas, pero con el funcional B3LYP, para comprobar la consistencia de los resultados obtenidos con ambos funcionales. También con y sin correcciones empíricas para tener en cuenta los efectos de dispersión. Del mismo modo se realizaron cálculos análogos, pero con bases mixtas [bmix: Def2-TZVP (Ti, S, N), Def2-SV(P) (demás átomos)], en compuestos seleccionados para ver la influencia de la base en la descripción de la geometría y las energías. Adicionalmente se realizaron cálculos utilizando PCM para simular el efecto del disolvente y ver su influencia en los parámetros termodinámicos y cinéticos obtenidos.^[150] Todos los cálculos se llevaron a cabo haciendo uso de los paquetes de programas Gaussian09 y Gaussian16.^[151,152]

En primer lugar, aunque en la sección **3.A.** se han presentado las estructuras optimizadas de las diferentes especies estudiadas y se ha observado una buena descripción de las geometrías al compararlas con las obtenidas mediante difracción de Rayos X, en las **Tablas 30 y 31** se muestra una comparación de las estructuras calculadas con diferentes métodos de cálculo. Para ello se han usado otro funcional de la densidad, cálculos con y sin correcciones empíricas de dispersión, y diferentes bases para un mínimo (**12a**) y un estado de transición (**TS_{12aA1}**) seleccionados, con el objetivo de ilustrar la consistencia de otros métodos de cálculo diferentes en las estructuras previamente estudiadas, y también en las geometrías de los estados de transición optimizados.

Tabla 30: Valores de distancias (Å) y ángulos (°) de la estructura **12a** optimizada computacionalmente con diferentes métodos, y las obtenidas experimentalmente mediante difracción de Rayos-X.

	B3LYP ^a	B3LYP-D3(BJ) ^b	PBE0 ^c	PBE0 bmix ^d	PBE0- D3(BJ) ^e	PBE0- D3(BJ) bmix ^f	Exp
Ti-S	2.321	2.310	2.308	2.303	2.303	2.297	2.314
	2.351	2.332	2.328	2.319	2.318	2.311	2.322
Ti-N	1.917	1.909	1.904	1.909	1.901	1.905	1.906
Ti...Ti	3.226	3.158	3.186	3.181	3.149	3.143	3.150
Ti-S-Ti	87.4	85.7	86.8	87.0	85.9	86.0	85.6
S-Ti-S	92.6	94.3	93.2	93.0	94.1	94.0	94.4
S-Ti-N	104.6	104.6	104.6	104.3	104.5	104.2	103.5
	104.2	104.1					

Valores calculados al nivel de cálculo ^a B3LYP/Def2-SV(P); ^b B3LYP-D3BJ/Def2-SV(P); ^c PBE0/Def2-SV(P); ^d PBE0/Def2-TZVP [Ti, S, N], PBE0/Def2-SV(P) [demás átomos]; ^e PBE0-D3BJ/Def2-SV(P); ^f PBE0-D3BJ/Def2-TZVP [Ti, S, N], PBE0-D3BJ/Def2-SV(P) [demás átomos].

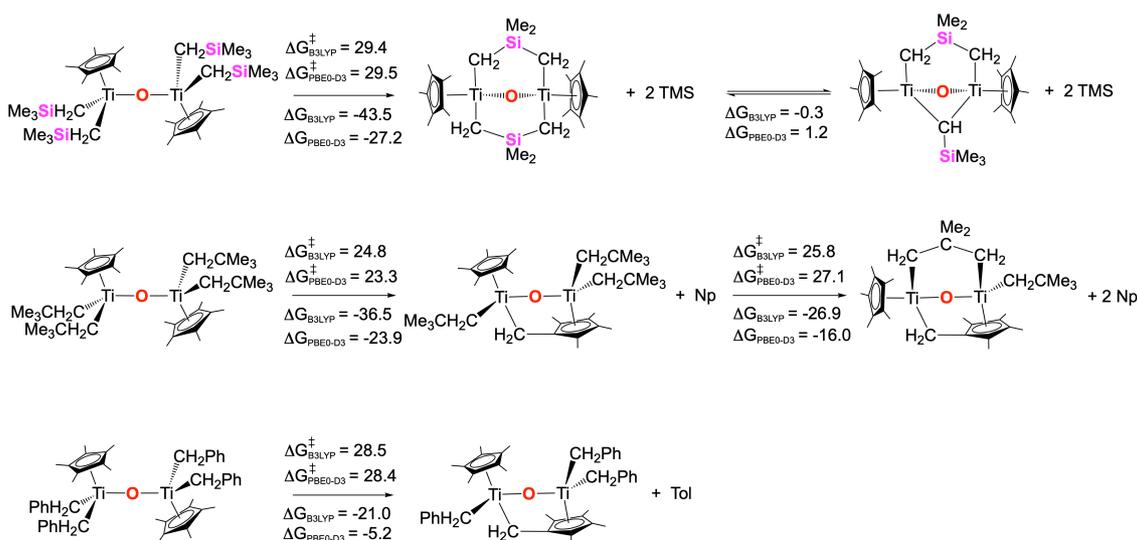
Como se puede observar en la **Tabla 30**, las diferencias en los valores mostrados son muy pequeñas, por lo que la descripción de la geometría es buena con todos los métodos de cálculo empleados, aunque la inclusión de correcciones empíricas para la dispersión mejora los resultados, especialmente para la distancia $Ti \cdots Ti$. En este sentido, las geometrías obtenidas tanto para el mínimo como para el estado de transición seleccionados no son muy sensibles a las bases empleadas, como se puede ver en las **Tablas 30 y 31**.

Tabla 31: Valores de distancias (Å) y ángulos (°) de la estructura **TS_{12aA1}** optimizada computacionalmente con diferentes métodos.

	B3LYP ^a	PBE0 ^b	PBE0-D3(BJ) ^c	PBE0-D3(BJ) bmix ^d
Ti-S	2.273	2.283	2.283	2.285
Ti-S'	2.909	2.745	2.716	2.683
Ti'-S	2.148	2.145	2.145	2.144
Ti'-S'	2.399	2.347	2.336	2.322
Ti-N	1.918	1.919	1.922	1.923
Ti-N'	2.646	2.554	2.503	2.496
Ti'-N'	2.033	2.020	2.013	2.016
Ti \cdots Ti'	2.960	2.893	2.859	2.859
Ti-S-Ti'	69.8	71.4	70.9	71.7
Ti-S'-Ti'	78.6	77.3	76.5	76.7
S-Ti-S'	85.2	86.4	87.2	86.6
S-Ti'-S'	102.1	100.5	101.1	99.8
Ti-S-Ti'-S'	-35.0	-35.6	-35.9	-36.4

Valores calculados al nivel de cálculo ^a B3LYP/Def2-SV(P); ^b PBE0/Def2-SV(P); ^c PBE0-D3BJ/Def2-SV(P); ^d PBE0-D3BJ/Def2-TZVP [Ti, S, N], PBE0-D3BJ/Def2-SV(P) [demás átomos].

A modo de comparación, el **Esquema 49** muestra los resultados cinéticos y termodinámicos obtenidos previamente con el funcional B3LYP, y los determinados con la metodología de cálculo empleada en esta tesis, para una serie de procesos de activación de enlaces C-H y transferencia de hidrógeno en óxidos dinucleares de titanio que han sido descritos previamente en la literatura.^[3,4]



Esquema 49: Mecanismos estudiados computacionalmente mediante DFT [B3LYP^[3,4] y PBE0-D3(BJ) (este trabajo)]. Energía de Gibbs a 25 °C (kcal·mol⁻¹).

Como se puede observar, existen variaciones considerables en los parámetros termodinámicos obtenidos con los dos métodos de cálculo empleados. De forma general, la diferencia entre el contenido energético de las especies intermedias y los productos con respecto al reactivo de partida es menor cuando se emplea el funcional PBE0 en conjunción con la corrección de dispersión D3(BJ), indicando que los resultados obtenidos con el funcional B3LYP tienden a sobreestimar la importante repulsión estérica existente en los reactivos, y que se ve reducida según se producen las transformaciones recogidas en el **Esquema 49**. Ambos métodos de cálculo describen el equilibrio de isomerización entre $[\text{Ti}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\mu\text{-CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2)_2(\mu\text{-O})]$ y $[\text{Ti}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\mu\text{-CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2)(\mu\text{-CHSiMe}_3)(\mu\text{-O})]$ con valores de energías de Gibbs a 25°C de -0.3 y 1.2 kcal·mol⁻¹ para PBE0-D3(BJ) y B3LYP respectivamente. Por otro lado, la diferencia entre los valores de la primera barrera energética de cada proceso obtenidos con ambos funcionales varía entre 0.1–1.5 kcal·mol⁻¹, un rango de valores no significativo.

Una vez efectuada la comparación con resultados computacionales previos de reacciones relacionadas, en la **Tabla 32** se puede observar que los datos obtenidos utilizando diferentes métodos de cálculo para los procesos estudiados en esta Memoria tampoco presentan una variación significativa, lo cual está en concordancia con la fiabilidad de los cálculos realizados.

Tabla 32: Diferencias de energía de Gibbs a 25 °C calculadas con respecto al producto de partida para cada uno de los procesos estudiados (kcal·mol⁻¹).

	PBE0 ^a	PBE0 (Ti/Ta-3ζ) ^b	PBE0 (disolvente) ^c	B3LYP ^d
isomerización de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{NMe}_2(\mu\text{-S})\}_2]$ (I2)				
TS_{3A1A2}	43.3	41.8	40.6	41.7
12b	1.2	-0.6	1.2	-0.1
Isomerización de $[\{\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Me}(\mu\text{-S})\}_2]$ (I1)				
TS_{11a'11b'}	43.9	43.3	42.5	44.6
I1b	-0.3	-0.7	-0.2	0.6
Isomerización de $[\{\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Et}(\mu\text{-S})\}_2]$ (I2)				
TS_{B1B2}	32.8	31.5	31.5	32.3
I2b	-0.2	-0.5	-0.2	0.3
Hydrogenación de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{Ph})(\mu\text{-S})\}_2]$ (I4)				
TS_{14aC1}	25.7	25.6	25.4	19.6
22	-119.1	-119.2	-118.8	-130.0
Hydrogenación de $[\{\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{Ph})(\mu\text{-S})\}_2]$ (I3)				
TS_{D1D2}	22.7	22.2	22.5	19.6
I5	-18.3	-18.2	-18.3	-11.9
Hydrogenación de $[\{\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\mu\text{-S})\}_2]$ (I4)				
TS_{F1F2}	23.8	24.4	23.6	19.6
I6	-119.3	-118.2	-117.7	-120.5

Valores calculados al nivel de cálculo ^a PBE0-D3BJ/Def2-TZVP//PBE0-D3BJ/Def2-SV(P); ^b PBE0-D3BJ/Def2-TZVP//PBE0-D3BJ/(Def2-TZVP [Ti], Def2-SV(P) [demás átomos]); ^c PBE0-D3BJ(PCM)/Def2-TZVP//PBE0-D3BJ/Def2-SV(P); ^d B3LYP-D3BJ/Def2-TZVP//PBE0-D3BJ/Def2-SV(P).

En este sentido, como los disolventes empleados son poco polares (hexano y tolueno), la influencia en los valores calculados, como es de esperar, es muy pequeña. Tampoco se observan cambios apreciables al utilizar una mejor base para el centro metálico y las diferencias en los valores cinéticos y termodinámicos observados es inferior en todos los casos a 2 kcal·mol⁻¹. Sin embargo, las mayores diferencias se obtienen cuando se utiliza el funcional B3LYP en lugar de PBE0. En todos los casos, las variaciones geométricas son prácticamente inapreciables.

Por otro lado, a pesar de que los cálculos realizados en la sección **3.B.** parecen indicar que los isómeros observados en el espectro de RMN pudieran corresponder a los isómeros *anti* y *sin* del compuesto $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{NMe}_2(\mu\text{-S})\}_2]$ (**12**), debido a los valores de la energía de Gibbs calculados para ambos compuestos, el valor de la barrera cinética obtenida es alta por lo que nos planteamos realizar un estudio comparativo entre los funcionales B3LYP y PBE0 (ver **Tabla 33**), en ambos casos incluyendo y sin incluir correcciones empíricas de la dispersión [D3(BJ)],^[124] para evaluar la influencia del método de cálculo tanto en los valores cinéticos como termodinámicos del proceso. En este sentido, optimizamos las diferentes estructuras con los distintos métodos considerados.

Tabla 33: Diferencias de entalpía y energía de Gibbs a 25 °C ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) de las especies propuestas en el mecanismo de isomerización *anti-sin* de **12** (ver sección **3.B.**) con diferentes métodos de cálculo.

	B3LYP ^b		B3LYP (D3) ^c		PBE0 ^d		PBE0 (D3) ^e	
	ΔH_{298}	ΔG_{298}	ΔH_{298}	ΔG_{298}	ΔH_{298}	ΔG_{298}	ΔH_{298}	ΔG_{298}
12a	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
TS_{12a12b}	54.3	54.2	59.0	60.3	52.7	55.2	55.9	57.6
TS_{1A1A2}	<i>a</i>		40.0	44.4	<i>a</i>		47.9	52.5
TS_{2A1A2}	41.6	43.6	39.8	44.8	40.3	45.7	39.6	44.9
TS_{3A1A2}	35.1	32.0	45.3	48.6	39.8	39.7	42.4	43.3
12b	-0.1	-0.4	0.4	0.6	-0.1	0.6	0.4	1.2

^a No optimiza. Valores calculados al nivel de cálculo ^b B3LYP/Def2-TZVP//B3LYP/Def2-SV(P);

^c B3LYP-D3BJ/Def2-TZVP//B3LYP-D3BJ/Def2-SV(P); ^d PBE0/Def2-TZVP// PBE0/Def2-SV(P);

^e PBE0-D3BJ/Def2-TZVP// PBE0-D3BJ/Def2-SV(P).

Como se puede observar en la **Tabla 33**, independientemente del método de cálculo empleado, en todos los casos las diferencias entre los dos isómeros son muy pequeñas y están en consonancia con la posible existencia de un equilibrio entre ellos, si la transformación es cinéticamente viable. Respecto a los estados de transición, todos se mantienen en un rango de valores con variaciones moderadas, encontrándose las mayores discrepancias en el caso de **TS_{3A1A2}** cuyo valor de energía de Gibbs de activación varía hasta $16.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\Delta H_{298}^\ddagger = 10.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) en función del método de cálculo escogido, por lo que no podemos asegurar qué método describe mejor la situación real, o si la

reacción transcurre por un mecanismo no explorado computacionalmente, incluida la posibilidad de que suceda fotoquímicamente como la reacción descrita en el apartado **3.B.1**.

Por último, en las **Tablas 34 a 39** se encuentran recogidos los datos termodinámicos de todas las geometrías optimizadas para los diferentes mecanismos de reacción estudiados.

Tabla 34: Datos termodinámicos (Hartree) del proceso de isomerización de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{NMe}_2(\mu\text{-S})\}_2]$.

	E_0	H_{298}	G_{298}
12a	-3543.53993	-3542.88190	-3542.99645
12b	-3543.53965	-3542.88133	-3542.99455
A1	-3543.50274	-3542.84334	-3542.95240
A2	-3543.50539	-3542.84594	-3542.95410
A3	-3543.48044	-3542.82564	-3542.93792
A4	-3409.63195	-3409.05382	-3409.16125
A5	-3409.62985	-3409.05176	-3409.15989
A6	-3543.48169	-3542.82671	-3542.93788
OP2	-3543.47551	-3542.81558	-3542.91885
OP3	-1771.69875	-1771.37054	-1771.44116
OP4	-2003.77535	-2003.33846	-2003.41770
OP5	-7086.90350	-7085.57967	-7085.75253
OP6	-7087.06285	-7085.74305	-7085.94182
OP7	-7086.90598	-7085.57991	-7085.76049
TS1_{A1A2}	-3543.46396	-3542.80558	-3542.91283
TS1_{A3A6}	-3543.45142	-3542.79852	-3542.91066
TS2_{A1A2}	-3543.47690	-3542.81874	-3542.92489
TS2_{A3A6}	-3543.45405	-3542.80104	-3542.91239
TS3_{A1A2}	-3543.47193	-3542.81425	-3542.92747
TS_{12a12b}	-3543.44805	-3542.79276	-3542.90467
TS_{12aA1}	-3543.48457	-3542.82739	-3542.93669
TS_{12aA3}	-3543.46298	-3542.80980	-3542.92031
TS_{A212b}	-3543.49437	-3542.83699	-3542.94518
TS_{A3A4}	-3543.46840	-3542.81577	-3542.93189
TS_{A4A5}	-3409.57965	-3409.00285	-3409.10847
TS_{A5A6}	-3543.46638	-3542.81375	-3542.93041
TS_{A612b}	-3543.46449	-3542.81108	-3542.92117

Tabla 35: Datos termodinámicos (Hartree) del proceso de isomerización de $[\{\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Me}(\mu\text{-S})\}_2]$.

	E_0	H_{298}	G_{298}
I1a	-1769.82411	-1769.26587	-1769.37154
I1a'	-1769.80005	-1769.24137	-1769.35161
I1b	-1769.82423	-1769.26535	-1769.37207
I1b'	-1769.80496	-1769.24615	-1769.35346
TS_{I1a'I1b}	-1769.74359	-1769.18547	-1769.28858
TS_{I1a'I1b'}	-1769.75468	-1769.19618	-1769.30162

Tabla 36: Datos termodinámicos (Hartree) del proceso de isomerización de $[\{\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Et}(\mu\text{-S})\}_2]$

	E_0	H_{298}	G_{298}
B1	-1848.34709	-1847.73049	-1847.83979
B2	-1848.34646	-1847.72979	-1847.83816
I2a	-1848.37328	-1847.75357	-1847.86653
I2a'	-1848.35281	-1847.73327	-1847.84778
I2b	-1848.37648	-1847.75635	-1847.86689
I2b'	-1848.35779	-1847.73770	-1847.84873
TS_{1B1B2}	-1848.32474	-1847.70865	-1847.81432
TS_{2B1B2}	-1848.32340	-1847.70725	-1847.81425
TS_{B2I2b}	-1848.34213	-1847.72591	-1847.83151
TS_{I2aB1}	-1848.34318	-1847.72702	-1847.83109
TS_{I2aI2b}	-1848.29237	-1847.67266	-1847.77889
TS_{I2a'I2b'}	-1848.30712	-1847.68783	-1847.79985

Tabla 37: Datos termodinámicos (Hartree) del proceso de hidrogenación de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{Ph})(\mu\text{-S})\}_2]$

	E_0	H_{298}	G_{298}
14a	-3816.05729	-3815.32289	-3815.44724
22 (singlete)	-6549.28342	-6548.31188	-6548.46208
C1	-3545.89088	-3545.27464	-3545.38396
C2	-3545.88808	-3545.27190	-3545.38228
C3	-3275.72257	-3275.22444	-3275.32245
C4	-6551.57259	-6550.57076	-6550.72462
C5	-6551.56473	-6550.56018	-6550.71518
C6	-6550.44761	-6549.45948	-6549.61372
C7	-6550.41187	-6549.42511	-6549.57860
C8	-3545.89498	-3545.27460	-3545.37771
TS_{14aC1}	-3817.20293	-3816.45236	-3816.57598
TS_{C1C2}	-3545.83990	-3545.22510	-3545.33452
TS_{C1C3}	-3547.03658	-3546.40418	-3546.51650
TS_{C2C8}	-3545.85803	-3545.24306	-3545.34860
TS_{C2X}	-3545.85322	-3545.23702	-3545.34441
TS_{C4C5}	-6551.54599	-6550.54577	-6550.70081
TS_{C5C6}	-6551.54873	-6550.54546	-6550.70003
TS_{C6C7}	-6550.39913	-6549.41330	-6549.56686
TS_{C722}	-6550.40813	-6549.42291	-6549.575648
X	-3274.51775	-3274.03415	-3274.13083
X'	-3274.51961	-3274.03635	-3274.13916

Tabla 38: Datos termodinámicos (Hartree) del proceso de hidrogenación de $[\{\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{Ph})(\mu\text{-S})\}_2]$.

	E_0	H_{298}	G_{298}
D1	-2232.73255	-2231.98054	-2232.10173
D2	-1961.40430	-1960.78876	-1960.90133
D2'	-1961.38700	-1960.77158	-1960.88653
D3	-1961.40305	-1960.78735	-1960.89930
D3'	-1961.39031	-1960.77464	-1960.88756
D4	-1962.57518	-1961.94115	-1962.05105
D5	-1691.23588	-1690.73831	-1690.83829
I3	-2231.57005	-2230.83631	-2230.96065
I5	-1961.43381	-1960.81437	-1960.91846
TS _{D1D2}	-2232.71889	-2231.96936	-2232.09412
TS _{D2D3}	-1961.33801	-1960.72392	-1960.83440
TS _{D2'D3'}	-1961.35836	-1960.74376	-1960.85583
TS _{D2D4}	-1962.56739	-1961.93698	-1962.04890
TS _{D3I5}	-1961.38752	-1960.77336	-1960.87746
TS _{D4D5}	-1962.55883	-1961.92718	-1962.04001
TS _{I3D1}	-2232.72618	-2231.97766	-2232.10028

Tabla 39: Datos termodinámicos (Hartree) del proceso de hidrogenación de $[\{\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\mu\text{-S})\}_2]$.

	E_0 (kcal·mol ⁻¹)	H_{298} (kcal·mol ⁻¹)	G_{298} (kcal·mol ⁻¹)
D5	-1691.23588	-1690.73831	-1690.83829
F1	-2587.93701	-2587.14054	-2587.27448
F2	-2139.01291	-2138.37494	-2138.49189
F3	-2140.18176	-2139.52538	-2139.64258
F4	-3382.61883	-3381.61713	-3381.77689
F5	-3382.61057	-3381.60820	-3381.76851
F6	-3381.46124	-3380.47480	-3380.63241
F7	-3381.44626	-3380.46059	-3380.62079
F8	-3381.44348	-3380.45838	-3380.61898
I4	-2586.77787	-2585.99962	-2586.13450
I6	-3380.29460	-3379.32541	-3379.48452
TS_{F1F2}	-2587.92506	-2587.13068	-2587.26614
TS_{F2F3}	-2140.17531	-2139.52261	-2139.64062
TS_{F3D5}	-2140.16479	-2139.51091	-2139.62947
TS_{F4F5}	-3382.59795	-3381.59748	-3381.75605
TS_{F5F6}	-3382.60572	-3381.60496	-3381.76294
TS_{F6F7}	-3381.44472	-3380.46019	-3380.61829
TS_{F7F8}	-3381.42852	-3380.44379	-3380.60250
TS_{F8I6}	-3381.43229	-3380.44878	-3380.60782
TS_{I4F1}	-2587.93249	-2587.13909	-2587.27426

4.D. Productos de partida

Los compuestos organometálicos mononucleares de titanio $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_{3-n}\text{R}_n]$ ($\text{R} = \text{Me}$) se prepararon siguiendo los métodos descritos en la bibliografía.^[46,47] Los reactivos empleados con su número CAS y el nombre del proveedor se encuentran recogidos en las **Tablas 40** y **41**, así como las referencias bibliográficas con la descripción de su síntesis para aquéllos que se prepararon en el laboratorio.

Tabla 40: Reactivos, número CAS y método sintético.

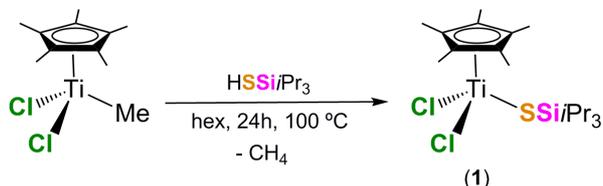
Reactivo	CAS	Proveedor	Observaciones
MgCl(C₃H₅)	2622-05-1	Aldrich	2 M en thf
1,2-HSC₆H₄SH	17534-15-5	Alfa Aesar	97 %, T _f = 28.5 °C, ρ = 1.236 g/mL
PhSH	108-98-5	Alfa Aesar	99 %, ρ = 1.075 g/mL
MgCl(CH₂Ph)	6921-34-2	Aldrich	2M en thf
[Mg(CH₂Ph)₂(thf)₂]	62050-77-5	-	[153]
n-BuLi	195204-70-7	Aldrich	1.6 M en n-hexano
MgClEt	2386-64-3	Aldrich	2 M en thf
MgClMe	676-58-4	Alfa Aesar	3 M en thf
Me₃SiCH₂Cl	2344-80-1	Sigma Aldrich	98 %, ρ = 0.879 g/mL
Me₂SiCl₂	75-78-5	Alfa Aesar	98 %, ρ = 1.068 g/mL
[MgMe₂(thf)₂]	249930-87-8	-	[154]
C (Grafito)	7782-42-5	Alfa Aesar	Polvo, 99.9 %
LiNMe₂	3585-33-9	SAFC	95 %
Li₂S	12136-58-2	Alfa Aesar	99.9 %
Mg	7439-95-4	Scharlau	Polvo, 99.8 %
Hg	7439-97-6	Panreac	Puro, ρ = 13.534 g/mL
LiMe	94751-52-7		1.6 M en éter
KC₈	1884275-91-5	-	[87]

Tabla 41: Reactivos, número CAS y método sintético.

Reactivo	CAS	Proveedor	Observaciones
PhOH	108-95-2	Aldrich	Sublimado
LiPh	591-51-5	-	-
PhSiH₃	694-53-1	Aldrich	97 %, ρ = 0.877 g/mL
K	7440-09-7	Acros Organics	98 %
HSCH₂CH₂CH₂SH	109-80-8	Aldrich	99 %, ρ = 1.078 g/mL
C₃H₅SH	870-23-5	Sigma Aldrich	90 %, ρ = 0.898 g/mL
Na	7440-23-5	Scharlau	Puro
LiCH₂SiMe₃	1822-00-0	-	[155]
<i>i</i>Pr₃SiSH	156275-96-6	Aldrich	97 %, ρ = 0.887 g/mL
LiSPh	2973-86-6	-	-
LiSC₃H₅	41025-96-1	-	-

4.E. Descripción de las preparativas

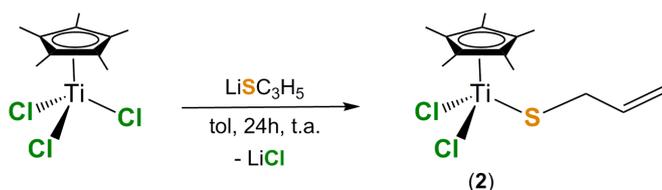
4.E.1. Síntesis de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2(\text{SSi}i\text{Pr}_3)]$ (**1**)



Se añadió $i\text{Pr}_3\text{SiH}$ (0.82 mL, 3.70 mmol) a una disolución verdosa de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MeCl}_2]$ (1.00 g, 3.72 mmol) en *n*-hexano (100 mL) dentro de una ampolla de vidrio (250 mL) con llave de teflón tipo Young. La mezcla se mantuvo durante 24 horas a 100 °C, observándose la formación de pequeñas burbujas. Posteriormente, la disolución naranja resultante se filtró, y se concentró a vacío hasta un volumen de unos pocos mililitros. Así, la disolución resultante se enfrió a -20 °C durante 4 días para obtener el compuesto **1** como un sólido de color naranja-rojizo (Rendimiento: 1.13 g, 69 %).

Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{SSiTi}$ ($M = 443.413$): C, 51.46; H, 8.18; S, 7.23. Encontrado: C, 51.83; H, 7.79; S, 7.40.

4.E.2. Síntesis de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2(\text{SC}_3\text{H}_5)]$ (**2**)

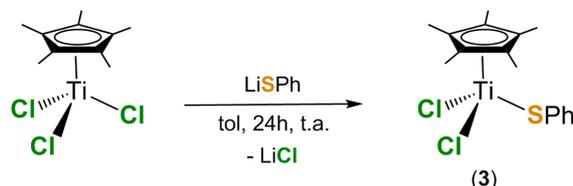


Se añadió LiSC_3H_5 (0.28 g, 3.50 mmol) a una disolución rojiza de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_3]$ (1.00 g, 3.45 mmol) en tolueno (50 mL) dentro de un Schlenk de 150 mL. La mezcla de reacción se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. Una vez que se completó la reacción, el color de la disolución se volvió naranja, y el disolvente se eliminó a vacío.

A continuación, el producto se extrajo con *n*-hexano (50 mL), se filtró, y se secó el producto a vacío para proporcionar el compuesto **2** como un sólido de color naranja (Rendimiento: 0.98 g, 86 %).

Análisis elemental (%) calculado para $C_{13}H_{20}Cl_2STi$ ($M = 327.136$): C, 47.73; H, 6.16; S, 9.80. Encontrado: C, 47.39; H, 6.26; S, 9.25.

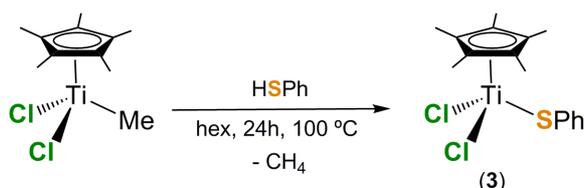
4.E.3. Síntesis de $[Ti(\eta^5-C_5Me_5)Cl_2(SPh)]$ (**3**) Método A



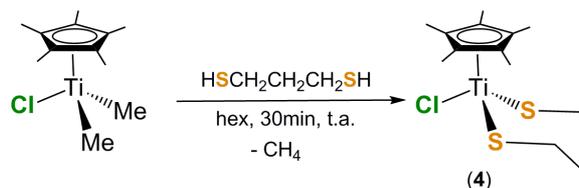
Se adicionó LiSPh (1.60 g, 13.78 mmol) a una disolución rojiza de $[Ti(\eta^5-C_5Me_5)Cl_3]$ (4.00 g, 13.82 mmol) de tolueno (150 mL) en un Schlenk de 250 mL. La mezcla de reacción se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. Una vez se completó la reacción, la disolución resultante se filtró, y el disolvente se eliminó a vacío. El sólido naranja obtenido se lavó con n-hexano (20 mL) sobre una placa filtrante de vidrio para dar el compuesto **3** como un sólido de color naranja (Rendimiento: 4.33 g, 86 %).

Análisis elemental (%) calculado para $C_{16}H_{20}Cl_2STi$ ($M = 363.168$): C, 52.92; H, 5.55; S, 8.83. Encontrado: C, 52.46; H, 5.54; S, 8.52.

4.E.4. Síntesis de $[Ti(\eta^5-C_5Me_5)Cl_2(SPh)]$ (**3**) Método B

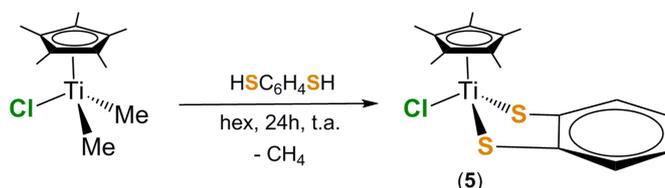


Sobre una disolución verdosa de $[Ti(\eta^5-C_5Me_5)Cl_2Me]$ (0.50 g, 1.86 mmol) en n-hexano (100 mL) dentro de una ampolla Carius (250 mL) con llave Young, se adicionó lentamente PhSH (0.20 mL, 1.93 mmol) disuelto en 50 mL de n-hexano. La mezcla se calentó durante 24 horas a 100 °C observándose el desprendimiento de burbujas. Posteriormente, la disolución anaranjada resultante se decantó a un Schlenk y el disolvente se eliminó a vacío. El sólido obtenido de color naranja se lavó con n-hexano (10 mL) sobre una placa filtrante de vidrio para proporcionar el derivado **3** (Rendimiento, 0.42 g, 62 %).

4.E.5. Síntesis de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})]$ (**4**)

Sobre una disolución de color verde oscuro de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ClMe}_2]$ (1.00 g, 4.02 mmol) en n-hexano (50 mL) en un Schlenk de 150 mL se adicionó otra de $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ (0.50 g, 4.57 mmol) en 20 mL de n-hexano. La mezcla de reacción se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos, observándose una rápida formación de burbujas y el cambio de color de la disolución a amarillo. Una vez terminada la reacción, la disolución se filtró, y el disolvente se evaporó a vacío para proporcionar la especie **4** como un sólido de color amarillo (Rendimiento: 1.07 g, 82 %).

Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{ClS}_2\text{Ti}$ ($M = 324.756$): C, 48.08; H, 6.52; S, 19.75. Encontrado: C, 48.80; H, 6.11; S, 15.99

4.E.6. Síntesis de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(1,2\text{-SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ (**5**)

0.30 g de $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{SH}$ (2.05 mmol) se disolvieron en 10 mL de n-hexano, y se adicionaron lentamente sobre una disolución de color verde oscuro de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ClMe}_2]$ (0.50 g, 2.01 mmol) en n-hexano (50 mL) dentro de un Schlenk de 150 mL. A continuación, la mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 24 horas a temperatura ambiente. Tras finalizar la reacción, la disolución resultante se filtró y el sólido precipitado de color amarillo se secó a vacío, caracterizándose como el complejo **5** (Rendimiento: 0.49 g, 68 %).

Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{ClS}_2\text{Ti}$ ($M = 358.772$): C, 53.56; H, 5.34; S, 17.88. Encontrado: C, 53.74; H, 5.11; S, 17.35.

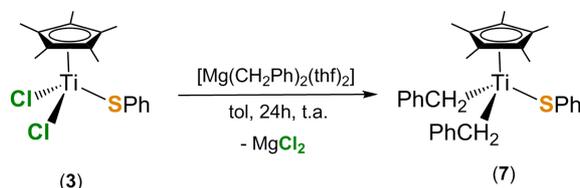
4.E.7. Síntesis de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{NMe}_2)_2(\text{SPh})]$ (**6**)



A una disolución anaranjada de **3** (0.50 g, 1.38 mmol) en tolueno (50 mL) dentro de un Schlenk de 150 mL se le añadió lentamente otra disolución de LiNMe_2 (0.15 g, 2.79 mmol) en tolueno (20 mL). Tras 24 horas de agitación a temperatura ambiente, el disolvente se evaporó a vacío, el sólido obtenido se extrajo con n-hexano (50 mL), y la disolución se filtró. Posteriormente se secó el filtrado a vacío para dar 0.43g del compuesto **6** (Rendimiento = 82 %) como un aceite rojizo.

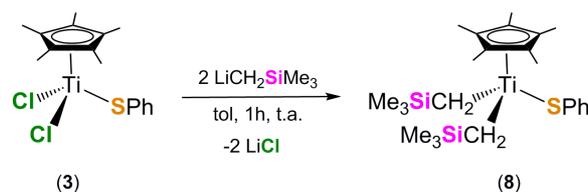
Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{STi}$ ($M = 380.413$): C, 63.15; H, 8.48; S, 8.43; N, 7.36. Encontrado: C, 62.66; H, 7.51; S, 7.16; N, 7.15.

4.E.8. Síntesis de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{Ph})_2(\text{SPh})]$ (**7**)



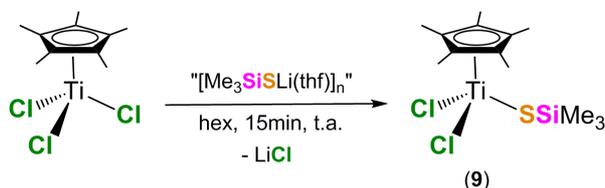
A una disolución de **3** (1.00 g, 2.75 mmol) en tolueno (150 mL) dentro de un Schlenk de 250 mL se le adicionó otra disolución de $[\text{Mg}(\text{CH}_2\text{Ph})_2(\text{thf})_2]$ (0.98 g, 2.79 mmol) en tolueno (20 mL). Tras 24 horas de reacción a temperatura ambiente, el disolvente se eliminó a vacío, el producto se extrajo con n-hexano (50 mL) y se filtró con una placa filtrante de vidrio. Posteriormente, el filtrado se secó a vacío y el crudo resultante se disolvió en pentano, se concentró a vacío hasta un volumen de 5 mL y se dejó enfriar a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ hasta el día siguiente para obtener el complejo **7** en forma de cristales de color rojo (Rendimiento: 0.58 g, 44 %).

Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{STi}$ ($M = 474.523$): C, 75.93; H, 7.22; S, 6.76. Encontrado: C, 75.90; H, 6.99; S, 5.82.

4.E.9. Síntesis de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{SPh})]$ (**8**)

A una disolución de color naranja de **3** (0.50 g, 1.38 mmol) en tolueno (50 mL) dentro de un Schlenk de 150 mL, se le añadió lentamente otra disolución de $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ (0.27 g, 2.87 mmol) en tolueno (10 mL). Tras 1 hora de agitación a temperatura ambiente, el disolvente se eliminó a vacío, el producto se extrajo con n-hexano (50 mL) y la disolución resultante se filtró. Después de secar a vacío el filtrado, se obtuvieron 0.47 g de **8** (Rendimiento = 73 %) en forma de aceite de color rojo.

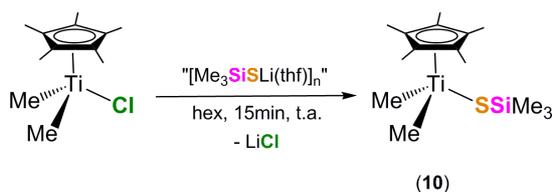
Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{SSi}_2\text{Ti}$ ($M = 466.693$): C, 61.77; H, 9.07; S, 6.87. Encontrado: C, 61.62; H, 8.09; S, 5.76.

4.E.10. Síntesis de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2(\text{SSiMe}_3)]$ (**9**)

A una disolución rojiza de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_3]$ (1.00 g, 3.45 mmol) en tolueno (100 mL) dentro de un Schlenk de 250 mL, se le añadió lentamente otra disolución de $[\text{Me}_3\text{SiLi(thf)}]_n$ (0.63 g, 3.42 mmol) en tolueno (50 mL). Tras 30 minutos de agitación a temperatura ambiente, el color de la disolución cambió a naranja claro. A continuación, el disolvente se eliminó a vacío, el producto se extrajo con n-pentano (150 mL) y se filtró. Después de secar a vacío el producto, se obtuvieron 0.98 g del compuesto **9** (Rendimiento = 80 %) como un sólido de color naranja.

Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{SSiTi}$ ($M = 359.253$) C, 43.46; H, 6.73; S, 8.92. Encontrado: C, 43.74; H, 6.16; S, 5.83.

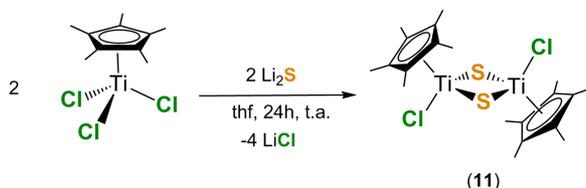
4.E.11. Síntesis de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Me}_2(\text{SSiMe}_3)]$ (**10**)



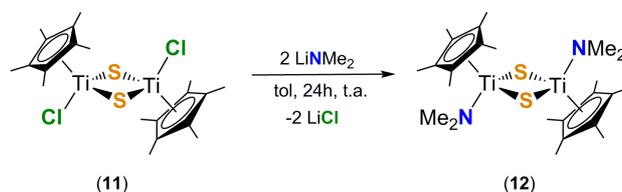
A una disolución de color verde oscuro de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ClMe}_2]$ (0.50 g, 2.00 mmol) en n-hexano (100 mL) dentro de un Schlenk de 250 mL se le añadió otra disolución en n-hexano (50 mL) de “ $[\text{Me}_3\text{SiSLi}(\text{thf})]_n$ ” (0.36 g, 2.14 mmol). Pasados 15 minutos de agitación a temperatura ambiente, la disolución se filtró, y el filtrado se concentró a vacío hasta un volumen de 5 mL. A continuación, la disolución resultante se dejó enfriar a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ durante una noche para dar cristales grandes de color amarillo-verdoso del compuesto **10** (Rendimiento: 0.21 g, 33 %).

Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{SSiTi}$ ($M = 318.416$): C, 56.58; H, 9.50; S, 10.07. Encontrado: C, 56.55; H, 9.25; S, 9.37.

4.E.12. Síntesis de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-S})\}_2]$ (**11**)

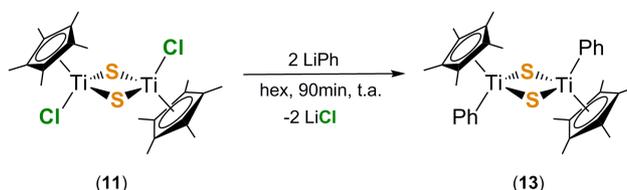


Se adicionó Li_2S (0.64 g, 13.92 mmol) a una disolución de color rojo oscuro de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_3]$ (4.00 g, 13.82 mmol) en thf (150 mL) dentro de un Schlenk de 250 mL. Tras mantener la mezcla de reacción en agitación durante 24 horas a temperatura ambiente, el color de la disolución cambió a naranja. Una vez finalizada la reacción, el disolvente se retiró a vacío, el producto se extrajo con tolueno (200 mL), y la disolución se filtró mediante una cánula con celite (420 mL en 5 extracciones). Una vez se eliminó el disolvente a vacío, se obtuvieron 3.16 g del compuesto **11** (Rendimiento = 91 %) como un sólido de color naranja-rojizo. Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{S}_2\text{Ti}_2$ ($M = 501.222$): C, 47.93; H, 6.03; S, 12.80. Encontrado: C, 47.40; H, 5.76; S, 10.94.

4.E.13. Síntesis de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{NMe}_2(\mu\text{-S})\}_2]$ (**12**)

Se adicionó LiNMe_2 (0.11 g, 2.05 mmol) sobre una disolución de color naranja de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-S})\}_2]$ (**11**) (0.50 g, 1.00 mmol) en tolueno (50 mL) dentro de una ampolla de vidrio Carius (100 mL) con llave Young. Tras 24 horas de reacción a 45 °C, la disolución se decantó a un Schlenk de 150 mL dentro de la caja seca para eliminar el disolvente a vacío. Posteriormente, el producto se extrajo con n-hexano (100 mL) y se filtró con una placa filtrante de vidrio. Finalmente, el filtrado se secó *in vacuo* para dar una mezcla de isómeros de **12** en una relación 4:1 (Rendimiento: 0.36 g, 69 %) como un sólido verdoso.

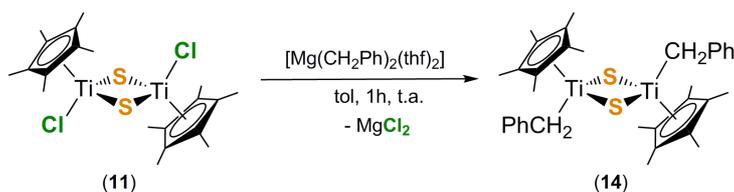
Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{S}_2\text{Ti}_2$ ($M = 518.468$): C, 55.60; H, 8.16; N, 5.40; S, 12.37. Encontrado: C, 54.60; H, 8.58; N, 4.90; S, 11.61.

4.E.14. Síntesis de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ph}(\mu\text{-S})\}_2]$ (**13**)

A una disolución de color naranja de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-S})\}_2]$ (**11**) (0.30 g, 0.60 mmol) en 50 mL de n-hexano dentro de un Schlenk de 150 mL se le añadió otra de LiPh (0.10 g, 1.19 mmol) en n-hexano (10 mL). Tras 90 minutos de reacción con agitación a temperatura ambiente, la disolución se filtró y el disolvente se eliminó *in vacuo* para obtener 0.21 g de **13** (Rendimiento: 60 %) como un sólido de color marrón oscuro.

Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{S}_2\text{Ti}_2$ ($M = 584.524$): C, 65.75; H, 6.90; S, 10.97. Encontrado: C, 64.79; H, 7.35; S, 9.10.

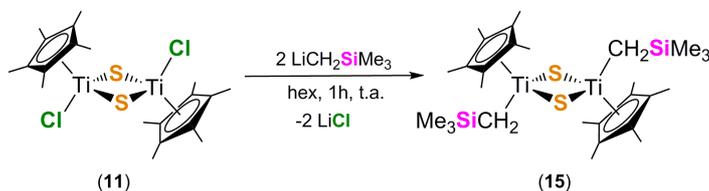
4.E.15. Síntesis de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{Ph})(\mu\text{-S})\}_2]$ (**14**)



Se introdujo $[\text{Mg}(\text{CH}_2\text{Ph})_2(\text{thf})_2]$ (0.35 g, 1.00 mmol) en un Schlenk de 150 mL y se añadió lentamente una disolución de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-S})\}_2]$ (**11**) (0.50 g, 1.00 mmol) en tolueno (50 mL). La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 1 hora a temperatura ambiente. A continuación, el disolvente se eliminó a vacío y el producto se extrajo con n-hexano (100 mL). Tras filtrar la disolución resultante se eliminó el disolvente a vacío para obtener **14** como un sólido marrón oscuro (Rendimiento: 0.50 g, 82 %).

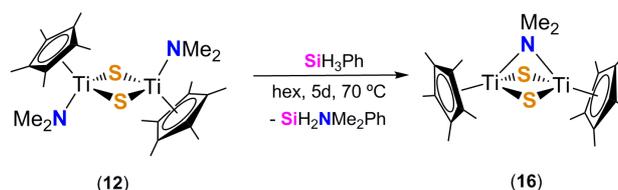
Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{S}_2\text{Ti}_2$ ($M = 612.577$): C, 66.66; H, 7.24; S, 10.47. Encontrado: C, 66.02; H, 7.49; S, 8.21.

4.E.16. Síntesis de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\mu\text{-S})\}_2]$ (**15**)



A una disolución de color naranja de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-S})\}_2]$ (**11**) (0.30 g, 0.60 mmol) en n-hexano (50 mL) dentro de un Schlenk de 150 mL, se le añadió lentamente otra de $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ (0.11 g, 1.17 mmol) en n-hexano (20 mL). Tras 1 hora de reacción con agitación a temperatura ambiente, la disolución se filtró y el disolvente se eliminó a vacío hasta obtener el compuesto **15** (Rendimiento: 0.24 g, 66 %) como un sólido de color naranja oscuro.

Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{S}_2\text{Si}_2\text{Ti}_2$ ($M = 604.747$): C, 55.61; H, 8.67; S, 10.60. Encontrado: C, 54.80; H, 8.92; S, 9.96.

4.E.17. Síntesis de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-S})\}_2(\mu\text{-NMe}_2)]$ (**16**)

A una disolución en n-hexano (25 mL) de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{NMe}_2(\mu\text{-S})\}_2]$ (0.40 g, 0.77 mmol) dentro de una ampolla de vidrio Carius (50 mL) con llave Young de teflón, se le adicionó SiH_3Ph (0.10 mL, 0.79 mmol) con microjeringuilla. La mezcla de reacción se agitó durante 5 días a 70 °C. Una vez se completó la reacción, la disolución se filtró con ayuda de una placa filtrante de vidrio. El sólido cristalino de color rojo obtenido se secó a vacío, caracterizándose como el compuesto **16** (Rendimiento: 0.19 g, 52 %).

Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{NS}_2\text{Ti}_2$ ($M = 474.392$): C, 55.70; H, 7.65; N, 2.95; S, 13.52. Encontrado: C, 54.81; H, 8.50; N, 3.06; S, 13.09.

Determinación del momento magnético efectivo de **16** mediante el método Evans^[94,95]

Se preparó una disolución madre con 0.8 mL de C_6D_6 y 0.2 mL de ciclohexano, cuya señal serviría de referencia. Se tomaron 0.5 mL de esta disolución madre y se disolvió una cantidad del compuesto **16** (3 mg) con la intención de que su concentración estuviese entre 0.1 y 0.01M. Con esta disolución se llenó un capilar de vidrio de unos 1.5 mm de diámetro, similar a los que se usan para determinar puntos de fusión, y se selló la entrada del tubo con un poco de plastilina.

Después se introdujeron en un tubo de RMN de 5 mm el resto de la disolución madre y el capilar preparado. A continuación, se registró el espectro de RMN- ^1H en un espectrómetro modelo Unity-300 (300 MHz) y se determinó que la señal correspondiente al ciclohexano se había desplazado 19.8 Hz. Con este dato se procedió a calcular la susceptibilidad y el momento magnético haciendo uso de las siguientes fórmulas:

$$\chi_M = \frac{3000 \cdot \Delta\nu}{4\pi \cdot \nu_0 \cdot C}$$

$\Delta\nu$ = Variación del desplazamiento químico de la señal de referencia, en Hz.

ν_0 = Frecuencia del espectrómetro en el que se registra el espectro de RMN- ^1H , en Hz.

C = Concentración de la disolución del compuesto de interés, en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Al sustituir en la ecuación el valor de cada una de las magnitudes arriba especificadas, obtenemos el valor de la susceptibilidad magnética (χ_M) que, en este caso es $12.12 \cdot 10^{-4} \text{ emu}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Por otro lado, calculamos las correcciones correspondientes a la contribución diamagnética de los átomos que constituyen el compuesto paramagnético (χ_D), haciendo uso de los valores tabulados en la bibliografía.^[95] En este caso, esta corrección tiene un valor de $-3.03 \cdot 10^{-5} \text{ emu}\cdot\text{mol}^{-1}$. A continuación, podemos calcular la susceptibilidad paramagnética de la sustancia (χ_P) siguiendo la fórmula:

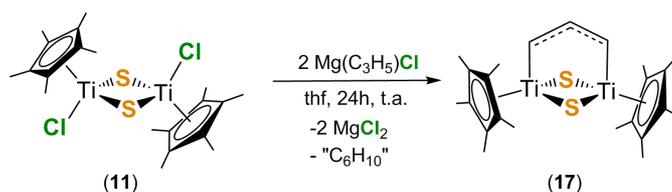
$$\chi_P = \chi_M - \chi_D = 12.42 \cdot 10^{-4} \text{ emu}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Una vez obtenido el valor de la susceptibilidad paramagnética, y sabiendo que el experimento de RMN se llevó a cabo a temperatura ambiente, podemos estimar el momento magnético efectivo (μ_{eff}) de la sustancia de interés, en Magnetones de Bohr (μ_B), según la expresión:

$$\mu_{\text{eff}} = 2.828 \cdot (\chi_P \cdot T)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{n(n+1)}$$

T = Temperatura a la que se realizó el experimento, en K.

Así, llegamos al valor de $\mu_{\text{eff}} = 1.7 \mu_B$ para el compuesto **16** que, despejando n en la ecuación anterior, podremos obtener que el número de electrones desapareados presente en la molécula es $n \approx 1$.

4.E.18. Síntesis de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-S})_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_5)\}]_2$ (**17**)

A una disolución de color naranja de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-S})\}]_2$ (**11**) (0.50 g, 1.00 mmol) en thf (100 mL) dentro de un Schlenk de 250 mL se le añadió lentamente otra disolución de MgClC_3H_5 (1.00 mL, 2.00 mmol; 2M en thf). Tras finalizar la adición, la mezcla de reacción se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 24 horas, adquiriendo un color morado. Una vez que se completó la reacción, se observó el cambio del color de la disolución a morado. A continuación, el disolvente se eliminó a vacío y el producto se extrajo con tolueno (100 mL). Posteriormente, la disolución resultante se filtró y se secó *in vacuo*. El sólido obtenido se lavó con n-hexano sobre una placa filtrante de vidrio para dar el derivado **17** (Rendimiento: 0.31 g, 66 %) en forma de un sólido violeta. Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{23}\text{H}_{35}\text{S}_2\text{Ti}_2$ ($M = 471.388$): C, 58.60; H, 7.48; S, 13.60. Encontrado: C, 58.60; H, 7.27; S, 7.63.

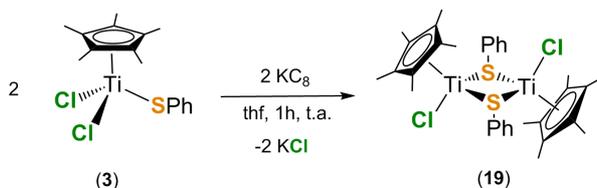
4.E.19. Síntesis de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-1,2-SC}_6\text{H}_4\text{S})\}]_2$ (**18**)

Sobre una disolución de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(1,2\text{-SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ (**5**) (0.20 g, 0.56 mmol) en tolueno (50 mL), dentro de un Schlenk de 150 mL, se adicionaron 0.08 g de KC_8 (0.59 mmol). La mezcla se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 24 horas, observándose la formación de un sólido amarillo en suspensión. A continuación, la disolución se filtró y el disolvente se eliminó a vacío. Posteriormente, el sólido resultante se lavó con n-hexano sobre una placa

filtrante de vidrio para obtener 0.09 g del compuesto **18** (Rendimiento = 50 %) como un sólido amarillo.

Análisis elemental (%) calculado para $C_{32}H_{38}S_4Ti_2$ ($M = 646.638$): C, 59.44; H, 5.92; S, 19.84. Encontrado: C, 59.55; H, 5.85; S, 19.30.

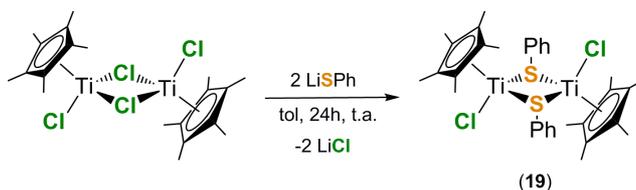
4.E.20. Síntesis de $[Ti(\eta^5-C_5Me_5)Cl(\mu-SPh)]_2$ (**19**) Método A



A una disolución de color naranja de $[Ti(\eta^5-C_5Me_5)Cl_2(SPh)]$ (**3**) (1.00 g, 2.75 mmol) en thf (50 mL) dentro de un Schlenk de 150 mL se le añadió KC_8 (0.37 g, 2.74 mmol). La mezcla de reacción se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 1 hora, adquiriendo la disolución un color rojo. A continuación, el disolvente se eliminó a vacío, el crudo de reacción se extrajo con tolueno (100mL), y la disolución resultante se filtró. Tras eliminar el disolvente a vacío, el sólido de color rojo oscuro se lavó con n-hexano sobre una placa filtrante de vidrio para proporcionar **19** (Rendimiento: 0.55 g, 61 %).

Análisis elemental (%) calculado para $C_{32}H_{40}Cl_2S_2Ti_2$ ($M = 655.430$): C, 58.64; H, 6.15; S, 9.78. Encontrado: C, 58.24; H, 6.16; S, 9.44.

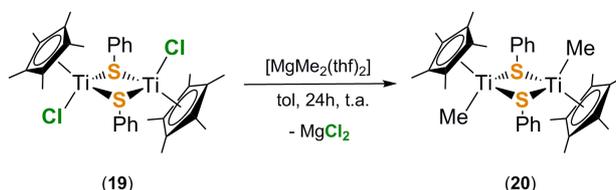
4.E.21. Síntesis de $[Ti(\eta^5-C_5Me_5)Cl(\mu-SPh)]_2$ (**19**) Método B



A una disolución de $[Ti(\eta^5-C_5Me_5)(\mu-Cl)Cl]_2$ (1.96 g, 3.86 mmol) en tolueno (50 mL) dentro de un Schlenk de 150 mL se le añadió lentamente otra disolución de $LiSPh$ (0.90 g, 7.75 mmol) en tolueno (20 mL). La mezcla de reacción se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. Posteriormente, la disolución se filtró, y el disolvente se eliminó a vacío. El sólido obtenido se lavó

sobre una placa filtrante de vidrio con n-hexano para proporcionar **19** como un sólido rojo (Rendimiento: 2.11 g, 83 %).

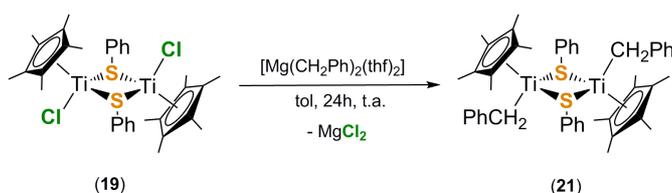
4.E.22. Síntesis de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Me}(\mu\text{-SPh})\}_2]$ (**20**)



Se añadió lentamente $[\text{MgMe}_2(\text{thf})_2]$ (0.31 g, 1.56 mmol) a una disolución de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-SPh})\}_2]$ (**19**) (1.00 g, 1.52 mmol) en tolueno (50 mL) dentro de un Schlenk de 150 mL y se dejó en agitación a temperatura ambiente. Pasadas 24 horas, la disolución se filtró, y el disolvente se eliminó a vacío. Posteriormente, el producto se lavó con n-hexano para obtener 0.64 g de **20** (Rendimiento = 68 %) como un sólido de color naranja.

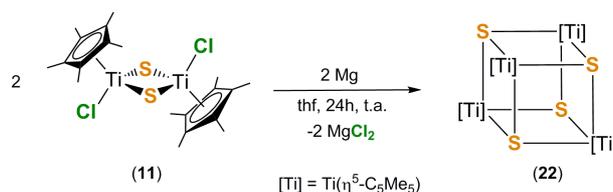
Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{S}_2\text{Ti}_2$ ($M = 614.593$): C, 66.44; H, 7.54; S, 10.44. Encontrado: C, 66.14; H, 7.12; S, 9.85.

4.E.23. Síntesis de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{Ph})(\mu\text{-SPh})\}_2]$ (**21**)



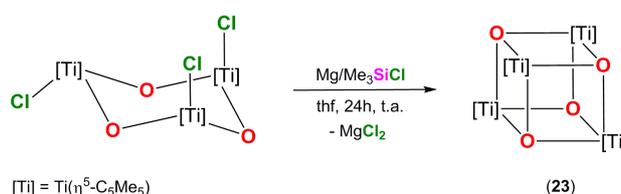
A una disolución de **19** (0.30 g, 0.46 mmol) en tolueno (50 mL) dentro de un Schlenk de 150 mL se le añadió lentamente una disolución de $[\text{Mg}(\text{CH}_2\text{Ph})_2(\text{thf})_2]$ (0.18 g, 0.51 mmol) en tolueno (20 mL). La mezcla de reacción se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. Posteriormente, la disolución se filtró, y el disolvente se eliminó a vacío. El producto obtenido de color naranja se lavó con n-hexano sobre una placa filtrante de vidrio y se identificó como el compuesto **21** (Rendimiento: 0.29 g, 82 %).

Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{46}\text{H}_{54}\text{S}_2\text{Ti}_2$ ($M = 766.785$): C, 72.05; H, 7.10; S, 8.36. Encontrado: C, 71.20; H, 6.84; S, 7.39

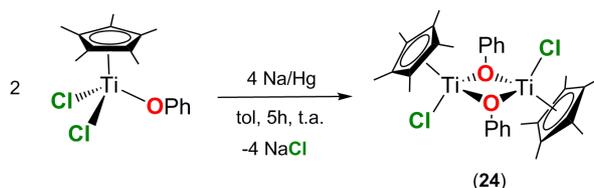
4.E.24. Síntesis de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu_3\text{-S})\}_4]$ (**22**)


A una disolución de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-S})\}_2]$ (**11**) (0.50 g, 1.00 mmol) en thf (50 mL) dentro de un Schlenk de 150 mL se le añadieron 25 mg de magnesio en polvo (1.03 mmol). Tras 24 horas de agitación a temperatura ambiente, el disolvente se eliminó a vacío, y el producto se extrajo con tolueno (100 mL). Posteriormente, la disolución resultante se filtró, y el disolvente se eliminó *in vacuo*. El sólido obtenido de color gris oscuro se lavó con n-hexano sobre una placa filtrante de vidrio y se identificó como el compuesto **22** (Rendimiento: 0.42 g, 98 %).

Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{S}_4\text{Ti}_4$ ($M = 860.632$): C, 55.82; H, 7.03; S, 14.90. Encontrado: C, 55.56; H, 6.370; S, 10.34.

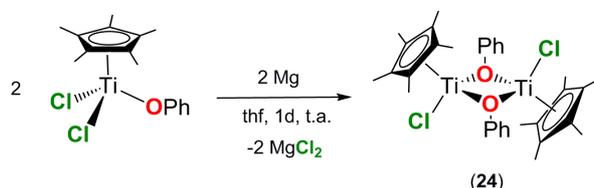
 4.E.25. Síntesis de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu_3\text{-O})\}_4]$ (**23**)


A una disolución de color amarillo de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-O})\}_3]$ (0.50 g, 0.71 mmol) en un Schlenk de 150 mL en thf (50 mL) se adicionaron 0.07 g de magnesio en polvo (2.88 mmol) junto con unas gotas de Me_3SiCl . Pasadas 24 horas de agitación a temperatura ambiente, la mezcla de reacción adquirió un color rojo. A continuación, el disolvente se eliminó a vacío, el producto se extrajo con tolueno (100 mL) y se filtró. Posteriormente, el filtrado se secó a vacío, y el sólido resultante de color rojo burdeos se lavó con n-hexano sobre una placa filtrante de vidrio y se identificó como el complejo **23** (Rendimiento: 0.39 g, 92 %).

4.E.26. Síntesis de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-OPh})\}_2]$ (**24**) Método A

Una disolución rojiza de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2(\text{OPh})]$ (0.57 g, 1.64 mmol) en 50 mL de tolueno se añadió sobre una amalgama de Na/Hg (0.04 g, 1.74 mmol) dentro de un Schlenk de 150 mL. Tras 5 horas de agitación a temperatura ambiente, la mezcla de reacción adquirió un color verde. Entonces se filtró la disolución, y el disolvente se eliminó a vacío. Así, el sólido obtenido de color verde se lavó con n-hexano sobre una placa filtrante de vidrio y se identificó como el compuesto **24** (Rendimiento: 0.34 g, 66 %).

Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{Ti}_2$ ($M = 623.299$): C, 61.66; H, 6.47. Encontrado: C, 61.30; H, 6.14.

4.E.27. Síntesis de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-OPh})\}_2]$ (**24**) Método B

Se añadieron 0.02 g de Mg (0.82 mmol) sobre una disolución de color rojo de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2(\text{OPh})]$ (0.30 g, 0.86 mmol) en thf (50 mL), en un Schlenk de 150 mL. Tras mantener la mezcla de reacción en agitación a temperatura ambiente durante 24 horas, la disolución adquirió un color verde. A continuación, el disolvente se eliminó a vacío, y el crudo obtenido se extrajo con tolueno (100 mL) y se filtró. Una vez que el filtrado se secó a vacío, el sólido obtenido de color verde se lavó con n-hexano y se identificó como el compuesto **24** (Rendimiento = 0.16 g, 63 %).

Conclusiones

Un análisis global del trabajo de investigación mostrado a lo largo de esta Memoria nos permite establecer las siguientes conclusiones:

- Se han sintetizado una serie de halo- y alquil tioderivados mononucleares de titanio(IV) (**1-10**) que contienen el ligando pentametil- η^5 -ciclopentadienilo. Dado el escaso número de combinaciones Ti-S que se han publicado hasta la fecha, los complejos sintetizados constituyen un importante aporte de conocimiento.
- La reacción de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_3]$ con Li_2S permitió preparar y aislar el complejo sulfuro dinuclear $\{[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-S})]_2\}$ (**11**) con muy buenos rendimientos, lo que supone una mejora sustancial sobre el proceso descrito en la bibliografía y posibilita su utilización como producto de partida para sintetizar los derivados $\{[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{R}(\mu\text{-S})]_2\}$ (**12-15**).
- El compuesto $\{[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{NMe}_2(\mu\text{-S})]_2\}$ (**12**) muestra en disolución un proceso de isomerización *anti-sin*. Este equilibrio se ha estudiado haciendo uso de cálculos DFT, comparando los resultados obtenidos con los procesos observados en los complejos del grupo 5 $\{[\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Me}(\mu\text{-S})]_2\}$ y $\{[\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Et}(\mu\text{-S})]_2\}$.
- El tratamiento de **12** con SiH_3Ph como agente reductor, y la reacción de **11** con $\text{MgCl}(\text{C}_3\text{H}_5)$, condujeron a la formación de los complejos dinucleares de valencia mixta Ti(III)/Ti(IV) $\{[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-S})]_2(\mu\text{-NMe}_2)\}$ (**16**) y $\{[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-S})]_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_5)\}$ (**17**) respectivamente.
- El tratamiento del complejo quelato $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(1,2\text{-SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ con KC_8 condujo a la formación de la especie dinuclear $\{[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-}1,2\text{-SC}_6\text{H}_4\text{S})]_2\}$ (**18**).

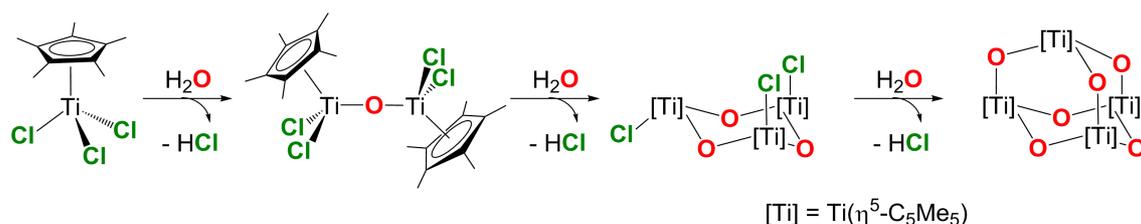
- Las especies sulfuro dinucleares $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{Ph})(\mu\text{-S})\}_2]$ (**14**) y $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\mu\text{-S})\}_2]$ (**15**) son capaces de reaccionar con H_2 en condiciones suaves para formar el complejo tipo cubo $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu_3\text{-S})\}_4]$ (**22**) con desprendimiento de tolueno y TMS respectivamente. Sin embargo, este complejo se puede sintetizar con mejor rendimiento mediante el tratamiento de **11** con Mg. El mecanismo de hidrogenación del derivado bencilo se ha estudiado mediante cálculos DFT, y se ha comparado con los diferentes procesos de hidrogenación observados para $[\{\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{Ph})(\mu\text{-S})\}_2]$ y $[\{\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\mu\text{-S})\}_2]$, obtenidos en paralelo en el grupo de investigación.
- La reducción de **3** con KC_8 o Na/Hg en cantidades estequiométricas permitió obtener el complejo dinuclear $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-SPh})\}_2]$ (**19**), que actúa como producto de partida en la síntesis de las especies alquilo de Ti(III) $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{R}(\mu\text{-SPh})\}_2]$ (**20-21**).
- La reducción de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2(\text{OPh})]$ con Mg o Na/Hg proporcionó el derivado $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-OPh})\}_2]$ (**24**), mientras que la reducción del conocido derivado trinuclear $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-O})\}_3]$ con Mg condujo a la formación de la especie tipo cubo $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu_3\text{-O})\}_4]$ (**23**), estructuralmente análogos de **19** y **22** respectivamente.

Summary

-
- Chapter I.** Introduction
- Chapter II.** Synthesis and Characterization of Titanium-Sulfur Derivatives
- Part I.** Mononuclear Titanium-Sulfur Combinations in High Oxidation State
- Part II.** Dinuclear Titanium-Sulfur Combinations in High Oxidation State
- Part III.** Dinuclear Titanium Combinations in Low Oxidation State
- Chapter III.** Computational Studies
- Chapter IV.** Experimental Section
- Conclusions.**

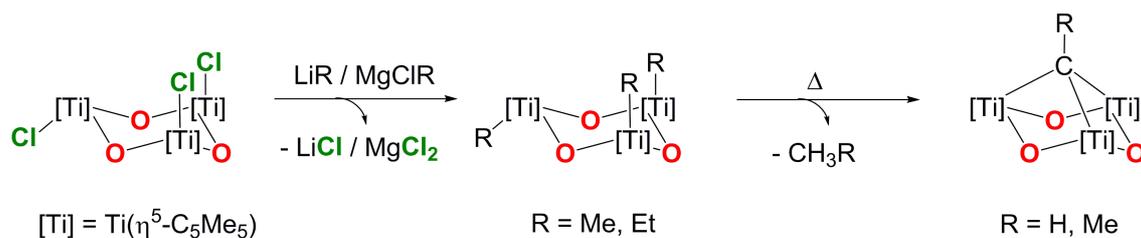
Chapter I: Introduction

Our research group has studied the synthesis, characterization, and reactivity of “titanium molecular oxides” for the last decades. These species contain a discrete number of metallic centers and are easily synthesized through the controlled hydrolysis of the complex $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_3]$ (see **Scheme 1**).^[1,2]



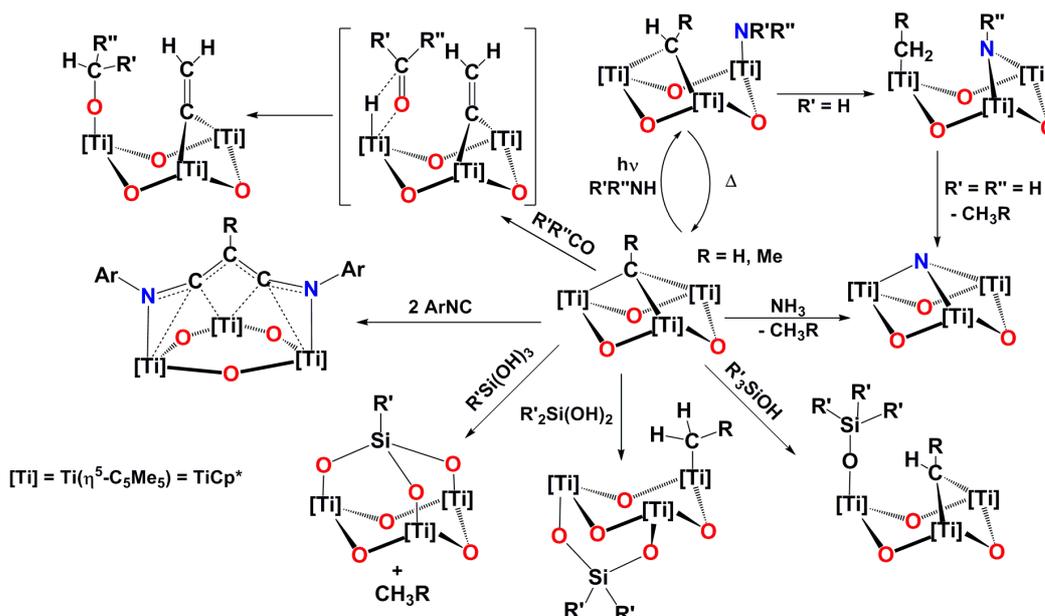
Scheme 1: Sequential steps of the hydrolysis of $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_3]$

Substitution of chlorine atoms by organic fragments leads to the corresponding alkylated species.^[3-6] Interestingly, thermal treatment of some alkyl bimetallic complexes in solution leads to the obtention of metallacycle species as a result of C–H bond activations, while the same treatment of some trinuclear complexes leads to the obtention of the μ_3 -alkylidene species $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-O})\}_3(\mu_3\text{-R})]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$).^[5,7] (**Scheme 2**)



Scheme 2: Synthesis of alkyl titanium trimetallic compounds and μ_3 -alkylidene species.

The peculiar disposition of the μ_3 -alkylidene fragments allow these species to act as models of metallic oxide surfaces at the molecular scale to study transformation processes of organic and inorganic substrates. A summary of their reactivity is shown in **Scheme 3**.^[8-12]



Scheme 3: Reactivity of $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-O})_3(\mu_3\text{-R})\}]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$).

Moreover, reactions of these μ_3 -alkylidene species with NH_3 let us to detect and/or isolate different key steps in this interesting ammonolysis,^[14] confirming a significant cooperative effect similar to that existing in the surface of the metallic oxides. However, adequate experimental conditions to involve these systems in the activation of industrially relevant molecules as H_2 , N_2 or CH_4 , have not been found yet.

Nowadays, the conversion in soft conditions of dinitrogen into ammonia constitutes one of the most important challenges in science and technology.^[15] On the other hand, the nitrogenase enzymes get conversion of nitrogen into ammonia through biological fixation, showing in their structures polymetallic species with sulfide ligands. In this sense, the sulfide clusters of transition metals constitute an interesting research area with immediate applications and repercussion.^[22]

Most of the current research in this field intends to synthesize Fe/S, Mo/S and Mo-Fe/S clusters, mimicking those found in the nitrogenase enzymes. However, the chemistry based on combinations of titanium-sulfur which could show similar properties remains little explored. In order to extend our knowledge about the

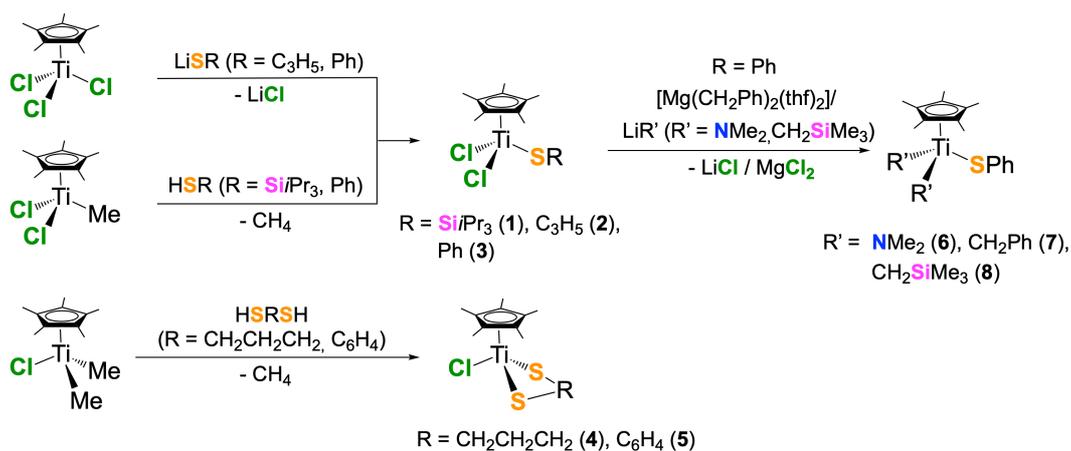
chemistry of sulfur-containing titanium compounds, the next objectives for this Thesis were proposed:

- To synthesize and spectroscopically characterize a family of titanium-sulfide complexes with different nuclearity (mono-, di- and polynuclear) that could act as precursors in the activation of molecules of industrial interest (H_2 , N_2 , ...). Low titanium oxidation states will be also approached to facilitate these processes.
- To acquire the necessary knowledge on single crystal X-ray diffraction techniques to structurally characterize the synthesized compounds whenever possible.
- To learn the fundamentals of the Density Functional Theory calculations and apply them to study some of the experimental chemical reactions described in the Thesis.

Chapter II: Synthesis and Characterization of Titanium-Sulfur Derivatives

Part I. Mononuclear Titanium-Sulfur Combinations in High Oxidation State

The reactions at room temperature in toluene between the $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_3]$ starting material and the corresponding lithium derivatives provide the dichloro-thiolate derivatives **2** and **3** (see **Scheme 4**)

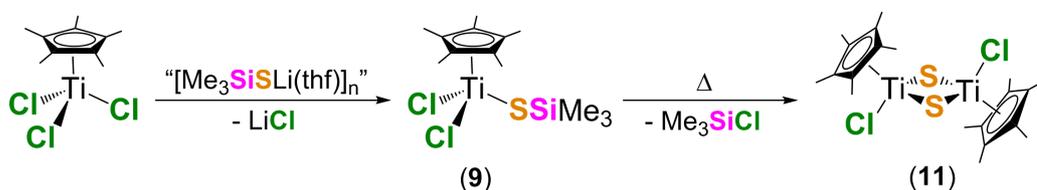


Scheme 4: General procedure for the synthesis of the compounds **1-8**.

In addition, we also evaluated the capability of the halo-alkyl titanium(IV) complexes $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_{3-n}\text{Me}_n]$ ^[46,47] to react with thiol (HSR, R = Si*i*Pr₃, Ph) or dithiol (HSRSH, R = CH₂CH₂CH₂, C₆H₄) derivatives. In this sense, compounds of formula $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2(\text{SR})]$ [R = Si*i*Pr₃ (**1**), Ph (**3**)] and $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\text{SRS})]$ [R = CH₂CH₂CH₂ (**4**), C₆H₄ (**5**)] could be isolated in moderate to high yields (62–82 %) after reacting in *n*-hexane at different times and temperatures.

Later (see **Scheme 4**), $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2(\text{SPh})]$ (**3**) shown to be an adequate starting material to carry out reactions with lithium LiR' (R' = NMe₂, CH₂SiMe₃) or magnesium $[\text{Mg}(\text{CH}_2\text{Ph})_2(\text{thf})_2]$ derivatives. Thus, the dialkyl complexes $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{R}'_2(\text{SPh})]$ [R' = NMe₂ (**6**), CH₂Ph (**7**), CH₂SiMe₃ (**8**)] were isolated, but their oily nature did not help to improve the yield (44–82 %).

The -SiMe₃ fragment has proved to be very useful to give stability to our complexes in the past. Therefore, we also tried to incorporate it by treatment of $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_3]$ with the smelly but very efficient compound “[Me₃SiSLi(thf)]_n” (see **Scheme 5**).^[48-53]



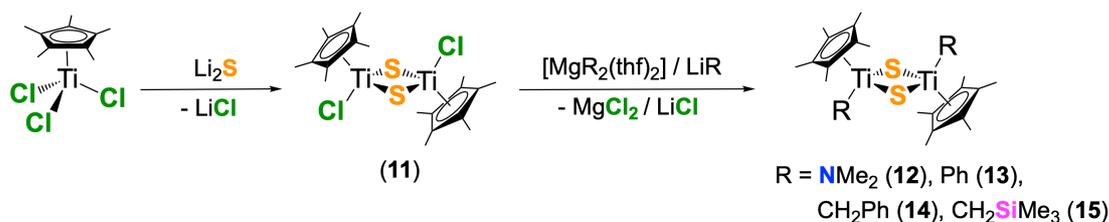
Scheme 5: Synthesis of **9** and its thermal behavior.

This reaction allowed us to isolate compound $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2(\text{SSiMe}_3)]$ (**9**) with 80 % yield. Monitoring by ¹H-NMR the subsequent thermal treatment of the solution at 100 °C confirmed us the release of Me₃SiCl and formation of the dimeric complex $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-S})\}_2]$ (**11**), previously described in the literature.^[36] The analogous reaction of the dimethyl derivative $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ClMe}_2]$ ^[47] with “[Me₃SiSLi(thf)]_n” provides the compound $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Me}_2(\text{SSiMe}_3)]$ (**10**).

All these compounds are soluble in common organic solvents as benzene, toluene or thf, but are only slightly soluble in n-hexane or n-pentane. The compounds were characterized by IR spectrophotometry, ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy, elemental microanalysis, and single crystal X-ray diffraction in the case of complexes **1**, **3**, **5**, **9** y **10**. The latter show the titanium metal centers acquiring a typical three-legged piano stool environment with the thiolate fragments bound in a terminal fashion.

Part II: Dinuclear Titanium-Sulfur Combinations in High Oxidation State

Although the synthesis of the derivative $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-S})\}_2]$ (**11**) was already known both through that published by Stephan ^[36] or by thermal treatment of **9**, yields and purity were not good enough. However, **11** can be prepared in good yield by reaction of $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_3]$ with Li_2S , making it possible to use it as starting material (see **Scheme 6**). Thus, treatment of the dinuclear sulfide compound **11** with the lithium derivatives LiR ($\text{R} = \text{NMe}_2$, CH_2SiMe_3 , Ph) and $[\text{Mg}(\text{CH}_2\text{Ph})_2(\text{thf})_2]$, allowed us to isolate the species $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{R}(\mu\text{-S})\}_2]$ ($\text{R} = \text{NMe}_2$ (**12**), Ph (**13**), CH_2Ph (**14**), CH_2SiMe_3 (**15**)) with yields between 60 and 82 % (see **Scheme 6**).

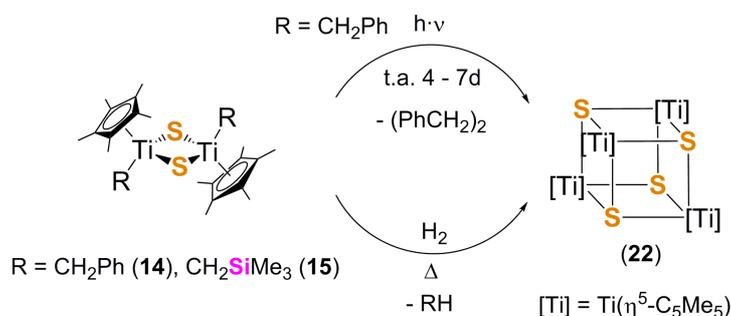


Scheme 6: Synthesis of complexes **11–15**.

Studying the behavior of these complexes we could observe that thermal treatment of compounds $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{R}(\mu\text{-S})\}_2]$ [$\text{R} = \text{Ph}$ (**13**), CH_2SiMe_3 (**15**)] in solution leads to the formation of irresoluble mixtures of products. However, monitoring the complex $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{NMe}_2(\mu\text{-S})\}_2]$ (**12**) by ^1H -NMR, a new set of signals with an analogous pattern to that of the starting product was observed. Equilibrium was established at $80\text{ }^\circ\text{C}$ in a 4:1 proportion by a variable temperature experiment.

In view of these results, we decided to use the Density Functional Theory (DFT) calculations to clarify the possible existence of *anti-syn* isomerization processes for complex **12**. This study was carried out with the supervision of Dr. Manuel Temprado, and it is described in **Chapter III**.

On the other hand, sunlight exposure of complex **14** during 4–7 days at room temperature leads to the formation of the cube-type complex $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu_3\text{-S})\}_4]$ (**22**) with bibenzyl release (see **Scheme 7**). This derivative had been reported previously by Mach and his group through a non-reproducible method.^[38] Viewing the interest of this compound, an improved and reproducible synthesis method was designed for **22** (see **Chapter II Part III**).



Scheme 7: Photolysis or hydrogenation processes of **14** and **15**.

Synthesis of complexes **12-15** was accomplished with the idea of preparing hydride derivatives through hydrogenation processes and/or evaluate their capacity to activate small molecules. Hence, we proceeded to study their possible reactivity with H_2 , N_2 , or a mixture of H_2/N_2 . In this sense, species **14** and **15** are capable to react with H_2 in mild conditions leading to the formation of the tetranuclear derivative **22** (see **Scheme 7**), releasing toluene and TMS respectively. The surprising result of these reactions prompted us to carry out a mechanistic study using DFT methods, trying to clarify how complex **14** can react with hydrogen to give **22** (see **Chapter III**).

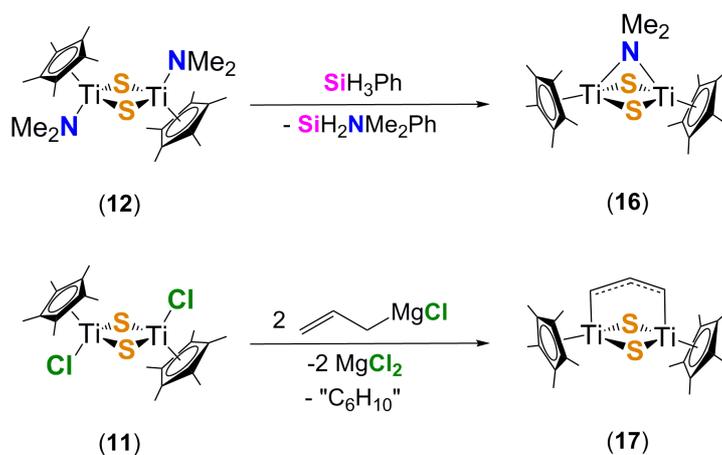
All these compounds are soluble in common organic solvents as toluene, n-hexane or n-pentane. The compounds were characterized by IR spectrophotometry, ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy, elemental microanalysis, and

single crystal X-ray diffraction. Their molecular structures show two $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{R}]$ moieties joined by two $\mu\text{-S}$ groups. The alkyl/amide groups present an *anti* configuration with respect to the planar Ti_2S_2 units, where the titanium metal centers acquire again the typical three-legged piano stool environment.

Part III: Dinuclear Titanium Combinations in Low Oxidation State

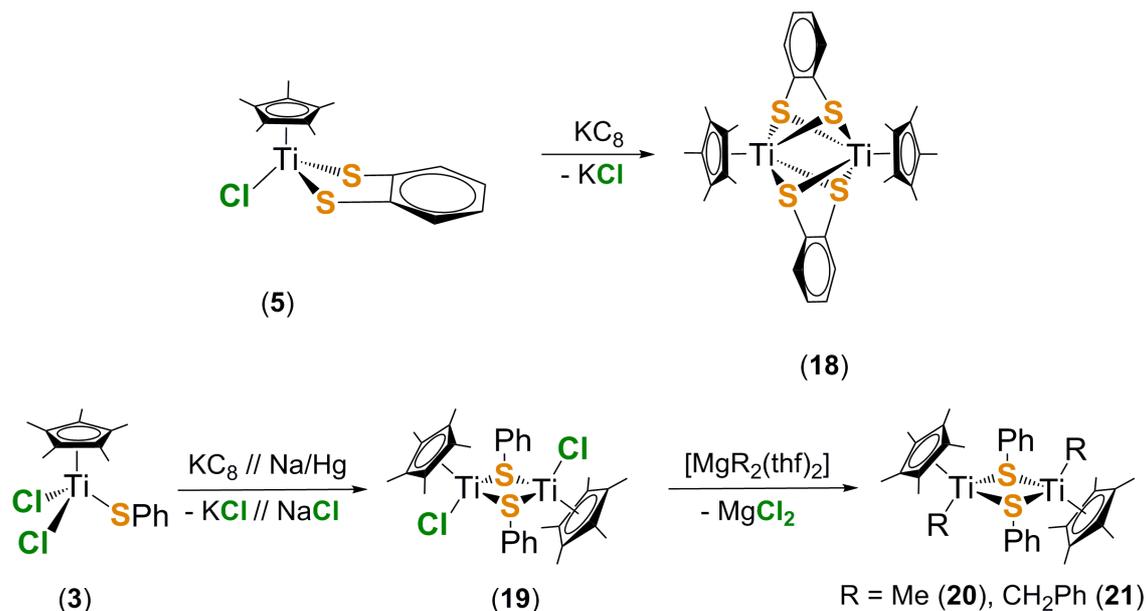
Next, we decided to study the synthesis of dinuclear derivatives of titanium in a low oxidation state to evaluate their ability to activate small molecules. The necessary reduction processes can be addressed either with the use of mild reducers such as SiH_3Ph or vigorous reducers such as KC_8 , Mg or Na/Hg .

Thus, treatment of complex $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{NMe}_2(\mu\text{-S})\}_2]$ (**12**) with SiH_3Ph at $70\text{ }^\circ\text{C}$ for 5 days provided the compound $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-S})\}_2(\mu\text{-NMe}_2)]$ (**16**). Its structure, determined by single-crystal X-Ray diffraction, shows a mixed-valence Ti(III)/Ti(IV) dinuclear system where the metallic centers are joined by a $\mu\text{-NMe}_2$ bridge and two sulfide ligands (see **Scheme 8**). Curiously, the reaction between $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-S})\}_2]$ (**11**) and $\text{MgCl}(\text{C}_3\text{H}_5)$ also led to a mixed-valence dinuclear system $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-S})\}_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_5)]$ (**17**), structurally and electronically analogous to **16**, that shows a $\mu\text{-CH}_2\text{CHCH}_2$ fragment as the additional bridge between both metallic centers.



Scheme 8: Synthetic procedure for **16** and **17**.

Using SiH_3Ph with the other Ti(IV) dinuclear derivatives did not give the wished reduced products. Thus, we decided to explore in first place the reactions of mononuclear titanium species with KC_8 as a stronger reducer. Not surprisingly, the reaction with $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ (**5**) led to the formation of the dinuclear derivative $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})\}_2]$ (**18**), while reaction of $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2(\text{SPh})]$ (**3**) with KC_8 in thf, or with Na/Hg in toluene led to the more useful compound $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-SPh})\}_2]$ (**19**) (See **Scheme 9**).

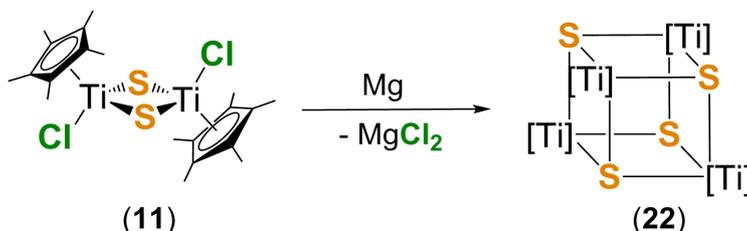


Scheme 9: Synthetic procedure for the obtention of **18**, **19** its alkylation processes.

The presence of chloride groups in **19** encouraged us to reduce the system one step further. In this sense, the reaction of **19** with Na/Hg in thf led to the formation of an unpredicted complex $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ph}(\mu\text{-S})\}_2]$ (**13**), as a result of a reduction process followed by an oxidative addition with a S-Ph bond cleavage.^[88]

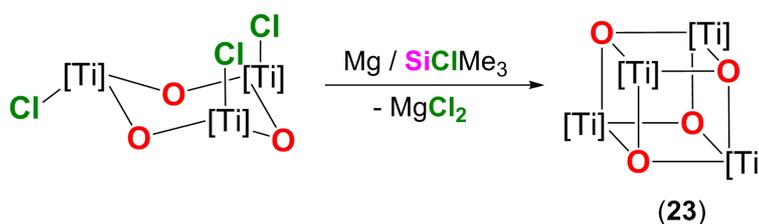
Other way to evaluate the possible activity of our compounds in hydrogenation processes could be to synthesize alkyl species from **19**. Thus, reactions with $[\text{MgR}_2(\text{thf})_2]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{CH}_2\text{Ph}$) allowed us to obtain the complexes $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{R}(\mu\text{-SPh})\}_2]$ [$\text{R} = \text{Me}$ (**20**), CH_2Ph (**21**)] as shown in **Scheme 9**. Treatment of **20** and **21** with H_2 or H_2/N_2 at 1 atm and room temperature shown changes in solution, but all trials to characterize the obtained solids were unsuccessful.

Finally, we evaluated the capability for suffering reducing processes of the complex $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-S})\}_2]$ (**11**) by treatment with magnesium in thf (see **Scheme 10**). This reaction proceeds with formation of compound $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu_3\text{-S})\}_4]$ (**22**) with an improved yield with respect to the process described in **Scheme 7**.



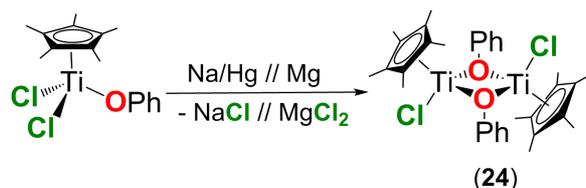
Scheme 10: Synthetic procedure for **22**.

Reactivity of complex **22** with H_2 or H_2/N_2 , at 1 atm and room temperature, was also studied, but no activity was detected. Then, we wondered if hydrogenation processes could be more likely using other kind of titanium complexes, the analogue oxoderivatives. The first experiment was carried out with the well-known trinuclear titanium(IV) complex $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-O})\}_3]$.^[1b] Treatment of this species with magnesium powder in presence of Me_3SiCl , led to isolate the diamagnetic burgundy colored product $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu_3\text{-O})\}_4]$ (**23**), whose structure was determined by single crystal X-Ray diffraction (see **Scheme 11**). This new product results to be structurally analogous to **22**, with the vertexes of the cube alternatively occupied by titanium and oxygen atoms.



Scheme 11: Synthesis of complex **23**.

With the same idea in mind, we also performed the reduction process of $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2(\text{OPh})]$,^[92] a mononuclear complex structurally analogous to $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2(\text{SPh})]$ (**3**). Thus, the reaction with Na/Hg in toluene, or with Mg in thf, led to the formation of $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-OPh})\}_2]$ (**24**) with a yield of 63-66%, whose structure was determined by X-Ray diffraction (see **Scheme 12**).

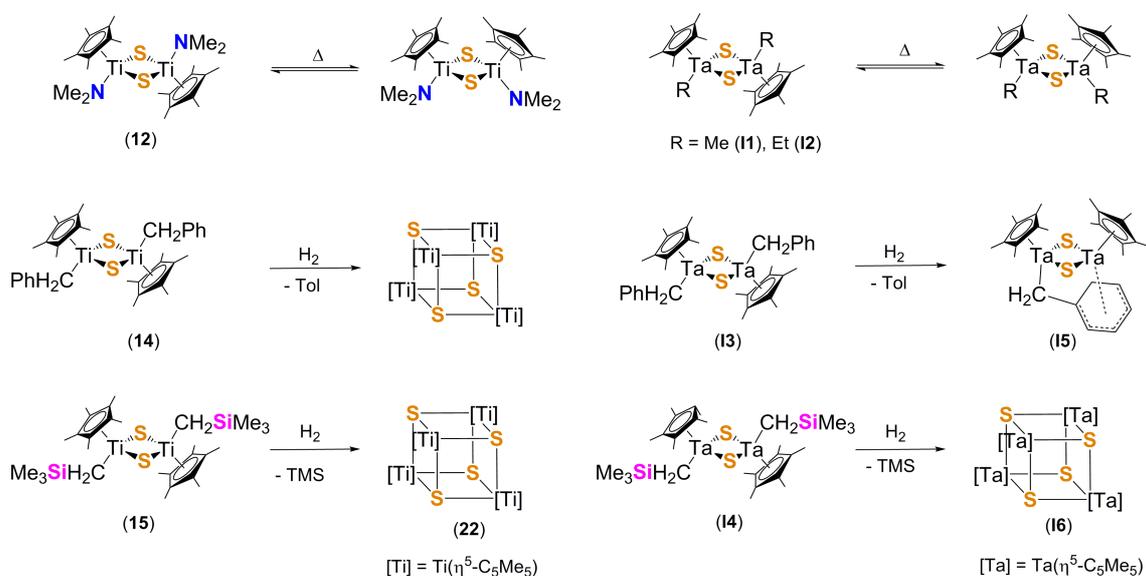


Scheme 12: Synthetic procedure for the obtention of **24**.

Currently, the possible activity in hydrogenation processes of these oxoderivatives is being studied.

Chapter III. Computational Studies

Computational studies based on DFT calculations have been performed to explain (see **Scheme 13**) the *anti-syn* isomerization processes experimentally observed for complex $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{NMe}_2(\mu\text{-S})\}_2]$ (**12**) and their tantalum analogues $[\{\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Me}(\mu\text{-S})\}_2]$ (**11**) and $[\{\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Et}(\mu\text{-S})\}_2]$ (**12**), these latter synthesized by Cristina Hernández-Prieto,^[52,131] member of the same research group. The possible hydrogenation mechanisms for $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{Ph})(\mu\text{-S})\}_2]$ (**14**) and a detailed comparison with those studied for $[\{\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{Ph})(\mu\text{-S})\}_2]$ (**13**) and $[\{\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\mu\text{-S})\}_2]$ (**14**) have also been described.



Scheme 13: Processes studied computationally in **Chapter III**.

Before beginning to describe the mechanisms of the computationally studied processes, we considered it necessary to carry out a structural comparison between the geometries optimized by means of DFT calculations and the structures obtained by X-ray diffraction. The objective was to verify the suitability of the calculation method chosen [PBE0-D3(BJ)/def2-SV(P)] to describe the structure of the compounds that participate in the processes to study.

Once the chosen method showed to be adequate for our complexes, we began to study an isomerization process in **12** to explain the $^1\text{H-NMR}$ signals generated by heating the solution at 80 °C. To find out what species provided the new set of signals, we proceeded to design and optimize different reasonable mono-, di- and tetranuclear structures, concluding that the *syn* isomer of **12** could be with a higher probability the responsible. This isomer possesses a very similar energy content and would allow the establishment of the equilibrium process experimentally observed.

To provide a possible explanation for the isomerization process, different possible mechanisms were studied. In first place, paths that implied changes in the Ti–S or Ti–N bonds, to enable a rotation of the system, presented too high energy barriers to be reached at the reaction conditions and were rejected. Thus, a second possible mechanism, involving a β -elimination of a NMe_2 fragment in a first step, formation of a hydride-N-methylmethanimine intermediate, rotation and rebuilding of the Ti- NMe_2 bonding system, was proposed. But the energy barrier in this mechanism is still more inaccessible than the previous mechanism.

Although the studied mechanisms seem to discard a thermal path for the *anti-syn* isomerization process, it is worth mentioning that the possibility for this reaction to occur under photochemical conditions has not been yet explored, and it could be probable.

Furthermore, the photochemical *anti-syn* isomerization observed for the tantalum species [$\{\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Me}(\mu\text{-S})\}_2$] (**11**) could be explained by proposing a singlet-triplet-singlet transformation from the *anti* to the *syn* isomers, while that of

$[\{\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Et}(\mu\text{-S})\}_2]$ (**I2**) isomerizes through a β -elimination process with the consequent formation of a hydride-olefin intermediate, rotation, and rebuilding of the Ti-Et bonding system in a *syn* conformation.

On the other hand, hydrogenation process of $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{Ph})(\mu\text{-S})\}_2]$ (**14**) takes place at 65 °C and gives rise the cube-type species $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu_3\text{-S})\}_4]$ (**22**). Two possible paths could be proposed. The first one consists in the formation of the “naked” Ti(III) $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-S})\}_2]$ species in a singlet or triplet electronic states (**X** or **X'** respectively), both are capable to suffer a forward dimerization process. In the second path, we searched for the formation of a dinuclear hydride intermediate $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{H}(\mu\text{-S})\}_2]$ (**C3**) as a result of the total hydrogenation of the starting complex **14**.

Noteworthy, a potential energy surface scan of the symmetric division process of two halves of **22** revealed that, once $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-S})\}_2]$ (**X**) is formed, it evolves fast and, essentially, without energy barrier to the formation of **22** with an enormous energy stabilization. Thus, this first path for the formation of **22** could be a viable possibility.

However, the second hydrogenation process in **C1** $[\text{Ti}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\text{CH}_2\text{Ph})\text{H}(\mu\text{-S})_2]$ to release toluene and provide the intermediate $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{H}(\mu\text{-S})\}_2]$ (**C3**) is thermodynamically more favorable than the formation of **X** or **X'**. To explain the formation of **22** from **C3**, we proposed the possibility that **C3** could suffer a dimerization process to provide the hydride-cube $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-S})\}_4]$ (**C4**), as a previous intermediate in the formation of **22**. Thus, we decided to carry out a potential energy surface scan of the symmetric division process of two halves of **C4**, that clearly shows the capability of assembly of two halves of **C3** after overcoming a practically insignificant energy barrier of $\Delta E = 3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

After the formation of **C4**, which has not been experimentally detected at any moment, this intermediate is able to suffer several dehydrogenation processes that lead to the formation of complex **22** with an enormous energetic stabilization. Therefore, this second path could be also feasible.

From the results it seems both paths are affordable. As we could not detect any of the proposed intermediates, none of the mechanism can be discarded and we must accept both as good possibilities.

Besides, similar DFT calculations led us to explain the hydrogenation mechanisms of $[\{\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{Ph})(\mu\text{-S})\}_2]$ (**I3**) and $[\{\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\mu\text{-S})\}_2]$ (**I4**) to provide $[\{\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-S})\}_2(\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6\text{CH}_2\text{-}\kappa\text{C})(\text{CH}_2\text{Ph})]$ (**I5**) and $[\{\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu_3\text{-S})\}_4]$ (**I6**), respectively, and establish the appropriate similarities and differences between the titanium and tantalum derivatives which led to different products for the same kind of reactions.

Chapter IV: Experimental Section

The synthetic procedures for the preparation of all complexes are described in **Chapter IV**. All manipulations were carried out under argon atmosphere using inert gas-vacuum techniques in combination with Schlenk-type glassware. A dry-box was also used when the sensitivity of the products required it. All solvents were refluxed over an appropriate drying agent, distilled, and taken under an inert atmosphere just before use them. The starting reagents were purchased commercially or prepared according to the literature.

Conclusions

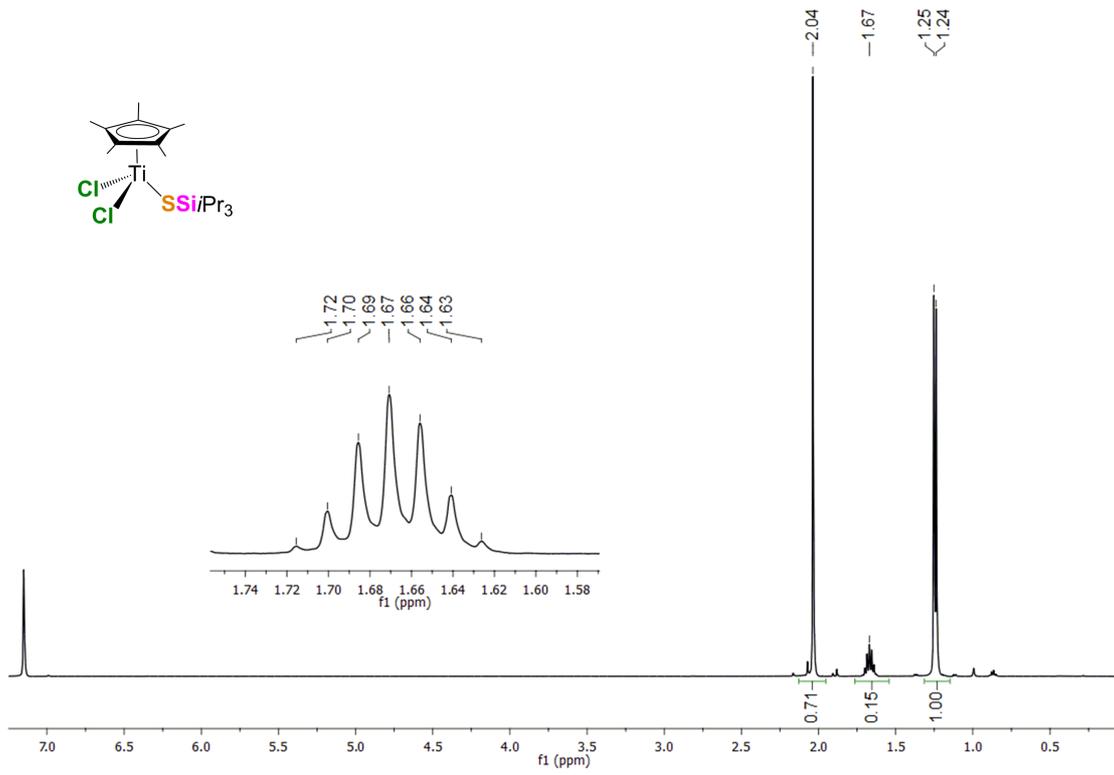
The analysis of the research presented along this Memory allows us to establish the following conclusions,

- A series of mononuclear halo- and alkyl titanium(IV) thioderivatives containing the pentamethyl- η^5 -cyclopentadienyl ligand have been synthesized (**1-10**). Given the scarce number of Ti-S combinations that have been published to date, the synthesized complexes constitute an important contribution of knowledge.

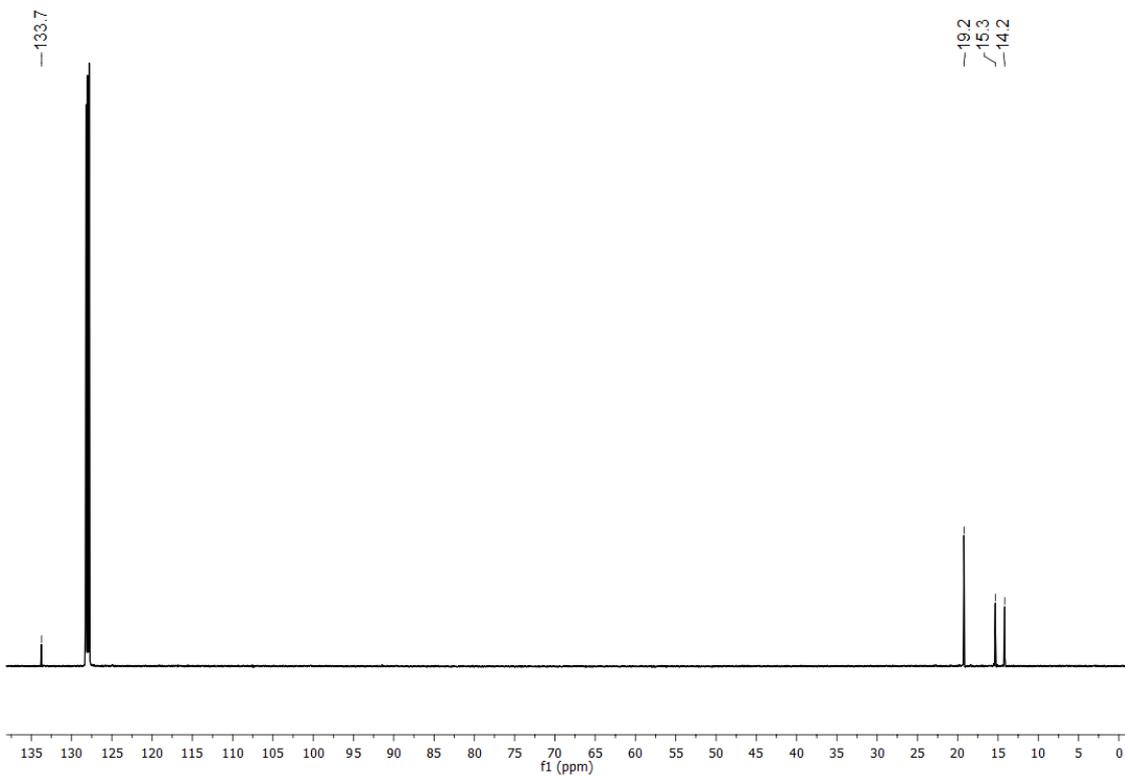
- Reaction of $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_3]$ with Li_2S let us to synthesize and isolate in good yields the dinuclear sulfide complex $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-S})\text{Cl}\}_2]$ (**11**). This method represents a substantial improvement over the process described in the literature and enables its use as a starting product to synthesize the derivatives $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{R}(\mu\text{-S})\}_2]$ (**12-15**). Compound $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{NMe}_2(\mu\text{-S})\}_2]$ (**12**) shows an *anti-syn* isomerization process in solution. The equilibrium has been studied by using DFT calculations, and the results compared with those obtained for the tantalum complexes $[\{\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Me}(\mu\text{-S})\}_2]$ and $[\{\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Et}(\mu\text{-S})\}_2]$.
- Treatment of compound **12** with the soft reducing agent SiH_3Ph , and reaction of **11** with $\text{MgCl}(\text{C}_3\text{H}_5)$, led to the mixed-valence dinuclear systems $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-S})\}_2(\mu\text{-NMe}_2)]$ (**16**) and $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-S})\}_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_5)]$ (**17**) respectively.
- Reducing the quelate compound $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ with KC_8 led to the formation of the dinuclear complex $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-1,2-SC}_6\text{H}_4\text{S})\}_2]$ (**18**).
- The dinuclear sulfide derivatives, $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{Ph})(\mu\text{-S})\}_2]$ (**14**) and $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\mu\text{-S})\}_2]$ (**15**), are capable to react with H_2 in mild conditions to give the cube-type complex $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu_3\text{-S})\}_4]$ (**22**), releasing toluene and TMS respectively. However, the synthesis of compound **22** can be improved by treatment of **11** with magnesium. The hydrogenation mechanism on the benzyl derivative **14** has been studied by DFT calculations, and the results compared with the hydrogenation processes observed for the tantalum analogue complexes $[\{\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{Ph})(\mu\text{-S})\}_2]$ and $[\{\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\mu\text{-S})\}_2]$.
- Reduction of **3** using stoichiometric amounts of KC_8 or Na/Hg let us to obtain the dinuclear complex $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-SPh})\}_2]$ (**19**), an appropriate starting material for the synthesis of the alkyl titanium(III) derivatives $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{R}(\mu\text{-SPh})\}_2]$ (**20-21**).

- Treatment of the mononuclear aryloxide $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OPh})\text{Cl}_2]$ with Mg or Na/Hg as reducing agents gave the dimeric complex $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-OPh})\}_2]$ (**24**), while the reduction of the well-known trinuclear derivative $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-O})\}_3]$ with Mg led to the formation of the cube-type Ti(III) compound $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu_3\text{-O})\}_4]$ (**23**), structurally analogues of **19** and **22**, respectively.

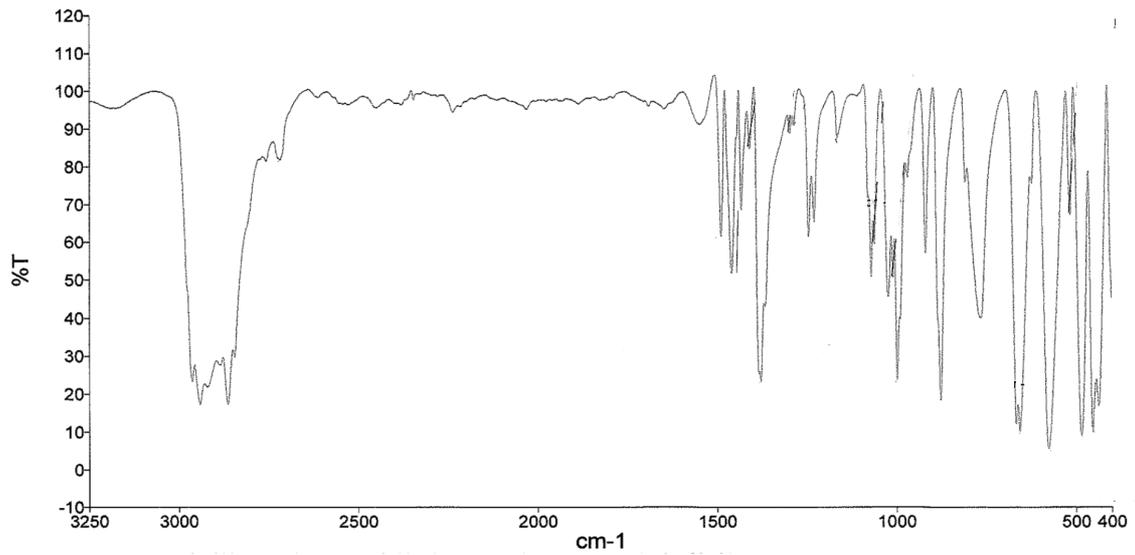
Apéndice. Selección de espectros



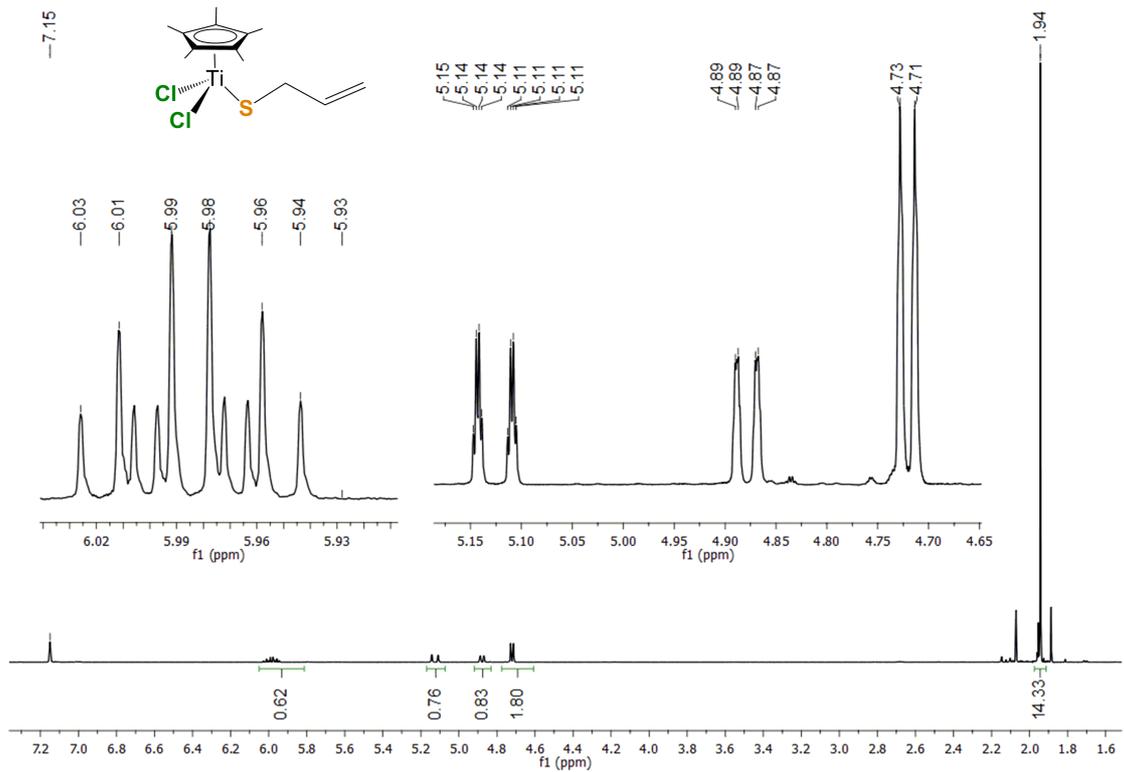
RMN- ^1H (C_6D_6) de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2(\text{SSiPr}_3)]$ (1)



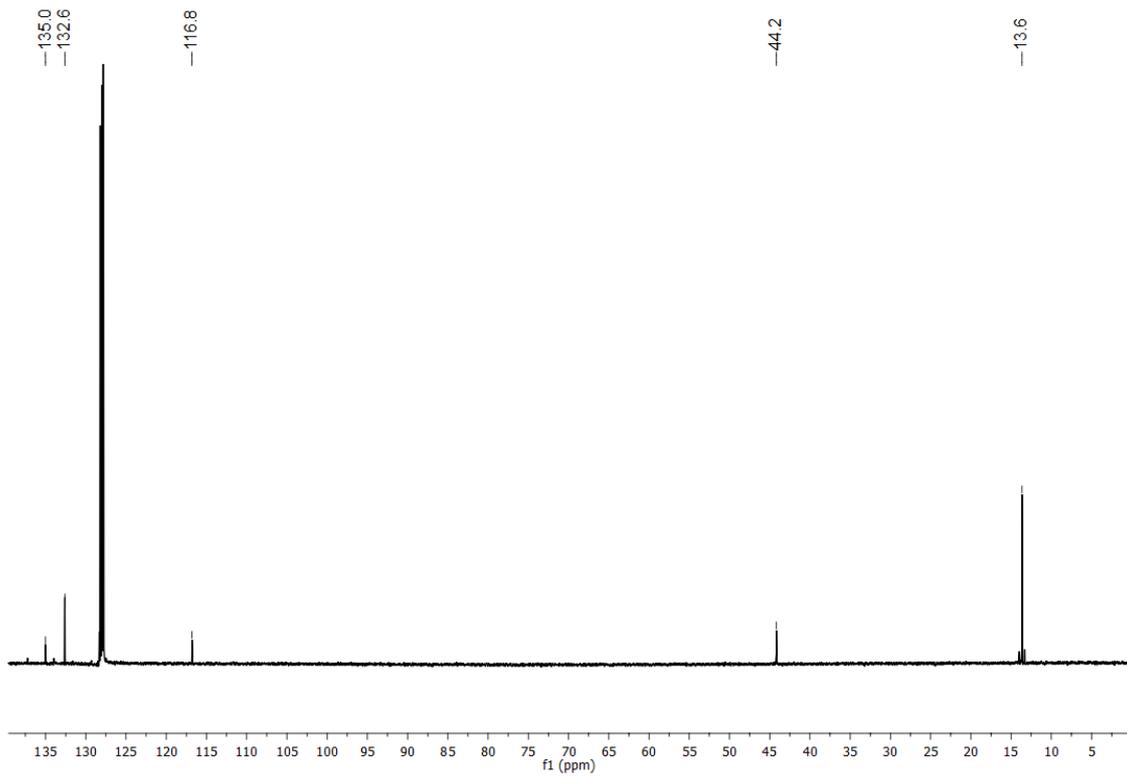
RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) de 1



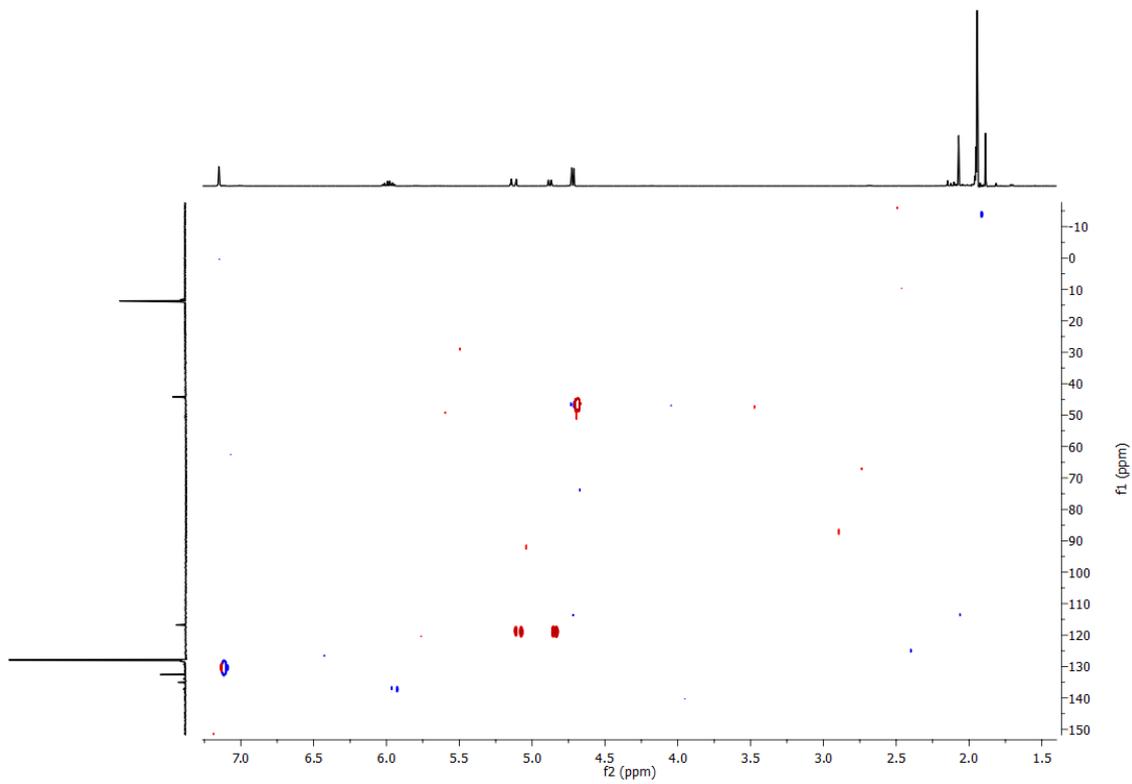
IR (KBr) de **1**



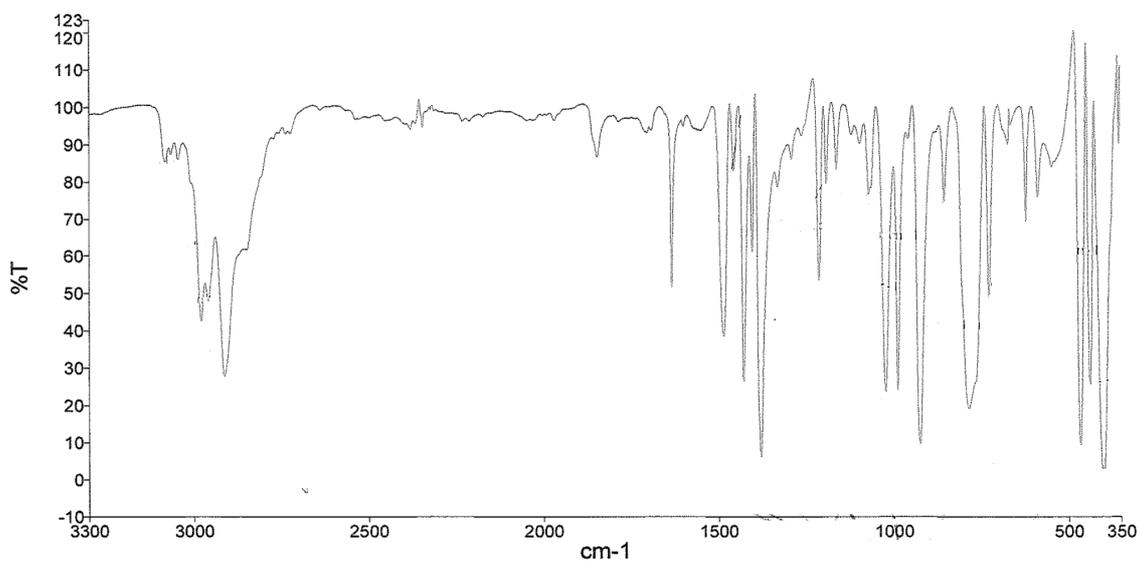
RMN-¹H (C₆D₆) de [Ti(η⁵-C₅Me₅)Cl₂(SC₃H₅)] (**2**)



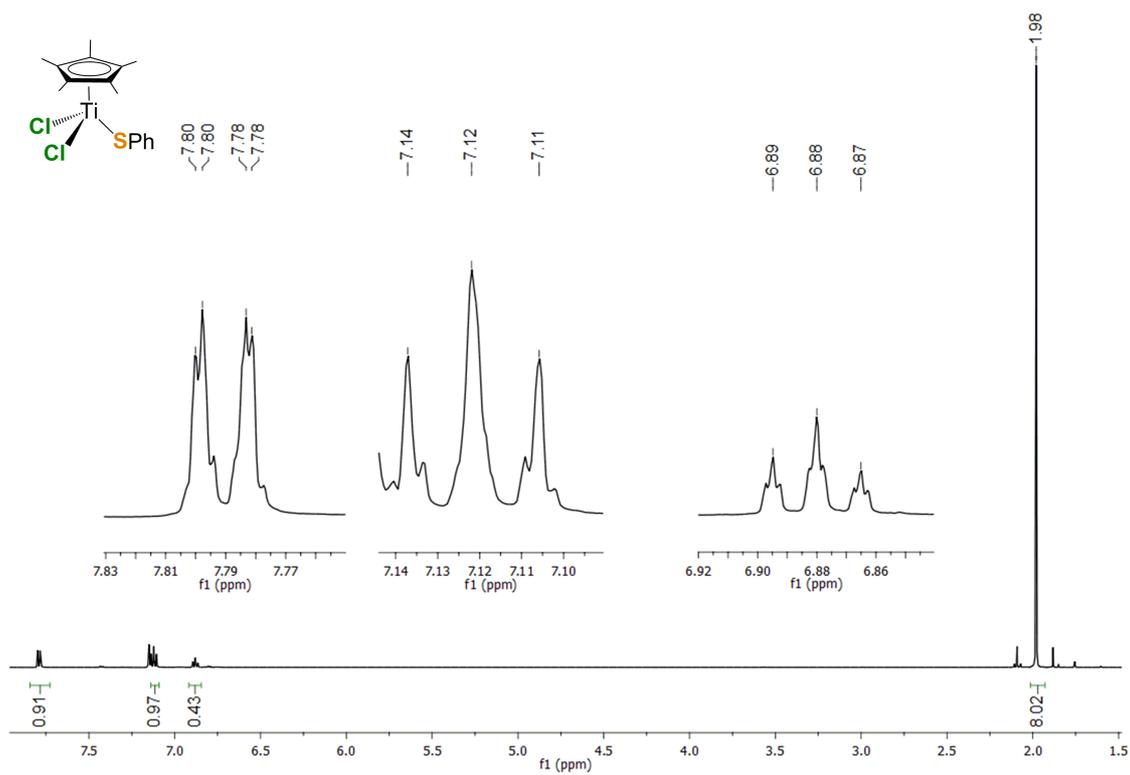
RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) de **2**



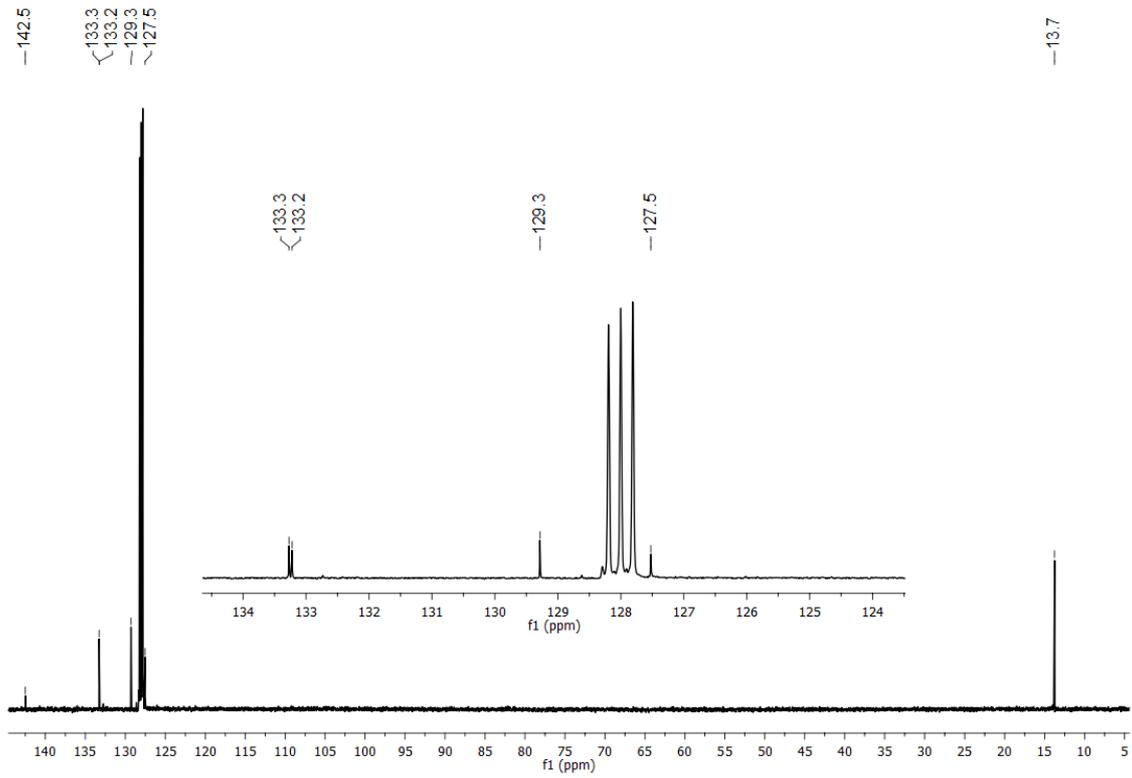
gHSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , eje X: ^1H , eje Y: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) de **2**



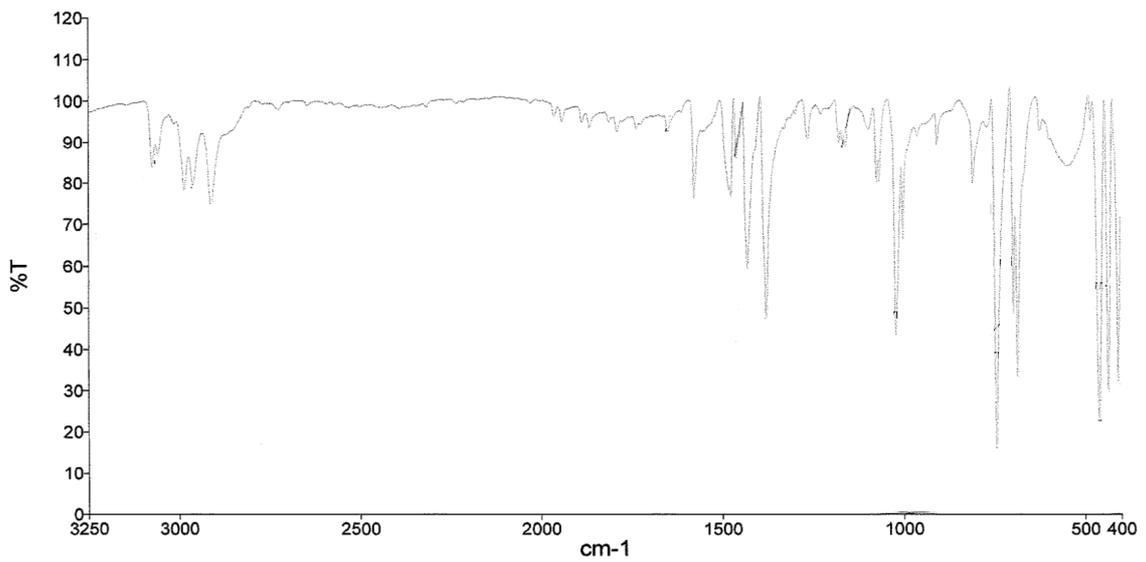
IR (KBr) de **2**



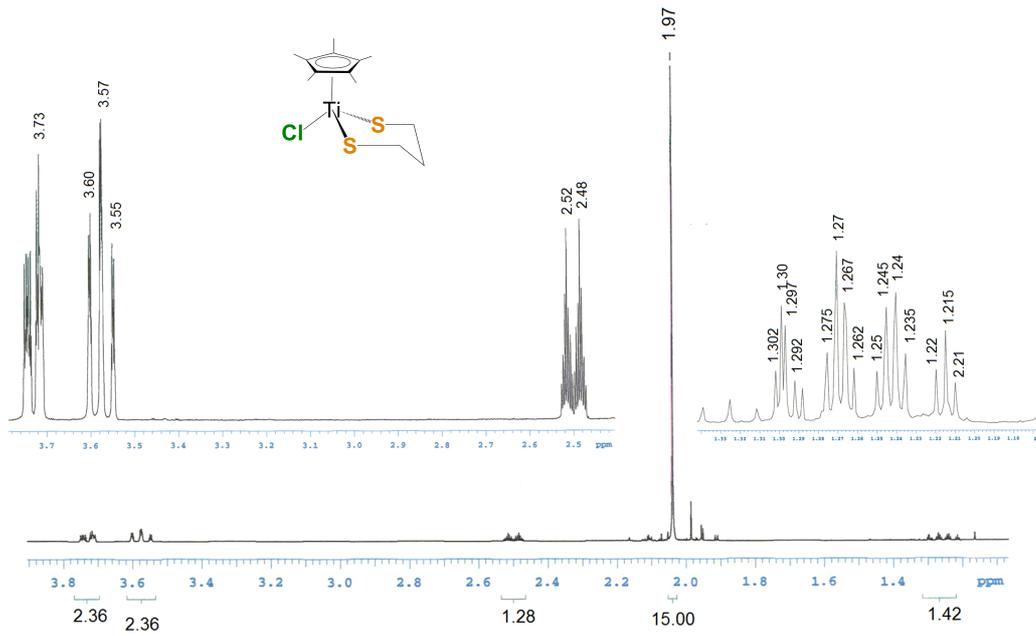
RMN-¹H (C₆D₆) de [Ti(η⁵-C₅Me₅)Cl₂(SPh)] (**3**)



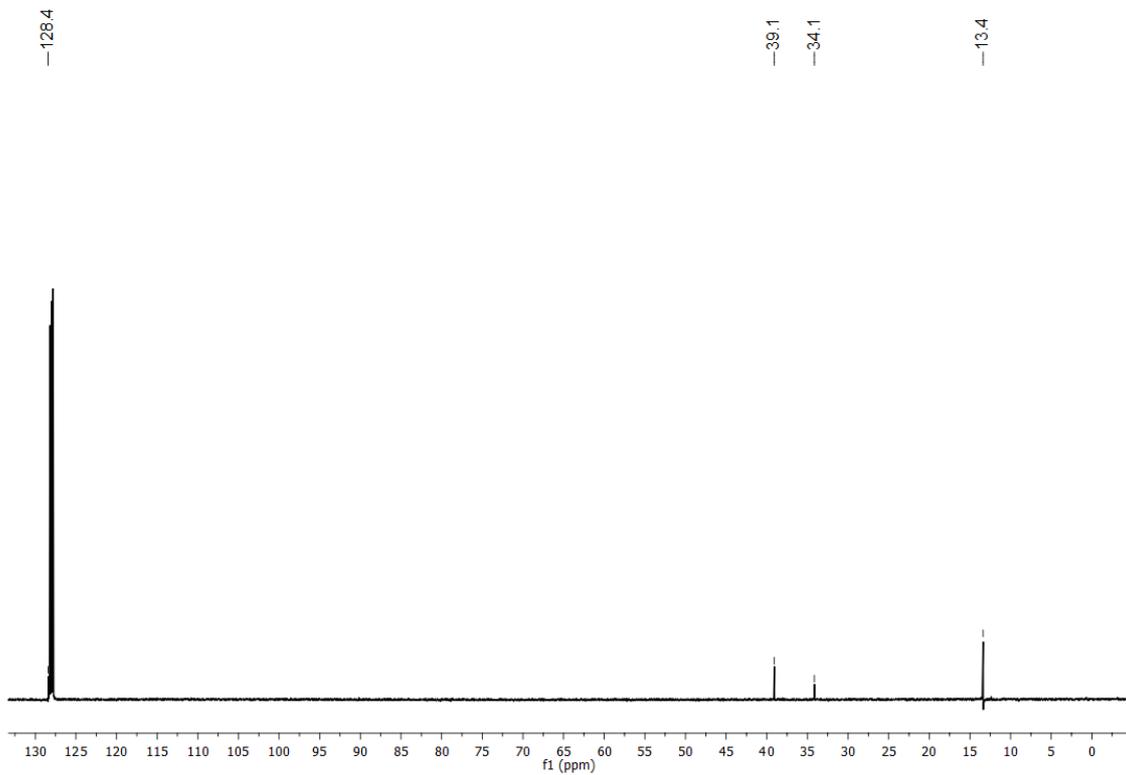
RMN-¹³C{¹H} (C₆D₆) de **3**



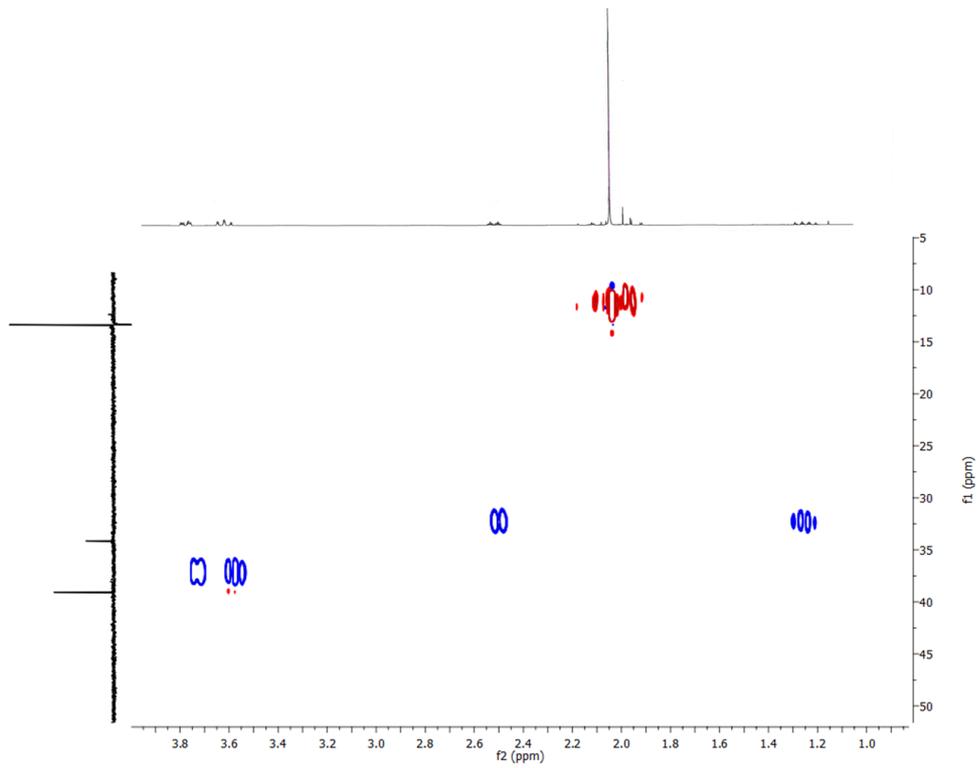
IR (KBr) de **3**



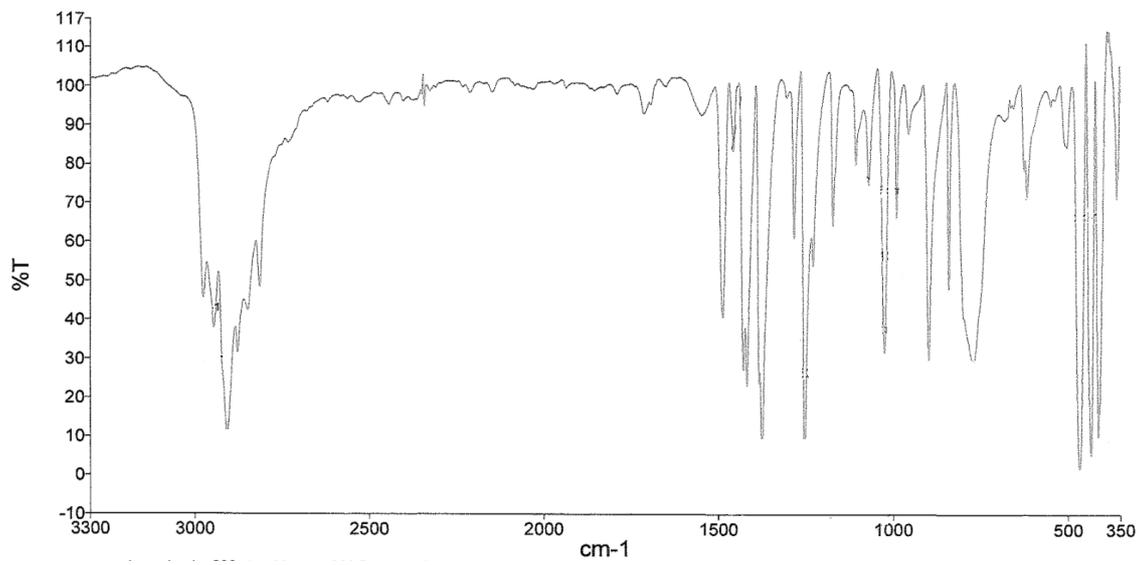
RMN- ^1H (C_6D_6) de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(1,3\text{-SC}_3\text{H}_6\text{S})]$ (4)



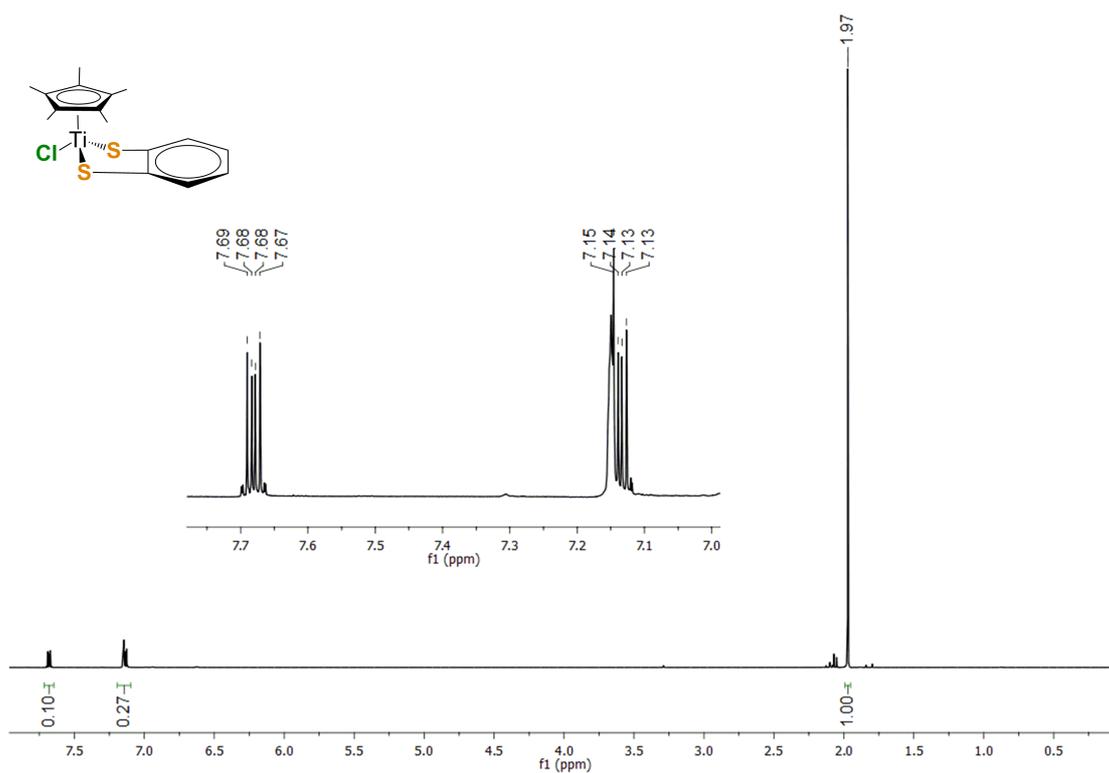
RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) de 4



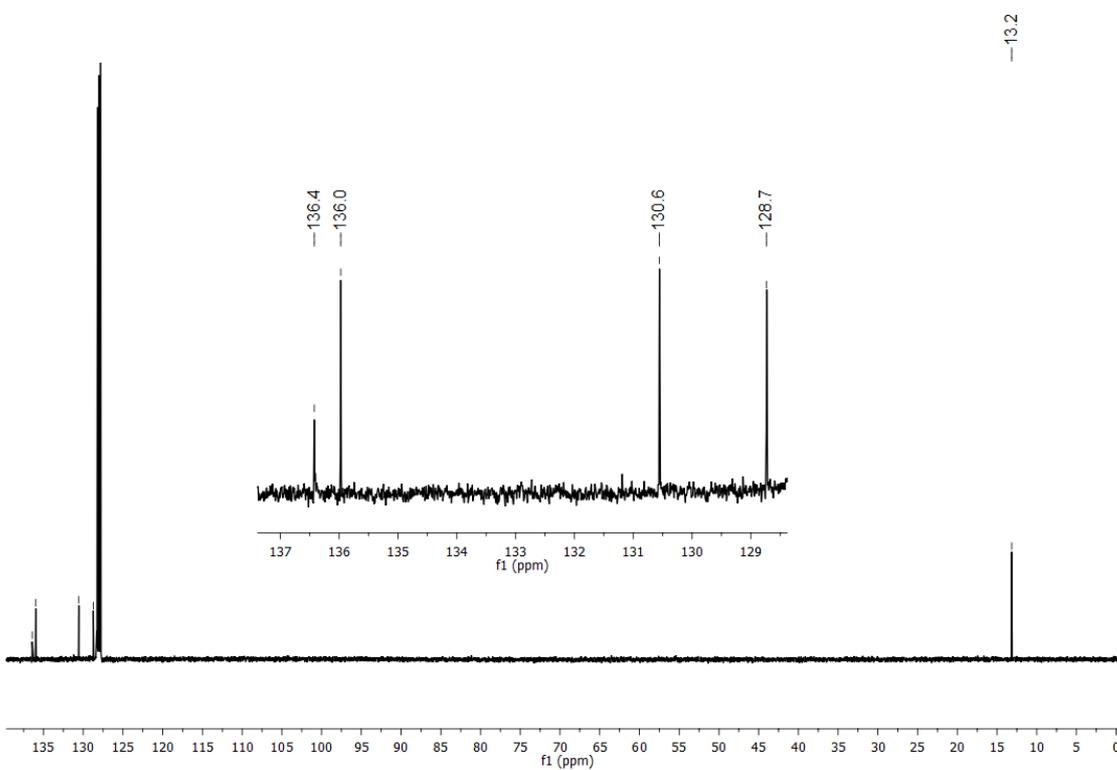
gHSQC ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , eje X: ^1H , eje Y: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) de **4**



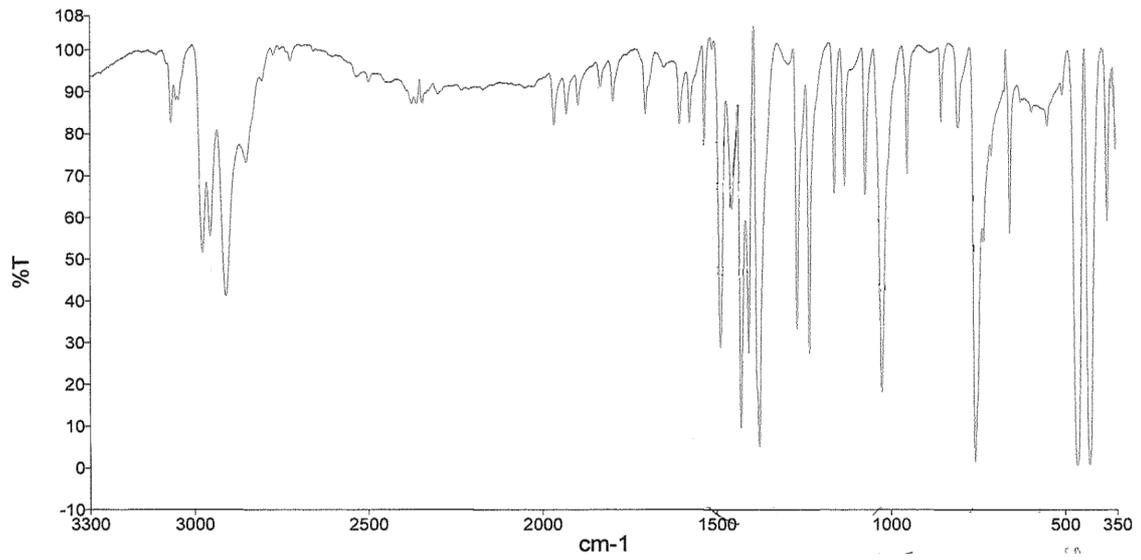
IR (KBr) de **4**



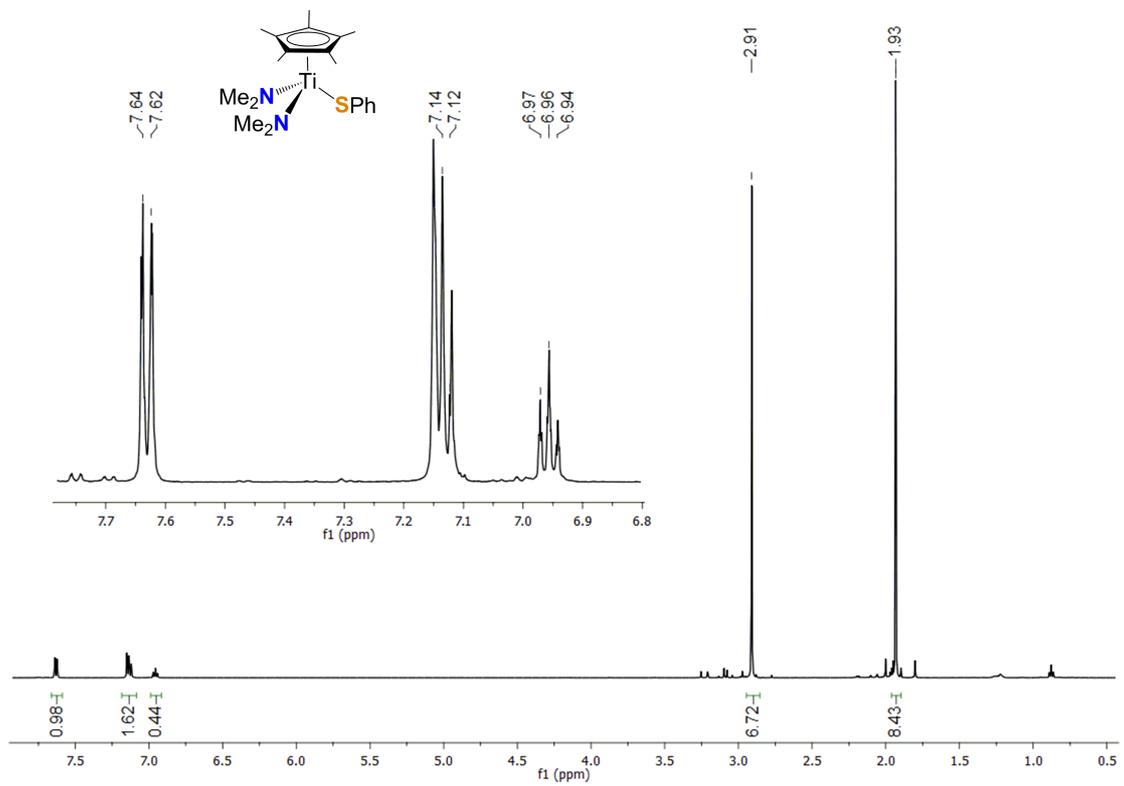
RMN- ^1H (C_6D_6) de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(1,2\text{-SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ (5)



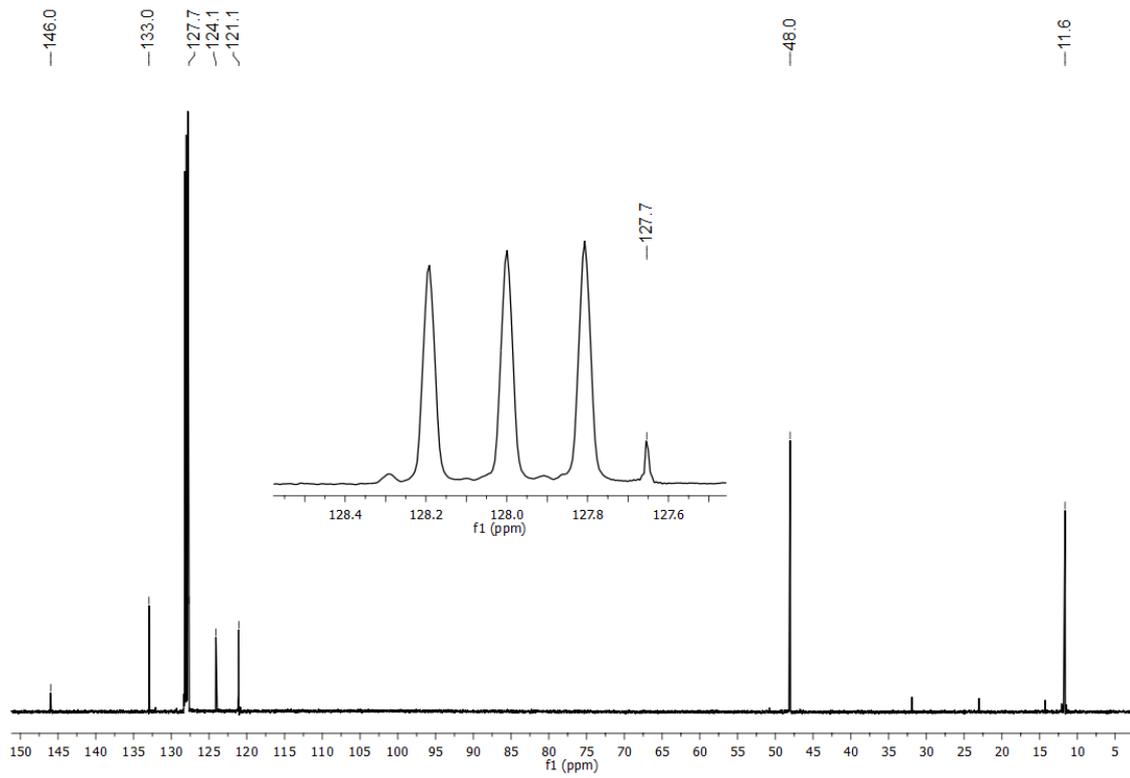
RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) de 5



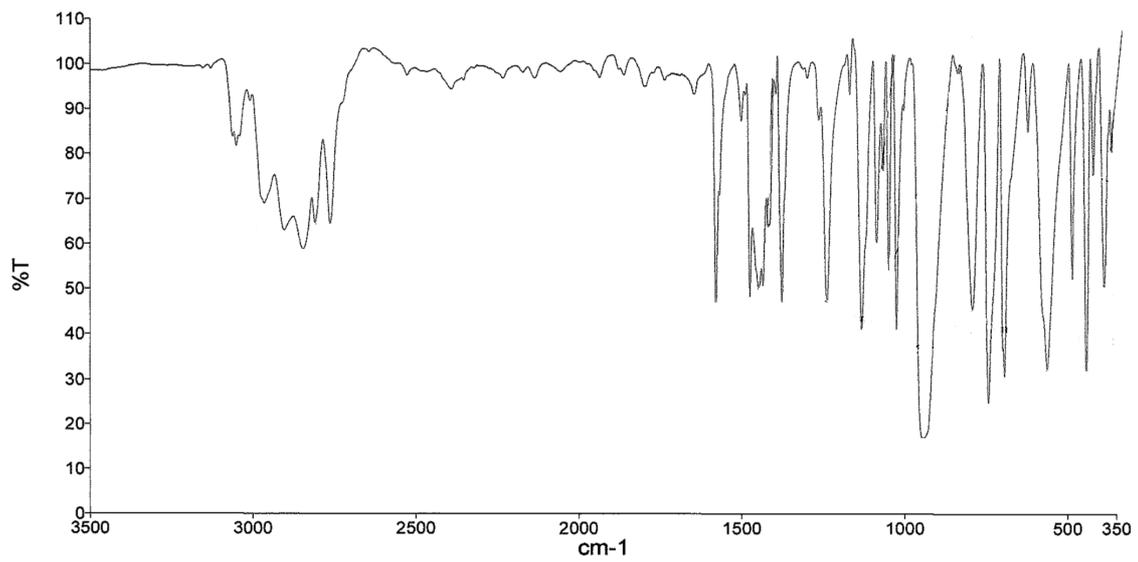
IR (KBr) de **5**



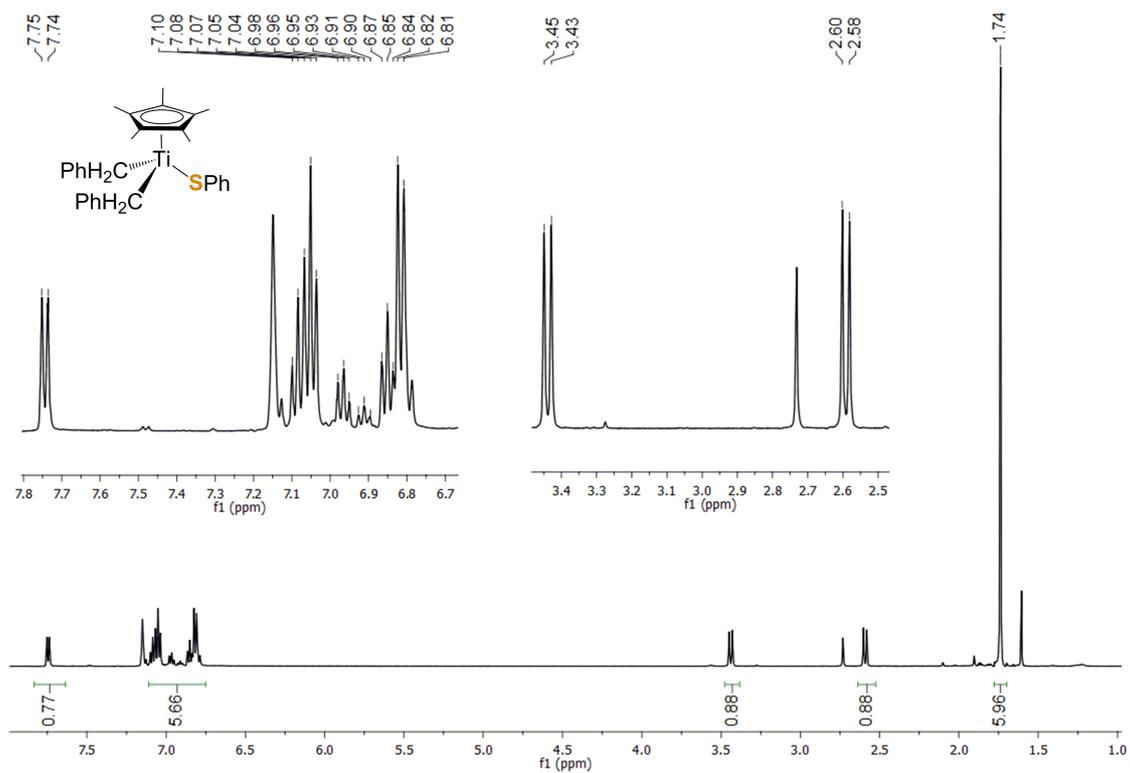
RMN-¹H (C₆D₆) de [Ti(η⁵-C₅Me₅)(NMe₂)₂(SPh)] (**6**)



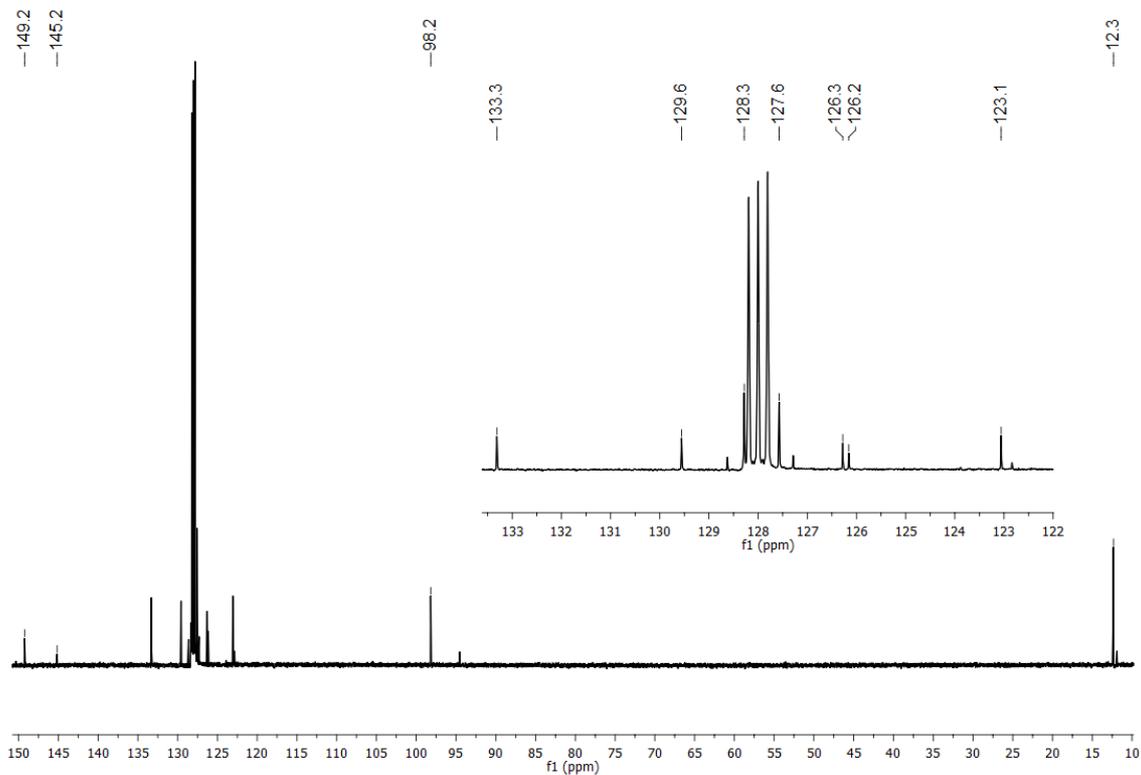
RMN-¹³C{¹H} (C₆D₆) de 6



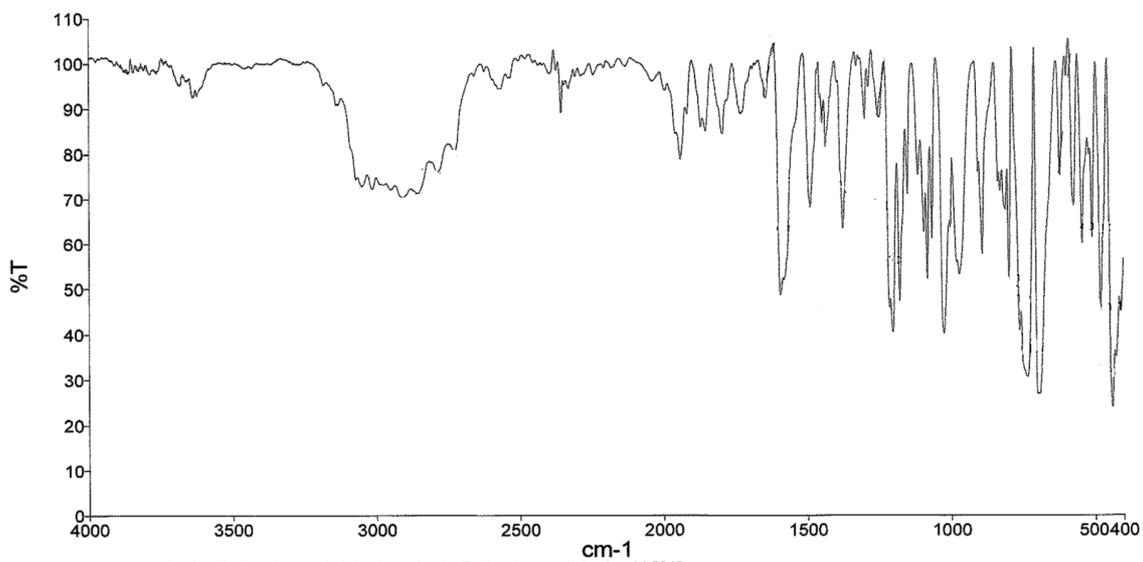
IR (KBr) de 6



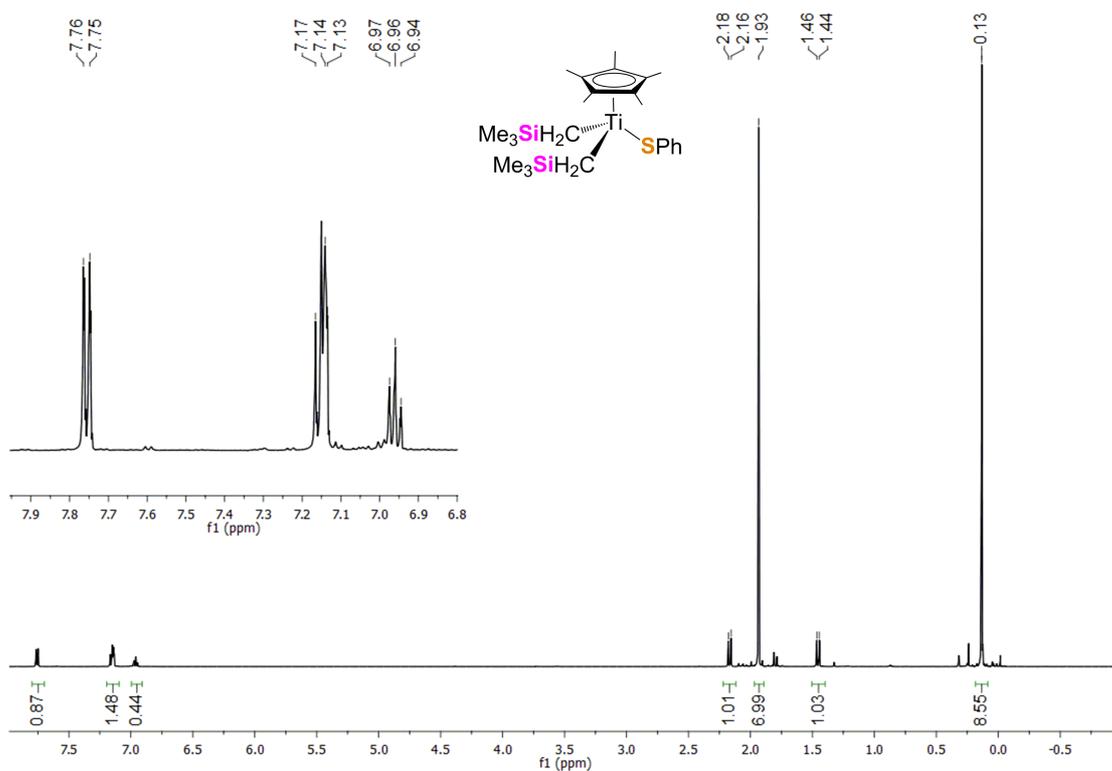
RMN- ^1H (C_6D_6) de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{Ph})_2(\text{SPh})]$ (7)



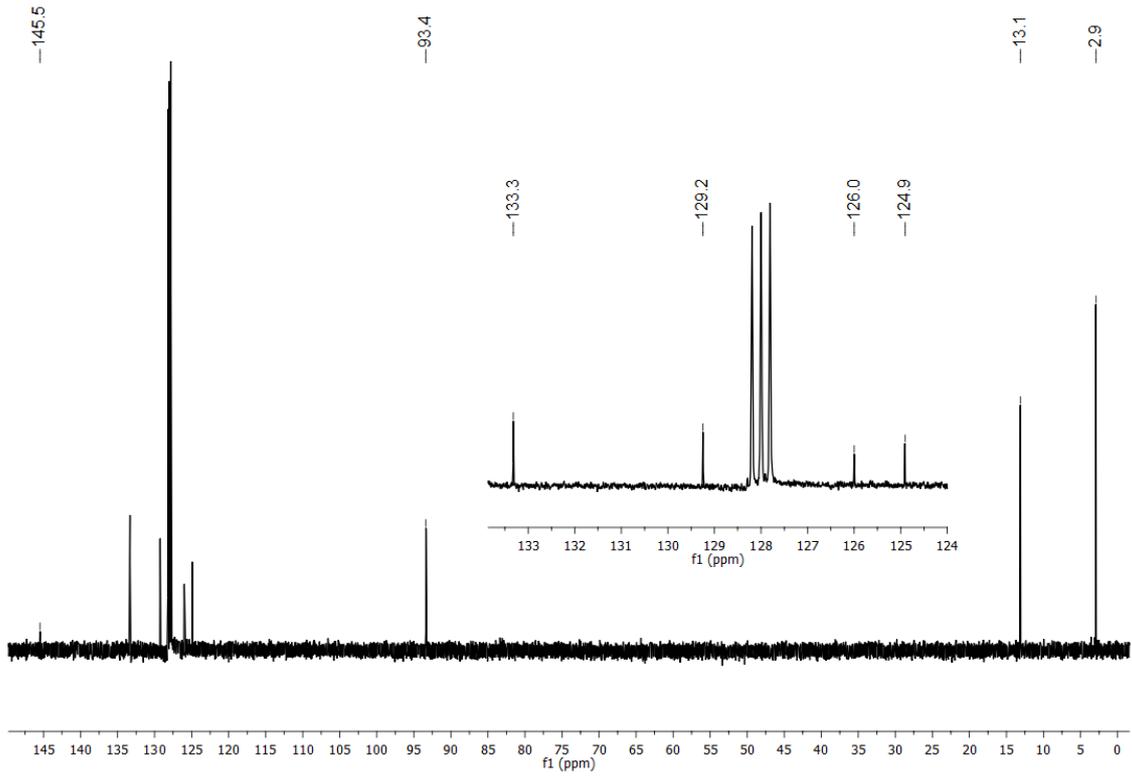
RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) de 7



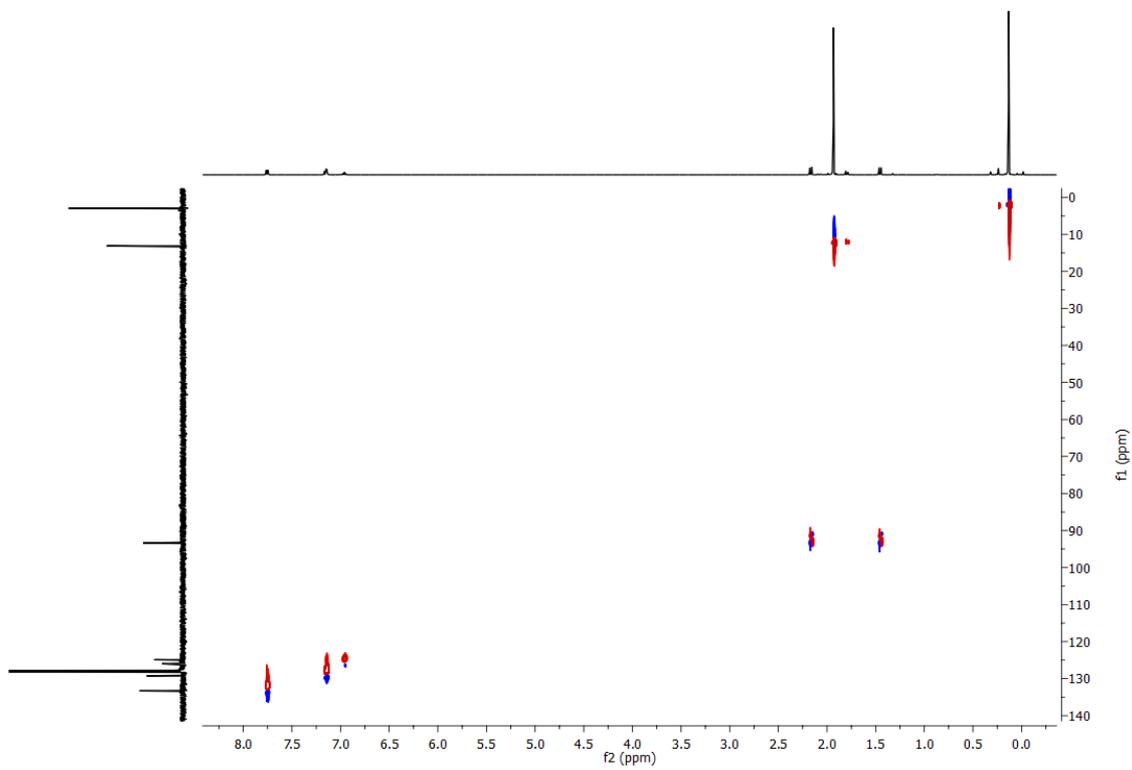
IR (KBr) de 7



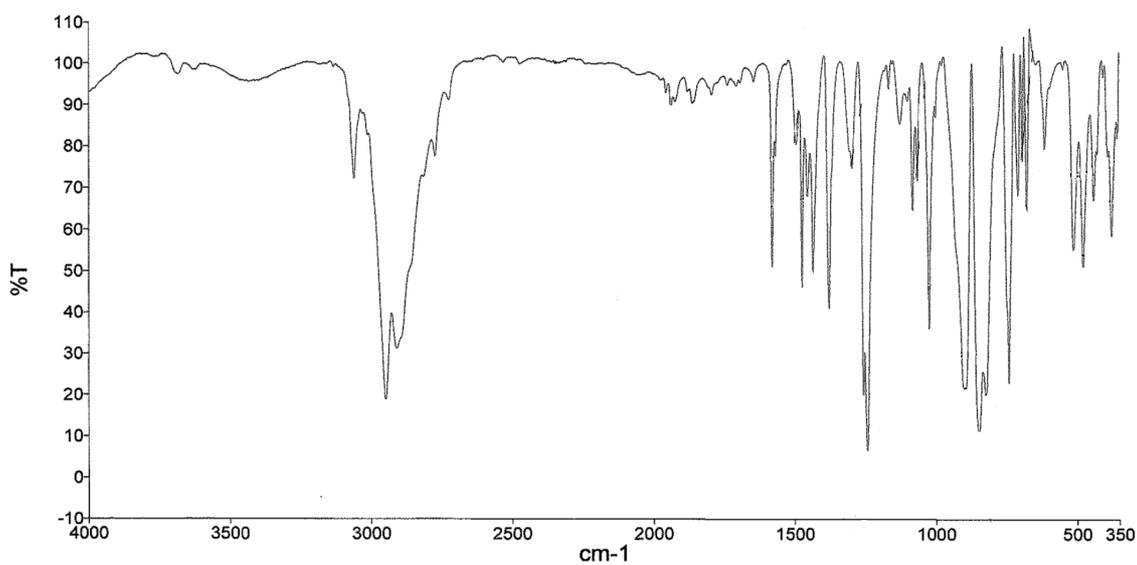
RMN- ^1H (C_6D_6) de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{SPh})]$ (**8**)



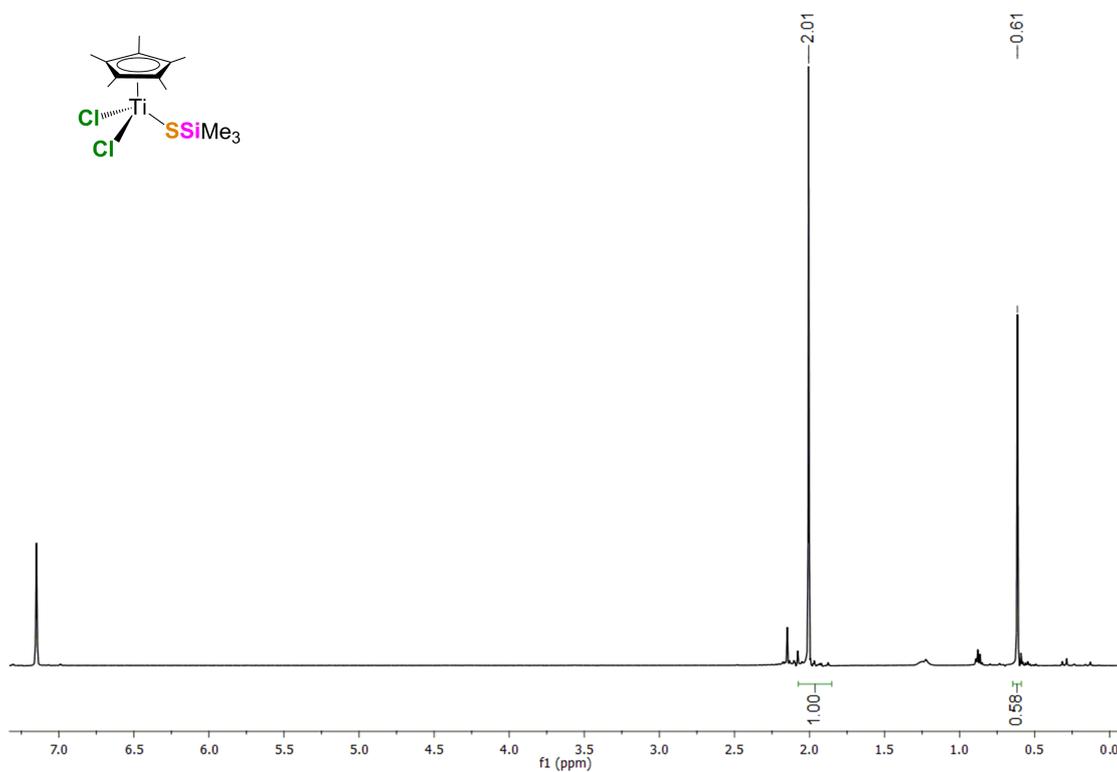
RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) de **8**



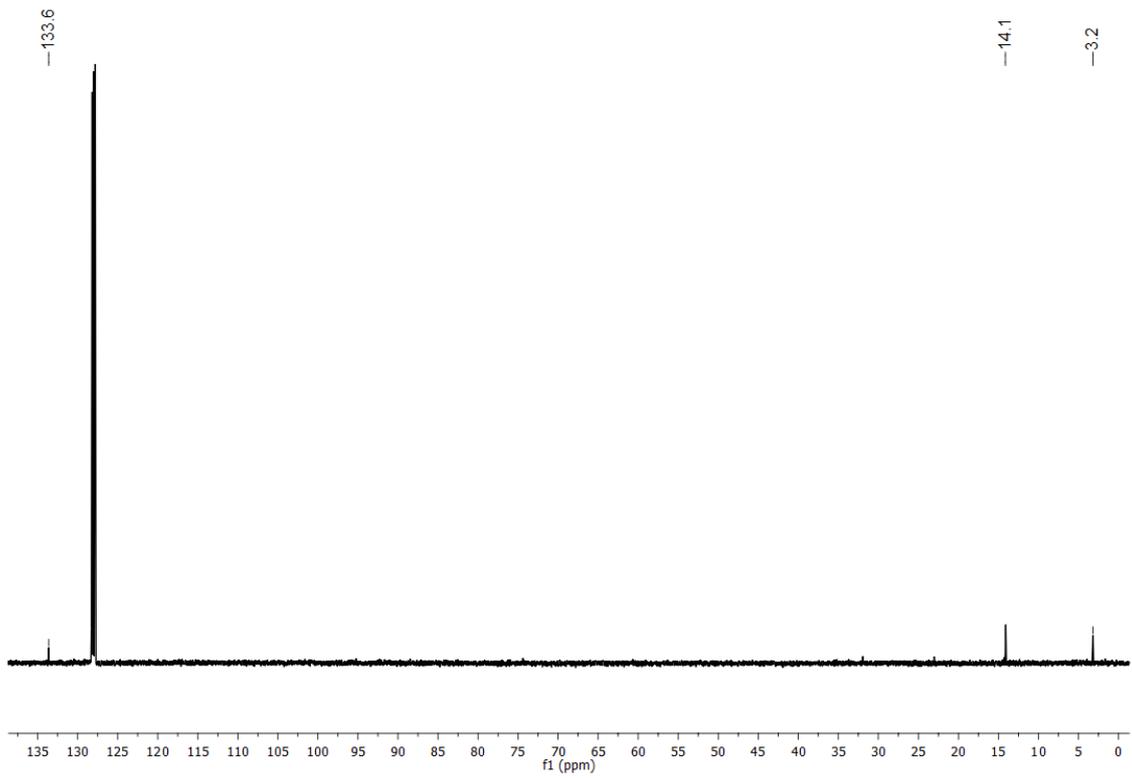
gHSQC ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , eje X: ^1H , eje Y: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) de **8**



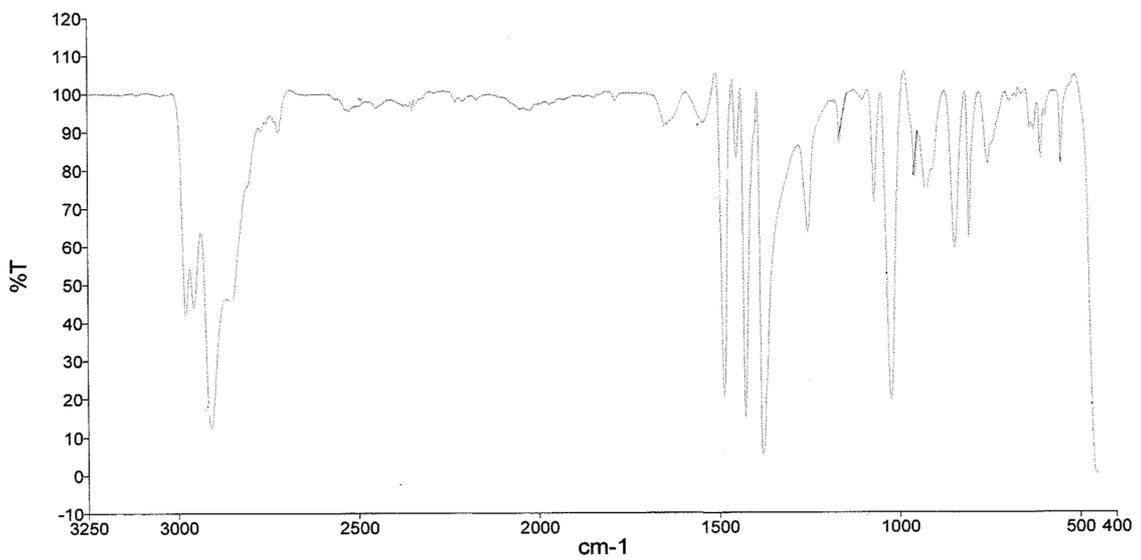
IR (KBr) de **8**



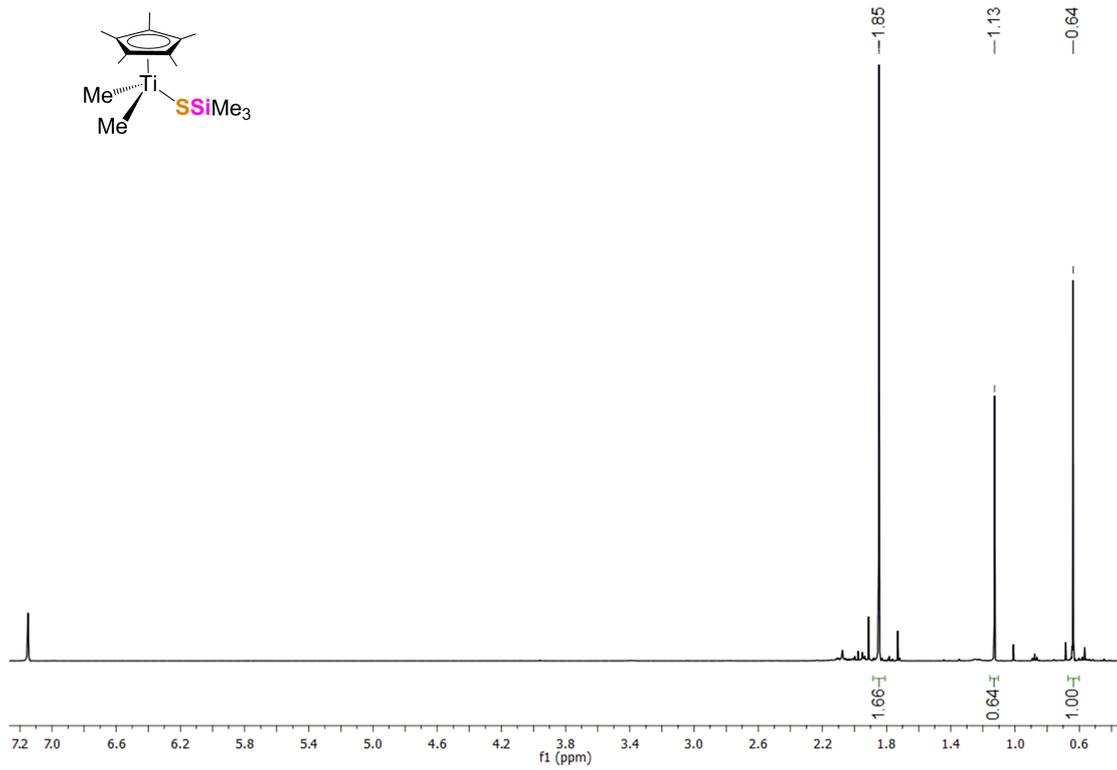
RMN-¹H (C₆D₆) de [Ti(η⁵-C₅Me₅)Cl₂(SSiMe₃)] (**9**)



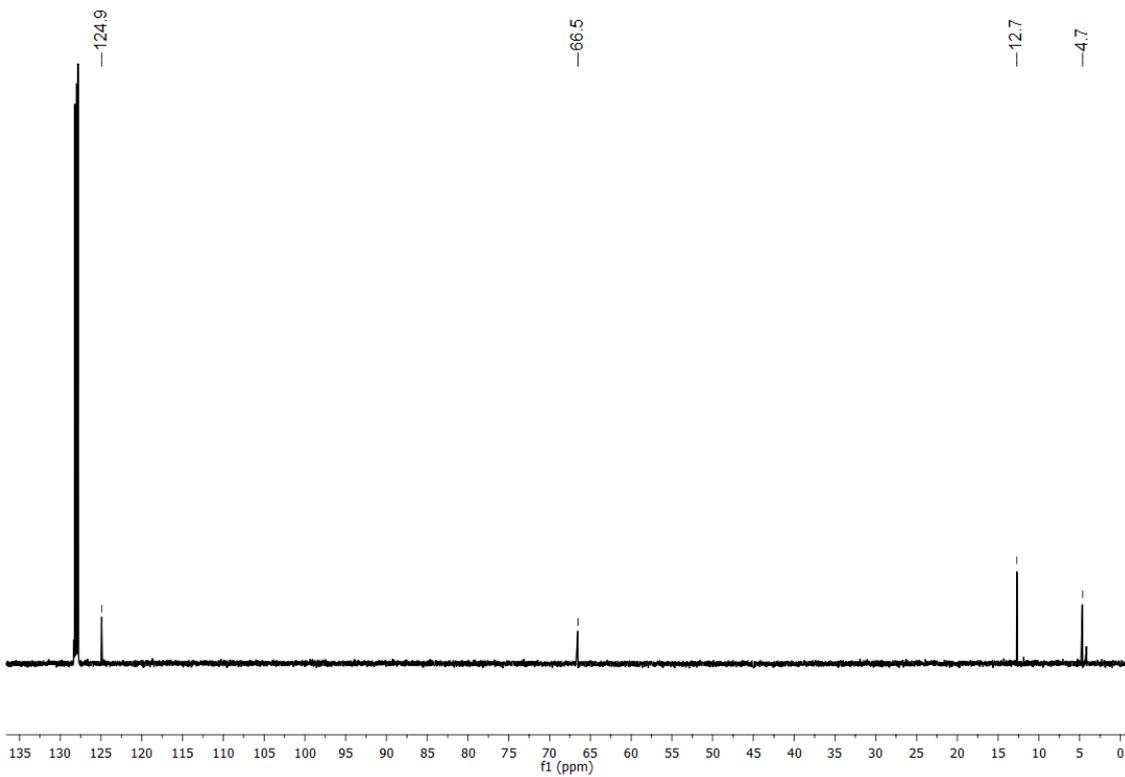
RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) de **9**



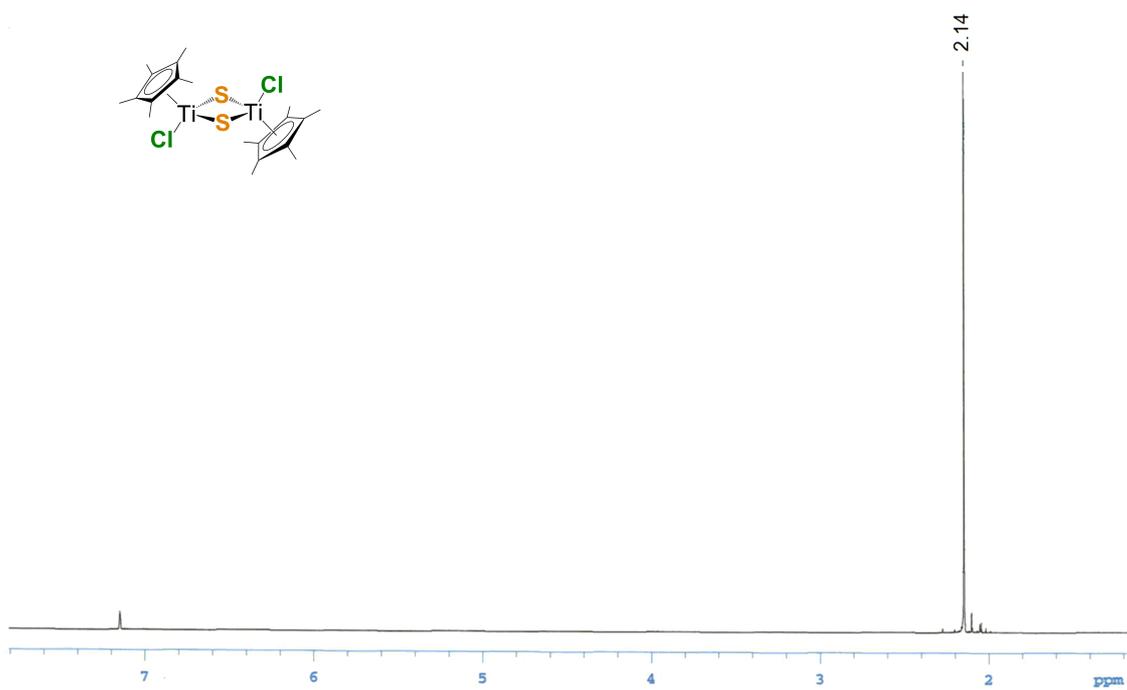
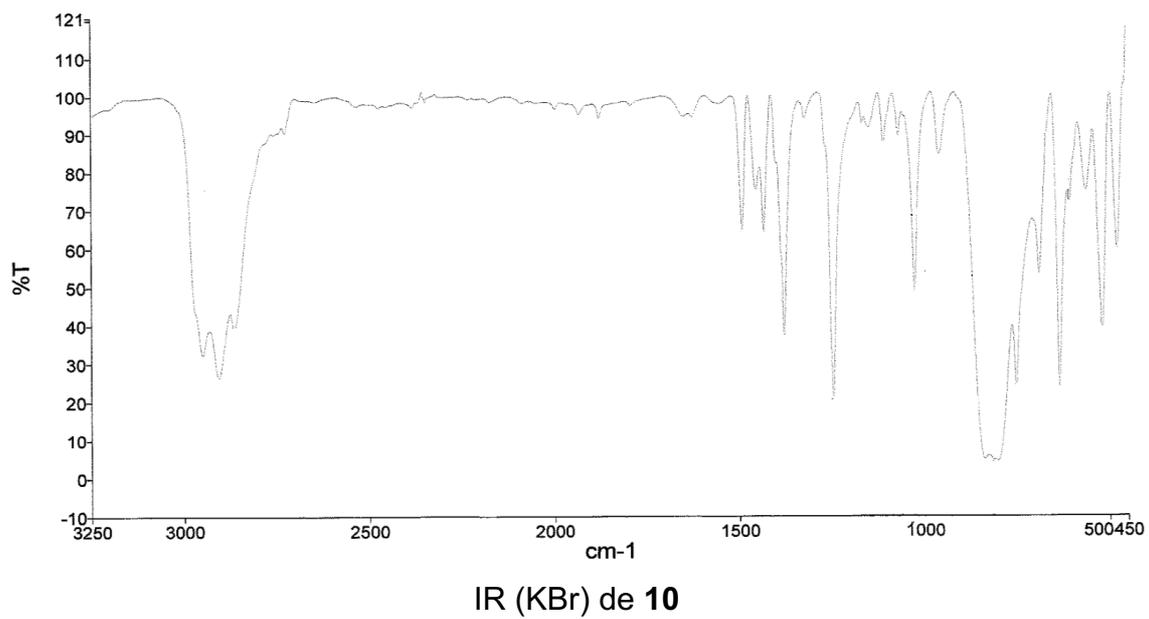
IR (KBr) de **9**

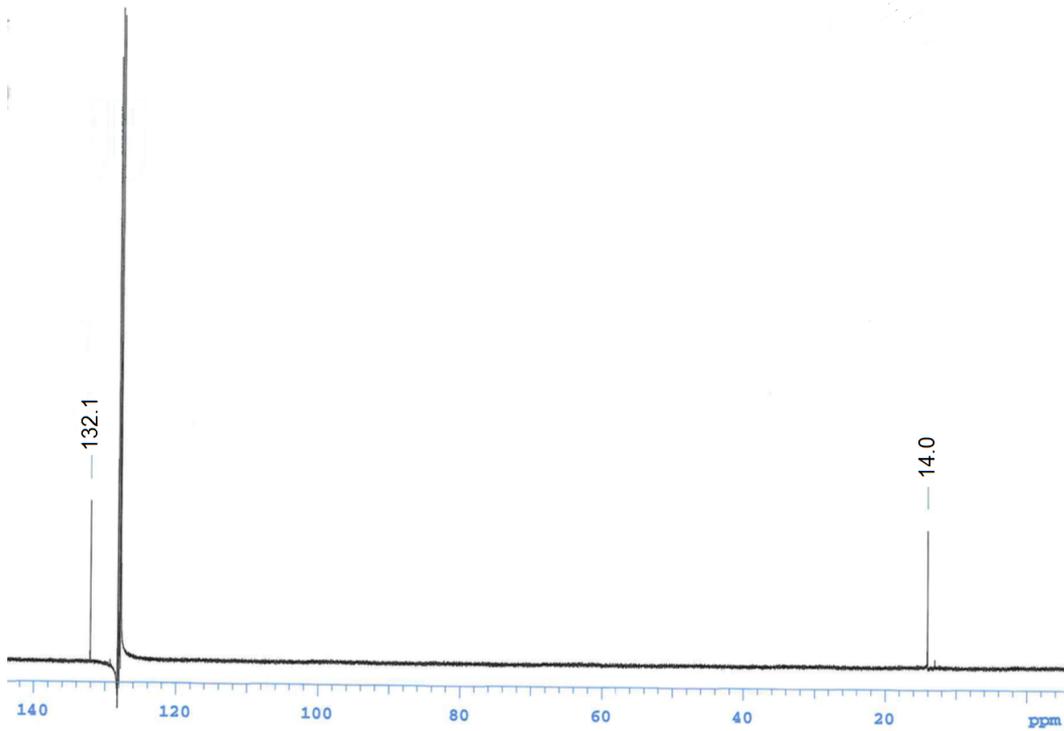


RMN- ^1H (C_6D_6) de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Me}_2(\text{SSiMe}_3)]$ (**10**)

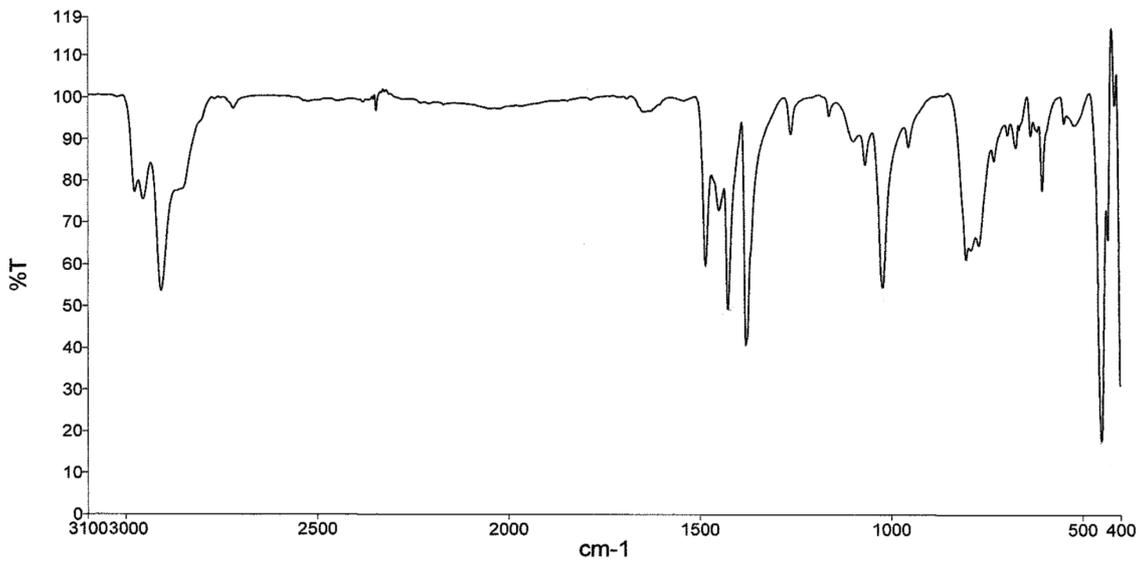


RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) de **10**

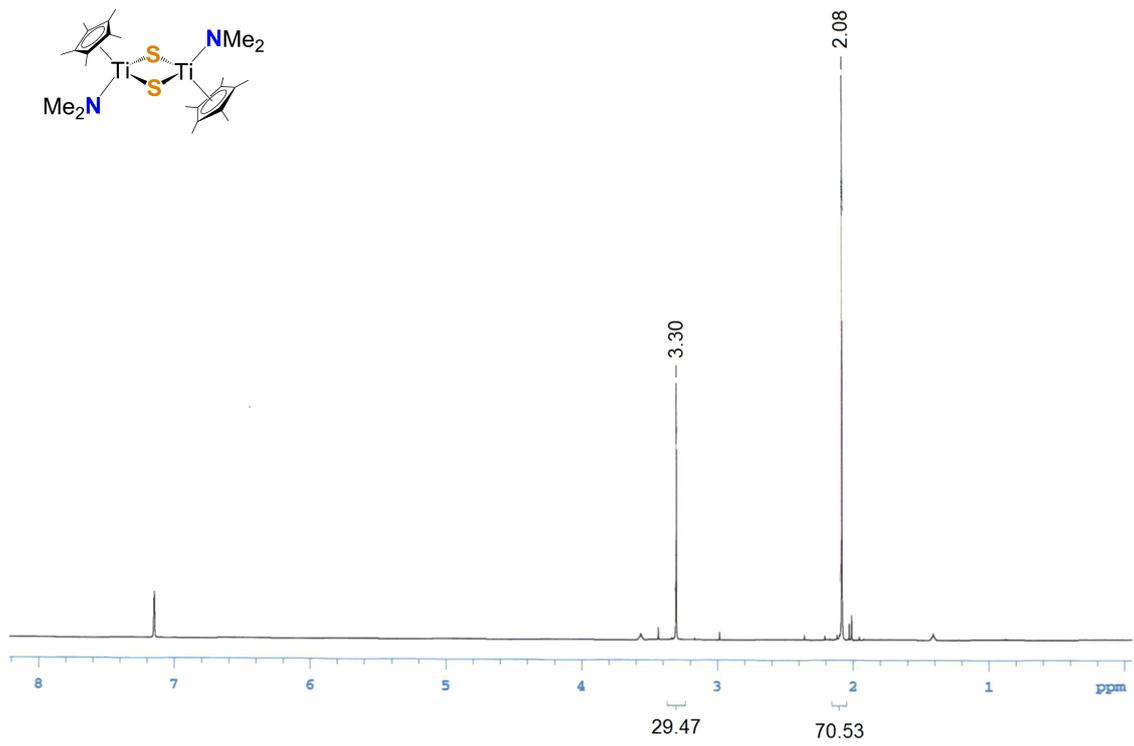




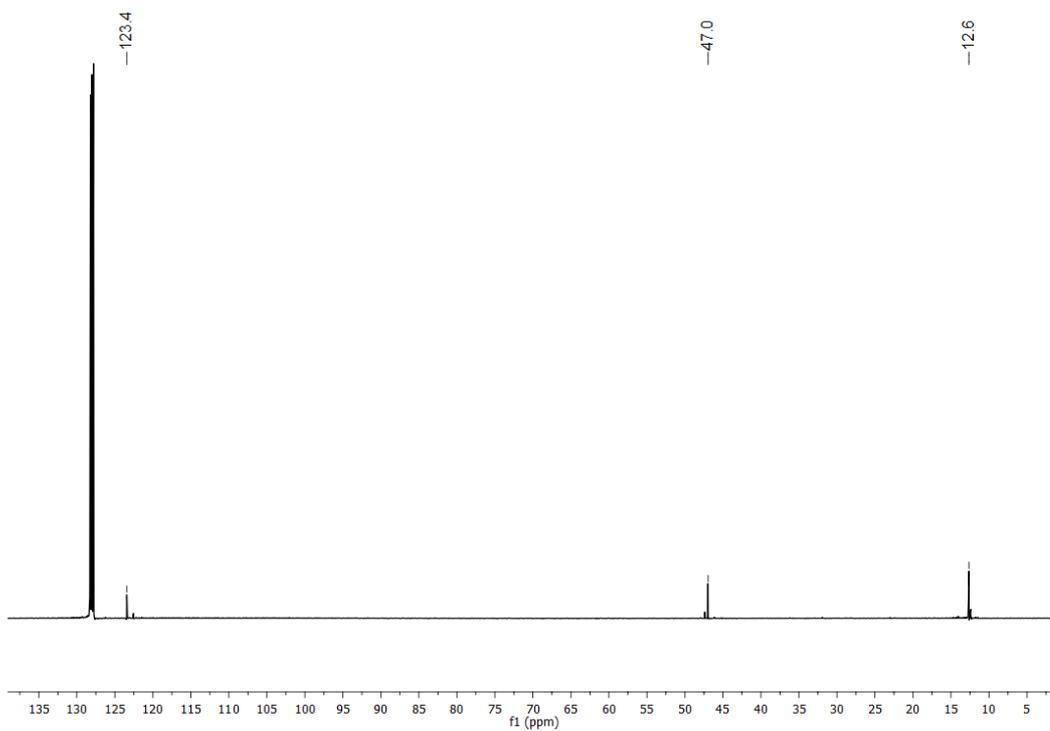
RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) de **11**



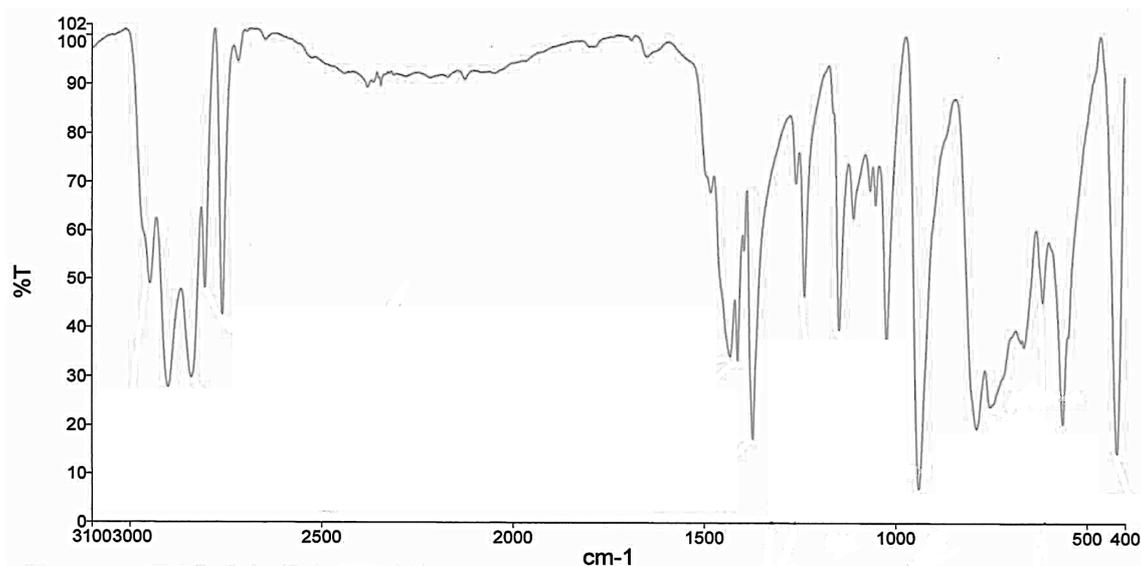
IR (KBr) de **11**



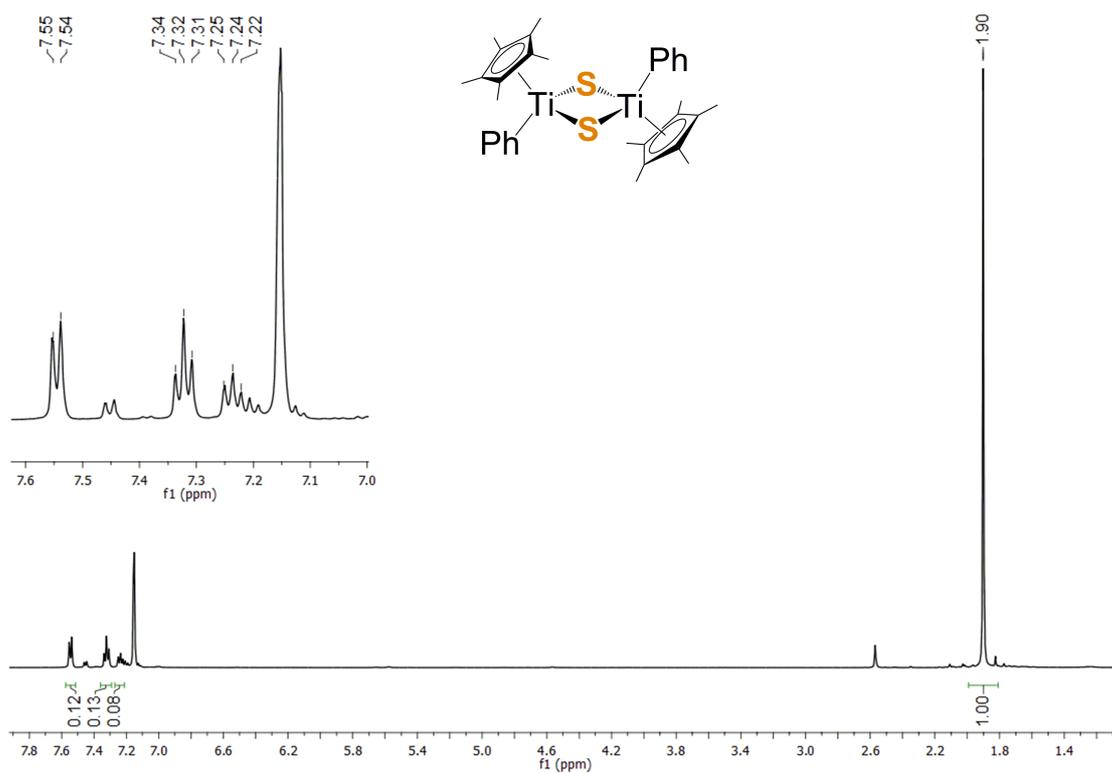
RMN- 1H (C_6D_6) de $\{Ti(\eta^5-C_5Me_5)NMe_2(\mu-S)\}_2$ (**12**)



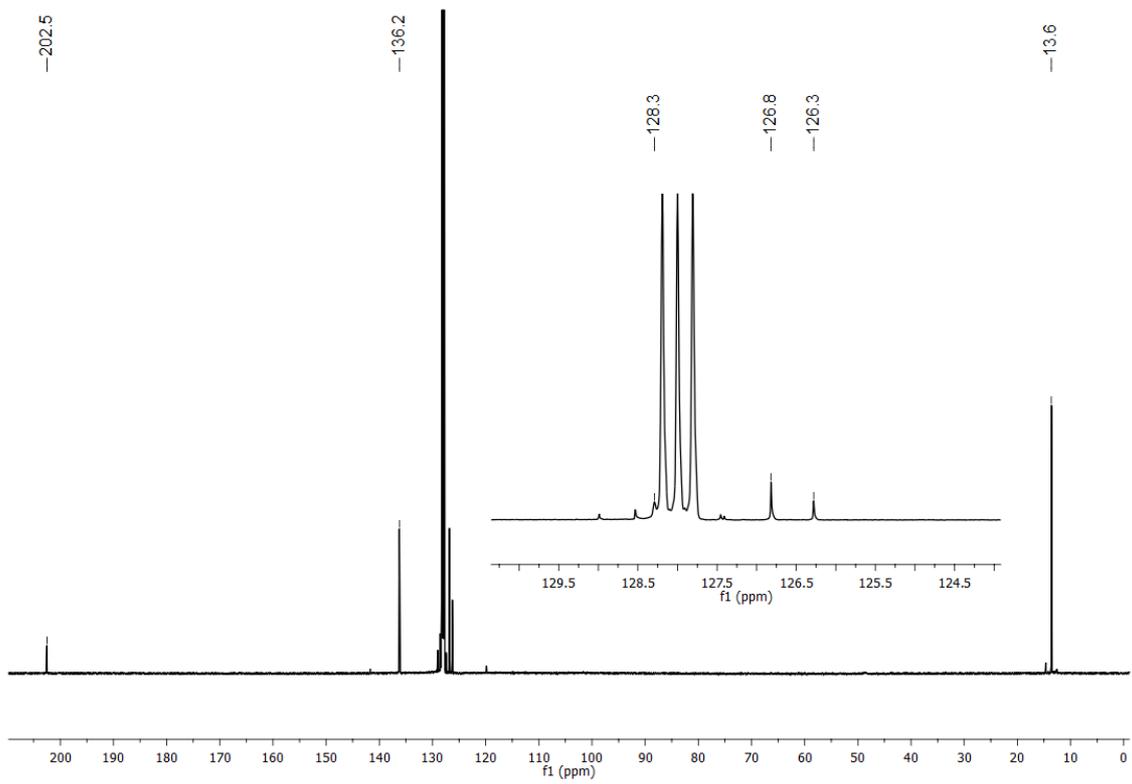
RMN- $^{13}C\{^1H\}$ (C_6D_6) de **12**



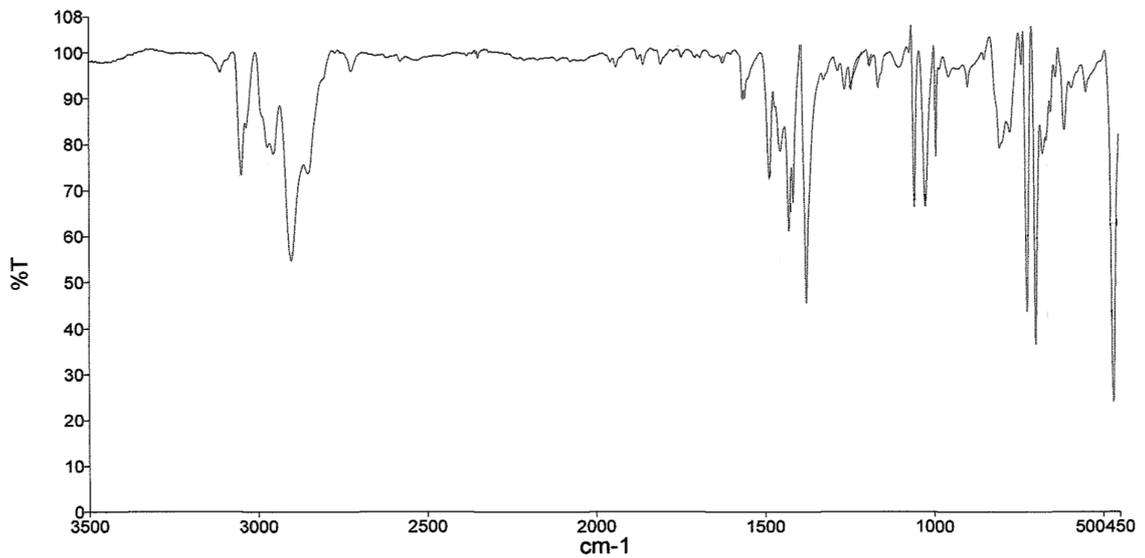
IR (KBr) de **12**



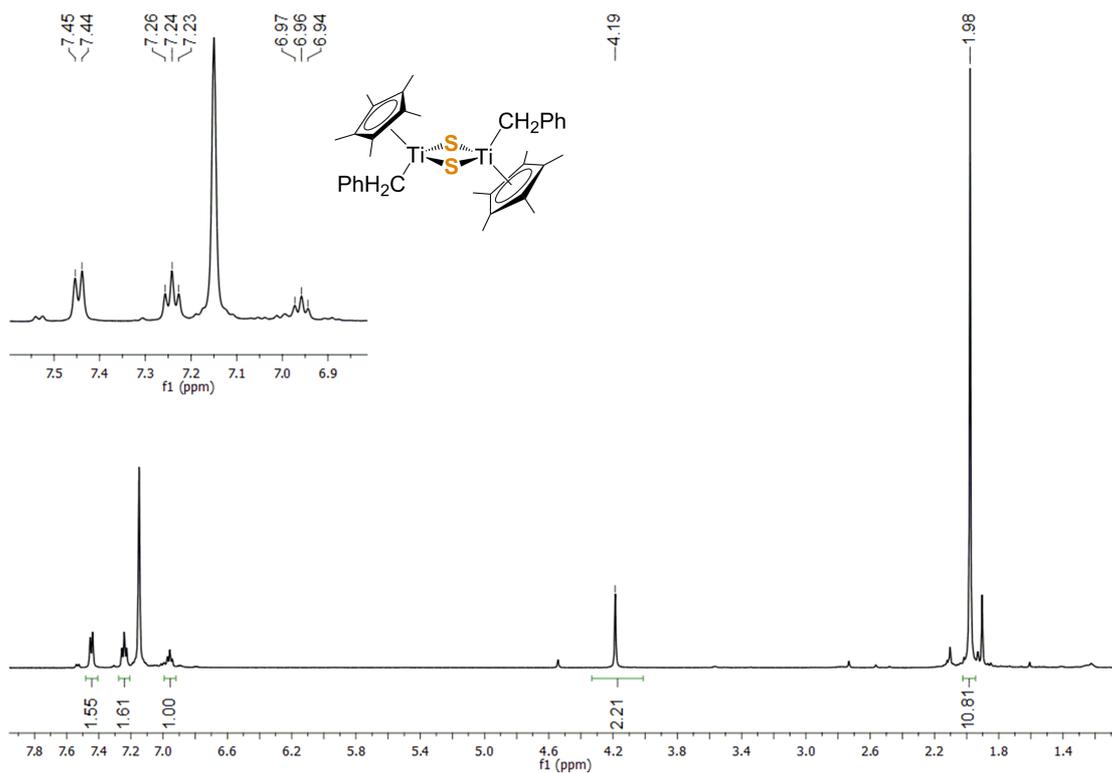
RMN-¹H (C₆D₆) de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ph}(\mu\text{-S})\}_2]$ (**13**)



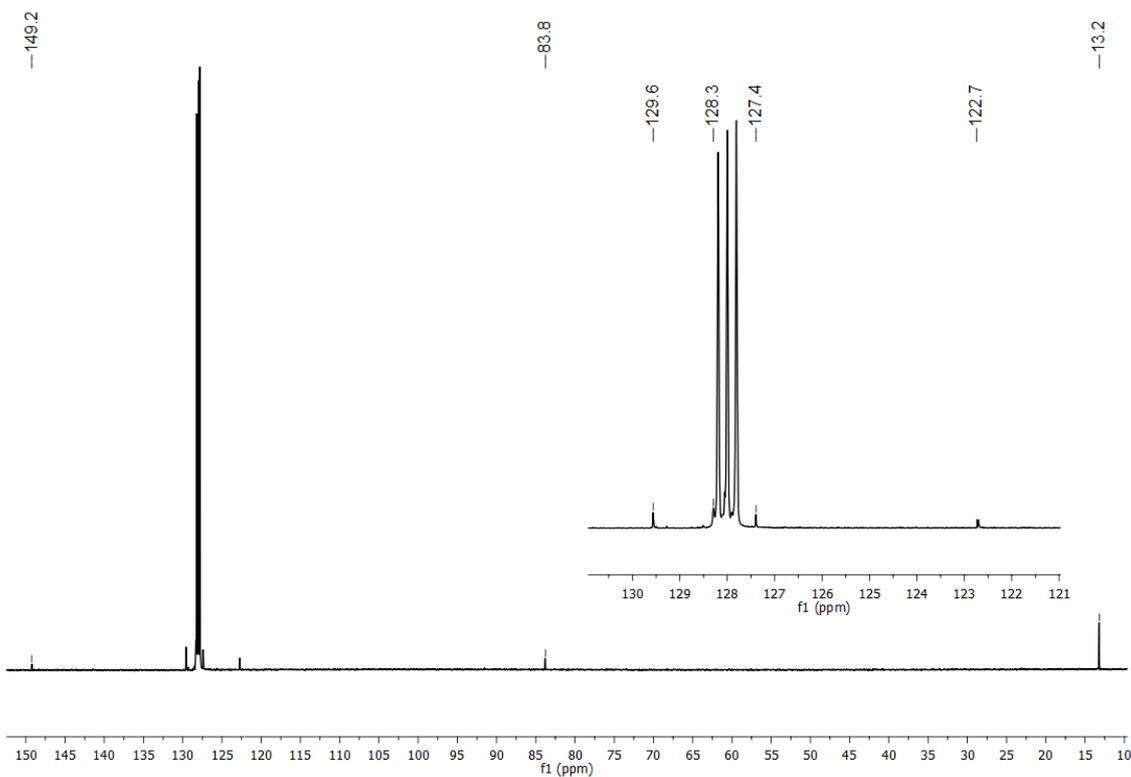
RMN-¹³C{¹H} (C₆D₆) de **13**



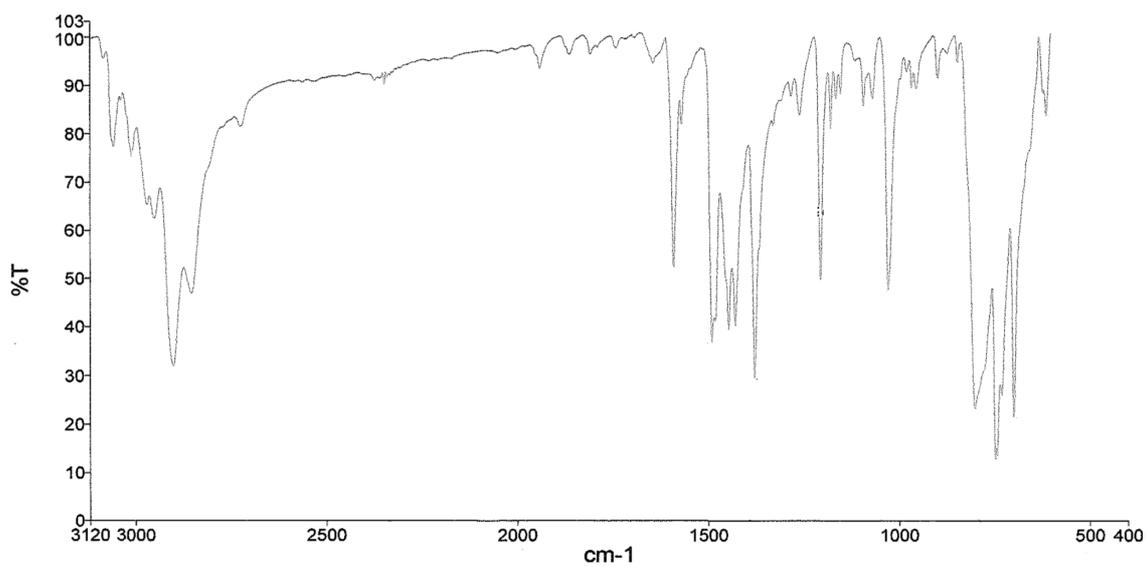
IR (KBr) de **13**



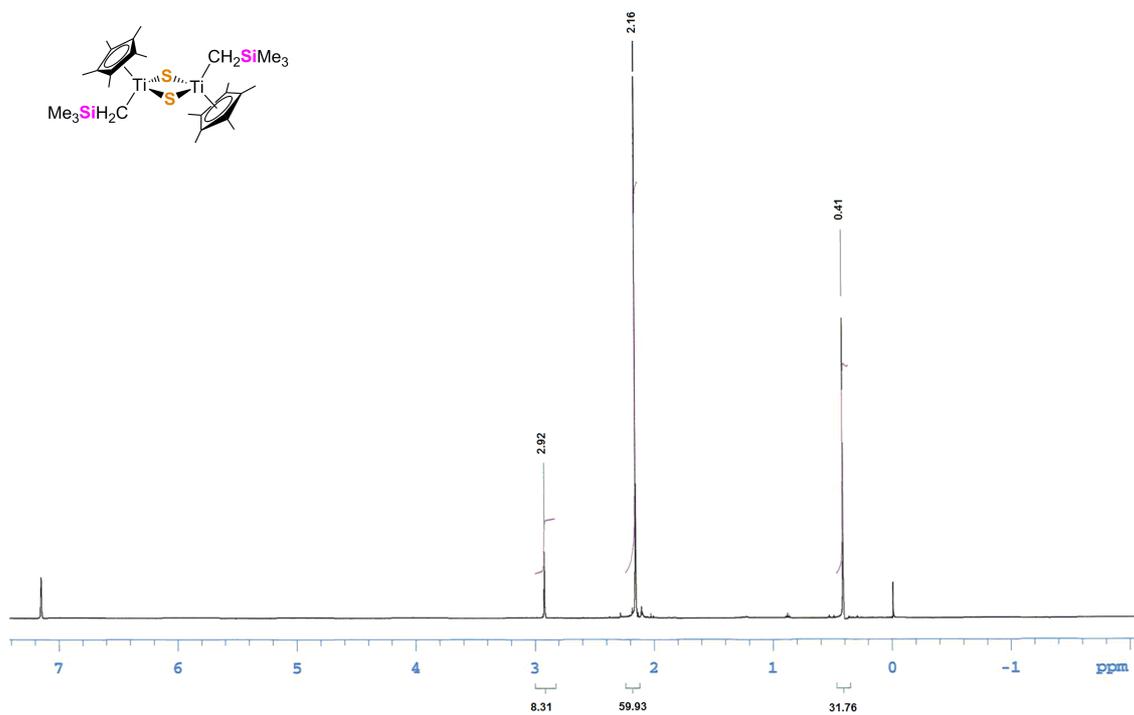
RMN- ^1H (C_6D_6) de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{Ph})(\mu\text{-S})]_2$ (14)



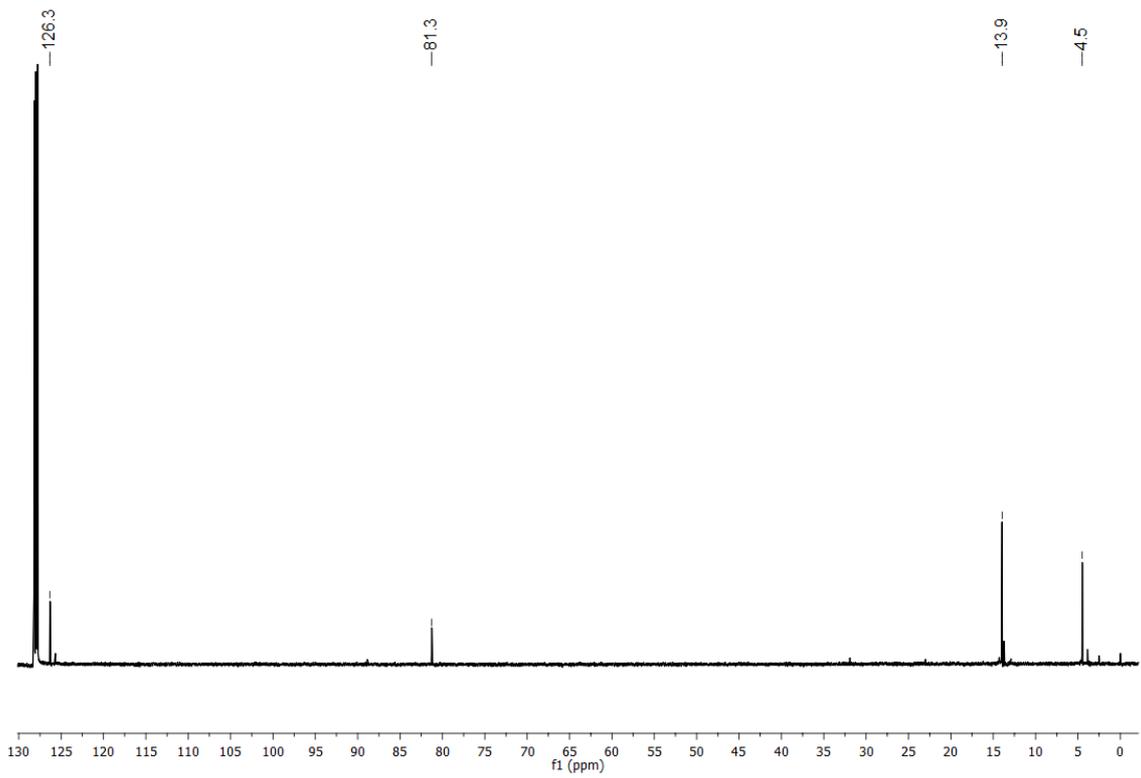
RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) de 14



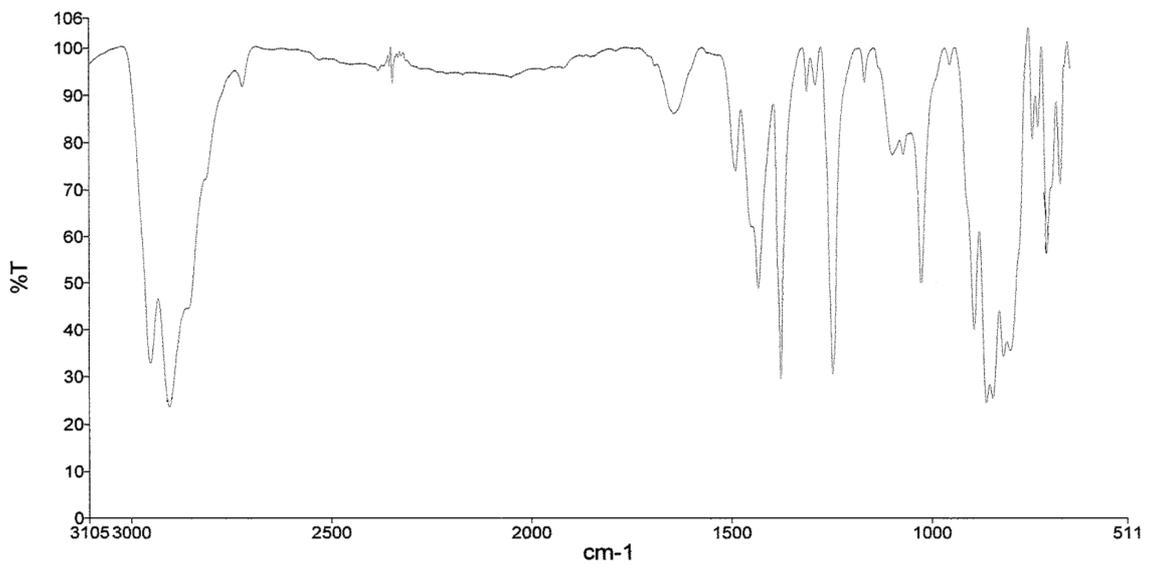
IR (KBr) de **14**



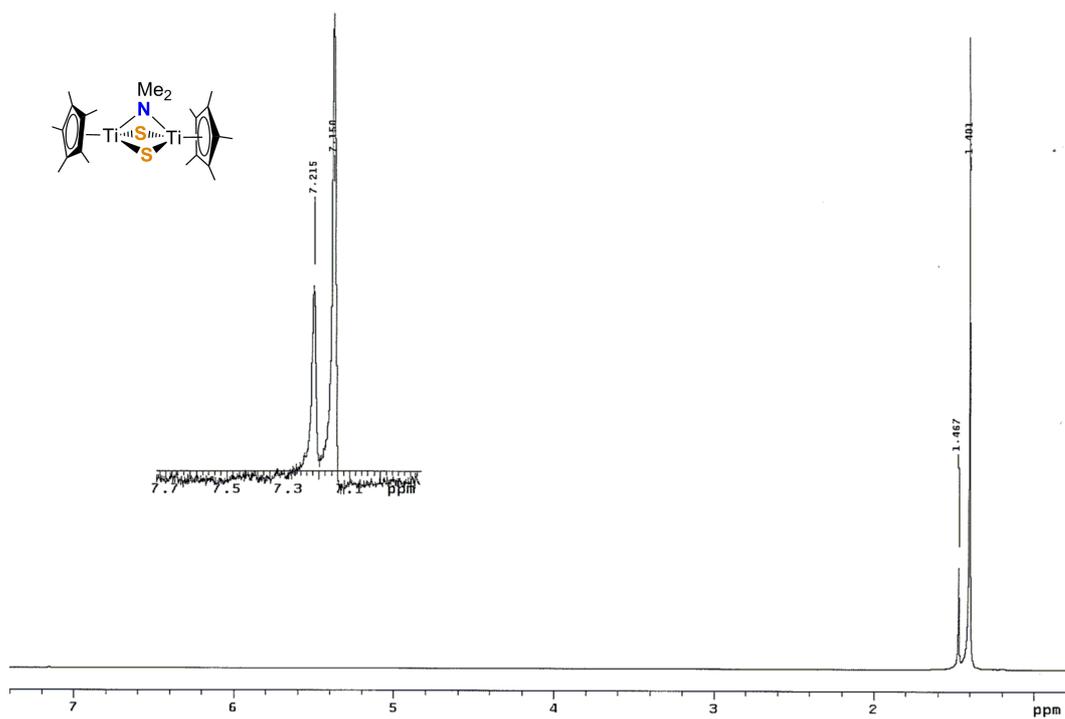
RMN-¹H (C₆D₆) de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\mu\text{-S})\}_2]$ (**15**)



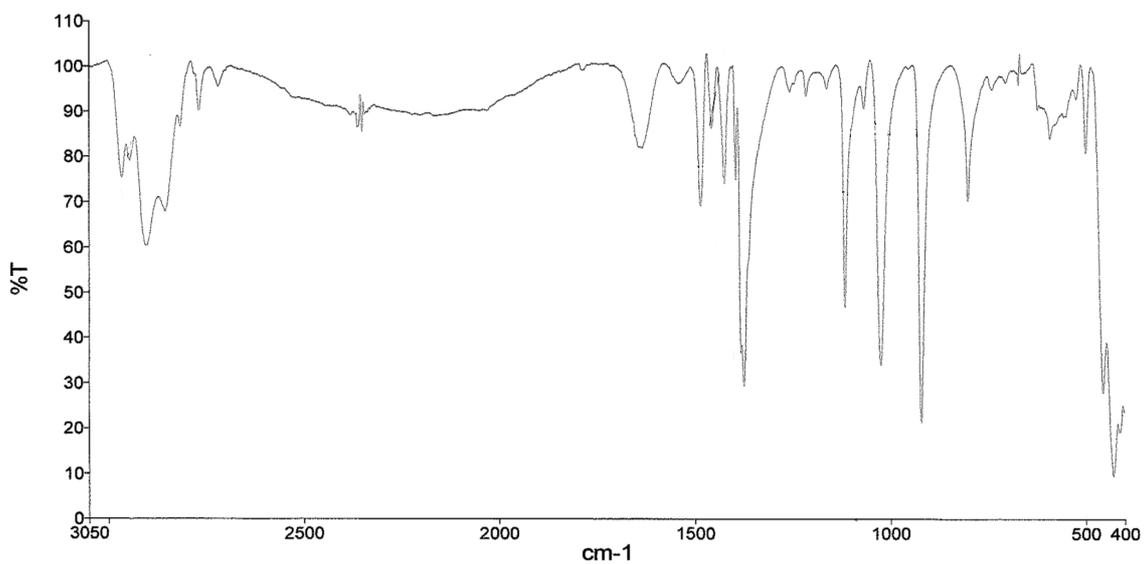
RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) de **15**



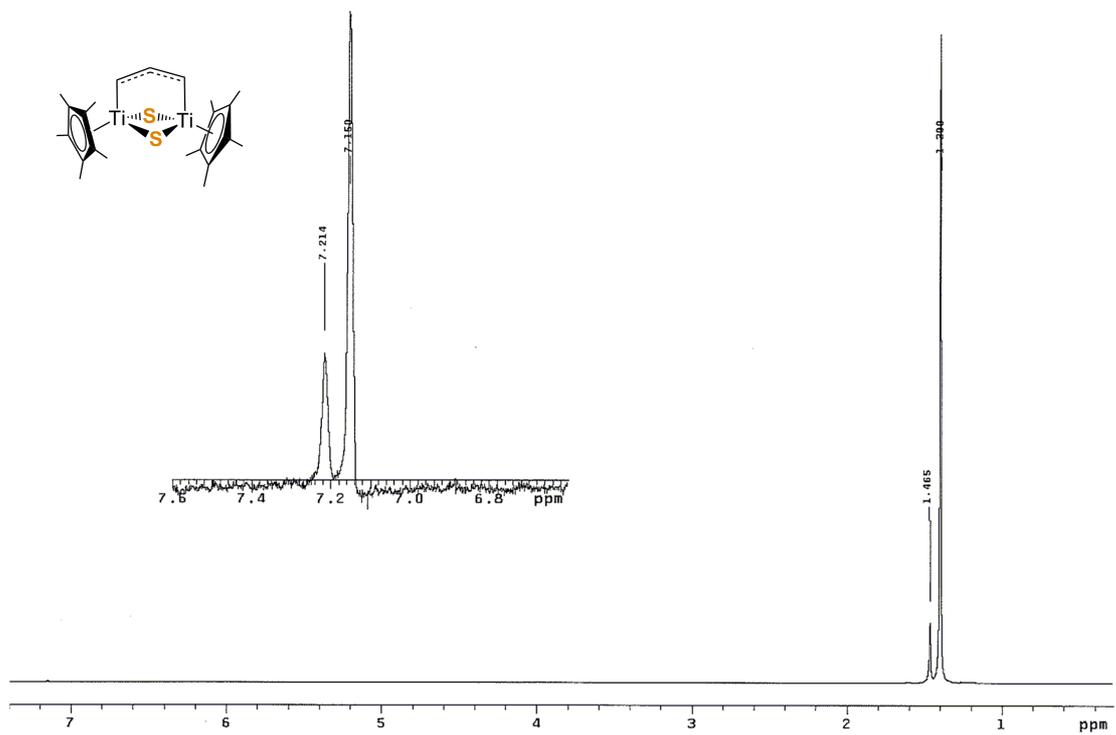
IR (KBr) de **15**



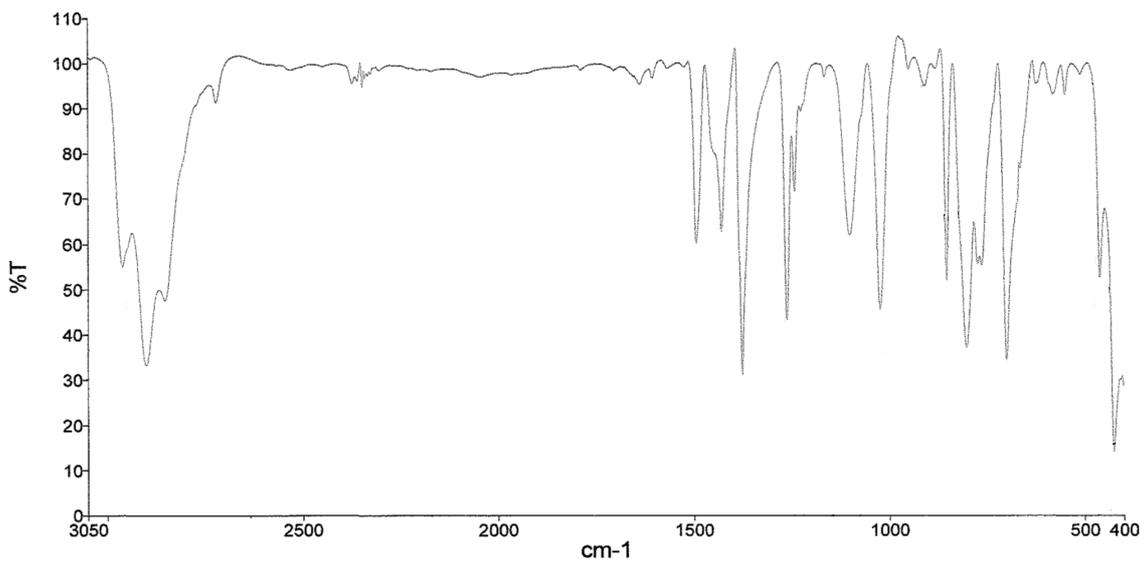
Evans RMN- ^1H (C_6D_6) de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-S})_2(\mu\text{-NMe}_2)\}_2]$ (**16**)



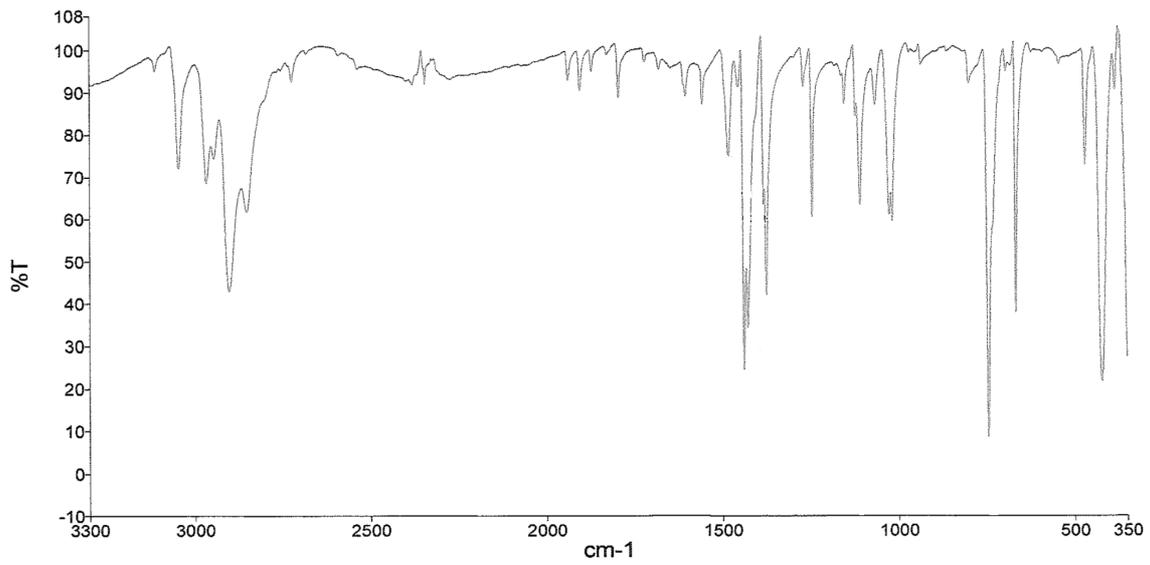
IR (KBr) de **16**



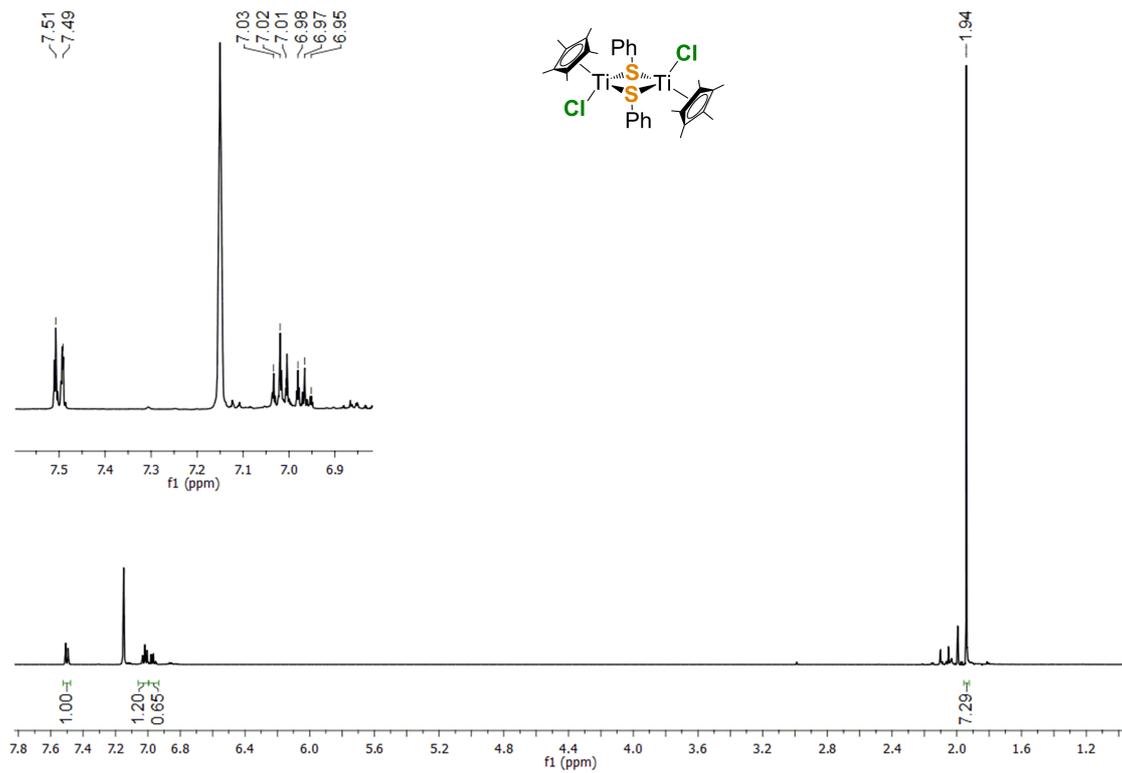
Evans RMN- ^1H (C_6D_6) de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-S})\}_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_5)]$ (**17**)



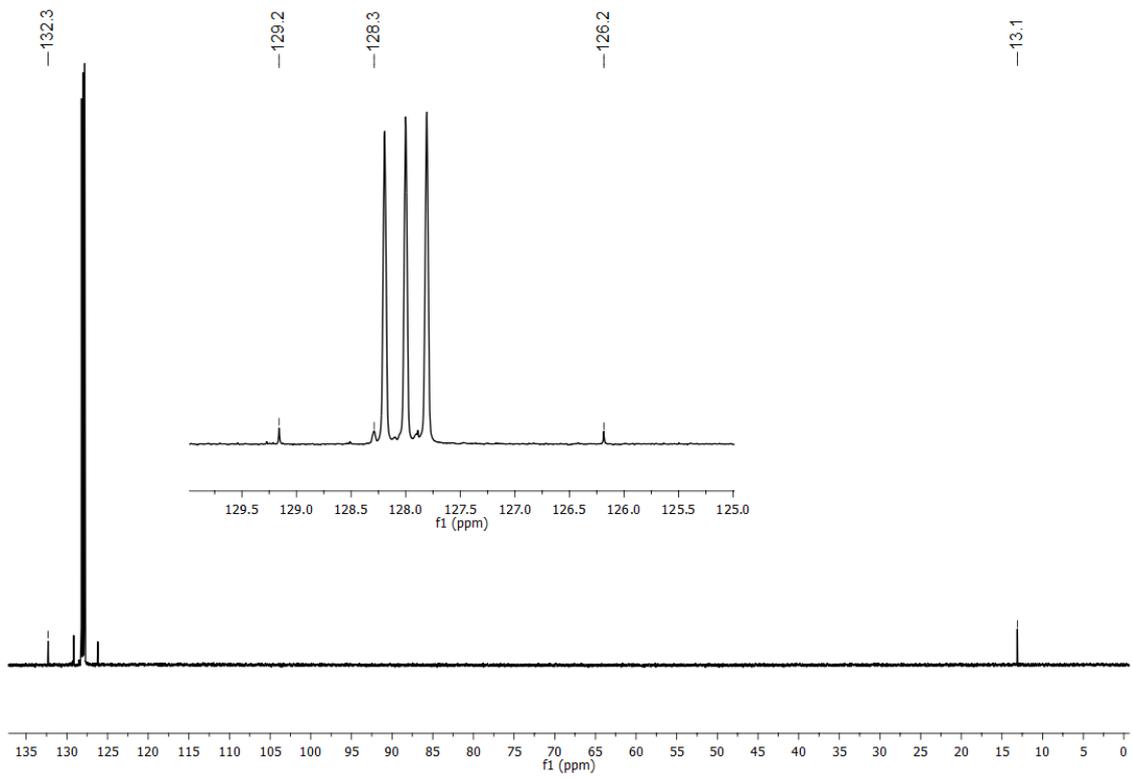
IR (KBr) de **17**



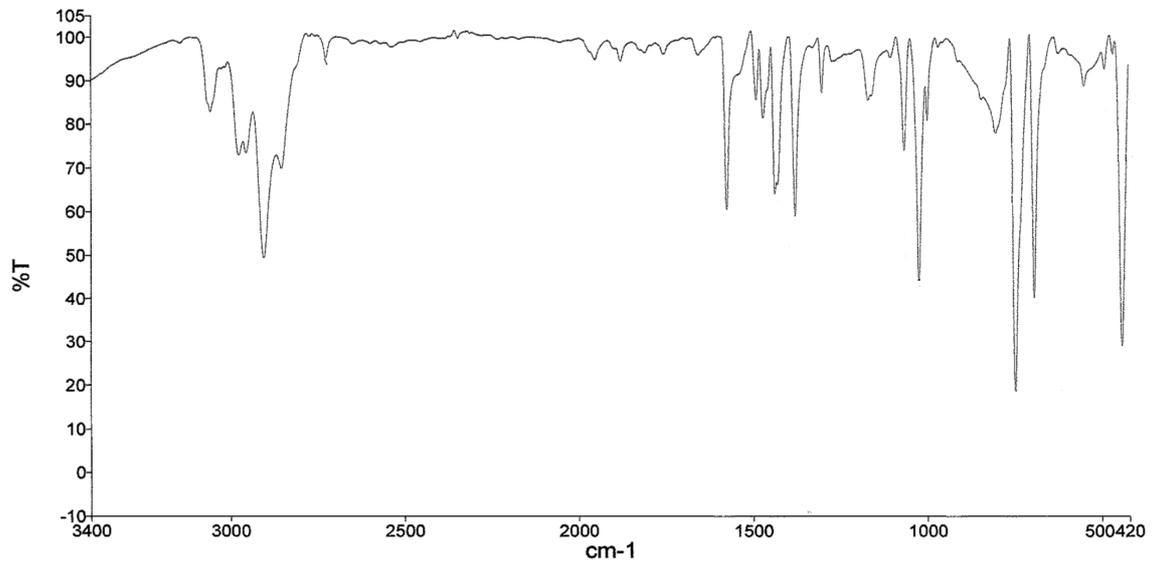
IR (KBr) de **18**



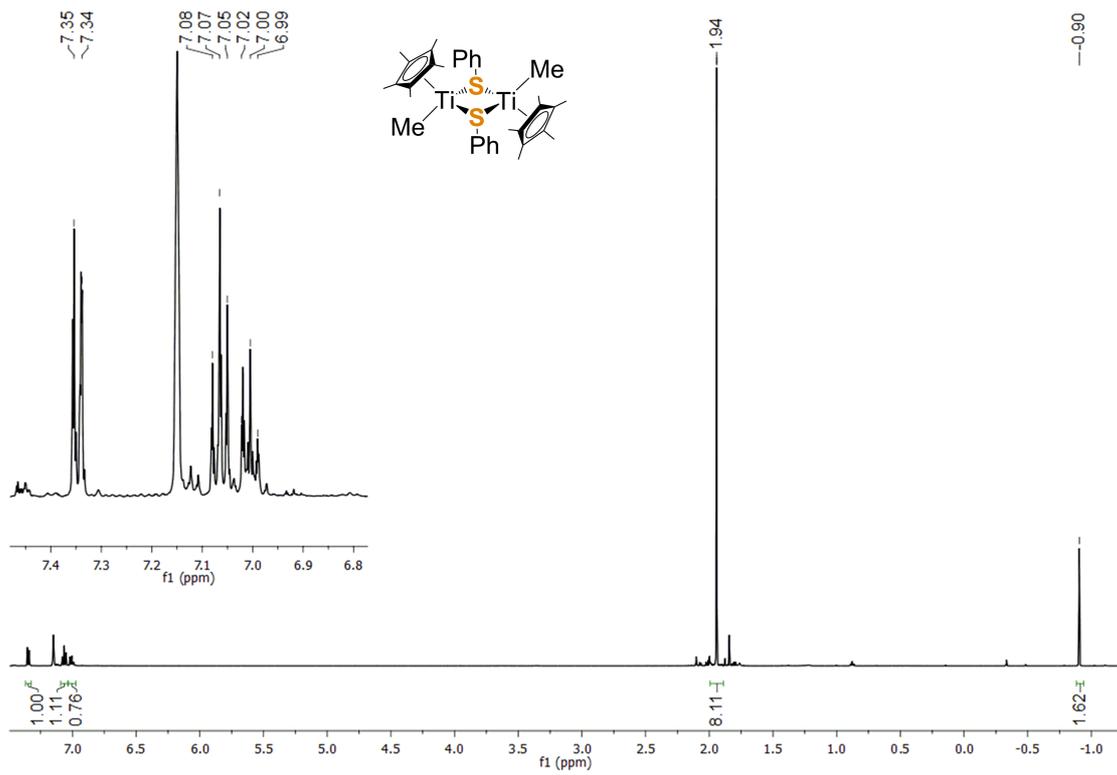
RMN-¹H (C₆D₆) de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-SPh})\}_2]$ (**19**)



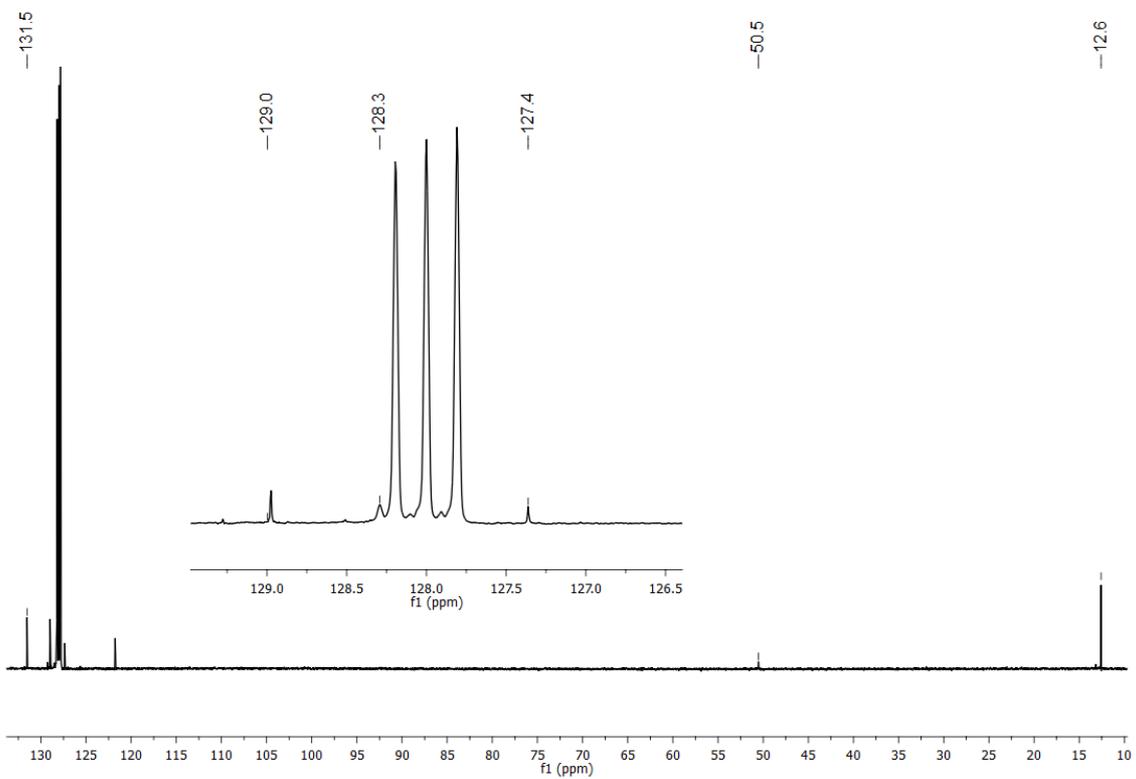
RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) de **19**



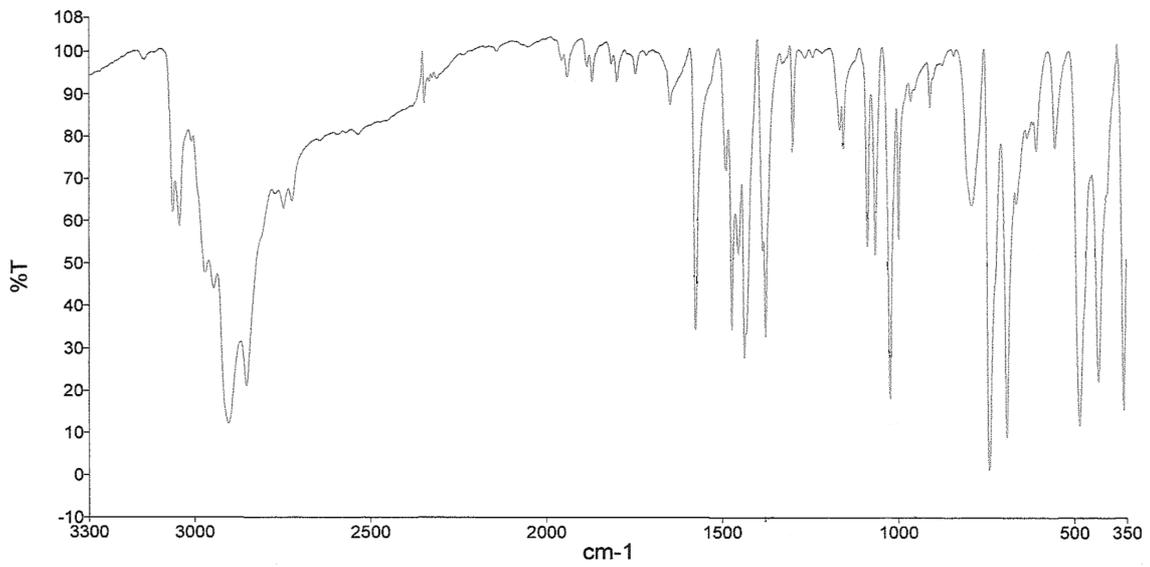
IR (KBr) de **19**



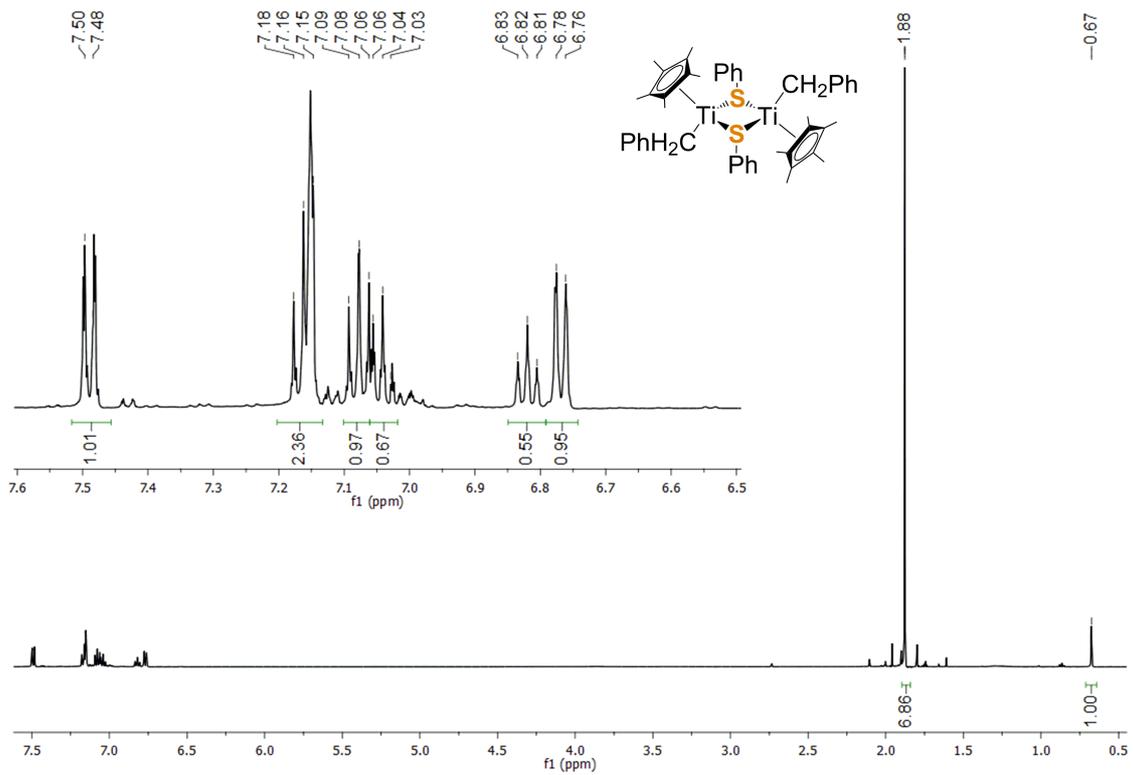
RMN- ^1H (C_6D_6) de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Me}(\mu\text{-SPh})\}_2]$ (**20**)



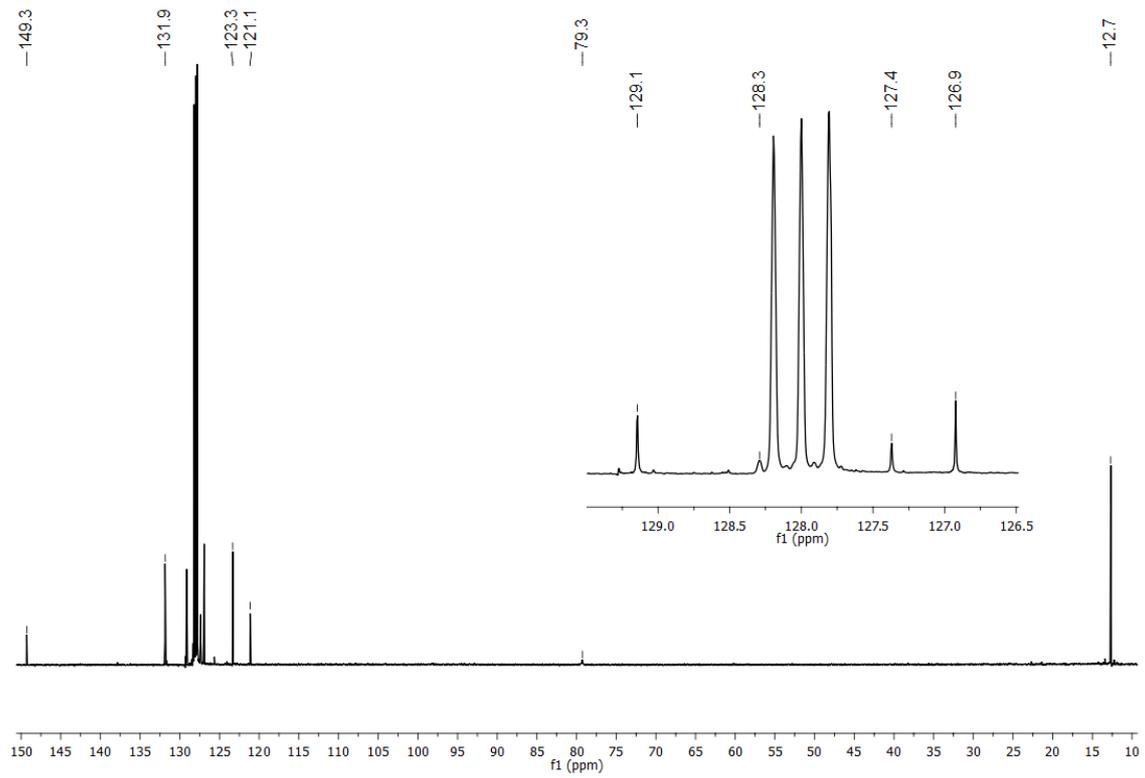
RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) de **20**



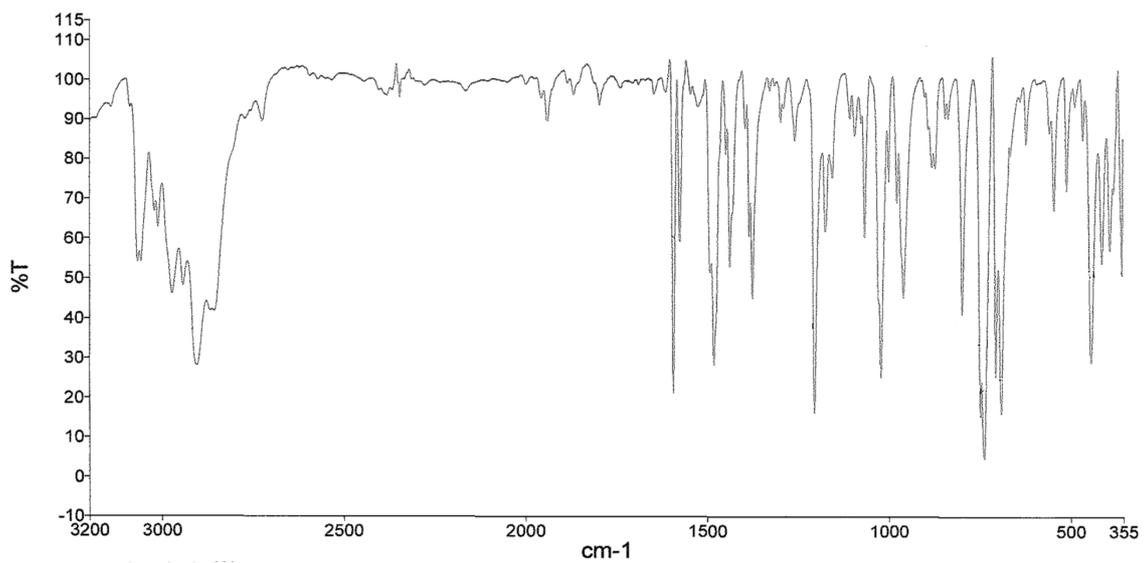
IR (KBr) de **20**



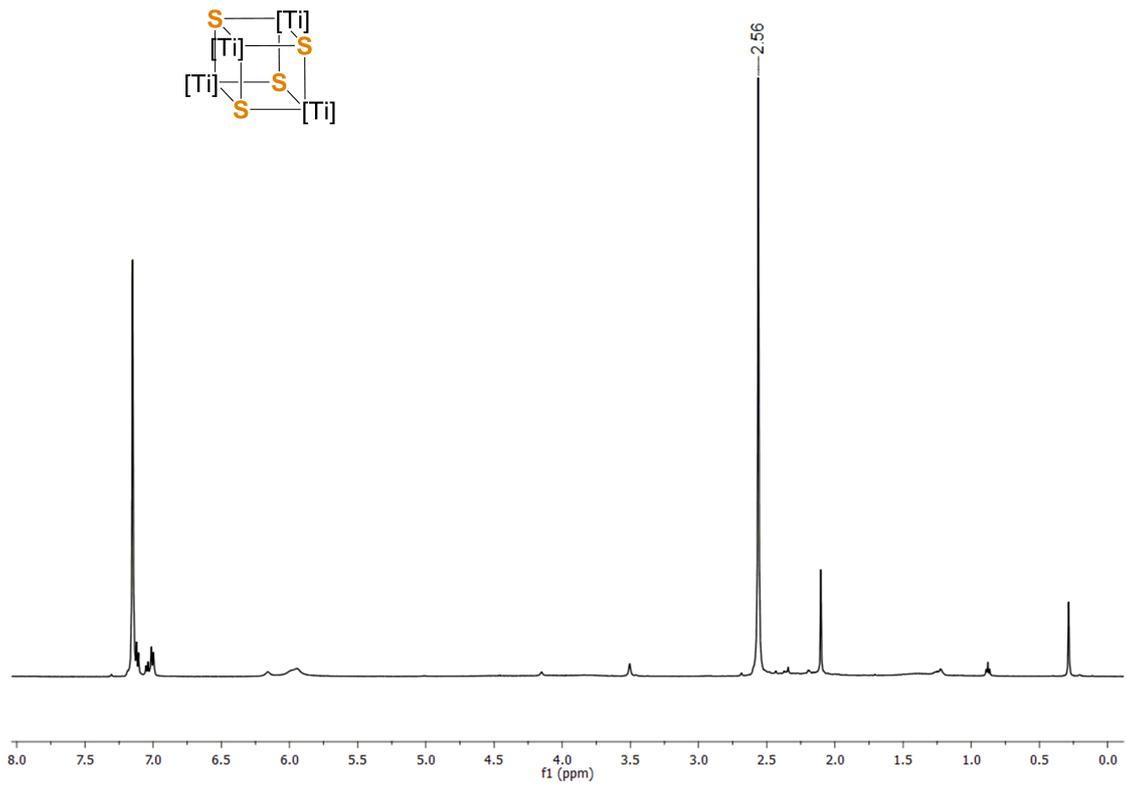
RMN-¹H (C₆D₆) de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{Ph})(\mu\text{-SPh})\}_2]$ (**21**)



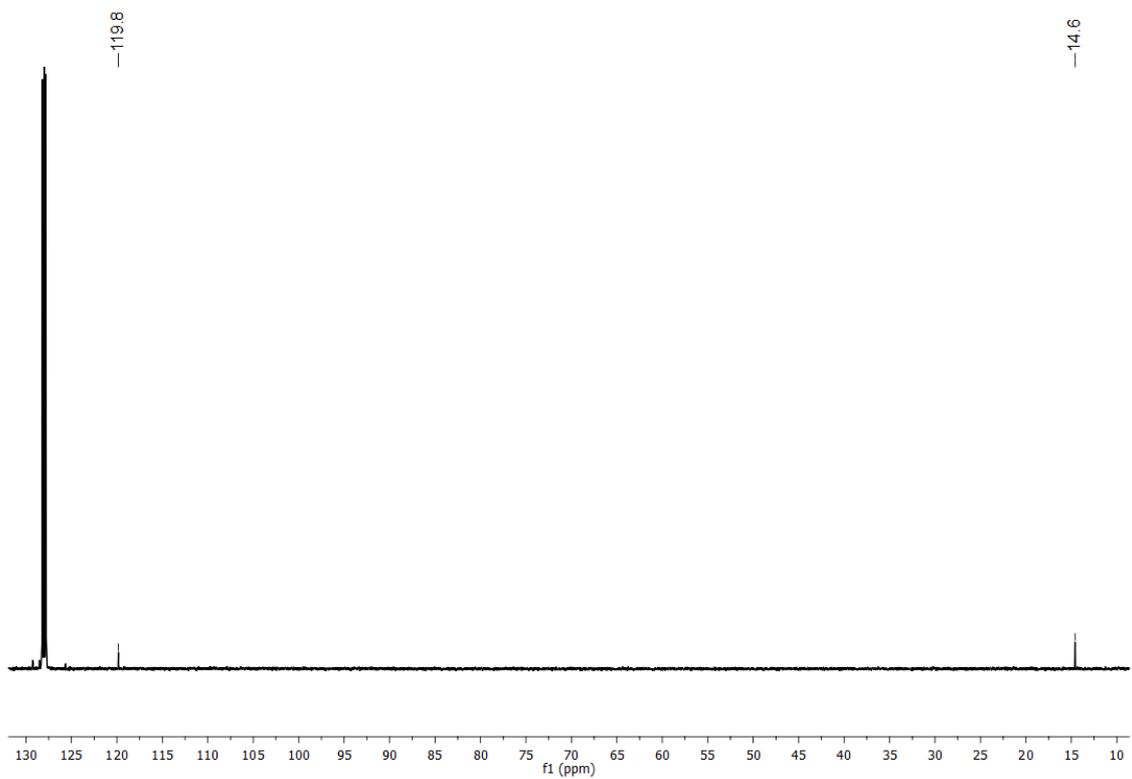
RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) de **21**



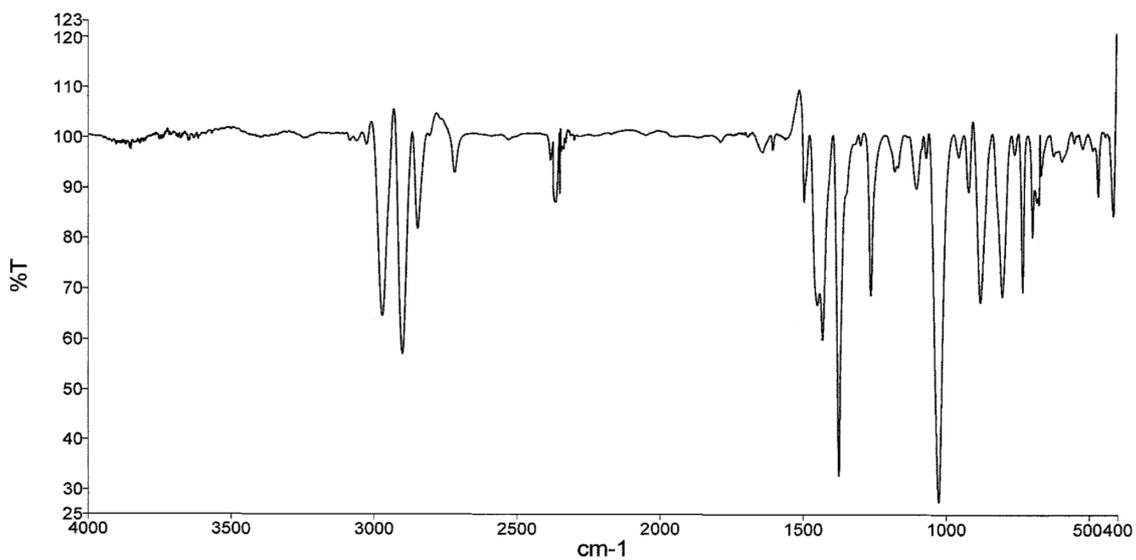
IR (KBr) de **21**



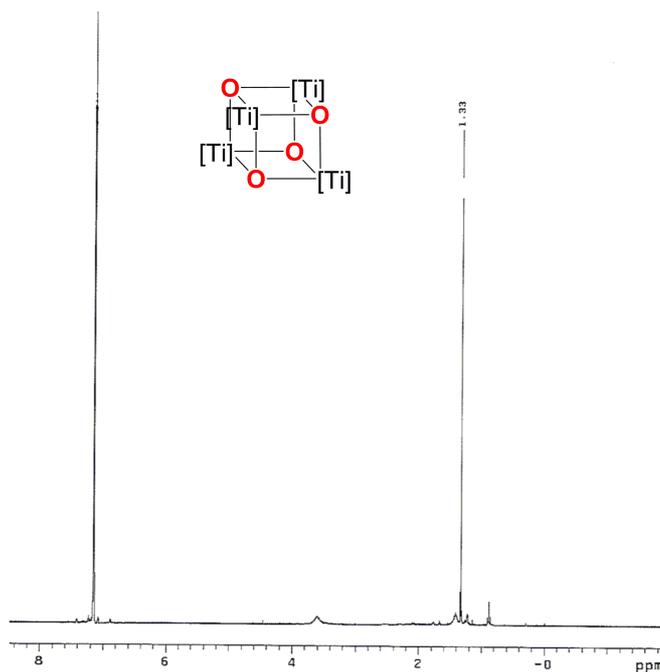
RMN- ^1H (C_6D_6) de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu_3\text{-S})_4\}]$ (**22**)



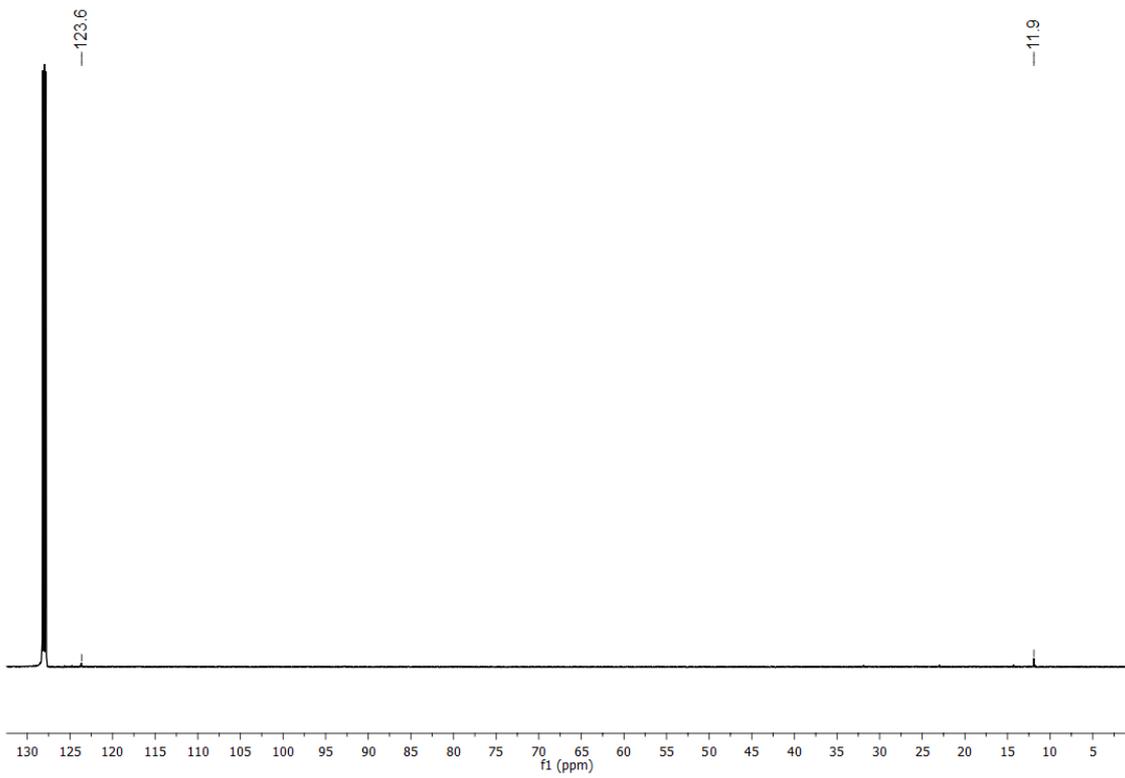
RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) de **22**



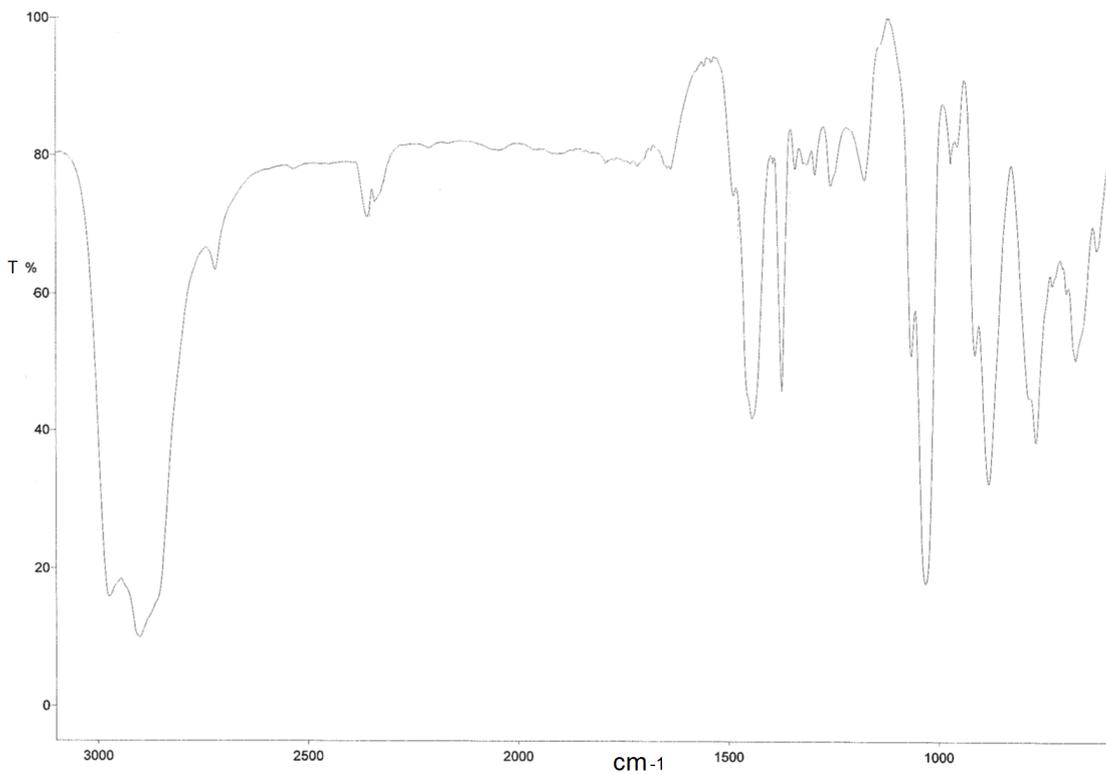
IR (KBr) de **22**



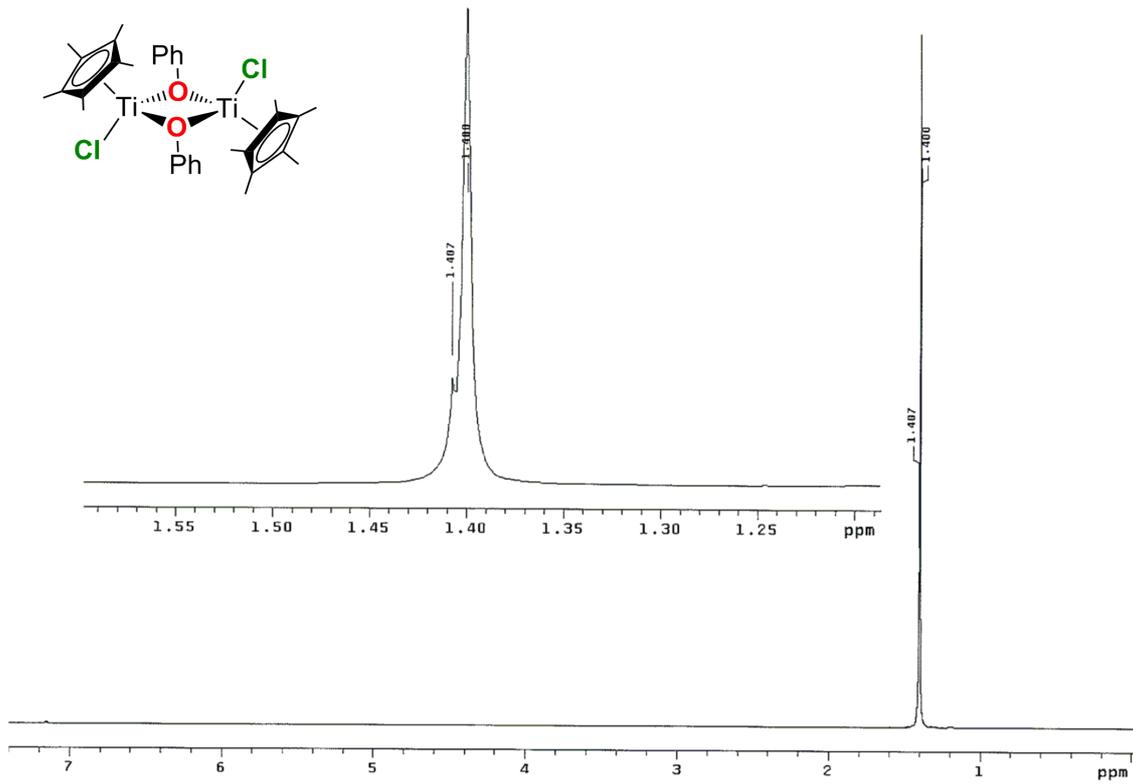
RMN-¹H (C₆D₆) de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu_3\text{-O})\}_4]$ (**23**)



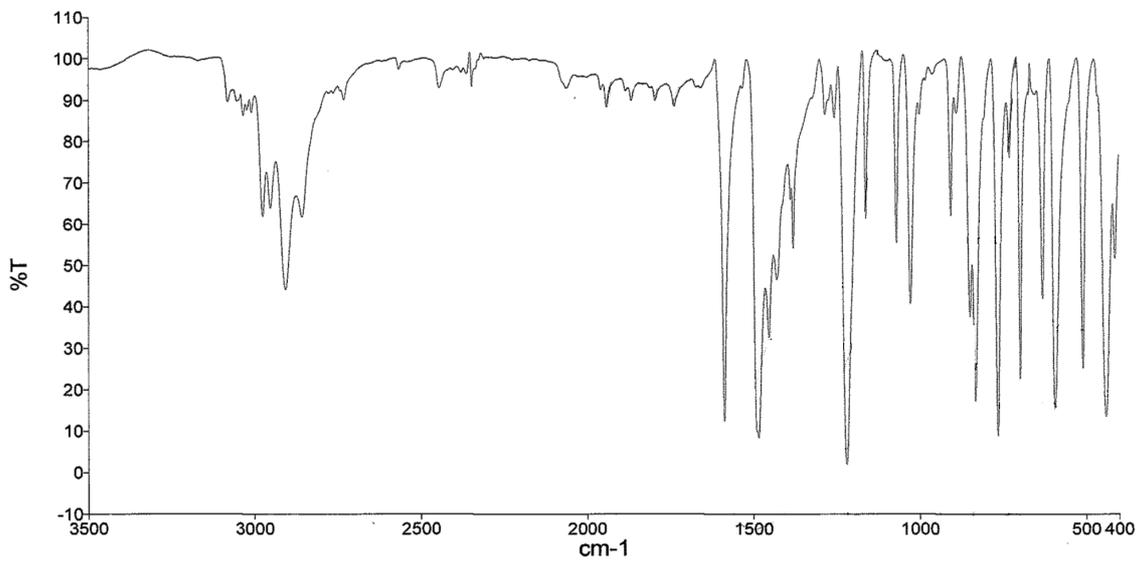
RMN-¹³C{¹H} (C₆D₆) de **23**



IR (KBr) de **23**



Evans RMN- ^1H (C_6D_6) de $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-OPh})\}_2]$ (**24**)



IR (KBr) de **24**

Bibliografía

- [1] a) Palacios, F.; Royo, P.; Serrano, R.; Balcázar, J. L.; Fonseca, I.; Florencio, F. The hydrolysis of pentamethylcyclopentadienyltitanium trihalides and the formation of di-, tri-, and tetra-nuclear μ -oxo complexes. Crystal structure of $[(C_5Me_5)TiBr(\mu-O)]_4CHCl_3$, which contains a Ti_4O_4 ring. *J. Organomet. Chem.* **1989**, 375, 51-58. b) Carofligio, T.; Floriani, C.; Sgamellotti, A.; Rosi, M.; Chiesi-Villa, A.; Rizzoli, C. Monocyclopentadienylchlorooxotitanium(IV) Dimers, Trimers and Tetramers. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1081-1087.
- [2] Babcock, L. M.; Klemperer, W. G. Synthesis and Structure of an Organotitanoxane Containing a Tetrahedral Ti_4O_6 Cage, $[(\eta^5-C_5Me_5)Ti]_4O_6$. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 858-859.
- [3] González-Pérez, J. I.; Martín, A.; Mena, M.; Santamaría, C. C-H Activation on an Oxo-Bridged Ditungstenium Complex: From Alkyl to μ -Alkylidene Functionalities. *Organometallics* **2016**, 35, 2488-2493.
- [4] Carbó, J. J.; García-López, D.; Gómez-Pantoja, M.; González-Pérez, J. I.; Martín, A.; Mena, M.; Santamaría, C. Intermetallic Cooperation in C-H Activation Involving Transient Titanium-Alkylidene Species: A Synthetic and Mechanistic Study. *Organometallics* **2017**, 36, 3076-3083.
- [5] Andrés, R.; Galakhov, M. V.; Martín, A.; Mena, M.; Santamaría, C. Synthesis and Characterization of New Polynuclear Titanium(IV) Oxo Alkyls: $[Cp^*TiR(\mu-O)]_3$ and $[Cp^*Ti(\mu-O)]_3ClR_2$. Thermolysis of $[Cp^*TiEt(\mu-O)]_3$ and the Crystal Structure of the First (μ_3 -Ethylidyne)titanium Complex, $[Cp^*Ti(\mu-O)]_3(\mu_3-CMe)$. *Organometallics* **1994**, 13, 2159-2163.
- [6] Blanco, S. G.; Gómez-Sal, M. P.; Carreras, S. M.; Mena, M.; Royo, P.; Serrano R. Hydrolytic Studies on $(\eta^5-C_5Me_5)TiMe_3$; X-Ray Structure of $[(\eta^5-C_5Me_5)TiMe(\mu-O)]_3$ containing a Ti_3O_3 Ring. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1572-1573.
- [7] Gómez-Pantoja, M.; Gómez-Sal, P.; Henán-Gómez, A.; Martín, A.; Mena, M.; Santamaría, C. Co-complexation of Lithium Gallates on the Titanium

- Molecular Oxide $\{[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-O})\}_3(\mu_3\text{-CH})\}$. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8964-8972.
- [8] Andrés, R.; Galakhov, M.; Gómez-Sal, M. P.; Martín, A.; Mena, M.; Santamaría, C. Reactivity of μ_3 -Alkylidyne Groups on an Organotitanium Oxide: Insertion of Isocyanides and Carbon Monoxide into the Complexes $\{[\text{TiCp}^*(\mu\text{-O})\}_3(\mu_3\text{-CR})\}$ (R = H, Me). *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1206-1213.
- [9] Galakhov, M.; Mena, M.; Santamaría, C. Reaction of ketones with the organotitanium oxide $\{[\text{TiCp}^*(\mu\text{-O})\}_3(\mu_3\text{-CMe})\}$ via the hydride–vinylidene $\{[\text{TiCp}^*(\mu\text{-O})\}_3(\mu\text{-CNCH}_2)(\text{H})\}$ intermediate. *Chem. Commun.* **1998**, 691-692.
- [10] Andrés, R.; Galakhov, M.; Gómez-Sal, M. P.; Martín, A.; Mena, M.; Morales-Valera, M. C.; Santamaría, C. Transfer Hydrogenation Processes to μ_3 -Alkylidyne Groups on the Organotitanium Oxide $[\text{Ti}_3\text{Cp}^*_3\text{O}_3]$. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 805-811.
- [11] Carbó, J. J.; González-del-Moral, O.; Martín, A.; Mena, M.; Poblet, J. M.; Santamaría, C. Hydron-Transfer Processes Involving an Organotitanium Oxide and Alcohols. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 643-653.
- [12] Carbó, J. J.; González-del-Moral, O.; Martín, A.; Mena, M.; Poblet, J. M.; Santamaría, C. Construction of Titanasiloxanes by Incorporation of Silanols to the Metal Oxide Model $\{[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-O})\}_3(\mu_3\text{-CR})\}$: DFT Elucidation of the Reaction Mechanism. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7930-7938.
- [13] González-del Moral, O.; Hernán-Gómez, A.; Martín, A.; Mena, M.; Santamaría, C. Group 13 organoderivatives supported on a metallic oxide model. *Dalton Trans.* **2008**, 44-46.
- [14] Aguado-Ullate, S.; Carbó, J. J.; González-del Moral, O.; Martín, A.; Mena, M.; Poblet, J. M.; Santamaría, C. Ammonia Activation by μ_3 -Alkylidyne Fragments Supported on a Titanium Molecular Oxide Model. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6269-6279.

- [15] a) Smil, V. *Enriching the Earth: Fritz Haber, Carl Bosch, and the Transformation of World Food Production*, MIT Press, **2001**. b) Fryzuk, M.D. Side-on End-on Bound Dinitrogen: An Activated Bonding Mode That Facilitates Functionalizing Molecular Nitrogen. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 127-133. c) Fryzuk, M.D. N₂ coordination. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4866-4868.
- [16] a) Cammarota, R. C.; Clouston, L. J.; Lu, C. C. Leveraging molecular metal–support interactions for H₂ and N₂ activation. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *334*, 100-111. b) Tanaka, H.; Nishibayashi, Y.; Yoshizawa, K. Interplay between Theory and Experiment for Ammonia Synthesis Catalyzed by Transition Metal Complexes. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 987-995. c) Tanabe, Y.; Nishibayashi, Y. Catalytic Dinitrogen Fixation to Form Ammonia at Ambient Reaction Conditions Using Transition Metal-Dinitrogen Complexes. *Chem. Rec.* **2016**, *16*, 1549-1577. d) Nishibayashi, Y. Recent Progress in Transition-Metal-Catalyzed Reduction of Molecular Dinitrogen under Ambient Reaction Conditions. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9234-947. e) Dance, I. Activation of N₂, the Enzymatic Way. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 91-99. f) van der Ham, C. J. M.; Koper, M. T. M.; Hetterscheid, D. G. H. Challenges in reduction of dinitrogen by proton and electron transfer. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5183-5191. g) Sivasankar, C.; Baskaran, S.; Tamizmani, M.; Ramakrishna, K. Lessons learned and lessons to be learned for developing homogeneous transition metal complexes catalyzed reduction of N₂ to ammonia. *J. Organomet. Chem.* **2014**, *752*, 44-58. h) Jia, H. P.; Quadrelli, E. A. Mechanistic aspects of dinitrogen cleavage and hydrogenation to produce ammonia in catalysis and organometallic chemistry: relevance of metal hydride bonds and dihydrogen. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 547-564. i) Tanabe, Y.; Nishibayashi, Y. Developing more sustainable processes for ammonia synthesis. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 2551-2564.
- [17] Yandulov, D. V.; Schrock, R. R.; Catalytic Reduction of Dinitrogen to Ammonia at a Single Molybdenum Center. *Science* **2003**, *301*, 76-78.

- [18] Arashiba, K.; Miyake, Y.; Nishibayashi, Y. A molybdenum complex bearing PNP-type pincer ligands leads to the catalytic reduction of dinitrogen into ammonia. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 120-125.
- [19] Sekiguchi, Y.; Arashiba, K.; Tanaka, H.; Eizawa, A.; Nakajima, K.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y. Catalytic Reduction of Molecular Dinitrogen to Ammonia and Hydrazine Using Vanadium Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9064-9068.
- [20] Ashida, Y.; Nishibayashi, Y. Catalytic conversion of nitrogen molecule into ammonia using molybdenum complexes under ambient reaction conditions. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 1176-1189.
- [21] Chalkley, M. J.; Drover, M.W.; Peters, J. C. Catalytic N₂-to-NH₃ (or -N₂H₄) Conversion by Well-Defined Molecular Coordination Complexes. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 5582-5636.
- [22] a) Karlin, K. D. Metalloenzymes, Structural Motifs, and Inorganic Models. *Science* **1993**, *261*, 701-708. b) Eady, R. R. Structure-Function Relationships of Alternative Nitrogenases. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3013-3030. c) Beinert, H.; Holm, R. H.; Münck, E. Iron-Sulfur Clusters: Nature's Modular, Multipurpose Structures. *Science* **1997**, *277*, 653-659. d) Stiefel, E. I. Transition metal sulfur chemistry and its relevance to molybdenum and tungsten enzymes. *Pure Appl. Chem.* **1988**, *70*, 889-896. e) Malinak, S. M.; Coucouvanis, D.; Karlin, K. D. Progress in Inorganic Chemistry; Ed.; John Wiley & Sons, Inc: New York, 2001, 49 599-662. f) Lee, S. C.; Holm, R. H. The Clusters of Nitrogenase: Synthetic Methodology in the Construction of Weak-Field Clusters. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1135-1157. g) Ohki, Y.; Tatsumi, K. New Synthetic Routes to Metal-Sulfur Clusters Relevant to the Nitrogenase Metallo-Clusters. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 1340-1349. h) Hoffman, B. M.; Lukoyanov, D.; Yang, Z-Y.; Dean, D. R.; Seefeldt, L. C. Mechanism of Nitrogen Fixation by Nitrogenase: The Next Stage. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 4041-4062. i) Ribbe, M. W.; Hu, Y.; Hodgson, K. O.; Hedman, B. Biosynthesis of Nitrogenase Metalloclusters. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 4063-4080.

- [23] Simonnet-Jégat, C.; Sécheresse, F. Binary Vanadium Chalcogenide Complexes. *Chem. Rev.* **2001**, *101* (9), 2601–2611.
- [24] Groom, C. R.; Bruno, I. J.; Lightfoot, M. P.; Ward, S. C. The Cambridge Structural Database. *Acta Cryst.* **2016**, *B72*, 171-179.
- [25] Gyepes, R.; Cisarova, I.; Pinkas, J.; Kubista, J.; Horacek, M.; Mach, K. Sunlight Photolysis of Decamethyltitanocene Dihydrosulfide Affords the Titanium Sulfide Cage Clusters (Cp*Ti)₆S₈ and (Cp*Ti)₄S₆. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 3316-3322.
- [26] Kabashima, S. I.; Kuwata, S.; Hidai, M. Electron-Deficient Early-Late Heterobimetallic Sulfido Clusters. Unusual Reactivities of Ti₂Ru₂S₄ Cubane-Type Clusters with Four Cyclopentadienyl Coligands. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7837-7845.
- [27] Peruzzini, M.; Rios, I.; Romerosa, A. Coordination Chemistry of Transition Metals with Hydrogen Chalcogenide and Hydrochalcogenido Ligands; *Progress in Inorganic Chemistry*; John Wiley & Sons Inc.: New York, **2001**; 211-230.
- [28] McCall, J. M.; Shaver, A. Catenated Polysulfur Ligands: The Pentasulfides of Di-η⁵-Cyclopentadienyl-Zirconium(IV) and -Hafnium(IV). *J. Organomet. Chem.* **1980**, *193*, C37-C39.
- [29] Shaver, A.; McCall, J. M. Preparation and Variable-Temperature NMR Studies of the Metallacyclosulfanes Cp₂MS₅ and (Me₅Cp)₂MS₃, Where M = Ti, Zr, and Hf. *Organometallics* **1984**, *3*, 1823-1829.
- [30] Fahim, M.; Tainturier, G. Reactivity of Zirconocene and Hafnocene Dihydrides Towards Elemental Selenium and Sulfur. Strong Evidence for Insertion of a Chalcogen Unit Into the Metal-Hydrogen Bond *J. Organomet. Chem.* **1986**, *301*, C45-C48.
- [31] Laarif, A.; Theobald, F. Crystal data for bis(η⁵-tert-butylcyclopentadienyl)hafnium(IV) dihydride dimer, [(η⁵-tBuC₅H₄)₂HfH(μ-H)]₂. *J. Appl. Cryst.* **1983**, *16*, 277.

- [32] Draganjac, M.; Rauchfuss, T. B. Transition Metal Polysulfides: Coordination Compounds with Purely Inorganic Chelate Ligands. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 742-757.
- [33] Horáček, M. Titanocene sulfide chemistry. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *314*, 83-102.
- [34] Bird, P. H.; McCall, J. M.; Shaver, A.; Siriwardane, U. Metallacyclosulfanes: Synthesis of Bis(pentamethylcyclopentadienyl)titanium(IV)cyclotetrasulfane. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 384-385.
- [35] Firth, A. V.; Stephan, D. W. Monocyclopentadienyl-Titanium Aryloxide Sulfide Complexes. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4726-4731.
- [36] Firth, A. V.; Witt, E.; Stephan, D. W. Thermal Reactions of Titanium Thiolates: Terminal Titanium Sulfides in C-S Bond Cleavage Reactions. *Organometallics* **1998**, *17*, 3716-3722.
- [37] Guiducci, A. E.; Boyd, C. L.; Mountford, P. Reactions of Cyclopentadienyl-Amidinate Titanium Imido Compounds with CS₂, COS, Isocyanates, and Other Unsaturated Organic Compounds. *Organometallics* **2006**, *25*, 1167-1187.
- [38] Pinkas, J.; Cisarova, I.; Horacek, M.; Kubista, J.; Mach, K. Reactions of Hydrogen Sulfide with Singly and Doubly Tucked-in Titanocenes. *Organometallics* **2011**, *30*, 1034-1045.
- [39] Komuro, T.; Matsuo, T.; Kawaguchi, H.; Tatsumi, K. Copper and Silver Complexes Containing the S(SiMe₂S)₂²⁻ Ligand: Efficient Entries into Heterometallic Sulfido Clusters. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 465-468.
- [40] Amemiya, T.; Kuwata, S.; Hidai, M. Syntheses of mixed-metal M₂Ti₂S₄ cubane-type sulfido clusters (M = Ru, Rh, Ir, Cu) from a dinuclear organometallic thiotitanate anion. *Chem. Commun.* **1999**, 711-712.
- [41] Hidai, M.; Kuwata, S.; Mizobe, Y. Synthesis and Reactivities of Cubane-Type Sulfido Clusters Containing Noble Metals. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 46-52.

- [42] Sweeney, Z. K.; Polse, J. L.; Bergman, R. G.; Andersen, R. A. Dihydrogen Activation by Titanium Sulfide Complexes. *Organometallics* **1999**, *18*, 5502-5510.
- [43] Wang, B.; Luo, G.; Nishiura, M.; Hu, S.; Shima, T.; Luo, Y.; Hou, Z. Dinitrogen Activation by Dihydrogen and a PNP-Ligated Titanium Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1818-1821.
- [44] Shima, T.; Hu, S.; Luo, G.; Kang, X.; Luo, Y.; Hou, Z. Dinitrogen Cleavage and Hydrogenation by a Trinuclear Titanium Polyhydride Complex. *Science* **2013**, *340*, 1549-1552.
- [45] Fenwick, A. E.; Fanwick, P. E.; Rothwell, I. P. Synthesis, Characterization, and Reduction Chemistry of Mixed-Cyclopentadienyl/Arylsulfide Titanium Dichlorides. *Organometallics* **2003**, *22*, 535-540.
- [46] Martín, A.; Mena, M.; Pellinghelli, M. A.; Royo, P.; Serrano, R.; Tripicchio, A. Some Insertion Reactions into the Ti-Me bond of $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MeCl}]$; Crystal Structures of $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^2\text{-COMe})\text{Cl}_2]$ and $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\}_2(\mu\text{-Cl})_2\{\mu\text{-}\eta^4\text{-CH}_2\text{-}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N})\text{C}=\text{C}(\text{NC}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-}2,6)\text{CH}_2\}]$. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2117-2122.
- [47] Mena, M.; Royo, P.; Serrano, R.; Pellinghelli, M. A.; Tripicchio, A. Electron-Deficient (Pentamethylcyclopentadienyl)titanium Trialkyls: Evidence of $\text{Ti}\cdots\text{H-C}$ and $\text{Ti}\cdots\text{C-C}$ Interactions. Crystal and Molecular Structure of $\mu\text{-}[\text{o}-(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4]\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ti}[\text{o}-(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4]\}_2$. *Organometallics* **1989**, *8*, 476-482.
- [48] Herzog, U.; Rheinwald, G. Five- and six-membered ring Group 14 chalcogenides of the types $(\text{Me}_2\text{ME})_3$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$), $\text{E}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{E}$, $\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{E})_2\text{MR}_x$ ($\text{MR}_x = \text{C}(\text{CH}_2)_5, \text{SiMe}_2, \text{GeMe}_2, \text{SnMe}_2, \text{SnPh}_2, \text{BPh}$) and $[\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{E})_2\text{SiMe-}]_2$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). *J. Organomet. Chem.* **2001**, *627*, 23-36.
- [49] Komuro, T.; Matsuo, T.; Kawaguchi, H.; Tatsumi, K. Synthesis and structural characterization of silanethiolato complexes having tert-

- butyldimethylsilyl and trimethylsilyl groups. *Dalton Trans.* **2004**, 1618-1625.
- [50] Komuro, T.; Kawaguchi, H.; Tatsumi, K. Synthesis and Reactions of Triphenylsilanethiolato Complexes of Manganese(II), Iron(II), Cobalt(II), and Nickel(II). *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5083-5090.
- [51] Schubert, U. The influence of silyl groups on the reactivity and formation of metal-carbon double bonds. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *358*, 215-228.
- [52] Gómez, M.; González-Pérez, J. I.; Hernández-Prieto, C.; Martín, A.; Mena, M.; Santamaría, C.; Temprado, M. Molecular Design of Cyclopentadienyl Tantalum Sulfide Complexes. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 5593-5602.
- [53] Gómez, M.; Hernández-Prieto, C.; Martín, A.; Mena, M.; Santamaría, C. Synthesis and characterization of cyclopentadienyl sulfur niobium complexes. *J. Organomet. Chem.* **2019**, *897*, 148-154.
- [54] Gómez-Sal, P.; Martín, A.; Mena, M.; Yelamos, C. Synthesis and Molecular Structure of the First Organometallic Nitride Cubane: $[\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\}_4(\mu_3\text{-N})_4]$. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2185-2186.
- [55] Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Affolter, C.; Herrera, A.; Martínez, R., *Determinación estructural de compuestos orgánicos*. 1ªEd, Springer, **2001**, p. 181.
- [56] Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Affolter, C.; Herrera, A.; Martínez, R., *Determinación estructural de compuestos orgánicos*. 1ªEd, Springer, **2001**, p. 228.
- [57] Nadasdi, T. T.; Huang, Y.; Stephan, D. W. Synthesis, Structure, and Reactivity of Lewis Acidic Cyclopentadienyltitanium Dithiolate Complexes. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 347-356.
- [58] Martín, A.; Mena, M.; Yelamos, C.; Serrano, R.; Raithby, P. R. Dialkylamido derivatives of $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{TiCl}_3]$, $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{TiCl}_2\}_2(\mu\text{-O})]$ and $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{TiCl}\}_3(\mu\text{-O})_3]$: X-ray crystal structure of $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3]$. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *467*, 79-84.

- [59] Mena, M.; Pellinghelli, M. A.; Royo, P.; Serrano, R.; Tiripicchio, A. Preparation of Titanium Pentamethylcyclopentadienyl Trialkyls and Crystal Structure of Tribenzylpentamethylcyclopentadienyltitanium, showing Some Evidence of a $\text{CH}_2 \cdots \text{Ti}$ Interaction. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1118-1119.
- [60] Gómez-Sal, P.; Mena, M.; Palacios, F.; Royo, P.; Serrano, R.; Martínez Carreras, S. Preparation of the compounds $(\mu\text{-O})[\text{Ti}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{R}_2]_2$ (R = Me, CH_2Ph , or CH_2SiMe_3) and the crystal structure of the derivative with R = CH_2SiMe_3 . *J. Organomet. Chem.* **1989**, 375, 59-65.
- [61] King, R. B.; Bisnette, M. B. Organometallic Chemistry of the Transition Metals XXI. Some π -Pentamethylcyclopentadienyl Derivatives of Various Transition Metals. *J. Organomet. Chem.* **1967**, 8, 287-297.
- [62] Mena, M., *Tesis Doctoral*, Universidad de Alcalá **1988**.
- [63] Yelamos, C., *Tesis de licenciatura*, Universidad de Alcalá **1993**.
- [64] García-Castro, M., *Tesis Doctoral*, Universidad de Alcalá, **2006**.
- [65] Gómez-Pantoja Güemes, M., *Tesis Doctoral*, Universidad de Alcalá, **2019**.
- [66] Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 6thEd, John Wiley and sons, New York, part B, **2009**.
- [67] Sweeney, Z. K.; Polse, J. L.; Andersen, R. A.; Bergman, R. G. Cycloaddition and Nucleophilic Substitution Reactions of the Monomeric Titanocene Sulfido Complex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Ti}=\text{S}$. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7825-7834.
- [68] Blessing, R. H. Data Reduction and Error Analysis for Accurate Single Crystal Diffraction Intensities. *Cryst. Rev.* **1987**, 1, 3-58.
- [69] Blessing, R. H. DREADD- data reduction and error analysis for single-crystal diffractometer data. *J. Appl. Cryst.* **1989**, 22, 396-397.
- [70] Blessing, R. H. An Empirical Correction for Absorption Anisotropy. *Acta Cryst.* **1995**, A51, 33-38.
- [71] Jorgensen, M. R. V.; Svendsen, H.; Schmokel, M. S.; Overgaard, J.; Iversen, B. B. On the significance of Bragg reflections. *Acta Cryst.* **2012**, A68, 301-303.

- [72] Spek, A. L. What makes a crystal structure report valid?. *Inorg. Chim. Acta* **2018**, *470*, 232-237.
- [73] Malone, J. F.; Murray, C. M.; Charlton, M. H.; Docherty, R.; Lavery, A. J. X-H... π (phenyl) interactions. Theoretical and crystallographic observations. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, *93*, 3429-3436.
- [74] García-Castro, M.; García-Iriepa, C.; del-Horno, E.; Martín, A.; Mena, M.; Pérez-Redondo, A.; Temprado, M.; Yélamos, C. The Puzzling Monopentamethylcyclopentadienyltitanium(III) Dichloride Reagent: Structure and Properties. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 5314-5324.
- [75] Shaw, S. L.; Storhoff, J. J.; Cullison, S.; Davis, C. E.; Holloway, G.; Morris, R. J.; Huffman, J. C.; Bollinger, J. C. Monoindenyl titanium alkyl halides. The synthesis and molecular structures of $(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{TiBr}_3$, $(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Ti}(\text{CH}_3)\text{Br}_2$, and $(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Ti}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$. *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *292*, 220-224.
- [76] Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Mateo, A. C.; Oñate, E. New Half-Sandwich Alkyl, Aryl, Aryloxy, and Propargyloxy Titanium(IV) Complexes Containing a Cyclopentadienyl Ligand with a Pendant Ether Substituent: Behavior and Influence in the Hydroamination of Alkynes of the Ether Group. *Organometallics* **2006**, *25*, 1448-1460.
- [77] Luo, S.; Shen, B.; Li, B.; Song, H.; Xu, S.; Wang, B. Synthesis, Structures, and Polymerization Catalytic Properties of Doubly Bridged Bis(cyclopentadienyl) Dinuclear (μ -Oxo)titanium Complexes. *Organometallics* **2009**, *28*, 3109-3112.
- [78] Seidel, W. W.; Hahn, F. E.; Lügger, T. Coordination Chemistry of N-Alkylbenzamide-2,3-dithiolates as an Approach to Poly(dithiolate) Ligands: 1,4-Bis[(2,3-dimercaptobenzamido)methyl]benzene and Its Chelate Complex with the $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ti}$ Fragment. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6587-6596.
- [79] Schallenberg, D.; Neubauer, A.; Erdmann, E.; Tänzler, M.; Villinger, A.; Lochbrunner, S.; Seidel W. W. Dinuclear Ru/Ni, Ir/Ni, and Ir/Pt Complexes

- with Bridging Phenanthroline-5,6-dithiolate: Synthesis, Structure, and Electrochemical and Photophysical Behavior. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 8859-8873.
- [80] Manz, T. A.; Fenwick, A. E.; Phomphrai, K.; Rothwell, I. P.; Thomson, K. T. The nature of aryloxy and arylsulfide ligand bonding in dimethyltitanium complexes containing cyclopentadienyl ligation. *Dalton Trans.* **2005**, 668-674.
- [81] Gau, H.-M.; Fay, R. C. NMR Studies of Inversion and Dithiophosphate Methyl Group Exchange in Dialkoxybis(O,O'-dimethyl dithiophosphato)titanium(IV) Complexes. Evidence for a Bond-Rupture Mechanism. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4974-4983.
- [82] Chapin, B. M.; Hughs, L. D.; Golen, J. A.; Rheingold, A. L.; Johnson, A. R. Chlorido(η^5 -cyclopentadienyl)bis(dimethylamido)titanium, [TiCl(η^5 -C₅H₅)(NMe₂)₂]. *Acta Cryst.* **2010**, *C66*, m191-m193.
- [83] Kocman, V.; Rucklidge, J. C.; O'Brien, R. J.; Santo, W. Crystal and Molecular Structure of (C₅H₅)₂Ti(C₆H₅)₂. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 1340.
- [84] Lee, H.; Bonanno, J. B.; Bridgewater, B. M.; Churchill, D. G.; Parkin, G. Ansa-titanocene pyrrolyl complexes: The synthesis and structural characterization of [Me₂Si(C₅Me₄)₂]Ti(NC₄H₄)X (X = H, Me, Cl and NC₄H₄) and [Me₂Si(C₅Me₄)(C₅Me₃CH₂)]Ti(NC₄H₄). *Polyhedron* **2005**, *24*, 1356-1365.
- [85] Stoeckli-Evans, H. Studies of Organometallic Compounds XV. The Crystal Structure of Bis(tribenzyl-titanium(IV))- μ -oxo. *Hel. Chim. Acta* **1974**, *57*, 684-689.
- [86] Bassi, I. W.; Allegra, G.; Scordamaglia, R.; Chioccola, G. Crystal Structure of an Organometallic Complex with Titanium-Carbon σ Bonds. Tetrabenzyltitanium. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3787-3788.
- [87] Ottmers, D. M.; Rase, H. F. Potassium Graphites Prepared by Mixed-Reaction Technique. *Carbon* **1966**, *4*, 125-127.

- [88] Como ejemplos de ruptura de enlaces C-S ver: a) Zhu, T.; Wu, X.; Yang, X.; Sharma, B.; Li N.; Huang, J.; Wang, W.; Xing, W.; Zhao, Z.; Huang, H. One-Pot Catalytic Cleavage of C=S Double Bonds by Pd Catalysts at Room Temperature. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 9266-9273. b) Huang, C.; Gou, S.; Zhu, H.; Huang, W. Cleavage of C-S Bonds with the Formation of a Tetranuclear Cu(I) Cluster. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5537-5543.
- [89] Tanifuji, K.; Tajima, S.; Ohki, Y.; Tatsumi, K. Interconversion between [Fe₄S₄] and [Fe₂S₂] Clusters Bearing Amide Ligands. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 4512-4518.
- [90] Harris, S. Structure, Bonding and Electron Counts in Cubane-Type Clusters Having M₄S₄, M₂M'₂S₄ and MM'₃S₄ Cores. *Polyhedron* **1989**, *8*, 2843-2882.
- [91] Noodleman, L.; Peng, C. Y.; Case, D. A.; Mouesca, J.-M. Orbital interactions, electron delocalization and spin coupling in iron-sulfur clusters. *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *144*, 199-244.
- [92] Byun, D. J.; Fudo, A.; Tanaka, A.; Fujiki, M.; Nomura, K. Effect of Cyclopentadienyl and Anionic Ancillary Ligand in Syndiospecific Styrene Polymerization Catalyzed by Nonbridged Half-Titanocenes Containing Aryloxo, Amide, and Anilide Ligands: Cocatalyst Systems. *Macromolecules* **2004**, *37*, 5520-5530.
- [93] Thorn, M. G.; Vilaro, J. S.; Lee, J.; Hanna, B.; Fanwick, P. E.; Rothwell, I. P. Synthesis, Characterization, and One-Electron Reduction of Mixed-Cyclopentadienyl/Aryloxo Titanium Dichlorides. *Organometallics* **2000**, *19*, 5636-5642.
- [94] Evans, D. F. The Determination of the Paramagnetic Susceptibility of Substances in Solution by Nuclear Magnetic Resonance. *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003-2005.
- [95] Bain, G. A.; Berry, J. F. Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants. *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 532-536.
- [96] Sheldrick, G. M. SHELXT-Integrated space-group and crystal structure determination. *Acta Cryst.* **2015**, *A71*, 3-8.

- [97] Spek, A. L. PLATON SQUEEZE: a tool for the calculation of the disordered solvent contribution to the calculated structure factors. *Acta Cryst.* **2015**, C71, 9-18.
- [98] Spek, A. L. Single-crystal structure validation with the program PLATON. *J. Appl. Cryst.* **2003**, 36, 7-13.
- [99] Spek, A. L. Structure validation in chemical crystallography. *Acta Cryst.* **2009**, D65, 148–155.
- [100] Gross, M. E.; Siegrist, T. Molecular Precursor Chemistry for TiN: Synthesis and Structure of $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)(\text{N}_3)(\mu\text{-NMe}_2)]_3(\mu_3\text{-N}_3)(\mu_3\text{-NH})$. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 4898-4899.
- [101] Straus, D. A.; Kamigaito, M.; Cole, A. P.; Waymouth, R. M. Synthesis and characterization of $[\text{TiF}_2(\text{NMe}_2)_2]_4$ and its use for olefin polymerizations. *Inor. Chim. Acta* **2003**, 349, 65-68.
- [102] Santamaría, C.; Beckhaus, R.; Haase, D.; Saak, W.; Koch, R. Complete Defluorination of 1,2,3,4-Tetramethyl-5-(trifluoromethyl)cyclopentadiene by Titanium Tetrakis(dimethylamide)-Selective Formation of a Cyclic Hexanuclear Titanium Fluoroamide and 6,6-Dimethylamino tetramethylfulvene. *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 622-626.
- [103] Carbó, J. J.; Gómez-Pantoja, M.; Martín, A.; Mena, M.; Ricart, J. M.; Salom-Catalá, A.; Santamaría, C. A Bridging bis-Allyl Titanium Complex: Mechanistic Insights into the Electronic Structure and Reactivity. *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 12157-12166.
- [104] Huang, Y.; Stephan, D. W. Reductions of Cyclopentadienyltitanium Diolate and Dithiolate Species with Boron and Tin Hydrides. *Organometallics* **1995**, 14, 2835-2842.
- [105] Pyykkö, P.; Atsumi, M. Molecular Single-Bond Covalent Radii for Elements 1-118. *Chem Eur. J.* **2009**, 15, 186-197.
- [106] Cordero, B.; Gómez, V.; Platero-Prats, A. E.; Revés, M.; Echeverría, J.; Cremades, E.; Barragán, F.; Álvarez, S. Covalent radii revisited. *Dalton Trans.* **2008**, 2832-2838.

- [107] Duncan-Lyngdoh, R. H.; Schaefer-III, H. F.; King, R. B. Metal-Metal (MM) Bond Distances and Bond Orders in Binuclear Metal Complexes of the First Row Transition Metals Titanium Through Zinc. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 11626-11706.
- [108] Pez, G. P. Chemistry of μ -(η^1 : η^5 -Cyclopentadienyl)tris(η -cyclopentadienyl)ditanium(Ti-Ti). 1. Synthesis and Structural Studies. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 8072-8078.
- [109] Perevalova, E. G.; Urazowski, I. F.; Lemenovskii, D. A.; Slovokhotov, Y. L.; Struchkov, Y. T. Synthesis and Structure of Dimeric Metallocene Derivatives of Transition Metals of Groups IV and V. Crystal and Molecular Structures of (η^5 : η^5 -C₁₀H₈)(C₅H₅)₂Nb₂(μ -H)(μ -OEt) and (η^5 : η^5 -C₁₀H₈)(C₅H₅)₂Ti₂(μ -H)(μ -Cl). *J. Organomet. Chem.* **1985**, *289*, 319-329.
- [110] Sobota, P.; Utko, J.; John, L.; Jerzykiewicz, L. B.; Drag-Jarzabek, A. Unexpected Cyclopentadienyl/Alcoxo Ligand Exchange in Titano- and Zirconocene. New Opportunities. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7939-7941.
- [111] Gindl, J.; Said, M. A.; Yu, P.; Roesky, H. W.; Noltemeyer, M.; Schmidt, H.G. Synthesis and Structure of New Dimeric Cyclopentadienyl Titanium Fluorine-Oxygen Systems: [Cp*TiF(μ -F)(μ -OPOPh₂)]₂, [Cp*TiF(μ -F)(μ -OSO₂-p-C₆H₄Me)]₂ and [Cp*TiF₂(μ -OMe)]₂. *Isr. J. Chem.* **1999**, *39*, 125-128.
- [112] Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864-B871.
- [113] Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133-A1138.
- [114] Ver por ejemplo: a) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. Density Functionals with Broad Applicability in Chemistry. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 157-167. b) Chai, J. D.; Head-Gordon, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615-6620. c) Goerigk, L.; Grimme, S. A thorough benchmark of density functional methods for general main group thermochemistry,

- kinetics, and noncovalent interactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 6670-6688. d) Goerigk, L.; Grimme, S. Double-hybrid density functionals. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2014**, *4*, 576-600. e) Verma, P.; Truhlar, D. G. Status and Challenges of Density Functionals Theory. *Trends in Chemistry* **2020**, *2*, 302-318.
- [115] Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [116] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B.* **1988**, *37*, 785-789.
- [117] Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H. Results Obtained with the Correlation Energy Density Functionals of Becke and Lee, Yang and Parr. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200-206.
- [118] Riley, K. E.; Holt, B. T. O.; Merz, K. M. Jr. Critical Assessment of the Performance of Density Functional Methods for Several Atomic and Molecular Properties. *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, *3*, 407-433
- [119] Perdew, J. P.; Burke K.; Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865-3868.
- [120] Perdew, J. P.; Burke K.; Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396.
- [121] Adamo, C.; Barone, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158-6170.
- [122] Ernzerhof, M.; Scuseria, G. E. Assessment of the Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5029-5036.
- [123] Gómez-Pantoja, M.; González-Pérez, J. I.; Martín, A.; Mena, M.; Santamaría, C.; Temprado, M. Reactivity of Tuck-over Titanium Oxo Complexes with Isocyanides. *Organometallics* **2018**, *37*, 2046-2053.

- [124] Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104
- [125] Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. Effect of the Damping Function in Dispersion Corrected Density Functional Theory. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [126] Wagner, J. P.; Schreiner, P. R. London Dispersion in Molecular Chemistry- Reconsidering Steric Effects. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12274-12296.
- [127] Liptrot, D. J.; Power, P. P. London dispersion forces in sterically crowded inorganic and organometallic molecules. *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1*, 0004.
- [128] Bursch, M.; Caldeweyher, E.; Hansen, A.; Neugebauer, H.; Ehlert, S.; Grimme, S. Understanding and Quantifying London Dispersion Effects in Organometallic Complexes. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 258-266.
- [129] Gómez-Pantoja, M.; González-Pérez, J. I.; Martín, A.; Mena, M.; Santamaría, C.; Temprado, M. Structural Diversity in the Reactions of Dimetallic Alkyl Titanium Oxides with Isonitriles and Nitriles. *Organometallics* **2021**, *40*, 2610-2623
- [130] Gómez, M.; González-Pérez, J. I.; Hernández-Prieto, C.; Martín, A.; Mena, M.; Santamaría, C.; Temprado, M. Molecular Design of Cyclopentadienyl Tantalum Sulfide Complexes. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 5593-5602.
- [131] Hernandez-Prieto, C. *Tesis Doctoral*, Universidad de Alcalá, **2022**
- [132] Feller, D. The Role of Databases in Support of Computational Chemistry Calculations. *J. Comp. Chem.* **1966**, *17*, 1571-1586
- [133] Schuchardt, K. L.; Didier, B. T.; Elsethagen, T.; Sun, L.; Gurumoorthi, V.; Chase, J.; Li, J.; Windus, T. L. Basis Set Exchange: A Community Database for Computational Sciences. *J. Chem. Inf. Model.* **2007**, *47*, 1045-1052.
- [134] Pritchard, B. P.; Altarawy, D.; Didier, B.; Gibson, T. D.; Windus, T. L. New Basis Set Exchange: An Open, Up-to-Date Resource for the Molecular Sciences Community. *J. Chem. Inf. Model.* **2019**, *59*, 4814-4820.

- [135] Ruiz, E.; Cano, J.; Álvarez, S.; Alemany, P. Broken Symmetry Approach to Calculation of Exchange Coupling Constants for Homobinuclear and Heterobinuclear Transition Metal Complexes. *J. Comp. Chem.* **1999**, *20*, 1391-1400.
- [136] Neese, F. Definition of corresponding orbitals and the diradical character in broken symmetry DFT calculations on spin coupled systems. *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, *65*, 781-785.
- [137] Skapski, A. C.; Troughton, P. G. H. The Crystal and Molecular Structure of Cyclotetra[μ -oxo-chloro- π -cyclopentadieny]titanium(IV)]. *Acta Cryst.* **1970**, *B26*, 716-722.
- [138] Erker, G.; Krüger, C.; Schlund, R. Synthese und Thermolyse von α -Titanocenyl-substituierten Dimethylethern: die überraschende Bildung von $[(\text{CH}_3\text{Cp})\text{Ti}(\text{OCH}_3)\text{Cl}]_4$. *Z. Naturforsch.* **1987**, *42b*, 1009-1016.
- [139] Burger, B. J.; Santarsiero, B. D.; Trimmer, M. S.; Bercaw, J. E. Kinetics and Mechanism of the Insertion of Olefins into Niobium- and Tantalum-Hydride Bonds: A Study of the Competition between Steric and Electronic Effects. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *110*, 3134-3146.
- [140] Chirik, P. J.; Zubris, D. L.; Ackerman, L. J.; Henling, L. M.; Day, M. W.; Bercaw, J. E. Preparation of ansa-Niobocene and ansa-Tantalocene Olefin Hydride Complexes as Transition State Analogues in Metallocene-Catalyzed Olefin Polymerization. *Organometallics* **2003**, *22*, 172-187.
- [141] Brunner, E. Solubility of Hydrogen in 10 Organic Solvents at 298.15, 323.15, and 373.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **1985**, *30*, 269-273.
- [142] Armarego, W. L. F.; Chai, C. L. L., *Purification of Laboratory Chemicals*, 5^aEd. Elsevier Science: Burlington **2003**
- [143] Duisenberg, A. J. M. Indexing in Single-Crystal Diffractometry with an Obstinate List of Reflections. *J. Appl. Cryst.* **1992**, *25*, 92-96.
- [144] Duisenberg, A. J. M.; Kroon-Batenburg L. M. J.; Schreurs A. M. M. An intensity evaluation method: EVAL-14. *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 220-229.
- [145] Sheldrick, G. M. A short history of SHELX. *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112-122.

- [146] Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst.* **2015**, *C71*, 3-8.
- [147] Farrugia, L. J. WinGX and ORTEP for Windows: an update. *J. Appl. Cryst.* **2012**, *45*, 849-854.
- [148] Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [149] Weigend, F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.
- [150] Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999-3093.
- [151] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian 09, revision D.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, **2013**.
- [152] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.;

- Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, Jr. J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. Gaussian 16, Revision B.01; Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.
- [153] Schrock, R. R. Preparation and characterization of $M(\text{CH}_3)_5$ ($M = \text{Nb}$ or Ta) and $\text{Ta}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_5$ and Evidence for Decomposition by α -Hydrogen Atom Abstraction. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *122*, 209-225.
- [154] Ruppenthal, S.; Brückner, R. Symmetric Diarylsulfoxides as Asymmetric Sulfinylating Reagents for Dialkylmagnesium Compounds. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 897-910.
- [155] Tessier-Youngs, C.; Beachley, O. T. Jr. [(Trimethylsilyl)methyl]Lithium. *Inorganic Synthesis* **1986**, *24*, 95-97.

