



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**TESIS**

**Preparación de metalosilicatos moleculares a partir de  $({}^t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**QUÍMICA**

**PRESENTA**

**KIMBERLY THOMPSON MONTERO**

**MÉXICO D.F. 2010**





Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **JURADO ASIGNADO**

**PRESIDENTE:** Prof. Raymundo Cea Olivares

**VOCAL:** Prof. Hugo Torrens Miquel

**SECRETARIO:** Prof. Vojtech Jancik

**1er. SUPLENTE:** Profa. Beatriz Quiroz García

**2do. SUPLENTE:** Prof. Juan Carlos García Ramos

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:** Laboratorio 1 – 1, Edificio A,  
Instituto de Química, UNAM

### **ASESOR DEL TEMA:**

Dr. Vojtech Jancik

### **SUSTENTANTE:**

Kimberly Thompson Montero

## **Agradecimientos**

Al **Dr. Vojtech Jancik** por todo su esmero, apoyo y conocimientos que me ha aportado.

A la Dra. Mónica M. Moya por su ayuda en este trabajo.

A DGAPA-PAPIIT (IN205108) y CONACyT (79531) por las becas otorgadas.

A mis compañeros del laboratorio y en especial a Raúl por su contribución en la realización de esta tesis.

Al personal del Instituto de Química, en especial a M. en C. Ma. de las Nieves Zavala Segovia por el apoyo en la obtención de los espectros de NMR y a Q.F.B. Ma. Del Rocío Patiño Maya por la medición de los espectros de infrarrojo.

Le agradezco también a todos mis amigos y compañeros de la carrera por los años de convivencia y trabajo en equipo.

Agradezco a mis tíos Ruth y Heriberto Carballo ya que sin su apoyo y cariño no habría logrado llegar hasta aquí.

Finalmente quiero agradecer a mis hermanos por todo su cariño y a mi mamá por la confianza que siempre ha tenido en mí, por toda su ayuda, apoyo y amor incondicional.

## Tabla de contenidos

<b>Lista de Abreviaturas y Símbolos</b> .....	<b>6</b>
<b>Resumen</b> .....	<b>8</b>
<b>1 Introducción</b> .....	<b>9</b>
<b>2 Antecedentes</b> .....	<b>10</b>
2.1 Silanoles y sus derivados metálicos .....	10
2.1.1 Silanodiol ( <sup>t</sup> BuO) <sub>2</sub> Si(OH) <sub>2</sub> .....	12
.....	
2.2 Lantánidos .....	14
2.3 Precursores organolantánidos .....	16
<b>3 Hipótesis</b> .....	<b>20</b>
<b>4 Objetivos</b> .....	<b>21</b>
4.1 Objetivo general .....	21
4.2 Objetivos particulares .....	21
<b>5 Parte Experimental</b> .....	<b>22</b>
5.0 Procedimientos Generales .....	22
5.1 Síntesis de ( <sup>t</sup> BuO) <sub>2</sub> Si(OH) <sub>2</sub> .....	23
5.2 Reacción de ( <sup>t</sup> BuO) <sub>2</sub> Si(OH) <sub>2</sub> + AlH <sub>3</sub> <b>(1)</b> .....	24
.....	
5.3 Reacción de ( <sup>t</sup> BuO) <sub>2</sub> Si(OH) <sub>2</sub> + GaMe <sub>3</sub> <b>(2)</b> .....	25
5.4 Reacción de ( <sup>t</sup> BuO) <sub>2</sub> Si(OH) <sub>2</sub> + InMe <sub>3</sub> <b>(3)</b> .....	25
.....	
5.5 Síntesis de [( <sup>t</sup> BuO) <sub>2</sub> Si(μ-O)(μ-OH·THF)(SmCp <sub>2</sub> )] <sub>2</sub> <b>(4)</b> .....	25
.....	
5.6 Síntesis de [( <sup>t</sup> BuO) <sub>2</sub> Si(μ-O)(μ-OH·THF)(NdCp <sub>2</sub> )] <sub>2</sub> <b>(5)</b> .....	26
5.7 Síntesis de [( <sup>t</sup> BuO) <sub>2</sub> Si(μ-O)(μ-OH·THF)(YCp <sub>2</sub> )] <sub>2</sub> <b>(6)</b> .....	27
.....	
<b>6 Discusión y resultados</b> .....	<b>27</b>
6.1 Nueva metodología para la síntesis de ( <sup>t</sup> BuO) <sub>2</sub> Si(OH) <sub>2</sub> .....	27

6.2 Reacción de $(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2 + \text{AlH}_3$ <b>(1)</b> , $(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2 + \text{GaMe}_3$ <b>(2)</b> y $(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$ + $\text{InMe}_3$ <b>(3)</b>	31
.....	
6.3 Reacciones de $(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2 + \text{LnCp}_3$ (Ln = Sm, Nd, Y)	32
.....	
6.3.1 Caracterización de $[(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH}\cdot\text{THF})(\text{SmCp}_2)]_2$ <b>(4)</b>	35
.....	
6.3.2 Caracterización de $[(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH}\cdot\text{THF})(\text{NdCp}_2)]_2$ <b>(5)</b>	39
.....	
6.3.3 Caracterización de $[(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH}\cdot\text{THF})(\text{YCp}_2)]_2$ <b>(6)</b>	43
.....	
6.3.4 Comparación entre las estructuras <b>4</b> , <b>5</b> y <b>6</b>	45
.....	
<b>7 Conclusiones</b> .....	<b>50</b>
<b>8 Referencias</b> .....	<b>51</b>
<b>9 Apéndice</b> .....	<b>55</b>

## Abreviaturas

<sup>t</sup> Bu	<i>ter</i> -butilo
calc.	Calculado
°C	Grados Celsius
Cp	Ciclopentadienilo
$\Delta$	Desviación media del plano en sistemas anulares
desc.	Descomposición
$\Phi$	Grupo fenilo
<i>hm</i>	Señal encimada (hombro)
HMDS	Hexametildisilazano
FT-IR	Espectroscopia Infrarroja
g	gramos
<sup>i</sup> Pr	Grupo isopropilo
$\lambda$	Longitud de onda
Ln	Metal lantánido
$\mu$	Puente
M	Metal
<i>M</i>	Concentración molar
Me	Grupo metilo
Pf.	Punto de fusión
prom.	Promedio
$\rho$	Densidad
R, R'	Sustituyente orgánico
Rend.	Rendimiento
refls.	Reflexiones
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
THF	Tetrahidrofurano
thf	Tetrahidrofurano coordinado
TMS	Tetrametilsilano
V	Volumen
Z	Número de moléculas por celda unidad

## Resumen

En el presente trabajo se informa la síntesis de tres metalosilicatos moleculares a partir de diterbutoxisilanol  $[(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2]$  y metales lantánidos (Nd y Sm) o del grupo 3 (Y). Estos compuestos fueron caracterizados por espectroscopía de infrarrojo (IR). Cabe destacar que las estructuras fueron confirmadas de forma inequívoca mediante estudios de difracción de rayos-X de monocristal.

Además, se realizaron pruebas de reactividad entre el  $(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$  y metales del grupo 13 (Al, Ga e In) en condiciones de reacción análogas. Sin embargo se obtuvieron mezclas de productos que no pudieron ser separadas. La reactividad de este silanol también se probó con organolantánidos, dando como resultado compuestos muy similares entre sí.

En este contexto se logró desarrollar una nueva metodología de síntesis para el  $(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$ , que permite preparar el compuesto en grandes cantidades, sin la necesidad de utilizar disolventes y en menor tiempo.

## Introducción

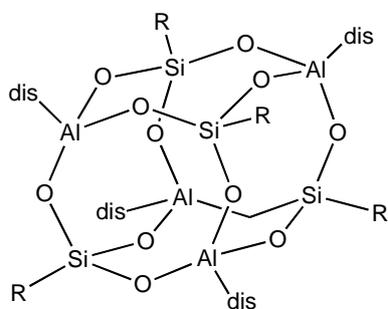
El oxígeno y el silicio se encuentran entre los elementos más abundantes en la litosfera. Consecuentemente, la mayor parte de la corteza terrestre (piedras, suelo, arcillas y arenas) está formada a base de compuestos que contienen silicio-oxígeno, tales como silicatos o sílices. Ejemplos notables los constituyen los minerales feldespatos como la gismondina  $[\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})_n]$ , cancrinita  $[\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{CaCO}_3)(\text{H}_2\text{O})]_n$ , sodalita  $[\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]_n$ , hemimorfita  $[\text{Zn}_4(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7]$  y granates  $[\text{M}_3\text{M}_2(\text{SiO}_4)_3]$  [ $\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}, \text{Mg}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{II}}, \text{M} = \text{Be}^{\text{II}}, \text{Mg}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}$ ]. Asimismo, silicatos importantes incluyen a las zeolitas naturales y sintéticas. Debido a esta amplia prevalencia de compuestos basados en silicatos, es necesario entender la estructura de estos minerales a nivel molecular. Mientras que este estudio puede abordarse de distintas maneras, la preparación de agregados moleculares resulta particularmente atractiva ya que la preparación de sistemas discretos puede servir como modelos *solubles* para estos minerales *insolubles*. Esta tarea requiere la formación de compuestos con entidades Si-O-M en donde la topología molecular de los agregados pueda ser variable en dos o tres dimensiones. Además, la habilidad de modular la nuclearidad del metal en estos compuestos permitiría la formación de metalosiloxanos o silicatos discretos. Algunos agregados moleculares pueden considerarse interesantes ya que permiten un mejor entendimiento de la estructura y reactividad de catalizadores metálicos soportados sobre sílica así como de zeolitas sintéticas modificadas con distintos metales. Una de las estrategias más exitosas para modelar compuestos con metales de transición soportados sobre sílica fue realizada con silanoles. Particularmente el uso de silanoles estéricamente impedidos con dos o más grupos hidróxilo permite la construcción bi y tridimensional de sistemas metalosiloxanos o metalosilicato, dependiendo del grupo R unido al átomos de silicio. Con este método se han obtenido diversos siloxanos con metales representativos, transicionales, lantánidos y actínidos. Es importante notar que además de las aplicaciones arriba mencionadas, algunos de estos derivados podrían también ser útiles como catalizadores homogéneos en reacciones de polimerización, metátesis de alquenos, etc.

Particularmente, en el presente trabajo de tesis se estudió la reactividad del silanodiol  $(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$  estéricamente impedido con compuestos organometálicos de metales representativos, lantánidos selectos y un metal del grupo 3.

## Antecedentes

### Silanoles y sus derivados metálicos

Existe una variedad limitada de silanoles a partir de los cuales se han preparado metalosiloxanos con estructuras poliédricas. Hasta ahora se han aislado varios silanotrioles de fórmula  $\text{RSi}(\text{OH})_3$  ( $\text{R} = (2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{N}(\text{SiMe}_3)$  (I),  $(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{Me}_3\text{Si})\text{N-}$  (II),  $(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{Me}_3\text{Si})\text{N-}$  (III),  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{C-}$  (IV),  $(2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{-C}_6\text{H}_2)\text{O-}$  (V),  $(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{-4-Me-C}_6\text{H}_3)(\text{Me}_3\text{Si})\text{N-}$  (VI))<sup>[1-3]</sup> los cuales han probado ser útiles en la obtención de una gran cantidad de metalosiloxanos,<sup>[4-10]</sup> entre ellos aluminosiloxanos como VII–IX (Figura 1).<sup>[11]</sup>



$\text{R} = (2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{N}(\text{SiMe}_3)$ ; dis = 1,4-dioxano (VII)

$\text{R} = (2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_2)\text{N}(\text{SiMe}_3)$ ; dis = 1,4-dioxano (VIII)

$\text{R} = (2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_2)\text{N}(\text{SiMe}_3)$ ; dis = 1,4-dioxano (IX)

**Figura 1.** Estructuras de aluminosiloxanos obtenidos con silanoles.

Además de los silanotrioles arriba mencionados, también se han utilizado silanodiolos ( $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ ,  $\text{R} =$  alquilo, arilo, alcoxi, ariloxi) como reactivos para obtener aluminosiloxanos.<sup>[12-15]</sup> El ejemplo más sobresaliente lo constituye el oligoaluminosiloxano  $[\Phi_2\text{SiO}]_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \cdot 3\text{OEt}_2$ ,<sup>[12]</sup> obtenido a partir de  $\Phi_2\text{Si}(\text{OH})_2$ . (Figura 2).

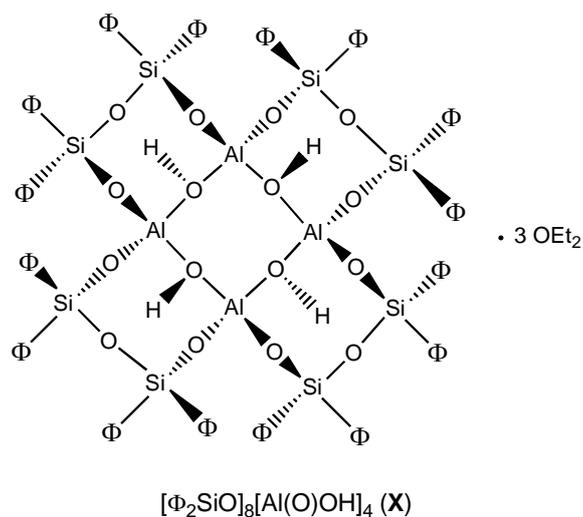


Figura 2. Arreglo del oligoaluminosiloxano  $[\Phi_2\text{SiO}]_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \cdot 3\text{OEt}_2$ .

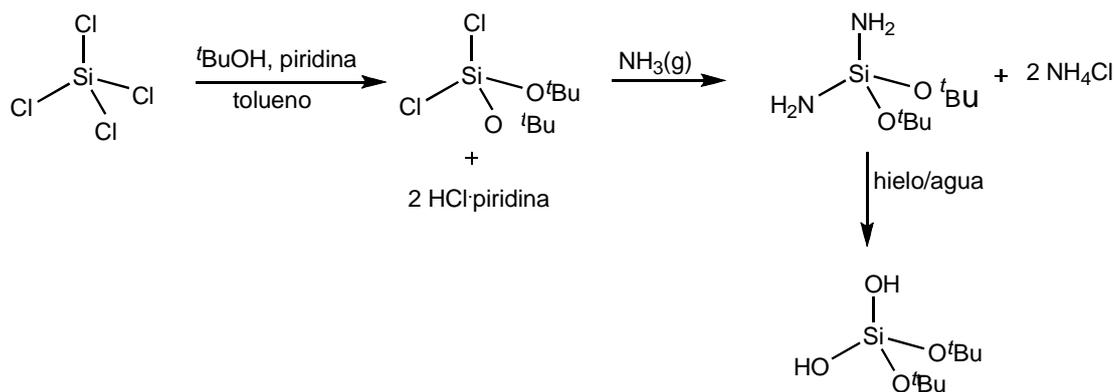
Finalmente, los monosilanoles ( $\text{R}_3\text{SiOH}$ , R = alquilo, arilo, alcoxi, ariloxi) son los más estables entre todos los mencionados y han sido utilizados para estudiar la cinética de la reacción de hidrólisis del enlace Si–OH.<sup>[16–19]</sup> Particularmente, los alcoxisilanoles han sido utilizados en la obtención de sistemas moleculares aluminosilicato, por ejemplo  $\text{Al}[\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_3(\text{HO}^i\text{Pr}) \cdot 1/2 [\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3]_4$  y  $\{(\text{tBuO})_3\text{SiO}\}(\text{O}^i\text{Pr})(\mu\text{-O}^i\text{Pr})\text{Al}\}_2$ , los cuales fueron utilizados como precursores de una sola fuente en la obtención de xerogeles aluminosilicato.<sup>[20]</sup> El compuesto más sobresaliente es el aluminosilicato heterobimetálico molecular  $[\text{Ln}\{\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}(\text{AlMe}_4)_2(\text{AlMe}_3)]$  (Ln = La, Nd),<sup>[21]</sup> el único conocido hasta ahora, que además fue preparado para reproducir la actividad catalítica de una superficie de sílica donde se depositó  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$ . El último ejemplo sobresaliente es la sal de tetrametilamonio  $[\text{NMe}_4]_4[\text{H}_8\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{20}] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ , que posee grupos terminales OH unidos a los átomos de Al y Si, pero es una molécula insoluble en disolventes orgánicos y no existen informes de su reactividad.<sup>[22]</sup>

Otro tipo de derivado de silicio con los cuales se ha preparado compuestos con entidades Si–O–M, lo constituyen los silsesquioxanos. Los silsesquioxanos son compuestos de fórmula química empírica  $\text{RSiO}_{1.5}$ , donde R puede ser hidrógeno o un grupo hidrocarbonado: alquilo, arilo, alqueno, o arileno. Los polímeros orgánicos que contienen silicio en general, y los

polisilsesquioxanos ( $\text{RSiO}_{1.5}$ )<sub>n</sub> en particular, constituyen una nueva clase de materiales que han despertado un gran interés debido a la posibilidad de que pudiera reemplazar a los compuestos inorgánicos basados en silicio que se usan actualmente en electrónica, fotónica y otras áreas de la tecnología de materiales. El nombre *silsesquioxanos* surge del hecho de que en general contienen silicio (*sil*), que hay en promedio uno y medio (*sesqui*) átomos de oxígeno (*ox*) y un grupo hidrocarbonado (*ano*). Los trabajos en silsesquioxanos datan de 1946 <sup>[23]</sup> y son los más abundantes en el área. También conocidos como POSS (*Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes*), éstos agregados oligoméricos resultado de la policondensación de especies  $\text{RSi(OH)}_3$  generadas *in situ*, normalmente a partir de derivados  $\text{RSiCl}_3$  (R = alquilo, arilo). Poseen la fórmula general  $[\text{RSiO}_{3/2}]_{2n}$  y han sido ampliamente investigados como modelos moleculares y precursores en la síntesis de sistemas metálicos con elementos de prácticamente todos los grupos de la tabla periódica.<sup>[24]</sup>

### **Silanodiol ( $\text{}^t\text{BuO}$ )<sub>2</sub>Si(OH)<sub>2</sub>**

El desarrollo de silanoles resistentes a la condensación que puedan aislarse y utilizarse como reactivos también ha sido ampliamente estudiado, con el fin de tener más control durante las reacciones con los derivados organometálicos.<sup>[25-27]</sup> Debido a que su estabilidad depende del número de grupos OH que posean, la utilización de grupos funcionales electroattractores muy voluminosos es crucial para lograr estabilizarlos.<sup>[26]</sup> Particularmente la síntesis del di-terbutilsilanodiol ( $\text{}^t\text{BuO}$ )<sub>2</sub>Si(OH)<sub>2</sub> constituye un método laborioso que requiere un control estricto de las condiciones de reacción (Esquema 1).



**Esquema 1.** Síntesis del silanodiol (tBuO)<sub>2</sub>Si(OH)<sub>2</sub>.

El silanodiol (tBuO)<sub>2</sub>Si(OH)<sub>2</sub> se sintetiza generalmente siguiendo la metodología que a continuación se describe. El tolueno, que se utiliza como disolvente en la reacción, debe estar seco y destilado. En un matraz bola se añade tolueno y tetracloruro de silicio y se enfría a 10°C. Mientras la reacción está en agitación se agrega muy lentamente piridina en una proporción 2.4:1 respecto al tetracloruro de silicio. La temperatura debe mantenerse por debajo de los 20°C durante la adición de la piridina, ya que ésta reacciona con el tetracloruro de silicio para formar un precipitado color blanco que hacia el final de la reacción forma una pasta con tolueno y se deja en agitación durante 15 minutos más. Posteriormente se adiciona el ter-butanol en una sola vez, en una proporción de 2.05 respecto al SiCl<sub>4</sub>. La temperatura comienza a subir y una vez que esté entre 40-45°C debe mantenerse en ese intervalo. La reacción se deja en agitación 1.5 horas. Después la reacción se calienta lentamente (durante 45 minutos) hasta que alcanza la temperatura de reflujo. Durante este calentamiento se forma clorhidrato de piridina. La reacción se deja a reflujo por 3 horas. Se enfría y se filtra para separar el clorhidrato de piridina. El tolueno se destila a baja presión para separar el di-ter-butoxidiclorosilano, que se obtiene en un rendimiento de 85%.<sup>[28]</sup>

A una solución de 24.5 g de di-ter-butoxidiclorosilano en 150 mL de tolueno enfriada con hielo se burbujea amoníaco anhidro. Esta mezcla se filtra y el líquido se destila, dando di-ter-butoxidiaminosilano en un rendimiento del

78%. Finalmente para formar el silanodiol, se deja reaccionar el di-ter-butoxidiaminosilano con hielo y agua en agitación por cinco minutos y posteriormente se extrae con diclorometano, evaporándolo a presión reducida para obtener el producto final. [29]

## **Lantánidos**

Los metales lantánidos son los primeros elementos que presentan electrones de valencia en orbitales tipo f. Se encuentran ubicados en el sexto periodo de la tabla periódica entre el bario (Ba) y el lutecio (Lu) conformando así el primer periodo del bloque f. Desde su descubrimiento en 1794 por Jahann Gadolin, el comportamiento químico de los metales lantánidos ha sido comparado con el de los metales del bloque d o transicionales. Esto se debe probablemente a que ambos grupos de metales presentan números de coordinación y posteriormente con el surgimiento de la tabla periódica, a su ubicación. Sin embargo, dadas las diferencias encontradas entre estos dos bloques los metales lantánidos fueron catalogados durante un tiempo largo como de reactividad química no convencional. Las variaciones en el comportamiento químico entre estos metales radica en dos características electrónicas de los orbitales 4f; el bajo apantallamiento de la carga nuclear efectiva sobre los orbitales 5s y 5p y la alta penetración en las capas electrónicas internas, así como a una característica energética; la alta estabilización del estado de oxidación 3+ en todos los metales lantánidos convirtiéndose en el más común.

El efecto conocido como contracción lantánida se debe al bajo apantallamiento de los orbitales 4f, lo cual genera un incremento en la carga nuclear efectiva sobre los orbitales 5s y 5p, y esto a su vez una reducción en el radio atómico de los lantánidos conforme se incrementa el número atómico. Cabe destacar que las contracciones atómicas se observan en otras zonas de la tabla periódica. Este fenómeno y la posición de los metales lantánidos en la tabla periódica afectan el tamaño del radio atómico en los metales de la tercera serie de transición los cuales presentan tamaños muy similares a los de la

segunda serie. <sup>[29]</sup> Esta característica se refleja en propiedades químicas análogas entre metales de un mismo grupo como es el caso de Zr y Hf, o Pd y Pt, entre otros.

Por otro lado, al encontrar la parte radial del orbital f cerca de los electrones del núcleo su participación en la formación de enlaces con otros átomos es mucho menor a la observada en los metales transicionales, por lo que se considera que existe una mayor contribución iónica en los enlaces formados. Lo anterior tiene varias consecuencias en el comportamiento químico de los metales lantánidos y define en buena medida su reactividad. Entre estas, se observa que las geometrías de coordinación de los compuestos están determinadas principalmente por factores estéricos de los ligantes más que por efectos de campo cristalino. Además, debido a la reducción del coeficiente de mezclado entre los orbitales del centro metálico y del ligante no se ha encontrado evidencia de la formación de enlaces  $\pi$  y ningún enlace M=O o M $\equiv$ N como en los metales de transición. Así, dada la gran dificultad para modular las propiedades de los compuestos lantánidos mediante el uso de ligantes, aunado a la poca variación en estados de oxidación, estos compuestos presentan una gran similitud en propiedades espectroscópicas y magnéticas.

De forma general los metales lantánidos se encuentran en estado de oxidación 3+ ( $\text{Ln}^{3+}$ ) por lo que forman compuestos paramagnéticos. La contracción lantánida es sumamente suave ya que para  $\text{Ln}^{3+}$  la reducción del radio iónico ( $r_i$ ) de La - Lu es de 15% y la variación del  $r_i$  de un átomo a otro es 1%, lo que dificulta su purificación y la selectividad de las reacciones. <sup>[30]</sup> Además, presentan números altos de coordinación de 6 - 12, aunque se conocen números de coordinación de 2, 3 o 4. Asimismo, tienden a unirse a ligantes con átomos muy electronegativos o donadores duros, efecto reflejado en altas entalpías de hidratación ( $-\Delta H_{\text{hidr}}[\text{Ln}^{3+}] \sim 3278 - 3722 \text{ kJ/mol}$ ) y de halogenación ( $-\Delta H[\text{LnF}_3] \sim 1732 - 1570 \text{ kJ/mol}$  que disminuyen a la par de la dureza del halógeno  $-\Delta H[\text{LnI}_3] \sim 699 - 540 \text{ kJ/mol}$ ). <sup>[31]</sup> Aunque los compuestos formados pueden presentar enlaces con cierto carácter covalente la contribución iónica tiende a ser dominante y provoca que las reacciones de intercambio de ligante sean generalmente rápidas.

Cabe destacar que la caracterización de este tipo de compuestos ha sido uno de los retos más grandes dado que el paramagnetismo de los metales lantánidos dificulta el estudio de sus derivados mediante espectroscopía de RMN ya que se altera de forma significativa el campo magnético al que están expuestos los núcleos de una molécula en relación a un sistema diamagnético. Esto se debe a que la presencia de electrones desapareados modifica los niveles de energía y la relajación nuclear a causa de la interacción espín electrónico - núcleo resonante. Como consecuencia, los parámetros de RMN de los núcleos, desplazamiento químico y velocidades de relajación longitudinal y transversal, se ven afectados sustancialmente. Por ello, el uso de métodos espectroscópicos como infrarrojo (IR) y resonancia paramagnética electrónica (EPR), aunados a experimentos de análisis elemental son de gran importancia. Sin embargo, para realizar una caracterización estructural definitiva la difracción de rayos-X de monocristal ha sido una de las herramientas más útiles limitando en buena medida el estudio de los derivados lantánidos.<sup>[32]</sup>

### **Precursores organolantánidos**

La síntesis de compuestos organolantánidos ha sido un reto importante dada la oxofilia ( $\Delta H(\text{Ln}-\text{O}) = 397 - 799 \text{ kJ/mol}$ ) y principalmente por las grandes entalpías de hidratación de los metales lantánidos por lo que no se conoce ningún derivado estable a condiciones atmosféricas análogo al ferroceno como ocurre en los metales de transición. De este modo, es de suma importancia la síntesis de precursores anhidros y de alta pureza ya que la presencia de trazas de óxidos metálicos o compuestos parcialmente hidrolizados impiden la obtención de los productos deseados.<sup>[33]</sup>

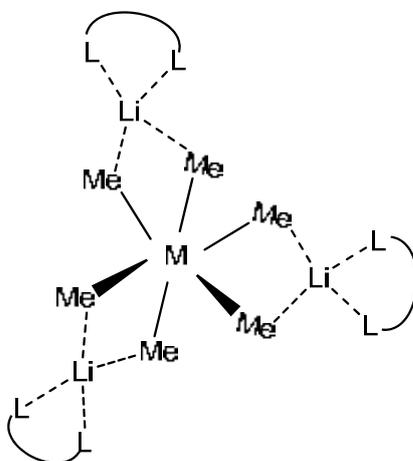
La reacción básica para obtener compuestos organolantánidos parte de una metátesis entre  $\text{LnX}_3$  y distintos carbaniones de litio (LiR), sodio (NaR), potasio (KR) o mercurio ( $\text{HgR}_2$ ). Cabe destacar que el uso de  $\text{LnCl}_3$  en presencia de organolitiados no se considera la reacción ideal debido a que comúnmente se observa la coordinación de cloruro de litio (LiCl) en los productos obtenidos, lo que dificulta usar este tipo de compuestos para

reacciones subsecuentes. Esto se puede observar en la síntesis de derivados alquílicos partiendo del  $\text{LnCl}_3$  con distintos compuestos organolitados<sup>[34]</sup>(Esquema 2 y Figura 3).



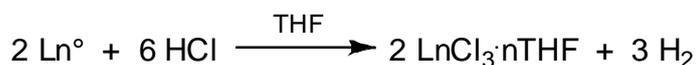
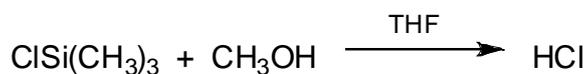
L= tmed, tmeda o dme  
M=Sc, Y y todos los lantánidos menos Eu

**Esquema 2.** Ejemplo de una reacción de derivados alquílicos a partir de tricloruro de lantánido.



**Figura 3.** Estructura de  $[\text{Li}(\text{L-L})]_3[\text{M}(\text{CH}_3)_6]$ .

Los derivados organolantánidos más estudiados y usados son los ciclopentadienuros ( $\text{LnCp}_3$ ). El método más común para obtenerlos parte de  $\text{LnCl}_3$  y la sal de sodio del ciclopentadieno ( $\text{NaCp}$ ) en reflujo de THF por 4 h (Ver Esquema 3). Posteriormente los productos son purificados por dos sublimaciones a  $1 \times 10^{-3}$  bar y a  $T \sim 250$  °C.<sup>[35]</sup>

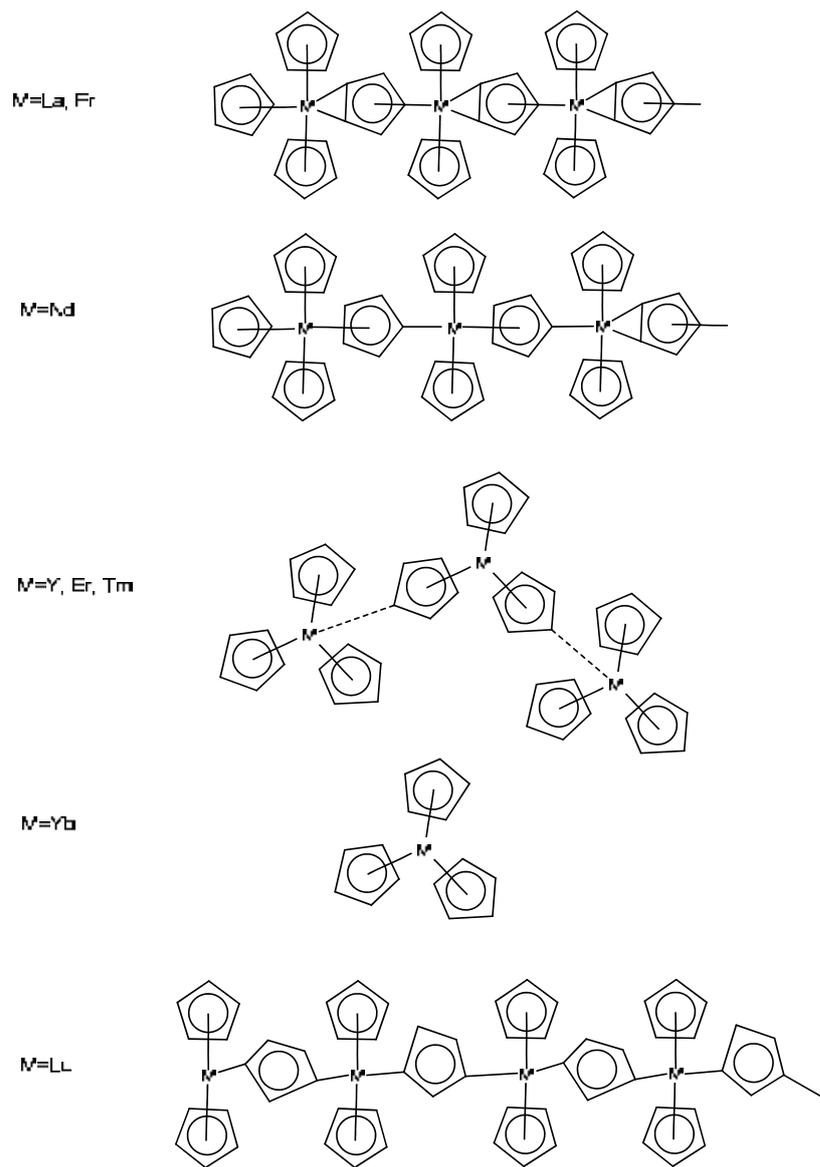


**Esquema 3.** Síntesis general de tricloruros de lantánidos. La segunda reacción es la formación de ácido clorhídrico que se produce *in situ* y la tercera reacción es la que se da entre el lantánido metálico y el HCl formado.

Su uso extensivo se debe a varias razones, la simplificación y estandarización en el método de síntesis, estabilidad y pureza de los productos obtenidos y además representa uno de los ligantes del que se pueden obtener compuestos con toda la serie de metales lantánidos en el mismo estado de oxidación y con el mismo número de equivalentes sin ningún otro ligante o disolvente en la esfera de coordinación del centro metálico. Esto los hace candidatos ideales para su uso como precursores organolantánidos en el estudio y síntesis de derivados lantánidos con nuevos ligantes.

Además, el modo de enlace del centro metálico con los ligantes ciclopentadienilos permite observar una de las características más importantes y sutiles en la química de los metales lantánidos, la relación  $r_i$  vs reactividad química. Así, conforme se reduce el radio iónico, el número de coordinación del centro metálico es menor, lo que permite dividir la serie de los lantánidos en metales con tamaño grande (La-Nd), intermedio (Sm-Dy) y pequeño (Y, Ho-Lu). Esta clasificación ha permitido analizar la actividad catalítica observada en compuestos lantánidos (Figura 4).<sup>[36-38]</sup>

Cabe mencionar que dadas sus características químicas (estado de oxidación, tamaño de radio), los metales del grupo 3 Sc e Y frecuentemente se asocian con la química de los lantánidos.



**Figura 4.** Estructuras de  $\text{LnCp}_3$ .

## Hipótesis

Los derivados organometálicos trialquilmetales para los metales del grupo 13 y tris(ciclopentadienil)lantánidos son precursores ideales para llevar a cabo reacciones de condensación con el silanodiol estéricamente impedido  $(t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$ . La fuerza directriz de estas reacciones la constituyen la conversión de los enlaces termodinámicamente débiles M–C (M = Ga, In, Y, Sm, Nd) ó Al–H en enlaces más estables M–O. Asimismo, los subproductos de estas reacciones serán productos volátiles (metano o hidrógeno) o fácilmente removibles (ciclopentadieno) del seno de la reacción.

## Objetivos

### Objetivo General

Estudiar la formación de sistemas discretos metalosilicato a partir de la reacción del silanodiol ( $t\text{BuO}$ )<sub>2</sub>Si(OH)<sub>2</sub> y metales representativos (Al, Ga, In) transicionales (Y) o lantánidos (Sm, Nd) con una estequiometría 1:1.

### Objetivos Particulares

Desarrollar estrategias sintéticas dirigidas a la obtención del silanodiol ( $t\text{BuO}$ )<sub>2</sub>Si(OH)<sub>2</sub> de manera eficiente y con altos rendimientos.

Estudiar la reactividad del silandiol ( $t\text{BuO}$ )<sub>2</sub>Si(OH)<sub>2</sub> con compuestos de trialquilmetales (GaMe<sub>3</sub>, InMe<sub>3</sub>) y con el AlH<sub>3</sub>·NMe<sub>3</sub> en la formación de sistemas metalosilicato moleculares.

Estudiar la reactividad del silandiol ( $t\text{BuO}$ )<sub>2</sub>Si(OH)<sub>2</sub> con compuestos de tris(ciclopentadenil)lantánidos LnCp<sub>3</sub> selectos (Ln = Sm, Nd) y de YCp<sub>3</sub> en la formación de sistemas metalosilicato moleculares.

## Parte experimental

### Procedimientos Generales

Los disolventes utilizados fueron secados y destilados previo a su uso: tolueno, THF, hexano, éter etílico (Na/benzofenona) y diclorometano. El THF deuterado fue secado usando mallas moleculares de 4 Å activadas a 300 °C al vacío.

El secado de <sup>t</sup>BuOH se realizó haciéndolo reaccionar con potasio en una proporción de 0.2 g de K por 100 mL de <sup>t</sup>BuOH. Se pone a reflujo para formar KOH y <sup>t</sup>BuO<sup>-</sup> K<sup>+</sup> para eliminar el agua de forma química. Posteriormente se destila y se almacena en un matraz bola con malla molecular.

Todas las reacciones y el manejo de reactivos fueron hechas bajo atmósfera inerte de nitrógeno, usando técnicas Schlenk o de caja de guantes. Todo el material de vidrio fue secado a 150 °C por al menos 24 h, ensamblado en caliente y enfriado al vacío antes de su uso.

Los espectros de RMN <sup>1</sup>H (300 MHz) fueron adquiridos en un equipo JEOL ECLIPSE GX300 a 293 K, usando las señales residuales de los protones en el disolvente deuterado como referencia interna. La caracterización de los compuestos por espectroscopía de IR se realizó en un espectrómetro FT IR 19 Bruker Tensor 27 con una ventana de 4000 a 350 cm<sup>-1</sup> y en forma de suspensión en nujol. Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Mel-Temp II, con un termoregistrador digital Fluke 51 K/J.

Los datos cristalográficos fueron obtenidos usando un difractómetro de tres círculos Bruker, equipado con un detector CCD de área SMART Apex CCD, y radiación monocromática MoK<sub>α</sub> (λ = 0.71073 Å). La resolución primaria fue encontrada usando métodos directos (SHELXS-97)<sup>[39]</sup> y los modelos fueron refinados por el método de diagonalización de cuadrados mínimos en *F*<sup>2</sup> usando SHELXL-97<sup>[40]</sup>.

El NaCp<sup>[41]</sup>, los tricloruros de lantánidos<sup>[35]</sup> y triciclopentadienuros de lantánidos<sup>[42]</sup> se sintetizaron conforme a informes de la literatura.

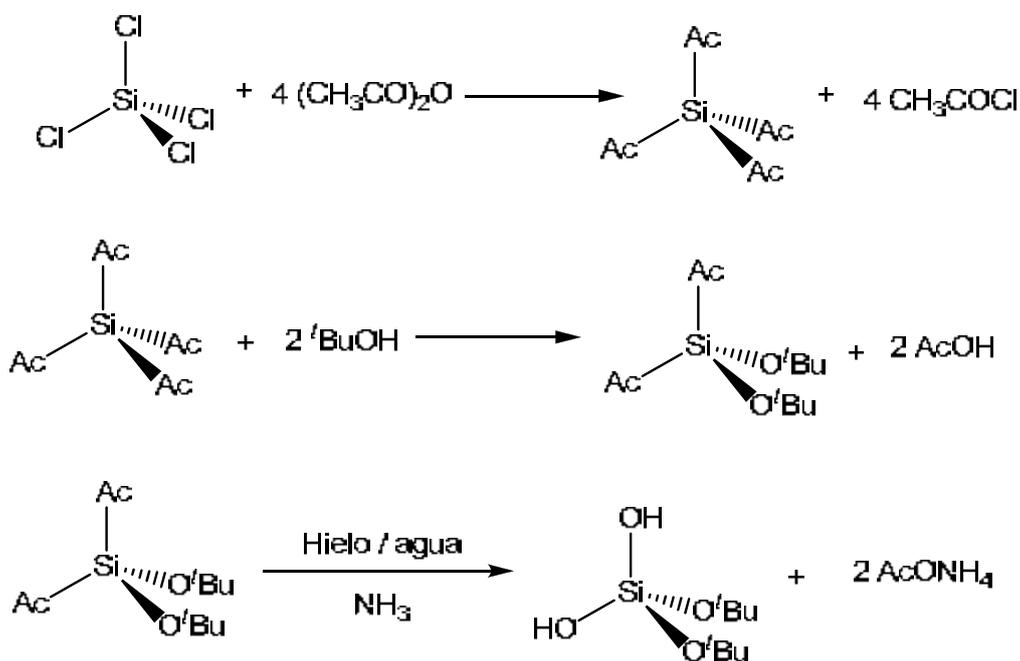
### **Síntesis de (tBuO)<sub>2</sub>Si(OH)<sub>2</sub>**

El primer paso es la síntesis del tetraacetato de silicio como está informado en la literatura. Se mezclan 225 g de tetracloruro de silicio (1.5 mol) y 704 g de anhídrido acético (6.9 mol, 15% de exceso) agitando vigorosamente por 15-30 segundos. La reacción se hace bajo atmósfera inerte. Se detiene la agitación y la mezcla se deja reposar por dos días. Durante este tiempo se forman cristales grandes. La mezcla se enfría en un baño de hielo seco-acetona, el líquido, que es cloruro de acetilo y anhídrido acético restante, se decanta y los residuos líquidos se remueven con vacío utilizando una trampa externa. En el siguiente paso el tetraacetato de silicio se recrystaliza dos veces de anhídrido acético a 100°C enfriando luego a 0°C. En la primera recrystalización se usan 100 mL de anhídrido acético y en la segunda 75 mL. El producto se seca con vacío y después con calor (100°C). El rendimiento de esta primera reacción es de 85%.<sup>[43]</sup>

En el siguiente paso 20 g (75.7 mmol) de tetraacetato de silicio se suspende en terbutanol seco (15.9 mL, 166.5 mmol). La suspensión se deja en agitación por 30 minutos durante los cuales se disuelve todo el tetraacetato de silicio y se forma una solución homogénea transparente. Posteriormente se extrae el ácido acético desprendido en vacío a una trampa externa.<sup>[44]</sup> El producto, diterbutoxidiacetato de silicio, se vierte en una solución de hidróxido de amonio diluido (a pH=12) y se deja hidrolizar diez minutos bajo agitación. El producto se extrae tres veces con 100 ml de diclorometano cada una. Finalmente se separa el disolvente por medio de una destilación utilizando un rotavapor y luego filtrando.

Se sublima a 60°C para purificar. El compuesto que se obtiene es un sólido estable cristalino incoloro. El Esquema 4 muestra un resumen de ésta síntesis.

Rendimiento: 46 % (basado en  $\text{SiCl}_4$ ).



**Esquema 4.** Síntesis utilizada en la preparación de  $(\text{tBuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$ .

#### Reacción de $(\text{tBuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2 + \text{AlH}_3$ (1)

A una solución de  $(\text{tBuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$  (0.50 g, 1.89 mmol) en THF (10 mL), en agitación y manteniendo la temperatura a  $-80^\circ\text{C}$ , se agregó lentamente una disolución de  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  en tolueno (0.70 M, 3.42 mL, 2.39 mmol), permaneciendo ésta incolora. Durante la adición se observó la evolución de hidrógeno. La mezcla de reacción se conectó a un burbujeador y se dejó bajo agitación hasta alcanzar la temperatura ambiente. Durante este proceso, la evolución del gas terminó. La agitación se mantuvo por 10 minutos más y después se evaporó el disolvente para así obtener un sólido blanco como producto.

### Reacción de $(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2 + \text{GaMe}_3$ (2)

Se preparó una disolución de silanodiol (0.30 g, 1.13 mmol) en tolueno (7 mL), la cual se enfrió en un baño de nitrógeno líquido hasta casi la congelación ( $-80^\circ\text{C}$ ) y se agregaron lentamente 1.65 mL de una solución de  $\text{GaMe}_3$  (1.15 M, 1.89 mmol). La reacción se dejó conectada a un burbujeador hasta alcanzar la temperatura ambiente y se continuó con la agitación durante 15 minutos. Se eliminaron todos los compuestos volátiles y el disolvente, obteniéndose así un sólido blanco.

### Reacción de $(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2 + \text{InMe}_3$ (3)

A una solución de  $(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$  (0.50 g, 1.89 mmol) en 10 mL de tolueno, enfriada a  $-80^\circ\text{C}$ , se le agregan lentamente 1.89 mL de solución de  $\text{InMe}_3$  en tolueno (1.00 M, 1.89 mmol) y se conecta a un burbujeador. La reacción se deja bajo agitación hasta que alcanza la temperatura ambiente y después 15 minutos más hasta que deja de observarse evolución de hidrógeno. Pasado este tiempo se evapora el disolvente obteniéndose un producto sólido blanco.

### Síntesis de $[(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH}\cdot\text{THF})(\text{SmCp}_2)]_2$ (4)

Se disuelven 100 mg (0.289 mmol) de  $\text{SmCp}_3$  en 10 mL de THF y a esta solución se gotea lentamente una solución de  $(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$  (72 mg, 0.289 mmol) en 5 mL de THF. Estas soluciones están previamente enfriadas, la de silanodiol a  $-80^\circ\text{C}$  y la de triciclopentadienuro de samario a  $-40^\circ\text{C}$  ya que si se enfría más el compuesto no se solubiliza por completo. Durante la adición, la coloración de la solución de  $\text{SmCp}_3$  pasa de naranja a amarillo claro. La reacción se dejó conectada a un burbujeador y bajo agitación durante una hora. Finalmente se redujo el volumen del disolvente y se dejó en el congelador una noche, tras la cual se obtuvieron cristales color amarillo.

Rendimiento: 73%

Punto de fusión: 170 °C (descomposición sin fundir).

IR (suspensión en nujol): 3585  $\text{cm}^{-1}$  (da, OH), 3092 (md), 3049 (md), 2926 (mfh), 2855 (mf, nujol), 2718 (md), 1641 (md), 1461 (f, nujol), 1367 (fh, nujol), 1259 (m), 1201 (f), 1078 (mf, Si-O), 1017 (mf, Si-O), 957 (mf, Si-OH), 831 (f), 772 (mf), 694 (d), 636 (d).

### **Síntesis de $[(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH}\cdot\text{THF})(\text{NdCp}_2)]_2$ (5)**

Se siguió el mismo procedimiento de síntesis y purificación que el usado para **4**, pesando 100 mg (0.29 mmol) de  $\text{NdCp}_3$  y 0.78 g (0.29 mmol) de  $(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$ .

Antes de la adición las soluciones se enfriaron con nitrógeno líquido, se enfriaron hasta la temperatura en el que los compuestos estaban totalmente solubilizados. Antes de la adición la solución de  $\text{NdCp}_3$  era azul clara y durante la adición, el color de la reacción se tornó azul más oscuro. Se redujo el volumen de disolvente y se dejó en el congelador por una noche, obteniéndose cristales azules.

Rendimiento: 75%

Punto de fusión: 160 °C (descomposición sin fundir).

IR (suspensión en nujol) 3560  $\text{cm}^{-1}$  (mda, OH), 3085 (md), 2957 (mf), 2855 (mf, nujol), 2721 (md), 2673 (md), 1461 (m, nujol), 1369 (m, nujol), 1261 (f), 1079 (mf, Si-O), 1021 (mf, Si-O), 957 (f, Si-OH), 868 (md), 803 (f), 772 (f), 695 (md), 634 (d).

### **Síntesis de $[(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH}\cdot\text{THF})(\text{YCp}_2)]_2$ (6)**

El procedimiento de la reacción fue el mismo que se hizo para **4** y **5**, pesando 100 mg (0.35 mmol) de  $\text{YCp}_3$  y 93 mg (0.35 mmol) de  $(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$ . La solución de triclopentadienuro de itrio era color amarillo claro. Durante la adición, el color de la reacción se torno amarillo más claro. Se redujo el

volumen de disolvente y se metió al congelador para cristalizar el producto. Los cristales son color amarillo muy pálido.

Rendimiento: 72%

Punto de fusión: 160 °C (el producto se descompone antes de fundir).

IR (suspensión en nujol): 3584  $\text{cm}^{-1}$  (mda, OH), 3179 (md), 3094 (md), 2956 (mf), 2855 (mf, nujol), 2720 (md), 1461 (f, nujol), 1369 (m, nujol), 1302 (md), 1260 (mh), 1203 (mh), 1082 (mf, Si-O), 1019 (mf, Si-O), 962 (f, Si-OH), 870 (md), 781 (f), 724 (md), 694 (d), 661 (md), 635 (d).

## Discusión y resultados

### Nueva metodología para la síntesis de $({}^t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$

Como se menciona en los antecedentes, el método de síntesis que generalmente se sigue para obtener el silanodiol requiere mucho disolvente anhidro (3-5 litros de tolueno) y el tiempo necesario es de cinco a siete días para obtener 20 g del silanodiol. Este era un paso limitante en este proyecto, por lo tanto buscamos un método nuevo y más fácil para la preparación de esta materia prima.

El nuevo método parte de tetraacetato de silicio. La preparación del tetraacetato de silicio es muy fácil y tiene un rendimiento muy alto (85 %), ya que basta mezclar el  $\text{SiCl}_4$  con un exceso de anhídrido acético, el cual funciona también como disolvente en la reacción, y dejar la mezcla dos días a temperatura ambiente sin agitación.<sup>[43]</sup> Durante este tiempo se forman cristales muy grandes del tetraacetato de silicio, los cuales se separan por decantación del seno de la reacción (que contiene el anhídrido acético restante y ácido acético, el cual es el subproducto en la reacción) y secado en vacío dinámico. El segundo paso es la reacción del tetraacetato de silicio con  ${}^t\text{BuOH}$  según el procedimiento informado en 1993 por C. D. Seiler y colaboradores.<sup>[44]</sup> En este paso reacciona el tetraacetato de silicio con dos equivalentes de  ${}^t\text{BuOH}$  (este reactivo funciona otra vez también como disolvente). Después de 30 minutos desaparece todo el tetraacetato de silicio (el cual no es soluble en  ${}^t\text{BuOH}$ ) indicando así el fin de la reacción. En este punto la mezcla de reacción continua con agitación por diez minutos más y el ácido acético liberado en la reacción se remueve en vacío a temperatura ambiente. El producto  $({}^t\text{BuO})_2\text{SiAc}_2$  así obtenido es suficientemente puro y puede utilizarse sin ninguna purificación adicional. El rendimiento de esta reacción es de 95 %. Sin embargo, no existe ningún informe sobre la hidrólisis del  $({}^t\text{BuO})_2\text{SiAc}_2$  al  $({}^t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$ .

Debido a que el  $\text{pK}_a$  del ácido acético es 4.76, el cual es igual al  $\text{pK}_b$  del amoníaco se formaría en la reacción entre estos dos reactivos un compuesto neutro-acetato de amonio, se decidió probar la hidrólisis del  $({}^t\text{BuO})_2\text{SiAc}_2$  con

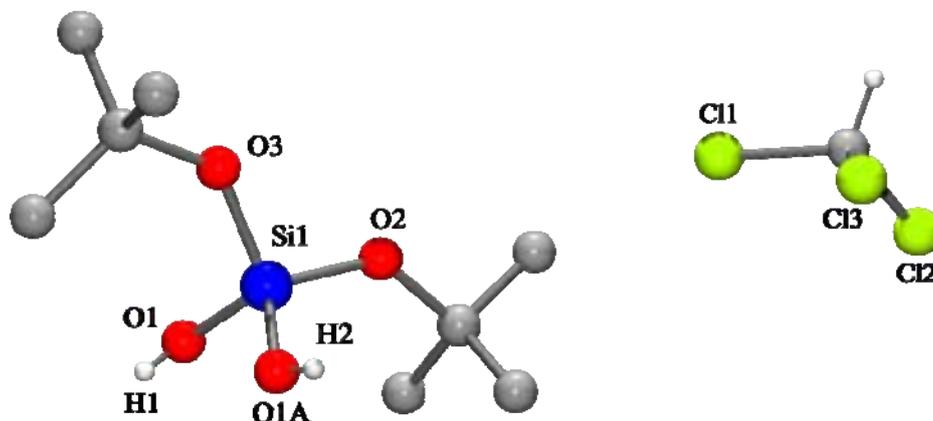
una solución diluida de amoníaco en agua a 0 °C. La temperatura de la reacción durante la hidrólisis fue controlada con adición de hielo. Después de los primeros minutos de la adición lenta del  $(t\text{BuO})_2\text{SiAc}_2$  en la solución de amoníaco empezaron a formarse los cristales del producto. Por lo tanto se agregó diclorometano para poder extraer el producto disuelto en agua. Después de la adición completa del diacetato, la reacción se dejó bajo agitación por veinte minutos más. Durante este tiempo se mantiene el pH básico con pequeñas adiciones de la solución concentrada de amoníaco en agua. Después de este tiempo, se separaron las fases y la acuosa se extrajo dos veces más con diclorometano. Las fases orgánicas se combinaron y se secaron con sulfato de sodio anhidro. Se evaporó todo el disolvente y el producto así obtenido se recrystalizó dos veces en una cantidad mínima de diclorometano. El último paso de la purificación del silanodiol es una sublimación a 80 °C. El rendimiento total del silanodiol respecto al  $\text{SiCl}_4$  es de 46 % y la síntesis completa tarda sólo 3 días.

Lo más relevante de esta síntesis es que no es necesario el uso de disolventes orgánicos adicionales. El único disolvente usado durante la síntesis es el agua, el cual funciona también como un reactivo. Ésta síntesis nueva representa un mejoramiento significativo en la obtención del silanodiol y un proceso mucho más sustentable que los informados anteriormente.

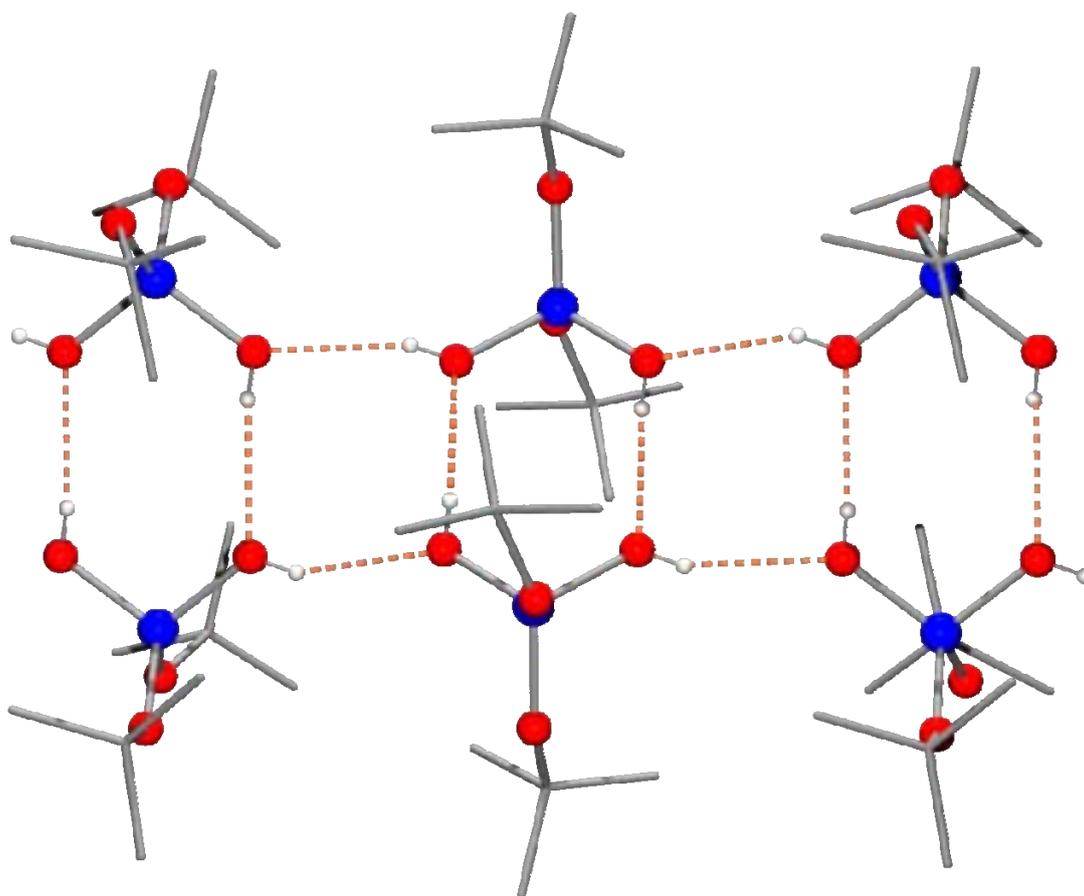
Además, fue posible obtener monocristales del silanodiol y posteriormente el modelo de su estructura cristalina (los datos obtenidos no son de calidad suficiente y la molécula presenta un desorden amplio – toda la molécula está desordenada). El compuesto cristaliza en un sistema ortorrómbico en el grupo espacial *Ibam* con la mitad de la molécula del silanodiol y una molécula de cloroformo en la unidad asimétrica.

La gran cantidad de cloroformo en la muestra y la alta solubilidad del compuesto en este disolvente dificultaron la selección del cristal y la obtención de datos de mejor calidad, ya que se podía observar la formación de una cavidad llena de la solución de silanodiol en cloroformo en el centro del cristal. El compuesto cristaliza como un dímero centrosimétrico formando dos enlaces intermoleculares de hidrógeno entre los grupos OH. Además, estas unidades díméricas forman otros enlaces intermoleculares de hidrógeno entre sí,

resultando en una cadena infinita bidimensional (Figuras 5 y 6). La baja calidad de los datos no permite la discusión de los enlaces y ángulos de la estructura.



**Figura 5.** Estructura molecular del silanodiol  $(t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$ .



**Figura 6.** Arreglo bidimensional en el cristal del silanodiol  $(t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$  formado por enlaces de hidrógeno.

## Reacción de $(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2 + \text{AlH}_3$ (1), $(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2 + \text{GaMe}_3$ (2) y $(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2 + \text{InMe}_3$ (3)

Al inicio del proyecto estábamos interesados en la preparación de los compuestos  $\text{M}[(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})]_3$  ( $\text{M}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ ) debido a que los aluminosilicatos son materiales importantes en la naturaleza y en la industria. Los compuestos propuestos  $\text{M}[(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})]_3$  ( $\text{M}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ ) serían materias primas muy interesantes para la preparación de silicatos heterobimetálicos tipo  $\text{M}[(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})]_3\text{M}'$  ( $\text{M}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{In}; \text{M}'=\text{otro metal}$ ). Se eligieron  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ ,  $\text{GaMe}_3$  e  $\text{InMe}_3$  como materiales de partida, ya que son comercialmente accesibles ( $\text{GaMe}_3$  y  $\text{InMe}_3$ ) o fáciles de preparar ( $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ ).<sup>[45-48]</sup> Además contienen ligantes lábiles y poco voluminosos, que dan como resultado una alta reactividad. Cabe destacar, que los subproductos de estas reacciones (metano, hidrógeno y trimetilamina) son volátiles, lo cual facilita la purificación y aislamiento del producto.

Debido a su toxicidad y alta reactividad, no es posible comprar soluciones de  $\text{GaMe}_3$ . Por lo tanto, antes de las reacciones preparamos una solución 1 M del  $\text{GaMe}_3$  en tolueno dentro de una caja de guantes partiendo de  $\text{GaMe}_3$  puro. El  $\text{InMe}_3$  se vende también en forma pura, como un compuesto cristalino. Igual que en el caso del  $\text{GaMe}_3$  preparamos antes de la reacción una solución 0.7 M del  $\text{InMe}_3$  en tolueno. Para favorecer la formación completa del compuesto deseado  $\text{M}[(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})]_3$  ( $\text{M}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ ) se llevó a cabo una reacción con un ligero exceso del silanodiol.

Para asegurar una reacción controlada y homogénea, los experimentos se realizaron a baja temperatura ( $-80^\circ\text{C}$ ) en tolueno. En todos los casos se añadió la disolución del reactivo metálico a la disolución de silanodiol, para evitar la formación de compuestos con silanodiol doblemente substituido. De este modo, al agregar gota a gota el derivado metálico al  $(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$  se favoreció la estequiometría en la que el silanodiol se encuentra en mayor proporción. Fue indispensable conectar los matraces Schlenk a un burbujeador debido a la formación de subproductos gaseosos en las reacciones. Sin embargo, los compuestos obtenidos son altamente solubles hasta en hexano y pentano, lo cual dificulta mucho su aislamiento y purificación.

Además, los espectros de resonancia magnética nuclear del protón (RMN  $^1\text{H}$ ) en  $\text{C}_6\text{D}_6$  mostraron señales muy anchas y pobremente definidas, que sugieren la formación de compuestos oligoméricos. El uso de  $\text{CDCl}_3$  como disolvente no ayudó en la forma ni resolución de las señales. Por otro lado, en los espectros de masas no se observaron señales que se pudieran interpretar para ninguno de los tres compuestos obtenidos. En el caso de la reacción con indio se obtuvieron monocristales a partir de una solución saturada en tolueno (1g del producto en 2 ml de disolvente). Lamentablemente, el compuesto presentó cambio de fases a la temperatura de medición lo cual resultó en la ruptura del cristal y no nos permitió la determinación de la estructura cristalina del compuesto.

También se intentó cristalizar los compuestos a partir de una solución de hexano, pentano, THF y mezclas de estos disolventes, sin embargo, sólo se observó la precipitación de un polvo blanco fino.

La formación de compuestos oligoméricos se atribuye a una falta de control cinético de la reacción, ya que se pudo observar la evolución de gases incluso a temperatura baja ( $-80\text{ }^\circ\text{C}$ ) indicativo de una alta velocidad de la reacción.

### **Reacciones de $(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2 + \text{LnCp}_3$ (Ln=Sm, Nd, Y)**

En la siguiente etapa del trabajo se eligieron metales lantánidos (Sm y Nd) y el Y como objeto de estudio, debido a su alta oxofilia y a su importancia en catálisis. Ha sido informado que varios compuestos de lantánidos con  $(^t\text{BuO})_3\text{SiOH}$  son capaces de llevar a cabo reacciones de catálisis para alquenos o lactonas.<sup>[1]</sup> Además, los lantanosilicatos podrían servir como modelos moleculares para superficies de sílica modificadas con iones de los lantánidos o precursores para la preparación de materiales tipo lantanosilicatos.

Hasta la fecha, no ha sido informado ningún compuesto con lantánidos conteniendo el silanodiol  $(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$ , a pesar de que la sustitución de un grupo  $^t\text{BuO}$  con el grupo OH resulta en una reducción en el impedimento estérico y por ende en una reactividad más alta, así como en un menor porcentaje de carbono en la molécula. Lo último es importante especialmente

para la preparación de los materiales tipo lantanosilicato. Cabe destacar que un menor entorno estérico podría impulsar la condensación del silanodiol en la presencia de los lantánidos liberando agua, lo cual podría resultar en la formación de compuestos tipo óxido-silicato, los cuales no son conocidos hasta la fecha.

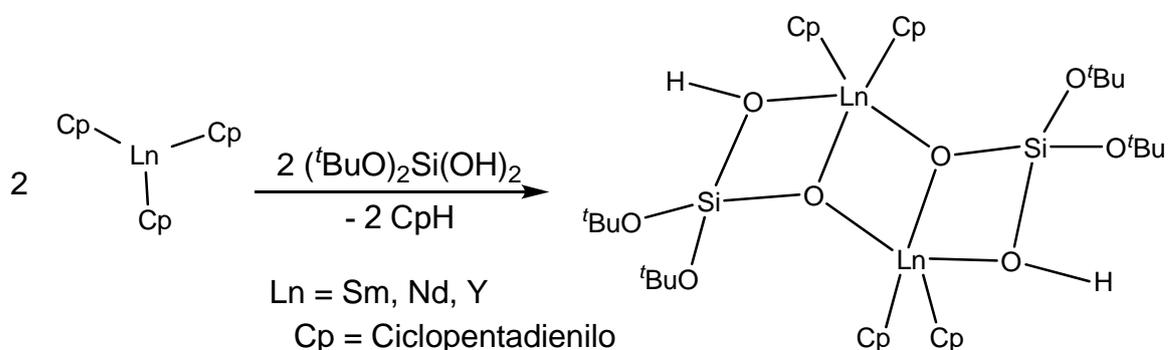
Para este estudio elegimos los  $\text{LnCp}_3$  como materias primas de los lantánidos, ya que son los únicos precursores organolantánidos con la misma fórmula a lo largo de toda la serie, lo que nos permitiría realizar un estudio más amplio entre metales con distintos radios iónicos. Además, son comercialmente disponibles y la presencia de los anillos Cp en los lantanosilicatos obtenidos debería resultar en una solubilidad menor a la observada en el caso de los complejos de metales del grupo 13. En un principio se propuso desarrollar el trabajo con los siguientes lantánidos: Sm, Nd, Pr, Yb y Y. Sin embargo, después de recibir las materias primas de la compañía SIGMA-ALDRICH, éstas resultaron completamente descompuestas. Por lo que se decidió trabajar con los precursores organometálicos derivados de Sm, Nd e Y, ya que representan metales con radio atómico grande (Nd), intermedio (Sm) y pequeño (Y), el cual al ser diamagnético este último, permite la caracterización de los compuestos por RMN en disolución. Se disminuyó el número de los metales a estudiar debido a que fue necesario sintetizar los precursores a partir de los lantánidos metálicos en dos pasos.

En el primer paso se prepararon los tricloruros anhidros solvatados con THF haciendo reaccionar los lantánidos en estado elemental con ácido clorhídrico generado a partir de  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  y MeOH. En el segundo paso, los cloruros se dejaron reaccionar con la sal de sodio del ciclopentadienuro, preparado a partir de dicitropentadieno y sodio metálico. Los  $\text{LnCp}_3$  así obtenidos se purificaron por sublimación. Es importante mencionar que se tuvo cuidado especial en la purificación, síntesis y manipulación de los compuestos lantánidos debido a la alta entalpía de hidratación que éstos presentan.

Las reacciones entre el  $\text{LnCp}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Nd e Y}$ ) y el silanodiol se llevaron a cabo en proporción 1:1 a una temperatura de  $-78^\circ\text{C}$  bajo atmósfera inerte de nitrógeno anhidro. Previo enfriamiento de ambas disoluciones en

THF, el silanol se agregó lentamente al  $\text{LnCp}_3$ . Durante la adición se observó un cambio ligero en la coloración de la mezcla de reacción, el cual se mantuvo hasta finalizar la reacción.

Los productos de estas reacciones fueron purificados mediante recristalización de THF obteniendo cristales de 0.5 a 1.5 milímetros de largo; amarillos (Sm), azules (Nd) y amarillos claro (Y), los cuales fueron caracterizados de forma inequívoca mediante estudios de difracción de rayos-X. De este modo, se pudo establecer la síntesis de un nuevo grupo de lantanosilicatos con fórmula  $[(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH}\cdot\text{THF})(\text{LnCp}_2)]_2$  donde Ln = Sm (**4**), Nd (**5**), Y (**6**) (Esquema 5).



**Esquema 5.** Síntesis general de **4**, **5** y **6**.

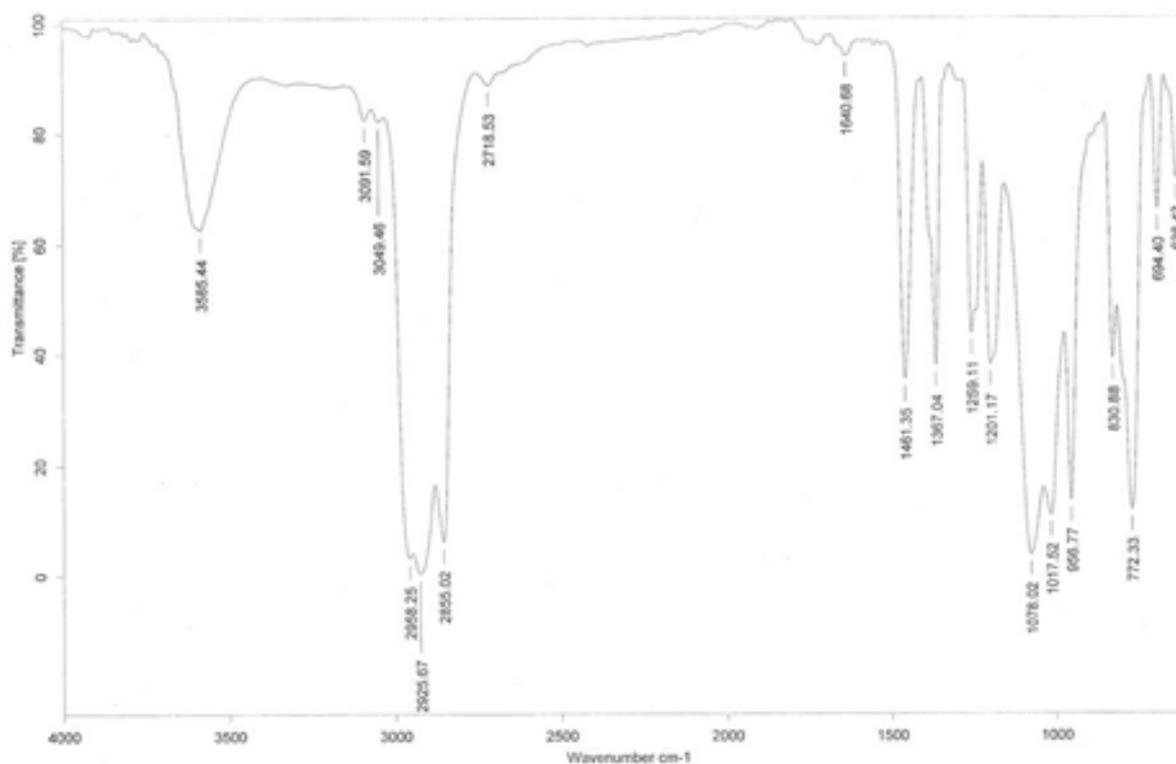
En la reacción se observa la eliminación del ciclopentadieno, sin embargo no se lleva a cabo la sustitución de un segundo Cp pese a la presencia de otro grupo OH en el silanol, lo cual podría mostrar la estabilización electrónica que los grupos Cp proporcionan al centro metálico.

Los lantánidos usados se encuentran en estado de oxidación 3+. En el caso del  $\text{Sm}^{3+}$ , éste presenta una configuración electrónica  $[\text{Xe}]4f^5$ . De este modo, al tener el samario tres Cp en su esfera de coordinación que aportan 18 electrones a la capa de valencia, se podría considerar que se tiene un compuesto con 23 electrones. Así al obtener **4** mediante la sustitución de un Cp, los electrones que aportan los ligantes son 16, (seis de cada Cp, dos de un silóxido ( $\text{O}^-$ ) y dos de un grupo  $\mu\text{-OH}$ ) dando como resultado un compuesto con

21 electrones en la capa de valencia. En el caso de la sustitución del segundo Cp mediante la deprotonación del grupo OH libre del silanol, se formaría un compuesto con alta deficiencia electrónica ya que tendría 15 electrones en la capa de valencia, cuyo número se podría incrementar con la formación de algunos enlaces  $\mu$ -O, aunque difícilmente alcanzaría el número de electrones de **4**. Así, consideramos que la reacción entre el precursor metálico y el silanodiol en las condiciones descritas, se lleva a cabo ya que la formación del producto está favorecida por un equilibrio entre la estabilización electrónica del compuesto y oxofilia del centro metálico. Un análisis análogo puede ser realizado para **5** y **6**, justificando su formación.

## Caracterización de $[(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH}\cdot\text{THF})(\text{SmCp}_2)]_2$ (**4**)

En el espectro obtenido mediante espectroscopía de infrarrojo (Figura 7) puede observarse una banda ancha a  $3585\text{ cm}^{-1}$  que indica la presencia de grupos OH. El grosor de esta banda sugiere la presencia de puentes de hidrógeno en el compuesto obtenido. Además, se observan bandas en  $957\text{ cm}^{-1}$  para la deformación del enlace Si–OH, así como en  $1017$  y  $1078\text{ cm}^{-1}$  para la vibración asimétrica de los enlaces Si–O<sup>[49]</sup>.



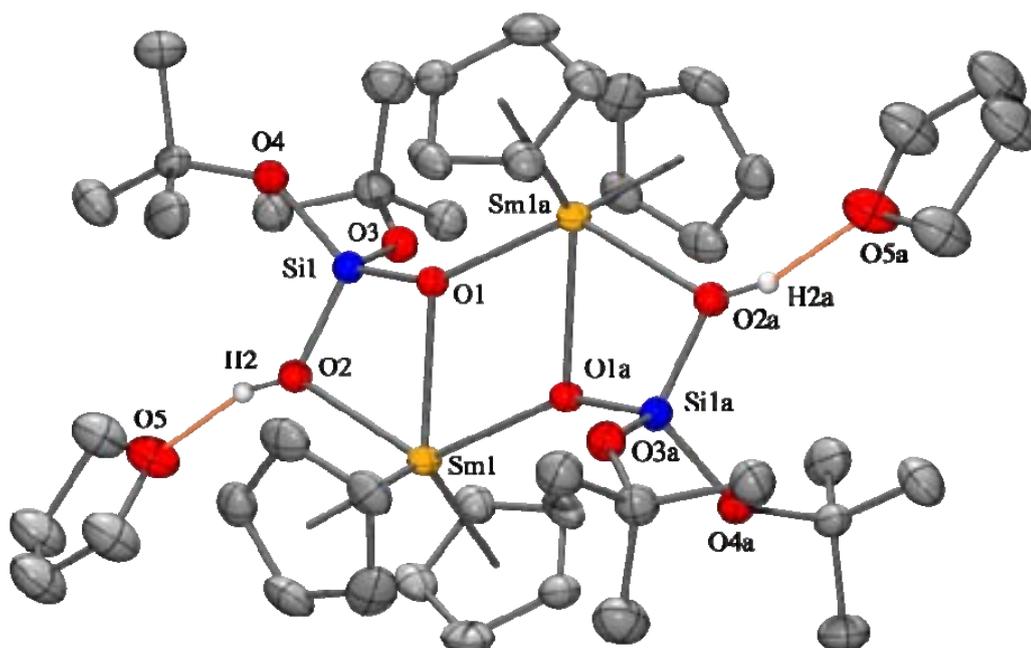
**Figura 7.** Espectro de infrarrojo para el compuesto  $[(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH}\cdot\text{THF})(\text{SmCp}_2)]_2$ .

La determinación del punto de fusión se llevó a cabo en un capilar sellado con la finalidad de evitar la descomposición del producto al entrar en contacto con la humedad y aire. Sin embargo, a  $170\text{ }^\circ\text{C}$  se observa la descomposición de  $[(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH}\cdot\text{THF})(\text{SmCp}_2)]_2$  (**4**) antes de que ocurra el cambio de fase.

Debido a la alta sensibilidad de **4** al oxígeno y la humedad no fue posible caracterizarlo por espectrometría de masas ni análisis elemental. Además, debido al carácter paramagnético del  $\text{Sm}^{3+}$  tampoco fue posible obtener espectros de RMN. Sin embargo, fue posible obtener monocristales de las características adecuadas para estudios de difracción de rayos-X. Los cristales de  $(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH}\cdot\text{THF})(\text{SmCp}_2)_2$  (**4**) se obtuvieron a partir de una solución en THF a  $-30^\circ\text{C}$ . El compuesto **4** cristaliza en el sistema monoclinico con grupo espacial  $P2_1/c$  con dos mitades independientes de la molécula y una molécula de THF en la unidad asimétrica (Figura 8). Una de las mitades de la molécula (con  $\text{Sm}(1a)$ ) presenta un gran desorden y por lo tanto, sólo los datos para la molécula con  $\text{Sm}(1)$  se utilizarán en la discusión.

El compuesto **4** cristaliza como un dímero centrosimétrico constituido por tres anillos de cuatro miembros. El anillo central  $\text{Sm}(1)\text{-O}(1)\text{-Sm}(1a)\text{-O}(1a)$  está fusionado con dos anillos  $\text{O}(1)\text{-Si}(1)\text{-O}(2)\text{-Sm}(1)$  y  $\text{O}(1a)\text{-Si}(1a)\text{-O}(2a)\text{-Sm}(1a)$ . Los tres anillos son coplanares con la desviación media del plano  $\Delta = 0.07 \text{ \AA}$  (el plano se calculó para los átomos  $\text{O}(1)$ ,  $\text{O}(2)$ ,  $\text{O}(1a)$ ,  $\text{O}(2a)$ ,  $\text{Si}(1)$ ,  $\text{Si}(1a)$ ,  $\text{Sm}(1)$  y  $\text{Sm}(1a)$ ). El entorno de coordinación del átomo de samario se puede describir como una bipirámide de base triangular altamente distorsionada. Los ligantes Cp y el átomo  $\text{O}(1)$  están ubicados en las posiciones ecuatoriales. Tomando en cuenta las posiciones de los centroides de los anillos del ciclopentadienilo Cp1 (centroide del anillo  $\text{C}(1) - \text{C}(5)$ ) y Cp2 (centroide del anillo  $\text{C}(6) - \text{C}(10)$ ) y del átomo  $\text{O}(1)$  (distancias  $\text{Cp1-Sm}(1)$  2.46(1),  $\text{Cp2-Sm}(1)$  2.47(1) y  $\text{O}(1)\text{-Sm}(1)$  2.415(3)  $\text{\AA}$ ; ángulos  $\text{Cp1-Sm}(1)\text{-Cp2}$   $124.5(2)^\circ$ ,  $\text{Cp1-Sm}(1)\text{-O}(1)$   $116.6(2)^\circ$  y  $\text{Cp2-Sm}(1)\text{-O}(1)$   $118.4(2)^\circ$ ) resulta que los tres ligantes ocupan los vértices de un triángulo equilátero casi perfecto. Sin embargo, las posiciones axiales están ocupadas por los átomos  $\text{O}(2)$  y  $\text{O}(1a)$  y el ángulo  $\text{O}(1a)\text{-Sm}(1)\text{-O}(2)$  está con  $131.5(1)^\circ$ , se encuentra altamente distorsionado comparado con el valor ideal de  $180^\circ$ . Esta distorsión está causada por la coordinación del ligante silicato en modo bidentado al átomo de samario y por la formación del compuesto dimérico.

Esta coordinación resulta en la formación de un anillo Sm–O–Si–O, el cual es esencialmente plano con la suma de los ángulos internos que da un valor de 358.4° (el valor teórico es de 360°).



**Figura 8.** Estructura cristalina de **4**, mostrando elipsoides térmicos con 30% de probabilidad, por claridad se han omitido los átomos de hidrógeno unidos a los átomos de carbono.

Por otro lado, la geometría alrededor del átomo de silicio es tetraédrica distorsionada con los ángulos en el intervalo de 98.3 a 117.6°. Esta distorsión se debe también a la coordinación bidentada de la unidad  $(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\mu\text{-O})_2$  al átomo de samario. Esta coordinación causa una repulsión estérica entre los átomos de samario y silicio, resultando en ángulos agudos; O(1)-Si(1)-O(2) (98.3(2)°) y O(1)-Sm(1)-O(2) (59.7(1)°).

La repulsión estérica entre los átomos de samario en el anillo central Sm–O–Sm–O causa también un ángulo O(1)-Sm(1)-O(1a) agudo de 71.8°. Sin embargo, este valor es significativamente más grande que el de O(1)-Sm(1)-O(2). Las tres distancias de enlace entre el átomo de samario y los tres diferentes átomos de oxígeno presentan variaciones amplias: Sm(1)–O(2) 2.517(3), Sm(1)–O(1) 2.415(3) y Sm(1)–O(1a) 2.321(3) Å. La distancia más grande pertenece al enlace donador-aceptor (Si)OH $\cdots$ Sm. Sin embargo, es notable que el enlace más corto es entre Sm(1) y el átomo de oxígeno O(1a), el cual pertenece a la unidad silicato coordinada por un sólo átomo de oxígeno al Sm(1). Eso se debe probablemente a la tensión anular dentro del anillo O(2)–Si(1)–O(1)–Sm(1). Las variaciones de los enlaces Si–O no son significativas y se encuentran dentro un intervalo de 1.59-1.64 Å. El enlace más largo corresponde a Si(1)–O(2) y se puede explicar por la presencia del protón sobre el átomo O(2). La distancia entre el oxígeno O(2) y el átomo H(2) es de 0.84(2) Å. La mayor acidez del protón (comparado con el silanodiol) resulta en la formación de un puente de hidrógeno entre el protón H(2) y una molécula de tetrahidrofurano.

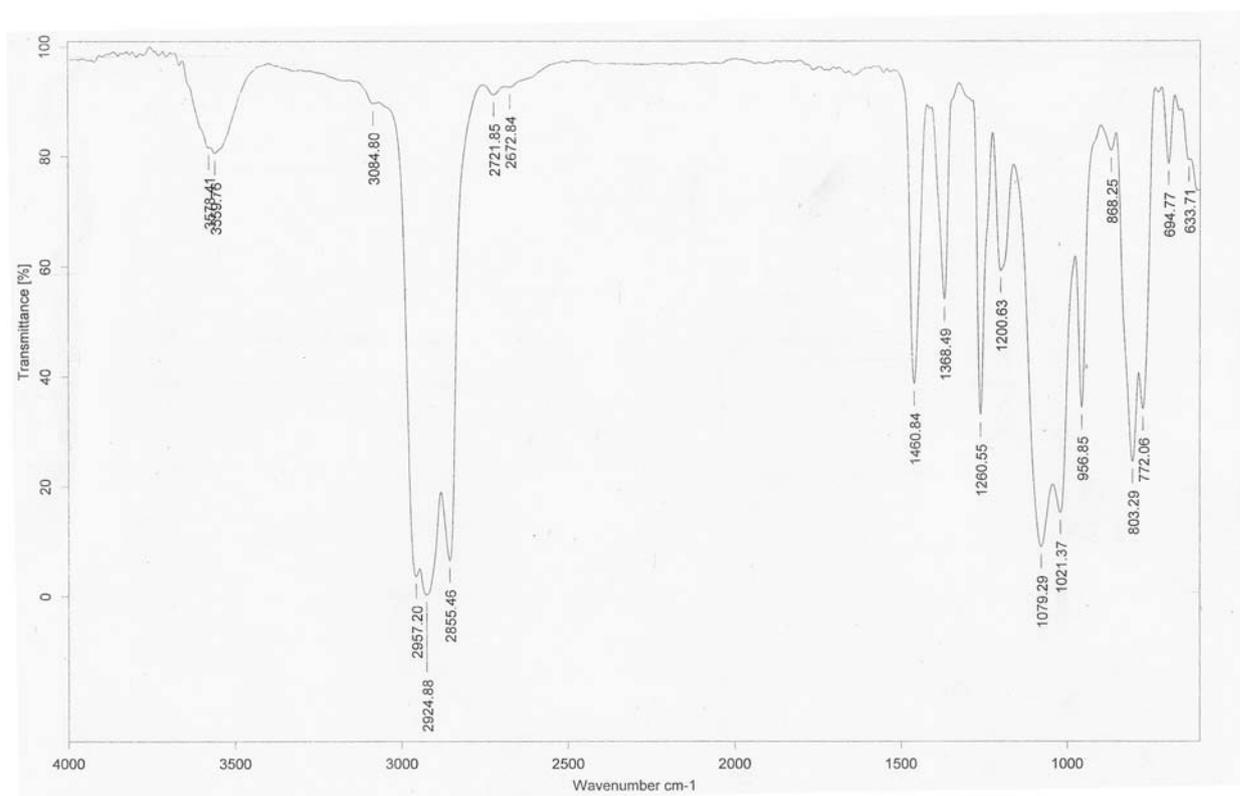
Cabe destacar, que en la literatura existen sólo dos informes estructurales relacionados con silicatos de lantánidos conteniendo este núcleo tricíclico [(TMSCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ln(μ-O)(μ-O<sup>t</sup>Bu)Si(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**a**, Ln = Y; **b**, Ln = Sc)<sup>[50]</sup> y una con samario [(<sup>t</sup>BuO)<sub>2</sub>Sm(μ-O)(μ-O<sup>t</sup>Bu)Si(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**c**).<sup>[51]</sup> Las distancias y ángulos de enlace de los compuestos **a** - **c** están informados junto con compuestos **4** - **6** en las tablas 1 y 2 (páginas 47 y 48) y la comparación entre ellos se encuentra en la sección 6.3.4 en la página 45.

### **Caracterización de [(<sup>t</sup>BuO)<sub>2</sub>Si(μ-O)(μ-OH·THF)(NdCp<sub>2</sub>)]<sub>2</sub> (**5**)**

Debido a la extrema sensibilidad de **5** a la humedad y al oxígeno, no fue posible caracterizarlo por espectrometría de masas, ni obtener un análisis elemental satisfactorio. Además, al igual que en el compuesto **4**, el carácter paramagnético del metal impidió la adquisición de datos mediante RMN.

Sin embargo, fue posible caracterizar **5** por espectroscopía de infrarrojo (nujol) y estudios de difracción de rayos-X. En el espectro de IR de **5** se

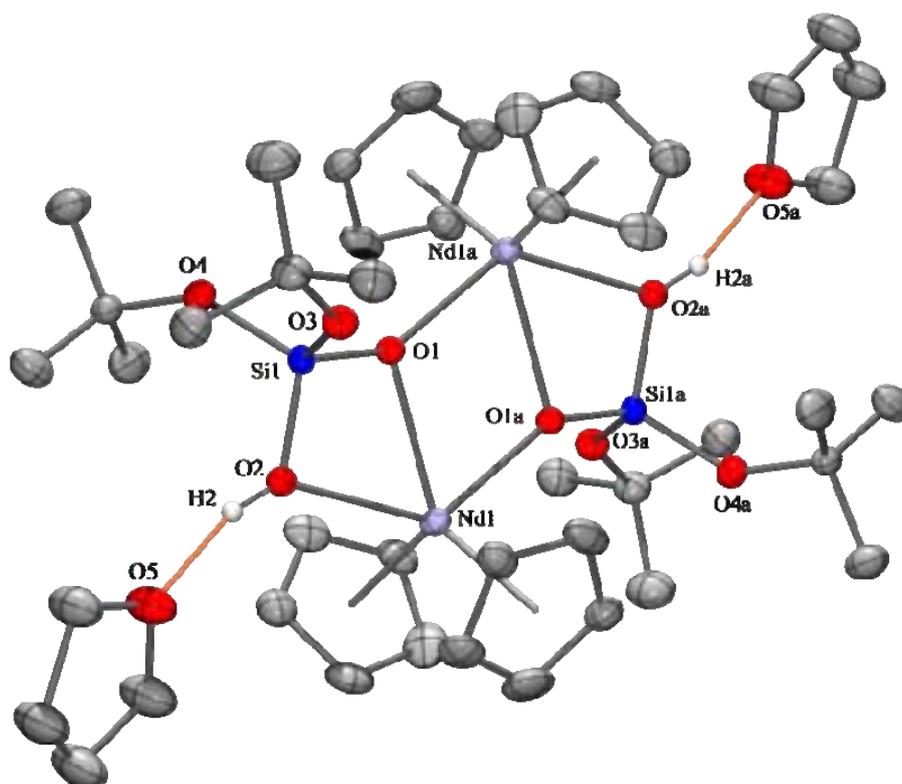
observa una banda ancha de mediana intensidad en  $3560\text{ cm}^{-1}$  la cual se atribuye al grupo OH. Esta señal es ancha ya que hay interacciones del tipo puente de hidrógeno entre los átomos de hidrógeno de O(2) y O(2a) con los átomos de oxígeno de las moléculas de THF que están coordinadas en la estructura cristalina. Además, se observan bandas en  $956\text{ cm}^{-1}$  para la deformación del enlace Si–OH, así como en  $1021$  y  $1079\text{ cm}^{-1}$  para la vibración asimétrica de los enlaces Si–O.<sup>[49]</sup> Estas señales pueden observarse en la Figura 9.



**Figura 9.** Espectro de infrarrojo para el compuesto  $[(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH}\cdot\text{THF})(\text{NdCp}_2)]_2$ .

La estructura cristalina del compuesto **5** se obtuvo a partir de monocristales en THF a  $-30^\circ\text{C}$ . El compuesto  $[(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH}\cdot\text{THF})(\text{NdCp}_2)]_2$  (**5**) cristaliza en el sistema monoclinico en el grupo espacial  $P2_1/c$  con dos mitades independientes de la molécula y una molécula de THF en la unidad asimétrica y es isomórfico con el compuesto **4**. Por lo tanto, el núcleo de **5** es idéntico al encontrado en **4** y está constituido por tres anillos de cuatro miembros (Nd(1)–O(1)–Nd(1a)–O(1a), O(1)–Si(1)–O(2)–Nd(1) y O(1a)–

Si(1a)–O(2a)–Nd(1a)) (Ver figura 10). Los tres anillos se encuentran casi coplanares con una desviación media del plano  $\Delta = 0.09 \text{ \AA}$ . El anillo central se forma porque el oxígeno desprotonado del silanodiol actúa como puente entre dos átomos de neodimio, por esta razón el compuesto se dimeriza; éste enlace es de carácter covalente altamente polar. El otro átomo de oxígeno del silanodiol que está protonado, cede uno de sus pares electrónicos libres al átomo de neodimio formando así un enlace de tipo donador-aceptor y cerrando otro anillo en la estructura. También en este caso, el entorno de coordinación del átomo de neodimio forma una bipirámide de base triangular altamente distorsionada igual a la observada en el caso de **4** (distancias de enlace Cp1–Nd(1) 2.50(1), Cp2–Nd(1) 2.51(1) y O(1)–Nd(1) 2.445(3) Å; ángulos Cp1–Nd(1)–Cp2 124.8(2)°, Cp1–Nd(1)–O(1) 118.1(2)° y Cp2–Nd(1)–O(1) 115.6(2)°; los tres ligantes ocupan los vértices de un triángulo equilátero casi perfecto. El ángulo O(1a)–Nd(1)–O(2) entre los ligantes axiales corresponde a 131.1(1)° y presenta una gran desviación del valor ideal de 180°. El anillo Nd–O–Si–O es casi plano con la suma de los ángulos internos 357.3° (el valor teórico es de 360° y los ángulos correspondientes: O(1)–Si(1)–O(2) 98.6(2)°, O(1)–Nd(1)–O(2) 59.4(1)°, Nd(1)–O(1)–Si(1) 102.6(1)° y Nd(1)–O(2)–Si(1) 97.7(2)°). El átomo de silicio está coordinado a cuatro átomos de oxígeno en forma de un tetraedro distorsionado (ángulos 98.6 - 117.6°). En el anillo central, podemos observar un ángulo O(1)–Nd(1)–O(1a) agudo de 71.7(1)°. La tendencia en las distancias de enlace Nd–O coincide con la observada en **4**: Nd(1)–O(2) 2.541(3), Nd(1)–O(1) 2.445(3) y Nd(1)–O(1a) 2.345(3) Å. Los enlaces Si–O no presentan variaciones significativas y se encuentran dentro un intervalo de 1.59 - 1.65 Å con el enlace más largo correspondiente a Si(1)–O(2). La distancia entre el oxígeno O(2) y el átomo H(2) es de 0.84(2) Å y entre H(2) y el átomo de oxígeno del tetrahidrofurano coordinado es igual a 1.83(2) Å.



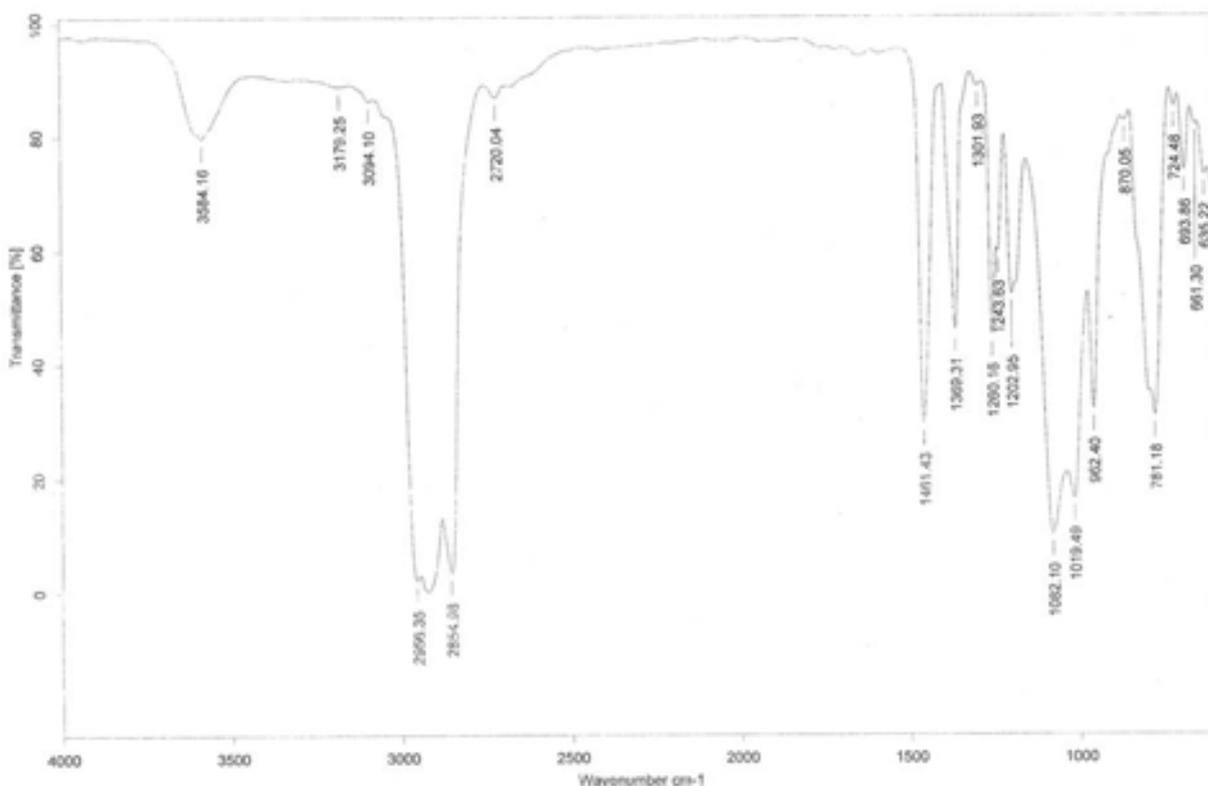
**Figura 10.** Estructura cristalina de **5** mostrando elipsoides térmicos con 30% de probabilidad, por claridad se han omitido los átomos de hidrógeno unidos al carbono.

El promedio de las distancias de enlace Nd–O obtenido de la base cristalográfica CSD es de 2.485 Å, con el intervalo de los enlaces 2.03 - 3.02 Å. Al comparar con estos valores, puede observarse que los enlaces Nd–O en **5** son muy cercanos al promedio, aunque los enlaces del anillo central Nd(1)–O(1) y Nd(1)–O(1a) están por debajo de este valor y los enlaces Nd(1)–O(2) y Nd(1a)–O(2a) están por encima. Esto se debe al mayor carácter iónico de los enlaces formados por el átomo de oxígeno O(1).

## Caracterización de $[(t\text{BuO})_2\text{Si}(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH}\cdot\text{THF})(\text{YCp}_2)]_2$ (**6**)

El compuesto **6** sólo se caracterizó por espectroscopía de infrarrojo y estudios de difracción de rayos-X, ya que a pesar de que el  $\text{Y}^{3+}$  es diamagnético, el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  no proporcionó información relevante. Asimismo, de manera semejante a como ocurre con **4** y **5**, no se pudo obtener información de la espectrometría de masas ni análisis elemental.

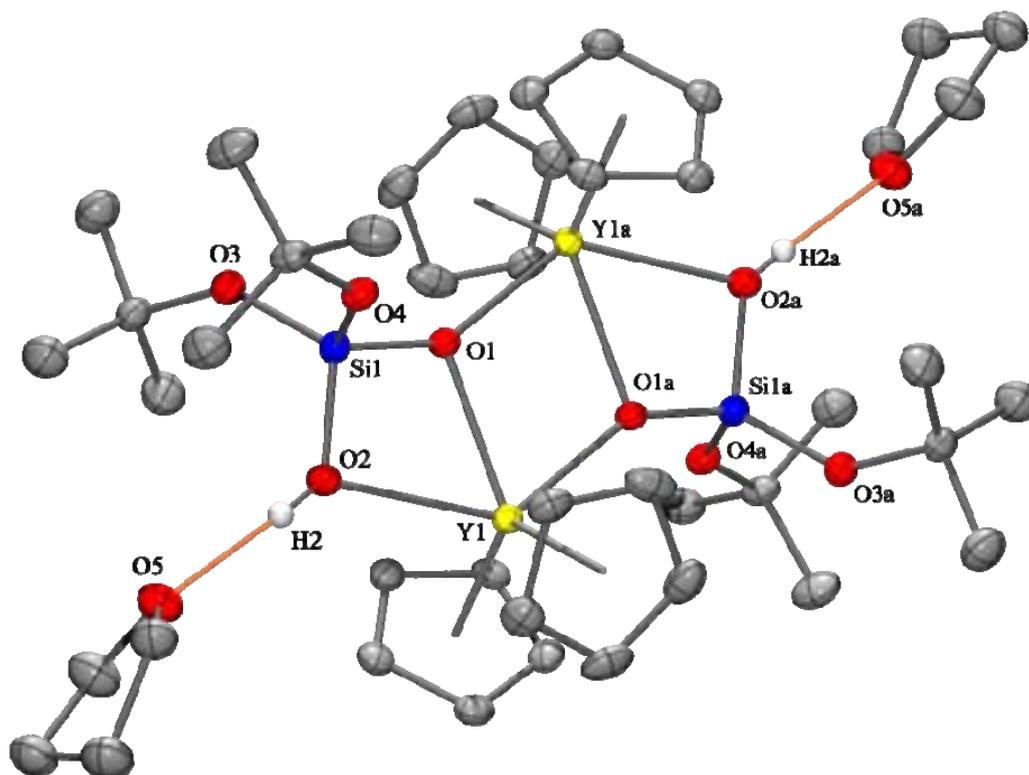
El espectro de IR de **6** muestra la banda correspondiente a los grupos OH en  $3584\text{ cm}^{-1}$  (Figura 11). También se observan bandas en  $962\text{ cm}^{-1}$  para la deformación del enlace Si–OH, así como en  $1019$  y  $1082\text{ cm}^{-1}$  para la vibración asimétrica de los enlaces Si–O (Figura 11).<sup>[49]</sup>



**Figura 11.** Espectro de infrarrojo para  $[(t\text{BuO})_2\text{Si}(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH}\cdot\text{THF})(\text{YCp}_2)]_2$ .

El compuesto **6** es isoestructural con **4** y **5** pero cristaliza en el sistema monoclinico en el grupo espacial  $P2_1/c$  con una mitad de la molécula en la unidad asimétrica (Figura 12). En este caso no se observó ningún desorden en la molécula de **6**. Sólo la molécula de tetrahidrofurano, coordinada al H(2), se

encuentra desordenada sobre dos posiciones. Los tres anillos son casi planos con una desviación media del plano  $\Delta = 0.08 \text{ \AA}$ . El modo de coordinación de los átomos de Y y de Si son iguales a los observados en **4** y **5** (reemplazando el átomo de itrio con el lantánido correspondiente). El átomo de itrio está coordinado con tres átomos de oxígeno y dos ligantes ciclopentadienilo los cuales forman una bipirámide trigonal distorsionada. Los ligantes ecuatoriales se encuentran en el mismo plano, igual que el átomo de Y y ocupan vértices de un triángulo casi equilátero (distancias de enlace Cp1–Y(1) 2.40(1), Cp2–Y(1) 2.41(1) y O(1)–Y(1) 2.336(2) Å; ángulos de enlace Cp1–Y(1)–Cp2 126.5(1)°, Cp1–Y(1)–O(1) 112.4(1)° y Cp2–Y(1)–O(1) 120.4(1)°). El ángulo O(1a)–Y(1)–O(2) entre los ligantes axiales es de 132.7(1)° y es comparable a aquellos en **4** y **5**. El anillo lateral Y–O–Si–O contiene los ángulos O(1)–Si(1)–O(2) (97.0(1)°), O(1)–Y(1)–O(2) (60.5(1)°), Y(1)–O(1)–Si(1) (104.1(1)°) y Y(1)–O(2)–Si(1) (96.7(1)°) y es casi plano con la suma de los ángulos internos igual a 358.3°. Las distancias de enlace Y–O (Y(1)–O(2) 2.491(2), Y(1)–O(1) 2.336(2) y Y(1)–O(1a) 2.256(2) Å) se encuentran dentro del intervalo de las distancias de enlace informadas en la base cristalográfica CSD (2.75 - 1.96 Å con el promedio en 2.35 Å). La geometría de los ligantes alrededor del átomo de silicio corresponde a un tetraedro distorsionado con ángulos de enlace entre 97.0 y 114.1 y distancias de enlace Si–O entre 1.605 y 1.645 Å. La distancia entre el oxígeno O(2) y el átomo H(2) es de 0.77(2) Å y el puente de hidrógeno entre H(2) y el átomo de oxígeno del tetrahidrofurano es igual a 1.94(3) Å.

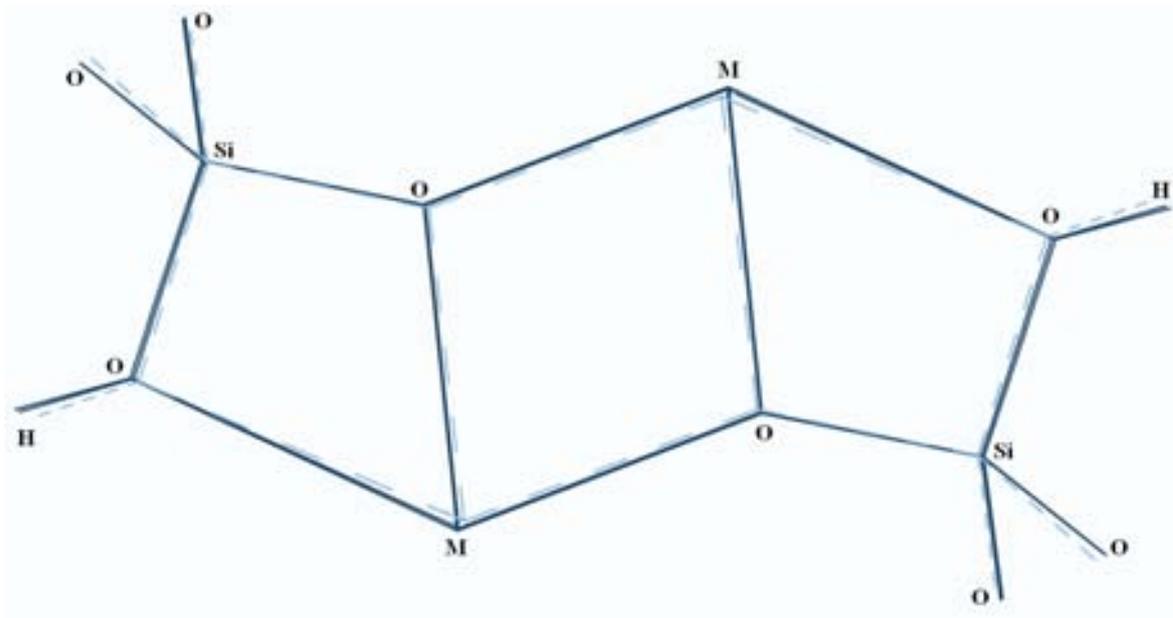


**Figura 12.** Estructura cristalina de **6** mostrando elipsoides térmicos con 30% de probabilidad, por claridad se han omitido los átomos de hidrógeno unidos a átomos de carbono.

### Comparación entre las estructuras de 4, 5 y 6.

Como se mencionó antes, el grupo silicato funciona en los compuestos **4** – **6** como un ligante bidentado monoaniónico. Los núcleos inorgánicos en los compuestos **4** – **6** están formados por tres anillos de cuatro miembros y son casi idénticos, lo cual se muestra en la Figura 13.

En la literatura existen sólo tres ejemplos de compuestos de tipo silicato con el mismo núcleo  $[(\text{TMSCH}_2)_2\text{M}(\mu\text{-O})(\mu\text{-O}^t\text{Bu})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$  (**a**,  $\text{M} = \text{Y}$ ; **b**,  $\text{Ln} = \text{Sc}$ ) y



**Figura 13.** Comparación de los núcleos inorgánicos en compuestos **4 – 6**. M = Y (línea discontinua), Nd y Sm (líneas obscuras).

$[(^t\text{BuO})_3\text{SiO}]_2\text{Sm}(\mu\text{-O})(\mu\text{-O}^t\text{Bu})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$  (**c**). Sin embargo, estos compuestos fueron sintetizados a partir de un silanol con mayor impedimento estérico  $(\text{HO})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ . Esta característica permite incrementar la estabilidad de los compuestos comparados con los compuestos preparados en este trabajo. Los compuestos **a** y **b** fueron obtenidos de la reacción del silanol con  $(\text{TMSCH}_2)_3\text{M}$  (M = Y (**a**), Sc (**b**)). El compuesto **c** se obtuvo al hacer reaccionar el silanol con  $\text{Sm}[\text{N}(\text{TMS})_2]_3$ . Para efectos comparativos, las distancias y ángulos de enlace de los compuestos **4 – 6** y **a – c** se encuentran enlistados en las tablas 1 y 2. Cabe destacar, que el compuesto **c** presenta efectos electrónicos particulares, los cuales resultan en una variación significativa de las distancias y ángulos de enlace en los anillos y por lo tanto, no se utilizarán como referencia. Para fines de la siguiente discusión, es necesario conocer los valores de los radios covalentes de los metales; Sm 1.80, Nd 1.81, Sc 1.44 y Y 1.78 Å. La diferencia en los radios covalentes se refleja claramente en distancias de enlace más cortas entre el metal

**Tabla 1.** Distancias de enlaces (Å) selectas para los compuestos **4** – **6** y compuestos [(TMSCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>M(μ-O)(μ-O<sup>t</sup>Bu)Si(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**a**, M = Y; **b**, M = Sc) y [{<sup>t</sup>BuO)<sub>3</sub>SiO]<sub>2</sub>Sm(μ-O)(μ-O<sup>t</sup>Bu)Si(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**c**).

Enlace	<b>4</b> Ln = Sm	<b>5</b> Ln = Nd	<b>6</b> Ln = Y	<b>a</b> Ln = Y	<b>b</b> Ln = Sc	<b>c</b> Ln = Sm
<b>Cp(1)–Ln(1)</b>	2.46(1)	2.50(1)	2.40(1)	-	-	-
<b>Cp(2)–Ln(1)</b>	2.47(1)	2.51(1)	2.41(1)	-	-	-
<b>O(1)–Ln(1)</b>	2.415(3)	2.445(3)	2.336(2)	2.370(3) 2.344(3)	2.213(2) 2.170(2)	2.701(6)
<b>O(2)–Ln(1)</b>	2.517(3)	2.541(3)	2.491(2)	2.352(3) 2.413(3)	2.207(2) 2.289(2)	2.180(5)
<b>O(1a)–Ln(1)</b>	2.321(3)	2.345(3)	2.256(2)	2.211(3) 2.246(3)	2.063(2) 2.091(2)	2.503(6)
<b>O(1)–Si(1)</b>	1.606(3)	1.611(3)	1.605(2)	1.613(3) 1.615(3)	1.619(2) 1.615(2)	1.499(5)
<b>O(2)–Si(1)</b>	1.643(3)	1.649(3)	1.645(2)	1.675(4) 1.674(4)	1.681(2) 1.670(2)	1.906(7)
<b>O(3)–Si(1)</b>	1.59(1)	1.59 (1)	1.610(2)	1.603(3) 1.609(4)	1.600(2) 1.605(2)	1.597(7)
<b>O(4)–Si(1)</b>	1.604(3)	1.610(3)	1.620(2)	1.611(3) 1.603(3)	1.605(2) 1.596(2)	1.493(7)
<b>O–H</b>	0.84(2)	0.84(2)	0.77(3)	-	-	-
<b>H·····O(5)</b>	1.83(2)	1.82(2)	1.94(3)	-	-	-

y oxígeno M–O(1a): 2.345(3) (**5**), 2.321(3) (**4**), 2.256(2) (**6**), av. 2.228(3) (**a**) y av. 2.077(2) (**b**), ya que la distancia entre estos dos átomos crece en el mismo orden que los radios covalentes de los elementos. Además, el radio covalente de oxígeno es 0.68 Å y por lo tanto, todas las distancias de enlaces M–O(1a) son más cortas que la suma de los radios covalentes correspondientes, confirmando así el carácter parcialmente iónico de estos enlaces. Se puede observar una tendencia semejante para las distancias de enlace entre el metal y los otros átomos de oxígeno.

**Tabla 2.** Ángulos de enlace selectos (°), para los compuestos **4 – 6** y compuestos [(TMSCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>M(μ-O)(μ-O<sup>t</sup>Bu)Si(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**a**, M = Y; **b**, M = Sc) y [t<sup>t</sup>BuO)<sub>3</sub>SiO]<sub>2</sub>Sm(μ-O)(μ-O<sup>t</sup>Bu)Si(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**c**).

Ángulos entre átomos	4 Ln = Sm	5 Ln = Nd	6 Ln = Y	a Ln = Y	b Ln = Sc	c Ln = Sm
Cp(1)-Ln(1)-Cp(2)	124.5(2)	124.8(2)	126.5(1)	-	-	-
Cp(1)-Ln(1)-O(1)	116.6(2)	118.1(2)	112.4(1)	-	-	-
Cp(1)-Ln(1)-O(2)	96.8(2)	99.4(2)	98.2(1)	-	-	-
Cp(1)-Ln(1)-O(1a)	104.2(2)	103.3(2)	101.6(1)	-	-	-
Cp(2)-Ln(1)-O(1)	118.4(2)	115.6(2)	120.4(1)	-	-	-
Cp(2)-Ln(1)-O(2)	99.1(2)	96.8(2)	99.8(1)	-	-	-
Cp(2)-Ln(1)-O(1a)	103.8(2)	104.5(2)	102.0(1)	-	-	-
O(1a)-Ln(1)-O(2)	131.5(1)	131.1(1)	132.7(1)	135.1(1) 134.6(1)	140.3(1) 140.1(1)	124.8(2)
O(1)-Ln(1)-O(1a)	71.8(1)	71.7(1)	72.3(1)	73.6(1) 73.5(1)	74.7(1) 75.1(1)	58.1(2)
O(1)-Ln(1)-O(2)	59.7(1)	59.4(1)	60.5(1)	62.3(1) 61.6(1)	66.6(1) 65.3(1)	67.8(2)
Ln(1)-O(1)-Si(1)	102.8(2)	102.6(2)	104.1(1)	101.4(2) 103.6(2)	100.2(1) 103.5(1)	88.2(3)
Ln(1)-O(2)-Si(1)	97.6(1)	97.7(2)	96.7(1)	100.2(1) 99.0(1)	98.5(1) 96.9(1)	96.2(2)
Ln(1)-O(1a)-Si(1a)	147.9(2)	148.0(2)	147.5(1)	145.4(2) 153.7(2)	146.3(1) 156.3(1)	149.0(3)
Ln(1)-O(1)-Ln(1a)	108.2(2)	108.3(1)	107.7(1)	103.4(1) 105.4(1)	101.5(1) 103.9(1)	121.9(2)
O(1)-Si(1)-O(2)	98.3(2)	98.6(2)	97.0(1)	96.0(2) 95.6(2)	94.6(1) 94.2(1)	107.5(3)
O(1)-Si(1)-O(3)	110.3(5)	110.1(6)	114.1(1)	107.0(2) 107.2(2)	107.5(1) 107.5(1)	114.3(4)
O(1)-Si(1)-O(4)	117.6(2)	117.6(2)	112.3(1)	111.7(2) 113.7(2)	112.1(1) 114.5(1)	104.0(4)
O(2)-Si(1)-O(3)	115.2(5)	114.5(6)	117.5(1)	114.2(2) 115.7(2)	114.7(1) 115.4(1)	110.4(4)
O(2)-Si(1)-O(4)	112.6(2)	112.4(2)	108.7(1)	117.5(2) 115.9(2)	117.7(1) 116.5(1)	109.8(4)
O(3)-Si(1)-O(4)	103.5(5)	104.1(5)	107.1(1)	109.4(2) 108.2(2)	109.1(1) 108.0(1)	110.6(4)
O(2)-H(2)·····O(5)	163(2)	164(2)	174(3)	-	-	-

La elongación de las distancias de enlace cuando el radio covalente del metal es mayor resulta en ángulos de enlace O-M-O más agudos y consecuentemente en ángulos M-O-M más obtusos.

Las distancias de enlace Si–O son prácticamente iguales entre sí y en todos los compuestos, con la excepción del enlace Si–O(H), el cual es ligeramente más largo que los otros tres enlaces. Los enlaces Si–O(3) en los compuestos **4** y **5** están afectados por el desorden y por lo tanto son ligeramente más cortos que el enlace correspondiente en el compuesto **6**. En todos los compuestos, los anillos de cuatro miembros son casi o perfectamente planares (dependiendo de la presencia del centro de inversión en el centro del anillo). La naturaleza del centro metálico no representa ninguna diferencia significativa en la fuerza del puente de hidrógeno. Ya que los tres valores son comparables (tomando en cuenta los valores de la desviación estándar de los mismos).

La presencia del grupo OH en los compuestos **4** – **6** representa una gran ventaja, debido a la posibilidad de sustituir el protón con otro metal, creando así sistemas heterobimetálicos, lo cual no es posible en el caso de los compuestos **a** – **c**.

## Conclusiones

En el marco de esta tesis se logró desarrollar una nueva metodología de síntesis para el silanodiol  $(t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$ , que permite preparar el compuesto en grandes cantidades con mayor rendimiento, sin necesidad de utilizar disolventes y en menor tiempo. Esta nueva síntesis permitirá acelerar significativamente varios proyectos realizados en nuestro grupo de trabajo.

En los experimentos entre los derivados de metales del grupo 13 y el silanodiol no se pudo aislar ni identificar ningún producto, debido a la alta reactividad de los precursores aún a temperatura de  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  y a la alta reactividad de los productos, los que impidió su separación.

Por otro lado, con los ciclopentadienuros de samario, neodimio e itrio se formaron compuestos de fórmula general  $[(t\text{BuO})_2\text{Si}(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH}\cdot\text{THF})(\text{LnCp}_2)]_2$  (Ln = Sm, Nd, Y). Debido a la presencia de los anillos ciclopentadienilo, la solubilidad de estos compuestos es mucho más baja comparada con la observada para los metales del grupo 13, lo cual facilitó la purificación de los productos. La característica más interesante de estos sistemas es la presencia de dos grupos OH, los cuales ofrecen la posibilidad de sustituir los protones con otros metales y formar así sistemas heterobimetálicos.

## Referencias

- [1] M. R. Mason, J. M. Smith, S. G. Bott, A. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4971–4984.
- [2] C. Schnitter, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, C. Roepken, E. Parisini, G. M. Sheldrick, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1783–1792.
- [3] J. Storre, A. Klemp, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, R. Fleischer, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7505–7513.
- [4] M. L. Montero, A. Voigt, M. Teichert, I. Usón, H. W. Roesky, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2504–2506.
- [5] V. Chandrasekhar, R. Murugavel, A. Voigt, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Organometallics*. **1996**, *15*, 918–922.
- [6] A. Klemp, H. Hatop, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5832–5836.
- [7] F. J. Feher, K. J. Weller, *Organometallics*. **1990**, *9*, 2638–2640.
- [8] R. Duchateau, R. J. Harmsen, H. C. L. Abbenhuis, R. A. van Santen, A. Meetsma, S. K. Thiele, M. Kranenburg, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3130–3135.
- [9] M. D. Skowronska-Ptaskinska, R. Duchateau, R. A. van Santen, G. P. A. Yap, *Organometallics*. **2001**, *20*, 3519–3530.
- [10] M. D. Skowronska-Ptaskinska, R. Duchateau, R. A. van Santen, G. P. A. Yap, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 133–137.
- [11] H. W. Roesky, G. Anantharaman, V. Chandrasekhar, V. Jancik, S. Singh, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *10*, 4106–4114.
- [12] M. Veith, M. Jarczyk, V. Huch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 117–119.
- [13] M. Veith, M. Jarczyk, V. Huch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 105–108.

- [14] M. Veith, H. Hreleva, M. Gasthauer, A. Rammo, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 985–991.
- [15] M. Veith, H. Hreleva-Carparrotti, V. Huch, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 2784–2788.
- [16] L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 33–72.
- [17] C. Brinker, G. Scherer (Eds.), *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press: E. U. A., **1990**.
- [18] J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids.* **1988**, 100, 162–168.
- [19] C. J. Brinker, *J. Non-Cryst. Solids.* **1988**, 100, 31–50.
- [20] C. G. Lugmair, K. L. Furdala, T. D. Tilley, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 888–898 y las referencias incluidas.
- [21] A. Fischbach, M. G. Klimpel, M. Widenmeyer, E. Herdtweck, W. Scherer, R. Anwender, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 43, 2234–2239.
- [22] Y. I. Smolin, Y. F. Shepelev, A. S. Ershov, D. Khobbel, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.* **1987**, 297, 1377–1380.
- [23] D. W. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 356–358.
- [24] R. W. J. M. Hanssen, R. A. van Santen, H. C. L. Abbenhuis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 675–683, Refs. 29–125.
- [25] R. Murugavel, M. Bhattacharjee, H. W. Roesky, *Appl. Organomet. Chem.* **1999**, 13, 227–243.
- [26] H. W. Roesky, G. Anantharaman, V. Chandrasekhar, V. Jancik, S. Singh, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 4106–4114.
- [27] H. W. Roesky, S. Singh, V. Chandrasekhar, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 969–981.
- [28] Pat. 2, 566, 363.4 Sept. 1951.

- [29] S. Cotton. *Lanthanide and actinide chemistry*. Edit. Wiley. Inglaterra. **2006**.
- [30] J. C. G. Bünzli, C. Piguet. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1897–1928.
- [31] S. Cotton. *Lanthanide and actinide chemistry*. Edit. Wiley. Inglaterra. **2006**. 15-16.
- [32] M. S. Wickleder, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2011–2088.
- [33] M. N. Bochkarev, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *102*, 2089–2118.
- [34] S. Cotton. *Lanthanide and actinide chemistry*. Edit. Wiley. Inglaterra. 2006. 89-90.
- [35] W. Shi-Hui W, D. Zong-Biao, L. Xue-Jing, *Polyhedron*. **1994**, *13*, 18, 2679–2681.
- [36] S. Bambirra, M. W. Bouwkamo, A. Meetsma, B. Hessen. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9182–9183.
- [37] S. Arndt, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5075–5079.
- [38] A. Fischbach, M.G. Klimpel, M. Widenmeyer, E. Herdweck, W. Scherer, R. Anwander, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2234–2239.
- [39] Sheldrick, G. M. *SHELXS-97*, Program for Structure Solution. *Acta Crystallogr. Sect. A*, **1990**, *46*, E467-473.
- [40] Sheldrick, G. M. *SHELXL-97*, Program for Crystal Structure Refinement; Universität Göttingen, Göttingen, FRG, **1997**.
- [41] T. K. Panda, M. T. Gamer, P.W. Roesky, *Organometallics*. **2003**, *22*, 877–878.
- [42] J. M. Birmingham, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 42–44.
- [43] J. H. Balthis, *Inorg. Synth.* **1953**, *4*, 45.
- [44] C.D. Seiler, Pat. No. 5, 208, 359.4 Mayo. 1993.
- [45] J. K. Ruff, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2141–2144.
- [46] J. K. Ruff, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 535–538.

- [47] R. A. Kovar, J. O. Callaway, *Inorg. Synth.* **1977**, 17, 36–42.
- [48] J. K. Ruff, *Inorg. Synth.* **1967**, 9, 30–34.
- [49] J. Beckmann, D. Dakternieks, A. Duthie, M. L. Larchin, E.R.T. Tiekink, *Appl. Organometal. Chem.* **2003**, 17, 52–62.
- [50] B. E. Elvidge, S. Arndt, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Dalton Trans.* **2006**, 890–901.
- [51] M. Nishiura, Z. Hou, Y. Wakatsuki, *Organometallics.* **2004**, 23, 1359–1368.

## Apéndices. Tablas Cristalográficas

Datos cristalográficos para  $[\text{Cp}_2\text{Sm}(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2\cdot\text{THF}]_2\cdot\text{THF}$  (4):

---

Fórmula	$\text{C}_{48}\text{H}_{82}\text{O}_{11}\text{Si}_2\text{Sm}_2$
Fórmula de la unidad	$\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{O}_8\text{Si}_2\text{Sm}_2, 3 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
Peso Molecular	1192.02
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	$P2_1/c$
Temperatura, K	100(2)
$\lambda$ , Å	0.71073
$a$ , Å	20.414(3)
$b$ , Å	14.554(2)
$c$ , Å	18.793(2)
$\alpha$ , deg	90
$\beta$ , deg	98.64(2)
$\gamma$ , deg	90
Volumen, Å <sup>3</sup>	5520.1(13)
$Z$	4
$\rho_{\text{calc.}}$ , g·cm <sup>-3</sup>	1.434
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	2.201
$F(000)$	2440
Tamaño del cristal, mm <sup>3</sup>	0.35 x 0.26 x 0.26
Intervalo $\theta$ , deg	1.73 a 25.37
Índices	$-24 \leq h \leq 24$ $-17 \leq k \leq 17$ $-22 \leq l \leq 22$
Reflexiones colectadas	49055
Reflexiones independientes ( $R_{\text{int}}$ )	10080 (0.0340)
No. datos /Restricciones/ Parámetros	10080 / 2117 / 945
GoF en $F^2$	1.121
$R_1$ , <sup>a</sup> $wR_2$ <sup>b</sup> ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0421, 0.0970
$R_1$ , <sup>a</sup> $wR_2$ <sup>b</sup> (todos los datos)	0.0466, 0.0996
Punto residual máximo/mínimo, e·Å <sup>-3</sup>	1.543 / -1.028

---

<sup>a</sup>  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ . <sup>b</sup>  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum (F_o^2)^2]^{1/2}$ .

Datos cristalográficos para  $[\text{Cp}_2\text{Nd}(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2\cdot\text{THF}]_2\cdot\text{THF}$  (5):

---

Fórmula	$\text{C}_{48}\text{H}_{82}\text{Nd}_2\text{O}_{11}\text{Si}_2$
Fórmula de la unidad	$\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{Nd}_2\text{O}_8\text{Si}_2, 3 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
Peso molecular	1179.80

Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	$P2_1/c$
Temperatura, K	100(2)
$\lambda$ , Å	0.71073
$a$ , Å	20.501(3)
$b$ , Å	14.562(2)
$c$ , Å	18.801(3)
$\alpha$ , deg	90
$\beta$ , deg	98.86(2)
$\gamma$ , deg	90
Volumen, Å <sup>3</sup>	5545.8(14)
$Z$	4
$\rho_{\text{calc.}}$ , g·cm <sup>-3</sup>	1.413
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	1.946
$F(000)$	2424
Tamaño del cristal, mm <sup>3</sup>	0.35 x 0.26 x 0.26
Intervalo $\theta$ , deg	1.72 to 25.04
Índices	$-24 \leq h \leq 24$ $-17 \leq k \leq 17$ $-22 \leq l \leq 22$
Reflexiones colectadas	40864
Reflexiones independientes ( $R_{\text{int}}$ )	9757 (0.0354)
No. datos / Restricciones / Parámetros	9757 / 2191 / 933
GoF on $F^2$	1.075
$R_1$ , <sup>a</sup> $wR_2$ <sup>b</sup> ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0434, 0.0992
$R_1$ , <sup>a</sup> $wR_2$ <sup>b</sup> (todos los datos)	0.0480, 0.1020
Punto residual máximo/mínimo, e·Å <sup>-3</sup>	1.415 / -0.805

---

<sup>a</sup>  $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$ . <sup>b</sup>  $wR_2 = [\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum (F_o^2)^2}]^{1/2}$ .

## Abreviaturas

<sup>t</sup> Bu	<i>ter</i> -butilo
calc.	Calculado
°C	Grados Celsius
Cp	Ciclopentadienilo
$\Delta$	Desviación media del plano en sistemas anulares
desc.	Descomposición
$\Phi$	Grupo fenilo
<i>hm</i>	Señal encimada (hombro)
HMDS	Hexametildisilazano
FT-IR	Espectroscopia Infrarroja
g	gramos
<sup>i</sup> Pr	Grupo isopropilo
$\lambda$	Longitud de onda
Ln	Metal lantánido
$\mu$	Puente
M	Metal
<i>M</i>	Concentración molar
Me	Grupo metilo
Pf.	Punto de fusión
prom.	Promedio
$\rho$	Densidad
R, R'	Sustituyente orgánico
Rend.	Rendimiento
refls.	Reflexiones
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
THF	Tetrahidrofurano
thf	Tetrahidrofurano coordinado
TMS	Tetrametilsilano
V	Volumen
Z	Número de moléculas por celda unidad

Datos cristalográficos para [Cp<sub>2</sub>Y(μ-OH·THF)(μ-O)Si(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (6):

---

Fórmula	C <sub>44</sub> H <sub>74</sub> O <sub>10</sub> Si <sub>2</sub> Y <sub>2</sub>
Fórmula de la unidad	C <sub>36</sub> H <sub>58</sub> O <sub>8</sub> Si <sub>2</sub> Y <sub>2</sub> , 2 C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O
Peso Molecular	997.03
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Temperatura, K	100(2)
$\lambda$ , Å	0.71073
<i>a</i> , Å	10.018(2)
<i>b</i> , Å	10.942(2)
<i>c</i> , Å	22.816(3)
$\alpha$ , deg	90
$\beta$ , deg	102.38(3)
$\gamma$ , deg	90
Volumen, Å <sup>3</sup>	2442.9(8)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{calc.}}$ , g·cm <sup>-3</sup>	1.355
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	2.464
<i>F</i> (000)	1048
Tamaño del cristal, mm <sup>3</sup>	0.28 x 0.14 x 0.10
Intervalo $\theta$ , deg	1.83 to 25.02
Índices	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -27 ≤ <i>l</i> ≤ 26
Reflexiones colectadas	12555
Reflexiones independientes ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	4278 (0.0444)
No. datos / Restricciones / Parámetros	4278 / 200 / 317
GoF on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.010
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.0326, 0.0675
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> (todos los datos)	0.0485, 0.0726
Punto residual máximo/mínimo, e·Å <sup>-3</sup>	0.358 / -0.273

---

<sup>a</sup>  $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$ . <sup>b</sup>  $wR_2 = [\frac{\sum w (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum (F_o^2)^2}]^{1/2}$