

SÍNTESIS DE NUEVOS DERIVADOS TRIMETILSILILTRINDENO, DICLOROTRINDENILTITANIO (III) Y TRISISOPROPOXITRINDENILTITANIO (IV)

Lida P. Jiménez, Luz M. Gómez, Libardo Torres-Castellanos y Ricardo Fierro*

Recibido Agosto 27/99 – Aprobado Diciembre 21/99

Keywords: Synthesis, Trindene, Trimethylsilyltrindene, η^5 -Trindenyltitanium dichloride, η^5 -Trindenyltitanium trisisopropoxide.

RESUMEN

En el presente trabajo se sintetizaron cuatro nuevos derivados organometálicos del trindeno en una secuencia de ocho pasos sucesivos a partir de ácido adípico. El trindeno ($C_{15}H_{12}$) es un ligante con alta densidad electrónica que cuando forma compuestos organometálicos de titanio puede originar sistemas catalíticos que polimerizan estireno con altos pesos moleculares y con altas actividades. Los productos sintetizados fueron caracterizados por medio de técnicas espectroscópicas modernas y de microanálisis elemental. Se obtuvieron además del trindeno, derivados trimetilsililtrindeno ($C_{15}H_{11}SiMe_3$, 90%) y los derivados de titanio η^5 - $C_{15}H_{11}TiCl_2$ (96%) y η^5 - $C_{15}H_{11}Ti(OiPr)_3$ por dos rutas diferentes (ruta directa 46%). En estas síntesis se utilizaron técnicas de manejo en atmósfera inerte para la manipulación de sustancias sensibles al aire y a la humedad.

ABSTRACT

In this work, four new organometallic derivatives of trindene were synthesized in an eight step sequence from adipic acid. Trindene ($C_{15}H_{12}$) is considered an electron rich ligand. When this ligand is coordinated to titanium it could result in a very effective polymerization catalyst because it would produce high molecular weight chains and high activities. All compounds synthesized were characterized by modern spectroscopic techniques and microanalysis. Besides trindene, a trimethylsilyl derivative ($C_{15}H_{11}SiMe_3$, 90%), and two titanium derivatives were obtained (η^5 - $C_{15}H_{11}TiCl_2$, 96% and η^5 - $C_{15}H_{11}Ti(OiPr)_3$, 46% direct route). For the synthetic work, inert atmosphere techniques were used for the manipulation of sensitive samples.

INTRODUCCIÓN

Ishihara⁽¹⁻²⁾ y su grupo de investigación descubrieron que haluros ó alcóxidos de titanio(IV) que contienen ligantes orgánicos del tipo η^5 -monociclopentadienilo, cuando son activados con metilaluminoxanos (MAO), constituyen sistemas

* Laboratorio de Organometálicos, Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia A.A. 14490 Santafé de Bogotá, Colombia. e-mail: rfierro@ciencias.ciencias.unal.edu.co

catalíticos muy activos en el proceso de polimerización sindiotáctica de estireno. Esta idea fue ampliada y aplicada por Rausch⁽³⁻⁶⁾ con la obtención de novedosos compuestos del tipo $\eta^5\text{-CpTiCl}_3$ y $\eta^5\text{-CpTi(O-C}_3\text{H}_7)_3$. Hasta el momento no se han sintetizado compuestos de esta misma clase en los cuales se involucre al trindeno (5) como ligante. Los pioneros en la síntesis del trindeno fueron Katz y Slusarek⁽⁷⁾, ellos exploraron las opciones de deprotonación del trindeno con dos y tres equivalentes de base, para lograr la síntesis de los complejos bis(η^5 -trindenil)dihierro(II) y bis(η^5 -trindenil)trihierro(II).

Aparte de los trabajos de Katz y Slusarek⁽⁷⁾ los únicos estudios con trindeno que se conocen son los publicados por Lynch y Helveston^(8,9) en 1989. Estos investigadores han sido los primeros en tomar interés por continuar la síntesis de complejos polimetálicos derivados del trindeno. Lynch y Helveston^(8,9) con la síntesis de complejos monometálicos, dimetálicos y trimetálicos de renio y manganeso derivados del trindeno, evaluaron la habilidad de este ligante para enlazar metales a través de los anillos ciclopentadienilo.

Con base en las ideas antes mencionadas, en el presente trabajo se describe la síntesis del triindeno con una mejor caracterización espectroscópica que la publicada en la literatura.⁽⁷⁾ También se describen las síntesis de nuevos compuestos organometálicos el tipo conocido pentadieniltitanio(IV), en las cuales se involucra al poco explorado trindeno^(7,9) como ligante y que por su estructura pueden presentar actividad catalítica en procesos de polimerización de poliestireno sindiotáctico.

PARTE EXPERIMENTAL

Técnicas y materiales

Todas las reacciones que involucraron el uso de compuestos organometálicos se llevaron a cabo en línea de vacío bajo atmósfera de argón y utilizando técnicas de Schlenk.⁽¹⁰⁾ Los disolventes empleados fueron secados y destilados en presencia de atmósfera inerte mediante los procedimientos adecuados. La ciclopentanona (2) fue obtenida por el método de Thorpe y Kon.⁽¹¹⁾ El trindano (4) fue obtenido por el método de Mayer.⁽¹²⁾ La solución 1,8M de *n*-butillitio en *n*-hexano, el clorotrimetilsilano y el clorotrisisopropoxitanio (IV) fueron obtenidos de Aldrich y el tetracloruro de titanio de la casa Merck.

Los puntos de fusión se determinaron en un fusiómetro Reichert Thermovar tipo Koffler con rangos entre 20-350°C y se corrigieron mediante el uso de curva de calibración. Los espectros infrarrojos se obtuvieron en un espectrofotómetro de rejillas PERKIN-ELMER modelo 1710 con transformada de Fourier con longitudes de onda variable entre 4000-400cm⁻¹. El espectro ultravioleta fue tomado en un espectrofotómetro Beckman Du 640 en solución de ciclohexano. Los espectros de RMN protónica y de carbono-13 fueron tomados en los espectrómetros Varian XL 200 FT, XL 500 FT, Bruker DRX 500, DRX 600 y JEOL FX 90Q en solución de cloroformo ó benceno deuterados, utilizando como referencia interna tetrametilsilano o la señal del disolvente residual. Los espectros de masas se tomaron en un espectrómetro de masas SHIMADSU modelo 9020 DF con entrada directa a 24 y 70 eV. Los análisis elemen-

tales fueron llevados a cabo en el laboratorio de microanálisis de la Universidad de Massachusetts en Amherst (EUA).

Procedimientos

1. 1,3,4,6,7,9-Hexabromotrindano (4).

Se obtuvo según el método descrito por Katz y Slsarek.⁽⁷⁾ Rendimiento: 55%.

ESPECTRO IR: máx. cm^{-1} 2987 (Tensión C-H asimétrica); 2923 (Tensión C-H simétrica); 1600 (Tensión C=C); 1417 (Flexión C-H); 553-477 (Vibración C-Br).

ANÁLISIS ELEMENTAL: $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Br}_6$

% Calculado: C: 26,82; H: 1,80

% Hallado: C: 26,73; H: 1,74

2. Trindeno (5)

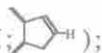
Para la consecución del trindeno se siguió la ruta propuesta por Katz y Slsarek.⁽⁷⁾ por tratamiento de 1,3,4,6,7,9-hexabromotrindano con cinc en polvo activado⁽¹³⁾ en dimetilformamida. El producto crudo se purificó por cromatografía en columna utilizando Silica Gel 60 y éter de petróleo como eluyente. El trindeno cristalizó en forma de finas agujas blancas y presentó un punto de fusión de 108°C (lit.⁽⁷⁾ 108-110°C). Rendimiento: 22%.

ESPECTRO UV [Ciclohexano, λ máx. (nm)(log ϵ): 219 (4,129); 225 (4,079); 257 (4,396); 264 (4,392); 281 (3,985); 296 (4,028); 300 (3,969); 307 (3,935); 328 (2,338).

ESPECTRO IR: ν máx. cm^{-1} 3044 (Tensión =C-H); 2923 (Tensión C-H asimétrica); 2853 (Tensión C-H simétrica); 1614 (Tensión C=C); 1462 (Flexión

C-H simétrica); 1381-1312 (Flexión =C-H); 938-686 (Flexión =C-H fuera del plano).

ESPECTRO RMN ^1H (C_6D_6 , 200 Mhz) δ (ppm): 3,11 (q; 3H; CH_2); 3,28

(dt; 3H); 6,28-6,42 (dt; 3H; 

6,89-6,99 (tt; 3H; 

(m; 3H; ).

ESPECTRO DE RMN ^{13}C (C_6D_6 , 75,5 MHz) δ (ppm): 30,19; 37,46; 130,76; 130,82; 130,89; 131,00; 132,12; 132,68; 132,93; 133,42; 134,78; 135,63; 137,02; 137,38; 137,75; 139,11.

ANÁLISIS ELEMENTAL: $\text{C}_{15}\text{H}_{12}$

% Calculado: C: 93,71; H: 6,29

% Hallado: C: 93,32; H: 6,84

3. Trindenillitio (6)

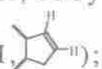
En un balón de dos bocas de 100 mL con agitación magnética y conexión a un flujo de argón, se disolvieron 0,30 g (1,56 mmol) de trindeno en 10 mL de THF, esta solución se enfrió con un baño de hielo y sal. Luego se adicionaron 0,95 mL (1,71 mmol) de *n*-butil-litio 1,8M en *n*-hexano. Al adicionar la solución de base se observó un cambio de color inmediato, la solución incolora se tornó de color amarillo oscuro. La mezcla fue agitada durante 3 horas a la temperatura ambiente del laboratorio (18°C) y se calentó suavemente (40°C) con el fin de eliminar el butano producido en la reacción.

4. Trimetilsililtrindeno (7)

La solución de trindenillitio obtenida de la forma descrita en el numeral 3, fue enfriada externamente con un baño de hielo y sal, agitada constantemente y en presencia de un flujo suave de argón, se adicionaron 0,20 mL (1,57 mmol) de clorotrimetilsilano. Con esta adición el color de la solución cambió de amarillo oscuro a amarillo claro. La mezcla de reacción permaneció en agitación y atmósfera inerte durante 3 horas. Posteriormente se evaporó todo el disolvente al vacío dejando un sólido de color amarillo, que fue disuelto en éter de petróleo seco y filtrado a través de celite en presencia de atmósfera inerte mediante la técnica de Schlenk.⁽¹⁰⁾ El filtrado amarillo se concentró a la mitad y se guardó en la nevera (-20°C) durante 18 horas, al cabo de las cuales se observó la aparición de un sólido amarillo que fundió a la temperatura ambiente del laboratorio (18°C) y presentó un aspecto aceitoso. Este compuesto fue secado al vacío por 12 horas. Se obtuvieron 0,37 g (Rendimiento: 90%).

ESPECTRO DE IR: máx. cm^{-1} 3062 (Tensión =C-H); 2956 (Tensión C-H asimétrica); 2899 (Tensión C-H simétrica); 1606 (Tensión C=C); 1451 (Flexión C-H); 1394 (Flexión CH_3 simétrica); 1249 (Balanceo $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 839-696 (Vibración de estiramiento Si-C).

ESPECTRO RMN^1H (C_6D_6 , 200 MHz) δ (ppm): -0,099 (m, 9H, $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$); 3,14-3,61 (m, 5H, CH_2 y

$\text{H}-\text{C}-\text{Si}$); 6,33-6,57 (m, 3H, );

7,07-7,09 (m, 3H, ).

ESPECTRO DE RMN^{13}C (C_6D_6 , 75,5 MHz) δ (ppm): -1,70; -1,28; 14,24; 14,35; 22,68; 23,10; 30,11; 30,18; 30,51; 31,50; 32,31; 34,39; 37,47; 37,57; 37,62; 37,88; 39,11; 45,63; 45,72; 130,91; 131,80; 132,29; 132,95; 134,72; 135,63.

ESPECTRO DE MASAS (24 eV) Iones m/e: 191 ($\text{C}_{15}\text{H}_{11}$)⁺ (100%); 177 (C_{14}H_9)⁺ (4%); 164 (C_{13}H_8)⁺ (44%); 73 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)⁺ (6%); 58 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$)⁺ (4%); 43 (SiCH_3)⁺ (10%).

5. Reacción entre trimetilsililtrindeno y tetracloruro de titanio

En un sistema de Schlenk⁽¹⁰⁾ se preparó una solución de 0,37g (1,40 mmol) de la mezcla isomérica de derivados trimetilsililtrindeno en 6 mL de diclorometano seco, la cual fue agitada y enfriada externamente a -78°C con una mezcla de hielo seco y butanona. Lentamente se adicionó en presencia de argón por medio de cánulas, una solución de 0,16 mL (1,45 mmol) de tetracloruro de titanio en 6 mL de diclorometano seco. Con la adición se observó la formación inmediata de un sólido verde-azul. La mezcla de reacción fue llevada a temperatura ambiente (18°C) y agitada durante 16 horas. Posteriormente el disolvente fue removido al vacío y el producto fue lavado tres veces con éter de petróleo seco para retirar el clorotrimetilsilano producido en la reacción y el exceso de tetracloruro de titanio, el producto se seco al vacío durante 24 horas. De esta forma se obtuvieron 0,42 g (Rendimiento: 86% y 96% calculados con base en la estructura de los compuestos de Ti(IV) ($\eta^5\text{-C}_{15}\text{H}_{11}\text{TiCl}_3$) y Ti(III) ($\eta^5\text{-C}_{15}\text{H}_{11}\text{TiCl}_2$) respectivamente) de un sólido de color azul petróleo insoluble en diclorometano, clo-

roformo, tolueno, dioxano y benceno, muy sensible al aire y la luz. Esta misma reacción se efectuó en tolueno bajo las mismas condiciones y los resultados fueron idénticos.

ANÁLISIS ELEMENTAL:

% Calculado para

$C_{15}H_{11}TiCl_3$: C: 52,15; H: 3,21

$C_{15}H_{11}TiCl_2$: C: 58,11; H: 3,58

% Hallado: C: 57,42; H: 4,82

6. *Trisisopropoxitrindeniltitanio (IV) a partir del producto de la reacción numeral 5 (10)*

Con el propósito de conocer más sobre las características y la estructura del producto proveniente de la reacción del numeral 5, se adaptó el procedimiento sugerido por Wade^(14,15) para obtener los derivados trisisopropoxitrindeniltitanio (IV). En un sistema de Schlenk⁽¹⁰⁾ en presencia de argón y agitación magnética, se preparó una suspensión de 0,20 g (0,58 mmol) (calculado asumiendo la estructura del compuesto de Ti(IV) $\eta^5-C_{15}H_{11}TiCl_3$) del producto azul obtenido en el numeral 5 en 6 mL de benceno seco, la cual fue enfriada externamente con una mezcla de hielo y sal. Lentamente fue adicionada una solución de 0,14 mL (1,83 mmol) de isopropanol, 0,26 mL (1,86 mmol) de trietilamina y 6 mL de benceno seco. Se observó la formación inmediata de un sólido blanco y la mezcla de reacción se tornó de color marrón. El sistema permaneció en agitación por 24 horas. Posteriormente el benceno fue retirado al vacío, el sólido fue extraído con tolueno y filtrado mediante técnica de Schlenk⁽¹⁰⁾ a través de celite y en presencia de argón. El filtrado de color amarillo claro fue concentrado a la mitad y enfriado a $-20^\circ C$ durante

tres días, al cabo de los cuales se observó la formación de un sólido amarillo que fue secado al vacío durante cuatro horas. Se obtuvieron 0.01 g (Rendimiento: 4%) de un sólido fino amarillo brillante.

ESPECTRO RMN 1H ($CDCl_3$, 500 MHz) (ppm): 1,50 ($(CH_3)_2-CH$ (banda ancha); 3,35-3,42 (d, CH_2); 3,43-3,51 (d, CH_2); 4,03-4,30 (m, $\underline{HC}-(CH_3)_2$);

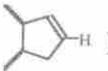
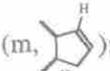
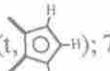
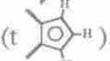
6,40-6,53 (t, ); 6,84-7,05 (m, ); 7,41-7,45 (t, ); 7,58-7,63 (t, ).

7. *Trisisopropoxitrindeniltitanio (IV) (10)*

La síntesis de los derivados trisisopropoxitrindeniltitanio(IV) también se logró de una forma directa. En un balón de tres bocas de 100 mL con agitación magnética y entrada de una corriente suave de argón, se disolvieron 0,20 g (1,04 mmol) de trindeno en 10 mL de THF, esta solución se enfrió con un baño de hielo y sal. A continuación se adicionaron 0,63 mL (1,13 mmol) de *n*-butillitio 1,8M en *n*-hexano. La mezcla fue agitada durante tres horas a la temperatura del laboratorio ($18^\circ C$) y se calentó suavemente ($40^\circ C$) por media hora. El sistema de reacción nuevamente se enfrió externamente en un baño de hielo con sal y lentamente fueron adicionados 0,27 mL (1,13 mmol) de clorotrisisopropoxititanio (IV). Se observó que la mezcla de reacción tomó una coloración amarilla-rojiza. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante una hora y se mantuvo en reflujo por una hora más. Posteriormente se retiró el disolvente al vacío y el sólido resultante de color ama-

rillo intenso fue disuelto en tolueno seco y filtrado mediante técnicas de Schlenk ⁽¹⁰⁾ en presencia de argón. El tolueno fue removido del filtrado y el residuo amarillo fue purificado mediante cromatografía a través de Bio-Beads, con flujo de argón y empleando como fase móvil benceno seco. Se obtuvieron 0,20 g (Rendimiento: 46%) de un sólido fino amarillo brillante.

ESPECTRO RMN ¹H (CDCl₃, 500 MHz) δ (ppm): 1,60 (CH₃)₂-CH (banda ancha); 3,41-3,48 (d, CH₂); 3,49-3,57 (d, CH₂); 4,17-4,27 (m, HC-(CH₃)₂);

6,49-6,63 (t, ); 6,98-7,28 (m, ); 7,50-7,55 (t, ); 7,68-7,73 (t, ).

ESPECTRO DE RMN¹³C (CDCl₃, 125,8 MHz) δ (ppm): 29,38; 29,71; 29,90; 31,94; 37,45; 38,70; 68,15; 128,34; 128,80; 130,32; 130,38; 130,43; 130,52; 130,91; 132,33; 132,84; 133,26; 133,69.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La síntesis del trindeno ⁽⁷⁾(5) fue realizada en cuatro pasos sucesivos a partir de ácido adípico de la forma como se ilustra en la Figura 1.

Con la reducción de 1,3,4,6,7,9-hexabromotridano en presencia de cinc activado ⁽¹³⁾ y DMF siguiendo una vía hallada previamente para la obtención de indeno ^(7,16) se obtuvo la mezcla de los dos isómeros estructurales de trindeno **5a** y **5b**. El espectro de RMN ¹H exhibe dos grupos de señales en 3,11 ppm y en 3,28 ppm con intensidades similares las cuales fueron

asignadas a las resonancias de los hidrógenos de los grupos metilenos. Tomando como referencia el 4,7-dimetilindeno, ^{17a} se asignó la señal de resonancia más desplazada en 3,28 ppm a los hidrógenos metilénicos en **5a** y a los hidrógenos de uno de los grupos metilénicos en **5b**, mientras que la señal en 3,11 ppm fue asignada a los hidrógenos de los otros dos grupos metilenos en **5b**. ⁽⁷⁾

La compleja multiplicidad de las señales en el espectro de RMN ¹H permite considerar dos posibilidades de acoplamientos. La primera de ellas, es que sencillamente su complejidad se debe a superposiciones entre las distintas señales, así por ejemplo, la señal en 3,28 ppm correspondería a un triplete de los hidrógenos metilénicos en **5a** y a otro triplete de uno los grupos metilénicos en **5b**, y la señal en 3,11 ppm a la superposición de dos tripletes de los metilenos restantes en **5b**. La otra opción es considerar la existencia de acoplamientos extras que podrían ser debidos a acoplamientos interanulares que ya han sido observados en sistemas de indeno e indoles. ⁽¹⁷⁾ Las señales correspondientes a los hidrógenos vinílicos próximos a los grupos metilénicos aparecen en 6,28-6,42 ppm como un sistema complejo de un doble triplete para **5a** y tres dobles tripletes para **5b**. La señal que aparece entre 6,89 -6,99 ppm corresponde a los hidrógenos vinílicos contiguos al anillo aromático en el isómero **5a** y al grupo más protegido en **5b**, y la señal más desplazada que aparece entre 7,06-7,13 ppm se puede asignar a los dos protones vinílicos restantes en **5b**.

Respecto a su estabilidad, un aspecto interesante que se observó en el trindeno fue la facilidad que posee este ligante para

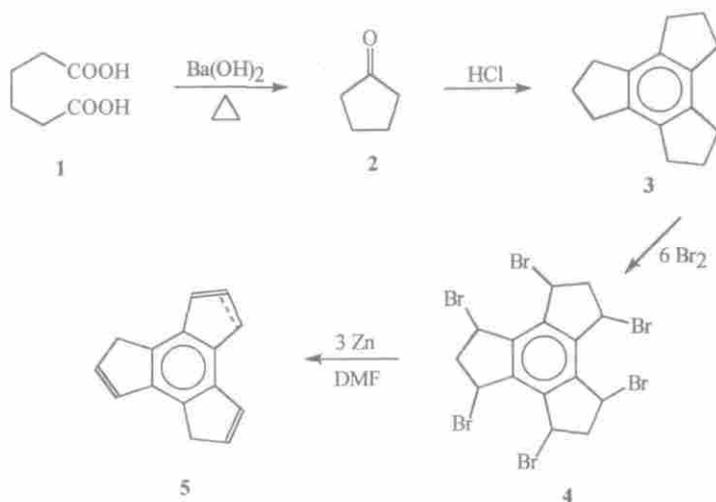


Figura 1

descomponerse en presencia de luz y calor, generando un producto aceitoso de color amarillo intenso que presenta señales alifáticas entre 0,5 y 1,8 ppm en el espectro de RMN ^1H , comportamiento que hizo pensar en las factibles reacciones de ciclo adición $^{(18)} 2+2$ y $4+2$ que en presencia de luz o calor puede generar este ligante.

Desde el punto de vista sintético, se exploró la opción de monodeprotonación del

trindeno con un equivalente de *n*-buLi, logrando la formación del trindenillitio (6). Subsecuentemente, el trindenillitio fue tratado con un equivalente de clorotrimetilsilano obteniendo de esta forma la mezcla isomérica de trimetilsililtrindeno (7).

Es posible que exista una gran variedad de isómeros estructurales de trimetilsililtrindeno debido a las migraciones

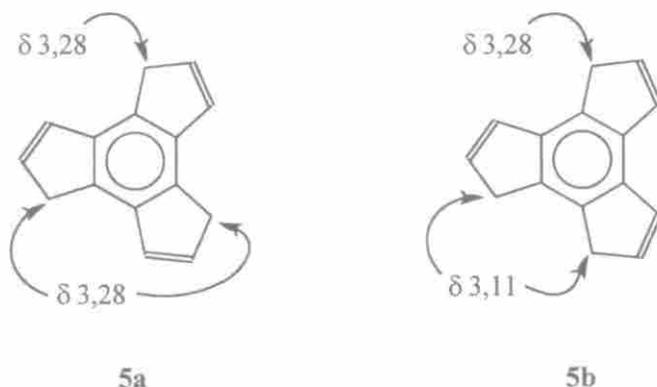


Figura 2

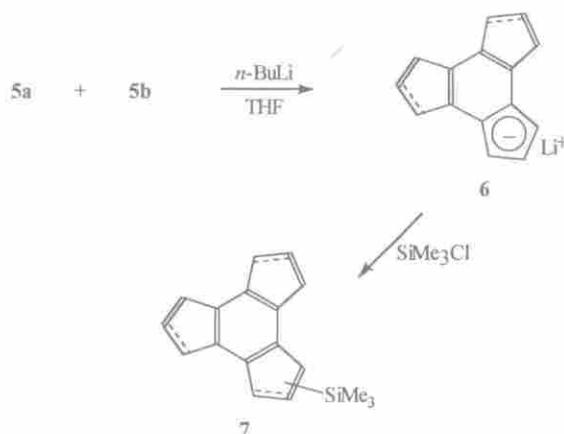


Figura 3

sigmatrópicas que presenta el grupo trimetilsililo alrededor del anillo de cinco miembros.^(19,20) Para la caracterización de estos derivados silados se tomaron espectros IR, RMN ^1H , RMN ^{13}C y masas. En el espectro de IR se aprecia el balanceo $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ en 1249 y también las bandas correspondientes a las vibraciones de estiramiento Si-C entre 839-696 cm^{-1} .

Es importante aclarar que el registro del espectro de RMN ^1H se realizó en ausencia de TMS, tomando como referencia la señal residual del disolvente (C_6D_6), debido a que las señales del TMS interfieren con las señales del grupo trimetilsililo del compuesto. Las señales que aparecen en el espectro de RMN ^1H entre -0,090 y -0,113 ppm comprueban la presencia del grupo trimetilsililo en el producto de esta síntesis. Las señales alrededor de cero ppm son muy características de las mezclas isoméricas que contienen un grupo $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$.^(6,20) También se presentan las señales típicas del grupo trindenilo. En el espectro de RMN ^{13}C se encuentran señales en los desplazamientos esperados para los carbonos que forman

parte de esta estructura, y se aprecian señales entre -1,70 y -1,28 ppm que reiteran la presencia del grupo $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$.

El espectro de masas de los derivados 7 presenta las señales de los fragmentos representativos de estas estructuras. Aparece como pico base el fragmento m/e 191 que confirma la presencia del grupo trindenilo en estos derivados. Otro aspecto interesante que se observa y que corrobora la presencia del grupo trimetilsililo en la estructura de estos derivados, son los iones m/e 73, m/e 58 y m/e 43 que corresponden a los iones trimetilsililo, dimetilsililo y metilsililo respectivamente.

La reacción entre los derivados trimetilsililtrindenilo con TiCl_4 dió lugar a la formación de un sólido de color azul intenso, insoluble en disolventes orgánicos, y muy sensible al aire y la luz.

Al producto azul de la reacción entre 7 y TiCl_4 , se le determinó del porcentaje de carbono e hidrógeno. Los valores obtenidos hacen descartar la posibilidad de que se trate del compuesto de $\text{Ti}(\text{IV})$ con fór-

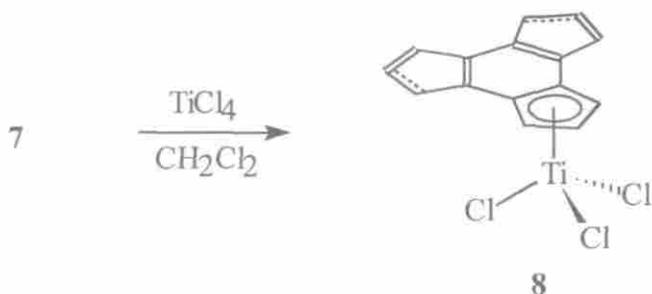


Figura 4

mula molecular $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{TiCl}_3$ **8**. Sin embargo, permiten considerar la formación de un compuesto de Ti(III) con fórmula $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{TiCl}_2$, cuyo intenso color azul concuerda con el color que presentan la mayoría de los complejos organometálicos de titanio(III).⁽²¹⁾ De ser así, el compuesto con fórmula molecular $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{TiCl}_2$ probablemente presentaría una estructura dimerica como en **9**, ya que como lo revelaron estudios recientes realizados por Schmidt, y colaboradores^(22a) los compuestos del tipo CpTiCl_2 con sustituyentes voluminosos sobre el anillo ciclopentadienilo suelen presentar estructuras dimericas con puentes entre el metal y un par de cloros. Estructuras como estas, generalmente suelen presentar mezclas de especies de Ti(III) y Ti(IV).^(22b) Esta es-

tructura dimerica explicaría el resultado del análisis elemental, el color, la insolubilidad y la alta sensibilidad del producto obtenido en la síntesis.

Bajo el supuesto de que el producto azul correspondía a la estructura **9** y que podría estar presente también el derivado de Ti(IV) **8**, y con la finalidad de conocer y caracterizar un poco más este nuevo producto, se decidió adaptar la síntesis propuesta por Wade^(14,15) para obtener los derivados trisisopropoxitrindeniltitanio(IV) (**10**) directamente de **8** ó de la oxidación de **9**.

Tal como se describió en el numeral 8, en esta reacción se obtuvo una pequeña cantidad de un sólido fino y amarillo brillante, al cual se le tomó un espectro de

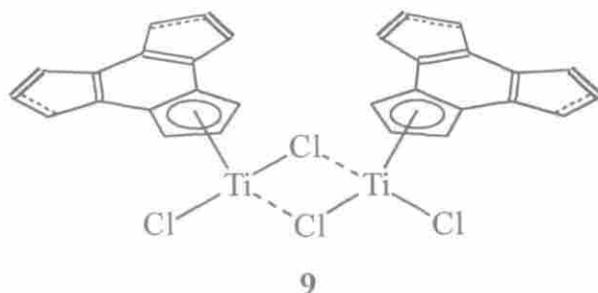


Figura 5

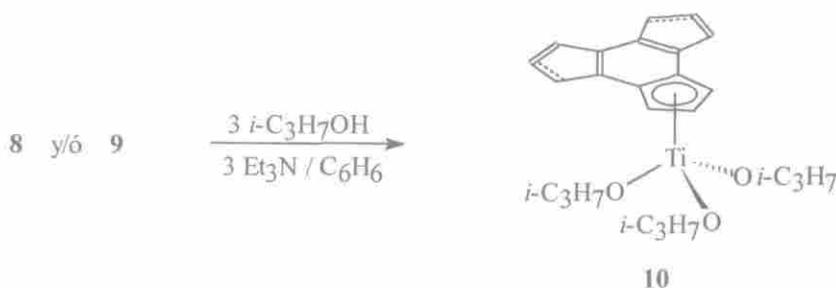


Figura 6

RMN ^1H , en el que se aprecian las señales esperadas para la estructura 10.

En el espectro de RMN ^1H aparece la señal cerca a 1,50 ppm de los grupos metilo, el heptulete cerca a 4,15 ppm de los hidrógenos metínicos de los tres grupos isopropoxilos,⁽³⁾ y las señales características del grupo trindenilo. También se aprecian un poco más desplazadas en 7,43 y 7,61 ppm dos tripletes que corresponden a los hidrógenos del anillo ciclo-pentadienilo donde se encuentra coordinado el titanio.

Para facilitar el análisis del espectro de RMN ^1H e identificar mejor el producto de la reacción del numeral 6 se decidió sintetizar el compuesto 10 a partir de la reacción directa entre el trindenilitio y

clorotrisisopropoxititanio(IV) modificando la ruta propuesta por Kucht, Chien y Rausch.⁽³⁾

El producto que se obtuvo por la ruta directa (numeral 7) para la obtención de 10, fue caracterizado por espectroscopía RMN ^1H y RMN ^{13}C . El espectro de RMN ^1H presentó las mismas señales características del espectro de RMN ^1H del producto de la reacción del numeral 8, lo cual confirma la obtención del compuesto 10 por dos rutas diferentes. Además, las señales que se encuentran en el espectro de RMN ^{13}C se ajustan con la estructura 10. En este espectro se presenta la señal en 68,1 ppm característica del carbono unido al oxígeno en el grupo isopropoxilo. Así como también las señales entre 128–134 ppm y 29,4–38,7 ppm caracte-

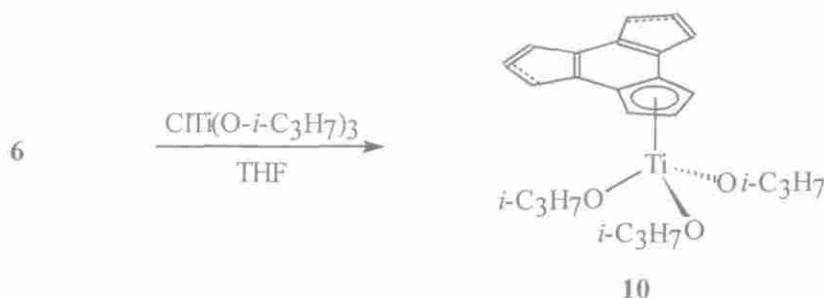


Figura 7

rísticas del ligante, y cerca de 29,7 ppm las señales de los grupos metilos.

En este trabajo se mostró que los derivados trisisopropoxititanio **10** pueden ser obtenidos directamente de la reacción entre trindenillitio y clorotrisisopropoxititanio(IV) o por la conversión de los derivados clorados de Ti(III) **9** o Ti(IV) **8** con isopropanol en presencia de trietilamina. También se sintetizaron los derivados trimetilsililtrindeno, los cuales al ser tratados con tetracloruro de titanio dan como resultado especies reducidas de Ti(III) **9**. Con el uso de los procedimientos de síntesis adecuados estas especies reducidas pueden ser convertidas en especies de Ti(IV) **10**, que al igual que los derivados clorados **9** tienen gran potencial en la polimerización sindioselectiva de estireno.⁽¹⁻⁵⁾

Los resultados obtenidos en este trabajo abren la puerta a la realización de ensayos de polimerización de estireno empleando los derivados de Ti(III) y Ti(IV) sintetizados, lo que confirmaría su actividad catalítica sindioselectiva. Estos resultados serán divulgados oportunamente.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue posible gracias a la financiación de COLCIENCIAS (11010503499) y de la DIB UN (903522) para el Proyecto "Nuevos Ligandos con Alta Densidad Electrónica y su Aplicación en Síntesis de Catalizadores Organometálicos". Se agradece la colaboración del Dr. Marvin Rausch de la Universidad de Massachusetts en Amherst (EUA) por la toma de los espectros de RMN ¹H y de microanálisis elemental y a la Dra Fabio-

la Espejo del Instituto de Inmunología Hospital San Juan de Dios, por la toma de los espectros RMN ¹H.

BIBLIOGRAFÍA

1. Ishihara, N.; Seimiya, T.; Kuramoto, M.; Uoi, M. *Macromolecules* **1986**, *19*, 2464.
2. Ishihara, N.; Kuramoto, M.; Uoi, M. *Macromolecules* **1988**, *21*, 3356.
3. Kucht, A.; Kucht, H.; Barry, S.; Chien, J. C. W.; Rausch, M. D. *Organometallics* **1993**, *12*, 3075.
4. Kucht, H.; Kucht, A.; Chien, J. C. W.; Rausch, M. D. *Appl. Organomet. Chem.* **1994**, *8*, 393.
5. Ready, T. E.; Day, R. O.; Chien, J. C. W.; Rausch, M. D. *Macromolecules* **1993**, *26*, 5822.
6. Foster, P.; Chien, J. C. W.; Rausch, M. D. *Organometallics* **1996**, *15*, 2404.
7. Katz, T. J.; Slusarek, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1058.
8. Lynch, T. J.; Helvenston, M. C.; Rheingold, A. L.; Staley, D. L. *Organometallics* **1989**, *8*, 1959.
9. Helvenston, M. C.; Lynch, T. J. *Organomet. Chem.* **1989**, *350*, C50.
10. Shriver, D. F. *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*. McGraw-Hill, New York, **1969**.
11. Thorpe, J. F.; Kon, A. R. *Organic. Syn. Coll.* 2nd Ed. **1941**, *1*, 192-193.

12. Mayer, R.; *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 1443.
13. Corbin, T. F.; Hahn, R. C.; Shechter, H. *Organic Syntheses*. Coll. Vol. V: Wiley: New York, **1973**, 153.
14. Wade, S. R.; Wallbridge, M. G. H.; Willey, G. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1982**, 271.
15. a) Chien, J. C. W.; Salajka, Z. *J. Polym. Sci.; Part A. Polym. Chem.* **1991**, *29*, 1253. b) Chien, J. C. W.; Salajka, Z.; Dong, S. *Macromolecules* **1992**, *25*, 3199.
16. Alder, K.; Fremery, M. *Tetrahedron* **1961**, *14*, 190.
17. a) Elvidge, J. A.; Foster, R. G. *J. Chem. Soc.* **1964**, 981. b) Mstislavsky, V. I.; Korenevsky, V. A.; Sergeyen, N. M.; Solkan, V. N. *Org. Mag. Res.* **1976**, *8*, 368.
18. Rigby, S. S.; Stradiotto, M.; Brydges, S.; Pole, D. L.; Top, S.; Bain, A. D.; McGlinchey, M. J. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3735.
19. a) Jutzi, P. *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 983. b) Dahlhaus, J.; Bangel, M.; Jutzi, P. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *474*, 55.
20. Flores, J. C.; Wood, J. S.; Chien, J. C. W.; Rausch, M. D. *Organometallics* **1996**, *15*, 4944.
21. Thomas, J. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *111*, 279.
22. a) Schmidt, G.; Thewalt, U.; Hanus, V.; Mach, K. *Collect. Czech. Chem. Commun* **1998**, *63(5)*, 636 b) Gauvin, F.; Britten, J.; Samuel, E.; Harrod, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1489.