



INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO  
Universidade Técnica de Lisboa

# **Complexos paramagnéticos de Ti(III) para acoplamento radicalar de substratos orgânicos**

**Filipe Miguel Pena Madeira**

Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em

**Química**

**Júri**

Presidente: Prof.<sup>a</sup> Maria Matilde Duarte Marques

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Ana Margarida Sousa Dias Martins

Vogal: Prof.<sup>a</sup> Maria Fernanda do Nascimento Neves de Carvalho

**Outubro de 2010**

## **Âmbito do trabalho**

O presente trabalho sucede na continuação e complementaridade de uma tese de doutoramento, ainda em curso. Os resultados obtidos complementam estudos realizados anteriormente e foram realizados com vista a esclarecer alguns aspectos particulares que os estudos anteriores não permitiam fundamentar convenientemente. A discussão que se apresenta engloba por isso a informação disponível no grupo de investigação em que esta tese se integrou. Caso contrário, tornar-se-ia praticamente impossível discutir e contextualizar os resultados usando apenas aqueles que foram obtidos no curto período de tempo destinado ao trabalho experimental de uma tese de mestrado.

## Agradecimentos

Em primeiro lugar, quero agradecer a todas as pessoas que colaboraram directa e indirectamente na realização deste trabalho experimental, e peço a vossa compreensão mas torna-se impraticável referir toda a gente.

Quero agradecer especialmente à Professora Ana Margarida Martins por me ter dado a oportunidade de trabalhar nesta interessante área de investigação e por todo o esforço, apoio e dedicação continuamente prestados. Agradeço igualmente todo o conhecimento e *know-how* que partilhou comigo, essenciais para o meu desenvolvimento científico. O seu optimismo e a sua perspectiva crítica na interpretação dos resultados, mesmo quando menos satisfatórios, demonstraram-me que não só de um único vértice é constituído um prisma, e na vida não podemos restringir a nossa visão à perspectiva que nos limita.

Aos meus colegas e amigos: Ana Catarina Araújo, Ana Coelho, Ana Rita Mariano, André Martins, Catarina Trindade, Carolina Carias, Clara Gomes, Cláudia Figueira, Jaime Coelho, Luís Alves, Kostantine Luzyanin, Maria Augusta, Patrícia Lopes, Patrícia Silva, Pedro Silva, Rui Pedro, Sara Lobo e Vânia André, agradeço todo o apoio emocional, todas as trocas de ideias e todos os bons momentos pelos quais passámos, fundamentais à realização de um bom trabalho experimental.

Em especial destaque, quero agradecer à Sónia Barroso que, sem cargo de responsabilidade, dispensou do seu tempo e me deu todo o apoio necessário e requerido para a estruturação teórica e prática deste trabalho experimental. Agradeço-lhe também por todos os truques e técnicas que me ensinou, quer na bancada, quer no RMN, bem como pela ajuda indispensável na caracterização dos cristais obtidos, por raio-X.

Por fim, quero agradecer aos meus pais e à minha irmã, por toda a força, apoio sentimental e incentivo prestado em todas as fases, quer deste trabalho, quer de todo o curso.

## Resumo

Os complexos de titânio(III) têm sido utilizados como mediadores efectivos na formação de novas ligações carbono-carbono, através do acoplamento radicalar de substratos orgânicos. De uma perspectiva histórica, observa-se que os sistemas catalíticos de titânio mais activos para este tipo de transformações iniciaram-se com ligandos bis-ciclopentadienilo, mas depressa foram substituídos por outros com uma natureza química bem diferente.

Neste trabalho é estudada a reactividade de uma nova classe de complexos de Ti(III), suportados por ligandos diamina bis(fenolato), face a reacções de transferência electrónica do metal para o substrato. Os alvos de estudo foram os complexos  $\text{TiCl}(\text{THF})\text{N}_2\text{O}_2^{\text{tBu}}$  e  $\text{TiCl}(\text{py})\text{N}_2\text{O}_2^{\text{tBu}}$ , os primeiros complexos neutros descritos na literatura para esta categoria de compostos. O grande interesse destes sistemas baseia-se na selectividade e na eficiência que estes ligandos, tetracoordenantes e volumosos, podem conferir à reactividade dos seus complexos, características de que as reacções radicalares geralmente carecem.

Para compreender a reactividade destes complexos diamina bis(fenolato), foi estudada a oxidação dos mesmos pelo catião ferricínio,  $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+$ , que ocorre por um mecanismo de 'single-electron transfer' e foi investigada a estabilidade dos novos complexos catiónicos gerados,  $[\text{Ti}^{\text{IV}}]^+$ . Verificou-se que a extrema instabilidade dos complexos catiónicos leva à sua decomposição, com formação de complexos monoméricos,  $\text{TiCl}_2\text{N}_2\text{O}_2^{\text{tBu}}$ , e diméricos,  $[\text{TiClN}_2\text{O}_2^{\text{tBu}}]_2(\mu\text{-O})$ , de Ti(IV), com estabilidade acrescida. Também foi preparado o complexo benzílico  $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})(\text{THF})\text{N}_2\text{O}_2^{\text{tBu}}$  com a finalidade de entender a sua estabilidade.

Além das reacções de transferência electrónica entre centros metálicos, foi tentado o acoplamento radicalar directo entre o complexo  $\text{TiCl}(\text{THF})\text{N}_2\text{O}_2^{\text{tBu}}$  e o acetonitrilo, como substrato orgânico aceitador de electrões. Do aquecimento do sistema apenas resultou o que parece ser uma espécie dimérica com ligandos Cl em ponte. Para testar essa hipótese, procedeu-se à oxidação directa da espécie formada com o catião ferricínio, mas os resultados mostraram-se complexos e inconclusivos.

Foi ainda estudada a resistência à hidrólise do complexo  $[\text{TiClN}_2\text{O}_2^{\text{tBu}}]_2(\mu\text{-O})$ , apontado como um potencial agente citotóxico; os resultados mostram que há formação de possíveis espécies poliméricas insolúveis com ligações Ti-O-Ti.

**Palavras-chave:** titânio; diamina bis(fenolato); formação da ligação C-C; transferência electrónica; acoplamento radicalar; complexos catiónicos

## Abstract

Titanium(III) complexes have been used as effective mediators in new carbon-carbon bonds formation by radical coupling of organic substrates. From a historical perspective, the most active titanium catalytic systems for this kind of transformations begun with bis-cyclopentadienyl ligands, but they were quickly substituted by others with different chemical nature.

In this work, the reactivity of a brand new class of Ti(III) complexes, supported by diamine bis(phenolate) ligands, is studied towards electron-transfer reactions from metal to substrates. The main target complexes were  $\text{TiCl}(\text{THF})\text{N}_2\text{O}_2^{\text{t-Bu}}$  and  $\text{TiCl}(\text{py})\text{N}_2\text{O}_2^{\text{t-Bu}}$ , which are the first neutral Ti(III) complexes of this type described in literature. The huge interest in these systems is based on the high selectivity and efficiency introduced by these tetracoordinating and bulky ligands. Such specifications are usually missing in radical reactions.

To better understand the reactivity of such diamine bis(phenolate) complexes, we studied their oxidation by the ferricinium cation,  $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+$ , by a 'single-electron transfer' mechanism, and investigated the stability of the new cationic complexes generated,  $[\text{Ti}^{\text{(IV)}}]^+$ . The extreme instability of the cationic complexes led to their decomposition, with formation of stable monomeric,  $\text{TiCl}_2\text{N}_2\text{O}_2^{\text{t-Bu}}$ , and dimeric,  $[\text{TiClN}_2\text{O}_2^{\text{t-Bu}}]_2(\mu\text{-O})$ , complexes.  $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})(\text{THF})\text{N}_2\text{O}_2^{\text{t-Bu}}$  was also prepared in order to study its stability.

Direct radical coupling between  $\text{TiCl}(\text{THF})\text{N}_2\text{O}_2^{\text{t-Bu}}$  and acetonitrile, used as an electron-acceptor organic substrate was attempted. Heating the system, over a period of time, only produced a paramagnetic species that is tentatively formulated as a hypothetical dimeric species with bridging chloride ligands. To test this hypothesis, we proceed to the direct oxidation of this species with the ferricinium cation, but the reaction gave complex and inconclusive results.

We still studied the hydrolysis resistance of complex  $[\text{TiClN}_2\text{O}_2^{\text{t-Bu}}]_2(\mu\text{-O})$ , expected as potential cytotoxic agent. The results are consistent with the formation of insoluble polymeric species with Ti-O-Ti bonds.

**Keywords:** titanium; diamine bis(phenolate); C-C bond formation; electron-transfer; radical coupling; cationic complexes

# Índice

<b>1. Introdução teórica</b>	pág. 1
1.1. Complexos metallocénicos de titânio(III)	pág. 2
1.2. Complexos de titânio(III) suportados por ligandos com átomos doadores N, O ou ambos	pág. 11
<b>2. Resultados</b>	pág. 17
<b>3. Conclusões</b>	pág. 35
<b>4. Parte experimental</b>	pág. 37
4.1. Procedimentos gerais	pág. 37
4.2. Sínteses	pág. 38
4.2.1. Síntese do ligando $H_2N_2O_2^{t-Bu}$	pág. 38
4.2.2. Síntese do sal de ferricínio $[Cp_2Fe][BPh_4]$	pág. 39
4.2.3. Síntese de complexo $TiCl(THF)N_2O_2^{t-Bu}$	pág. 39
4.2.4. Síntese do complexo $TiCl(py)N_2O_2^{t-Bu}$	pág. 40
4.2.5. Síntese de complexo $Ti(CH_2Ph)(THF)N_2O_2^{t-Bu}$	pág. 40
4.2.6. Síntese do complexo catiónico $[TiCl(THF)N_2O_2^{t-Bu}][BPh_4]$	pág. 41
4.2.7. Síntese do complexo catiónico $[TiCl(py)N_2O_2^{t-Bu}][BPh_4]$	pág. 41
4.2.8. Síntese do óxido $[TiClN_2O_2^{t-Bu}]_2(\mu-O)$	pág. 42
4.2.9. Reacção de hidrólise do óxido $[TiClN_2O_2^{t-Bu}]_2(\mu-O)$	pág. 43
4.2.10. Reacção de oxidação do sistema reaccional: $TiCl(THF)N_2O_2^{t-Bu} + CH_3CN$	pág. 43
4.2.11. Síntese do complexo $TiCl_2N_2O_2^{t-Bu}$	pág. 44
<b>5. Referências</b>	pág. 47

## Lista de abreviaturas

COSY – *Correlation spectroscopy*

Cp – ciclopentadienilo

DMA – dimetilamina

DMF – dimetilformamida

$\text{H}_2\text{NO}_2^{\text{Me}} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{-2-HO-3,5-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2)_2$

$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2^{\text{Me}} = \text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{-2-HO-3,5-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2)_2$

$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2^{\text{t-Bu}} = \text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{-2-HO-3,5-}^{\text{t}}\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_2)_2$

HSQC – *Heteronuclear Single Quantum Coherence*

NOESY – *Nuclear Overhauser effect spectroscopy*

Py - piridina

RMN – ressonância magnética nuclear

RPE – ressonância paramagnética electrónica (do inglês, EPR)

RRO - *radical ring-opening*

SET – *single-electron transfer*

Silox =  $^{\text{t}}\text{Bu}_3\text{SiO}^-$

TEMPO – radical 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-óxilo

THF – tetrahidrofurano

# Índice de figuras e tabelas

## Figuras

- Figura 1** – A elevada instabilidade do titanoceno  $Ti(\eta^5-C_5H_5)_2$ , **1**, leva à sua decomposição de onde resulta o dímero  $[\mu-\eta^5:\eta^5-C_{10}H_8][(\eta^5-C_5H_5)Ti(\mu-H)]_2$ , **2**, por activação de ligações C-H do anel de ciclopentadienilo pág. 2
- Figura 2** - O acoplamento radicalar entre o complexo **3**,  $Cp_2TiR$  e o nitrilo  $R'CN$ , **4**, leva à formação do intermediário **M**, que rapidamente dimeriza, originando o produto **5** pág. 3
- Figura 3** – Vias reaccionais de preparação do cloreto de titanoceno(III) pág. 4
- Figura 4** – Diferença no número de electrões entre o complexo **6** e a sua forma dimérica **7**. Na presença de um solvente não prótico, o dímero **7** dissocia-se, havendo coordenação de uma molécula de solvente pág. 4
- Figura 5** – Agregado trinuclear gerado pela associação do complexo **6** com sais de  $MCl_2$ , pela via sintética utilizando metais redutores pág. 5
- Figura 6** – Reacção de abertura de epóxidos promovida pelo cloreto de titanoceno, **6**, via radicalar, com consequente formação de alcenos (eq.1) ou de álcoois (eq. 2) pág. 5
- Figura 7** – A utilização de epóxidos que permitam uma maior conjugação electrónica do radical, favorece reacções de acoplamento entre moléculas de substrato pág. 6
- Figura 8** – Formação do aquacomplexo catiónico  $[Cp_2Ti(H_2O)]^+$  em meio aquoso pág. 6
- Figura 9** – Esquema representativo do acoplamento de carbonilos (reacção de McMurry) promovido por complexos de titânio em baixos estados de oxidação (superfície activa de  $Ti(0)$ ). A via **A** segue uma reacção de acoplamento entre 2 moléculas de substrato enquanto a via **B**, mecanismo proposto mais recentemente, passa pela formação de uma espécie carbénica que reage com outra molécula de substrato, originando a olefina final pág. 7
- Figura 10** – Agregados trinucleares com centros de Mn (**14**) e Mg (**15**). O agregado **15** leva à formação estereosselectiva do pinacol **16**, devido à estrutura do intermediário diradicalar. pág. 8
- Figura 11** – Diferença estrutural nos produtos obtidos por acoplamento radicalar de aldeídos utilizando o cloreto de titanoceno(III) na forma monomérica (**6**) e dimérica (**7**) pág. 9
- Figura 12** – Esquema da síntese do complexo  $Cp_2TiBH_4$  (**19**) através da reacção do complexo **6** com boro-hidreto de sódio pág. 9
- Figura 13** – Sistema catalítico de redução de halogenetos de arilo (bromobenzeno) pelo complexo **19**. Utilizando aminas terciárias como a piridina (py) obtém-se o respectivo hidreto de arilo (benzeno), enquanto que da utilização de um sistema com dimetilformamida (DMF), o produto resultante incorpora a unidade  $NMe_2$  (*N,N*-dimetilaniлина) pág. 10
- Figura 14** – Estrutura química do complexo  $Ti(silox)_3$  (**21**) pág. 11



- Figura 15** – Esquema global da reactividade do complexo **21** com a benzofenona para gerar o dímero **23**. Quando o radical intermediário **22** é tratado com Ph<sub>3</sub>SnH ocorre a formação do complexo (silox)<sub>3</sub>Ti-OCHPh<sub>2</sub>. O estudo com 4,4'-dimetil-benzofenona revelou que a formação do radical **22** é reversível, explicando a formação do dímero **24** pág. 12
- Figura 16** – Acoplamento heterobimetálico entre os intermediários radiculares **26-NCPH** e **25-OCO** com formação do complexo bimetálico **27** pág. 13
- Figura 17** – Reacção do complexo **25b** com uma 1,4-difenilbutano-1,4-diona gera um enol de titânio por clivagem da ligação C-C. O complexo **25b** também promove a desalogenação do composto **27**, com formação de **28** por rearranjo radicalar pág. 13
- Figura 18** – Ligandos amina bis(fenolato), NO<sub>2</sub><sup>Me</sup>, e diamina bis(fenolato), N<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>Me</sup>, e as respectivas espécies octaédricas Lig<sub>2</sub>M e LigMX<sub>2</sub> pág. 14
- Figura 19** – Estrutura química do complexo zwitteriónico **29** obtido por redução do respectivo complexo de Ti(IV) com amálgama de sódio pág. 15
- Figura 20** – Estruturas do ligando **30** e dos complexos neutros de Ti(III) com THF, **31**, e com piridina, **32** pág. 15
- Figura 21** – Da reacção do complexo **31** com acetonitrilo, com aquecimento, ao fim de 96 horas, obtém-se o dímero [TiN<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>t-Bu</sup>]<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>, **33** pág. 16
- Figura 22** – Esquema de síntese do ligando **30** através da reacção entre o 2,4-di-*tert*-butil-fenol, a *N,N*-dimetiletilenodiamina e o formaldeído pág. 17
- Figura 23** – Mecanismo de síntese do ligando **30** e da reacção secundária que gera a benzoxazina **35** pág. 18
- Figura 24** – Espectro de <sup>1</sup>H RMN do ligando **30**, em CDCl<sub>3</sub>, com atribuição dos sinais pág. 18
- Figura 25** – Esquema de síntese dos complexos **31** e **32**, por meio do ligando de sódio **36** pág. 19
- Figura 26** – Configurações relativas *cis* e *trans* para os grupos fenolato pág. 20
- Figura 27** – Formação do óxido a partir de uma solução do complexo **31** em THF exposta ao ar pág. 20
- Figura 28** – Espectro de IV realizado em pastilha de KBr para o óxido **37** (espectro A) e para o sólido resultante da hidrólise de **37** (espectro B) pág. 21/22
- Figura 29** – Estrutura polimérica possível para o produto de hidrólise do óxido **37** pág. 22
- Figura 29** – Estrutura prevista para o complexo **38** e **39** pág. 23
- Figura 30** – Estruturas dos complexos **37** e **40** co-cristalizadas conseguidas por meio de análise dos cristais obtidos da solução de **39** em Et<sub>2</sub>O pág. 23
- Figura 32** – Possível mecanismo de formação dos complexos **40** e **37** por decomposição do complexo benzílico **38** pág. 24

- Figura 33** – Semi-reações de oxidação do Ti(III) no complexo diamina bis(fenolato) e redução do Fe(III) no catião ferricínio, por transferência de um único electrão entre os centros metálicos pág. 25
- Figura 34** – Rearranjo do catião **42** por abstracção de um ião fluoreto, com formação de 2 isómeros (**43a** e **43b**) com uma configuração *cis* para os grupos fenolato pág. 26
- Figura 35** – Esquema sintético da formação dos complexos catiónicos **44** e **45** com contra-ião  $\text{BPh}_4^-$  pág. 27
- Figura 36** – Estrutura química do dicloreto **46** pág. 27
- Figura 37** – Diagrama ORTEP-3 do complexo  $\text{TiCl}_2\text{N}_2\text{O}_2$ , utilizando elipsóides com 40% de nível de probabilidade. Para simplificação esquemática, os átomos de hidrogénio foram omitidos pág. 28
- Figura 38** – Possível estrutura para o complexo zwitteriónico  $[\text{TiCl}(\text{THF})\text{N}_2\text{O}_2^{t\text{Bu}}.\text{NaCl}]$ , **47** pág. 29
- Figura 39** – Reacção de oxidação do complexo **31**, via formação do complexo ‘ato’ **47**, na qual resulta o dicloreto **46** pág. 30
- Figura 40** – Diferença entre as orbitais dos pares electrónicos não partilhados localizadas nos átomos de azoto ( $\text{sp}_2$ ) e oxigénio ( $\text{sp}_3$ ) da piridina e THF, respectivamente pág. 30
- Figura 41** – Evolução do sistema do complexo **31** com acetonitrilo ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), em tolueno, ao longo do tempo com aquecimento constante a  $70^\circ\text{C}$  pág. 32
- Figura 42** – A diferença de electronegatividade entre o carbono e o cloro reflecte-se na natureza da ligação química Ti-L, com L = carbono ou cloro pág. 34
- Figura 43** – Reacção de acoplamento radicalar entre o complexo **31** e o radical TEMPO (**49**) pág. 34

## Tabelas

- Tabela 1** – Parâmetros estruturais seleccionados para o complexo **46**,  $\text{TiCl}_2\text{N}_2\text{O}_2^{t\text{Bu}}$  pág. 29
- Tabela 2** – Dados cristalográficos experimentais seleccionados e parâmetros de refinamento de estrutura para o complexo  $\text{TiCl}_2\text{N}_2\text{O}_2^{t\text{Bu}}$  pág. 38

## 1. Introdução

O desafio principal na síntese de compostos orgânicos, quer simples ou complexos, é a construção de ligações carbono-carbono. De entre as várias metodologias envolvendo reacções polares, radicalares (acoplamento radicalar e transferência electrónica) ou pericíclicas disponíveis para a formação de ligações C-C, as reacções radicalares são aquelas que receberam menor atenção até então<sup>1</sup>. Não só devido a noções erróneas de que estas carecem de selectividade ou são incontroláveis, mas essencialmente pelo facto de que as técnicas que permitem caracterizar espécies paramagnéticas não atingiram ainda níveis de sofisticação suficientemente elevados, tal como sucede para o estudo de espécies diamagnéticas.

São conhecidos diversos métodos para gerar radicais mediados por compostos que possuem metais de transição como o Fe ou o Cu, mas verifica-se um interesse considerável no desenvolvimento de novos reagentes e métodos capazes de conduzir, de forma eficaz e controlada, a este fim<sup>1,2</sup>.

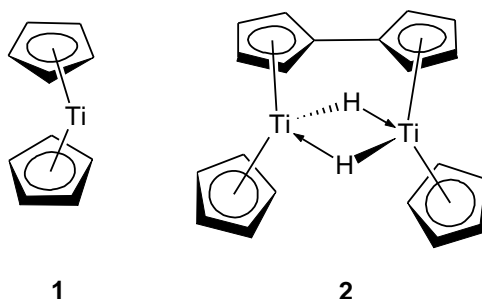
Desde cedo que o estudo de sistemas radicalares com metais da esquerda da Tabela Periódica, nomeadamente o titânio, tem sido alvo de intensa investigação. Dado o carácter paramagnético (centro metálico  $d^1$ ) e pelo facto de ser um centro bastante ácido e oxofílico, o Ti(III) reúne as condições químicas necessárias para levar a cabo este tipo de transformações com sucesso. Além do mais, o uso de compostos de titânio não fica limitado a sistemas catalíticos, mas também é frequentemente usado em quantidades estequiométricas devido à grande abundância, baixo custo e baixa toxicidade associada a este elemento<sup>2</sup>.

A química radicalar destas espécies centra-se sobretudo em derivados ciclopentadienilo de titânio(III), embora grandes progressos tenham sido feitos para desenvolver complexos com outro tipo de ligandos (*vide* secção **1.2.**), que estabilizem estas espécies paramagnéticas extremamente reactivas, inculcando igualmente a régio-, quimio- e enantioselectividade pretendida nos produtos obtidos.

## 1.1. Complexos bis-ciclopentadienilos de titânio(III)

A partir de 1950 os ligandos ciclopentadienilo (Cp) começaram a despertar mais do que uma curiosa atenção. A descoberta do ferroceno, que é dotado de uma notável estabilidade,<sup>3</sup> levou a que os estudos com este tipo de ligandos fossem inicialmente focados em metais de transição da direita, mas depressa se verificou que esta química se tornava mais intrigante por cada passo que se dava para a esquerda da tabela periódica<sup>4</sup>.

Após tentativas de preparar e isolar o titanoceno  $\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ , **1**, verificou-se a sua extrema instabilidade. Da sua decomposição, além de outros produtos secundários<sup>5,6,7</sup>, foram detectadas espécies resultantes da activação de ligações C-H<sup>8</sup>. De facto, o titanoceno leva a cabo um rearranjo oxidativo (**Figura 1**) para gerar o dímero **2**,  $[\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_8][(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\mu\text{-H})]_2$ , que apresenta um ligando fulvaleno em ponte.



**Figura 1** – A elevada instabilidade do titanoceno  $\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ , **1**, leva à sua decomposição de onde resulta o dímero  $[\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_8][(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\mu\text{-H})]_2$ , **2**, por activação de ligações C-H do anel de ciclopentadienilo

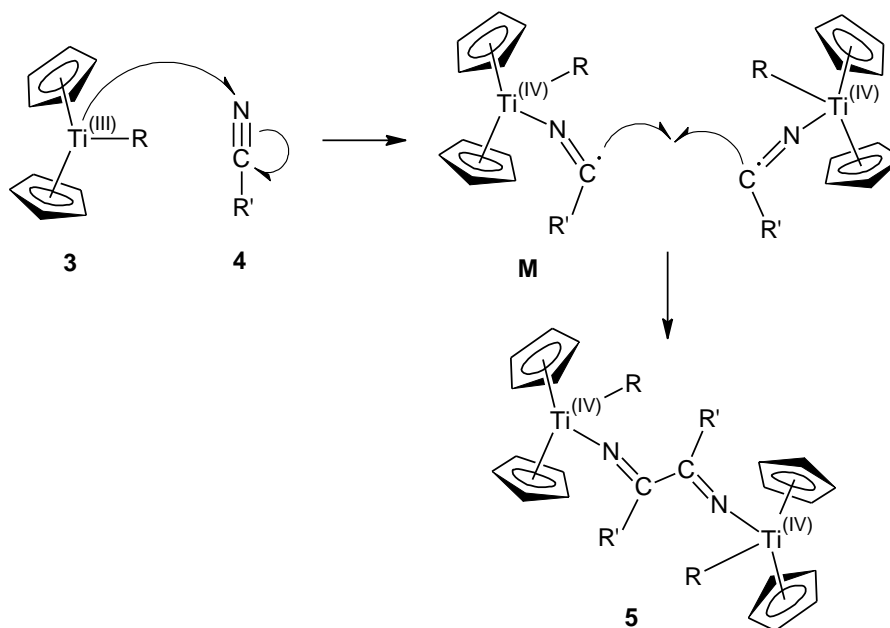
Ainda que a instabilidade acrescida do titanoceno não se mostre vantajosa em termos práticos, as características estruturais e electrónicas únicas dos ligandos Cp (e Cp substituídos) permitiram desenvolver inúmeros compostos derivados com estabilidade considerável<sup>9</sup>.

A primeira observação de um acoplamento radical efectuado por complexos de Ti(III) foi feita por De Boer e Teuben<sup>10</sup>, em 1978, quando da reacção de  $\text{Cp}_2\text{TiR}$ , **3**, com vários nitrilos,  $\text{R}'\text{CN}$ , **4**, (**Figura 2**) resultaram complexos diméricos de Ti(IV), **5**, com ligandos diimina em ponte.

A formação do dímero **5** foi acompanhada por espectroscopia de infravermelho. O desaparecimento gradual da banda de absorção a  $2235\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ) à medida que uma nova banda ganha intensidade, a  $1665\text{ cm}^{-1}$ , é indicativo da conversão dos grupo nitrilo dos substratos em ligações C=N. Esta evidência corrobora uma forte retrodoação electrónica do metal para o substrato orgânico<sup>10</sup>.

O primeiro passo na reacção do  $\text{Cp}_2\text{TiR}$  com  $\text{R}'\text{CN}$  é a coordenação do nitrilo ao centro metálico, seguido de um rearranjo electrónico para gerar o intermediário **M** (**Figura 2**). A deslocalização do electrão desemparelhado do titânio para a função nitrilo é confirmada pela

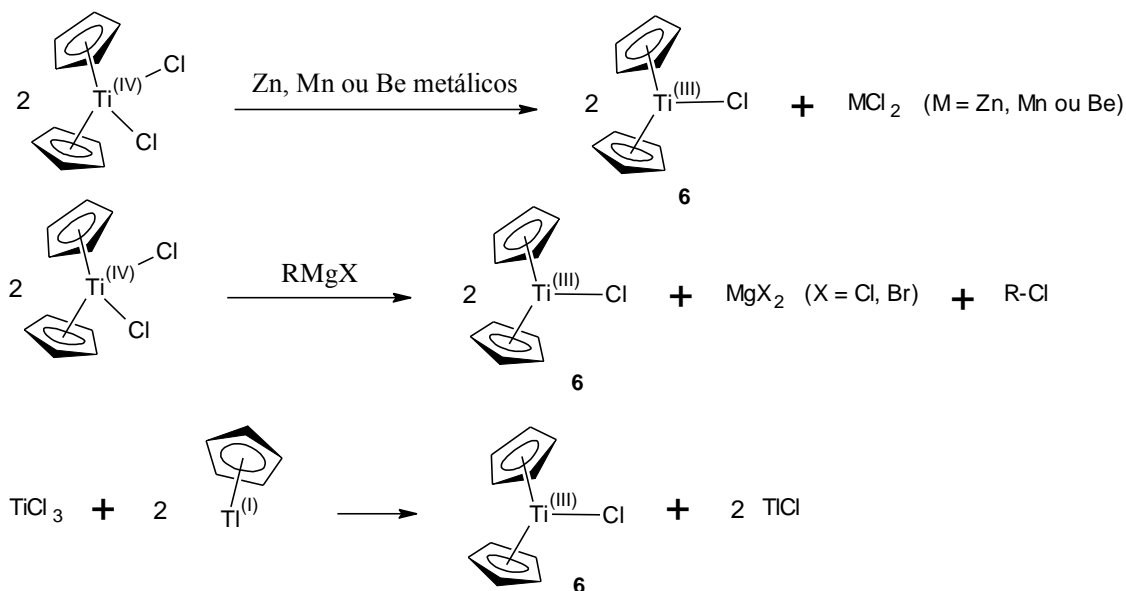
alteração do sinal de RPE que passa de um singuleto, no complexo **3** ( $g \approx 1.99$ ), para um espectro de 3 linhas ( $g \approx 1.95$ ), devido à interacção com o  $^{14}\text{N}$ , confirmando a presença de um radical centrado no carbono. A observação de que grupos  $\text{R}'$  volumosos (e.g.  $\text{R}' = \text{}^t\text{Bu}$ ) impedem a dimerização do substrato é explicada pelo impedimento espacial em torno do carbono reactivo<sup>10</sup>.



**Figura 2** – O acoplamento radicalar entre o complexo **3**,  $\text{Cp}_2\text{TiR}$  e o nitrilo  $\text{R}'\text{CN}$ , **4**, leva à formação do intermediário **M**, que rapidamente dimeriza, originando o produto **5**

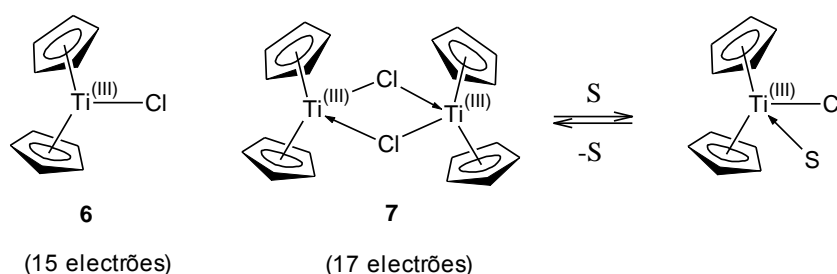
Neste contexto de reactividade, o cloreto de titanoceno(III),  $\text{Cp}_2\text{TiCl}$ , **6**, tem recebido muita atenção como agente de transferência mono-electrónica e catalisador de uma diversidade de reacções radiculares. Entre estas, destaca-se a abertura de anel radicalar de epóxidos<sup>11-14</sup> e a síntese de pinacóis<sup>15,16</sup> e carbohidratos simples<sup>17,18</sup> por acoplamento radicalar.

O complexo verde  $\text{Cp}_2\text{TiCl}$  pode ser sintetizado por redução *in situ* de  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  com metais<sup>15</sup> (Zn, Mn, Be metálicos) ou reagentes de Grignard<sup>17</sup> ( $\text{RMgX}$ , onde R é um grupo alquilo e  $\text{X} = \text{Cl, Br}$ ), ou então por substituição directa de ligandos<sup>19</sup> com  $\text{TiCl}_3$  e ciclopentadieneto de tálio(I),  $\text{CpTI}$  (**Figura 3**).



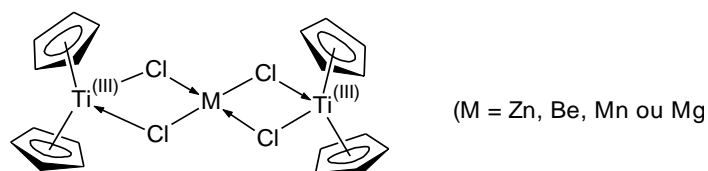
**Figura 3** – Vias reaccionais de preparação do cloreto de titanoceno(III)

O cloreto de titanoceno é obtido como o dímero **7**, com ligandos cloreto em ponte, quando a sua síntese provém da reacção do TiCl<sub>3</sub> com o anião ciclopentadienilo<sup>15</sup>. Tendo em conta o número de electrões (**Figura 4**) do complexo **6**, a formação do dímero (17 electrões) vai de acordo com o expectável para este tipo de compostos. A proximidade da configuração electrónica do centro metálico do composto **7** com uma configuração completa ideal (18 electrões) confere-lhe uma estabilidade superior. No entanto, e devido à grande instabilidade de **6** (15 electrões), esta é a espécie catalítica activa para as transformações supra-citadas. Em solução, o dímero pode ser quebrado por coordenação de uma molécula de solvente não prótico, S, deslocando-se o equilíbrio no sentido da espécie monomérica, Cp<sub>2</sub>TiClS (S = solvente).



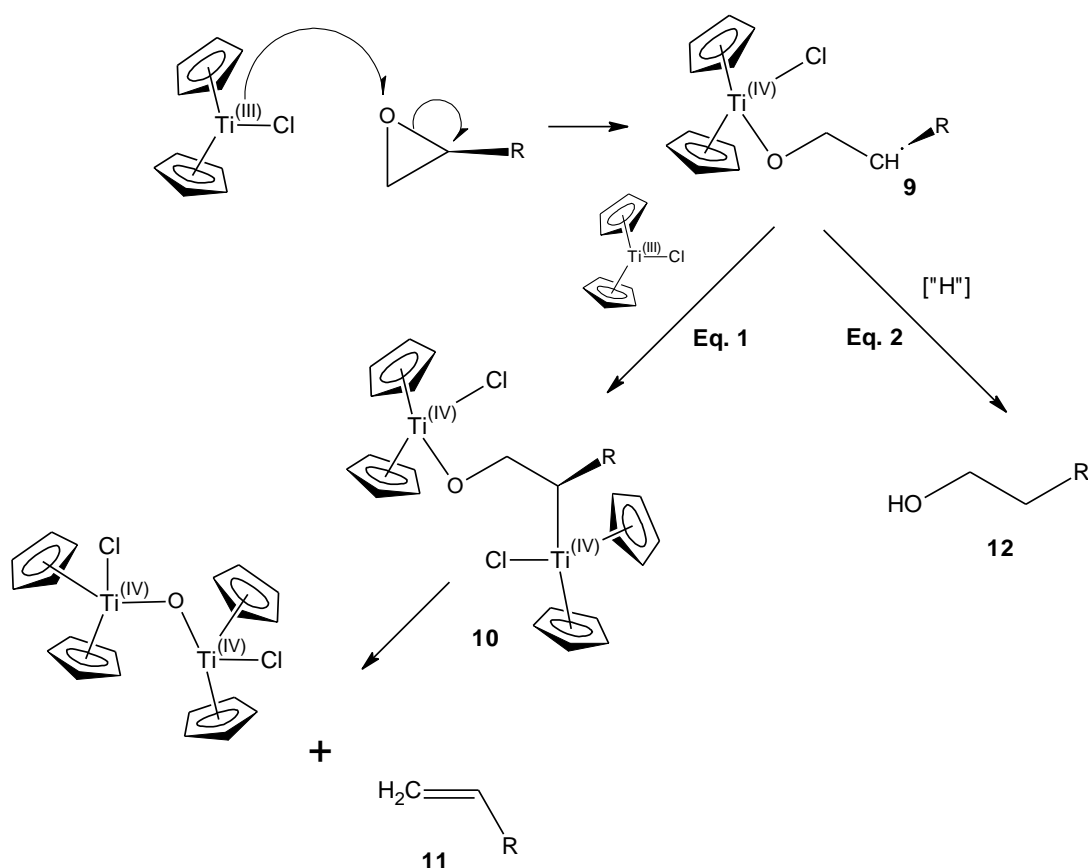
**Figura 4** – Diferença no número de electrões entre o complexo **6** e a sua forma dimérica **7**. Na presença de um solvente não prótico, o dímero **7** dissocia-se, havendo coordenação de uma molécula de solvente

Nos casos em que o cloreto de titanoceno(III) é gerado *in situ* por agentes redutores metálicos, forma-se um complexo trinuclear **8** (**Figura 5**) por agregação do Cp<sub>2</sub>TiCl com os sais metálicos MCl<sub>2</sub><sup>15</sup> (M = Zn, Be, Mn ou Mg). Portanto, a coexistência de um ião metálico poderá afectar dramaticamente a reactividade do complexo **6**.



**Figura 5** – Agregado trinuclear gerado pela associação do complexo **6** com sais de  $MCl_2$ , pela via sintética utilizando metais redutores

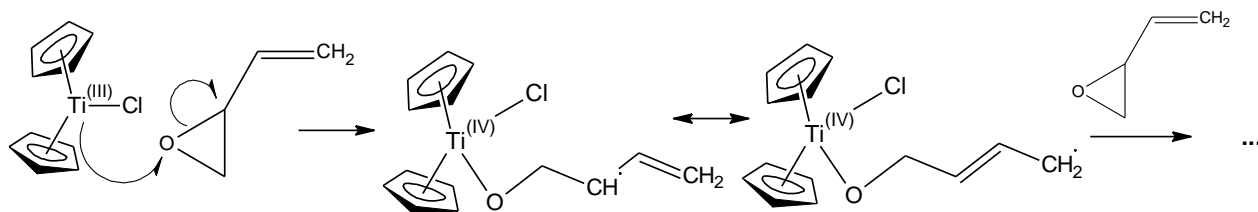
Tal como descrito por RajanBabu e Nugent<sup>12</sup>, o cloreto de titanoceno promove a abertura de epóxidos através da cisão homolítica radicalar da ligação C-O (**Figura 6**), gerando o radical  $\beta$ -titanóxido mais substituído, **9**, *i.e.*, o mais estável. Este intermediário pode então ser ‘armadilhado’ em reacções subsequentes, mediadas por radicais livres, compatíveis com uma gama mais larga de grupos funcionais. Deste modo, os epóxidos proporcionam uma excelente fonte de radicais funcionalizados.



**Figura 6** – Reacção de abertura de epóxidos promovida pelo cloreto de titanoceno, **6**, via radicalar, com consequente formação de alkenos (eq.1) ou de álcoois (eq. 2)

Após a formação do radical **9**, este pode ser capturado por uma nova molécula de  $Cp_2TiCl$  para gerar um alceno **11** formado por desoxigenação do epóxido e por eliminação de espécies do tipo “TiO” (Eq.1, **Figura 6**), ou, na presença de um doador de átomos de hidrogénio, pode ser reduzido a álcool<sup>12</sup>, **12**, (Eq.2, **Figura 6**).

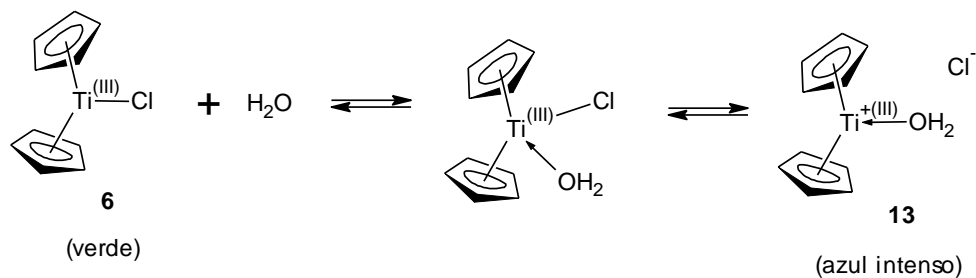
A reacção traduzida pela Eq.1 pode ser levada a cabo para gerar o respectivo alceno quando ocorre a formação de um intermediário  $[\text{TiO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Ti}]$ , **10**, que induz a eliminação de compostos oxo de Ti(IV) (**Figura 6**). Todavia, quando o substrato apresenta a possibilidade de conjugação electrónica, e.g. epóxidos vinílicos, geram-se radicais cujos centros metálicos se encontram a distâncias maiores e desta maneira, o acoplamento radicalar com outra molécula de substrato é favorecido<sup>11</sup> (**Figura 7**).



**Figura 7** – A utilização de epóxidos que permitam uma maior conjugação electrónica do radical, favorece reacções de acoplamento entre moléculas de substrato

Muitas destas reacções são desenvolvidas em solventes orgânicos comuns, como o THF, mas dada a grande consciencialização para os problemas ambientais e a consequente procura por uma química mais “verde”, os sistemas aquosos têm-se tornado potenciais alvos de estudo<sup>11,16,20</sup>. Contudo, muitos dos métodos de acoplamento redutivo são incompatíveis com as condições aquosas ou funcionalidades próticas, e ainda que os próprios reagentes possuam estabilidade aquosa, podem não ser estereosselektivos<sup>19</sup>.

Num meio aquoso (THF/H<sub>2</sub>O), na ausência de oxigénio, a cor verde-lima característica do Cp<sub>2</sub>TiCl muda para um azul intenso. A mudança de cor do complexo deve-se à formação do aqua-complexo catiónico  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})]^+$ , **13** (**Figura 8**). O grande volume espacial dos ligandos Cp confere ao complexo **6** a estabilidade à hidrólise necessária. Nestas condições, curiosamente, a água coordenada ao complexo **6** permite a transferência de um radical H<sup>•</sup>, nas reacções de abertura de epóxidos, de uma forma mais efectiva do que outros reagentes mais tóxicos e dispendiosos<sup>20</sup>.



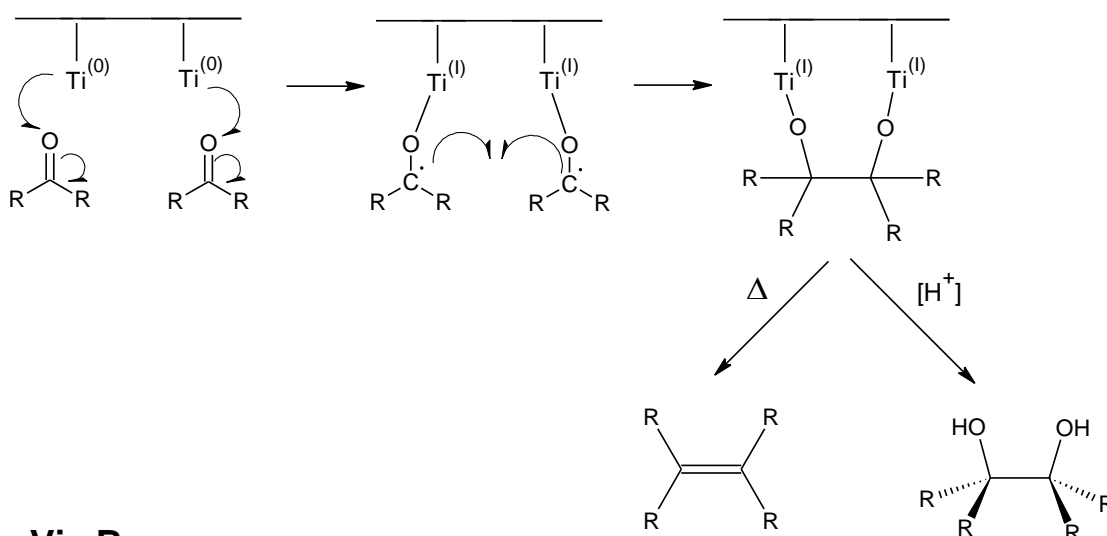
**Figura 8** – Formação do aquacomplexo catiónico  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})]^+$  em meio aquoso

Há mais de 30 anos que foi descoberto que as cetonas e aldeídos sofrem uma dimerização redutiva para produzir olefinas (reacção de McMurry), quando tratados com reagentes de titânio em baixos estados de oxidação<sup>21</sup>. O acoplamento radicalar de carbonilos

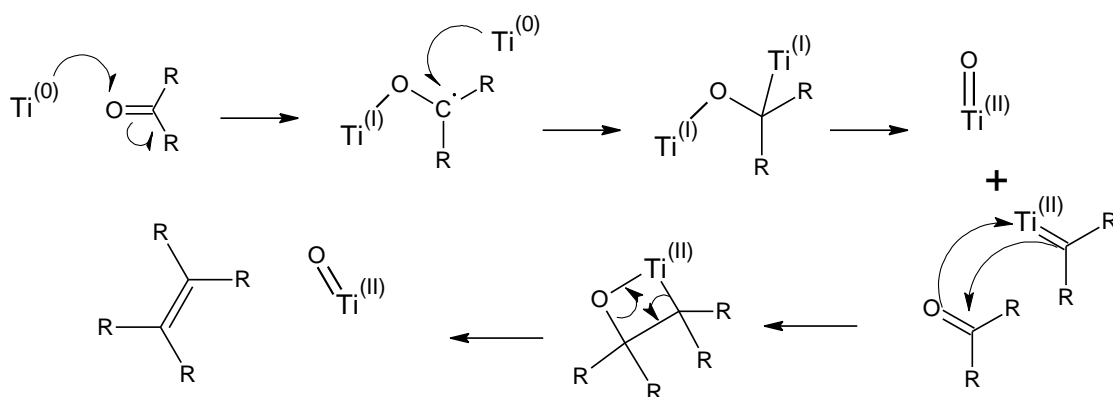


tem-se tornado cada vez mais num poderoso método para formação de ligações C-C. O sistema mais reactivo e reprodutível pode ser obtido por redução do  $\text{TiCl}_3$  com Zn-Cu e foi o utilizado para a maioria dos acoplamentos. Das evidências experimentais presume-se que a forma activa são partículas finas de  $\text{Ti}(0)$ , (o solvente tem uma forte influência na formação destas), onde se adsorvem as moléculas de reagente a fim de se dar a reacção de acoplamento, para gerar o pinacolato (via **A**, **Figura 9**). De seguida, quando aquecido, ocorre a desoxigenação do substrato para gerar a olefina; se houver fontes próticas (e.g.  $\text{H}_2\text{O}$ ) no meio reaccional, obtém-se o diálcool. Hoje em dia crê-se que os intermediários desta reacção passam por um carbeno do tipo Schrock,  $\text{C}=[\text{Ti}]$ , tipicamente encontrado para espécies de  $\text{Ti}(\text{IV})$ <sup>22</sup>. Este carbeno reage com outra molécula de carbonilo, gerando um metalacido de 4 membros, e por eliminação de um metalaoxetano,  $\text{O}=[\text{Ti}]$ , obtém-se a respectiva olefina (via **B**, **Figura 9**).

### Via A



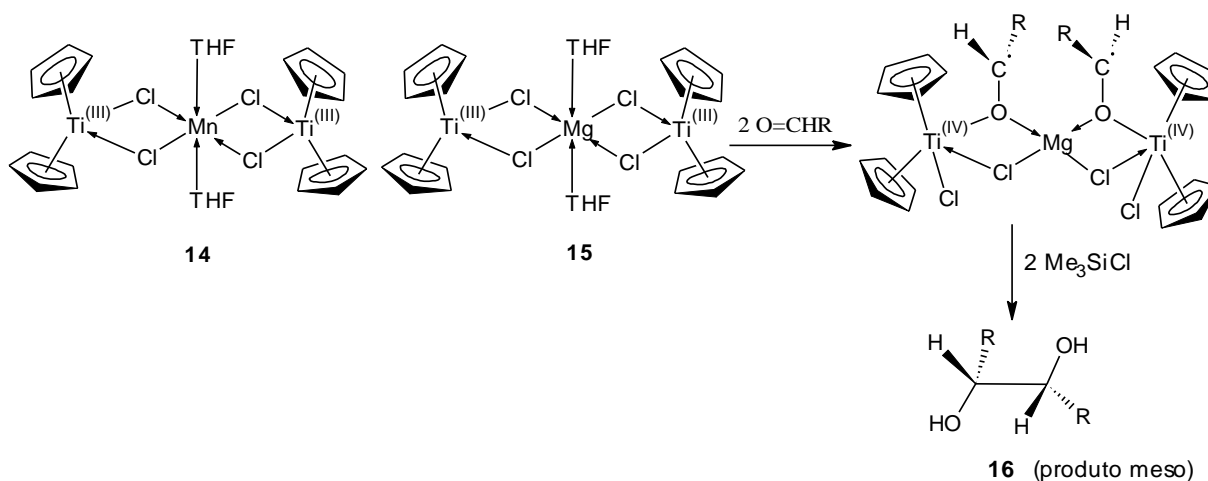
### Via B



**Figura 9** – Esquema representativo do acoplamento de carbonilos (reacção de McMurry) promovido por complexos de titânio em baixos estados de oxidação (superfície activa de  $\text{Ti}(0)$ ). A via **A** segue uma reacção de acoplamento entre 2 moléculas de substrato enquanto a via **B**, mecanismo proposto mais recentemente, passa pela formação de uma espécie carbénica que reage com outra molécula de substrato, originando a olefina final

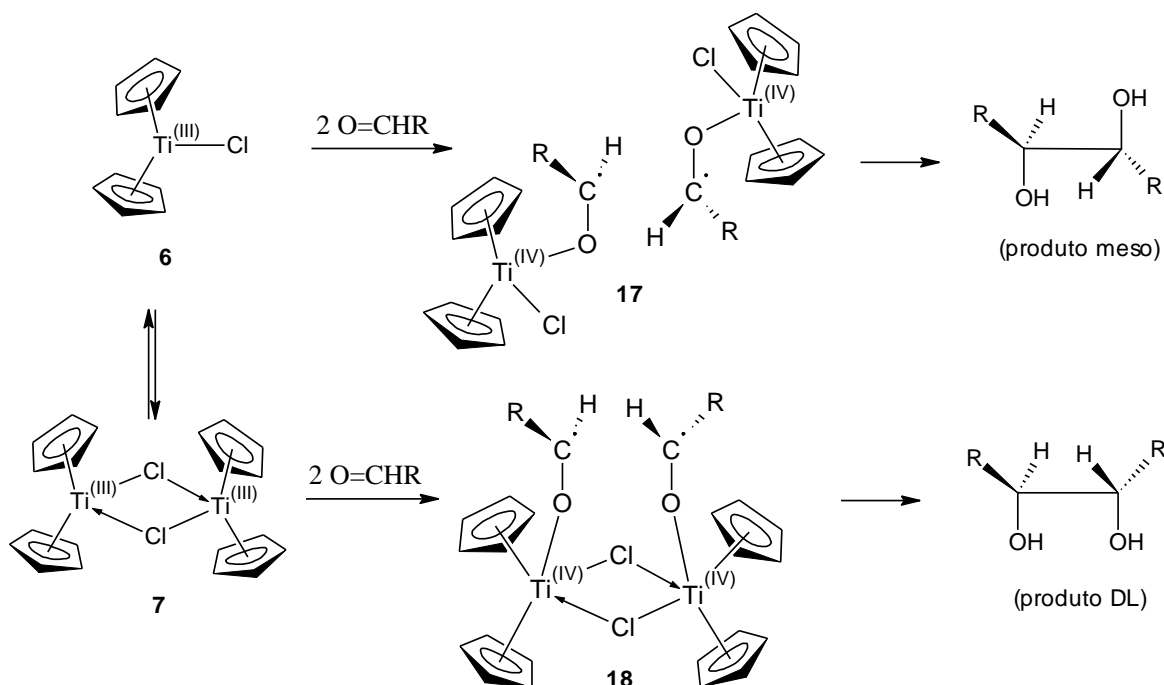
Este tipo de reacções tem grande valor e tem sido aplicado amplamente, na síntese de olefinas com grande tensão até moléculas invulgares e produtos naturais, embora a sua maior importância seja a formação de anéis médios e grandes de cicloalcanos<sup>21</sup>. Também tem sido usado como o passo chave na síntese de potenciais agentes terapêuticos, quer em agentes anti-tumorais como o tamoxifen<sup>23</sup> quer em fármacos anti-histamínicos como a loratidina<sup>24</sup>. A grande desvantagem do uso de Ti(0) é a sua intolerância a outros grupos passíveis de serem igualmente reduzidos, dado o estado 'super-reduzido' do titânio. As metodologias que passam pelo uso de compostos metalocénicos de Ti para fazer este tipo de reacções têm a vantagem de ser mais selectivas<sup>15,16</sup>.

Em 2001, Dunlap e Nicholas estudaram os efeitos estruturais de derivados do Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> em sistemas de acoplamento de aldeídos para gerar pinacóis<sup>25</sup>. Estes pré-catalisadores foram reduzidos *in situ* com Mn, em THF e na presença de TMSCl, de modo a gerar agregados trinucleares de Ti(III), estrutura **14**, que seriam a espécie activa na dimerização radicalar (**Figura 10**). A grande estereoselectividade observada para agregados trimetálicos com Mg<sup>26</sup>, **15**, deve-se à orientação dos grupos R dos aldeídos em posições *anti* de modo a diminuir o impedimento estereoquímico, resultando o pinacol *DL* (face ao produto *meso*) como produto final **16**.



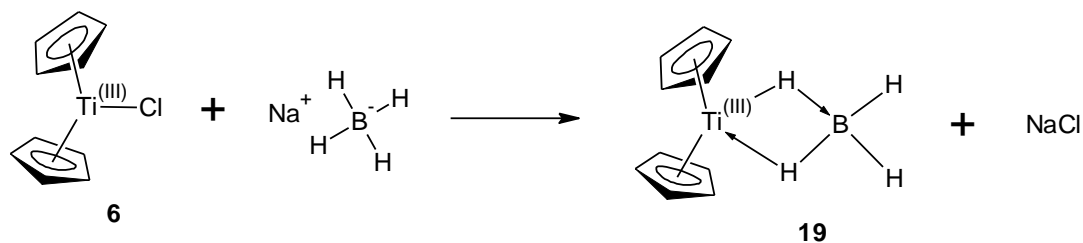
**Figura 10** – Agregados trinucleares com centros de Mn (**14**) e Mg (**15**). O agregado **15** leva à formação estereoselectiva do pinacol **16**, devido à estrutura do intermediário diradicalar.

De forma semelhante, conseguem-se óptimas estereoselectividades com Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>, embora as suas formas monomérica **6** e dimérica **7** levem a produtos estruturalmente opostos<sup>25</sup> (**Figura 11**). A formação de **17** a partir do complexo **6** leva os 2 radicais cetilo a orientarem-se de forma a que os grupos OTiCp<sub>2</sub>Cl e R estejam em posições opostas, e isso leva à formação preferencial de produtos *meso*. Por outro lado, a forma dimérica **7** passa por um intermediário, **18**, muito semelhante aos agregados **14** e **15**, e a orientação dos substratos da forma mais estável resulta essencialmente num produto *DL*.



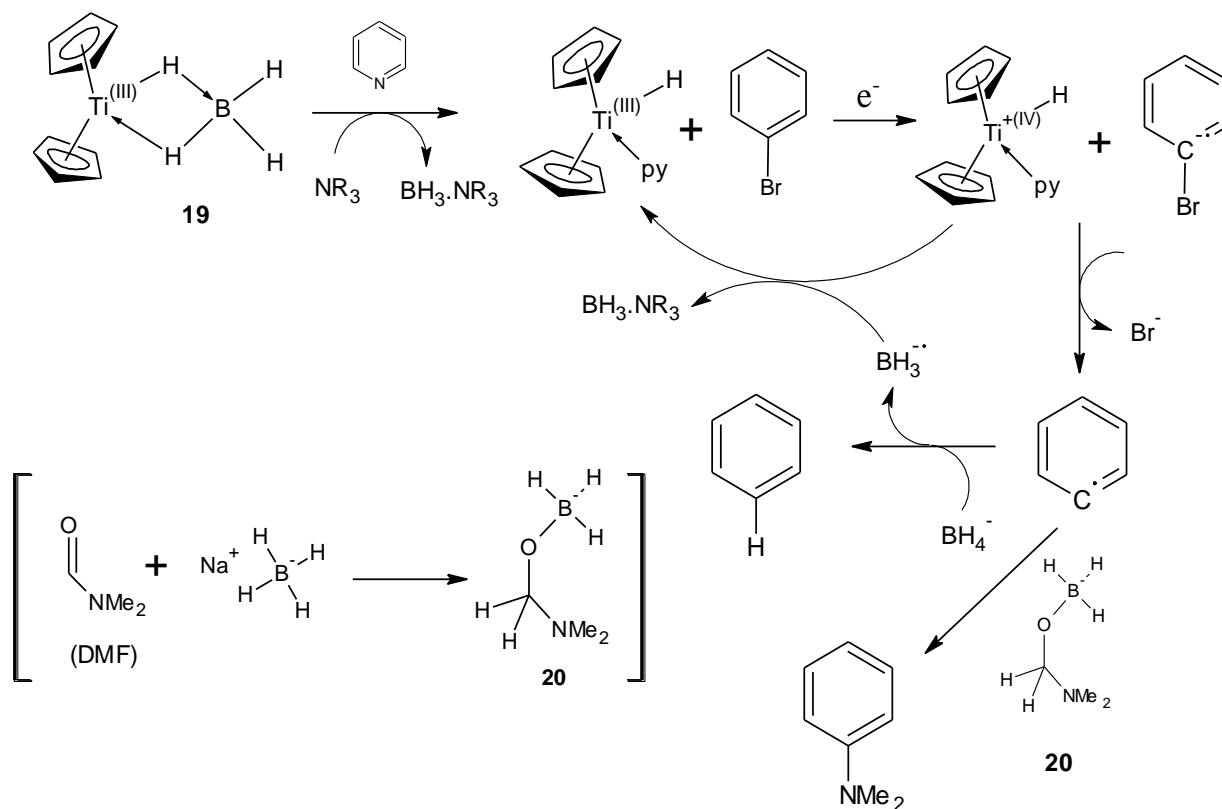
**Figura 11** – Diferença estrutural nos produtos obtidos por acoplamento radicalar de aldeídos utilizando o cloreto de titanoceno(III) na forma monomérica (**6**) e dimérica (**7**)

Liu e Schwartz<sup>27,28</sup> descreveram a redução de halogenetos de arilo, X-Ar (onde X = Cl ou Br e Ar = benzeno ou benzeno substituído), com boro-hidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ), catalisada por um complexo de titânio, através de transferência de electrão para o substrato (mecanismo *SET*). Na realidade, a espécie activa neste tipo de sistemas é o boro-hidreto de titanoceno,  $\text{Cp}_2\text{TiBH}_4$ <sup>29</sup>, **19**, que por activação do anião boro-hidreto (**Figura 12**) resulta num complexo neutro equiparável ao diborano ou um aducto de  $\text{BH}_3$ .



**Figura 12** – Esquema da síntese do complexo  $\text{Cp}_2\text{TiBH}_4$  (**19**) através da reacção do complexo **6** com boro-hidreto de sódio

Foi mostrado que a redução de halogenetos de arilo com o complexo **19** depende fortemente no tipo de solvente utilizado<sup>27,28</sup>. Em DMF, uma nova espécie é formada autocataliticamente,  $\text{NaBH}_3(\text{OCH}_2\text{NMe}_2)$ , **20**, e ao contrário do esperado, introduz um grupo  $\text{NMe}_2$  na posição do halogéneo, de uma forma não radicalar (**Figura 13**).



**Figura 13** – Sistema catalítico de redução de halogenetos de arilo (bromobenzeno) pelo complexo **19**.

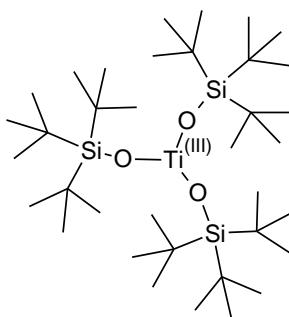
Utilizando aminas terciárias como a piridina ( $\text{py}$ ) obtém-se o respectivo hidreto de arilo (benzeno), enquanto que da utilização de um sistema com dimetilformamida (DMF), o produto resultante incorpora a unidade  $\text{NMe}_2$  ( $N,N$ -dimetilamila)

A simples troca de DMF por DMA origina um sistema redutor completamente diferente na qual a reacção ocorre por transferência electrónica de camada externa (*'outer-sphere'*), originando um radical arilo que evolui na reacção por abstracção de um átomo de hidrogénio ou por eventual rearranjo molecular (**Figura 13**). A utilização de aminas terciárias suficientemente nucleófilas promove a redução dos substratos halogenados, uma vez que clivam o complexo **19**, dando origem a adutos aminados de  $\text{BH}_3$  e ao complexo  $\text{Cp}_2\text{TiH}(\text{amina})$ .

## 1.2. Complexos de titânio(III) suportados por ligandos com átomos doadores de O, N ou ambos

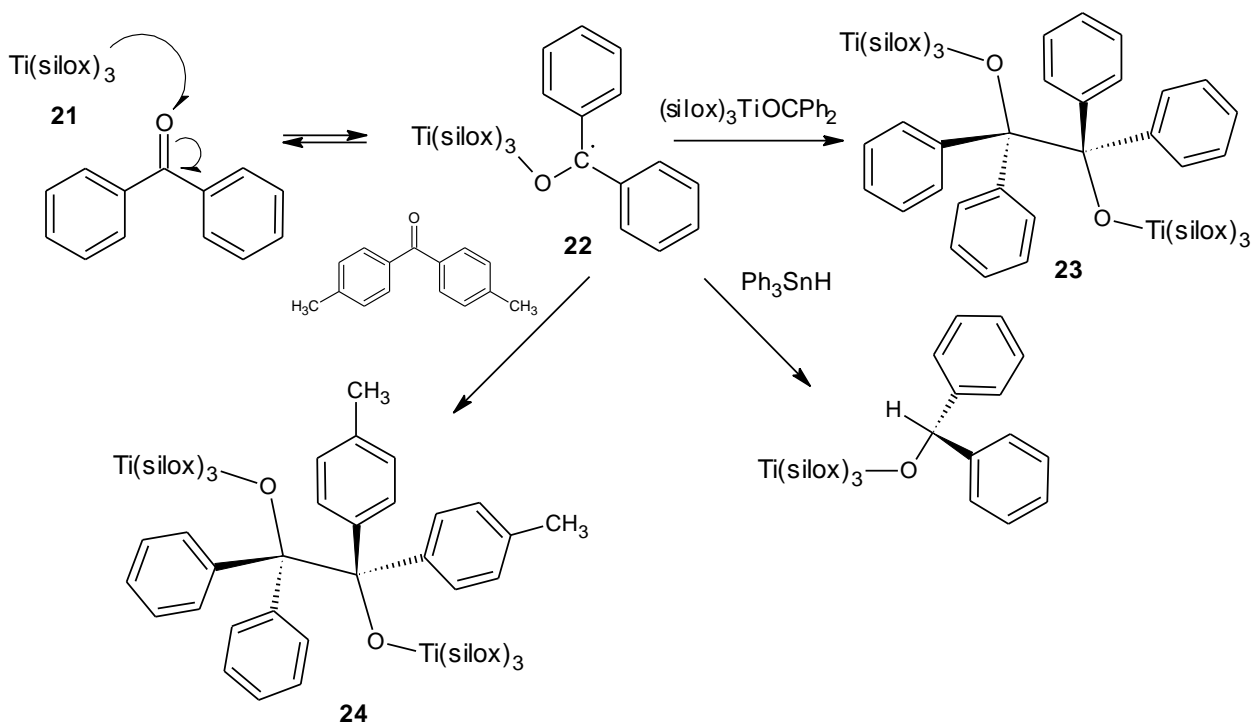
Ao longo do tempo, a química de metais de transição que envolve ligandos ciclopentadienilo e seus derivados tem sido substituída por ligandos de suporte de outra natureza, mantendo comuns os objectivos e as exigências nas sínteses assimétricas<sup>30-33</sup>.

Apesar de todas as explorações sintéticas e mecanísticas, designadamente na síntese de pinacóis (ou subseqüentes olefinas pela via de McMurry), a observação de um radical cetilo de metal de transição permanecia elusiva. Em 1991, Covert *et al.* estudaram o comportamento do complexo  $\text{Ti}(\text{silox})_3$  (silox =  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiO}$ ), **21**, (**Figura 14**) em acoplamentos radiculares de cetonas, acompanhando os sinais por RPE<sup>34</sup>. Os grupos *tert*-butilo periféricos na esfera de coordenação  $(\text{silox})_3$  são um escudo estéreo eficaz, fazendo com que os electrões sejam transpostos do centro metálico de Ti para o carbono do carbonilo do substrato. Logo, este tipo de compostos foi utilizado para diminuir a velocidade de formação da ligação C-C, subseqüente à formação dos radicais cetilo, que se presume serem altamente reactivos<sup>35</sup>. Com efeito, o longo tempo de vida dos radicais cetilo, estabilizados por uma blindagem estrutural eficiente, permitiu serem detectados a baixa temperatura, na escala de tempo da técnica<sup>34</sup>.



**Figura 14** – Estrutura química do complexo  $\text{Ti}(\text{silox})_3$  (**21**)

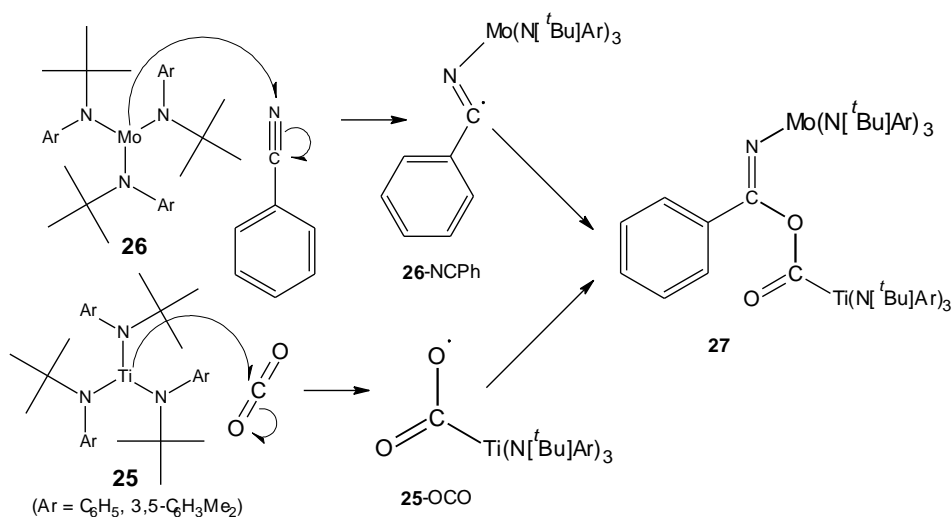
Alguns dos radicais persistentes foram interceptados pela adição de uma fonte de hidrogénio. Por exemplo, a mistura da benzofenona e o complexo **21** geram um equilíbrio entre o radical cetilo  $(\text{silox})_3\text{Ti-OC}^*\text{Ph}_2$ , **22**, e o dímero  $[(\text{silox})_3\text{Ti-OCPh}_2]_2$ , **23** (**Figura 15**)<sup>34</sup>. Quando tratado com  $\text{Ph}_3\text{SnH}$ , o radical **22** abstrai um átomo de hidrogénio, resultando no complexo difenilmetóxido de titânio,  $(\text{silox})_3\text{Ti-OCHPh}_2$ . De modo semelhante, foi mostrado que a formação do radical cetilo **22** é reversível, uma vez que da adição de 4,4'-dimetil-benzofenona à mistura reaccional resultou igualmente o dímero misto entre os 2 substratos,  $(\text{silox})_3\text{TiO}(\text{totil})_2\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_2)\text{C}(\text{CH}=\text{CH})=\text{C}(\text{Ph})\text{OTi}(\text{silox})_3$ , **24** (**Figura 15**).



**Figura 15** – Esquema global da reactividade do complexo **21** com a benzofenona para gerar o dímero **23**. Quando o radical intermediário **22** é tratado com  $\text{Ph}_3\text{SnH}$  ocorre a formação do complexo  $(\text{silox})_3\text{Ti-OCHPh}_2$ . O estudo com 4,4'-dimetil-benzofenona revelou que a formação do radical **22** é reversível, explicando a formação do dímero **24**

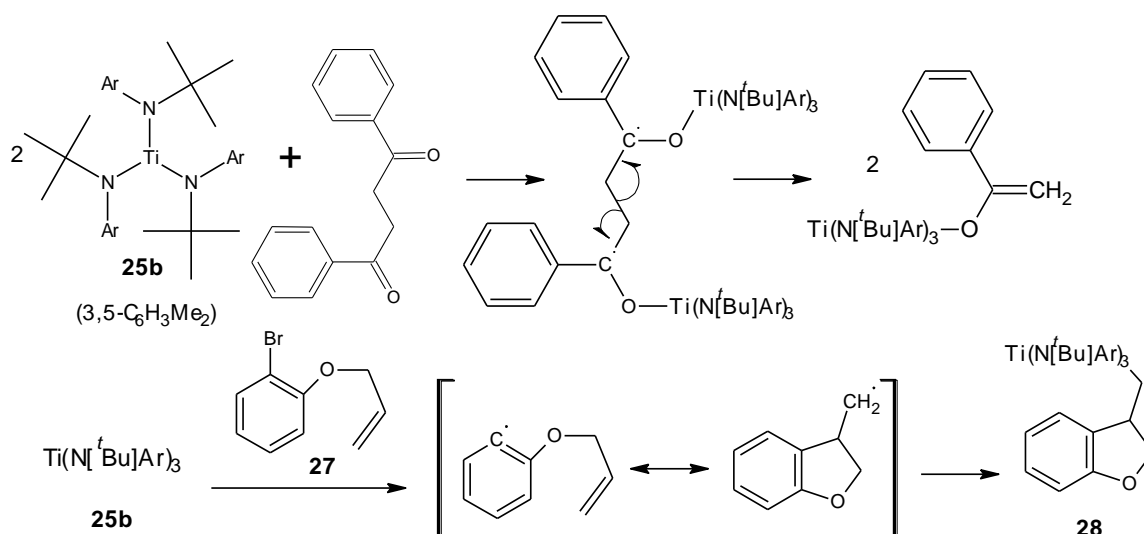
Não só o acoplamento de carbonilos com metais electropositivos foi tentado; este modelo de reacções começou também a ser utilizado no acoplamento redutivo, do tipo pinacol, de nitrilos orgânicos, utilizando complexos de Nb e Ta<sup>36</sup>. Complexos de Ti e Mo, suportados por ligandos amido ( $\text{Ti}(\text{N}^i\text{BuAr})_3$ , **25**, e  $\text{Mo}(\text{N}^i\text{BuAr})_3$ , **26**, onde  $\text{Ar} = \text{Ph}$  e 3,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$ ) não são excepção, uma vez que levam a cabo uma variedade de acoplamentos redutivos<sup>37-39</sup>. Os complexos **25** e **26** foram estudados, entre outras reacções, no acoplamento cruzado heterobimetálico entre o benzonitrilo,  $\text{PhCN}$ , e substratos como o  $\text{CO}_2$  (**Figura 16**), piridina e benzofenona<sup>36</sup>.

O tratamento de uma solução púrpura do aduto **26-NCPH**, a  $-100^\circ\text{C}$ , com uma solução verde-esmeralda do complexo **25**, seguido, rapidamente, da adição de  $\text{CO}_2$ , conduziu à formação de um composto vermelho cristalino de  $(\text{N}^i\text{BuAr})_3\text{Ti-O}(\text{C}=\text{O})\text{PhC}=\text{N-Mo}(\text{N}^i\text{BuAr})_3$ , **27**. O sucesso desta notável reacção permitiu a activação do  $\text{CO}_2$  num produto carboxiiminato, contrariamente ao típico oxalato que se obtém por outras vias reaccionais. A reacção de incorporação de  $\text{CO}_2$  denota uma descarboxilação radical reversa, porque é um processo radicalar de incorporação de  $\text{CO}_2$  inerente à formação da ligação  $\text{C-C}$ <sup>36</sup>.



**Figura 16** – Acoplamento heterobimetálico entre os intermediários radiculares **26-NCPH** e **25-OCO** com formação do complexo bimetalico **27**

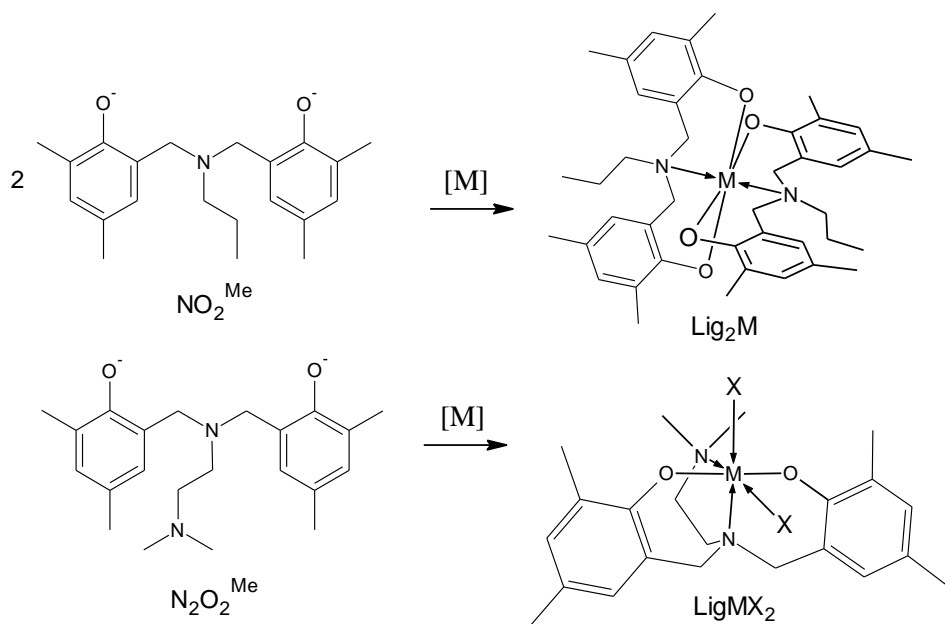
Agapie *et al.* estudaram igualmente o complexo  $\text{Ti}(\text{N}^t\text{Bu})(3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_2)_3$ , **25b**, como agente redutor de 1,4-dicetonas<sup>39</sup>. A presença de grupos volumosos na proximidade do radical cetilo gerado mostraram influenciar dramaticamente o resultado das reacções. Dependendo da natureza do substrato cetónico pode-se observar desproporcionação, acoplamento do tipo pinacol, clivagem da ligação  $\beta$  C-C (**Figura 17**) ou activação da posição *para* de grupos fenilo substituídos (**Figura 17**). A desalogenação de halogenetos de arilo<sup>39</sup> também é levada a cabo pelo complexo **25b**. No caso do *o*-bromofenil-alil-éter, **27**, o radical arilo intermediário leva ao fecho de anel para produzir uma unidade dihidrobenzofurano, **28** (produto de uma ciclização *5-exo-trig*, **Figura 17**).



**Figura 17** – Reacção do complexo **25b** com uma 1,4-difenilbutano-1,4-diona gera um enol de titânio por clivagem da ligação C-C. O complexo **25b** também promove a desalogenação do composto **27**, com formação de **28** por rearranjo radicalar

Contudo, a activação de uma ligação  $\beta$  a um grupo funcional ligante continua a ser a característica dominante deste tipo de complexos tri-coordenados, um potente redutor monoeléctrico.

Avanços significativos têm sido desenvolvidos na síntese de novos ligandos quelantes, nomeadamente amino e diamina bis-fenolatos<sup>40,41</sup>, permitindo coordenações tri- e tetradentadas, respectivamente. O grande interesse neste tipo de ligandos deve-se sobretudo à procura de novos sistemas catalíticos para polimerizações de  $\alpha$ -olefinas<sup>42,43</sup> e ésteres cíclicos<sup>44-46</sup>, embora alheios ao tema central objectivado. Estes primeiros ligandos amina bis-fenolato tri-coordenantes,  $\text{NO}_2^{\text{Me}}$ , (**Figura 18**) enfrentavam um obstáculo, visto que formavam espécies  $\text{Lig}_2\text{M}$  (onde  $\text{M} = \text{Ti}$  e  $\text{Lig} = \text{ligando}$ ), muito pouco reactivas enquanto catalisadores. De forma inovadora, uma nova adaptação estrutural permitiu a estes ligandos uma coordenação extra, através de um braço amina, conduzindo a ligandos dianiónicos diamina bis-fenolato,  $\text{N}_2\text{O}_2^{\text{Me}}$ , que permitem a formação de espécies octaédricas  $\text{LigMX}_2$  (com  $\text{X} = \text{ligando lábil neutro}$ ) (**Figura 18**).



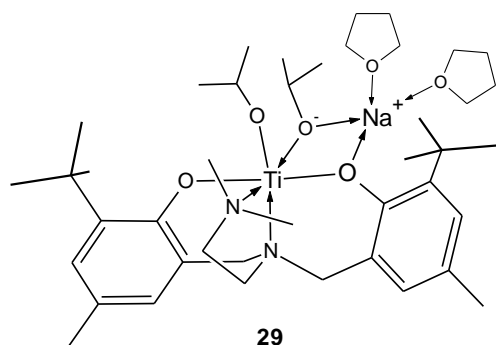
**Figura 18** – Ligandos amina bis(fenolato),  $\text{NO}_2^{\text{Me}}$ , e diamina bis(fenolato),  $\text{N}_2\text{O}_2^{\text{Me}}$ , e as respectivas espécies octaédricas  $\text{Lig}_2\text{M}$  e  $\text{LigMX}_2$

A adição de um novo grupo amina terminal bem como a escolha de outros substituintes dos grupos fenolato permitiu uma estabilização das espécies activas<sup>47-49</sup>.

Nos últimos anos, foram desenvolvidos complexos com diversos centros metálicos suportados por ligandos diamina bis-fenolato, combinando os efeitos de fragmentos doadores de modo a estudar o seu efeito na quelação<sup>50-53</sup>. Contudo, não existiam estudos focados na reactividade de espécies paramagnéticas com este ligando. Apenas um único composto de  $\text{Ti(III)}$  estava descrito na literatura<sup>54</sup> como um complexo zwitteriónico  $[\text{Ti}(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2-2-$

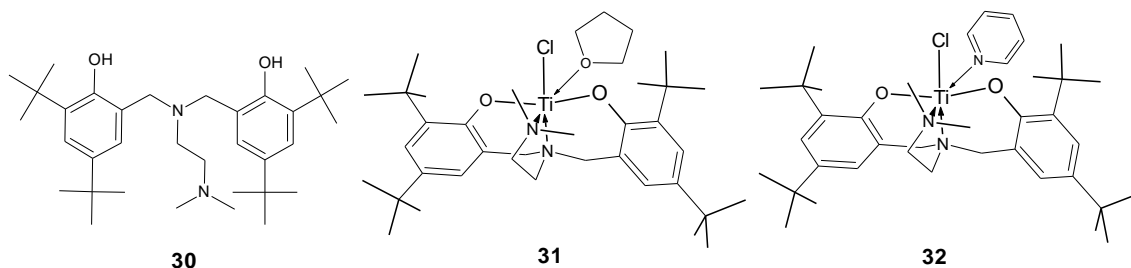


O-3-<sup>t</sup>Bu-5-MeC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>.Na(THF)<sub>2</sub>], **29**, obtido pela redução com amálgama de sódio (Na/Hg) do respectivo complexo diamina bis-fenolato de Ti(IV) (**Figura 19**).



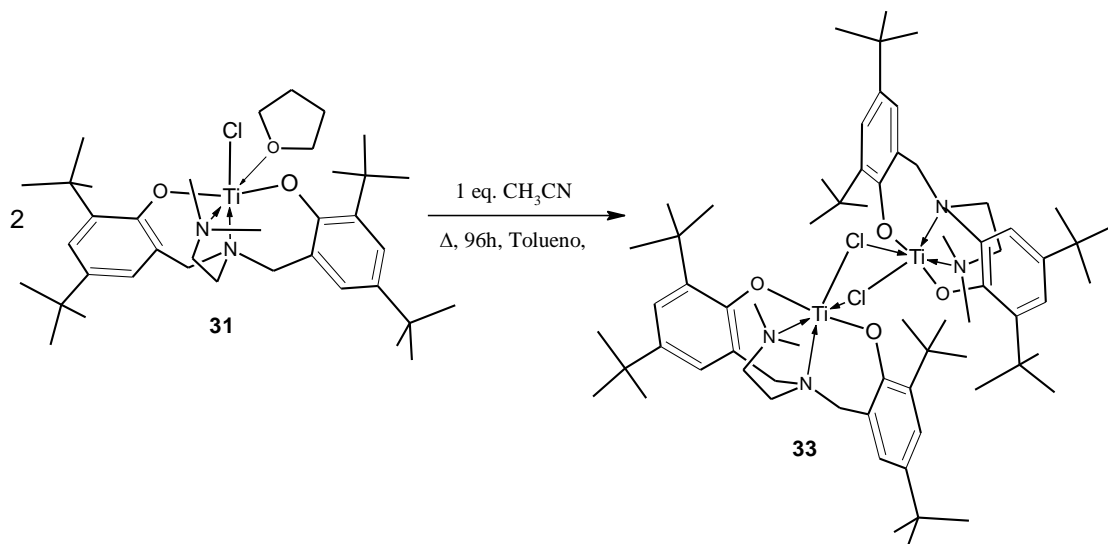
**Figura 19** – Estrutura química do complexo zwitteriônico **29** obtido por redução do respectivo complexo de Ti(IV) com amálgama de sódio

Com uma reactividade tão peculiar ainda desconhecida, foram descritos e estudados recentemente na literatura<sup>55</sup> os primeiros complexos diamina bis-fenolato neutros de Ti(III), (**Figura 20**) de fórmula química TiCl(L)N<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>tBu</sup> (onde N<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>tBu</sup> representa o ligando Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>-2-HO-3,5-<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, **30**, na sua forma dianiónica e L = THF, **31**, ou py, **32**).



**Figura 20** – Estruturas do ligando **30** e dos complexos neutros de Ti(III) com THF, **31**, e com piridina, **32**

O complexo **31** foi testado<sup>55</sup> na reacção de transferência electrónica com o acetonitrilo (CH<sub>3</sub>CN), em tolueno, mas a reacção mostrou-se infrutífera. Os resultados foram seguidos por RPE, nos quais se obteve um primeiro sinal, logo após a adição de CH<sub>3</sub>CN, sugerido como a coordenação do acetonitrilo ao complexo **31**. O sistema foi deixado ao longo de 96 horas, com aquecimento contínuo a 70°C, resultando um novo sinal atribuído à formação de uma possível espécie dimérica, [TiN<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>tBu</sup>]<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>, **33**, com ligandos cloreto em ponte<sup>55</sup> (**Figura 21**). Esta espécie resultaria da dissociação do CH<sub>3</sub>CN coordenado e, ainda, de uma possível dissociação do braço dimetil-amina, favorecida pelo aquecimento. Ainda assim, este resultado permanece uma hipótese a ser testada.

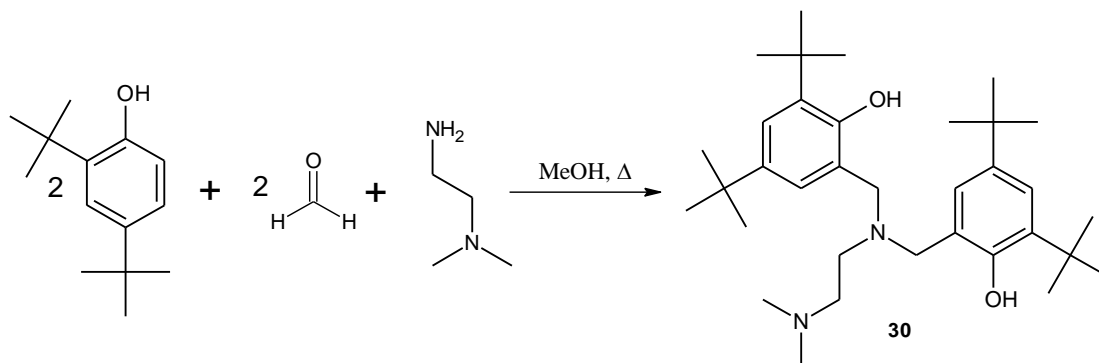


**Figura 21** – Da reacção do complexo **31** com acetonitrilo, com aquecimento, ao fim de 96 horas, obtém-se o dímero  $[\text{TiN}_2\text{O}_2^{\text{t-Bu}}]_2(\mu\text{-Cl})_2$ , **33**

Atendendo aos resultados atrás referidos, este trabalho irá focar o estudo de complexos diamina bis-fenolato de titânio(III), quer no sentido de melhor compreender a reactividade dos complexos **31** e **32** em reacções de acoplamento radicalar com substratos orgânicos, bem como de perceber a estabilidade de espécies catiónicas na tentativa de antever o sucesso das transferências electrónicas mediadas pelos seus análogos reduzidos.

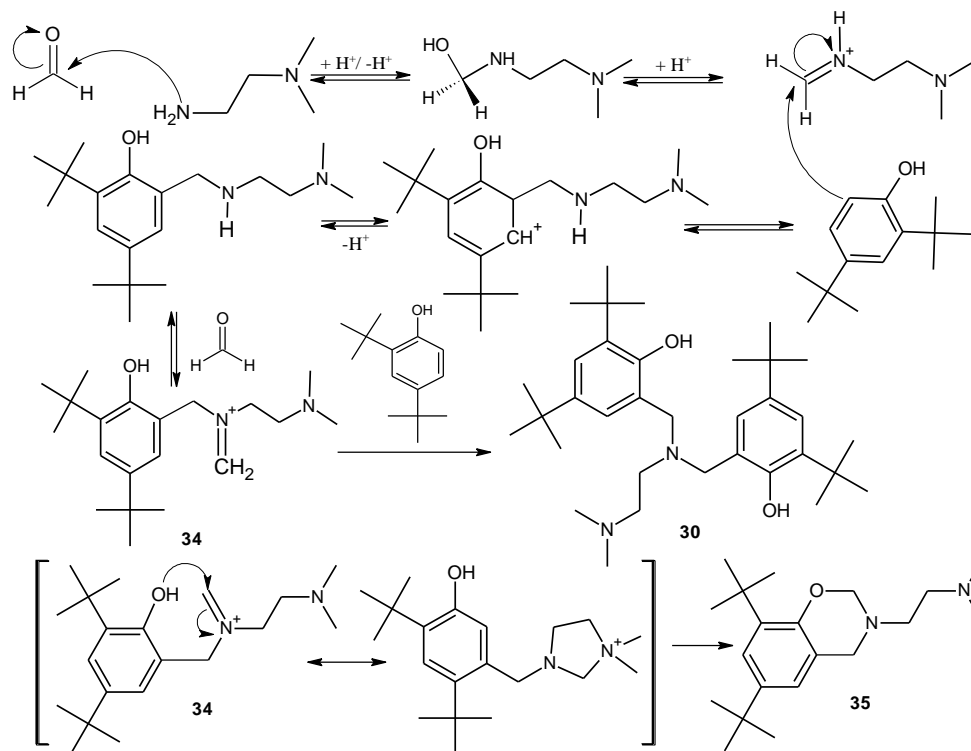
## 2. Resultados

O ligando **30** ( $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{-2-HO-3,5-}^t\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_2)_2$ ), ou abreviadamente  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2^{t\text{Bu}}$ , utilizado nas sínteses dos complexos de titânio foi preparado<sup>40</sup> por aquecimento ao refluxo de uma solução de 2,4-di-*tert*-butil-fenol, *N,N*-dimetiletilenodiamina e formaldeído em metanol, durante 2 dias (**Figura 22**). O produto final foi obtido maioritariamente como um precipitado branco cristalino, isolado de uma porção de óleo de tonalidade amarela e posteriormente purificado por recristalização.



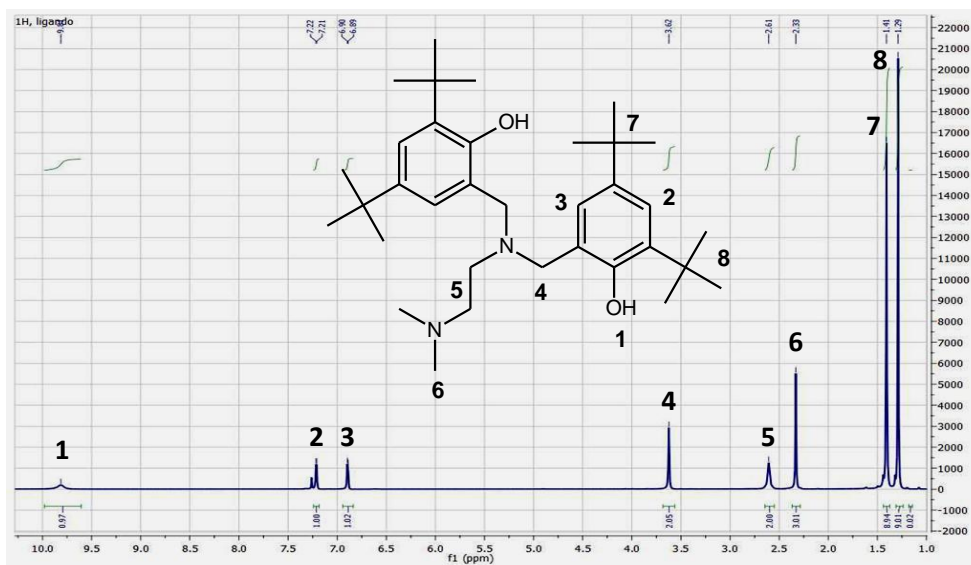
**Figura 22** – Esquema de síntese do ligando **30** através da reacção entre o 2,4-di-*tert*-butil-fenol, a *N,N*-dimetiletilenodiamina e o formaldeído

O ligando é obtido via reacção de Mannich entre a amina e o formaldeído, de modo a gerar o catião imínio que facilmente segue reacções de substituição electofílica aromática com o fenol, originando o produto final **30** (**Figura 23**). A presença de um óleo na amostra, como produto secundário, é evidência de uma quimiosselectividade parcial da reacção. Mecanicamente, o primeiro intermediário imínio, **34**, pode conduzir a uma reacção intramolecular para gerar um anel bastante estável de 6 membros (**Figura 23**). Esta ciclização *6-endo-trig*, favorável pelas regras de Baldwin, leva à formação da benzoxazina **35**. É provável que o mecanismo de formação da benzoxazina passe por uma estabilização adicional do intermediário **34** pela unidade  $\text{NMe}_2$ , favorecida termicamente. Perante este resultado, estima-se que deve ser mantido um bom controlo da temperatura (gama ideal de temperatura entre 60 e 70°) para que não despolette reacções de ciclização indesejadas. Dos vários ensaios sintéticos realizados para produzir o ligando, os executados a maior temperatura, apresentavam, por norma, maior quantidade de benzoxazina (ainda que em quantidades residuais). No entanto, foi demonstrado<sup>56</sup> que para aminas mais volumosas (ciclohexilamina e adamantilamina) e aldeídos mais complexos (benzaldeído e seus derivados substituídos) a formação de benzoxazinas, através desta reacção, ocorre com rendimentos bastante elevados e não depende exclusivamente de factores electrónicos e estéreos. A ausência de um padrão de reactividade não permite, todavia, extrapolar para lá do ligando estudado.



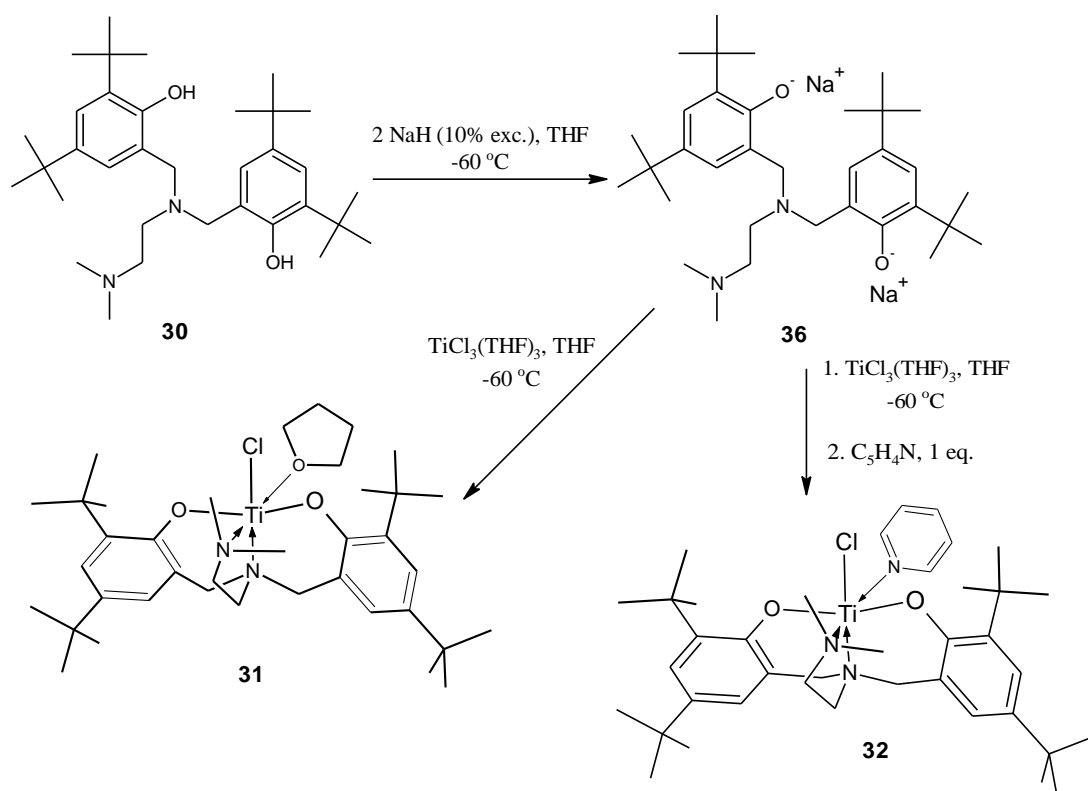
**Figura 23** – Mecanismo de síntese do ligando **30** e da reação secundária que gera a benzoxazina **35**

Através da análise espectral, o conjunto de picos obtido corresponde unicamente ao produto pretendido e estes coincidem com os resultados descritos na literatura<sup>42</sup>. O espectro de  $^1\text{H}$  RMN do ligando **30** (**Figura 24**) apresenta apenas 1 conjunto de ressonâncias correspondente a 1 singuleto alargado e pouco intenso para os prótons dos grupos OH, 2 dupletos para os prótons aromáticos, um singuleto para os prótons metilênicos do braço  $\text{NCH}_2\text{Ar}$ , 1 multipletto para os prótons da cadeia  $\text{C}_2$  extra ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ), 1 singuleto para o grupo  $\text{NMe}_2$  e 2 singuletos diferenciados para os grupos *tert*-butilo dos anéis aromáticos.



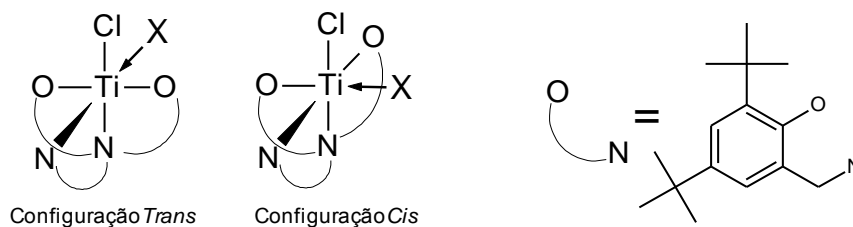
**Figura 24** – Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do ligando **30**, em  $\text{CDCl}_3$ , com atribuição dos sinais

A síntese dos complexos  $\text{TiCl}(\text{THF})\text{N}_2\text{O}_2^{\text{t-Bu}}$ , **31**, e  $\text{TiCl}(\text{py})\text{N}_2\text{O}_2^{\text{t-Bu}}$ , **32**, (em que  $\text{N}_2\text{O}_2^{\text{t-Bu}}$  é o ligando, na sua forma aniónica) foi efectuada segundo o procedimento descrito<sup>55</sup> e divide-se em 2 etapas (**Figura 25**). Inicialmente o precursor **30** é desprotonado com um ligeiro excesso (10%) de NaH para a obtenção do diamina bis(fenolato) de sódio,  $\text{NaN}_2\text{O}_2^{\text{t-Bu}}$  (**36**). Posteriormente, a solução do sal **36** em THF é adicionada, a  $-60^\circ\text{C}$ , a uma solução azulada de  $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$  no mesmo solvente, resultando no complexo  $\text{TiCl}(\text{THF})\text{N}_2\text{O}_2^{\text{t-Bu}}$  (**31**) como um sólido laranja pálido microcristalino. Para a obtenção do produto **32**, um excesso de piridina é igualmente adicionado, logo após a adição do sal sódico do ligando sobre o metal, obtendo-se um sólido roxo microcristalino de  $\text{TiCl}(\text{py})\text{N}_2\text{O}_2^{\text{t-Bu}}$ .



**Figura 25** – Esquema de síntese dos complexos **31** e **32**, por meio do ligando de sódio **36**

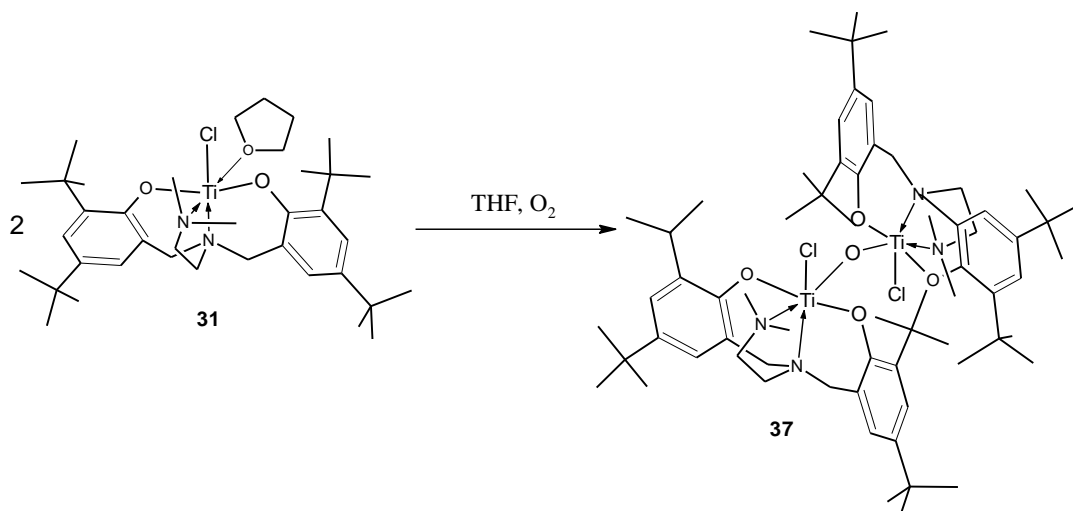
Ambos os complexos octaédricos **31** e **32** apresentam, em relação aos anéis fenolato, 2 geometrias possíveis – configuração *cis* ou *trans* (**Figura 26**), conduzindo a uma simetria  $\text{C}_1$  ou  $\text{C}_s$ , respectivamente. Porém, o ligando **30** força a uma configuração *cis* das 2 posições livres activas (ocupadas pelos ligandos Cl e THF), orientando os grupos fenolato em posições *trans*, uma configuração à partida mais estável para qualquer um dos complexos de titânio. Dos resultados obtidos verifica-se que o ligando Cl mantém-se sempre oposto ao azoto tripodal, enquanto o ligando neutro (THF ou py) encontra-se coordenado numa orientação *trans* face ao grupo  $\text{NMe}_2$  do braço extra.



**Figura 26** – Configurações relativas *cis* e *trans* para os grupos fenolato

A susceptibilidade magnética<sup>55</sup> dos complexos **31** e **32** é  $\mu_{\text{eff}}(25\text{ }^\circ\text{C}) = 1.46\ \mu_{\text{B}}$  e  $\mu_{\text{eff}}(25\text{ }^\circ\text{C}) = 1.58\ \mu_{\text{B}}$ , respectivamente, valores concordantes com um electrão desemparelhado por titânio, para centros metálicos de Ti(III). Ainda de acordo com um centro metálico  $d^1$ , os espectros de RPE à temperatura ambiente, para os complexos **31** e **32**, revelam linhas únicas simétricas com  $g = 1.954$  (tolueno,  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ) e  $g = 1.976$  (hexano,  $-183\text{ }^\circ\text{C}$ ) respectivamente. As sínteses descritas para estes compostos já estão optimizadas<sup>55</sup> e não se levantam quaisquer problemas de possíveis produtos secundários, embora ambos os complexos sejam extremamente sensíveis ao ar e à humidade, decompondo-se rapidamente. Assim, os complexos **31** e **32** foram preparados no momento e utilizados directamente nas reacções pretendidas, sem que houvesse necessidade de armazená-los em *shlenks* por mais de 1h.

Quando uma solução do complexo **31** em THF é exposta ao ar, isento de humidade, a tonalidade laranja-amarelada muda instantaneamente para um laranja escuro. Este facto deve-se à formação de um produto de oxidação, no qual 2 moléculas de **31** perdem os ligandos THF e formam o dímero  $[\text{TiClN}_2\text{O}_2^{\text{t-Bu}}]_2(\mu\text{-O})$ , **37**, com um átomo de oxigénio em ponte que provém do oxigénio molecular (**Figura 27**).



**Figura 27** – Formação do óxido a partir de uma solução do complexo **31** em THF exposta ao ar

O mecanismo de formação do óxido **37**, que apresenta uma única ponte de oxigénio, passa seguramente por uma química radicalar, que envolve a clivagem da ligação do oxigénio molecular, que se comporta igualmente como um di-radical. De notar que esta reacção

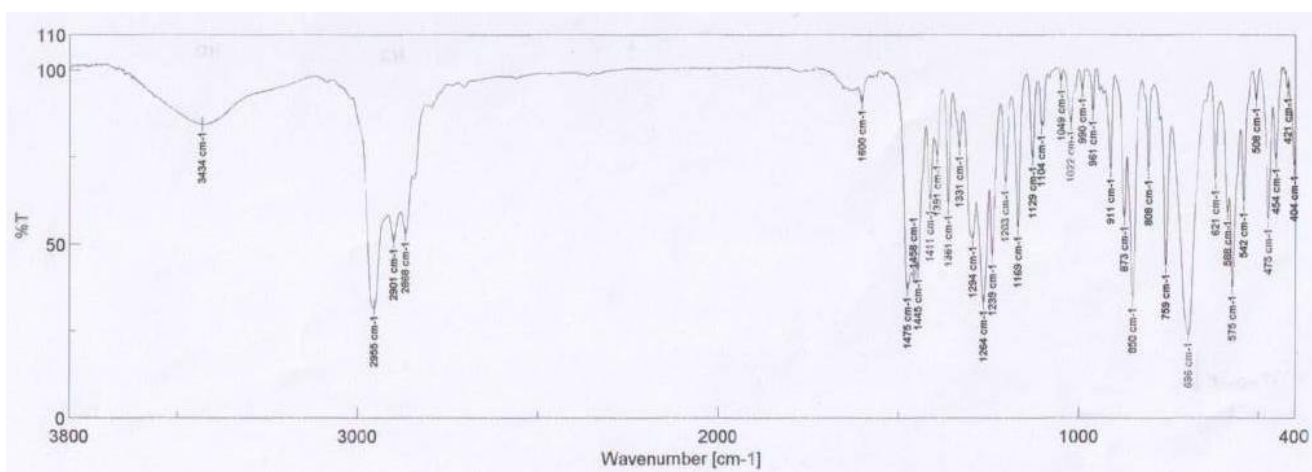
mostra-se um 'poço de energia potencial', agravada pela elevada oxofilicidade e electrodeficiência do titânio no estado de oxidação 3+ e, assim, responsável pela elevada instabilidade destes compostos ao ar.

O  $^1\text{H}$  RMN do composto **37** mostra um conjunto de ressonâncias que vai de acordo com uma simetria média  $C_s$ , uma vez que só se observa um conjunto de ressonância para os sinais do ligando diamina bis(fenolato). Os prótons metilénicos ( $\text{NCH}_2\text{Ar}$ ) exibem apenas um sistema AX a 5.43 ppm ( $^2J_{\text{HH}} = 13.78$  Hz) e 3.38 ppm ( $^2J_{\text{HH}} = 13.95$  Hz), evidenciando uma queelação rígida que suporta uma única configuração *trans* para os anéis fenolato.

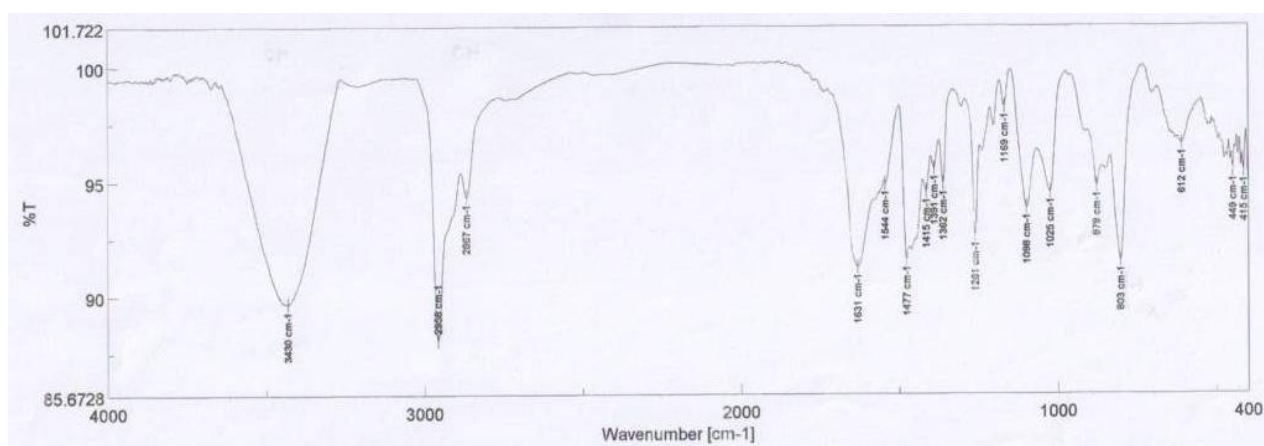
Actualmente, pouco se sabe de sistemas de titânio que contenham a funcionalidade  $\text{Ti}(\text{Cl})-(\mu\text{-O})\text{-Ti}(\text{Cl})$  – até recentemente ainda só foi descrito<sup>57</sup> um exemplo com a unidade  $\text{Ti}(\text{OR})-(\mu\text{-O})\text{-Ti}(\text{OR})$ , onde R = grupos alquilo. Estes compostos podem ser potenciais candidatos para catalisadores activos ou podem ainda ser utilizados na química dos materiais. Porém, o grande destaque centra-se na área da química farmacêutica, com o desenvolvimento progressivo de substâncias com propriedades citotóxicas. Já existem descritos<sup>58,59</sup> complexos diamina bis(fenolato) de titânio(IV) de elevada actividade citotóxica, nomeadamente contra as células tumorais do colón (HT-29) e do ovário (OVCAR-1).

Para que um composto seja um potencial agente citotóxico é necessário que opere em sistemas biológicos (aquosos) e, logo, apresente uma resistência considerável à hidrólise. Para o efeito, foi estudada a reacção do óxido **37** (solução em THF) com um excesso de água. Aquando da adição de um excesso de água, forma-se uma emulsão amarelada que acaba por desvanecer. Ao fim de 24 horas após a adição, obteve-se um precipitado amarelo muito fino, o qual foi isolado e seco. Dada a fraca (ou nenhuma) solubilidade do resíduo amarelo obtido nos solventes orgânicos usuais, não foi possível caracterizar o composto por RMN, embora o espectro de IV (**Figura 28**) forneça algumas pistas quando comparado com o espectro do material de partida **37**.

### Espectro A

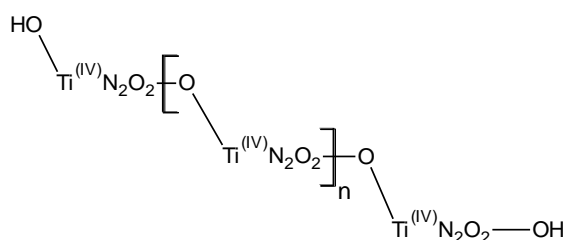


## Espectro B



**Figura 28** – Espectro de IV realizado em pastilha de KBr para o óxido **37** (espectro A) e para o sólido resultante da hidrólise de **37** (espectro B)

No espectro do produto de hidrólise (**Figura 28**, gráfico B) encontram-se evidências que justificam a possível presença de uma espécie polimérica de óxidos de titânio (**Figura 29**). Uma banda alargada e muito intensa a  $3430\text{ cm}^{-1}$  sugere a presença de grupos OH terminais que estabelecem pontes de hidrogénio entre as cadeias. No espectro de IV do dímero **37** (**Figura 28**, espectro A) é notório o pico de forte intensidade, a  $696\text{ cm}^{-1}$ , do *stretching* assimétrico da unidade Ti-O-Ti. As bandas referentes às vibrações destas unidades são facilmente identificadas pelo facto de serem bastante intensas e relativamente alargadas<sup>57</sup>. No caso do espectro B, a banda de vibração do sistema Ti-O-Ti encontra-se a número de onda maior,  $803\text{ cm}^{-1}$ , o que poderá reforçar a ideia de um sistema mais complexo de ligações Ti-O-Ti com maior frequência de vibração, embora menos intensas. O pico a  $475\text{ cm}^{-1}$ , no espectro A do óxido **37**, é característico do *stretching* das ligações Ti-Cl (que usualmente aparecem entre  $510$  e  $370\text{ cm}^{-1}$ )<sup>60</sup>. A ausência de bandas associadas a vibrações de ligações Ti-Cl, para o espectro B, corrobora mais uma vez com a possível hidrólise e eliminação de iões cloreto de modo a formar espécies poliméricas de titânio com pontes de oxigénio. A eliminação do ligando diamina bis(fenolato) é, contudo, improvável, dada a forte quelatação que este permite ao metal e uma vez que existem mais picos associados a vibrações C-H, N-C, etc.



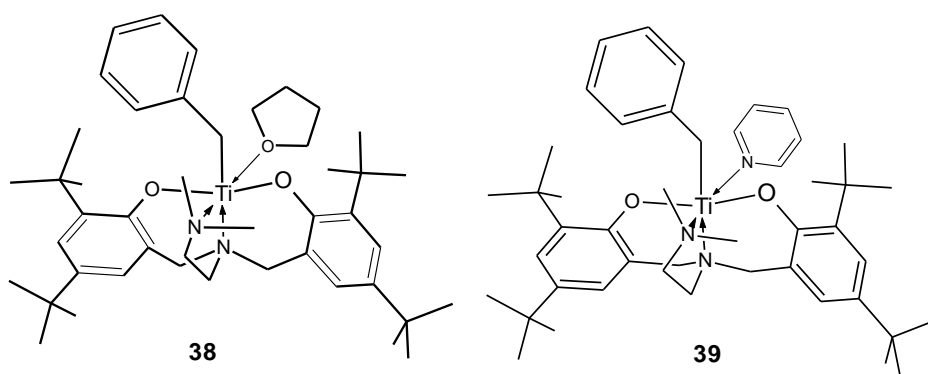
**Figura 29** – Estrutura polimérica possível para o produto de hidrólise do óxido **37**

Deste modo, a potencial actividade citotóxica do dímero  $[\text{TiClN}_2\text{O}_2^{\text{tBu}}]_2(\mu\text{-O})$  (**37**) encontra-se comprometida pela baixa estabilidade deste complexo face ao meio aquoso.

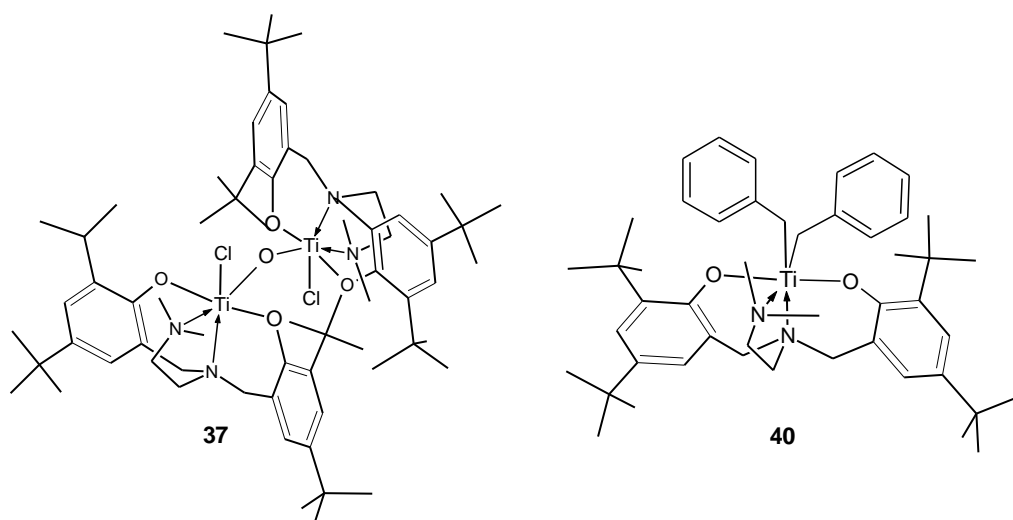


Com o intuito de estudar a estabilidade de um complexo diamina bis(fenolato) de Ti com um ligando alquílico, tentou-se preparar o complexo organometálico de titânio,  $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})(\text{THF})\text{N}_2\text{O}_2^{\text{tBu}}$ , **38**, através da alquilação do complexo **31** com o reagente de Grignard  $\text{PhCH}_2\text{MgCl}$ . Da reacção de metátese do ligando cloreto pelo anião benzilo, espera-se que o composto **38** seja o produto maioritário obtido (**Figura 29**), embora este novo complexo seja extremamente instável, sobretudo em solução.

Observando a reacção paralela de alquilação do complexo  $[\text{TiCl}(\text{py})\text{N}_2\text{O}_2^{\text{tBu}}]$  (**32**) efectuada anteriormente com o mesmo reagente de Grignard, esperar-se-ia o complexo análogo **39** (**Figura 29**). Contrariamente, de uma solução do composto **39** em  $\text{Et}_2\text{O}$ , a  $-20^\circ\text{C}$ , obtiveram-se cristais vermelhos que revelaram, por difracção de raio-X, o óxido **37** e o complexo bis-benzílico  $[\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{N}_2\text{O}_2^{\text{tBu}}]$ , **40**, como 2 estruturas co-cristalizadas no mesmo sistema cristalográfico (**Figura 30**).



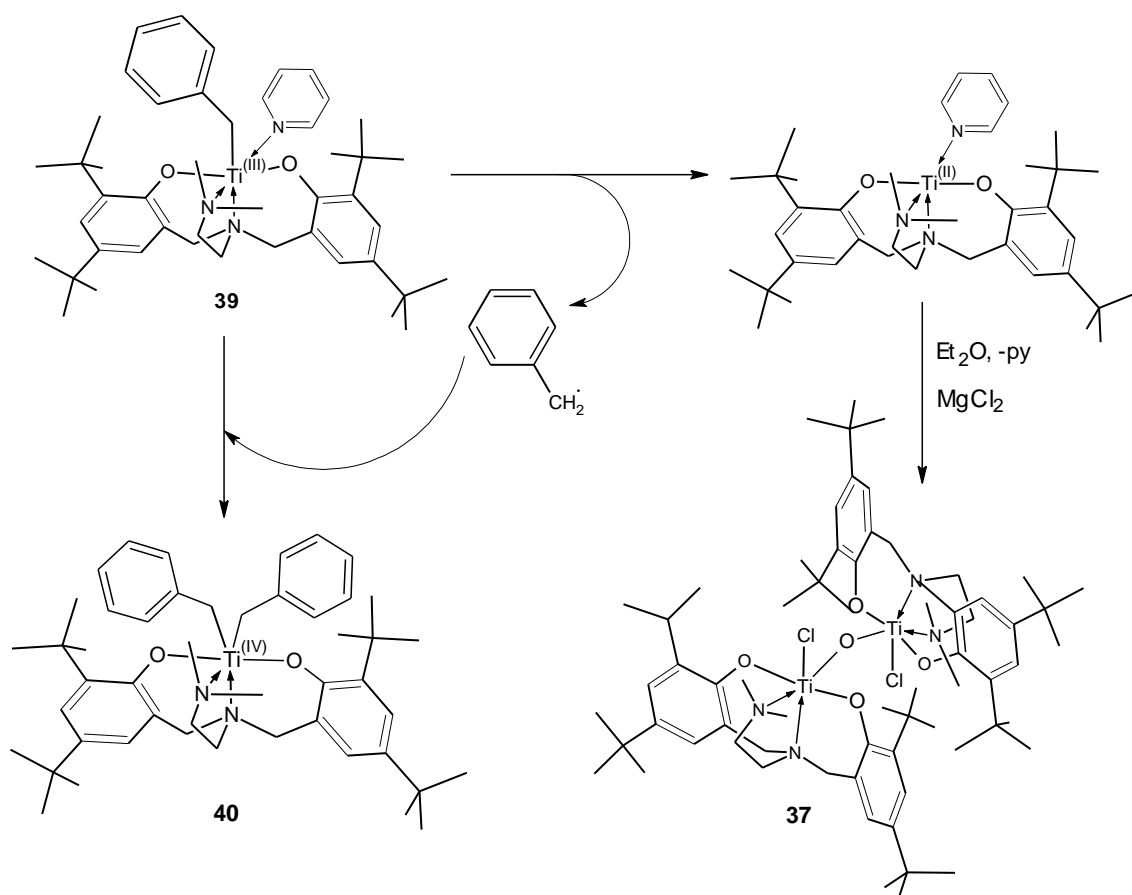
**Figura 29** – Estrutura prevista para o complexo **38** e **39**



**Figura 30** – Estruturas dos complexos **37** e **40** co-cristalizadas conseguidas por meio de análise dos cristais obtidos da solução de **39** em  $\text{Et}_2\text{O}$

O mecanismo de formação destes 2 compostos, de uma solução do complexo **39**, é intrigante. Inicialmente, poder-se-ia pensar que a presença do óxido **37** seria resultado da

eventual entrada de ar no sistema. Todavia, a presença do complexo **40** exclui essa possibilidade, uma vez que as ligações titânio-carbono são susceptíveis à hidrólise. Uma explicação possível (**Figura 31**) para este rearranjo estrutural envolve a transferência de um radical benzilo para uma molécula do complexo **39**, e a espécie de titânio(III) pentacoordenada resultante pode activar o solvente (neste caso, Et<sub>2</sub>O), abstraindo o átomo de oxigénio para gerar o óxido **37**. A fonte de iões cloreto é provavelmente o MgCl<sub>2</sub> que resulta da reacção de alquilação e que é difícil de remover durante o *work-up*. Este resultado surge à semelhança dos agregados Cp<sub>2</sub>TiCl.MgCl<sub>2</sub>.ClTiCp<sub>2</sub> (*vide* **Figura 10**), na qual sugere que os sais de magnésio coordenam-se e agregam-se aos complexos benzílico de Ti(III).

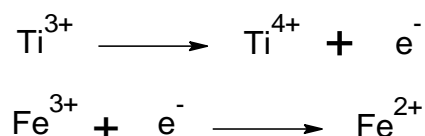


**Figura 32** – Possível mecanismo de formação dos complexos **40** e **37** por decomposição do complexo benzílico **38**

Perante esta situação, foi realizada uma nova reacção para preparar o complexo  $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})(\text{THF})\text{N}_2\text{O}_2^{\text{t-Bu}}$ , destacando o facto de ter sido utilizado um excesso de 1,4-dioxano, durante o procedimento experimental, de modo a induzir a precipitação dos sais de magnésio formados, evitando assim a decomposição do complexo **38**. Na tentativa de obtenção de cristais para análise por difracção de raio-X obtiveram-se inicialmente alguns precipitados esbranquiçados que sugerem uma precipitação incompleta dos adutos de magnésio com o 1,4-dioxano, durante a síntese. Dada a fraca solubilidade do composto em hexano, conseguiu-se a precipitação, a frio, de um sólido microcristalino verde, embora impossível de analisar. A tonalidade verde da solução (ao invés da cor vermelha obtida para a solução do complexo **39** e

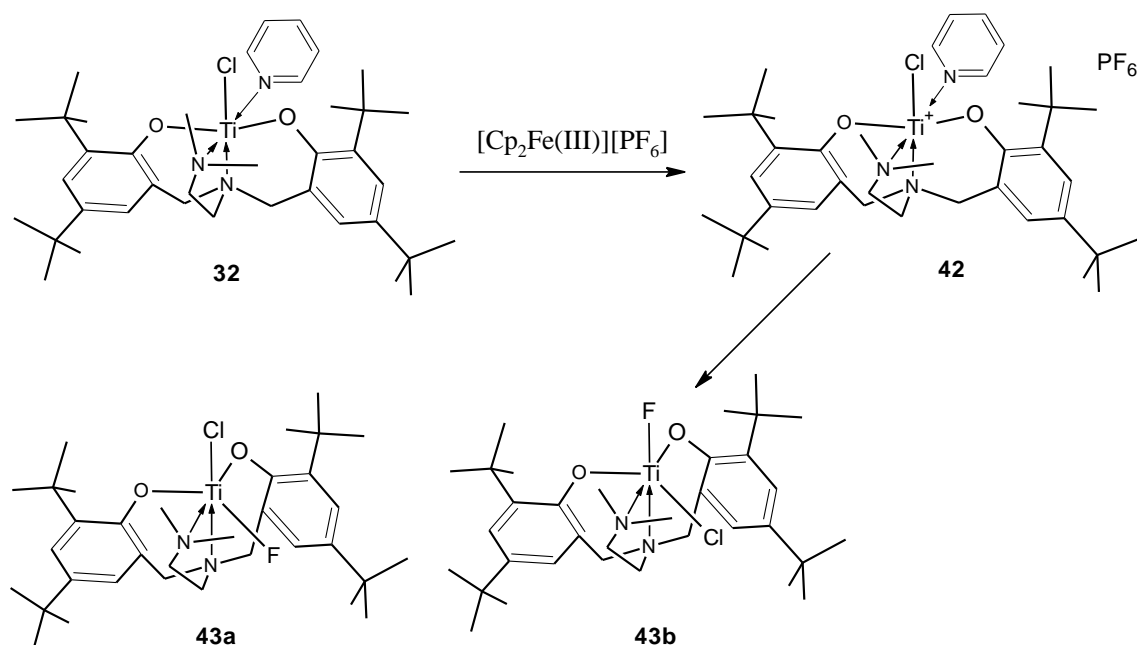
do próprio precipitado é característica de compostos de Ti(III), o que leva a crer que o produto obtido é, à partida, o complexo **38**. Quando esta solução é exposta ao ar, a cor muda instantaneamente de verde para amarelo-alaranjado, o que mostra que, qualquer que seja o produto obtido, não se encontra oxidado. No entanto, futura caracterização é necessária para confirmar a ideia formulada.

Um dos principais objectivos deste trabalho é antever o sucesso das reacções de transferência electrónica mediada pelos complexos **31** e **32**, importantes nas reacções de acoplamento radicalar. Para tal, foi estudada a reacção de oxidação destes complexos, utilizando o tetrafenilborato de ferricínio(III),  $[\text{Cp}_2\text{Fe(III)}][\text{BPh}_4]$ , **41**, como agente aceitador de electrões. A escolha deste oxidante suave passa pela facilidade na sua preparação (por oxidação do ferroceno com um oxidante como o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e pelo facto de permitir a transferência exclusiva de um único electrão do titânio para o ferro<sup>61</sup> (**Figura 33**).



**Figura 33** – Semi-reacções de oxidação do Ti(III) no complexo diamina bis(fenolato) e redução do Fe(III) no catião ferricínio, por transferência de um único electrão entre os centros metálicos

De salientar ainda que a escolha do contra-anião  $\text{BPh}_4^-$  foi igualmente propositada. Este anião, volumoso e não-coordenante, poderia garantir a estabilidade necessária para sustentar as espécies catiónicas, electrodeicientes e extremamente reactivas de Ti(IV) então geradas. Não só por uma questão de estabilidade, a utilização do anião  $\text{BPh}_4^-$  face a contra-aniões halogenados, *e.g.*  $\text{PF}_6^-$ , evita reacções de abstracção de iões halogeneto<sup>62,63</sup>. Em reacções anteriores de estudo da transferência electrónica deste tipo de compostos, procedeu-se à oxidação do complexo  $\text{TiCl}(\text{py})\text{N}_2\text{O}_2^{\text{t-Bu}}$  com  $[\text{Cp}_2\text{Fe(III)}][\text{PF}_6]$  para gerar o respectivo complexo catiónico,  $[\text{TiClN}_2\text{O}_2^{\text{t-Bu}}][\text{PF}_6]$ , **42**. No entanto, o insucesso da reacção traduziu-se na abstracção de um ião fluoreto, do contra-ião para o complexo **42**, estabilizando assim o centro extremamente electrofílico de  $[\text{Ti}^{\text{IV}}]^+$ . Como resultado desta reacção foi obtido o complexo  $\text{TiClFN}_2\text{O}_2^{\text{t-Bu}}$ , **43**, como um sólido laranja cristalino (**Figura 34**).



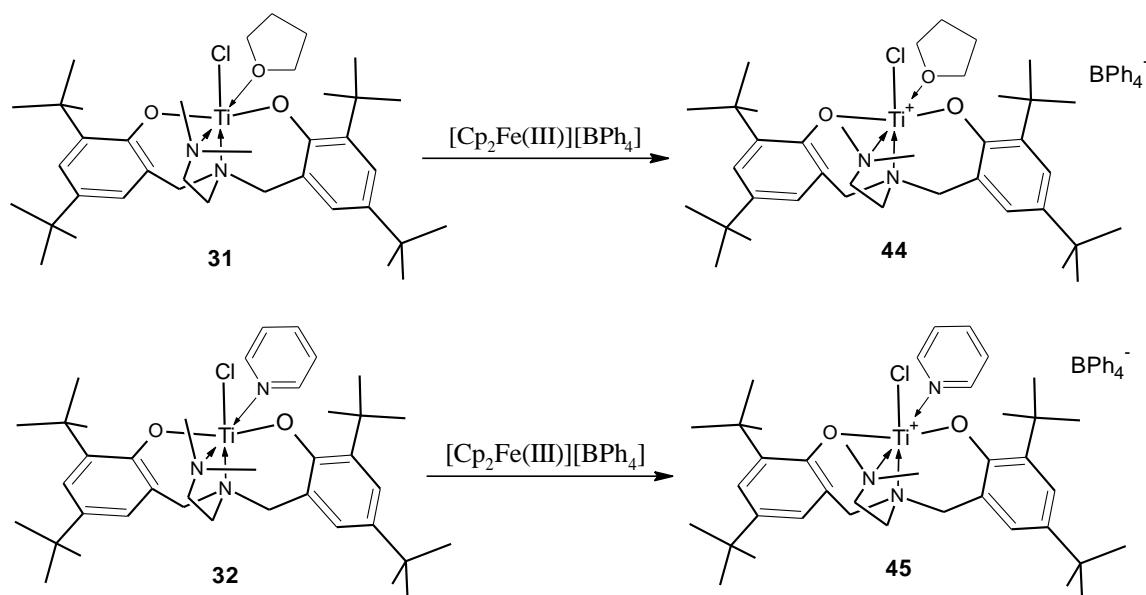
**Figura 34** – Rearranjo do catião **42** por abstracção de um ião fluoreto, com formação de 2 isómeros (**43a** e **43b**) com uma configuração *cis* para os grupos fenolato

Ao contrário de todos os complexos descritos neste trabalho, o composto **43** é o único que apresenta os grupos fenolato com uma configuração *cis*, obrigando a uma simetria  $C_1$  (**Figura 34**). Este resultado implica a formação de um intermediário pentacoordenado com uma geometria bipirâmide trigonal, através de um processo dissociativo do ligando piridina, que permite a isomerização. O ião  $PF_6^-$  deve-se aproximar do centro metálico pela via menos impedida, que deverá ser entre um grupo fenolato e a unidade  $NMe_2$  terminal, levando à configuração referida para o complexo final **43**. Foi efectuada a caracterização completa do complexo **43** por  $^1H$ ,  $^{13}C$  e  $^{19}F$  RMN, cujos sinais são consistentes com uma simetria  $C_1$ . Curiosamente, a caracterização revelou a presença de 2 isómeros (**43a** (maioritário) e **43b** (minoritário), **Figura 34**) de acordo com as posições relativas dos ligandos Cl e F. Mais uma vez, este resultado confirma a hipótese colocada para a isomerização e mudança de configuração relativa dos grupos fenolato.

Já existem descritos sistemas de oxidação de complexos de titânio utilizando o  $[Cp_2Fe(III)][BPh_4]$  como oxidante<sup>64,65</sup>. Como produto secundário deste tipo de oxidações forma-se ferroceno,  $[Cp_2Fe(II)]$ , um sólido laranja bastante estável que pode ser facilmente eliminado por sublimação ou por diferença de solubilidade, sempre que possível. Todavia, uma das principais desvantagens do uso do  $[Cp_2Fe(III)][BPh_4]$  é que este é um sólido termicamente instável e decompõe-se lentamente ao ar<sup>66</sup>.

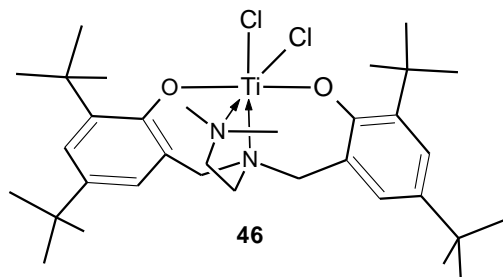
Da reacção dos complexos **31** e **32** com o oxidante **39** espera-se então a formação dos produtos  $[TiCl(THF)N_2O_2^{t-Bu}][BPh_4]$ , **44**, e  $[TiCl(py)N_2O_2^{t-Bu}][BPh_4]$ , **45**, respectivamente (**Figura 35**). A solução em tolueno do complexo **31** ou **32** é adicionada, lentamente, a uma suspensão

do oxidante (sólido azul), no mesmo solvente, a  $-60^{\circ}\text{C}$ . Rapidamente se observa o aparecimento de uma cor laranja intensa que advém da formação do ferroceno como co-produto, confirmando a ocorrência de uma reacção redox no meio reaccional.



**Figura 35** – Esquema sintético da formação dos complexos catiónicos **44** e **45** com contra-íon  $\text{BPh}_4^-$

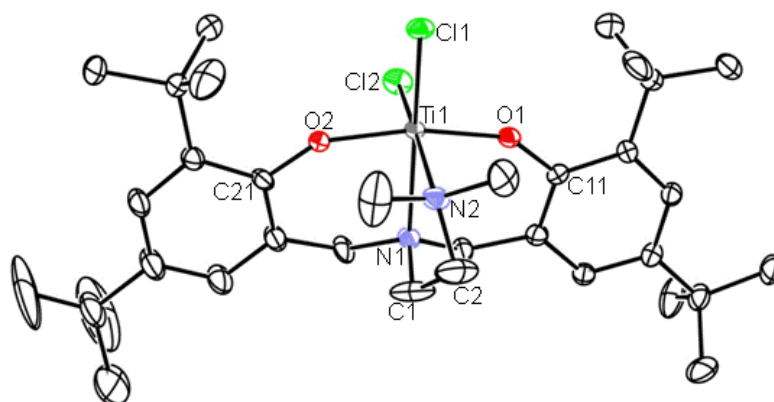
O estudo da formação das espécies catiónicas de Ti começou por ser realizado apenas com o complexo **31** e utilizando o THF como solvente. As primeiras reacções de oxidação resultaram numa mistura de compostos, nas quais foi identificado o óxido **37**. Este resultado implicava a entrada involuntária de ar no sistema reaccional ou de algum modo um rearranjo molecular para gerar espécies mais estáveis. Perante o resultado obtido, a possibilidade de activação do ligando THF por uma espécie catiónica extremamente ácida e oxofílica de titânio foi colocada como hipótese. Deste modo, foi efectuada a substituição de THF por tolueno. A oxidação do complexo **31** em tolueno conduziu a um outro resultado bastante curioso. Após o *work-up*, obteve-se um sólido microcristalino laranja escuro e da caracterização do produto resultou o composto  $\text{TiCl}_2\text{N}_2\text{O}_2$ , **46**, como a espécie maioritária (**Figura 33**).



**Figura 36** – Estrutura química do dicloreto **46**

O complexo **46** foi caracterizado por RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , e a atribuição completa dos sinais foi realizada por experiências COSY, HSQC e NOESY. Os espectros de RMN são consistentes com uma simetria  $C_s$  para o composto **46**, apresentando 2 anéis fenolato equivalentes ligados ao metal numa configuração *trans* (a estrutura de raio-X do complexo **46**, apresentado na **Figura 37**, suporta esta ideia). Por conseguinte, o espectro de  $^1\text{H}$  RMN apresenta 2 dupletos para os prótons aromáticos, um sistema AX a 4.35 ( $^2J_{\text{HH}} = 13.8$  Hz) e 2.79 ( $^2J_{\text{HH}} = 13.3$  Hz) ppm para os prótons metilénicos do braço  $\text{NCH}_2\text{Ar}$ , 2 multipletos para os prótons da cadeia  $\text{C}_2$ , 1 singuleto para o grupo  $\text{NMe}_2$  e 2 singuletos para os grupos *tert*-butilo.

Os cristais laranja, do complexo dicloreto **46**, susceptíveis de serem analisados por difracção de raio-X, cresceram de uma solução de benzeno deuterado. O composto **46** cristaliza segundo um sistema tetragonal, com um grupo espacial  $P4/nnc$ , com uma molécula na unidade assimétrica. A estrutura molecular do complexo **46** encontra-se representada na **Figura 37** e os parâmetros estruturais seleccionados estão listados na **Tabela 1**.



**Figura 37** – Diagrama ORTEP-3 do complexo  $\text{TiCl}_2\text{N}_2\text{O}_2$ , utilizando elipsóides com 40% de nível de probabilidade. Para simplificação esquemática, os átomos de hidrogénio foram omitidos

O titânio apresenta uma geometria de coordenação octaédrica distorcida, com um plano equatorial definido pelos átomos O1, O2, N2 e Cl2, e as posições axiais são ocupados pelos átomos N1 e Cl1. Os 2 anéis fenolato ocupam posições *trans*, relativamente entre si, com um ângulo de  $176,8^\circ$  entre os planos que os contêm. A unidade  $\text{NMe}_2$  da cadeia lateral está coordenada ao metal e o ligando tripodal força os 2 ligandos cloreto a adoptar mutuamente uma disposição espacial *cis*. As distâncias das ligações Ti-O e Ti-N estão dentro dos valores expectáveis e são comparáveis com os valores descritos para complexos octaédricos diamina bis(fenolato) de  $\text{Ti(IV)}$ <sup>41,48,54,67</sup>. As distâncias das ligações Ti-Cl também são aceitáveis para os valores descritos para sistemas<sup>41</sup> com ligandos à base de O e N. Os ângulos  $\text{Ti1-O1-C11}$  ( $145,6^\circ$ ) e  $\text{Ti1-O2-C21}$  ( $146,0^\circ$ ) são amplos e reflectem alguma interacção  $\pi\text{-d}\pi$  do oxigénio para o metal. O átomo de titânio encontra-se ligeiramente afastado do plano equatorial ( $0,191$  Å) na direcção do ligando Cl1.

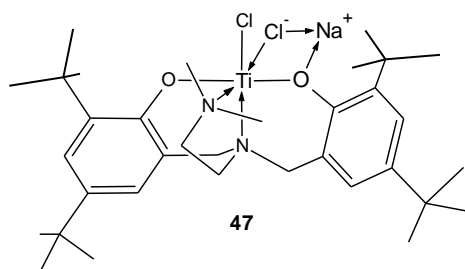
**Tabela 1** – Parâmetros estruturais seleccionados para o complexo **46**,  $\text{TiCl}_2\text{N}_2\text{O}_2^{\text{tBu}}$

Distâncias (Å)			
Ti(1)-O(1)	1.842(2)	Ti(1)-N(2)	2.291(3)
Ti(1)-O(2)	1.833(2)	Ti(1)-Cl(1)	2.304(1)
Ti(1)-N(1)	2.254(2)	Ti(1)-Cl(2)	2.320(1)
Ti(1)-plano eq. <sup>a</sup>	0.191(1)		
Ângulos (°)			
O(1)-Ti(1)-O(2)	167.8(1)	N(1)-Ti(1)-N(2)	78.7(1)
O(1)-Ti(1)-N(1)	84.5(1)	N(1)-Ti(1)-Cl(1)	166.4(1)
O(1)-Ti(1)-N(2)	86.9(1)	N(1)-Ti(1)-Cl(2)	91.9(1)
O(1)-Ti(1)-Cl(1)	97.5(1)	N(2)-Ti(1)-Cl(1)	87.9(1)
O(1)-Ti(1)-Cl(2)	90.2(1)	N(2)-Ti(1)-Cl(2)	170.4(1)
O(2)-Ti(1)-N(1)	83.2(1)	Cl(1)-Ti(1)-Cl(2)	101.5(0)
O(2)-Ti(1)-N(2)	90.5(1)	Ti(1)-O(1)-C(11)	145.6(2)
O(2)-Ti(1)-Cl(1)	94.4(1)	Ti(1)-O(2)-C(21)	146.0(2)
O(2)-Ti(1)-Cl(2)	90.5(1)	Ti(1)-N(1)-C(1)-C(2)	-34.3(4)
$\theta^b$	176.8(2)		

<sup>a</sup> O plano equatorial é definido pelos átomos O1, O2, N2 and Cl2.

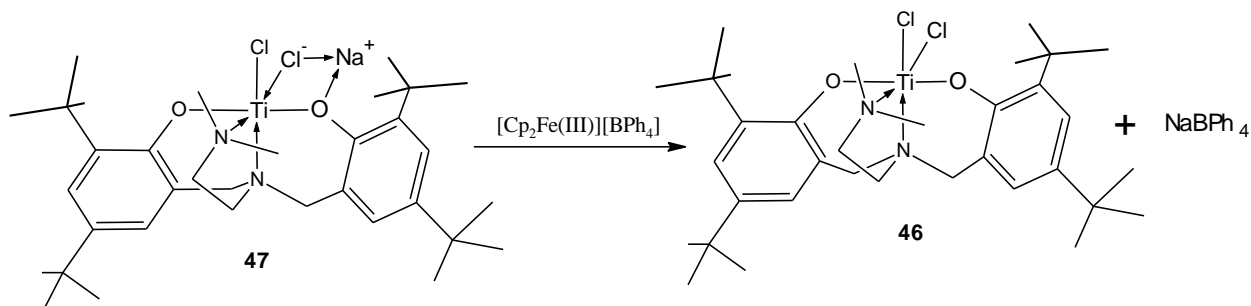
<sup>b</sup>  $\theta$  é o ângulo entre os planos que contêm os anéis fenolato

O mecanismo de síntese do dicloreto de titânio **46** não é de todo trivial, embora se levantem algumas ideias quanto à sua formação. Inicialmente sugeriu-se que este resultado se devia à presença de cloreto de sódio (NaCl) residual. Na síntese do complexo **31**, a última etapa cinge-se à reacção do sal sódico do ligando, o  $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2^{\text{tBu}}$ , com o  $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ , na qual ocorre formação de NaCl como produto secundário. Se o NaCl não for completamente eliminado durante as extracções, existe a possibilidade de formação de um complexo do tipo “ato”, que se encontra presente aquando da reacção de oxidação. Em 2006, Sarazin *et al.* descreveram o complexo **29** deste tipo, através da reacção de redução dum complexo diamina bis(fenolato) de Ti(IV) com amálgama de sódio<sup>54</sup>. Com efeito, não surpreende que o complexo **31**, na presença de NaCl, em solução, possa estabelecer interacções iónicas suficientes, conduzindo à formação do possível complexo zwitteriónico  $[\text{TiCl}(\text{THF})\text{N}_2\text{O}_2^{\text{tBu}}.\text{NaCl}]$ , **47** (Figura 38).



**Figura 38** – Possível estrutura para o complexo zwitteriónico  $[\text{TiCl}(\text{THF})\text{N}_2\text{O}_2^{\text{tBu}}.\text{NaCl}]$ , **47**

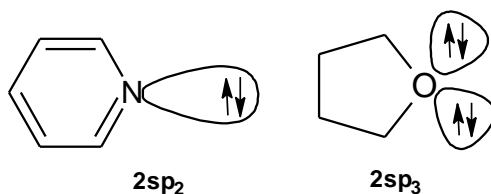
Como consequência, da reacção de oxidação do complexo zwitteriónico **47** obter-se-ia  $\text{TiCl}_2\text{N}_2\text{O}_2^{\text{t-Bu}}$  (e subsequentemente  $\text{NaBPh}_4$ ) por abstracção do ião cloreto da esfera de coordenação (**Figura 39**), da mesma forma que quando é utilizado o contra-ião  $\text{PF}_6^-$  (vide **Figura 34**) ocorre a abstracção de um ião fluoreto.



**Figura 39** – Reacção de oxidação do complexo **31**, via formação do complexo 'ato' **47**, na qual resulta o dicloreto **46**

Com vista nos resultados futuramente obtidos, a hipótese mais provável e concordante com o aparecimento de um novo átomo de cloro sugere que o complexo catiónico, **44**, extremamente electrofílico, abstrai um ligando cloreto de uma segunda molécula no meio reaccional, para gerar o composto **46**. Porém, a segunda molécula da qual foi abstraído o ião cloreto, formalmente dicatiónica, decompõe-se imediatamente em solução. Assim, na ausência de um possível doador, o catião **44** gera o dicloreto **46** à custa de uma outra molécula. Este resultado mostra o quão complexas podem ser as oxidações, gerando reacções não limpas e difíceis de caracterizar.

Focando toda a atenção em questões práticas, o estudo das reacções de transferência electrónica para gerar complexos catiónicos prosseguiu com o complexo  $\text{TiCl}(\text{py})\text{N}_2\text{O}_2^{\text{t-Bu}}$ , **32**, na esperança do ligando piridina conduzir a melhores resultados. Para todos os efeitos, a doação electrónica proveniente de um átomo de azoto (ligando amina) mostra-se mais eficaz do que para um átomo de oxigénio. Em termos de orbitais, o átomo de azoto da piridina apresenta um par não partilhado de electrões localizado numa orbital  $sp_2$  mais direccionada espacialmente do que as 2 orbitais  $sp_3$  do átomo de oxigénio no THF. Além do mais, o facto de o azoto ser menos electronegativo que o oxigénio permite que a orbital se torne mais difusa, facilitando a coalescência e permitindo um carácter mais doador (**Figura 40**).



**Figura 40** – Diferença entre as orbitais dos pares electrónicos não partilhados localizadas nos átomos de azoto ( $sp_2$ ) e oxigénio ( $sp_3$ ) da piridina e THF, respectivamente



De salientar ainda que o sistema aromático da piridina dificulta a possibilidade de activação das ligações C-H ou a própria activação do heteroátomo com a consequente abertura do anel, o que para o THF pode acontecer, como já foi referido, por meio do centro de titânio extremamente ácido.

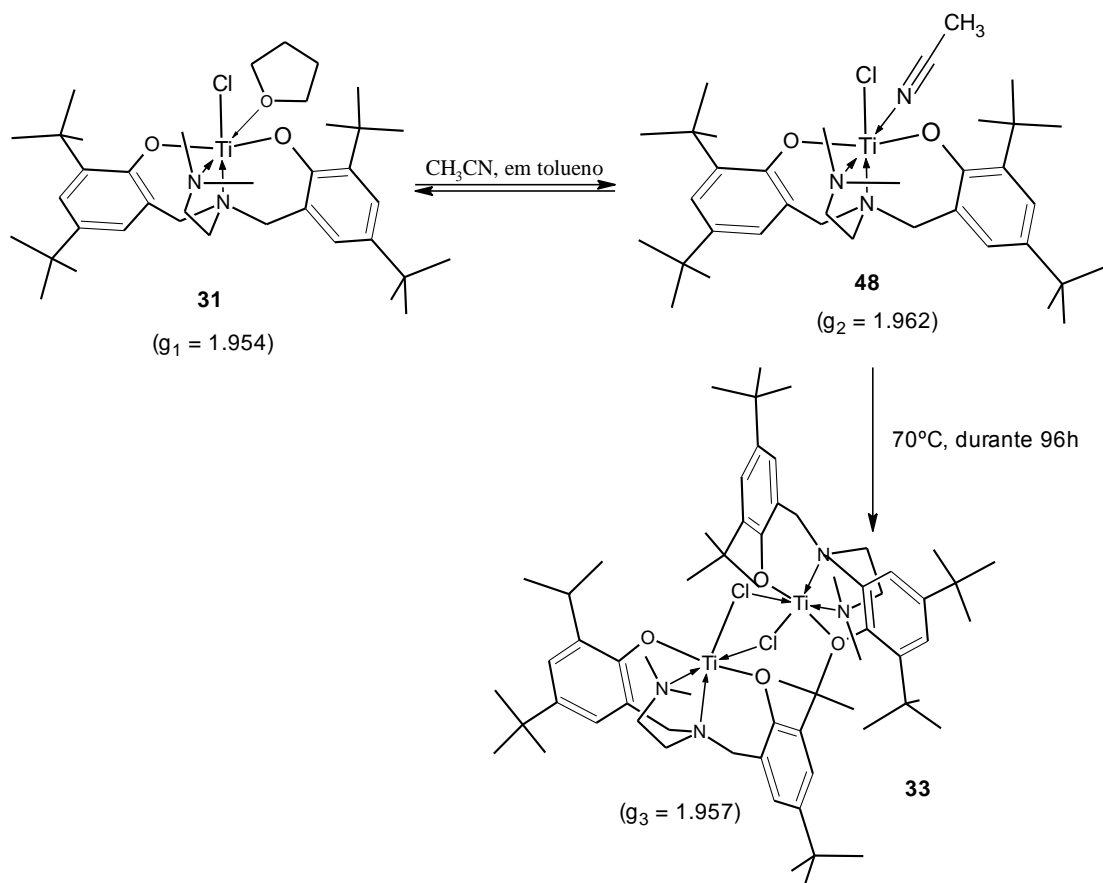
A reacção de oxidação do complexo **32** com o  $[\text{Cp}_2\text{Fe(III)}][\text{BPh}_4]$ , em tolueno, revelou por fim resultados satisfatórios, na qual foi possível identificar o catião  $[\text{TiCl}(\text{py})\text{N}_2\text{O}_2^{\text{t-Bu}}][\text{BPh}_4]$  (**45**), embora a análise por RMN seja concordante com a presença de 2 espécies, na qual foi identificado também o dicloreto  $\text{TiCl}_2\text{N}_2\text{O}_2^{\text{t-Bu}}$  (**46**), já obtido em reacções anteriores como produto de decomposição, e algum ferroceno residual. A lavagem com hexano efectuada permitiu remover o ferroceno e o composto **46**, quase na sua totalidade, permitindo uma melhor caracterização do catião **45**.

Uma nova reacção de oxidação do complexo  $\text{TiCl}(\text{THF})\text{N}_2\text{O}_2^{\text{t-Bu}}$  (**31**) foi repetida, sendo o produto obtido rapidamente isolado e caracterizado. Em conformidade com o resultado anterior, foi igualmente possível identificar o catião  $[\text{TiCl}(\text{THF})\text{N}_2\text{O}_2^{\text{t-Bu}}][\text{BPh}_4]$  (**44**) de uma mistura com o dicloreto **46**. Indubitavelmente, o catião com a piridina, **45**, é bastante mais estável que o catião com o THF, **44**, e este facto traduz-se na impossibilidade de isolar o composto **44** que facilmente se decompõe em solução.

Os espectros de  $^1\text{H}$  RMN e  $^{13}\text{C}$  RMN dos catiões **44** e **45** apresentam conjuntos únicos de ressonâncias que vão de acordo com uma simetria  $C_s$  para ambos os complexos. A atribuição dos picos de RMN foi complementada com experiências de HSQC. Com efeito, os espectros de  $^1\text{H}$  RMN apresentam um multipletto para o anião  $\text{BPh}_4^-$ , 2 dupletos para os protões aromáticos, um único sistema AX para os protões metilénicos do braço  $\text{NCH}_2\text{Ar}$ , 2 multipletos para os protões do braço extra  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ , 1 singuleto para o grupo  $\text{NMe}_2$  e 2 singuletos para os grupos *tert*-butilo. Apenas diferem na presença de 2 singuletos alargados para o THF e 3 sinais alargados e distintos para a piridina, atribuídos aos espectros dos compostos **44** e **45** respectivamente. Os espectros de  $^{11}\text{B}$  apresentam 1 único pico afilado ( $\delta = -5.8$  ppm), característico de um ambiente químico tetraédrico para o boro e que corresponde ao anião  $\text{BPh}_4^-$ .

Anteriormente foi testada a reactividade do complexo  $\text{TiCl}(\text{THF})\text{N}_2\text{O}_2^{\text{t-Bu}}$  (**31**) com o azobenzeno, através da adição de uma solução de azobenzeno (1 equivalente), em tolueno, a  $-50^\circ\text{C}$ , a uma solução de **31** no mesmo solvente. Do sólido acastanhado obtido resultaram cristais laranja que revelaram mais uma vez, por difracção de raio-X, a presença de  $\text{TiCl}_2\text{N}_2\text{O}_2^{\text{t-Bu}}$  (**46**). No entanto, a obtenção deste composto dicloreto aponta indirectamente para a presença de reacções radiculares com o substrato, segundo um padrão de reactividade que ainda não é muito evidente. Por esse motivo, estudou-se a reactividade do complexo **31** com potenciais substratos aceitadores de electrões (e.g. nitrilos), que favorecessem a reacção de transferência electrónica.

Como referido no capítulo da introdução, a reacção do complexo **31** com o acetonitrilo foi estudada (**Figura 41**) e seguida por RPE<sup>55</sup>. Após a adição de 1 equivalente de acetonitrilo a uma solução do complexo **31** ( $g_1 = 1.954$ ), em tolueno, ocorre a formação de uma nova espécie de Ti(III), com um  $g_2 = 1.962$ . Esta nova espécie pensa-se ser resultado da coordenação do acetonitrilo, por substituição do THF enquanto ligando, gerando o composto  $\text{TiCl}(\text{NCCH}_3)\text{N}_2\text{O}_2^{\text{t-Bu}}$ , **48**. O espectro de RPE mostra que as espécies **31** e **48** estão em equilíbrio, sendo esta última a maioritária em solução.



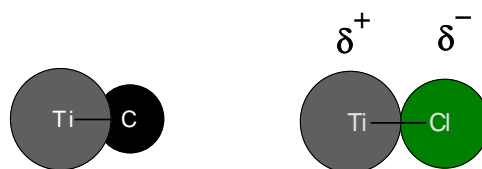
**Figura 41** – Evolução do sistema do complexo **31** com acetonitrilo ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), em tolueno, ao longo do tempo com aquecimento constante a  $70^\circ\text{C}$

Ao fim de 96 horas, com o aquecimento constante a  $70^\circ\text{C}$ , ocorre a formação de uma nova e única espécie com  $g_3 = 1.957$ , formulada como o dímero **33**,  $[\text{TiN}_2\text{O}_2^{\text{t-Bu}}]_2(\mu\text{-Cl})_2$ . A formação do dímero **33** pode resultar da descoordenação do ligando acetonitrilo, ou da eventual dissociação da unidade  $\text{NMe}_2$  (favorecida pelo aquecimento), levando à formação de uma espécie pentacoordenada e insaturada. Esta nova espécie tenderá a dimerizar de modo a aumentar a estabilidade e como forma de restabelecer a saturação na coordenação.

O objectivo de acoplamento radicalar entre o complexo **31** e o acetonitrilo revelou-se um insucesso e por essa razão é importante explorar a reactividade de transferência electrónica deste sistema, por um lado desconhecida, mas que ocorre eficazmente para sistemas metalocénicos, como os estudados por De Boer e Teuben<sup>10</sup> (*vide* **Figura 2**).

Assim, procedeu-se à preparação do dímero  $[\text{TiN}_2\text{O}_2^{\text{t-Bu}}]_2(\mu\text{-Cl})_2$ , uma espécie hipotética, por meio da reacção descrita, e estudou-se a oxidação desta espécie, na proporção 1:1 Ti:Fe, por adição de uma solução do dímero **33** em tolueno a uma suspensão de  $[\text{Cp}_2\text{Fe(III)}][\text{BPh}_4]$ , no mesmo solvente, a  $-60^\circ\text{C}$ . Após o *work-up*, obteve-se um sólido laranja-avermelhado microcristalino que foi caracterizado por  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e  $^{11}\text{B}$  RMN e a tentativa de atribuição dos sinais foi complementada com uma experiência HSQC. Pela análise dos espectros de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foram identificados 3 sistemas AX diferentes para os prótons metilénicos e 3 pares de picos atribuídos aos grupos *tert*-butilo, do ligando diamina bis(fenolato). A presença de 3 conjuntos simultâneos de picos sugere, inevitavelmente, a presença de 3 compostos diferentes na amostra. Contudo, dada a complexidade do espectro de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , torna-se impossível a atribuição dos picos a cada composto. Um outro resultado curioso é o facto de na zona dos sinais aromáticos (8 a 6 ppm), no espectro de  $^1\text{H}$ , aparecer um conjunto de sinais intensos dos quais não é possível atribuir nenhum tipo de paralelismo com os outros picos presentes. Observando o espectro de  $^{11}\text{B}$ , o sinal do boro é um sinal muito alargado, atribuído a uma espécie de  $\text{BPh}_3$  (ou outra dimérica), e apenas com um sinal residual definido e muito pouco intenso a  $-5.84$  ppm, característico da presença do anião  $\text{BPh}_4^-$ . Estes 2 resultados apontam para um possível decomposição do anião tetrafenilborato, na qual ocorre a eliminação de um carbanião fenilo,  $\text{Ph}^-$ .

De resultados paralelos foi possível demonstrar que complexos diamina bis(fenolato) de titânio, com ligandos alquílicos a substituir o ligando cloreto, procedem reacções de transferência electrónica, com sais de ferricínio, com grande sucesso, levando à formação de espécies catiónicas de Ti(IV) suficientemente estáveis para serem caracterizadas e isoladas. Logo, pode-se concluir que a presença da ligação Ti-Cl, nos complexos abordados neste trabalho, afecta extraordinariamente a reactividade dos mesmos, nomeadamente na formação de espécies electrodeicientes e, conseqüentemente, muito reactivas. De um ponto de vista de electronegatividade, o carbono é mais electropositivo do que o cloro, e a diferença de electronegatividade entre o titânio e o cloro é maior. Essa diferença reflecte-se, obviamente, na natureza da ligação química entre o titânio e o átomo coordenante (**Figura 42**). Pelo facto de o carbono apresentar uma electronegatividade mais parecida com a do titânio, a ligação Ti-C é menos polarizada e comporta-se maioritariamente como uma ligação covalente. Por outro lado, a grande diferença de electronegatividade entre o titânio e o cloro torna-se a ligação Ti-Cl bastante polarizada, no sentido do átomo de cloro. Esta polarização acrescida torna o titânio com menor densidade electrónica e, assim, mais electrodeiciente, pelo que as espécies catiónicas geradas serão altamente instáveis, como se verificou ao longo das reacções descritas. Os electrões não partilhados das orbitais p do cloro também não contribuem para uma retrodoação  $\pi$  eficiente para o centro metálico, de modo a estabilizar o catião formado. No extremo, a grande polarização da ligação Ti-Cl pode levar inclusive a uma situação de ligação iónica, o que altera completamente a reactividade prevista para estes compostos.



**Figura 42** – A diferença de electronegatividade entre o carbono e o cloro reflecte-se na natureza da ligação química Ti-L, com L = carbono ou cloro

### 3. Conclusões

No presente trabalho foi investigada a reactividade de complexos paramagnéticos de Ti(III) suportados por ligandos diamina bis(fenolato) perante reacções de transferência electrónica, bem como a estabilidade dos respectivos complexos de Ti(IV) formados.

O ligando tripodal diamina bis(fenolato) utilizado,  $N_2O_2^{tBu}$ , mostrou ser um ligando robusto no suporte dos complexos de titânio com uma geometria preferencial octaédrica. Verificou-se que este ligando tetracoordenante força os 2 ligandos livres a adoptar uma geometria *cis*.

Os primeiros complexos utilizados como material de partida para o estudo deste tipo de complexos foram o  $TiCl(THF)N_2O_2^{tBu}$  e o  $TiCl(py)N_2O_2^{tBu}$ . Ambos revelaram uma química muito peculiar nas reacções de transferência de electrões para os diversos substratos utilizados. Em primeiro lugar, foi tentada a reacção de transferência de um único electrão para o catião ferricínio. O êxito desta reacção é assegurado pela redução do Fe(III) a Fe(II), que se observa pela formação de ferroceno, e pela obtenção de espécies de Ti(IV) provenientes da oxidação do Ti(III). O grande problema suscitado nestas transformações é que os catiões de Ti(IV) que se formam após a reacção de oxidação do complexo são extremamente reactivos e electrofílicos. Quando o contra-ião utilizado apresenta uma natureza não-coordenante, como no caso do  $BPh_4^-$ , os complexos catiónicos de titânio são instáveis e decompõem-se muito facilmente, embora consigam ser detectados e identificados de uma mistura de produtos. Destes produtos destaca-se a formação do complexo  $TiCl_2N_2O_2^{tBu}$ , donde se conclui que a estabilidade dos complexos catiónicos também é comprometida pela presença da ligação Ti-Cl, bastante polarizada. Além disso, num sistema extremamente electrofílico, o ligando cloreto funciona como um possível doador, o que implica a sua abstracção e a subsequente decomposição dos complexos catiónicos.

Contudo, foi possível concluir posteriormente que as reacções de acoplamento radicalar entre os complexos  $d^1$  de Ti(III) e outros radicais já evoluem para sistemas mais 'limpos'. A oxidação ao ar (que para todos os efeitos, é uma reacção entre o di-radical  $O_2$ ) resulta num produto único e estável,  $[TiClN_2O_2^{tBu}]_2(\mu-O)$ , que pode ser isolado e bem caracterizado.

Recentemente descobriu-se que os complexos diamina bis(fenolato) de Ti(IV) podem ser potenciais candidatos como agentes terapêuticos contra o cancro. Por esse motivo, tentou-se prever a estabilidade do complexo  $[TiClN_2O_2^{tBu}]_2(\mu-O)$  em meio aquoso, de onde se conclui que, ao longo do tempo, a formação de compostos insolúveis atribuídos maioritariamente a espécies poliméricas com unidades Ti-O-Ti é inevitável.

O acoplamento radicalar entre o  $\text{TiCl}(\text{THF})\text{N}_2\text{O}_2^{\text{t-Bu}}$  e o acetonitrilo mostrou ser infrutífero, não tendo sido possível isolar o produto resultante da transferência electrónica. Não se encontra uma justificação plausível para esta falta de reactividade perante substratos neutros, mas sabe-se que com o azobenzeno, por exemplo, a transferência de electrões ocorre, ainda que pouco compreendida. Dado o baixo leque de substratos utilizados, não se podem inferir sólidas conclusões.

Por fim, tentou-se preparar o complexo  $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})(\text{THF})\text{N}_2\text{O}_2^{\text{t-Bu}}$  com o objectivo de investigar acerca da sua estabilidade. Como observado anteriormente, a transferência de radicais benzilo para outras moléculas justificam a grande instabilidade deste complexo, embora a decomposição desta espécie possa ser limitada pela presença de sais de magnésio, difíceis de eliminar.

Estudos futuros passam pela síntese de complexos do género  $\text{TiR}(\text{X})\text{N}_2\text{O}_2^{\text{t-Bu}}$  (com R = ligandos alquilo, arilo, amido, etc. e X = THF ou py) que permitam aumentar significativamente a estabilidade do complexo catiónico quando gerado *in situ*. Seguramente, a substituição da ligação Ti-Cl acabará em resultados mais promissores.

## 4. Parte Experimental

### 4.1. Procedimentos gerais

Sempre que necessário, todas as preparações e subseqüentes manipulações foram realizadas numa linha de vácuo/azoto com técnicas padrão de Shlenk ou recorrendo a técnicas de caixa de luvas em atmosfera inerte de azoto. Os solventes utilizados foram pré-secos em 'molecular sieves' de 4 Å e refluxados sob fita de sódio/benzofenona (THF, tolueno, Et<sub>2</sub>O e 1,4-dioxano) ou hidreto de cálcio (*n*-hexano e piridina), em atmosfera de azoto, e recolhidos depois de destilados. Os solventes deuterados (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, CDCl<sub>3</sub> e BrC<sub>6</sub>D<sub>5</sub>) foram previamente secos com sódio e destilados. Os restantes reagentes foram obtidos de fontes comerciais. O reagente TiCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> estava preparado na caixa de luvas e foi sintetizado segundo procedimentos da literatura<sup>68</sup>.

Os espectros 1D (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C e <sup>11</sup>B) e 2D de ressonância magnética nuclear (RMN) foram traçados num espectrómetro Bruker Avance II+ 300 MHz (UltraShield Magnet) à temperatura ambiente. Os espectros de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C são referenciados relativamente ao Me<sub>4</sub>Si (δ = 0 ppm), enquanto os espectros de <sup>11</sup>B são referenciados face ao BF<sub>3</sub>.OEt<sub>2</sub>. Os desvios químicos (δ) são medidos em ppm e as constantes de acoplamento em hertz (Hz).

As amostras para traçar os espectros de infravermelho foram preparadas em pastilhas de KBr e estes foram traçados num espectrómetro Jasco FT/IR-4100. Os dados referentes à espectroscopia de infravermelhos vêm em número de onda (cm<sup>-1</sup>). Na caracterização dos sinais de infravermelho, a sigla 'vs' significa *very strong*; 's' significa *strong*; 'm' significa *medium*; 'w' significa *weak* e 'vw' significa *very weak*.

As análises elementares foram efectuadas num analisador automático CE Instruments EA110.

Os cristais de complexo TiCl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, **42**, susceptíveis de análise de cristal único por raio-X foram deixados crescer como descrito nos procedimentos sintéticos. Os dados cristalográficos experimentais e os parâmetros de refinamento da estrutura do complexo **42** estão sumariados na **Tabela 2**. Os dados cristalográficos foram recolhidos usando radiação Mo-K<sub>α</sub> monocromada de grafite (λ = 0.71073 Å) num difractómetro Bruker AXS-KAPPA APEX II equipado com um crióstato Oxford Cryosystem de fluxo aberto de azoto. Parâmetros da célula foram obtidos usando o software Bruker SMART e refinados usando o Bruker SAINT em todas as reflexões observadas. As correcções de absorção foram aplicadas usando o SADABS<sup>69</sup>. As estruturas foram resolvidas e refinadas usando métodos directos com os programas SIR 97<sup>70</sup>, SIR2004<sup>71</sup> ou SHELXS-97<sup>72</sup>. Todos estes programas estão incluídos no pacote de programas WINGX-Version 1.80.01<sup>73</sup> SHELXL<sup>74</sup>. Todos os átomos, à excepção do hidrogénio, foram refinados anisotropicamente, enquanto os átomos de hidrogénio foram inseridos nas posições

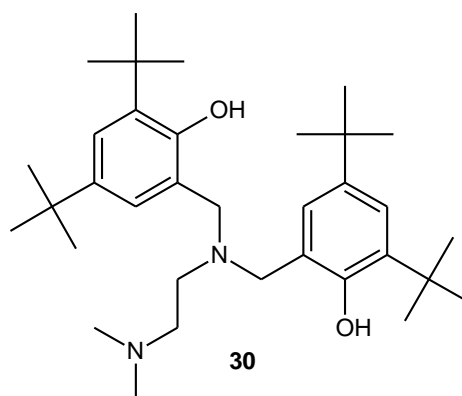
idealizadas e permitidas para refinar segundo o átomo de carbono adjacente. O diagrama molecular foi obtido com o ORTEP-3 para o Windows<sup>75</sup> incluído no pacote de software.

**Tabela 2** – Dados cristalográficos experimentais seleccionados e parâmetros de refinamento de estrutura para o complexo  $N_2O_2^{tBu}$

Fórmula empírica	$C_{34}H_{54}Cl_2N_2O_2Ti$	$V(\text{Å}^3)$	18780.0(14)
Massa molecular	641.59	$Z, \rho_{\text{calc}} (\text{gcm}^{-3})$	16, 0.908
Temperatura (K)	150(2)	$\mu(\text{mm}^{-1})$	0.319
Sistema cristalino	Tetragonal	Tamanho do cristal	0.40×0.40×0.10
Grupo espacial	$P4/nnc$	Cor do cristal	laranja
a(Å)	24.7045(9)	Forma do cristal	prisma
b(Å)	24.7045(9)	Refl. recolhida	326467
c(Å)	30.7712(16)	Refl. única [R(int)]	8344 [0.0769]
$\alpha(^{\circ})$	90	R1 [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0694
$\beta(^{\circ})$	90	wR2 [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.1843
$\gamma(^{\circ})$	90	GooF	1.084

## 4.2. Sínteses

### 4.2.1. Síntese do ligando $H_2N_2O_2^{tBu}$

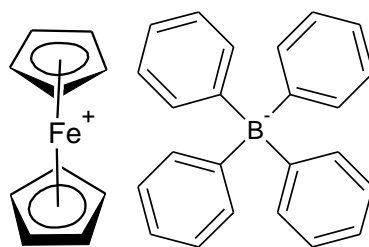


A uma solução de 2,4-di-*tert*-butil-fenol (5.01 g, 24.2 mmol) em 10 mL de metanol foi adicionada N,N-dimetiletilenodiamina (1.35 mL, 12.3 mmol) e uma solução aquosa a 37% de formaldeído (2.5 ml, 33.6 mmol). A mistura foi colocada a refluxar (temperatura estabilizada entre 60 e 70°C) e foi deixada, com agitação, durante 48h. Deixou-se arrefecer a mistura e colocou-se na arca, a -20°C, para induzir a precipitação completa do produto. Obteve-se um precipitado branco que foi filtrado e lavado com metanol gelado. Este precipitado foi recristalizado de hexano como um pó branco cristalino (5.67 g, 10.8 mmol, 90%).



$^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ): 9.81 (s, 2H, OH), 7.21 ( $^4J_{\text{HH}} = 2.3$  Hz, d, 2H, p-ArH), 6.89 ( $^4J_{\text{HH}} = 2.3$  Hz, d, 2H, o-ArH), 3.62 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.61 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.33 (s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.41 (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.29 (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

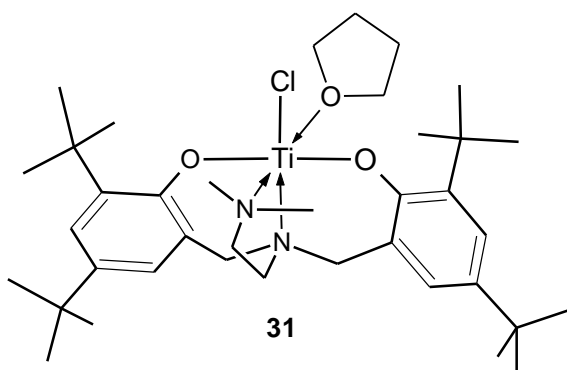
#### 4.2.2. Síntese do sal de ferricínio $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{BPh}_4]$



41

Num Erlenmeyer foram vertidos 25 mL de ácido sulfúrico concentrado para cima de ferroceno (2.50 g, 13.4 mmol). A mistura ficou a agitar durante 40 minutos, na qual resultou uma solução azul escura. Esta solução foi vertida, cuidadosamente, para cima de 600 mL de água gelada, com agitação regular e, de seguida, foi filtrada para remover quaisquer restos de ferroceno. Posteriormente, verteu-se esta mistura para cima de 500 ml de uma solução aquosa de  $\text{NaBPh}_4$  (4.03 g, 11.8 mmol), formando-se um precipitado azul, o qual foi filtrado e lavado com água destilada (5 x 0.5 mL). O precipitado foi bem seco na linha de vácuo e colocado na arca frigorífica (5.37 g, 10.6 mmol, 89%). Análise elementar calculada para  $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{BFe}$ : C, 80.82; H, 5.98; N, 0.00, obtida: C, 78.59; H, 5.00; N, <0.5.

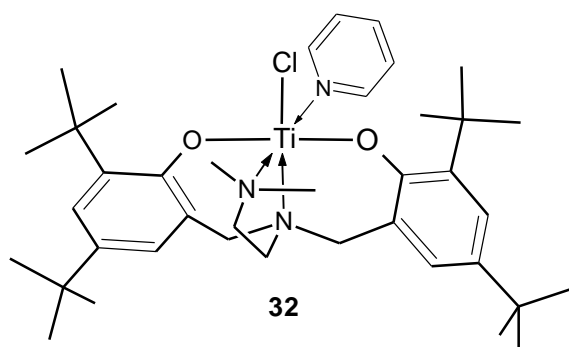
#### 4.2.3. Síntese de complexo $\text{TiCl}(\text{THF})\text{N}_2\text{O}_2^{\text{t-Bu}}$



31

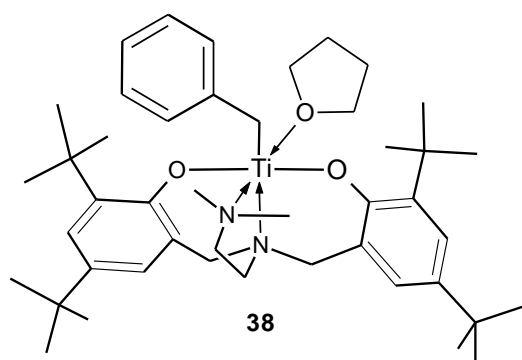
Uma solução do ligando  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2^{\text{t-Bu}}$  (0.52 g, 1 mmol) em THF foi adicionada lentamente a uma suspensão de NaH (0.053 g, 2.2 mmol) no mesmo solvente, a  $-30^\circ\text{C}$ . A temperatura foi deixada subir lentamente até à temperatura ambiente e agitou-se por mais 2h. A solução incolor do sal sódico do ligando foi filtrada através de Celite e adicionada a uma suspensão azul claro de  $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$  (0.37 g, 1 mmol) em THF, a  $-80^\circ\text{C}$ . A mistura foi agitada por 4h e deixou-se a temperatura subir lentamente até à temperatura ambiente. A solução laranja obtida foi evaporada à secura e o resíduo foi extraído com  $\text{Et}_2\text{O}$  e filtrado. Este filtrado foi novamente evaporado à secura, resultando num pó laranja pálido microcristalino (0.58 g, 0.86 mmol, 86%).

#### 4.2.4. Síntese do complexo $\text{TiCl}(\text{py})\text{N}_2\text{O}_2^{\text{t-Bu}}$



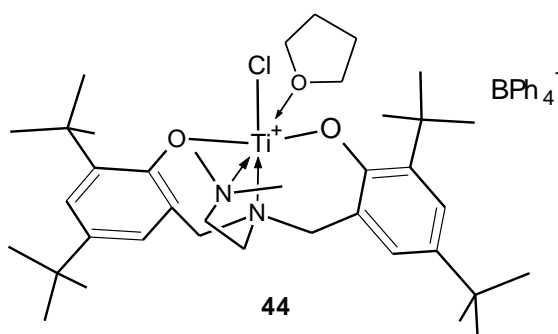
Uma solução do ligando  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2^{\text{t-Bu}}$  (1.57 g, 3 mmol) em THF foi adicionada lentamente a uma suspensão de NaH (0.16 g, 6.6 mmol) no mesmo solvente, a  $-30^\circ\text{C}$ . A temperatura foi deixada subir lentamente até à temperatura ambiente e agitou-se por mais 2h. A solução incolor do sal sódico do ligando foi filtrada através de Celite e adicionada a uma suspensão azul claro de  $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$  (1.11 g, 3 mmol) em THF, a  $-80^\circ\text{C}$ , seguida da adição de piridina (0.36 mL, 4.5 mmol). A mistura foi agitada por 4h e deixou-se a temperatura subir lentamente até à temperatura ambiente. A solução roxa obtida foi evaporada à secura e o resíduo foi extraído com  $\text{Et}_2\text{O}$  e filtrado. Este filtrado foi novamente evaporado à secura, resultando num sólido roxo microcristalino (1.66 g, 2.4 mmol, 81%).

#### 4.2.5. Síntese de complexo $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})(\text{THF})\text{N}_2\text{O}_2^{\text{t-Bu}}$



Uma solução incolor de  $\text{PhCH}_2\text{MgCl}$  em  $\text{Et}_2\text{O}$  (1M, 2.28 mL, 2.28 mmol) foi adicionada lentamente a uma solução laranja de  $\text{TiCl}(\text{THF})\text{N}_2\text{O}_2^{\text{t-Bu}}$  (1.54 g, 2.28 mmol) em THF, a  $-80^\circ\text{C}$ . A temperatura foi deixada subir até à temperatura ambiente e deixou-se em agitação durante a noite. À solução castanha obtida adicionou-se um excesso de 1,4-dioxano (aprox. 50 mL) e filtrou-se. O filtrado foi evaporado à secura e o resíduo castanho esverdeado foi extraído com hexano e filtrado novamente. Repetiu-se novamente a extracção com hexano e a filtração da mistura. Obteve-se uma solução verde, a qual foi evaporada à secura, resultando um sólido verde microcristalino (0.84 g, 1.14 mmol, 55%). **Nota:** A caracterização do sólido obtido ainda não foi possível.

#### 4.2.6. Síntese do complexo catiónico $[\text{TiCl}(\text{THF})\text{N}_2\text{O}_2^{\text{t-Bu}}][\text{BPh}_4^-]$



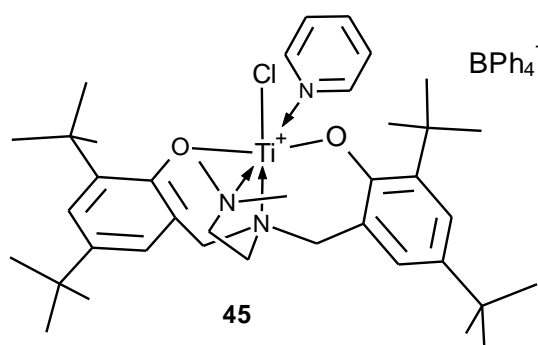
A uma suspensão de  $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{BPh}_4]$  (0.43 g, 0.86 mmol) em tolueno foi adicionada lentamente uma solução laranja de  $\text{TiCl}(\text{THF})\text{N}_2\text{O}_2^{\text{t-Bu}}$  (0.58 g, 0.86 mmol) no mesmo solvente, a  $-80^\circ\text{C}$ . A mistura muda instantaneamente de cor para um laranja avermelhado intenso. A temperatura é deixada subir lentamente até à temperatura ambiente, ficando em agitação durante a noite. Seguidamente, a mistura foi evaporada à secura, lavada com bastante hexano e filtrada. O resíduo laranja avermelhado que fica para trás foi bem seco na linha de vácuo (0.73 g, 0.74 mmol, 86%).

$^1\text{H}$  RMN (75 MHz,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ): 7.32 (m, 20H,  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ), 7.12 (d, 2H,  $^4J_{\text{HH}} = 2.3$  Hz, *p*-CH-Ar), 6.94 (d, 2H,  $^4J_{\text{HH}} = 2.3$  Hz, *o*-CH-Ar), 4.39 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 13.8$  Hz, 2H,  $\text{NCH}_2\text{Ar}$ ), 3.77 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ , THF) 3.14 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 13.3$  Hz, 2H,  $\text{NCH}_2\text{Ar}$ ), 2.57 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.06 (s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.93 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ , THF), 1.57 (s, 18H, 5- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.45 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.39 (s, 18H, 3- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  NMR (75 MHz,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ): 163.7 ( $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-BAr}_4$ ), 158.4 ( $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Ar}$ ), 143.1 ( $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Ar}$ ), 136.6 (*o*-CH,  $\text{BAr}_4$ ), 135.4 ( $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Ar}$ ), 127.3 (*m*-CH,  $\text{BAr}_4$ ), 126.2 ( $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Ar}$ ), 125.2 (*p*-CH-Ar), 124.1 (*o*-CH-Ar), 121.7 (*p*-CH,  $\text{BAr}_4$ ), 67.3 ( $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ , THF), 66.5 ( $\text{NCH}_2\text{Ar}$ ), 60.2 ( $\text{CH}_2$ ), 53.9 ( $\text{CH}_2$ ), 51.3 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 35.2 e 34.3 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.6 e 31.4 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 25.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ , THF)

$^{11}\text{B}$  RMN (300 MHz,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ): -5.86 (s,  $\text{BPh}_4^-$ ).

#### 4.2.7. Síntese do complexo catiónico $[\text{TiCl}(\text{py})\text{N}_2\text{O}_2^{\text{t-Bu}}][\text{BPh}_4^-]$



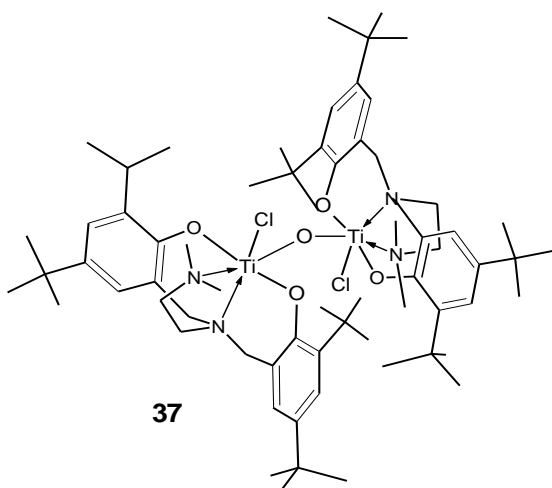
A uma suspensão de  $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{BPh}_4]$  (1.21 g, 2.4 mmol) em tolueno foi adicionada lentamente uma solução roxa de  $\text{TiCl}(\text{py})\text{N}_2\text{O}_2^{\text{t-Bu}}$  (1.66 g, 2.4 mmol) no mesmo solvente, a  $-80^\circ\text{C}$ . A mistura vai mudando de cor para um laranja avermelhado intenso. A temperatura é deixada subir lentamente até à temperatura ambiente, ficando em agitação durante a noite. Seguidamente, a mistura foi evaporada à secura, lavada com bastante hexano e filtrada. O resíduo laranja avermelhado que fica para trás foi bem seco na linha de vácuo (2.09 g, 2.2 mmol, 93%).

$^1\text{H}$  RMN (75 MHz,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ): 8.35 (s, 2H, *o*-py), 7.52 (s, 1H, *p*-py), 7.30 (m, 20H,  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ), 7.10 (d, 2H,  $^4J_{\text{HH}} = 2.3$  Hz, *p*-CH-Ar), 6.93 (d, 2H,  $^4J_{\text{HH}} = 2.3$  Hz, *o*-CH-Ar), 6.72 (s, 2H, *m*-py), 4.39 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 13.8$  Hz, 2H,  $\text{NCH}_2\text{Ar}$ ), 3.14 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 13.3$  Hz, 2H,  $\text{NCH}_2\text{Ar}$ ), 2.58 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.21 (s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.73 (s, 18H, 5- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.54 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.42 (s, 18H, 3- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  NMR (75 MHz,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ): 163.7 ( $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-BAr}_4$ ), 158.4 ( $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Ar}$ ), 147.8 (*o*-CH, py), 143.1 ( $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Ar}$ ), 136.6 (*o*-CH,  $\text{BAr}_4$ ), 135.4 ( $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Ar}$ ), 134.7 (*p*-CH, py), 127.2 (*m*-CH,  $\text{BAr}_4$ ), 126.6 ( $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Ar}$ ), 125.3 (*m*-CH, py), 124.3 (*p*-CH-Ar), 124.0 (*o*-CH-Ar), 121.7 (*p*-CH,  $\text{BAr}_4$ ), 66.5 ( $\text{NCH}_2\text{Ar}$ ), 60.8 ( $\text{CH}_2$ ), 53.9 ( $\text{CH}_2$ ), 51.3 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 35.3 e 34.3 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.7 e 31.4 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{11}\text{B}$  RMN (300 MHz,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ): -5.82 (s,  $\text{BPh}_4^-$ ).

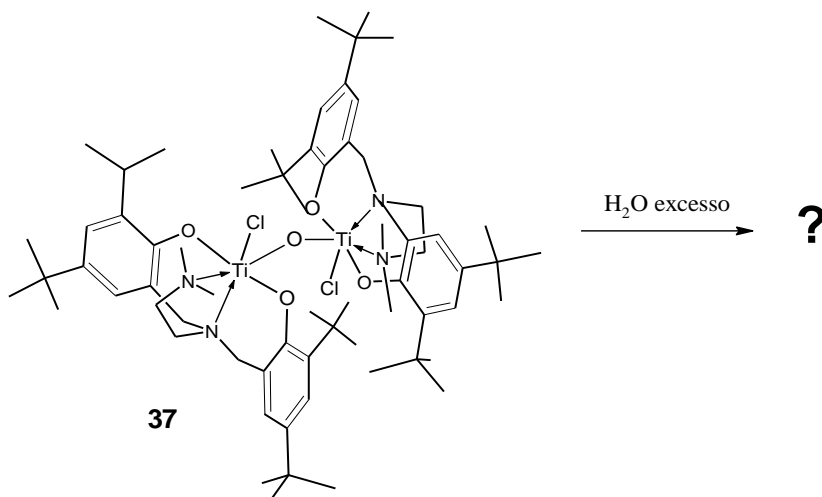
#### 4.2.8. Síntese do óxido $[\text{TiClN}_2\text{O}_2^{\text{t-Bu}}]_2(\mu\text{-O})$



A uma solução de  $\text{TiCl}(\text{THF})\text{N}_2\text{O}_2^{\text{t-Bu}}$  (0.70 g, 1.9 mmol) em THF foi adaptado um tubo de  $\text{CaCl}_2$  seco e foi deixada a agitar ao ar durante 30 minutos. A solução laranja escuro obtida foi evaporada à secura, e o resíduo foi extraído com  $\text{Et}_2\text{O}$  e filtrado. Evaporou-se a solução etérea à secura, resultando um sólido laranja cristalino (1.06 g, 0.86 mmol, 91%).  $^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ): 7.15 ( $^4J_{\text{HH}} = 2.4$  Hz, d, 4H, *p*-ArH), 6.91 ( $^4J_{\text{HH}} = 2.3$  Hz, d, 4H, *o*-ArH),

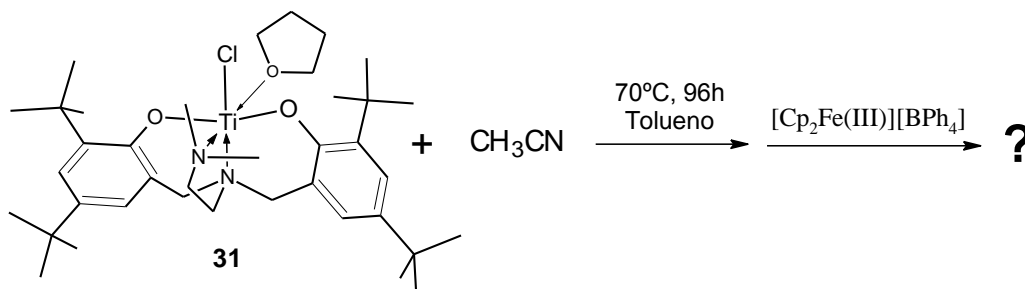
5.43 ( $^2J_{\text{HH}} = 13.8$  Hz, d, 4H, NCH<sub>2</sub>Ph), 3.38 ( $^2J_{\text{HH}} = 13.9$  Hz, d, 4H, NCH<sub>2</sub>Ph), 2.77 (s, 4H, NCH<sub>2</sub>), 2.15 (s, 12H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.01 (s, 4H, CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.28 (s, 36H, 5-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.00 (s, 36H, 3-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). Espectro IV (pastilha KBr) u cm<sup>-1</sup>: 2955 s, 2901 m, 2868 m, 1600 w, 1475 s, 1411 w, 1391 w, 1361 w, 1294 m, 1264 s, 1239 m, 1203 w, 1169 m, 1129 w, 1104 w, 1022 vw, 961 vw, 911 w, 873 w, 850 s, 808 w, 759 m, 696 s (alargada), 621 w, 588 w, 575 m, 542 w, 508 vw, 475 m, 454 w, 404 w.

#### 4.2.9. Reacção de hidrólise do óxido [TiClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>tBu</sup>]<sub>2</sub>(μ-O)



Adicionou-se 20 ml de água destilada (excesso) a uma solução laranja de [TiCl(THF)N<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>tBu</sup>]<sub>2</sub>(μ-O) em THF. A solução laranja pálida foi deixada decantar por 24h, ao fim do qual se obteve um precipitado amarelo numa solução laranja. Removeu-se o líquido sobrenadante e o precipitado obtido foi bem seco na linha de vácuo, resultando um sólido amarelo insolúvel nos solventes orgânicos comuns. Dada a fraca solubilidade não foi possível proceder à realização do espectro de RMN. Análise elementar: C, 9.57, H, 2.56, N, 0.69. Espectro IV (pastilha KBr) u cm<sup>-1</sup>: 3430 s (alargada), 2958 s, 2867 w, 1631 m, 1477 m, 1415 w, 1391 w, 1362 w, 1261 m, 1169 w, 1098 m, 1025 m, 878 w, 803 s (alargada), 612 w, 449 w, 415 w.

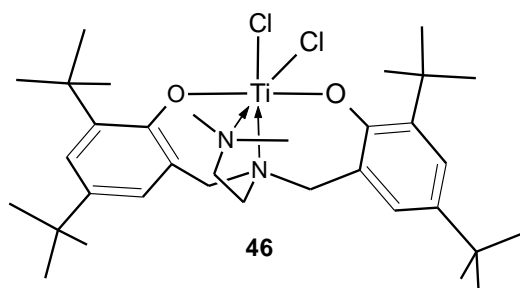
#### 4.2.10. Reacção de oxidação do sistema reaccional: TiCl(THF)N<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>tBu</sup> + CH<sub>3</sub>CN



A uma solução laranja de TiCl(THF)N<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>tBu</sup> (0.48 g, 0.70 mmol) em tolueno foi adicionado acetonitrilo (0.04 mL, 0.70 mmol). A solução foi aquecida a 70°C, com agitação,

durante 96 horas, a qual mudou de cor para uma tonalidade avermelhada. Deixou-se arrefecer até à temperatura ambiente e transferiu-se a solução, lentamente, para cima numa suspensão de  $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{BPh}_4]$  (0.35 g, 0.70 mmol) no mesmo solvente, a  $-60^\circ\text{C}$ . A mistura foi deixada a agitar durante a noite e, posteriormente, foi evaporada à securo. O ferroceno residual foi removido com uma sublimação em vácuo, resultando um sólido laranja-avermelhado microcristalino. **Nota:** A caracterização por  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  RMN e  $^{11}\text{B}$  é inconclusiva, revelando uma mistura de pelo menos 3 produtos diferentes.

#### 4.2.11. Síntese do complexo $\text{TiCl}_2\text{N}_2\text{O}_2^{\text{t-Bu}}$



A uma suspensão de  $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{BPh}_4]$  (0.27 g, 0.53 mmol) em tolueno foi adicionada lentamente uma solução laranja de  $\text{TiCl}(\text{THF})\text{N}_2\text{O}_2^{\text{t-Bu}}$  (0.36 g, 0.53 mmol) no mesmo solvente, a  $-60^\circ\text{C}$ . A mistura muda instantaneamente de cor para um laranja avermelhado intenso. A temperatura é deixada subir lentamente até à temperatura ambiente, ficando em agitação durante a noite. Seguidamente, a mistura foi evaporada à securo e o resíduo foi extraído com  $\text{Et}_2\text{O}$ . Após evaporação à securo da solução etérea, obteve-se um sólido laranja avermelhado. Após sublimação para remover o ferroceno residual, o complexo  $\text{TiCl}_2\text{N}_2\text{O}_2^{\text{t-Bu}}$  foi obtido como o produto maioritário (dada a impossibilidade de identificação do produto minoritário, o rendimento da reacção não pôde ser determinado). Os cristais laranjas obtidos, susceptíveis de análise por difracção de raio-X, cresceram de uma solução de  $\text{C}_6\text{D}_6$  a  $4^\circ\text{C}$ .

$^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ): 7.59 (d, 2H,  $^4J_{\text{HH}} = 2.3$  Hz, *p*-CH-Ar), 6.97 (d, 2H,  $^4J_{\text{HH}} = 2.3$  Hz, *o*-CH-Ar), 4.35 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 13.8$  Hz, 2H,  $\text{NCH}_2\text{Ar}$ ), 2.79 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 13.3$  Hz, 2H,  $\text{NCH}_2\text{Ar}$ ), 2.14 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.94 (s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.80 (s, 18H, 5- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.61 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.39 (s, 18H, 3- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  RMN (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ): 160.2, 143.6, 136.7 and 127.6 ( $\text{C}_{\text{ipso-Ar}}$ ), 125.0 (*p*-CH-Ar), 124.4 (*o*-CH-Ar), 67.2 ( $\text{NCH}_2\text{Ar}$ ), 60.6 ( $\text{CH}_2$ ), 54.3 ( $\text{CH}_2$ ), 51.3 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 36.1 and 35.0 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 32.2 e 31.4 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

## 5. Referências

1. Nair, V.; Mathew, J.; Prabhakaran, J., *Chem. Soc. Rev.*, **1997**, 26, 127-132
2. Reetz, M. T., *Topics in Current Chemistry*, Volume 106, **1982**, 1-54
3. Kealy, T. J.; Pauson, P. L., *Nature*, **1951**, 168, 1039-1040
4. Stahl, L.; Ernest, R. D., *Advances in Organometallic Chemistry*, Elsevier, Volume 55, **2008**, 137-195
5. Tamelen, E. E.; Seeley, D.; Schneller, S.; Rudler, H.; Cretney, W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 5251-5253
6. Hanna, T. E.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 14688-14689
7. Hanna, T. E.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J., *Organometallics*, **2009**, 28, 4079-4088
8. Brintzinger, H. H.; Bercaw, J. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 6182-6185
9. Petasis, N. A.; Hu, Y. H., *Curr. Org. Chem.*, **1997**, 1, 249-286
10. De Boer, E. J. M.; Teuben, J. H., *J. Organomet. Chem.*, **1978**, 153, 53-57
11. Cuerva, J. M.; Campaña, A. G.; Justicia, J.; Rosales, A.; Oller-López, J. L.; Robles, R.; Cárdenas, D. J.; Buñuel, E.; Oltra, J. E., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 5522-5526
12. RajanBabu, T. V.; Nugent, W. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 986-997
13. Barrero, A. F.; Oltra, J. E.; Cuerva, J. M.; Rosales, A., *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 2566-2571
14. Barrero, A. F.; Quílez del Moral, J. F.; Sánchez, E. M.; Arteaga, J. F., *Org. Lett.*, **2006**, 8, 669-672
15. Yamamoto, Y.; Hattori, R.; Miwa, T.; Nakagai, Y.; Kubota, T.; Yamamoto, C.; Okamoto, Y.; Itoh, K., *J. Org. Chem.*, **2001**, 66, 3865-3870.
16. Barden, M. C.; Schwartz, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 5484-5485
17. Spencer, R. P.; Schwartz, J., *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 4204-4205
18. Spencer, R. P.; Schwartz, J., *Tetrahedron*, **2000**, 56, 2103-2112
19. Manzer, L. E., *Inorg. Syn.* 1982, 21, 84-86.
20. Tanaka, K.; Kishigami, S.; Toda, F., *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 2981-2983
21. McMurry, J. E., *Chem. Rev.*, **1989**, 89, 1513-1524
22. Ephritikhine, M., *Chem. Comm.*, **1998**, 6, 2549-2554
23. Detsi, A.; Koufaki, M.; Calogeropoulou, T., *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 4608-4611
24. Alberto, S.; Pelayo, C.; Gloria, R.; Bosch, Onrubia, J.; Carmen, M., U.S. Patent 6084100, 2000
25. Dunlap, M. S.; Nicholas, K. M., *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 630, 125-131
26. Handa, Y.; Inanaga, J., *Tetrahedron Lett*, **1987**, 28, 5717-5718
27. Liu, Y.; Schwartz, J., *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 940-942
28. Liu, Y.; Schwartz, J., *Tetrahedron*, **1995**, 51, 4471-4482
29. Barden, M. C.; Schwartz, J., *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 5963-5965
30. Nguyen, P. Q.; Schäfer, H. S., *Org. Lett.*, **2001**, 3, 2993-2995
31. Bensari, A.; Renaud, J. L.; Riant, O., *Org. Lett.*, **2001**, 3, 3863-3865

32. Li, Y.; Jiang, C.; Zhao, J.; Tian, Q.; You, T., *Chinese J. Chem.*, **2004**, *9*, 950-952
33. Knoop, C. A.; Studer, A., *Adv. Synth. Catal.*, **2005**, *347*, 1542-1546
34. Covert, K. J.; Wolczanski, P. T.; Hill, S. A.; Krusic, P. J., *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 66-78
35. Huffman, J. C.; Moloy, K. G.; Marsella, J. A.; Caulton, K. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 3009-3014
36. Mendiratta, A.; Cummins, C. C., *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 7319-7321
37. Wanandi, P. W.; Davis, W. M.; Cummins, C. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 2110-2111
38. Peters, J. C.; Johnson, A. R.; Odom, A. L.; Wanandi, P. W.; Davis, W. M.; Cummins, C. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 10175-10188
39. Agapie, T.; Diaconescu, P. L.; Mindiola, D. J.; Cummins, C. C., *Organometallics*, **2002**, *21*, 1329-1340
40. Tshuva, E. Y.; Versano, M.; Goldberg, I.; Kol, M.; Weitman, H.; Goldschmidt, Z., *Inorg. Chem. Commun.*, **1999**, *2*, 371-373
41. Tshuva, E. Y.; Goldberg, I.; Kol, M., *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 4263-4270
42. Tshuva, E. Y.; Goldberg, I.; Kol, M., *Organometallics*, **2001**, *20*, 3017-3028
43. Tshuva, E. Y.; Groysman, S.; Goldberg, I.; Kol, M., *Organometallics*, **2002**, *21*, 662-670
44. Gendler, S.; Segal, S.; Goldberg, I.; Z., Goldschmidt, Kol, M., *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 4783-4790
45. Liu, X.; Shang, X.; Tang, T.; Hu, N.; Pei, F.; Cui, D.; Chen, X.; Jing, X., *Organometallics*, **2007**, *26*, 2747
46. Willans, C. E.; Sinenkov, M. A.; Fukin, G. K.; Sheridan, K.; Lynam, J. M.; Trifonov, A. A., Kerton, F. M., *Dalton Trans.*, **2008**, 3592-3598
47. Groysman, S.; Goldberg, I.; Kol, M., *Organometallics*, **2003**, *22*, 3013-3015
48. Boyd, C. L.; Toupance, T.; Tyrrell, B. R.; Ward, B. D.; Wilson, C. R.; Cowley, A. R.; Mountford, P., *Organometallics*, **2005**, *24*, 309-330
49. Toupance, T.; Dubberley, S. R.; Rees, N. H.; Tyrrell, B. R.; Mountford, P., *Organometallics*, **2002**, *21*, 1367-1382
50. Xu, X.; Yao, Y.; Zhang, Y.; Shen, Q., *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 3743-3751
51. Guo, H.; Zhou, H.; Yao, Y.; Zhang, Y.; Shen, Q., *Dalton Trans.*, **2007**, 3555-3561
52. Hasan, K.; Fowler, C.; Kwong, P.; Crane, A. K.; Collins, J. L.; Kozak, C. M., *Dalton Trans.*, **2008**, 2991-2998
53. Manian, R. D. R. S.; Leino, R.; Wichmann, O.; Lehtonen, A., *Inorg. Chem. Commun.*, **2009**, *12*, 1004-1006
54. Sarazin, Y.; Howard, R. H.; Hughes, D. L.; Humphrey, S. M.; Bochmann, M., *Dalton Trans.*, **2006**, 340-350
55. Barroso, S.; Cui, J.; Carretas, J. M.; Cruz, A.; Santos, I. C.; Duarte, M. T.; Telo, J. P.; Marques, N.; Martins, A. M., *Organometallics*, **2009**, *28*, 3449-3458
56. Barroso, S.; Abreu, A. M.; Araújo, A. C.; Coelho, A. M.; Maulide, N.; Martins, A. M.; *Synlett*, **2010**, *16*, 2425-2428



57. Nielson, A. J.; Waters, J. M., *Polyhedron*, **2010**, 29, 1715-1726
58. Peri, D.; Meker, S.; Shavit, M.; Tshuva, E. Y., *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 2403-2415
59. Manna, C. M.; Tshuva, E. Y., *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 1182-1184
60. Socrates, G., *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies – Tables and Charts*, Wiley, 3<sup>rd</sup> edition, **2001**, 304-306
61. Connelly, N. G.; Geiger, W. E., *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 877-910
62. Jordan, R. F.; Dasher, W. E.; Echols, S. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 1719-1720
63. Ferreira, M. J.; Matos, I.; Ascenso, J. R.; Duarte, M. T.; Marques, M. M.; Wilson, C.; Martins, A. M., *Organometallics*, **2007**, 26, 119-127
64. Calderazzo, F.; Pampaloni, G.; Tripepi, G., *Organometallics*, **1997**, 16, 4943-4944
65. Scherer, A.; Haase, D.; Saak, W.; Beckhaus, R.; Meetsma, A.; Bouwkamp, M. W., *Organometallics*, **2009**, 28, 6969-6974
66. Calderazzo, F.; Pampaloni, G.; Rocchi, L., *Organometallics*, **1995**, 13, 2592-2601
67. Groysman, S.; Goldberg, I.; Kol, M.; Genizi, E.; Goldschmidt, Z. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 345, 137
68. Manzer, L. E., *Inorg. Synth.*, **1982**, 21, 135-136
69. Sheldrick, G. M. SADABS, Program for Empirical Absorption Correction; University of Göttingen: Göttingen, Germany, **1996**
70. Altomare, A.; Burla, M. C.; Camalli, M.; Cascarano, G. L.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Moliterni, A. G. G.; Polidori, G.; Spagna, R. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 115
71. Burla, M. C.; Caliandro, R.; Camalli, M.; Carrozzini, B.; Cascarano, G. L.; De Caro, L.; Giacovazzo, C.; Polidori, G.; Spagna, R. *J. Appl. Cryst.* **2005**, 38, 381
72. Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.* **1990** A46, 467
73. Farrugia, L. J. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 837
74. Sheldrick, G. M. (a) SHELXL-97 – Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2), Göttingen, Germany, **1998**; (b) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr.* **2008**, A64, 122
75. Farrugia, L. J. *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, 30, 565