



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS
CENTRO CONJUNTO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA SUSTENTABLE UAEM-
UNAM

SÍNTESIS DE SULFUROS MOLECULARES MULTIMETÁLICOS

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. EMILIANO MARTÍNEZ VOLLBERT

TUTOR: DR. VOTEJCH JANCIK

CENTRO CONJUNTO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA SUSTENTABLE UAEM–UNAM

MÉXICO, D.F. NOVIEMBRE 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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

Dr. Raymundo Cea Olivares	Presidente
Dr. Noé Zuñiga Villareal	Vocal
Dra. Erika Martin Arrieta	Vocal
Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez	Vocal
Dra. Itzel Guerrero Rios	Secretaria

Declaratoria

Este trabajo se realizó en el laboratorio de inorgánica 1 del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM (CCIQS) bajo la dirección del Dr. Vojtech Jancik. Los resultados de este trabajo se presentaron en el simposio interno del Posgrado en Ciencias Químicas QuimiUNAM 2015 en la modalidad de cartel.

Al mejor grupo de trabajo... Mi familia

En memoria de Ramón Vollbert Cortés

People think of education as something they can finish

Isaac Asimov

Agradecimientos

Agradezco al Dr. Vojtech Jancik por el apoyo recibido y a los miembros del jurado de este examen, ya que con su ayuda este es un mejor trabajo.

Se agradece a todo el personal de Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM (CCIQS). A la M. en C. Ma. de las Nieves Zavala Segovia por su ayuda en los espectros de RMN, M. en C. Lizbeth Triana Cruz por la espectroscopia de masas, M. en C. Alejandra Núñez Pineda por análisis elemental. Al Dr. Diego Martínez Otero por toda su ayuda en los estudios de difracción de rayos-X, a la L. I. A. Citlalit Martínez Soto por su apoyo en el área de informática. Agradezco al Posgrado en Ciencias Químicas y a todo su personal por la ayuda brindada.

A mis compañeros y excompañeros de laboratorio. En especial a Miriam Velásquez por compartir la aventura de ser estudiante por tantos años. Aarón Huerta, Uvaldo Hernandez, Víctor Moreno y Ramón Ortega por sus excelentes consejos.

Agradezco al CONACyT por la beca de maestría (no. 292804). El apoyo económico de CONACyT (Proyecto No. 179348) también ha sido indispensable.

Índice

Resumen	16
Abreviaturas.....	17
1. Introducción.....	18
2. Antecedentes.....	20
2.1 Sulfuros metálicos	20
2.1.1 Complejos de azufre con metales del grupo 4.....	20
2.1.2. Compuestos derivados de metales del grupo 4 con conectividad M–S–M' (M ≠ M' = Ti, Zr, Hf)	22
2.2 Sulfuros de Aluminio.....	24
2.2.1. Compuestos derivados de aluminio con conectividad Al-S-M	26
2.3 Ligantes β-dicetiminato.	28
3. Objetivos.....	31
4. Hipótesis	32
5. Resultados y discusión.....	33
5.1 Síntesis de sulfuros heterobimetálicos del grupo 4	33
5.2 Preparación y caracterización de [$\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}_2\text{Ti}$] (2).....	34
5.3 Síntesis y caracterización de [$\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}_2\text{Zr}(\text{HNMe}_2)_2$] (3).....	43
5.4 Síntesis y caracterización de [$\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}_2\text{Hf}(\text{HNEt}_2)$] (4).....	49
5.5 Reactividad de los compuestos 2–4 con amiduros del grupo 4.....	53
5.6 Efecto del disolvente en la formación de los sulfuros del tipo [$\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\text{M}(\text{NR}_2)_2$].....	55
5.7 Síntesis de los sulfuros del tipo [$\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}\text{M}(\text{NR}_2)_2$]	62
5.7.1 Caracterización de [$\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2$] (5).....	64

5.7.2 Caracterización de [$\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}\text{Ti}(\text{NEt}_2)_2$] (6).....	67
5.7.3 Caracterización de [$\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2$] (8)	70
5.8 Estructuras moleculares de los compuestos 2–5 y 8	76
6. Conclusiones.....	84
7. Sección Experimental	86
7.1 Consideraciones generales.....	86
7.2 Materias primas	87
7.3 Síntesis de [$\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}_2\text{M}(\text{HNR}_2)_n$] (M = Ti (2), n = 0; M = Zr (3), n = 2, R = Me; M = Hf (4), n = 1, R = Et).	87
7.4 Síntesis de [$\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S}_2)_2\}\text{M}(\text{NR}_2)_2$] (M = Ti; R = Me (5), Et (6), Hf (8); R = Et)	88
7.5 Reacciones entre los compuestos 2–4 y amidos del grupo 4	90
8. Referencias	91
9. Apéndice.....	98

Lista de esquemas

Esquema 2.1. Método de preparación del ligante β -dicetiminato LH a través de una reacción de condensación.	30
Esquema 2.2. Posición del protón γ en el ligante β -dicetiminato.....	30
Esquema 5.1. Método general de síntesis de los compuestos [$\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}\text{M}(\text{HNR}_2)_n$] [$\text{M} = \text{Ti}$ (2), $n = 0$; Zr (3), $\text{R} = \text{Me}$, $n = 2$; $\text{M} = \text{Hf}$ (4), $\text{R} = \text{Et}$, $n = 1$].....	34
Esquema 5.2. Orientación en el espacio de los grupos isopropilo para [$\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}_2\text{Ti}$] (2).	36
Esquema 5.3. Metodología inicial de la preparación de 5	54
Esquema 5.4. Método de síntesis por desproporción de 5 , 7 y 8	56
Esquema 5.5. Método general de para la síntesis de 5 , 6 y 8	63

Lista de figuras

Figura 2.1. Cúmulos de sulfuros de zirconio $[\text{Zr}_3\text{S}_3(\text{}^t\text{BuS})_2(\text{BH}_4)_4(\text{THF})_2]$ y $[\text{Zr}_6\text{S}_6(\text{}^t\text{BuS})_4(\text{BH}_4)_8(\text{THF})_2]$	21
Figura 2.2. Ejemplos de dímeros de metallocenos del grupo 4 y complejos metalocíclicos mixtos de azufre y arsénico.	22
Figura 2.3. Ejemplos de sulfuros que contienen la unidad M–S–M'	23
Figura 2.4 Modos de agregación del núcleo $(\text{AlS})_n$	24
Figura 2.5. Ejemplos de calcogenuros de aluminio con el ligante $\text{}^{\text{Dipp}}\text{L}$	25
Figura 2.6. Ejemplos de calcogenuros de aluminio con el ligante $\text{}^{\text{Mes}}\text{L}$	25
Figura 2.7. Derivados mono y dilitado de $[\text{}^{\text{Dipp}}\text{LAl}(\text{SH})_2]$	26
Figura 2.8 Sistemas heterobimetálicos conteniendo la unidad Al–S–M con ligante $\text{}^{\text{Dipp}}\text{L}$. 26	
Figura 2.9 Hidrólisis de los compuestos $[\text{}^{\text{Dipp}}\text{LAl}(\mu\text{-S})_2\text{MCp}_2]$ (M = Ti, Zr)	27
Figura 2.10. Sistemas heterobimetálicos conteniendo la unidad Al–S–M con ligante $\text{}^{\text{Mes}}\text{L}$	28
Figura 2.11 Posibles sustituyentes de los ligantes β -dicetiminato ^[11]	28
Figura 2.12 Diversidad de modos de coordinación de los ligantes β -dicetiminato (A – G).	29
Figura 2.13 Rutas sintéticas para el ligante β -dicetiminato.	29
Figura 5.1. Espectro de RMN de ^1H a 300 MHz de $[\{\text{}^{\text{Dipp}}\text{LAl}(\mu\text{-S})_2\}_2\text{Ti}]$ (2) (C_6D_6).	36
Figura 5.2. Ampliación del espectro de RMN de ^1H a 300 MHz de $[\{\text{}^{\text{Dipp}}\text{LAl}(\mu\text{-S})_2\}_2\text{Ti}]$ (2) (C_6D_6) mostrando la región de 0.75 a 1.85 ppm.	37
Figura 5.3. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[\{\text{}^{\text{Dipp}}\text{LAl}(\mu\text{-S})_2\}_2\text{Ti}]$ (2) (C_6D_6).	38
Figura 5.4. Espectro de RMN de dos dimensiones $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ a 300 MHz de $[\{\text{}^{\text{Dipp}}\text{LAl}(\mu\text{-S})_2\}_2\text{Ti}]$ (2) (C_6D_6).	39
Figura 5.5. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ DEPT-90 de $[\{\text{}^{\text{Dipp}}\text{LAl}(\mu\text{-S})_2\}_2\text{Ti}]$ (2) (C_6D_6). 40	

Figura 5.6. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ DEPT-135 (C_6D_6) de $[\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S}_2)\}_2\text{Ti}]$ (2).	41
Figura 5.7. Espectro de IR(ATR) en estado solido de $[\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}_2\text{Ti}]$ (2) bajo atmosfera inerte de N_2	42
Figura 5.8. Histograma de IE-EM de $[\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}_2\text{Ti}]$ (2) vs calculado.....	43
Figura 5.9. Espectro de RMN de ^1H a 300 MHz de $[\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}_2\text{Zr}(\text{HNMe}_2)_2]$ (3) (C_6D_6).	45
Figura 5.10. Ampliación del espectro de RMN de ^1H a 300 MHz de $[\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}_2\text{Zr}(\text{HNMe}_2)_2]$ (3) en la región de 0.75 a 1.70 ppm (C_6D_6).	45
Figura 5.11. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}_2\text{Zr}(\text{HNMe}_2)_2]$ (3) (C_6D_6).	46
Figura 5.12. Ampliación del espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}_2\text{Zr}(\text{HNMe}_2)_2]$ (3) en la región de 123 a 131 ppm (C_6D_6).	47
Figura 5.13. Espectro de IR(ATR) en estado solido de $[\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}_2\text{Zr}(\text{HNMe}_2)_2]$ (3) bajo atmósfera inerte de N_2	48
Figura 5.14. Espectro de RMN de ^1H a 300 MHz de $[\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}_2\text{Hf}(\text{HNEt}_2)]$ (4) (C_6D_6).	50
Figura 5.15. Ampliación del espectro de RMN de ^1H a 300 MHz $[\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}_2\text{Hf}(\text{HNEt}_2)]$ (4) (C_6D_6).....	50
Figura 5.16. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}_2\text{Hf}(\text{HNEt}_2)]$ (4) (C_6D_6)..	51
Figura 5.17. Ampliación del espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}_2\text{Hf}(\text{HNEt}_2)]$ (4) (C_6D_6).....	52
Figura 5.18. Espectro de IR(ATR) en estado sólido de $[\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}_2\text{Hf}(\text{HNEt}_2)]$ (4) bajo atmósfera inerte de N_2	53
Figura 5.19. Espectro de RMN de ^1H (C_6D_6) para preparación de 5 en hexano.	55
Figura 5.20. Espectro de RMN de ^1H (C_6D_6) para preparación de 5 en tolueno.....	57

Figura 5.21. Espectro de RMN de ^1H a 300 MHz (C_6D_6) para la preparación de 5 en THF/tolueno.....	58
Figura 5.22. Comparativo de los espectros de RMN de ^1H a 300 MHz para la preparación de 5 por en los diferentes disolventes (C_6D_6).	59
Figura 5.23. Espectro de RMN de ^1H a 300 MHz de $[\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2]$ (7) (C_6D_6).	60
Figura 5.24. Espectro de RMN de ^1H a 300 MHz de la reacción para la preparación de 8 (C_6D_6).	61
Figura 5.25. Ampliación de la región de señales dobles de para $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ de la reacción de preparación de 8	61
Figura 5.26. Superposición de los espectros de RMN de ^1H a 300 MHz de 8 y $[\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4]$ (C_6D_6).	62
Figura 5.27. Espectro de RMN de ^1H a 300 MHz del crudo de reacción de $[\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2]$ (5) (C_6D_6).	64
Figura 5.28. Espectro de RMN de ^1H a 300 MHz de $[\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2]$ (5) (C_6D_6).	65
Figura 5.29. Ampliación del espectro de RMN de ^1H a 300 MHz de $[\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2]$ (5) en la región de 1.00 a 1.80 ppm (C_6D_6).	65
Figura 5.30. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2]$ (5) (C_6D_6)....	67
Figura 5.31. Espectro de RMN de ^1H a 300 MHz de de $[\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}\text{Ti}(\text{NEt}_2)_2]$ (6) (C_6D_6).	68
Figura 5.32. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}\text{Ti}(\text{NEt}_2)_2]$ (6) (C_6D_6).	69
Figura 5.33. Espectro de IR(ATR) en estado sólido de $[\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}\text{Ti}(\text{NEt}_2)_2]$ (6) bajo atmósfera inerte de N_2	70
Figura 5.34. Espectro de RMN de ^1H a 300 MHz de $[\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2]$ (8) (C_6D_6).	71
Figura 5.35. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2]$ (8) (C_6D_6)....	72

Figura 5.36. Ampliación del espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2]$ (8) en la región de 21 a 30 ppm (C_6D_6).	73
Figura 5.37. Ampliación del espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2]$ (8) en la región de 122 a 131 ppm (C_6D_6).	73
Figura 5.38. Espectro de IR(ATR) en estado sólido de $[\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2]$ (8) bajo atmósfera inerte de N_2	74
Figura 5.39. Histograma de IE-EM de $[\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2]$ (8) vs calculado.	75
Figura 5.40. Estructuras moleculares de los compuestos 2-4 con elipsoides térmicos al 50 % para átomos distintos a carbono. Los átomos de hidrógeno y moléculas de disolvente no coordinadas fueron eliminados para efecto de claridad.....	77
Figura 5.41. Estructuras moleculares de los compuestos 5 y 8 con elipsoides térmicos al 50 % para átomos distintos a carbono. Los átomos de hidrógeno y moléculas de disolvente no coordinadas fueron eliminados para efecto de claridad.....	79
Figura 5.42. Estructura molecular del compuesto 2a+5a y detalle de 5a con elipsoides térmicos al 50 % para átomos distintos a carbono. Los átomos de hidrógeno y moléculas de disolvente no coordinadas fueron eliminados para efecto de claridad.	80

Lista de tablas

Tabla 5.1. Distancias de enlaces (Å) y ángulos (°) presentes en los compuestos 2 , 3 y 4 ..	82
Tabla 5.2. Distancias de enlaces (Å) y ángulos (°) presentes en los compuestos 5 , 5a y 8 .	83
Tabla 9.1. Datos cristalográficos y detalles del refinamiento para los compuestos 2 y 3 ..	98
Tabla 9.2. Datos cristalográficos y detalles del refinamiento para los compuestos 4 y 5 ..	99
Tabla 9.3. Datos cristalográficos y detalles del refinamiento para los compuestos 5a y 8	100

Resumen

Los compuestos que contienen la unidad M–S son de interés para la industria por sus aplicaciones como precursores para la formación de cátodos en baterías recargables, lubricantes de alta temperatura y celdas solares fotoelectroquímicas, así como sus posibles aplicaciones catalíticas como la polimerización de estireno, etileno y ϵ -caprolactona. Generalmente, la mayoría de estos compuestos solo contienen un tipo de átomo metálico y son escasos los ejemplos de sistemas heterobimetálicos con la unidad M–S–M' (donde $M \neq M'$) principalmente por la dificultad de síntesis; siendo estos últimos de mayor interés químico e industrial por las posibles propiedades de estos compuestos al contener dos centros metálicos distintos. En este contexto para este trabajo se desarrollaron las técnicas para la preparación de sulfuros heterobimetálicos moleculares con la unidad Al–S–M ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$) utilizando como materia prima el ligante [$\text{DippLAl}(\text{SH})_2$] (**1**) **L** ($\text{L} = \text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})]_2^-$, $\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$), y como precursores organometálicos los amiduros de metales del grupo 4 [$\text{M}(\text{NR}_2)_4$] ($M = \text{Ti, R} = \text{Me, Et}$; $M = \text{Zr, R} = \text{Me}$; $M = \text{Hf, R} = \text{Et}$).

Se obtuvieron dos tipos de sulfuros heterobimetálicos moleculares, el primer tipo solamente contiene la unidad Al–S–M ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$) [$\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})\}_2\text{M}(\text{HNR}_2)_n$] ($M = \text{Ti}$ (**2**), $n = 0$; $M = \text{Zr}$ (**3**), $n = 2$, $\text{R} = \text{Me}$; $M = \text{Hf}$ (**4**), $n = 1$, $\text{R} = \text{Et}$) y el segundo tipo de sulfuros son los del tipo [$\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\text{M}(\text{NR}_2)_2$] ($M = \text{Ti}$ (**5**, **6**), $\text{R} = \text{Me, Et}$; $M = \text{Hf}$ (**8**), $\text{R} = \text{Et}$) que además de contener la unidad Al–S–M ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$) conservan dos grupos terminales dialquilamino que pueden ser sustituidos por otros grupos con átomos donadores, convirtiéndolos en excelentes precursores para compuestos heterotrimetálicos.

Abreviaturas

Å	Ångström ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$)
Ar	Grupo Arilo
d	Doblete en espectros de RMN
d	Señal débil en IR
d	Deuterado
DQV	Deposito Químico en fase Vapor
E	Calcógeno
EI-MS	Espectrometría de masas por impacto electrónico
Et	Etilo
Exp	Valor obtenido experimentalmente
g	Gramo
Hz	Hertz
IR	Infrarrojo
ⁱ Pr	Isopropilo
^{Dipp} L	$[\text{HC}\{\text{C}(\text{NAr})\text{Me}\}^2]^-$; Ar = 2,6- ⁱ Pr ₂ C ₆ H ₃]
Ln	Lantánidos
M	Mol
M	Metal
M'	Metal diferente de M
m	Señal múltiple en RMN
m	Señal media en IR
md	Señal muy débil en IR
Me	Metilo
Min	Minuto
mL	Mililitro
mmol	Milimol
m/z	Masa/carga
q	Cuadruplete en espectros de RMN
s	Singulete en RMN
sept	Septuplete en RMN
t	Triplete en RMN

1. Introducción

El azufre se forma dentro de estrellas masivas cuando la temperatura interna supera 2.5×10^9 K, en el proceso α , el cual produce los elementos más abundantes en el universo.^[1] También se considera uno de los elementos abundantes del planeta, presente mayoritariamente en forma de sulfuros metálicos en los minerales que principalmente sirven de menas metálicas (Zn, Pb, Cu, Ag, Sn, Bi, Ni, Co, Mo y Hg). Estos tienen diferentes coloraciones y tonalidades desde opacos, hasta rayas de colores vivos. Los colores pueden ser asociados a los metales que contienen por ser característicos de estos. Cinabrio, realgar, oropimente y esfalerita son los minerales no opacos que contienen sulfuros con índices de refracción elevados y son transparentes en secciones muy delgadas. El azufre se puede encontrar en su forma elemental cerca de volcanes y aguas termales o de geiseres. Es constituyente de los aminoácidos cisteína y metionina, por lo cual es esencial para los organismos vivos.

Los sulfuros metálicos son de gran importancia tanto para la industria química como tecnológica, debido a su utilidad para fabricar conductores eléctricos, semiconductores, catalizadores en fase homogénea y películas delgadas.^[2,3] Estas aplicaciones son unas de las principales motivaciones para el estudio y desarrollo de la química de los sulfuros metálicos. Se ha estudiado que la proximidad entre dos centros metálicos en un sistema heterobimetálico donde la comunicación química entre los metales es pronunciada, las propiedades químicas de los átomos metálicos individuales se modifica, este fenómeno es denominado *interacción cooperativa*.^[4] Este fenómeno hace de interés a los sistemas biológicos, los cuales realizan un sin número de transformaciones catalíticas vía sus complejos proteínicos multimetálicos.^[5,6] Este tipo de sistemas heteromultimetálicos presenta un reto sintético para el químico inorgánico, debido a la dificultad para el control de ensamblaje de sistemas que contienen dos núcleos metálicos con propiedades químicas completamente diferentes.

Los sistemas heterobimetálicos no son escasos, sin embargo, la presencia de la unidad M–E–M' (E = S, Se, O) es lo que les da las propiedades características a los sistemas que la contienen, debido a que el átomo E es el que mantiene los dos metales en proximidad.^[7-8] Ejemplos con esta unidad son: $[\text{Cp}^*_2(\text{Me})\text{Zr}(\mu\text{-O})\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3]$ el cual presentan actividad

catalítica en la polimerización de estireno y etileno.^[9] Los compuestos $[\text{Cp}_2(\text{THF})\text{Ln}(\mu\text{-O})\text{Al}^{\text{Dipp}}\text{L}(\text{Me})]$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}$) y $[\text{Cp}_3\text{Dy}(\mu\text{-OH})\text{Al}^{\text{Dipp}}\text{L}(\text{Me})]$ presentan actividad catalítica en la polimerización de ϵ -caprolactona.^[10]

El ligante **L** ($\text{L} = \text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})]_2^-$, $\text{Ar} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) se ha utilizado para este trabajo, ya que tiene la capacidad de modular requerimientos electrónicos del centro metálico, así como conferir a los compuestos de estabilidad termodinámica e impedimento estérico que evite la formación de agregados^[11] en los sulfuros metálicos. Esto es de suma importancia porque se han reportado sistemas heterobimetálicos con la unidad Al–E–M (E = S, Se, O; M = Ti, Zr, Hf, Ln) con actividades catalíticas en la polimerización de olefinas y ϵ -caprolactona.^[10] También se han logrado preparar sistemas heterotrimetálicos del tipo $[\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})(\mu^3\text{-S})\}_2\text{LnLi}]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ y Sm)^[12], $[\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}_2\text{M}]$ (M = Sn, Ge), $[\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}\text{MR}_2]$ (R = Ph, Me)^[13,14] y $[\text{DippL}_2\text{Al}_2\text{Ge}_4\text{Li}_2\text{S}_7]$ ^[15] usando el mismo ligante **L**.

2. Antecedentes

2.1 Sulfuros metálicos

2.1.1 Complejos de azufre con metales del grupo 4

Los sulfuros metálicos de mayor interés por sus aplicaciones catalíticas y propiedades en estado sólido son aquellos que contienen metales de transición.^[16-19] Particularmente, se han estudiado de manera extensa los complejos de sulfuros de metales de transición tardía en comparación con los metales de transición temprana, en especial en altos estados de oxidación.^[20-22] Al utilizar ligandos blandos, neutros, parcialmente σ -donadores como son los basados en azufre frente a metales altamente oxofílicos, se obtienen compuestos altamente reactivos susceptibles a la descomposición en presencia de disolventes donadores.^[23] En la síntesis de polisulfuros metálicos se puede encontrar una gran variedad de métodos que usan diferentes tipos de precursores como fuente de azufre, tales como son S_8 , M_2S (M = metal alcalino), P_4S_{10} , H_2S y polisulfonatos orgánicos. Los polisulfuros pueden ser considerados derivados del ion (S_x^{2-}) $X \geq 2$ ^[24] y sus derivados de metales de transición son utilizados como precursores en la preparación de cúmulos de sulfuros metálicos.^[25-27] El interés en los complejos basados en sulfuros de metales del grupo 4 es debido a su uso potencial como catalizadores en fase homogénea de polimerización por apertura de anillo,^[28] olefinas^[29-30] y Deposito Químico en fase de Vapor (DQV)^[22,32,33] para películas delgadas de calcogenuros de estos metales, para su aplicación como materiales para cátodos en baterías recargables, lubricantes de alta temperatura, celdas solares fotoelectroquímicas.^[35] Los semiconductores que contienen sulfuros de metales del grupo 4 exhiben un incremento en su banda prohibida (*band gap*) indirecta, entre más pesado sea el átomo metálico, por ejemplo, TiS_2 (0.2 eV), ZrS_2 (1.22 eV) y HfS_2 (1.96 eV) como consecuencia del incremento en la distancia.^[23] La estructura de los sulfuros de metales de transición se describe como arreglos clásicos de iones sulfuro con cationes metálicos ocupando los intersticios octaédricos.^[36] Ejemplos de complejos con azufre usados para la obtención de películas delgadas por diversos métodos de DQV son $[Ti(StBu)_4]$, $[Cd(S_2PEt_2)]$, $[Zn(SPh)_2]$ y $[\{ Mn(PEt_3)(CO)_3 \}_2(\mu-Te_2)]$.^[33,34]

La preparación de compuestos que contienen enlaces M-S donde M es un metal temprano de transición, en específico los de titanio se preparan en su mayoría a partir de

ligantes del tipo RSH (R = Me, Et o ^tPr) y Ti(NR')₄ (R' = Me, Et) obteniendo compuestos del tipo [Ti(SR')₄(HSR')_x(NHR₂)_y] donde x y y varían desde 0.8 hasta 1.33.^[37] A partir de Ti(NEt₂)₄ con C₆F₅SH y PhCH₂SH se forman los complejos iónicos [H₂NEt₂][Ti(SC₆F₅)₄(NEt₂)] y [H₂NEt₂][Ti₂(μ-SCH₂Ph)₃(SCH₂Ph)₆], respectivamente.^[38,39] Para complejos de azufre que contengan un átomo de zirconio, como son los del tipo [ZrCl₄(SMe₂)₂] se parte de ZrCl₄ y SMe₂, el cual se puede usar como precursor para compuestos como [ZrCl₄MeS(CH₂)_nSMe] (n = 2 y 3).^[40] Otra característica importante de los compuestos de azufre y zirconio es la formación de cúmulos (Figura 2.1), por ejemplo, los que se obtienen al adicionar ^tBuSH a [Zr(BH₄)₄] obteniendo como producto [Zr₃S₃(^tBuS)₂(BH₄)₄(THF)₂].^[41,42] En cambio, utilizando el mismo tiol con [Zr(CH₂Ph)₄] se obtiene [Zr₃(S)(^tBuS)₁₀].^[43]

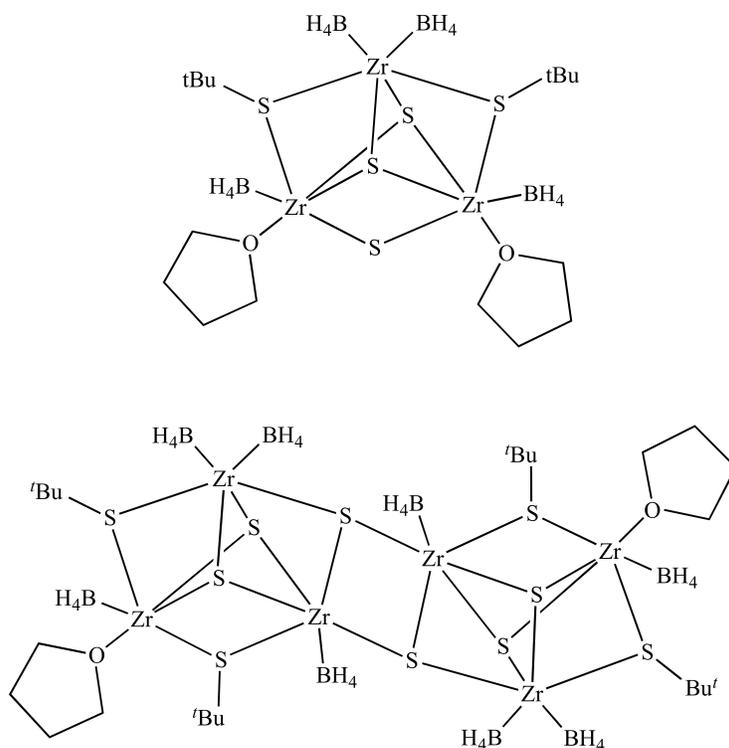


Figura 2.1. Cúmulos de sulfuros de zirconio [Zr₃S₃(^tBuS)₂(BH₄)₄(THF)₂] y [Zr₆S₆(^tBuS)₄(BH₄)₈(THF)₂]

En la literatura se han descrito pocos ejemplos de compuestos con enlace Hf-S y de estos, la mayoría se preparan a partir de metallocenos de hafnio, $[\text{Cp}_2\text{HfCl}_2]$ con *ciclo*-(CH_3AsS)_{3,4} para formar anillos mixtos de azufre y arsénico, $[\text{Cp}_2\text{Hf}(-\text{SCH}_3\text{AsSCH}_3\text{AsS}-)]$. Este tipo de compuestos con metales del grupo 4 son de gran importancia para la formación de anillos heterocíclicos (Figura 2.2).^[44-46] Usando Cp_2HfCl_2 como precursor organometálico y diferentes ligantes del tipo LiSR ($\text{R} = {}^n\text{Bu}$, C_6H_5 , $p\text{-MeO-C}_6\text{H}_4$, $p\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_4$) se han obtenido una variedad de compuestos con propiedades luminiscentes como los siguientes: $[\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{S}^n\text{Bu})_2]$, $[\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2]$ y $[\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{OMe-}p)_2]$ por efecto de transferencia de carga metal-ligante (TCML) ya que los ligantes basados en azufre son buenos σ -donadores y los metales d^0 son buenos aceptores de electrones.^[47]

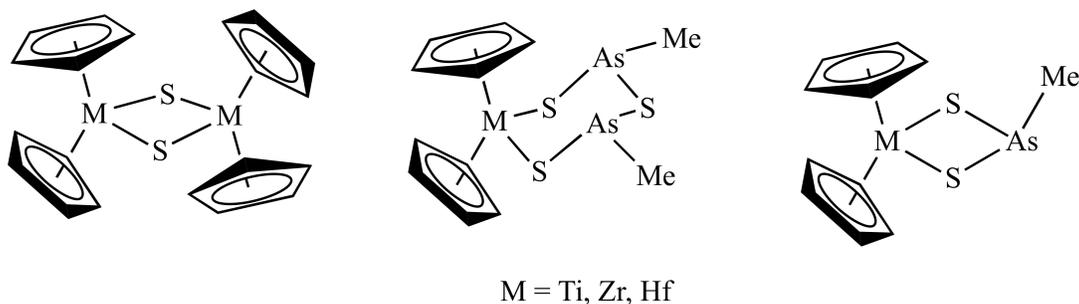


Figura 2.2. Ejemplos de dímeros de metallocenos del grupo 4 y complejos metalocíclicos mixtos de azufre y arsénico.

2.1.2. Compuestos derivados de metales del grupo 4 con conectividad $\text{M-S-M}'$ ($\text{M} \neq \text{M}' = \text{Ti, Zr, Hf}$)

Existen numerosos reportes de compuestos con metales del grupo 4 con la conectividad S-M como los mencionados anteriormente, los cuales están en su mayoría son basados en tioles.^[23,48-51] Sin embargo, los ejemplos de compuestos moleculares heterobimetálicos que contengan al menos una unidad $\text{M-S-M}'$ donde M sea diferente de M' son escasos. Una explicación para la baja proporción de los compuestos con la unidad $\text{M-S-M}'$ puede atribuirse a que el enlace $\text{M}'\text{-O}$ ($\text{M}' = \text{Ti, Zr y Hf}$) ($\Delta H_{\text{Ti-O}} = 672.4 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{\text{Zr-O}} = 776.1 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{\text{Hf-O}} = 801.7 \text{ kJ/mol}$) en comparación con $\text{M}'\text{-S}$ ($\Delta H_{\text{Ti-S}} = 418.0 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{\text{Zr-S}} = 575.3 \text{ kJ/mol}$)^[54] es más estable y como ya se mencionó, los compuestos de azufre con metales de transición temprana son susceptibles a la descomposición en presencia de

disolventes donadores. Como ejemplo, una búsqueda en la base de datos estructural de Cambridge (Cambridge Structural Database)^[52,53] mostro que solamente se informan 97 estructuras moleculares que contienen esta unidad y predominan los compuestos con M = Ru, Cu, Ir, Al y Rh aunque también existen compuestos con Mo, Ni, Ag, Pd, Pt, W, Co, Li, Au, Tl, Ge y Ga.^[52,53] En lo que concierne a los aspectos estructurales se puede encontrar una amplia variedad de arreglos de los compuestos basados en azufre con metales del grupo 4: cúbicos, dímeros de metallocenos de grupo 4, etc.^[55,56] (Figura 2.3).

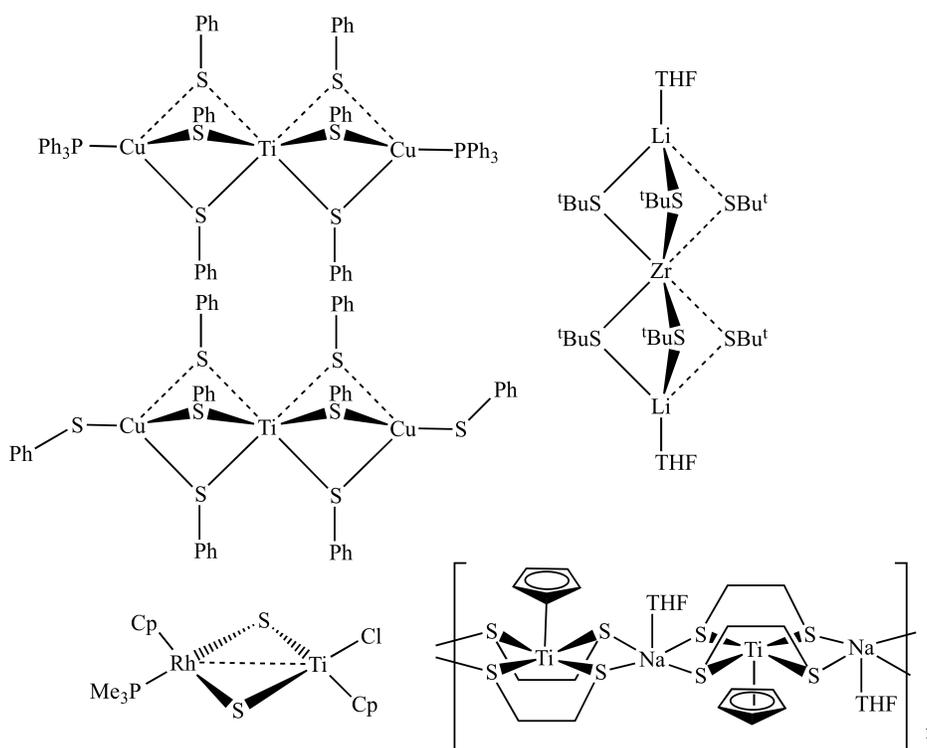


Figura 2.3. Ejemplos de sulfuros que contienen la unidad $M-S-M'$

La combinación entre metales tempranos de transición (grupo 4) y tardíos para la preparación de sistemas heterobimetálicos es de interés por las diferentes características de los átomos metálicos. Un átomo con deficiencia electrónica y otro rico en electrones, presentan la posibilidad de una activación tipo ácido de Lewis de un sustrato unido a un átomo metálico rico en electrones.^[59-61] Otra línea de estudio es la de los cúmulos de azufre con metales con relevancia biológica e industrial como catalizadores en reacciones de oxidación-reducción.^[55,57,58]

2.2 Sulfuros de Aluminio

Los calcogenuros de aluminio han adquirido relevancia en años recientes por su utilidad como catalizadores y precursores en procesos de Deposito Químico en Fase Vapor (DQV).^[62,63] El estudio de los sulfuros de aluminio no se ha desarrollado como tanto como el de los alumoxanos, que contienen el enlace Al–O, debido a que la estabilidad de éstos últimos es mayor. Por esta razón, es que existen pocos ejemplos que contengan calcogenuros de aluminio donde los átomos de azufre no estén enlazados a grupos alquilo o arilo. Los calcogenuros de aluminio presentan diferentes modos de agregación, actuando en estos sistemas como ligantes puente μ o μ_3 , esto dependerá en gran medida del impedimento estérico de los grupos orgánicos unidos al átomo de aluminio y la estequiometría. Se conocen los núcleos (AlE)_n en la forma de plano cuadrado (n = 2)^[64–70], cubo (n = 4)^[65–69], tambor (n = 6) o prisma hexagonal.^[70] (Figura 2.4).

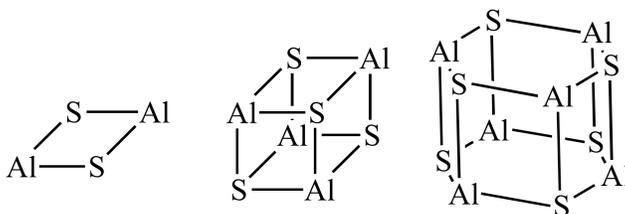


Figura 2.4 Modos de agregación del núcleo (AlS)_n

Un factor muy importante en la síntesis de este tipo de compuestos es la elección de un ligante apropiado, además de los factores ya conocidos que influyen en la reactividad como son los disolventes, temperatura, catalizador y base.^[71] El ligante β -dicetiminato **DippL** (**L** = HC[C(Me)N(Ar)]₂[–], Ar = 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃), debido a sus características estéricas y electrónicas, ha demostrado la capacidad para prevenir la oligomerización de los selenuros moleculares, por lo cual ha sido posible obtener el primer hidrógenoselenuro monomérico [**DippL**Al(SeH)₂]^[72] con grupos –SeH terminales y posteriormente su homólogo de azufre [**DippL**Al(SH)₂] (**1**).^[73] Otros derivados diméricos de aluminio con azufre utilizando el ligante **DippL** son los [(**DippL**Al)(μ -S)]₂^[70] y [**DippL**Al{ μ -(S₃)₂Al**DippL**}]₂^[24] (Figura 2.5).

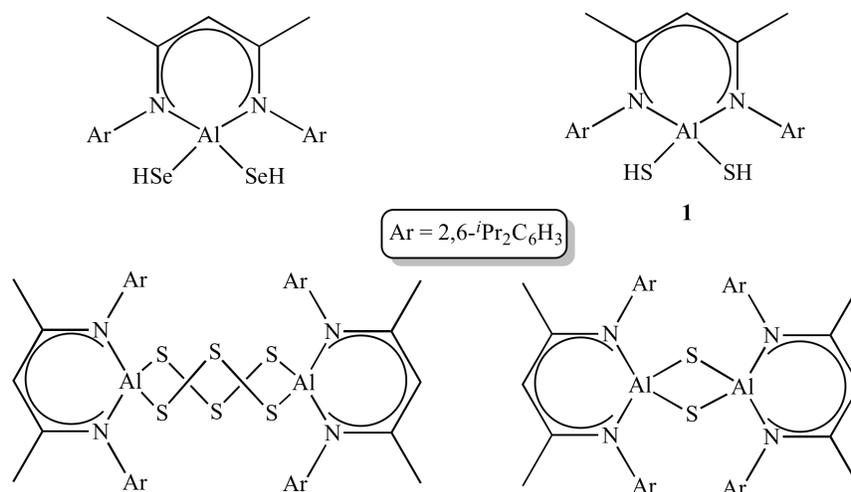


Figura 2.5. Ejemplos de calcogenuros de aluminio con el ligante $DipP\mathbf{L}$.

Empleando otro ligante β -dicetiminato $Mes\mathbf{L}$ ($\mathbf{L}=\text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})]_2^-$, $\text{Ar} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$), con características estéricas y electrónicas diferentes al las del ligante $DipP\mathbf{L}$, se pudieron obtener dos derivados de sulfuro de aluminio [$\{Mes\mathbf{L}Al(\mu\text{-SH})\}_2(\mu\text{-S})$] y [$\{Mes\mathbf{L}Al(\mu\text{-SH})\}_2(\mu\text{-O})$].^[74] (Figura 2.6).

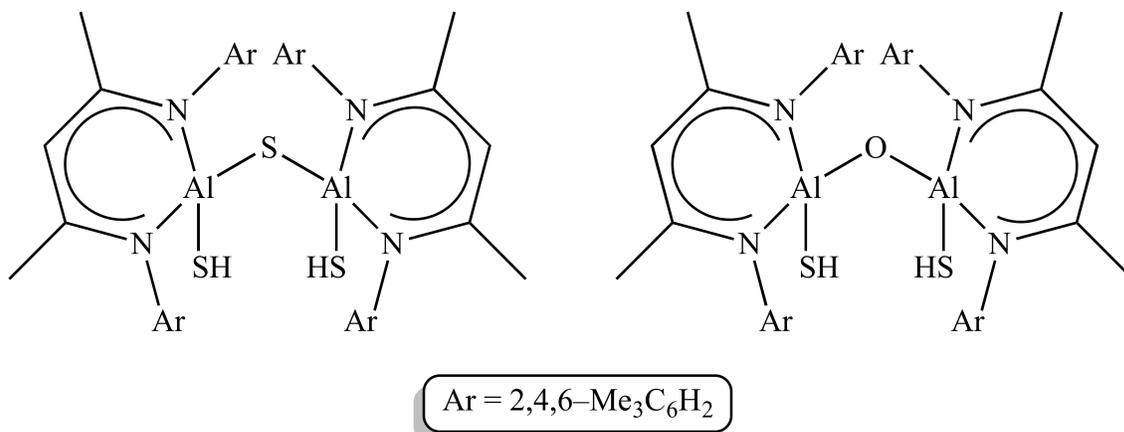


Figura 2.6. Ejemplos de calcogenuros de aluminio con el ligante $Mes\mathbf{L}$.

Estos derivados con unidades discretas del núcleo $(\text{AlS})_n$, muestran cómo utilizando el ligante adecuado se puede evitar o controlar la oligomerización de los sulfuros de aluminio.

2.2.1. Compuestos derivados de aluminio con conectividad Al-S-M

El compuesto $[\text{Dipp}^{\text{L}}\text{Al}(\text{SH})_2]$ (**1**) tiene dos grupos $-\text{SH}$ terminales cuyos protones pueden ser sustituidos por metales para preparar sistemas heterobimetálicos basados en sulfuros de aluminio. Los ejemplos de sistemas que contengan la unidad Al-S-M son escasos, debido a la dificultad en la preparación de precursores adecuados, los cuales se preparan usualmente desde hidruros de aluminio y S_8 , H_2S ó $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$.^[75-80] Inicialmente se probó la reactividad de **1** frente a derivados organometálicos ZnMe_2 y CdMe_2 pensando en la eliminación del alcano, sin resultados favorables.^[81] Por otro lado, fue posible sustituir los protones ácidos en **1** con litio y dependiendo de la relación molar con la base de litio empleada se obtuvo el derivado mono o dilitiado: $[\text{Dipp}^{\text{L}}\text{Al}(\text{SH})(\text{SLi})]$ y $[\text{Dipp}^{\text{L}}\text{Al}(\text{SLi})_2]$.^[81] (Figura 2.7).

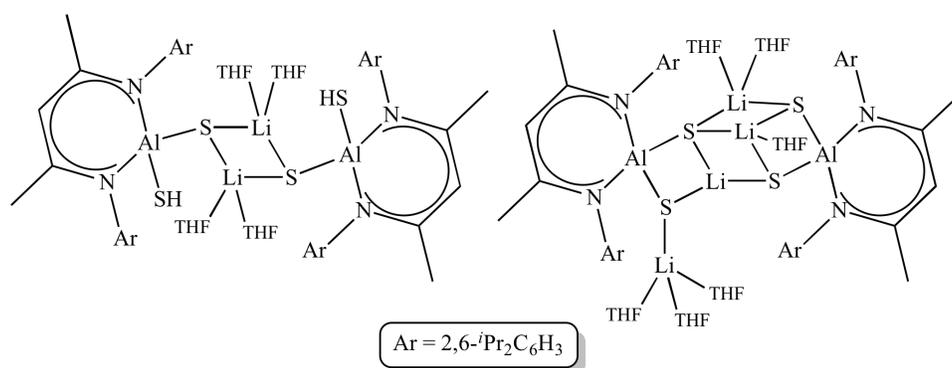


Figura 2.7. Derivados mono y dilitiado de $[\text{Dipp}^{\text{L}}\text{Al}(\text{SH})_2]$

El compuesto $[\text{Dipp}^{\text{L}}\text{Al}(\text{SLi})_2]$ fue empleado en la preparación de los compuestos heterobimetálicos $[\text{Dipp}^{\text{L}}\text{Al}(\mu\text{-S})_2\text{MR}_2]$ ($\text{M} = \text{Ge}$ y Sn ; $\text{R} = \text{metilo, fenilo}$), $[\{\text{Dipp}^{\text{L}}\text{Al}(\mu\text{-S})_2\}_2\text{M}]$ ($\text{M} = \text{Ge}$ y Sn).^[13,14] $[\text{Dipp}^{\text{L}}\text{L}_2\text{Al}_2\text{Ge}_4\text{Li}_2\text{S}_7]$,^[15] $[\text{Dipp}^{\text{L}}\text{Al}(\mu\text{-S})_2\text{MCp}_2]$ ($\text{M} = \text{Ti, Zr}$),^[81] (Figura 2.8).

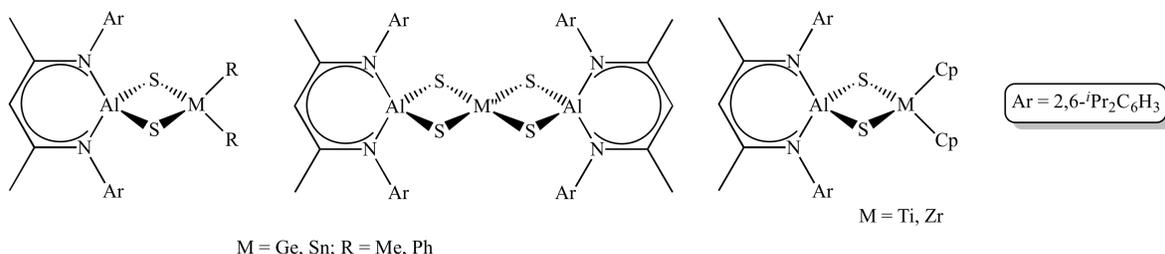


Figura 2.8 Sistemas heterobimetálicos conteniendo la unidad Al-S-M con ligante Dipp^{L}

El uso de [$^{\text{Dipp}}\text{LAl}(\text{SH})(\text{SLi})$] en las reacciones para la preparación de [$(^{\text{Dipp}}\text{LAl}(\mu\text{-S})\text{SH})_2\text{MCp}_2$] ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) tenían como objetivo la preparación de sistemas donde se mantuviera una unidad Al-SH libre, sin embargo, se aisló una mezcla [$^{\text{Dipp}}\text{LAl}(\mu\text{-S})_2\text{MCp}_2$] y [$^{\text{Dipp}}\text{LAl}(\text{SH})_2$] mostrando que es preferible la formación del anillo de 4 miembros $\text{Al}(\mu\text{-S})_2\text{M}$ a una estructura tipo cadena con los grupos SH terminales deseados.^[81] Se ha estudiado también la reactividad de [$^{\text{Dipp}}\text{LAl}(\mu\text{-S})_2\text{MCp}_2$] ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) en reacciones de hidrólisis controlada donde, dependiendo de la estequiometría 1:1 ó 2:1 se formaron respectivamente los sistemas [$^{\text{Dipp}}\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{MCp}_2(\text{SH})$] y [$^{\text{Dipp}}\text{LAl}(\text{OH})(\mu\text{-O})\text{MCp}_2(\text{SH})$], los cuales son excelentes precursores para la síntesis de precursores heterotrimetálicos (Figura 2.9).^[82]

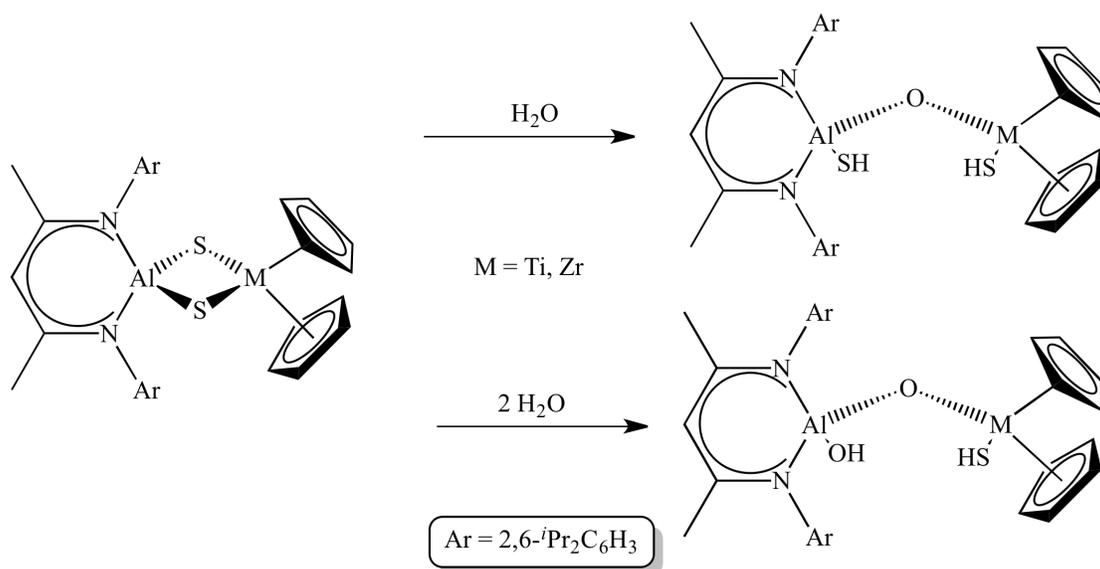


Figura 2.9 Hidrólisis de los compuestos [$^{\text{Dipp}}\text{LAl}(\mu\text{-S})_2\text{MCp}_2$] ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$)

Utilizando [$\{\text{MesLAl}(\mu\text{-SH})\}_2(\mu\text{-O})$] como precursor en reacciones de ácido-base se lograron obtener sistemas heterobimetálicos cíclicos con metales del grupo 4 ($\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) (Figura 2.10).^[83]

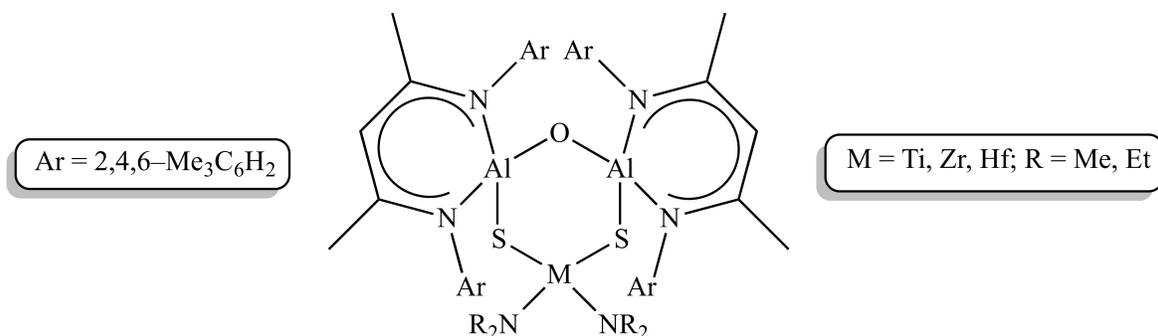


Figura 2.10. Sistemas heterobimetálicos conteniendo la unidad Al-S-M con ligante ^{Mes}L

2.3 Ligantes β -dicetiminato.

Recientemente se han utilizado los ligantes tipo β -dicetiminato como ligantes auxiliares, por su fuerte unión hacia los metales en bajos estados de oxidación, similar a la que presentan los ligantes ciclopentadienilo (Cp). En comparación con los Cp, los β -dicetiminatos ofrecen la posibilidad de variar fácilmente sus propiedad electrónicas y estéricas por el cambio de los sustituyentes enlazados a los átomos de nitrógeno y carbono (Figura 2.11).^[84-86]

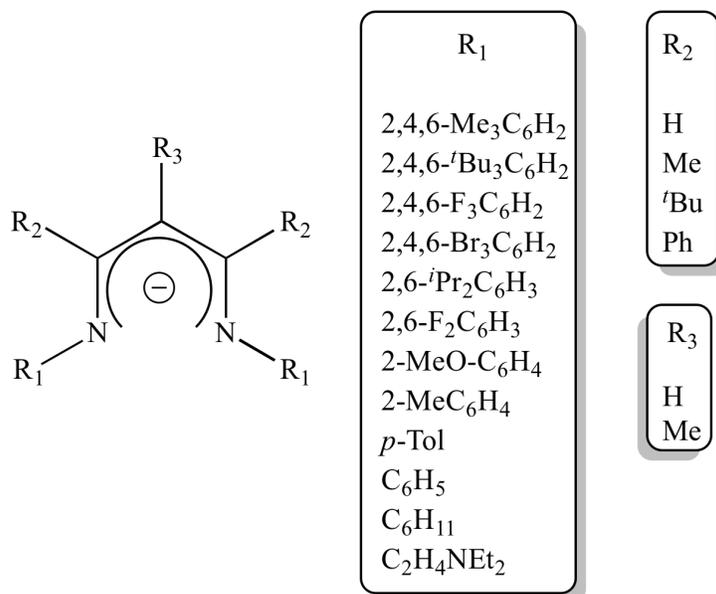


Figura 2.11 Posibles sustituyentes de los ligantes β -dicetiminato^[11]

Una de las principales características de interés en estos ligantes es su utilidad en la estabilización de sistemas en bajos estados de oxidación y bajos números de coordinación.

Los ligantes β -dicetiminato presentan una amplia diversidad de modos de coordinación como consecuencia de la deslocalización electrónica del esqueleto $(\text{Ar})\text{N}=\text{C}(\text{Me})-\text{CH}=\text{C}(\text{Me})-\text{NAr}-$, la coordinación de los átomos metálicos al ligante β -dicetiminato se puede dar también a través del carbono γ del esqueleto carbonado (Figura 2.12).^[11,84–86]

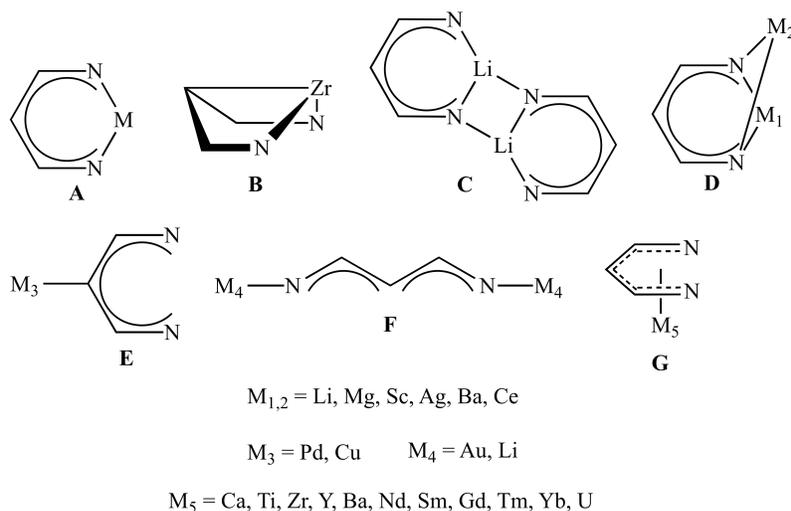


Figura 2.12 Diversidad de modos de coordinación de los ligantes β -dicetiminato (A – G).

La síntesis para los ligantes β -dicetiminato es variada, sin embargo, comúnmente involucran la condensación de 1,3 dicetona con una amina primaria o una reacción de metátesis entre un cloruro de imina $[\text{RCNArCl}]$ ($\text{R} = \text{Arilo, Alquilo}$) con la sal de litio de la misma imina, pudiéndose preparar derivados simétricos o asimétricos (Figura 2.13).^[87]

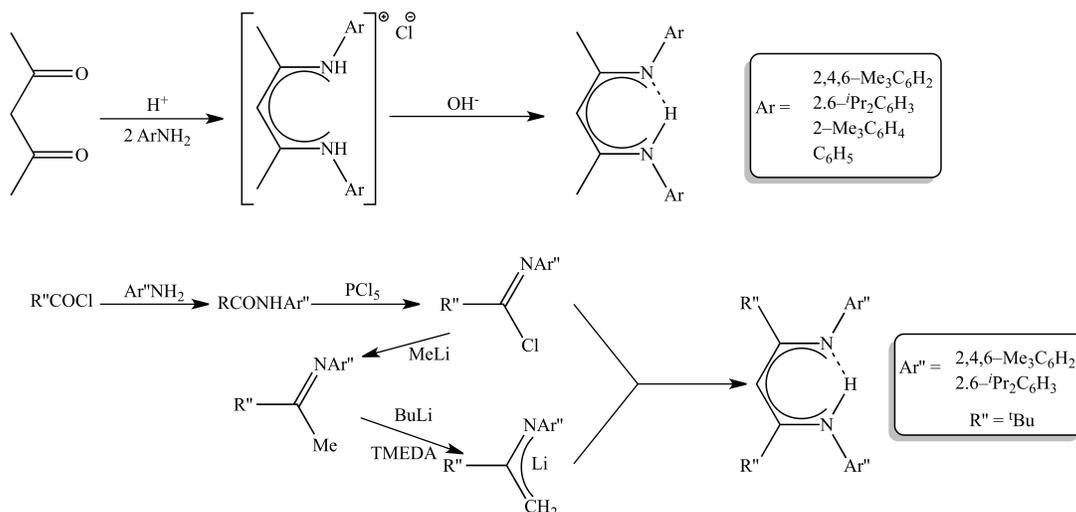
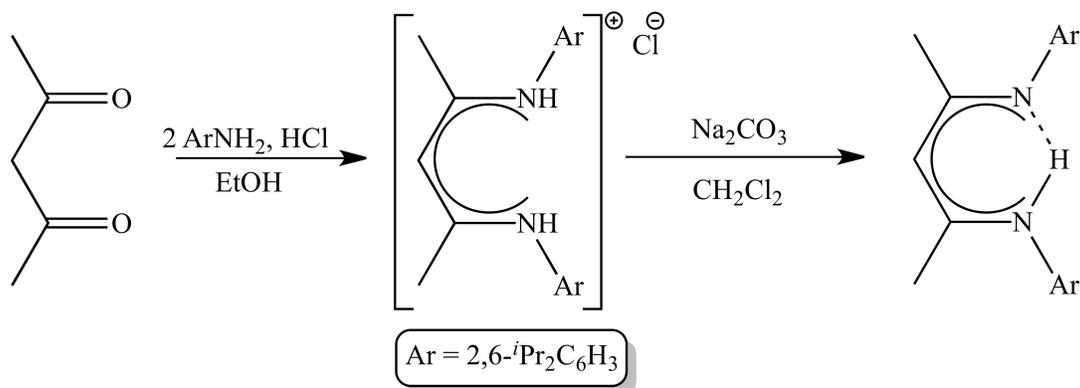


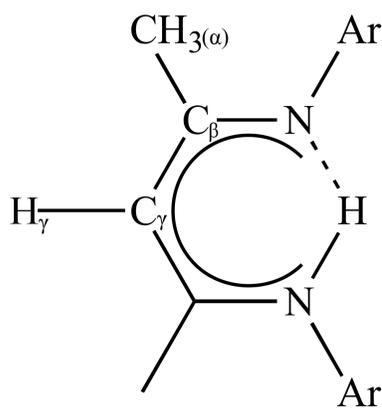
Figura 2.13 Rutas sintéticas para el ligante β -dicetiminato.

Para este trabajo se utilizó la condensación de la 2,4-pentanodiona y 2,6-diisopropilanilina, a reflujo de etanol en presencia de ácido clorhídrico. Después de neutralizar el clorhidrato se obtiene el $\text{Dip}^{\text{pp}}\text{LH}$ (Esquema 2.1).^[87-90] La ventaja principal de este método es que consta de solo dos pasos para la obtención del ligante $\text{Dip}^{\text{pp}}\text{LH}$ con un rendimiento de aproximadamente 80 % y en alta pureza.



Esquema 2.1. Método de preparación del ligante β -dicetiminato LH a través de una reacción de condensación.

La espectroscopía de RMN en los ligantes β -dicetiminato facilita la caracterización de los complejos metálicos por la señal característica alrededor de 5 ppm del protón γ (Esquema 2.2). Un ejemplo de su utilidad es la determinación de la pureza de los productos obtenidos en una reacción y su seguimiento.



Esquema 2.2. Posición del protón γ en el ligante β -dicetiminato.

3. Objetivos

Desarrollar estrategias de síntesis para la preparación de sulfuros heterobimetálicos moleculares con la fórmula general [$\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}_2\text{M}$] (M = Ti, Zr, Hf) que contengan la unidad Al-S-M, utilizando como precursor de azufre al bis(hidrógenosulfuro) de aluminio, el cual presenta características de estabilidad termodinámica e impedimento estérico favorables para la síntesis de estos compuestos.

Diseñar una metodología de síntesis para la preparación de sulfuros heterobimetálicos con grupos terminales M-(NR₂)₂ (R = Me, Et) usando como antecedentes los resultados obtenidos de las reacciones entre el bis(hidrógenosulfuro) de aluminio [$\text{DippLAl}(\text{SH})_2$] y los diferentes tipos de amiduros de metales del grupo 4.

4. Hipótesis

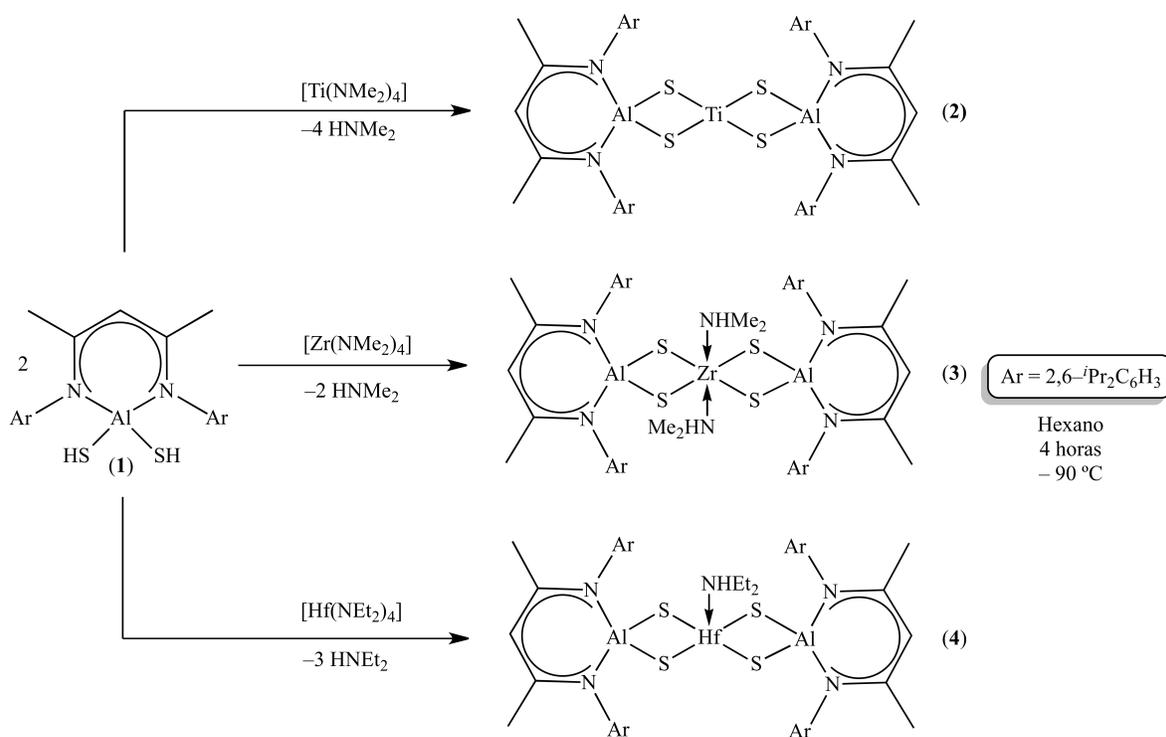
La estabilidad termodinámica y protección estérica proporcionadas por el ligante β -dicetiminato $^{\text{Dipp}}\mathbf{L}$ ($^{\text{Dipp}}\mathbf{L} = \text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})]_2^-$, Ar = 2,6- i Pr₂C₆H₃) al bis(hidrógenosulfuro) de aluminio [$^{\text{Dipp}}\mathbf{L}\text{Al}(\text{SH})_2$] (**1**), lo convierten en un excelente precursor para la preparación de sulfuros moleculares heterobimetálicos que contengan la unidad Al-S-M (M = Ti, Zr, Hf) por medio de una reacción ácido-base de Brønsted-Lowry con amiduros del grupo 4 [$\text{M}(\text{NR}_2)_4$] (M = Ti, Zr, Hf; R = Me, Et) donde la fuerza motriz de la reacción es la formación de aminas volátiles HNR_2 (R = Me, Et) y la formación del enlace M-S.

5. Resultados y discusión

5.1 Síntesis de sulfuros heterobimetálicos del grupo 4

Conociendo la importancia de los sistemas heterobimetálicos basados en sulfuros de metales del grupo 4 como catalizadores homogéneos y precursores para DQV, se propuso estudiar la reactividad del precursor [$\text{DippLAl}(\text{SH})_2$] (**1**) frente a amiduros de metales del grupo 4 [$\text{M}(\text{NR}_2)_4$] ($\text{M} = \text{Ti}, \text{R} = \text{Me}, \text{Et}; \text{M} = \text{Zr}, \text{R} = \text{Me}; \text{M} = \text{Hf}, \text{R} = \text{Et}$) para la preparación de sistemas heterobimetálicos por medio de una reacción ácido-base de Brønsted-Lowry. Como ya se mencionó anteriormente, los complejos de sulfuros metálicos son susceptibles a la descomposición en la presencia de disolventes donadores por lo que se evitó el uso de THF.^[20] En primera instancia se utilizó como disolvente tolueno debido a que **1** es poco soluble en disolventes de baja polaridad.^[70] Sin embargo, se obtuvo una mezcla de productos inseparable, por lo que se eligió usar hexano para las reacciones. Al usar hexano se desplazó el equilibrio y se obtuvieron los productos deseados [$\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})\}_2\text{M}(\text{HNR}_2)_n$] ($\text{M} = \text{Ti}$ (**2**) 85 %, $n = 0$; $\text{M} = \text{Zr}$ (**3**) 65 %, $n = 2, \text{R} = \text{Me}$; $\text{M} = \text{Hf}$ (**4**) 72 %, $n = 1, \text{R} = \text{Et}$).

El cambio del disolvente para la reacción ácido-base entre **1** y los amiduros de metales del grupo 4 fue fundamental para el aislamiento exitoso de los sistemas heterobimetálicos (**2–4**). El uso de hexano como disolvente permite un mayor control de la cinética de la reacción comparado al que se tenía al usar tolueno, debido a que **1** es prácticamente insoluble en hexano por lo que al realizar la adición de la solución de los amiduros miscibles en hexano a la suspensión de **1** tiene como resultado una menor interacción entre **1** y los amiduros de los metales del grupo 4 en la mezcla de reacción. Los productos [$\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})\}_2\text{M}(\text{HNR}_2)_n$] ($\text{M} = \text{Ti}$ (**2**), $n = 0$; $\text{M} = \text{Zr}$ (**3**), $n = 2, \text{R} = \text{Me}$; $\text{M} = \text{Hf}$ (**4**), $n = 1, \text{R} = \text{Et}$) son poco solubles en hexano lo cual desplaza el equilibrio de la reacción ayudando a su aislamiento y purificación (Esquema 5.1).



Esquema 5.1. Método general de síntesis de los compuestos $[\{^{Dipp}\text{LAl}(\mu\text{-S})_2\}_2\text{M}(\text{HNR}_2)_n]$ [$M = \text{Ti}$ (**2**), $n = 0$; Zr (**3**), $R = \text{Me}$, $n = 2$; $M = \text{Hf}$ (**4**), $R = \text{Et}$, $n = 1$]

5.2 Preparación y caracterización de $[\{^{Dipp}\text{LAl}(\mu\text{-S})_2\}_2\text{Ti}]$ (**2**)

En el caso de **2**, al realizar la adición de la disolución de $[\text{Ti}(\text{NR}_2)_4]$ ($R = \text{Me}$, Et) a la suspensión de **1**, ambas a $-90\text{ }^\circ\text{C}$, se observa un cambio de coloración de blanco a un anaranjado intenso. Conforme la temperatura de la mezcla de reacción se incrementa hasta equilibrarse con la ambiental, **1** va reaccionado y después de una hora de reacción comienza a formarse un precipitado amarillo canario identificado como el complejo heterobimetalico **2**. Para su purificación sólo se necesita filtrar el sólido y lavar con hexano. Si el tiempo de reacción supera las cuatro horas, la mezcla de reacción adquiere un color rojo brillante y el precipitado comienza a desaparecer resultando en una mezcla de productos, donde la coloración del precipitado remanente después de su purificación es anaranjada. El uso del precursor de titanio con dimetilamina o dietilamina no tiene ningún efecto considerable en la reacción debido a que en ambos casos se obtiene **2** con un rendimiento de 82 % y 85 %, respectivamente. Sin embargo, si la reacción supera las cuatro horas de agitación, las mezclas que fueron preparadas a partir de $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$ presentan una descomposición mayor que las que fueron preparadas a partir de $[\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4]$, esto es visible

por un incremento en las señales en RMN de ^1H en la zona del protón γ para los crudos de reacción de **2**.

La primer técnica utilizada para la caracterización de **2** fue RMN de ^1H (Figura 5.1) debido a que se puede identificar rápidamente si la reacción procedió completamente y cuántos productos se formaron por la señal sencilla del protón γ alrededor de δ 5 ppm. En el espectro de RMN de ^1H de **2** se observa la ausencia de la señal en δ -0.88 ppm que corresponden los grupos $-\text{SH}$ de [$^{\text{Dipp}}\text{LAl}(\text{SH})_2$] (**1**) sugiriendo que este reacciono en su totalidad. Una sola señal en δ 4.76 ppm para **2**, indica la existencia de un solo compuesto, el desplazamiento de esta señal que corresponde al protón γ de **2** es diferente al de **1** en δ 4.88 ppm indicativo de una posible coordinación de los átomos de azufre al átomo de titanio. Las señales dobles en δ 1.07 y 1.47 ppm corresponde a los metilos de los grupos isopropilo del ligante (Figura 5.2), estos metilos se diferencian en dos juegos de señales debido a que el ambiente magnético en el que se encuentran es diferente, la señal a campo alto corresponde a los metilos que están orientados a hacia la esfera de coordinación de **2** mientras que la señal a menor campo corresponde los metilos orientados fuera de la esfera de coordinación de **2** (Esquema 5.2). Para el protón del CH del grupo isopropilo se observa una señal séptuple en δ 3.31 ppm. La señal en δ 1.49 ppm pertenece a los protones de los metilos del esqueleto de carbono del ligante y finalmente en δ 7.08 ppm se observa una señal que corresponde a los protones de los anillos aromáticos de los grupos arilo del ligante, se observa solo una señal ya que el ambiente magnético de estos protones es muy similar. La ausencia de señales para los grupos NR_2 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) de los amiduros de titanio confirma que en la estructura de **2** no existe ningún fragmento NR_2 o precursor sin reaccionar, las aminas producidas en la reacción se eliminan junto con el disolvente al retirarlo a presión reducida por esto no se observan señales correspondientes a la amina libre HNR_2 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) en el espectro de RMN de ^1H de **2**.

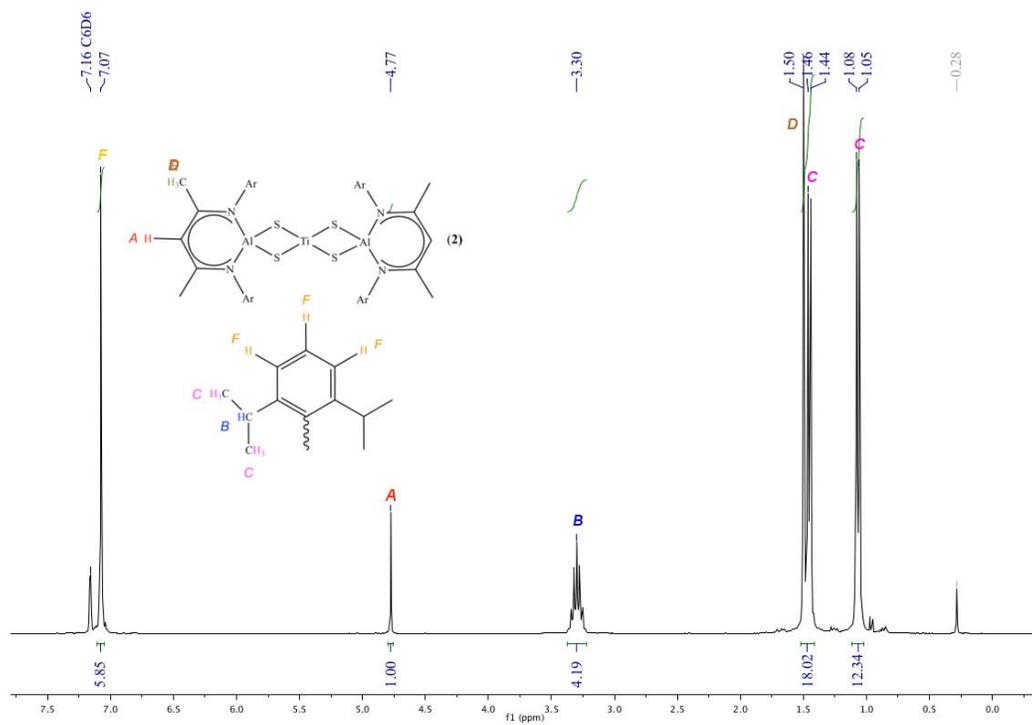
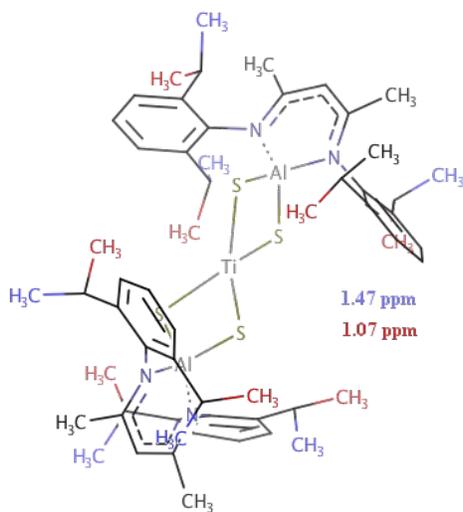


Figura 5.1. Espectro de RMN de ^1H a 300 MHz de $[\{\text{DippAl}(\mu\text{-S})_2\text{Ti}\}]_2$ (2) (C_6D_6).



Esquema 5.2. Orientación en el espacio de los grupos isopropilo para $[\{\text{DippAl}(\mu\text{-S})_2\text{Ti}\}]_2$ (2).

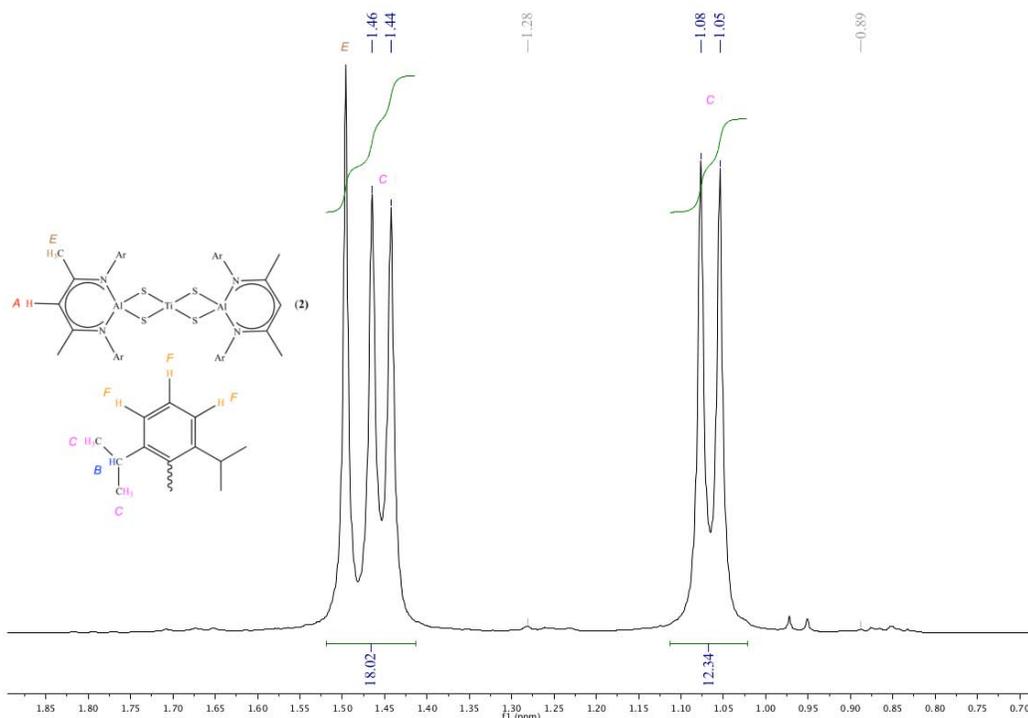


Figura 5.2. Ampliación del espectro de RMN de ^1H a 300 MHz de $[\{\text{Dipp}\text{LAl}(\mu\text{-S})_2\text{Ti}\}]$ (**2**) (C_6D_6) mostrando la región de 0.75 a 1.85 ppm.

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **2** (Figura 5.3) se observa en δ 24.0 ppm la señal correspondiente a los metilos del esqueleto de carbono del ligante, las señales en δ 25.3 y 25.7 ppm corresponden a los metilos del grupo isopropilo, mientras que la señal del carbono del CH del grupo isopropilo del ligante se encuentra en δ 29.2 ppm. Como era de esperarse sólo se observa una señal en δ 97.9 ppm para el $\gamma\text{-C}$ al tener una sola especie. Las señales en δ 124.7, 138.9, 144.7 ppm corresponden a los grupos aromáticos del ligante, las cuales deberían ser cuatro por la simetría del anillo aromático, pero por su desplazamiento químico una se encuentra bajo la señal residual del C_6D_6 . Finalmente se observa una señal en δ 172.2 ppm debida al CN donde N esta enlazado al grupo arilo y al átomo de aluminio.

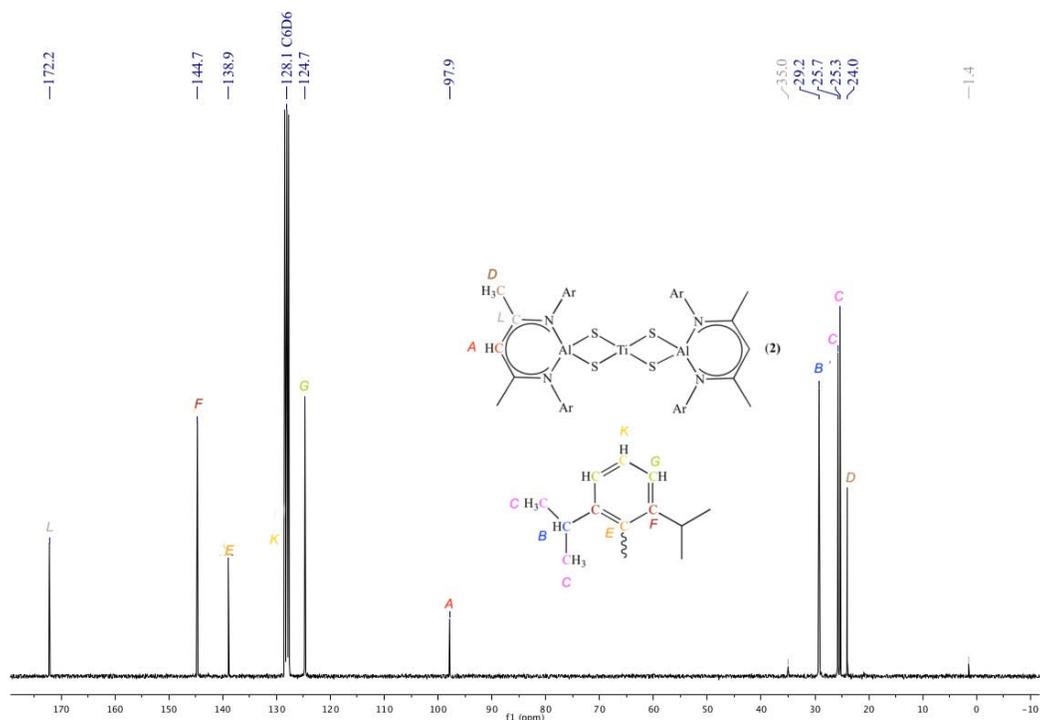


Figura 5.3. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[\{\text{DippAl}(\mu\text{-S})_2\text{Ti}\}]$ (**2**) (C_6D_6).

Para corroborar que la asignación de las señales en el espectro de RMN de ^{13}C fueran las correctas se realizó un experimento de HSQC, DEPT-90 y DEPT-135. En el espectro de RMN de dos dimensiones $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HSQC (Figura 5.4) de **2** se confirma que la asignación de los señales en RMN de ^1H y ^{13}C es la correcta. Las señales en δ 1.07 ppm en el espectro de RMN de ^1H y en δ 25.3 ppm para el espectro de RMN de ^{13}C corresponden para un grupo de metilos de los grupos isopropilo, de la misma manera que las señales en δ 1.45 ppm y 25.7 ppm corresponden para el otro grupo de metilos. Para los metilos del esqueleto de carbono del ligante se observan las señales en δ 1.49 y 24.0 ppm de los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C respectivamente. En δ 3.31 y 29.2 ppm de los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C respectivamente se observan la señales que corresponden al CH de los grupos isopropilo del ligante. Las señales que corresponde al protón γ y $\gamma\text{-C}$ son las que se observan en δ 4.77 y 97.9 ppm en los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C respectivamente. Las señales para los grupos aromáticos de **2** se observan para los espectros de RMN de ^1H en δ 7.08 ppm y en RMN de ^{13}C en la región de δ 124 a 130 ppm donde solo se observa la señal de carbono *meta* del anillo aromático.

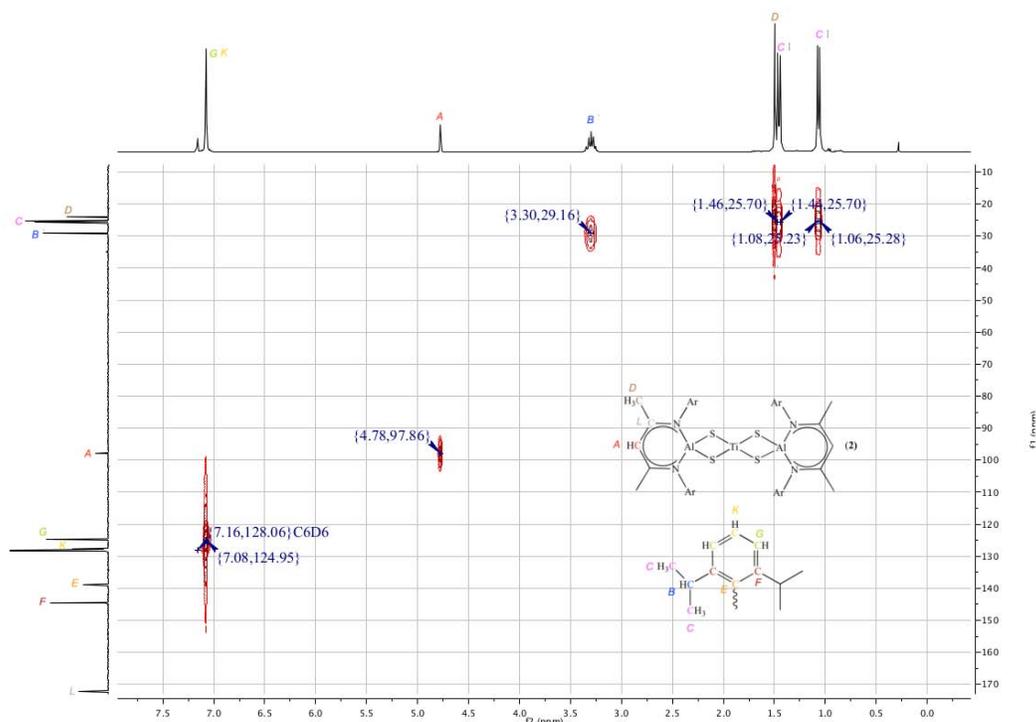


Figura 5.4. Espectro de RMN de dos dimensiones $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ a 300 MHz de $[\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}_2\text{Ti}]$ (**2**) (C_6D_6).

En el espectro de RMN de ^{13}C DEPT-90 (Figura 5.5) de **2** se observan solo las señales de los átomos de carbono de grupos CH, en δ 29.2 ppm la señal del carbono del CH del grupo isopropilo del ligante, una señal en δ 97.9 ppm para el γ -C, en δ 124.7 y 128.0 ppm las señales correspondientes a los carbonos *meta* y *para* respectivamente del anillo aromático, siendo la señal en δ 128.0 ppm la que no era posible observar en el espectro de RMN de $^1\text{H}\{^{13}\text{C}\}$ debido a que su desplazamiento es muy parecido al de la señal residual del disolvente C_6D_6 .

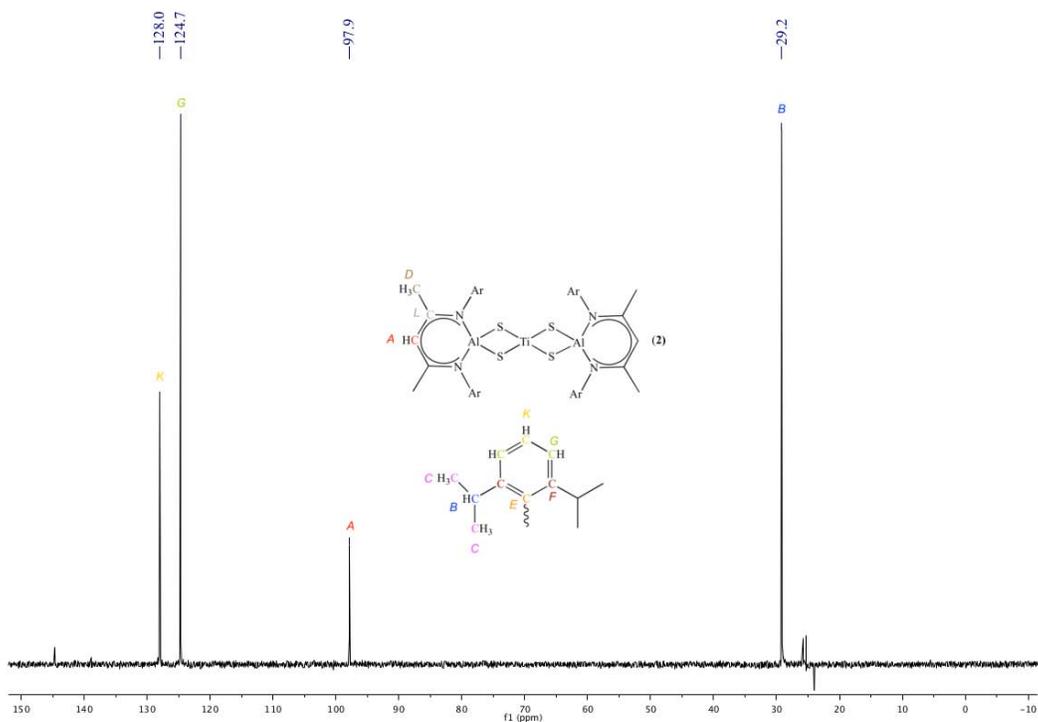


Figura 5.5. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ DEPT-90 de $[\text{L}^{\text{Dipp}}\text{Al}(\mu\text{-S}_2)]_2\text{Ti}$ (**2**) (C_6D_6).

En el espectro de RMN de ^{13}C DEPT-135 de **2** (Figura 5.6) se observan las señales de los carbonos de los grupos CH y CH_3 en fase positiva, los carbonos de los grupos CH_2 se deberían observar en la fase negativa del espectro sin embargo **2** no tiene grupos CH_2 de ahí la ausencia de señales en la fase negativa del espectro. Los carbonos cuaternarios no generan señales en los espectros de RMN de ^{13}C DEPT-90 y DEPT-135 por eso en ninguno de los espectros se observan las señales para el carbono *ipso* δ 138.9 y *meta* δ 144.7 ppm del anillo aromático.

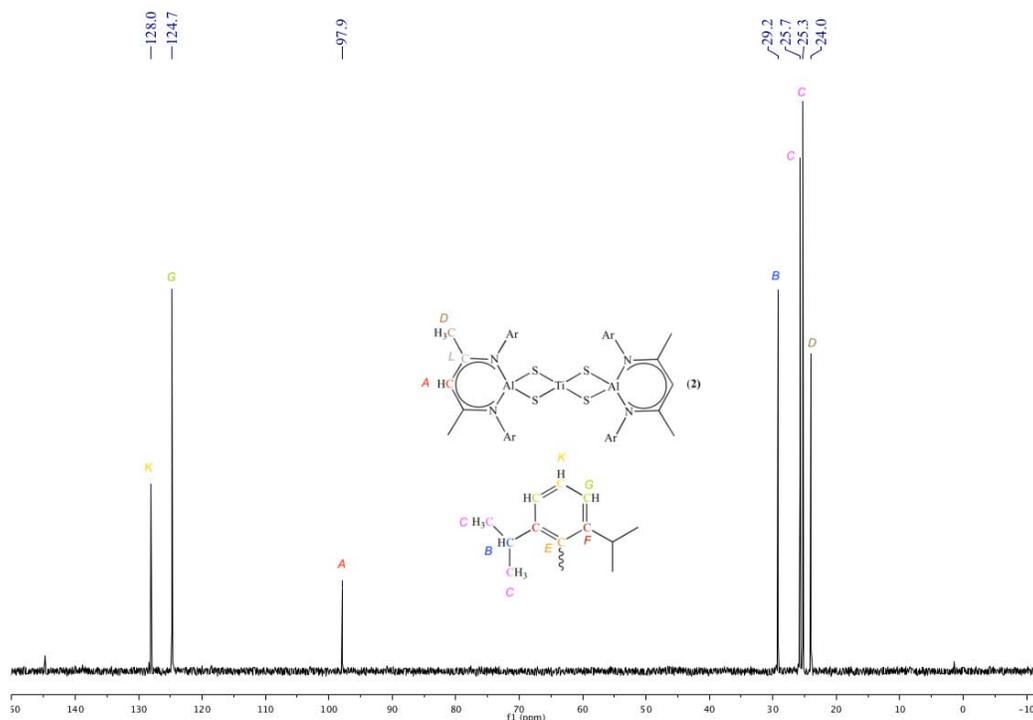


Figura 5.6. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ DEPT-135 (C_6D_6) de $[\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\text{Ti}\}]$ (**2**).

El espectro de IR del compuesto **2** (Figura 5.7) no presenta la banda en 2549 cm^{-1} de la vibración AlS–H, confirmando que **1** reaccionó en su totalidad y aunado al cambio en el desplazamiento del protón γ en la RMN de ^1H sugiere una coordinación de los átomos de azufre al átomo de titanio, en el espectro de IR también se pueden observar las bandas en la zona de $2900\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ de la vibración de C–H para alcanos de los metilos de los grupos isopropilo y del esqueleto de carbono, arriba de 3000 cm^{-1} se observa una banda muy pequeña posiblemente asociada a vibración C–H de los anillos aromáticos de los grupos arilo del ligante, en 1380 cm^{-1} una banda intensa que indica la presencia de metilos y por ultimo la banda más intensa esta en 425 cm^{-1} que posiblemente se deba a la vibración de los enlaces M–S (M = Ti, Al).^[91] Al no observarse señales correspondientes a los grupos NR_2 (R = Me, Et) en el espectro de RMN de ^1H de **2** la espectrometría de masas de baja resolución por impacto electrónico (Figura 5.8) confirmó la composición propuesta para $[\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\text{Ti}\}]$ (**2**) por la estequiometria inicial de 2:1 ligante:amiduro y la ausencia de alguna amina coordinada, el ion molecular es $\text{M}^+ = [\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\text{Ti}\}]^+$ y del fragmento: $[\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\text{Ti} - \text{Me}\}]^+$ con el patrón isotópico correcto en m/z 1064.65 y 1049.60 m/z , respectivamente. El compuesto **2** es térmicamente estable por debajo de $236\text{ }^\circ\text{C}$ después de

los cuales se descompone sin fundir. El análisis elemental de **2** confirma la pureza de la muestra: fórmula mínima $C_{58}H_{82}Al_2N_4S_4Ti$ (1065.39 g/mol) con un porcentaje calculado de C 65.39, H 7.76, N 5.26; encontrado C 65.39, H 7.86, N 5.12 (error: 0.00 % C, 0.10 % H, 0.14 % N).

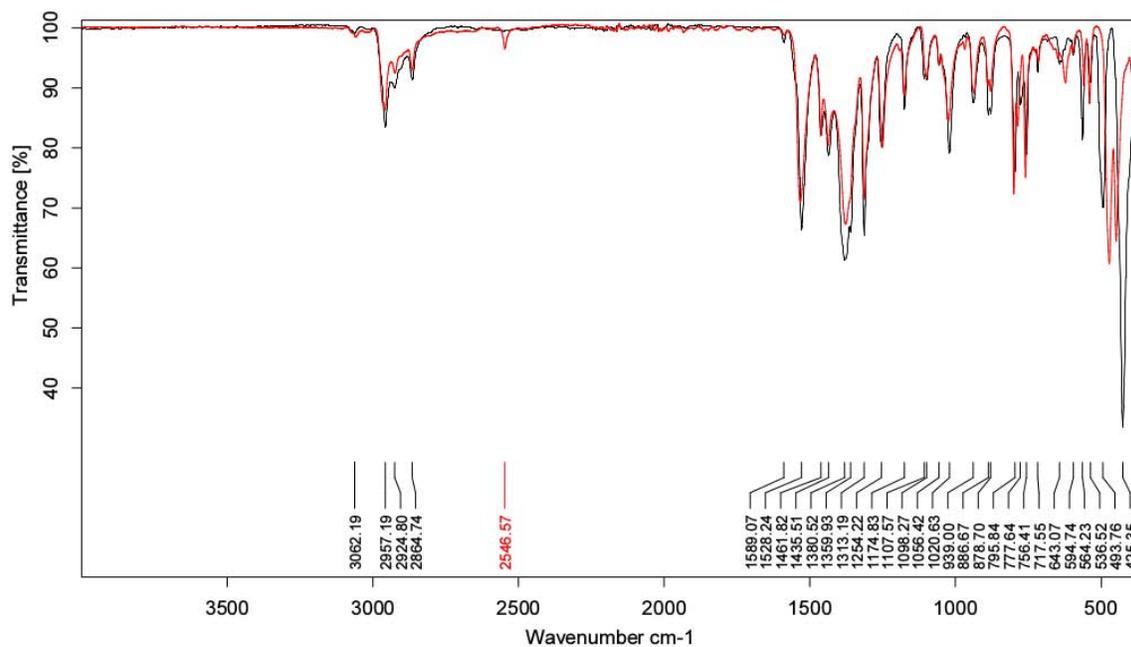


Figura 5.7. Espectro de IR(ATR) en estado solido de $[Dipp]_2Al(\mu-S)_2Ti(2)$ bajo atmosfera inerte de N_2 .

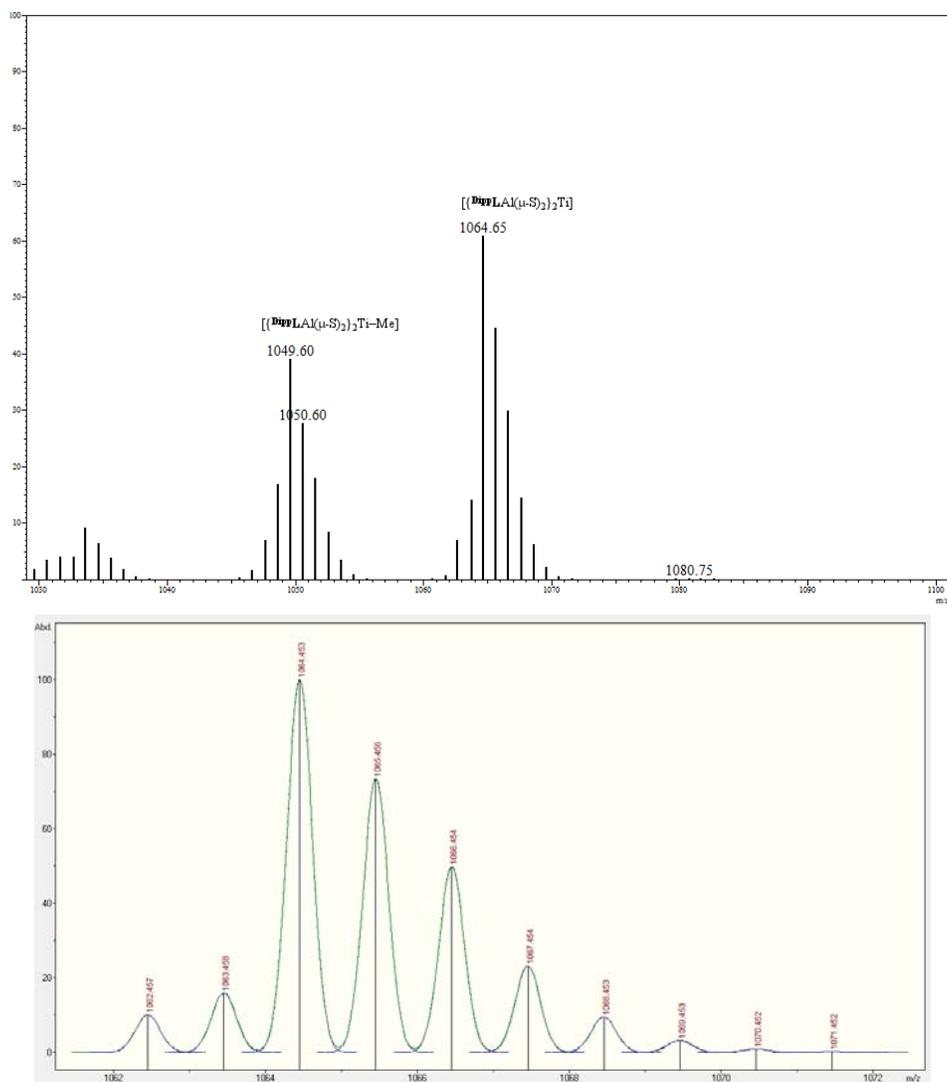


Figura 5.8. Histograma de IE-EM de $[{\text{DippAl}}(\mu\text{-S})_2]_2\text{Ti}$ (2) vs calculado.

5.3 Síntesis y caracterización de $[{\text{DippAl}}(\mu\text{-S})_2]_2\text{Zr}(\text{HNMe}_2)_2$ (3)

Para la preparación de **3** se utilizó la metodología desarrollada para **2**. Después de la adición del amiduro de zirconio a **1** y al alcanzar la mezcla de reacción la temperatura ambiental, **1** reacciona completamente y conforme avanza el tiempo de la reacción se forma un sólido blanco posteriormente identificado como $[{\text{DippAl}}(\mu\text{-S})_2]_2\text{Zr}(\text{HNMe}_2)_2$ (**3**) que una vez aislado tiene un color beige pálido y se obtiene con un rendimiento del 65 %. Este sistema también es susceptible a descomposición si se le conserva en disolución por un tiempo mayor a cuatro horas, sin embargo, en este caso no existe un cambio de coloración,

solamente el precipitado se redisuelve y en el espectro de RMN se observan varias señales en el área del protón γ .

En el espectro de RMN de ^1H de **3** (Figura 5.9) se identifica la ausencia de la señal sencilla de los protones de los grupos SH en $\delta -0.88$ ppm sugiriendo la completa reacción de **1** y en $\delta 4.90$ ppm se observa una señal sencilla que corresponde al γ -H del ligante β -dicetiminato con un desplazamiento diferente del que presenta **1**. Se distingue un séptuplete en $\delta 3.54$ ppm, dos dobletes en $\delta 1.04$ y 1.62 ppm que corresponden a los grupos isopropilo del ligante (Figura 5.10). Como ya se mencionó, la presencia de dos señales asignadas para los metilos de los grupos isopropilo es debido a que tienen un ambiente magnético diferente. La señal sencilla en $\delta 1.58$ ppm corresponde a los metilos del esqueleto de carbono del ligante. Comúnmente, para sistemas que contienen este ligante, la señal para estos metilos se encuentra a campo más bajo que los dobletes que corresponden a los grupos isopropilo. El caso opuesto indica formación de una molécula con alta tensión en el anillo formado. La señal en $\delta 7.06$ ppm corresponde a los protones aromáticos. Una característica relevante de **3** es la presencia de dos señales adicionales en comparación con el espectro de RMN de ^1H de **2**, las cuales se pueden asignar a moléculas de dimetilamina coordinadas al átomo de zirconio; la señal en $\delta 1.81$ ppm corresponde a los protones de los dos metilos de la dimetilamina y la señal ancha en $\delta 2.02$ ppm al protón del grupo NH. La proporción entre la integral del protón γ y la integral de la señal sencilla en $\delta 1.81$ ppm es de 6:1. Por lo cual, de esta relación de integrales se puede concluir que **3** tiene dos moléculas de dimetilamina coordinadas al átomo de zirconio. En el compuesto **2** no se observa evidencia de coordinación de alguna amina en el átomo de titanio contrario a lo que se está observando en **3**, esto puede ser consecuencia de que el radio covalente del átomo de zirconio es mayor a del átomo de titanio.

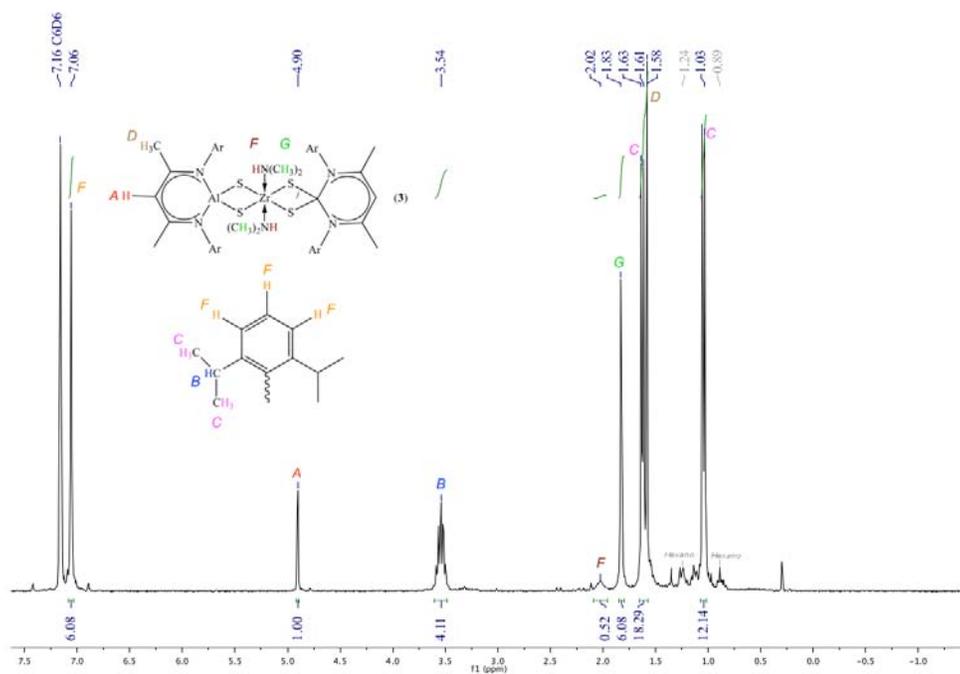


Figura 5.9. Espectro de RMN de ^1H a 300 MHz de $[\{\text{DippAl}(\mu\text{-S})_2\}_2\text{Zr}(\text{HNMe}_2)_2]$ (**3**) (C_6D_6).

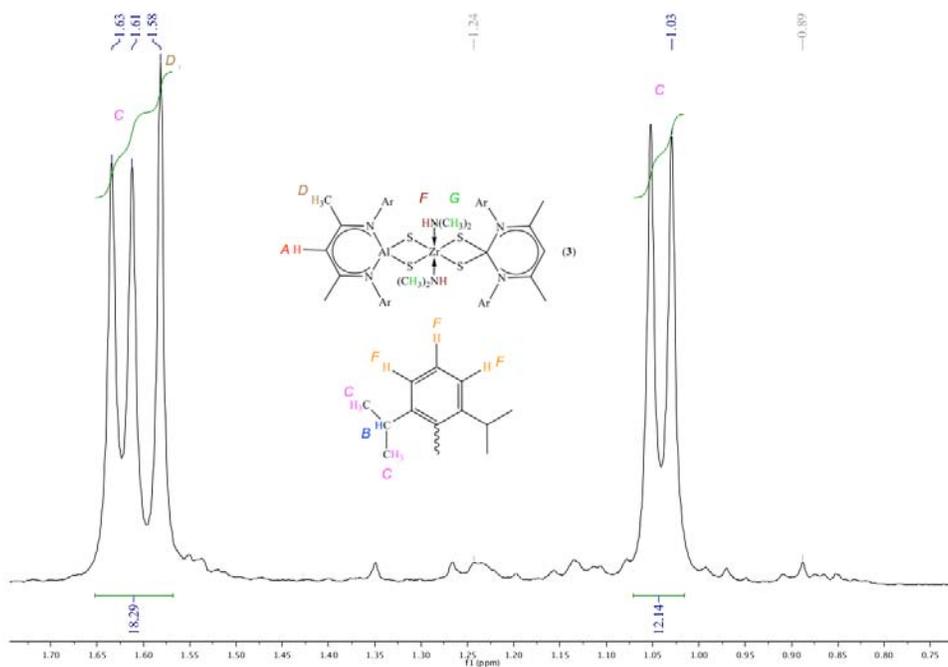


Figura 5.10. Ampliación del espectro de RMN de ^1H a 300 MHz de $[\{\text{DippAl}(\mu\text{-S})_2\}_2\text{Zr}(\text{HNMe}_2)_2]$ (**3**) en la región de 0.75 a 1.70 ppm (C_6D_6).

El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **3** (Figura 5.11) presenta en δ 24.3 ppm una señal que se puede asociar a los metilos del esqueleto de carbono del ligante β -dicetiminato. Las

señales en δ 25.4 y 25.7 ppm corresponden a los metilos de los grupos isopropilo y la señal del carbono del grupo CH de estos grupos se encuentra en δ 29.0 ppm. En el espectro de ^1H se observaron señales de dimetilamina coordinada al átomo de zirconio, por lo cual, la señal en δ 40.6 ppm en este espectro corresponde a un carbono unido a nitrógeno,^[83] γ -CH presenta su señal en δ 96.2 ppm, mientras que las señales en δ 124.8, 127.4, 140.9 y 145.8 ppm corresponden a los carbonos de los aromáticos del ligante (Figura 5.12). En δ 170.1 ppm se observa la señal del carbono del esqueleto del ligante unido a nitrógeno.

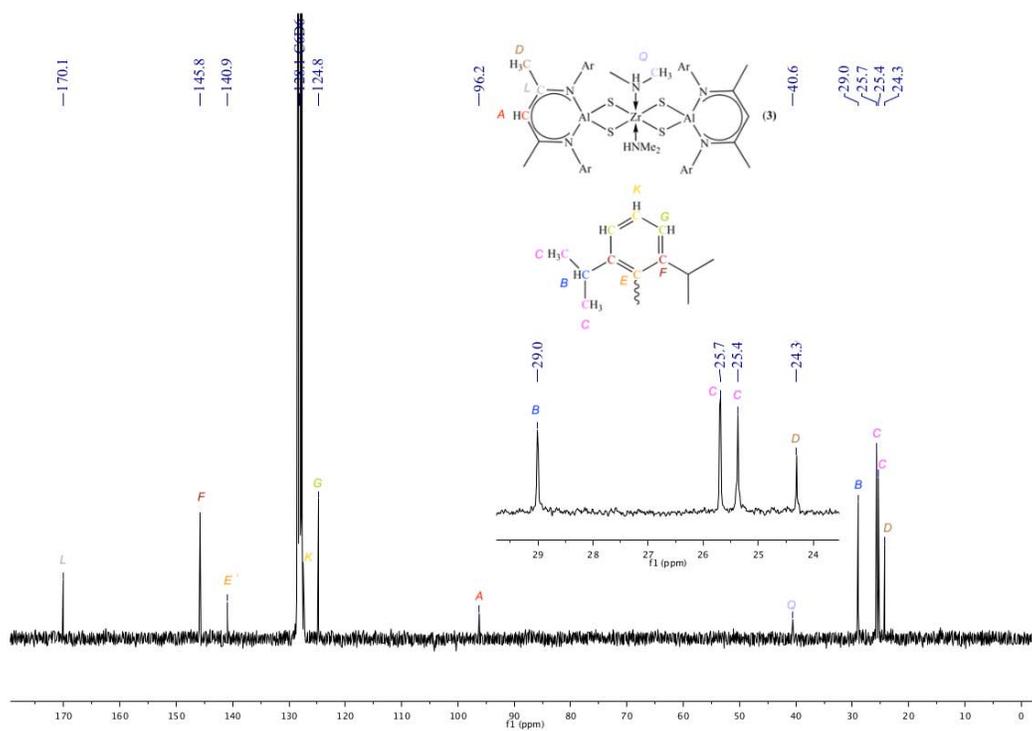


Figura 5.11. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{DippAl}(\mu\text{-S})_2]_2\text{Zr}(\text{HNMe}_2)_2$ (3) (C_6D_6).

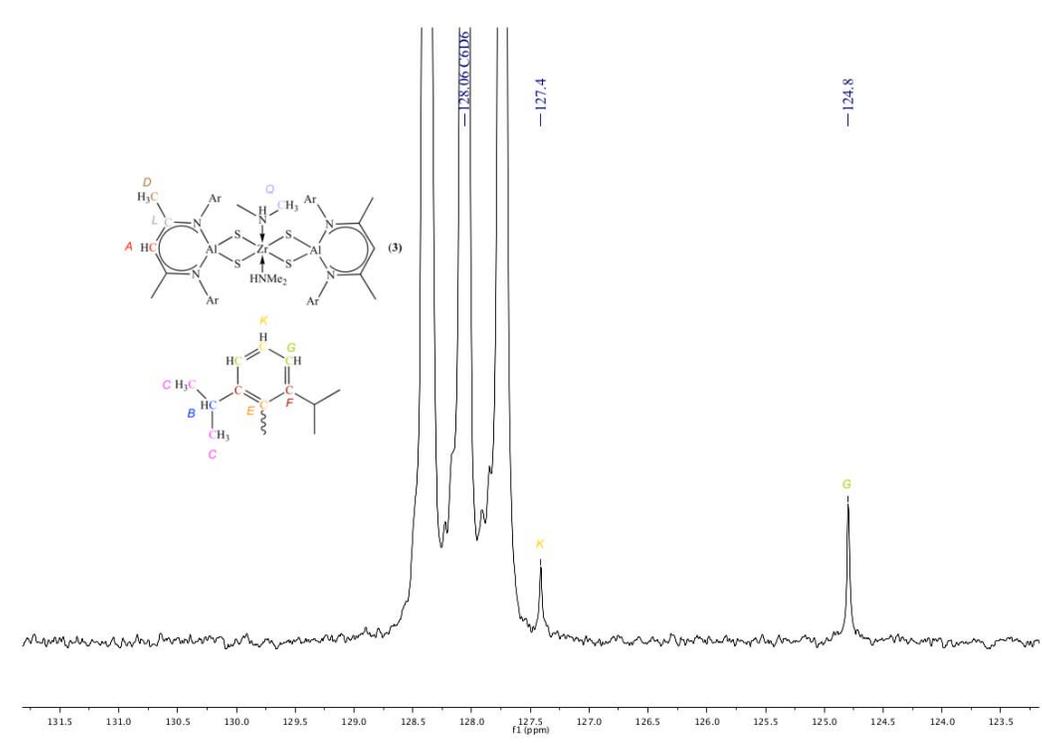
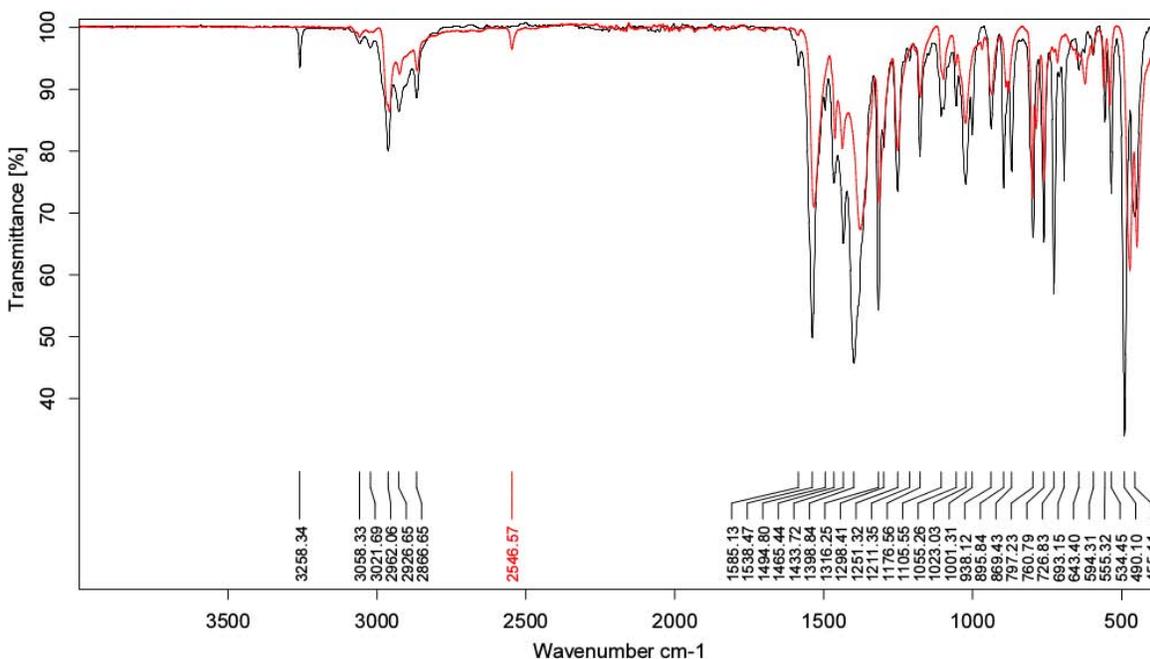


Figura 5.12. Ampliación del espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{t}^{\text{Dipp}}\text{LAl}(\mu\text{-S})_2\text{Zr}(\text{HNMe}_2)_2]$ (**3**) en la región de 123 a 131 ppm (C_6D_6).

En el espectro de IR (Figura 5.13) para **3**, la ausencia de la banda en $\tilde{\nu}$ 2549 cm^{-1} de la vibración de Al–SH es indicativo de la completa sustitución de los protones de los grupos SH de **1**. En $\tilde{\nu}$ 3258 cm^{-1} se observa otra banda que corresponde al estiramiento del grupo NH de la dimetilamina. La forma aguda de esta banda sugiere que el protón no está involucrado en un puente de hidrógeno. En el espectro de IR arriba de 3000 cm^{-1} se observa una banda muy pequeña posiblemente asociada a la vibración C–H de los anillos aromáticos, también se pueden observar las bandas en la zona de 2900–3000 cm^{-1} de la vibración de C–H para alcanos y finalmente en esa zona en 2866 cm^{-1} la banda asociada a la vibración de C–H para alcanos y finalmente en esa zona en 2866 cm^{-1} la banda asociada a la vibración de C=N. En 1398 cm^{-1} una banda intensa que indica la presencia de metilos y por ultimo la banda más intensa esta en 490 cm^{-1} que posiblemente se deba a la vibración de los enlaces M–S (M = Zr, Al).^[91]



*Figura 5.13. Espectro de IR(ATR) en estado solido de $[\{\text{Dipp}\text{LAl}(\mu\text{-S})_2\}_2\text{Zr}(\text{HNMe}_2)_2]$ (**3**) bajo atmósfera inerte de N_2 .*

La espectrometría de masas para **3** se realizó en un equipo diferente a **2** por el hecho de que el equipo de baja resolución tiene un límite de detección m/z 40–1090 g/mol cuando el peso molecular para **3** es 1196.53 g/mol. Las mediciones para **3** se realizaron tanto utilizando ionización por electrospray como ionización química a presión atmosférica, en THF y tolueno, respectivamente. Sin embargo, la estabilidad de **3** no fue suficiente para que fuera detectado algún fragmento de la estructura propuesta, solo se observan productos de hidrólisis $[\{\text{Dipp}\text{LAl}(\mu\text{-OH})_2\}_2\text{Li}]^+$ con la composición $\text{C}_{58}\text{H}_{86}\text{Al}_2\text{LiN}_4\text{O}_4$ a $963.64 m/z$. **3** es térmicamente estable hasta los 166 °C arriba de los cuales descompone sin fundir. Al contrario de la espectrometría de masas, el análisis elemental coincidió con la composición propuesta para **3** con fórmula mínima $\text{C}_{62}\text{H}_{96}\text{Al}_2\text{N}_6\text{S}_4\text{Zr}$ (1198.53 g/mol) cuyos porcentajes calculados son: C 62.11, H 8.07, N 7.01 y se encontraron C 62.24, H 8.10, N 6.74 (error: 0.13 % C, 0.03 % H, 0.27 % N)

5.4 Síntesis y caracterización de $[^{Dipp}LAl(\mu-S)_2]_2Hf(HNEt_2)$ (**4**)

En el caso del hafnio se utilizó el método desarrollado para **2** y **3** observando que no existen cambios de color al realizar la adición de la disolución de $[Hf(NEt_2)_4]$ a la suspensión de **1**. Al mantenerse en la mezcla de reacción por un tiempo mayor al necesario **4** presenta descomposición que es visible al igual que con **3** solamente por la disolución del producto precipitado y el aumento de señales en la espectroscopia de 1H . El rendimiento de esta reacción es de 72 %.

En el espectro de **4** de RMN de 1H (Figura 5.14) el patrón observado de las señales coinciden con el de **2**, se observa la ausencia de la señal en $\delta -0.88$ ppm confirmando la conversión total de **1** y en $\delta 4.87$ ppm una señal sencilla que corresponde al γ -H del ligante ^{Dipp}L confirmando que el método de purificación sigue siendo válido para este sistema. Para los grupos isopropilo se observan tres señales, las dos señales dobles en $\delta 1.11$ y 1.51 ppm de los metilos (Figura 5.15) y la señal séptuple en $\delta 3.50$ ppm para el CH. La señal en $\delta 1.51$ ppm se traslapa con la señal que corresponde a los metilos de esqueleto carbonado del ligante en $\delta 1.53$ ppm. En $\delta 7.10$ ppm se encuentran la señales que corresponde a los protones aromáticos. En este espectro se observan tres señales anchas adicionales en $\delta 0.59$, 1.97 y 2.53 ppm que se pueden asociar a los CH_3 y CH_2 de la una dietilamina. Por la proporción entre las integrales de las señales de la amina con la del protón γ del ligante podemos determinar que el átomo de hafnio se encuentra coordinado a una molécula de dietilamina y dos fragmentos $[^{Dipp}LAl(\mu-S)_2]^{2-}$. Las señal a campo alto $\delta 0.59$ ppm integra para tres protones, mientras que las señales en $\delta 1.97$ y 2.53 ppm integran cada una para un protón, lo que sugiere que cada uno de los protones en el CH_2 de la dietilamina tiene un ambiente magnético diferente aunado a la dinámica que produce las señales anchas para estos grupos, a consecuencia de esta misma dinámica el protón del grupo NH no es observable. Este comportamiento se puede observar en los compuestos $[^{Dipp}LGa(\mu-O)_2\{M(NEt_2)_2\}(\mu-O)Si(OtBu)_2]$ ($M = Ti, Zr, Hf$) que tienen grupos NEt_2 terminales.^[92]

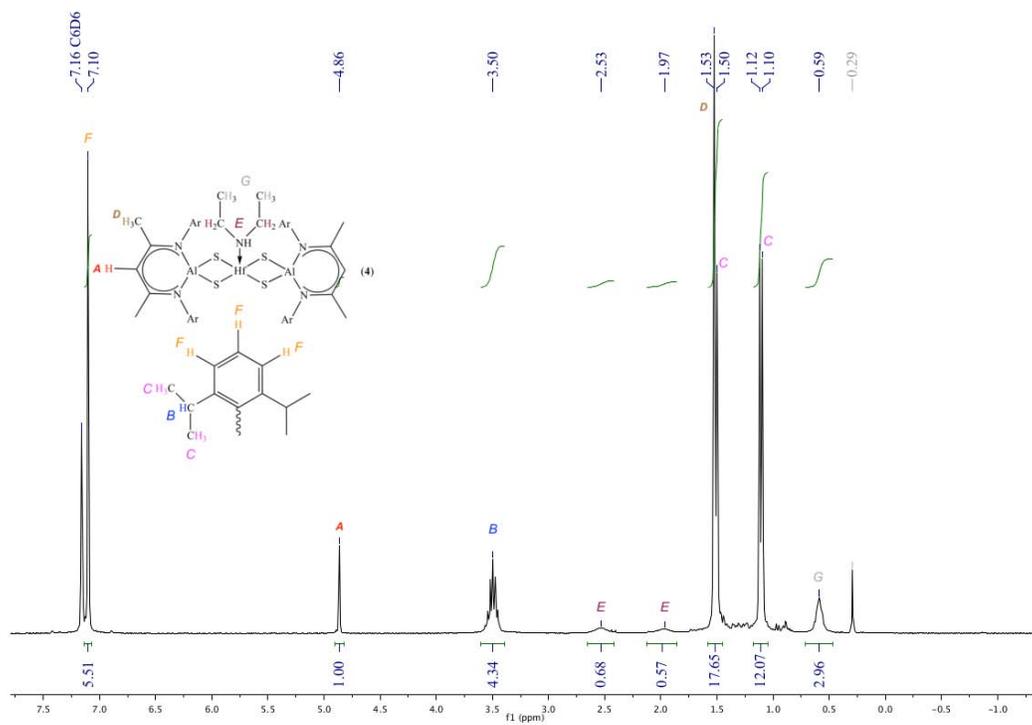


Figura 5.14. Espectro de RMN de ${}^1\text{H}$ a 300 MHz de $[{}^{\text{Dipp}}\text{LAl}(\mu\text{-S})_2\text{Hf}(\text{HNEt}_2)]$ (4) (C_6D_6).

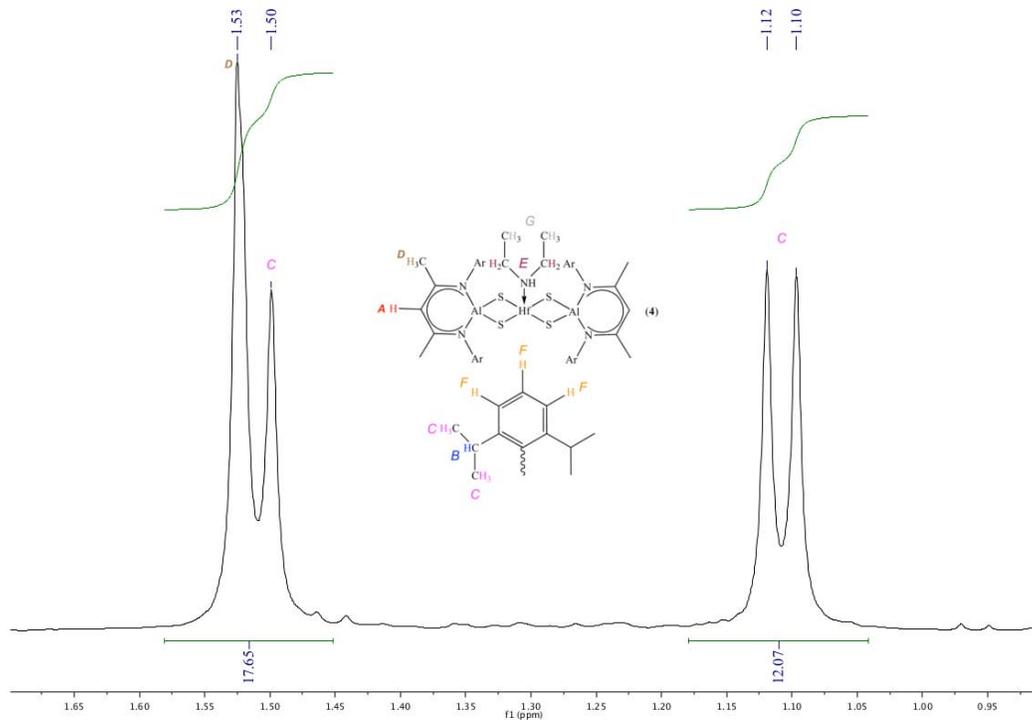


Figura 5.15. Ampliación del espectro de RMN de ${}^1\text{H}$ a 300 MHz $[{}^{\text{Dipp}}\text{LAl}(\mu\text{-S})_2\text{Hf}(\text{HNEt}_2)]$ (4) (C_6D_6).

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 5.16) del compuesto **4** se observa la señal a campo alto en δ 13.9 ppm correspondiente al grupo CH_3 de la dietilamina mientras que la señal del CH_2 se encuentra en δ 41.6 ppm.^[83] En δ 24.3 ppm se observa la señal de los metilos del esqueleto de carbono del ligante, δ 25.4 y 26.0 ppm se asocian a los carbonos de los metilos de los grupos isopropilo y en δ 29.0 ppm se observa la señal para el carbono CHMe_2 de estos mismos grupos, el carbono γ se observa en δ 97.4 ppm. Las señales para los carbonos de los grupos aromáticos del ligante se observan en δ 124.7, 127.6, 140.5, y 145.3 ppm para los carbonos *meta*, *para*, *ipso* y *orto* del anillo respectivamente (Figura 5.17). En δ 171.0 ppm se observa la señal del carbono $\text{C}=\text{N}$ del ligante.

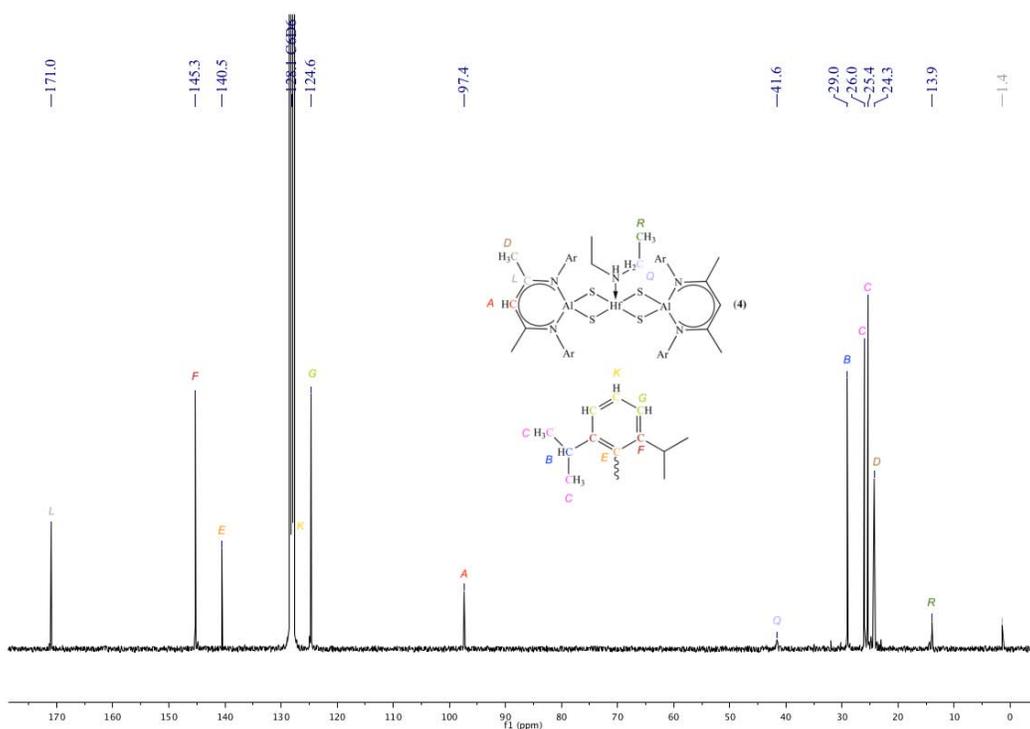


Figura 5.16. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}_2\text{Hf}(\text{HNEt}_2)]$ (**4**) (C_6D_6).

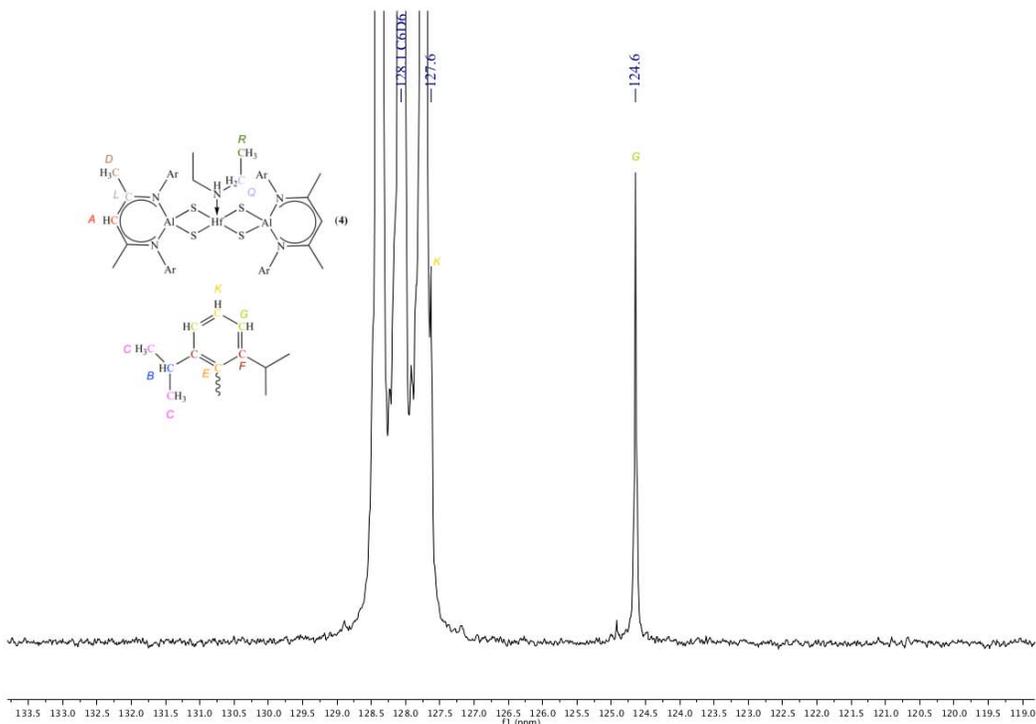


Figura 5.17. Ampliación del espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[\{\text{Dipp}\text{LAl}(\mu\text{-S})_2\text{Hf}(\text{HNEt}_2)\}]$ (**4**) (C_6D_6).

El espectro de IR (Figura 5.18) de **4** es indicativo de la completa conversión de **1** por la ausencia de la banda en $\tilde{\nu}$ 2546 cm^{-1} de la vibración de Al–SH. Se observa la banda del estiramiento del grupo NH de la dietilamina $\tilde{\nu}$ en 3261 cm^{-1} . La forma aguda de esta banda indica que este protón no está participando en un puente de hidrógeno. En el espectro de IR en 3060 cm^{-1} se observa una banda muy pequeña posiblemente asociada a la vibración C–H de los anillos aromáticos, también se pueden observar las bandas en la zona de $2900\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ de la vibración de C–H para alcanos y finalmente en esa zona en 2865 cm^{-1} la banda asociada a la vibración de C=N. En 1382 cm^{-1} una banda intensa que indica la presencia de metilos y por ultimo la banda más intensa esta en 485 cm^{-1} que posiblemente se deba a la vibración de los enlaces M–S (M = Hf, Al).^[91]

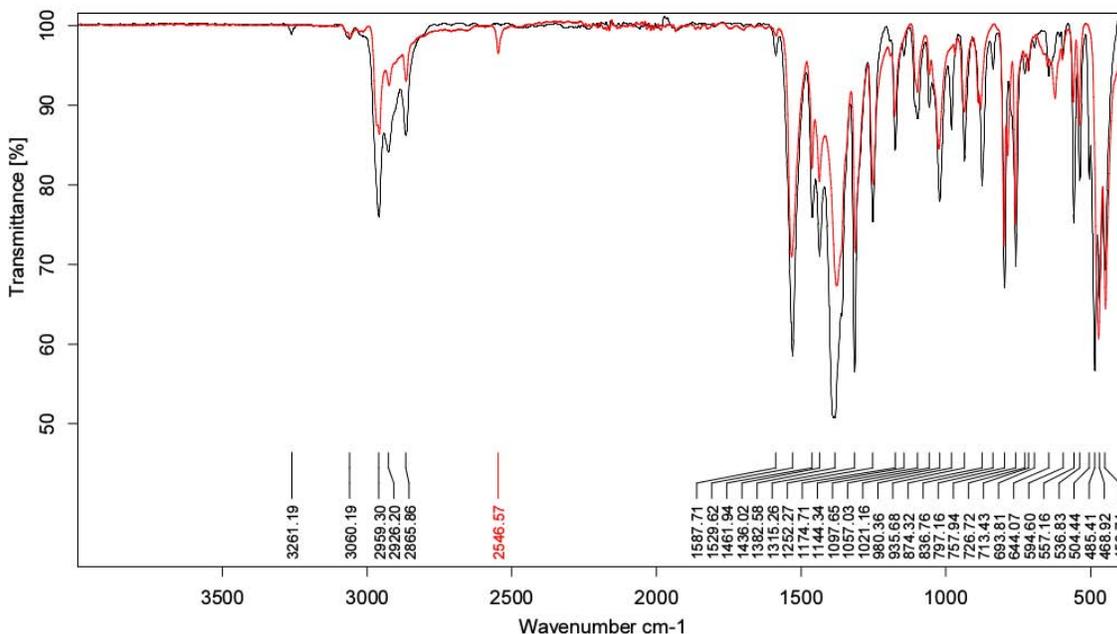


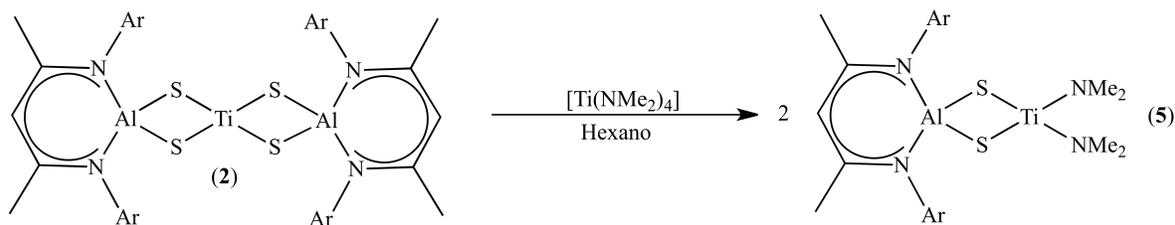
Figura 5.18. Espectro de IR(ATR) en estado sólido de $[\{\text{Dipp}\text{LAl}(\mu\text{-S})_2\text{Hf}(\text{HNEt}_2)\}]$ (**4**) bajo atmósfera inerte de N_2 .

La espectrometría de masas para **4** al igual que **3** se realizó en un equipo que pudiera detectar su masa molecular de 1269.54 g/mol. Los experimentos se realizaron tanto con el método de ionización por electrospray como con ionización química a presión atmosférica, con THF y tolueno como disolventes, respectivamente. Sin embargo, la estabilidad de **4** al igual que la de **3** no fue suficiente para que fuera detectado algún fragmento de la estructura propuesta, solo se observan productos de hidrólisis del ligante $[\{\text{Dipp}\text{LAl}(\mu\text{-OH})_2\}_2\text{Li}]^+$ con la composición $\text{C}_{58}\text{H}_{86}\text{Al}_2\text{LiN}_4\text{O}_4$ a 963.64 m/z . El compuesto **4** es térmicamente estable hasta los 218 °C después de los cuales descompone sin fundir. El análisis elemental coincidió con la composición propuesta para **4** con fórmula mínima $\text{C}_{62}\text{H}_{93}\text{Al}_2\text{N}_5\text{S}_4\text{Hf}$ (1269.54 g/mol) cuyos porcentajes calculados son: C 58.67, H 7.39, N 5.52 y encontrados C 59.14, H 7.68, N 5.30 (error: 0.47 % C, 0.29 % H, 0.22 % N).

5.5 Reactividad de los compuestos 2–4 con amiduros del grupo 4

Durante la síntesis de los compuestos **2–4** al usar como disolvente tolueno se observó la formación de varios subproductos y existe la posibilidad que alguno de estos subproductos sea el producto de la reacción equimolar $[\text{Dipp}\text{LAl}(\mu\text{-S})_2\text{M}(\text{NR}_2)_2]$ (M = Ti (**5**, **6**), R = Me, Et; M = Zr (**7**), R = Me; M = Hf (**8**), R = Et). Estas especies son de interés ya que al tener

solamente una unidad del ligante [$\text{Dipp}^{\text{L}}\text{Al}(\mu\text{-S})_2$] $^{2-}$ el átomo metálico conservaría dos grupos dialquilamido reactivos los cuales podrían sustituirse por otro tipo de moléculas con átomos donadores y utilizarse para la formación de sistemas heterotrimetálicos. La primera prueba realizada para obtener esta especie con titanio consistió solamente en variar ligeramente las condiciones de reacción. La estequiometría de los reactivos se calculó para obtener dos equivalentes de **5** partiendo de un equivalente de **2** y un equivalente de $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$. Solamente la disolución del amiduro de titanio se mantuvo a baja temperatura. Estos cambios se realizaron pensando que la solubilidad de **2** sería mayor en hexano a temperatura ambiente, reaccionando en mayor proporción con el amiduro de titanio y la solubilidad del producto $[\{\text{Dipp}^{\text{L}}\text{Al}(\mu\text{-S})_2\}\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2]$ (**5**) en hexano, contrario a la de **2**, desplazaría el equilibrio de la reacción a la formación de **5** (Esquema 5.3).



Esquema 5.3. Metodología inicial de la preparación de 5

Después de transcurridas cuatro horas de reacción se observó un sólido amarillo que posteriormente se identificó como **2**. La mezcla de reacción se llevó a sequedad y el crudo de reacción se analizó por RMN de ^1H para determinar la proporción de **2** que reaccionó con el amiduro de titanio y si se formó el producto **5**. En el espectro de RMN de ^1H de la reacción se observan dos productos identificados por el desplazamiento del protón $\gamma\text{-H}$. La señal sencilla δ 4.77 ppm corresponde al compuesto **2**. Además de esa señal se pueden identificar todas las señales correspondientes a **2**. En δ 4.90 ppm (1H) se observa una segunda señal sencilla asociada al protón $\gamma\text{-H}$ de un compuesto que posiblemente sea **5**. Los grupos isopropilo se pueden identificar por la presencia de las señales dobles, en δ 1.14 (12H) de un grupo de los metilos y δ 1.62 ppm se asocia con un grupo de los metilos de los grupos isopropilos del ligante para el compuesto **5** y la señal de los metilos del esqueleto de carbono del ligante en δ 1.64 ppm (18H). Un septuplete en δ 3.54 ppm (4H) de -CHMe_2 para **5**. En δ 2.92 ppm (12H) se observa una señal simple que corresponde a los metilos de los dos grupos dimetilamido esperados para **5** y en δ 7.20 ppm las señales correspondientes

para los protones aromáticos del ligante. La señal en δ 3.12 ppm pertenece a la materia $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$ prima sin reaccionar (Figura 5.19).

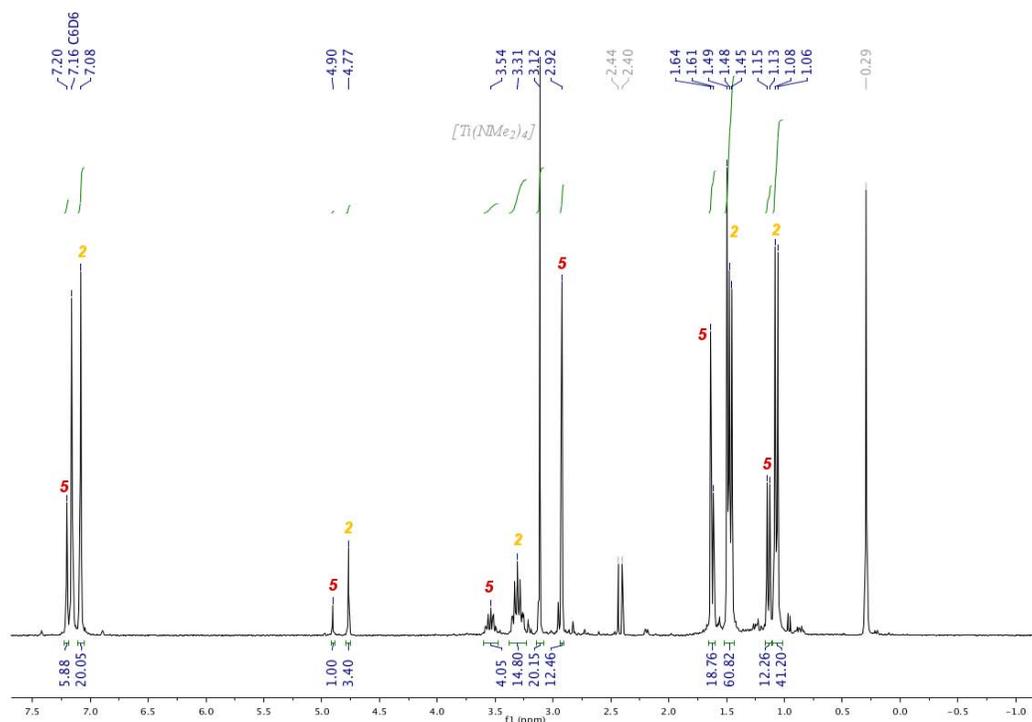
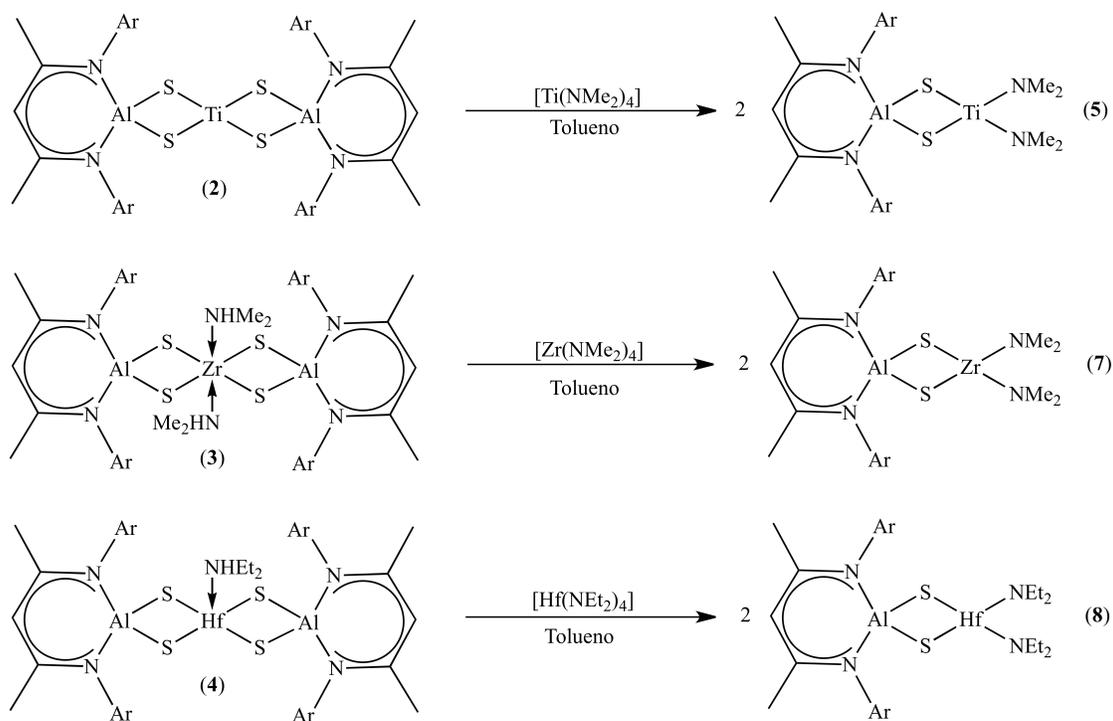


Figura 5.19. Espectro de RMN de ^1H (C_6D_6) para preparación de **5** en hexano.

En el espectro de RMN de ^1H (Figura 5.19) para la preparación de **5** se observa la conversión de **2** a **5**, sin embargo, la reacción no es cuantitativa en estas condiciones como se esperaba, las proporciones finales de **5** y **2** son de 1:1.7 respectivamente. La solubilidad de **2** es un factor predominante en la formación de **5** por lo que se modificó el método de síntesis.

5.6 Efecto del disolvente en la formación de los sulfuros del tipo $[\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\text{M}(\text{NR}_2)_2]$

La baja solubilidad de **2–4** en hexano tiene un efecto importante en la velocidad y cuantitatividad de la reacción de formación de los compuestos del tipo $[\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\text{M}(\text{NR}_2)_2]$, por esto se realizó un estudio del efecto del disolvente sobre la reactividad de **2–4** frente a los amiduros de grupo 4 de los metales correspondientes para la optimización de un método de síntesis de los compuestos **5–8** (Esquema 5.4).



Esquema 5.4. Método de síntesis por desproporción de 5, 7 y 8.

La primer reacción de prueba realizada fue para la preparación de **5**. Tanto **2** como el amiduro se disolvieron en tolueno por separado y posteriormente se adicionó la disolución de **2** al amiduro de titanio. Al finalizar, la reacción se llevó a sequedad y se analizó por espectroscopia de RMN de ^1H (Figura 5.20).

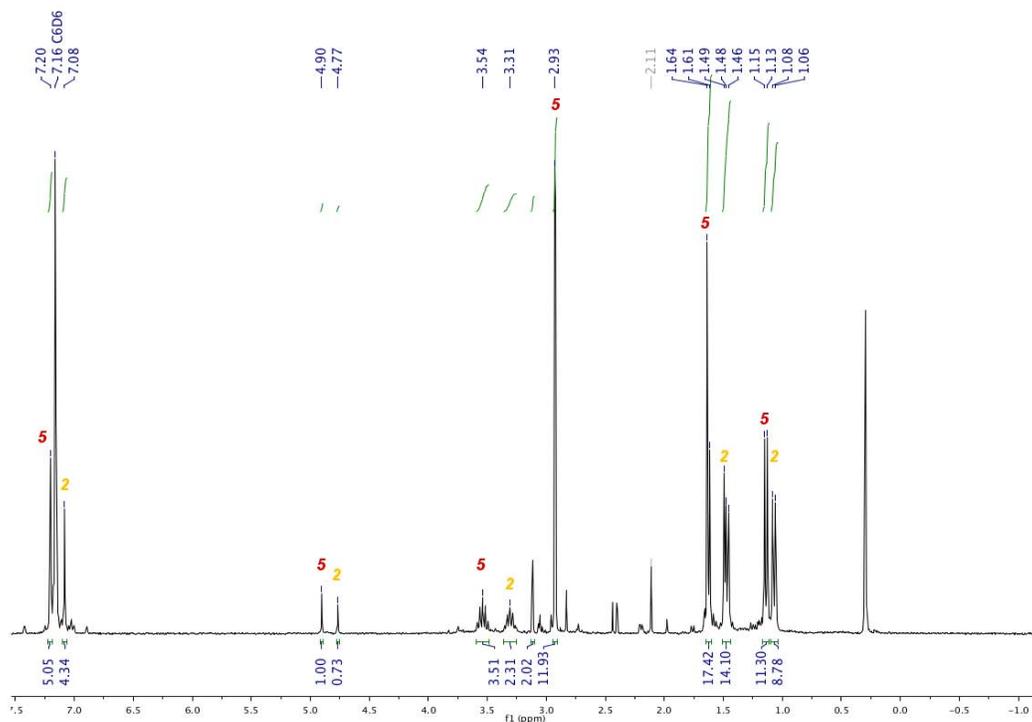


Figura 5.20. Espectro de RMN de ^1H (C_6D_6) para preparación de **5** en tolueno.

De la misma manera que para el método anterior se observa que la transformación de **2** a **5** no es total teniendo una proporción de 0.37:1 respectivamente determinada por las señales de los protones γ en 4.77 ppm para **2** y 4.90 ppm para **5**. Observando que existe un incremento en la formación de **5** al usar tolueno como disolvente que tiene una polaridad mayor a hexano, se utiliza una mezcla tolueno/THF 1:1 para incrementar la polaridad del medio de reacción y se utilizaron las mismas condiciones para la reacción. El espectro RMN de ^1H del crudo de reacción se muestra en la (Figura 5.21)

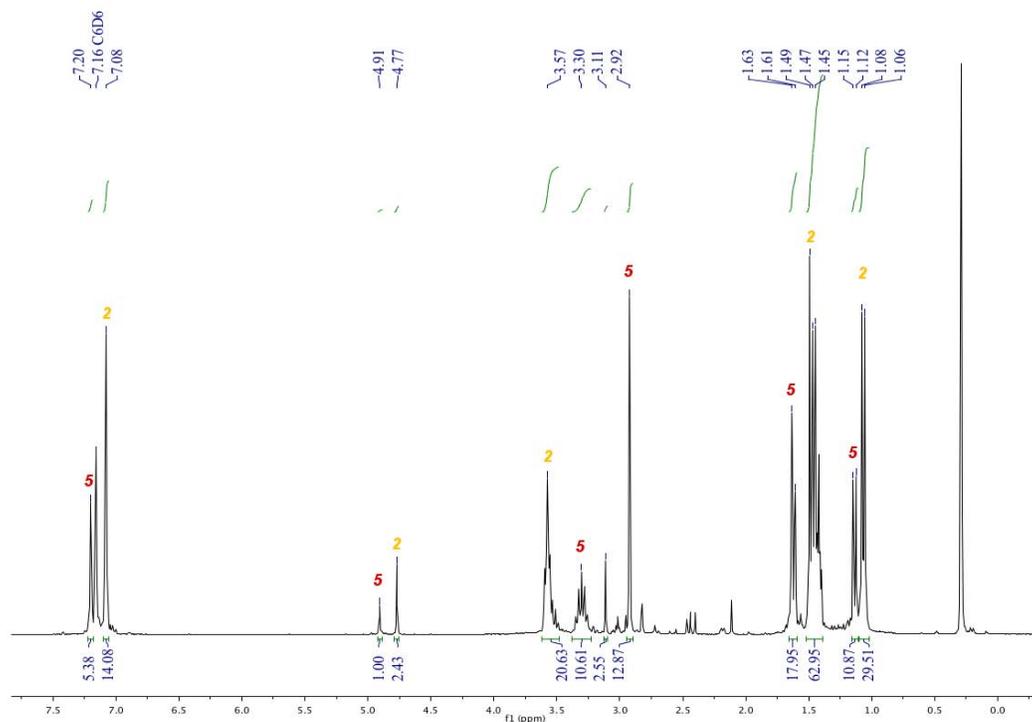


Figura 5.21. Espectro de RMN de ^1H a 300 MHz (C_6D_6) para la preparación de **5** en THF/tolueno.

En el espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción de **5** se observan dos señales en la zona de los protones γ en una proporción de 1:1.22 de **5** y **2** respectivamente, lo cual sugiere que la velocidad de la reacción es menor en presencia de THF. Es necesario resaltar que en el espectro de RMN de ^1H para esta reacción (Figura 5.21) se observan las señales residuales de THF, sin embargo, las integrales de dichas señales en proporción a la integral del protón gamma de **5** sugieren que existe una molécula de THF en la estructura de **5**. Analizando en conjunto los espectros de RMN de ^1H en la zona de 4.5 a 5.0 ppm de todas las pruebas para la formación de **5** en los diferentes medios de reacción (Figura 5.22) se observa que los mejores resultados para la preparación de **5** fueron para la reacción en tolueno, por lo cuál se aplicó esta metodología para la preparación de **3** y **4** con los siguientes resultados.

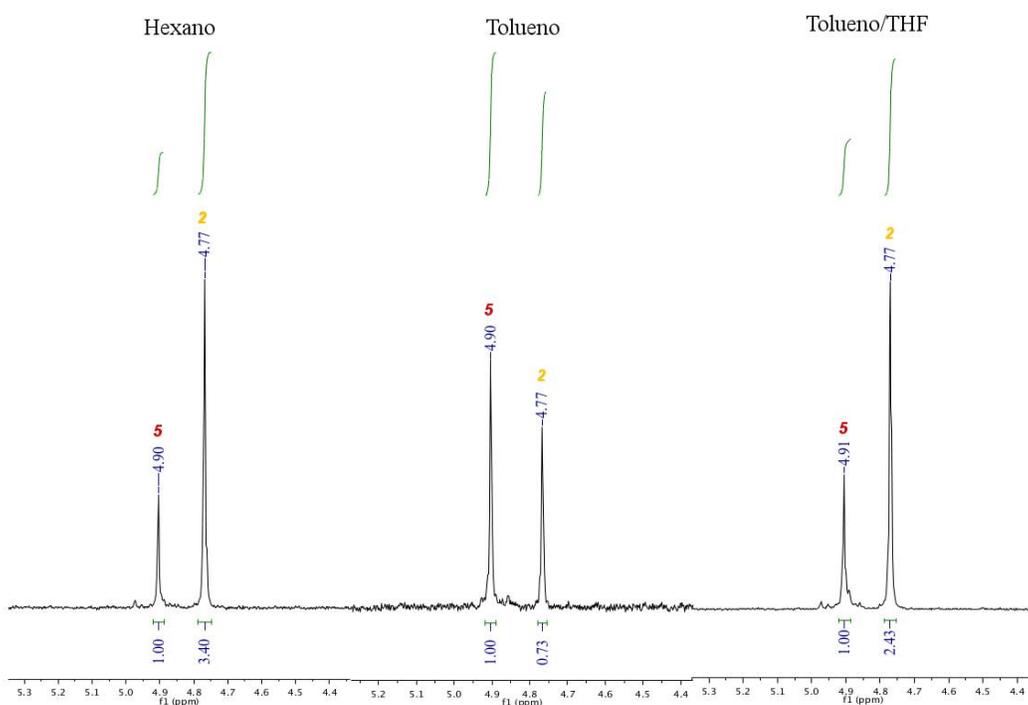


Figura 5.22. Comparativo de los espectros de RMN de ^1H a 300 MHz para la preparación de **5** por en los diferentes disolventes (C_6D_6).

En el espectro de RMN de ^1H (Figura 5.23) del crudo de reacción para la preparación de $[\{\text{Dipp}\text{LAl}(\mu\text{-S})_2\}\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2]$ (**7**) se pueden observar claramente las señales del compuesto de partida **3**, identificado por la señal del $\gamma\text{-H}$ en δ 4.90 ppm. También se observa una segunda señal en δ 4.95 ppm que pertenece probablemente a **7**. Se observan dos señales dobles en δ 1.11 y 1.19 ppm correspondientes a los protones de metilos de los grupos isopropilo de **7** y en δ 1.69 ppm se observa una señal que posiblemente sean dos señales dobles traslapadas, de la misma manera que las anteriores estas se pueden asociar a los protones de metilos de los grupos isopropilo de **7**. Este conjunto de señales son indicativo de que **7** tiene baja simetría. Esto sugiere que los grupos dimetilamino enlazados al átomo de zirconio no son equivalentes en solución causando de la pérdida de la simetría aproximada a C_{2v} . El compuesto **3** presenta la menor solubilidad de los compuestos **2-4** en hexano y benceno, por lo cual se dificultó su caracterización por RMN de ^1H , debido a que no es posible determinar la proporción confiablemente entre **3** y **7**. La conclusión a la que se llega es que la reacción procede, sin embargo, la asignación completa de las señales y la elucidación estructural no se puede realizar de manera completa.

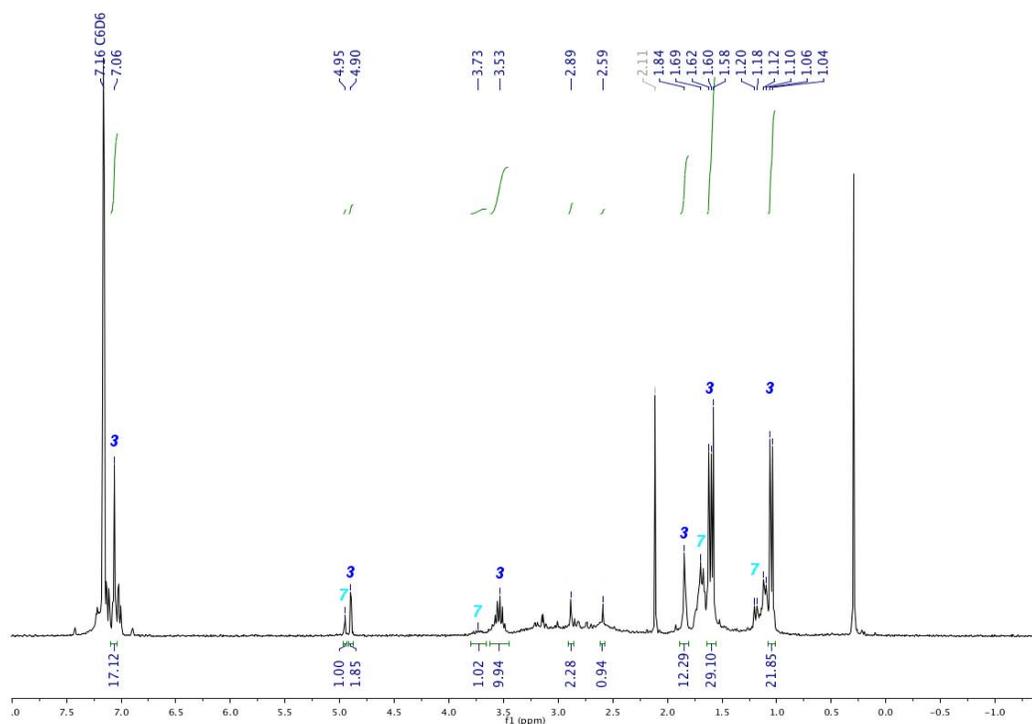


Figura 5.23. Espectro de RMN de ^1H a 300 MHz de $[\{\text{Dipp}\text{LAl}(\mu\text{-S})_2\}\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2]$ (**7**) (C_6D_6).

El resultado de la resonancia de RMN de ^1H (Figura 5.24) para la reacción de entre **4** y $[\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4]$ como método de preparación de $[\text{Dipp}\text{LAl}(\mu\text{-S})_2\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2]$ (**8**) tiene el mismo comportamiento que la reacción para la síntesis de **5**. La conversión de **4** no es total, se observa con una proporción de 1 de **8** a 0.45 de **4**, sin embargo, la formación de **8** es mayoritaria e identificable por la señal en 4.89 ppm. En δ 0.96 ppm se observa un triplete que corresponde a los metilos de los grupos dietilamino coordinados al átomo de hafnio de **8**, en la zona que abarca desde δ 0.85–1.70 ppm (Figura 5.25) se encuentran traslapadas las señales dobles de los grupos metilo de los isopropilos de los ligantes de **4** (δ 1.11 ppm) y **8** (δ 1.14 ppm) descartando las señales asignadas se puede distinguir un triplete en δ 1.16 ppm que se asocia a materia prima $[\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4]$ sin reaccionar.

El segundo doblete de **8** es fácilmente distinguible y se encuentra en δ 1.62 ppm y la señal simple de los metilos del esqueleto de carbono se observa en δ 1.65 ppm. Se identifican dos cuartetos en δ 3.07 y 3.36 ppm, donde el primero corresponde a los protones de los metilenos de los grupos dietilamino enlazados al átomo de hafnio y el siguiente al amiduro $[\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4]$ residual al no tener un 100% de conversión de **4** a **8** en la reacción. Los septupletes de las dos especies se traslapan perteneciendo el que se encuentra en δ 3.59 ppm a **8**. Finalmente la señal en δ 7.19 ppm corresponde a los grupos aromáticos del ligante β -dicetiminato para este derivado. Para confirmar que el triplete en δ 1.16 ppm realmente es el que corresponde a la materia prima $[\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4]$ sin reaccionar, se superpusieron el espectro de RMN de ^1H de la reacción para obtener **8** con el espectro de $[\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4]$ así corroborando la asignación de las señales. (Figura 5.26).

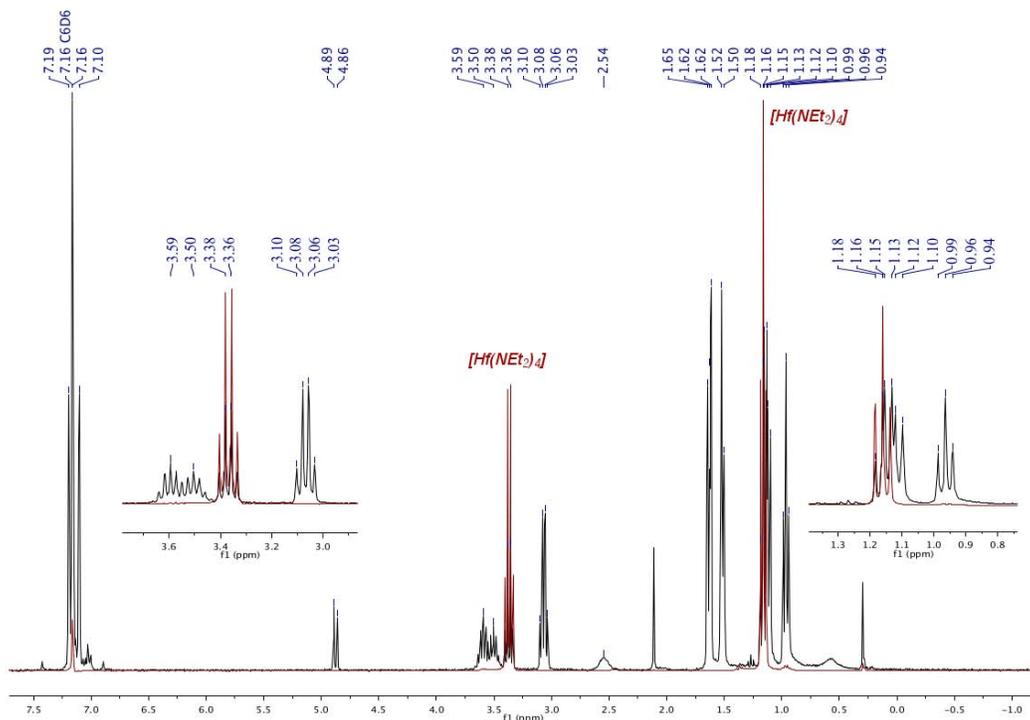


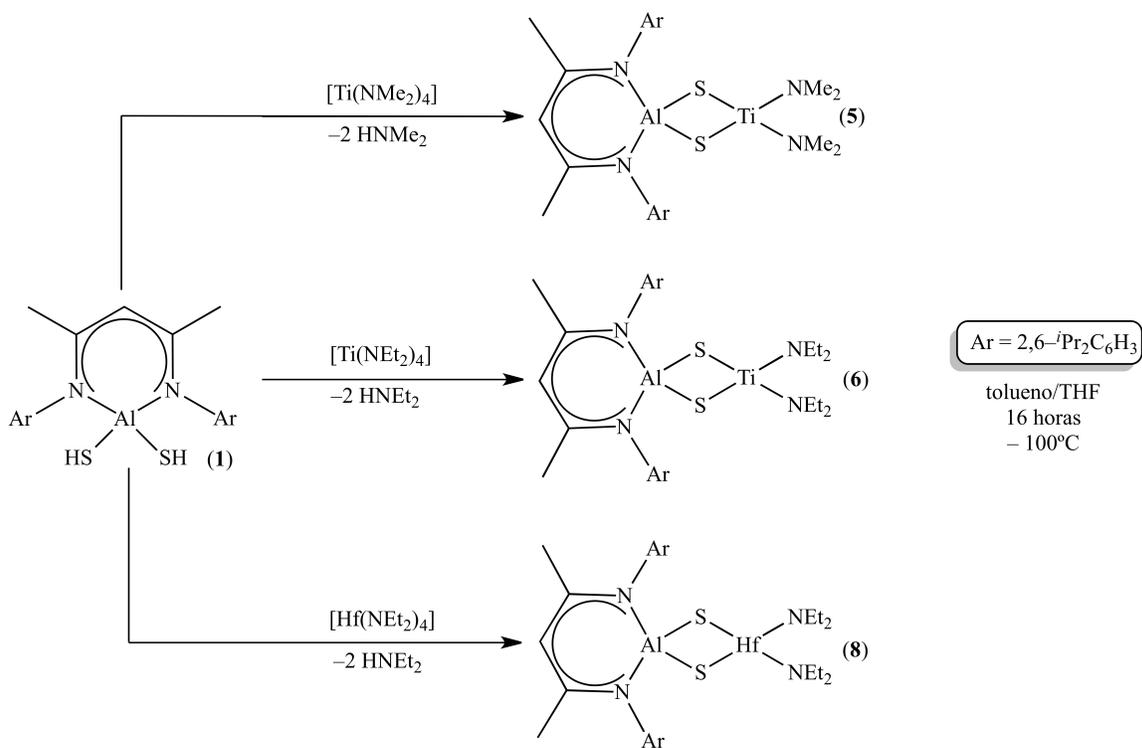
Figura 5.26. Superposición de los espectros de RMN de ^1H a 300 MHz de **8** y $[\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4]$ (C_6D_6).

5.7 Síntesis de los sulfuros del tipo $[\{\text{Dipp}\text{LAl}(\mu\text{-S})_2\}\text{M}(\text{NR}_2)_2]$

Analizando toda la evidencia de las reacciones y los diferentes métodos propuestos para la síntesis de los derivados $[\{\text{Dipp}\text{LAl}(\mu\text{-S})_2\}\text{M}(\text{NEt}_2)_2]$ se planteó la siguiente metodología para su preparación. La polaridad del disolvente es fundamental en el desplazamiento del

equilibrio de la reacción. Mayor polaridad del disolvente resulta en una mayor cantidad de los derivados bimetalicos formados (reacciones en hexano o tolueno), en el caso de la mezcla tolueno/THF como disolvente la presencia de THF tuvo como consecuencia una disminución en la formación de los derivados del tipo $[\{\text{Dipp}^{\text{Al}}\text{Al}(\mu\text{-S})_2\}\text{M}(\text{NEt}_2)_2]$. La disminución en la formación de los complejos bimetalicos en presencia de THF se puede atribuir a una coordinación del THF a los amiduros $[\text{M}(\text{NR}_2)_4]$ disminuyendo la reactividad de los mismos por un aumento en el impedimento estérico en su esfera de coordinación de los amiduros del grupo 4.

Finalmente, se eligió como método de síntesis para los derivados **5**, **6** y **8** el uso de la mezcla de tolueno/THF, ya que esta mezcla disminuye la velocidad de reacción permitiendo un mayor control sobre esta. La síntesis se realizaron partiendo de **1** y $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$, $[\text{M}(\text{NEt}_2)_4]$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Hf}$) en estequiometria 1:1 adicionando lentamente **1** a las disoluciones de los amiduros ambos disueltos en la mezcla tolueno/THF a baja temperatura (Esquema 5.5). Después de 16 horas de agitación se evaporaron las mezclas de reacción y se midieron los espectros de RMN de ^1H .



Esquema 5.5. Método general de para la síntesis de 5, 6 y 8.

5.7.1 Caracterización de $[\{^{Dipp}LAl(\mu-S)_2\}Ti(NMe_2)_2]$ (**5**)

En el espectro de RMN de 1H (Figura 5.27) para la preparación de **5** con el nuevo método se observa la formación de dos productos identificados por las señales de los protones γ en una proporción de 1:0.36 de **5** y **2** respectivamente, sugiriendo que el método propuesto sigue sin ser viable para la formación cuantitativa de **5**.

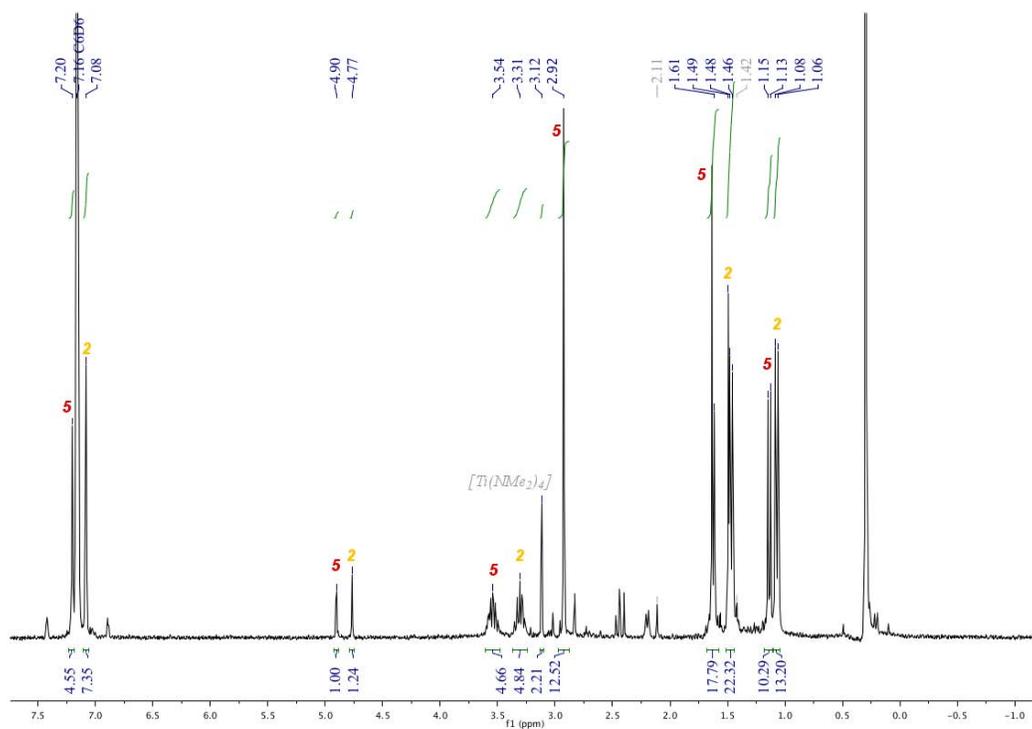


Figura 5.27. Espectro de RMN de 1H a 300 MHz del crudo de reacción de $[\{^{Dipp}LAl(\mu-S)_2\}Ti(NMe_2)_2]$ (**5**) (C_6D_6).

De este crudo de reacción se pudieron aislar varios cristales de los cuales se obtuvo el espectro de RMN de 1H para **5** (Figura 5.28) en el espectro se observan también las señales de dobles en δ 1.14 y 1.62 ppm que se asocian con los metilos de los grupos isopropilos del ligante y la señal de los metilos del esqueleto de carbono del ligante en δ 1.64 ppm (Figura 5.29). Un septuplete en δ 3.54 ppm de $-CHMe_2$. En δ 2.93 ppm se observa una señal simple que corresponde a los metilos de los dos grupos dimetilamino esperados para **5** y en δ 7.20 ppm las señales correspondientes para los protones aromáticos del ligante. A pesar de que la síntesis se realizó en una mezcla tolueno/thf las señales observadas en el espectro no indican la presencia de una proporción significativa de tolueno o THF en los cristales.

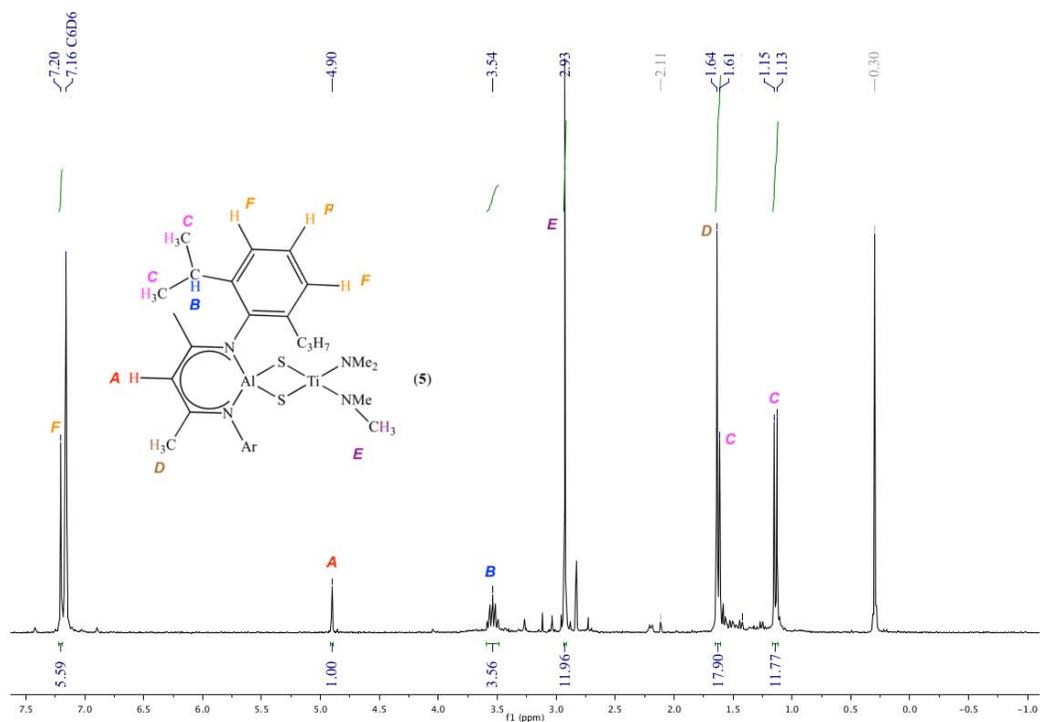


Figura 5.28. Espectro de RMN de ^1H a 300 MHz de $[\{\text{Dipp}\text{LAl}(\mu\text{-S})_2\}\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2]$ (5) (C_6D_6).

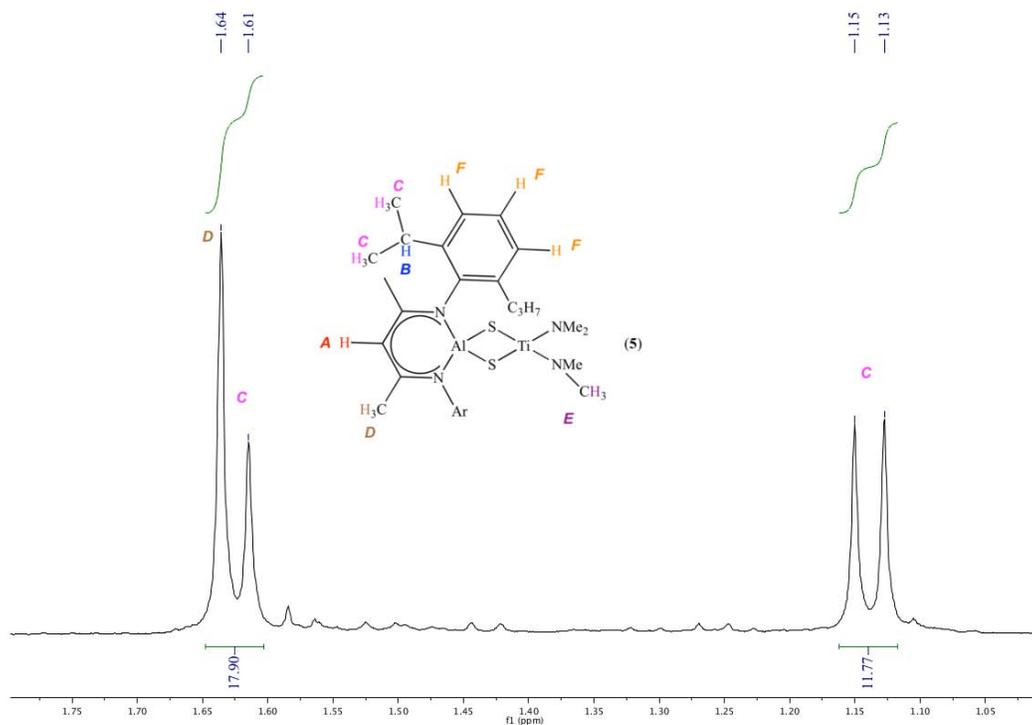


Figura 5.29. Ampliación del espectro de RMN de ^1H a 300 MHz de $[\{\text{Dipp}\text{LAl}(\mu\text{-S})_2\}\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2]$ (5) en la región de 1.00 a 1.80 ppm (C_6D_6).

El patrón de señales que se observa en el espectro de RMN de ^{13}C de **5** (Figura 5.30) es el mismo de los compuestos **2–4**. La señal que corresponde a los metilos del esqueleto de carbono de ligante se observa en δ 24.1 ppm. En δ 25.4 y 25.5 ppm se observan las señales que corresponden a los metilos de los grupos isopropilos del ligante, la señal en δ 29.0 ppm corresponde al CH de estos isopropilos. El carbono γ muestra una señal en δ 100.4 ppm. La simetría de los carbonos aromáticos en **5** es la misma observada en los compuestos **2–4** por lo que se observan las señales en δ 124.7, 139.7 y 145.4 ppm de los carbonos *meta*, *ipso* y *orto* respectivamente, la señal asociada al carbono *para* no se observa ya que se encuentra bajo la señal residual del disolvente C_6D_6 . La señal en δ 171.6 ppm corresponde al carbono del esqueleto carbonado CN que esta involucrado en la deslocalización del ligante. La señal en δ 45.2 ppm corresponde al grupo los metilos de los grupos dimetilamino de **5**. Los fragmentos NMe_2 que se pueden observar tanto en **5** como en **3** no tienen la misma naturaleza, en **3** los fragmentos NMe_2 corresponde a una dimetilamina coordinada al átomo de zirconio en **3** y su señal es muy débil en el espectro de RMN de ^{13}C debido a la dinámica que existe en esta molécula, mientras que en **5** la señal que corresponde a los metilos de este fragmento es de la misma intensidad o mayor que la que corresponde a cualquier carbono en **5** debido a que este fragmento no corresponde a una dimetilamina coordinada si no a un grupo dimetilamino enlazado al átomo de titano. En este espectro no se observa señales residuales de los disolventes de los cuales se aislaron los cristales del compuesto **5**.

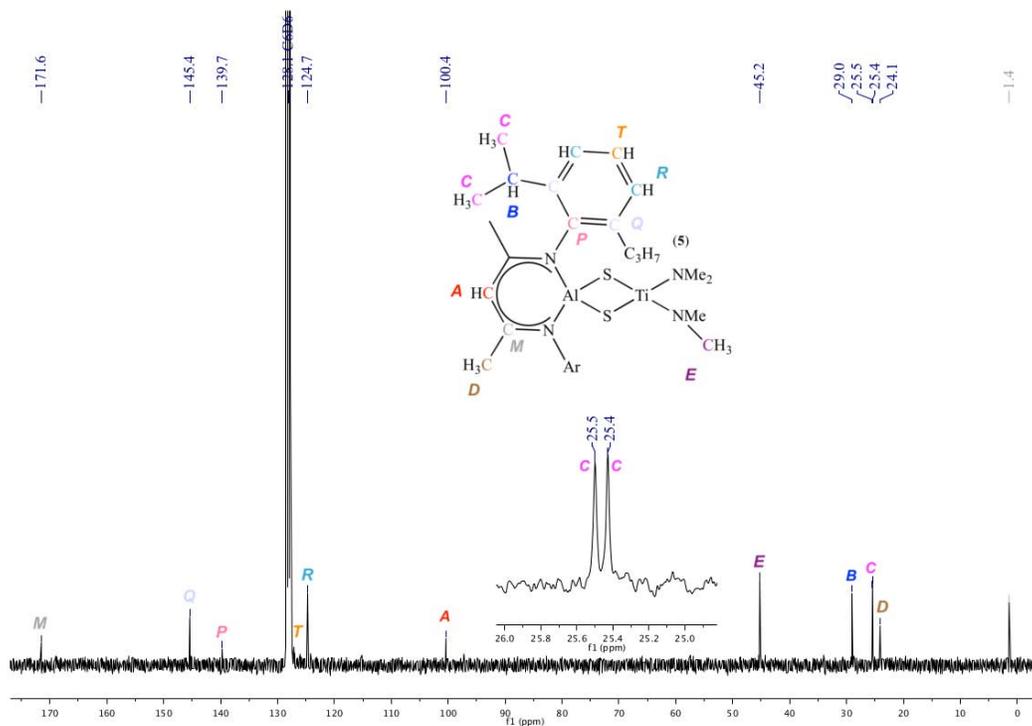


Figura 5.30. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[\{^{Dipp}\text{LAl}(\mu\text{-S})_2\}\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2]$ (**5**) (C_6D_6).

5.7.2 Caracterización de $[\{^{Dipp}\text{LAl}(\mu\text{-S})_2\}\text{Ti}(\text{NEt}_2)_2]$ (**6**)

En el espectro de RMN de ^1H (Figura 5.31) para la preparación de **6** se observa la formación de un solo producto con la señal para el $\gamma\text{-H}$ en δ 4.90 ppm. Las señales dobles correspondientes a los metilos de los grupos isopropilo se encuentran en δ 1.13 y 1.63 ppm y el septuplete del protón del carbono metino en δ 3.53 ppm. Los metilos del esqueleto del ligante tienen su señal en δ 1.66 ppm y la señal de los protones de los grupos aromáticos esta en δ 7.20 ppm. Las señales representativas de este compuesto son el triplete en δ 0.91 ppm y el cuadruplete en δ 3.36 ppm asociadas a los grupos dietilamino enlazados al átomo de titanio.

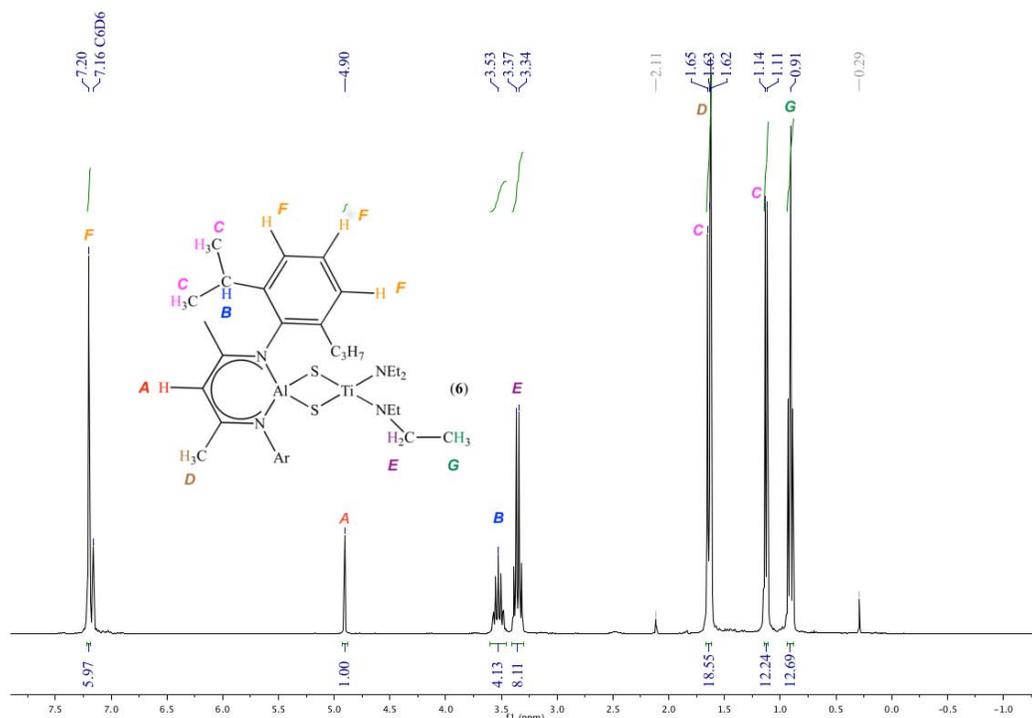


Figura 5.31. Espectro de RMN de ^1H a 300 MHz de de $[\{^{Dipp}\text{LAl}(\mu\text{-S})_2\}\text{Ti}(\text{NEt}_2)_2]$ (**6**) (C_6D_6).

En el espectro de RMN de ^{13}C de **6** (Figura 5.32) se observan el mismo patrón de señales que los compuestos **2–4**. Se observa la en 24.2 ppm que corresponde a los metilos del esqueleto de carbono del ligante. Las señales en 25.4 y 25.6 ppm corresponden a los metilos de los grupos isopropilos, la señal en 29.1 ppm corresponde al CH de estos isopropilos. La señal asociada al carbono γ se encuentra en 97.1 ppm. Las señales para los carbonos de los anillos aromáticos de **6** son cuatro por la simetría del anillo de igual manera que sucede en los compuestos **2–4** y se observan en 124.7, 139.9 y 145.5 ppm de los carbonos *meta*, *ipso* y *orto* respectivamente, sin embargo, la señal que corresponde al carbono *para* no se observa ya que se encuentra bajo la señal residual del disolvente C_6D_6 . La señal en 171.5 ppm corresponde al carbono del esqueleto carbonado CN que esta involucrado en la deslocalización del ligante. Las señales en 15.3 y 47.0 ppm corresponden a los carbonos de los CH_2 y CH_3 respectivamente del grupo dietilamino de **6**. Tanto en **4** como en **6** se encuentran los fragmentos NEt_2 pero las señales asociadas a estos fragmentos son diferentes en cada molécula, mientras que en **4** son señales débiles en **6** tienen intensidades similares a las que corresponden a los carbonos de los grupos isopropilo, esto es consecuencia de que en **4** estos fragmentos pertenecen a una dietilamina que solamente

esta coordinada al átomo de hafnio y su dinámica en solución es alta, los fragmentos en **6** corresponden a grupos dietilamino enlazados al átomo de titanio y su dinámica en solución no es comparable con la dietilamina por lo que las señales tiene una intensidad mucho mayor.

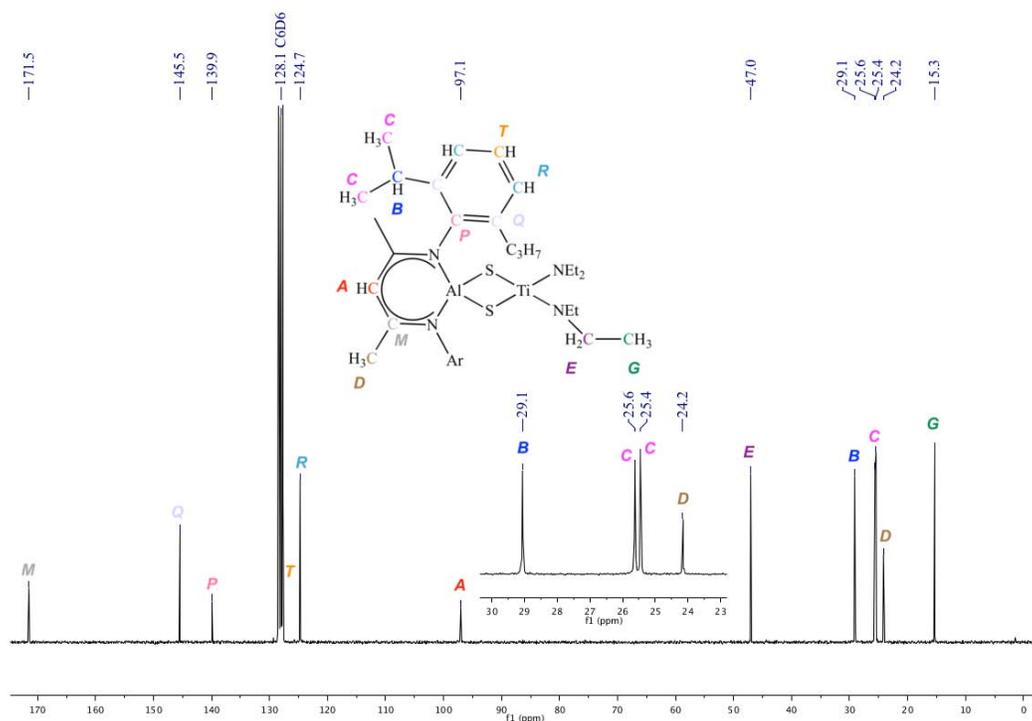


Figura 5.32. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[\{\text{Dipp}^{\text{L}}\text{Al}(\mu\text{-S})_2\text{Ti}(\text{NEt}_2)_2\}]$ (**6**) (C_6D_6).

El espectro de IR (Figura 5.33) de **6** es indicativo de la completa conversión de **1** por la ausencia de la banda en $\tilde{\nu}$ 2546 cm^{-1} de la vibración de Al–SH. En el espectro de IR en 3061 cm^{-1} se observa una banda muy pequeña posiblemente asociada a la vibración C–H de los anillos aromáticos, también se pueden observar las bandas en la zona de $2900\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ del la vibración de C–H para alcanos y finalmente en esa zona en 2866 cm^{-1} la banda asociada a la vibración de C=N. En 1382 cm^{-1} una banda intensa que indica la presencia de metilos y por ultimo la banda más intensa esta en 471 cm^{-1} que posiblemente se deba a la vibración de los enlaces M–S (M = Hf, Al).^[91] Para este espectro no se observan la banda del grupo NH de la dietilamina $\tilde{\nu}$ en 3261 cm^{-1} eliminando la posibilidad de dietilamina residual o coordinada a **6**.

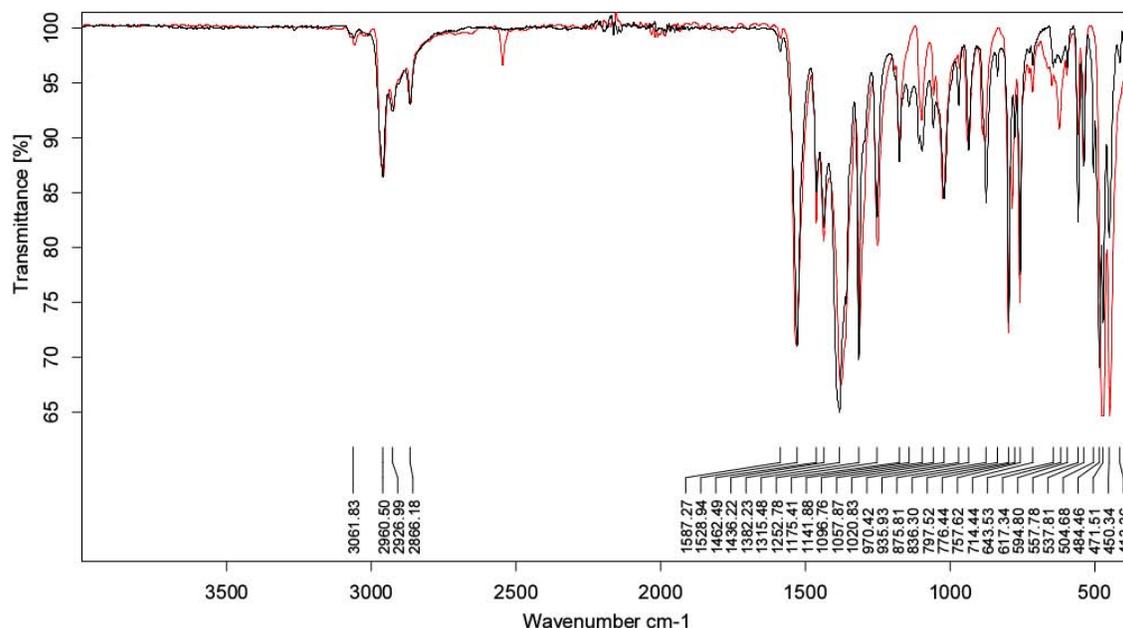


Figura 5.33. Espectro de IR(ATR) en estado sólido de $[\{^{Dipp}LAl(\mu-S)_2\}Ti(NEt_2)_2]$ (**6**) bajo atmósfera inerte de N_2 .

La estabilidad de **6** no fue suficiente para que fuera detectado algún fragmento de la estructura propuesta, solo se observan las señales que corresponde ligante libre $[^{Dipp}LH]^+$ y el fragmento $[^{Dipp}LH-Me]^+$ con las composiciones $C_{29}H_{42}N_2$ 418 m/z y $C_{28}H_{39}N_2$ 403 m/z . La estabilidad térmica de **6** llega hasta los 200 °C después de los cual descompone sin fundir. El análisis elemental de **6** coincidió con la composición propuesta para la composición $C_{37}H_{61}AlN_4S_2Ti$ (700.88 g/mol) cuyos porcentajes calculados son: C 63.40, H 8.77, N 7.99 y se encontraron C 63.12, H 8.71, N 7.71 (error: 0.28 % C, 0.06 % H, 0.28 % N). El compuesto **6** se obtiene en un rendimiento del 67 %

5.7.3 Caracterización de $[\{^{Dipp}LAl(\mu-S)_2\}Hf(NEt_2)_2]$ (**8**)

Desde los datos obtenidos, se puede concluir que con este nuevo método de síntesis se logró preparar del compuesto **6**. Finalmente, el mismo método se utilizó para la síntesis de **8** obteniendo un solo producto confirmado por el protón γ en δ 4.90 ppm y la forma general del espectro de RMN de 1H (Figura 5.34) el cual es muy parecido al espectro de **6**. Se observan las señales dobles de los metilos de los grupos isopropilo en δ 1.17 y 1.67 ppm, la señal múltiple en δ 3.68 ppm corresponde al CH de los grupos isopropilo. En δ 7.21 ppm se observan la señal correspondiente a los protones aromáticos del ligante. Al igual que **6** se

observan las señales correspondientes a los grupos dietilamino, en δ 0.94 ppm un triplete que corresponde al CH_3 y en δ 3.08 ppm un cuadruplete asociado al CH_2 . Una característica relevante del espectro de **8** en comparación con **6** es la multiplicidad de la señal correspondiente al CH del grupo isopropilo, la multiplicidad esperada es un septuplete, sin embargo, se observa una multiplicidad diferente consecuencia del traslape de esta señal con la correspondiente a la señal de $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$ y la señal en δ 1.35 ppm correspondiente a $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$ que por el desplazamiento químico de estas señales sugiere que se encuentra coordinado, las integrales de estas señales 9H (δ 3.68 ppm) y 4H (δ 1.35 ppm) en relación a la integral del protón γ sugieren que existe una sola molécula de THF coordinada a **6**. Aunque la integral de la señal en δ 3.68 ppm exactamente debería ser para 8H el traslape de las dos señales altera la integración aunado a la presencia de un 3.5% de **4** como se indica en la señal de δ 4.86 ppm.

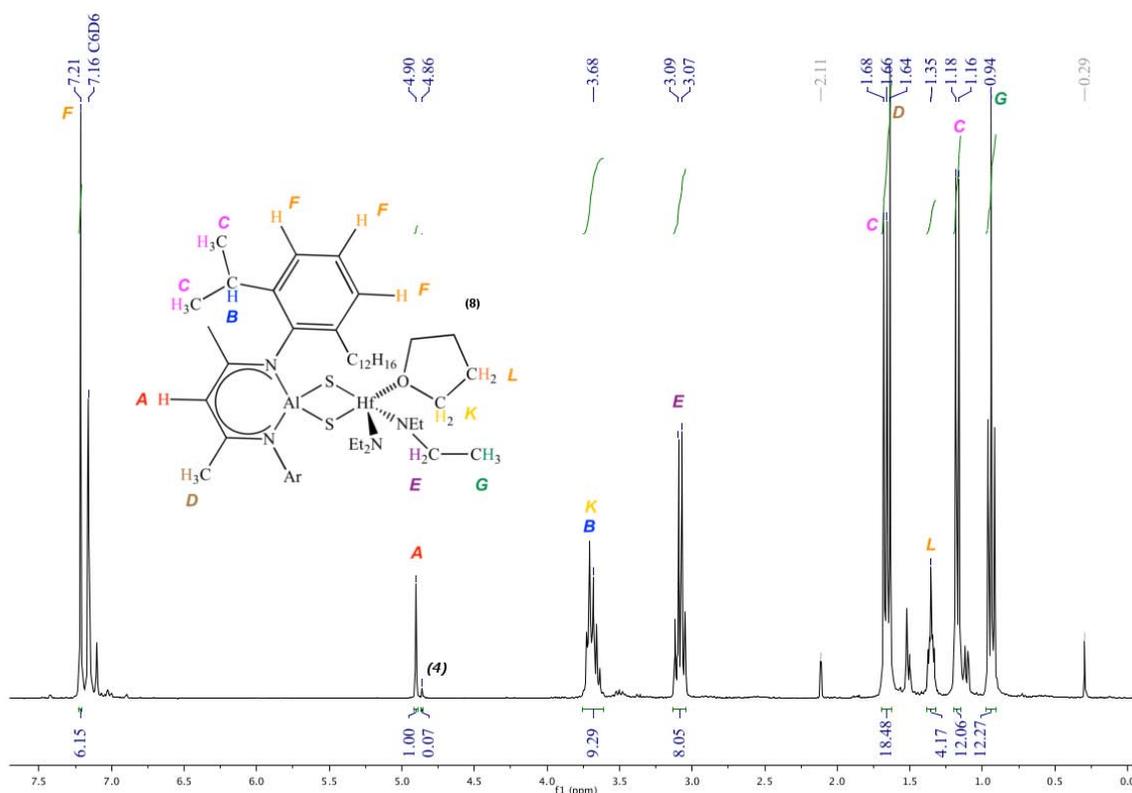


Figura 5.34. Espectro de RMN de ^1H a 300 MHz de $[\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2\}]$ (**8**) (C_6D_6).

En el espectro de RMN de ^{13}C de **8** (Figura 5.35) se observan el mismo patrón de señales que en **6**. En δ 24.1 ppm se observa la señal de los metilos del esqueleto de carbono del ligante. Las señales de los metilos de los grupos isopropilo se encuentran en δ 25.4 y δ 25.6 ppm y la señal del carbono del CH de estos isopropilos δ 29.1 ppm (Figura 5.36). La señal del carbono γ se observa en δ 97.0 ppm, mientras que las señales para los carbonos del anillo aromático son δ 124.7, 127.5, 140.4 y 145.5 ppm de los carbonos *meta*, *para*, *ipso* y *orto* respectivamente (Figura 5.37). Las señales para los carbonos de los grupos dietilamino se observan en δ 15.7 y 42.3 ppm para CH_2 y CH_3 respectivamente. Como ya se observo en el espectro de RMN de ^1H de **8** existe una molécula de THF coordinada al átomo de Hf y las señales de carbono se observan en δ 25.6 ppm $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$ y en δ 69.9 ppm para $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$

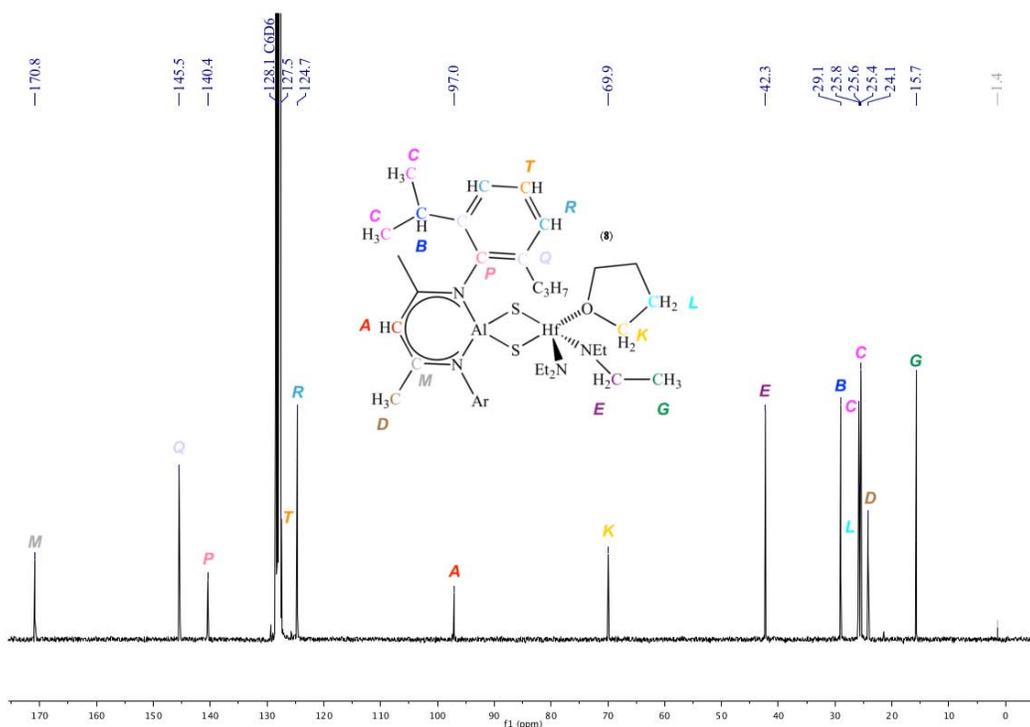


Figura 5.35. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2]$ (**8**) (C_6D_6).

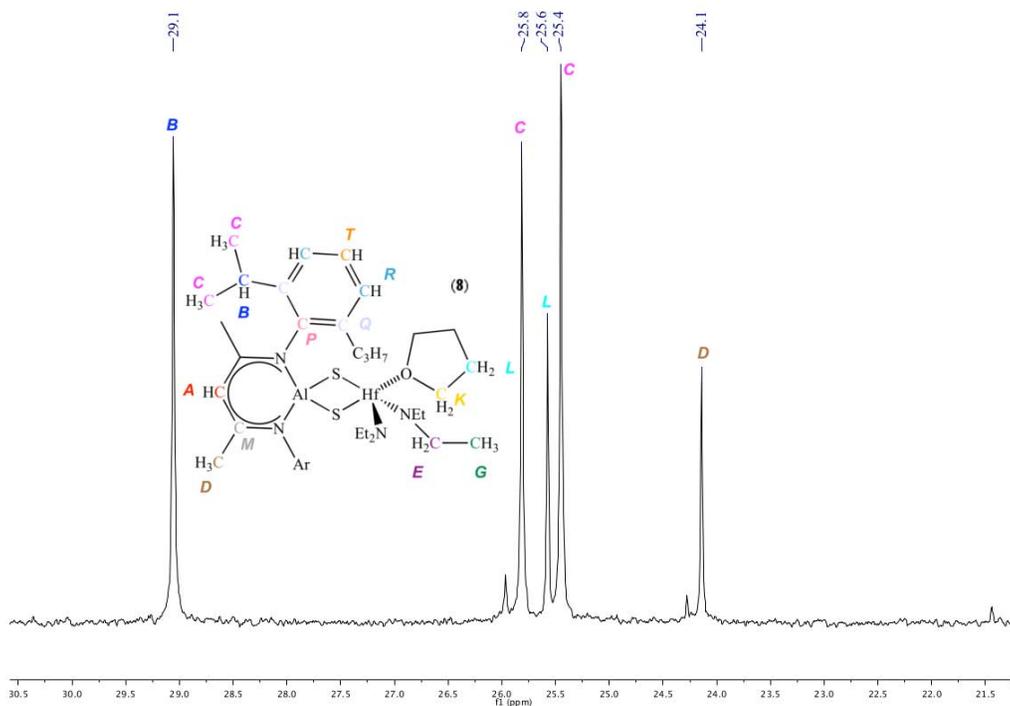


Figura 5.36. Ampliación del espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[\{\text{Dipp}\text{LAl}(\mu\text{-S})_2\}\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2]$ (8) en la región de 21 a 30 ppm (C_6D_6).

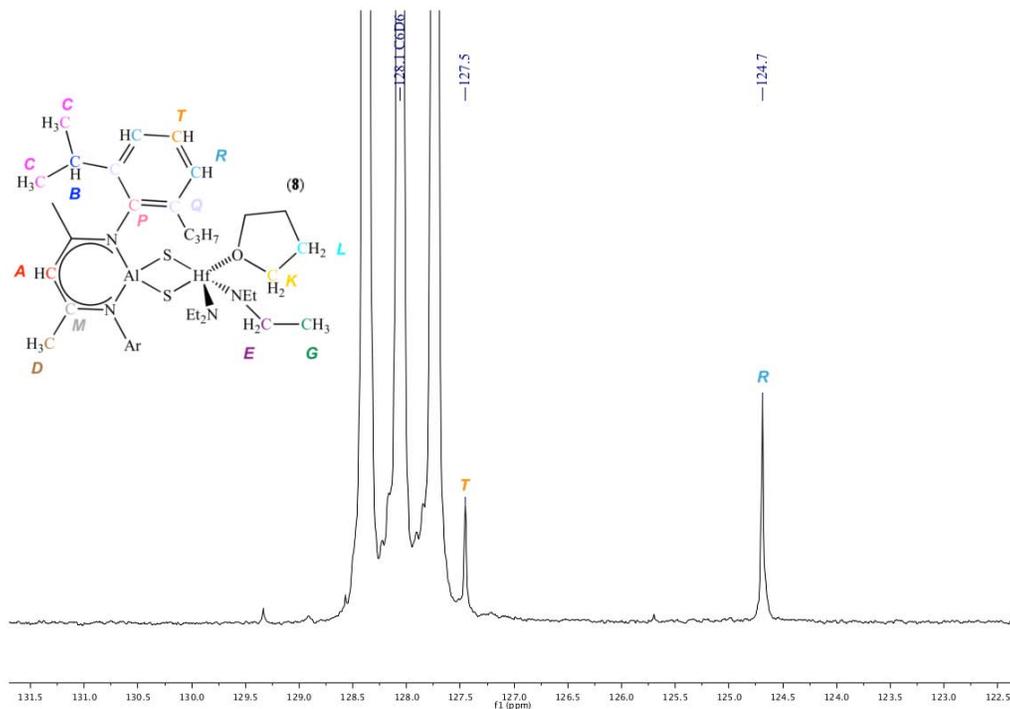


Figura 5.37. Ampliación del espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[\{\text{Dipp}\text{LAl}(\mu\text{-S})_2\}\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2]$ (8) en la región de 122 a 131 ppm (C_6D_6).

El espectro de IR (Figura 5.38) de **8**, la ausencia de la banda en $\tilde{\nu}$ 2546 cm^{-1} de la vibración de Al–SH es indicativo de la completa conversión de **1**. En el espectro de IR en 3059 cm^{-1} se observa una banda muy pequeña de la vibración C–H de los anillos aromáticos, también se pueden observar las bandas en la zona de 2900–3000 cm^{-1} de la vibración de C–H para alcanos y finalmente en esa zona en 2864 cm^{-1} la banda asociada a la vibración de C=N. En 1393 cm^{-1} una banda intensa que indica la presencia de metilos y por ultimo la banda más intensa esta en 489 cm^{-1} que posiblemente se deba a la vibración de los enlaces M–S (M = Hf, Al).^[92] Para este espectro no se observan la banda del grupo NH de la dietilamina $\tilde{\nu}$ en 3261 cm^{-1} eliminando la posibilidad de dietilamina residual o coordinada a **6**.

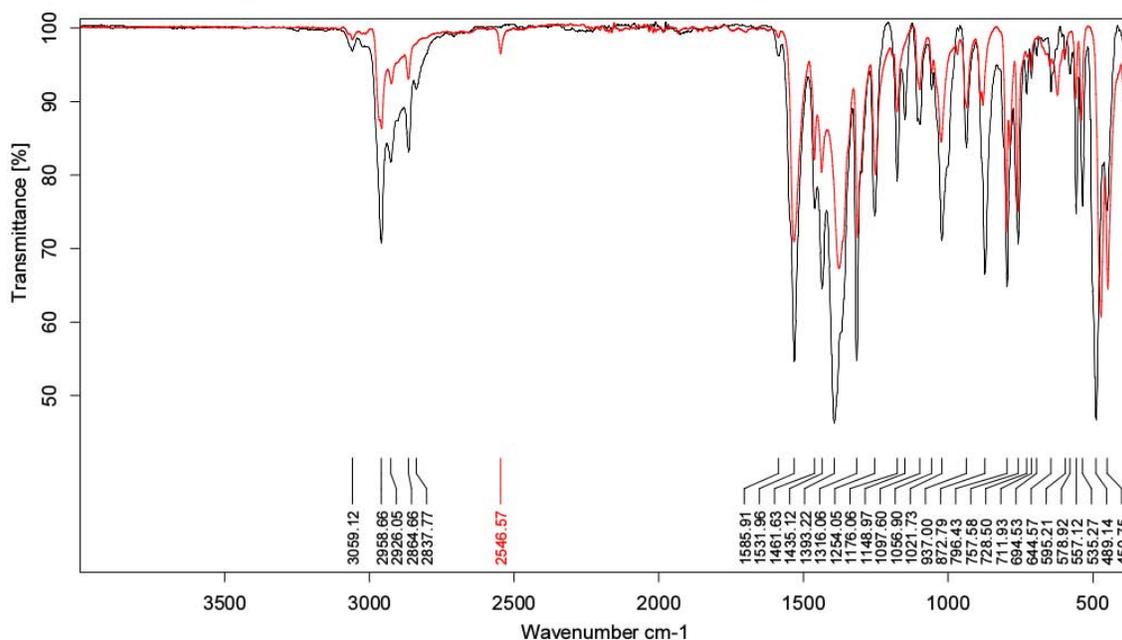


Figura 5.38. Espectro de IR(ATR) en estado sólido de $[\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2]$ (**8**) bajo atmósfera inerte de N_2 .

El rendimiento final para **8** es del 54 %. La espectrometría de masas de baja resolución por impacto electrónico (Figura 5.39) confirmó la composición propuesta para $[\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2]$ (**8**) por la estequiometría inicial de 1:1 ligante:amiduro y la ausencia de alguna amina coordinada, el ion molecular es $\text{M}^+ = [\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2]^+$ y de los fragmentos: $[\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2\text{-Me}]^+$ y $[\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2\text{-2Me}]^+$ con el patrón isotópico correcto en m/z 832.40, 817.36 y 803.35.

El análisis elemental de **8** muestra que la pureza de la muestra era la $C_{37}H_{61}AlN_4S_2Hf$ (831.51 g/mol) cuyos porcentajes calculados son: C 53.44, H 7.39, N 6.74 y se encontraron C 53.83, H 7.28, N 5.71 (error: 0.39% C, 0.11% H, 1.03% N). **8** es térmicamente estable hasta los 218 °C después de los cuales descompone sin fundir.

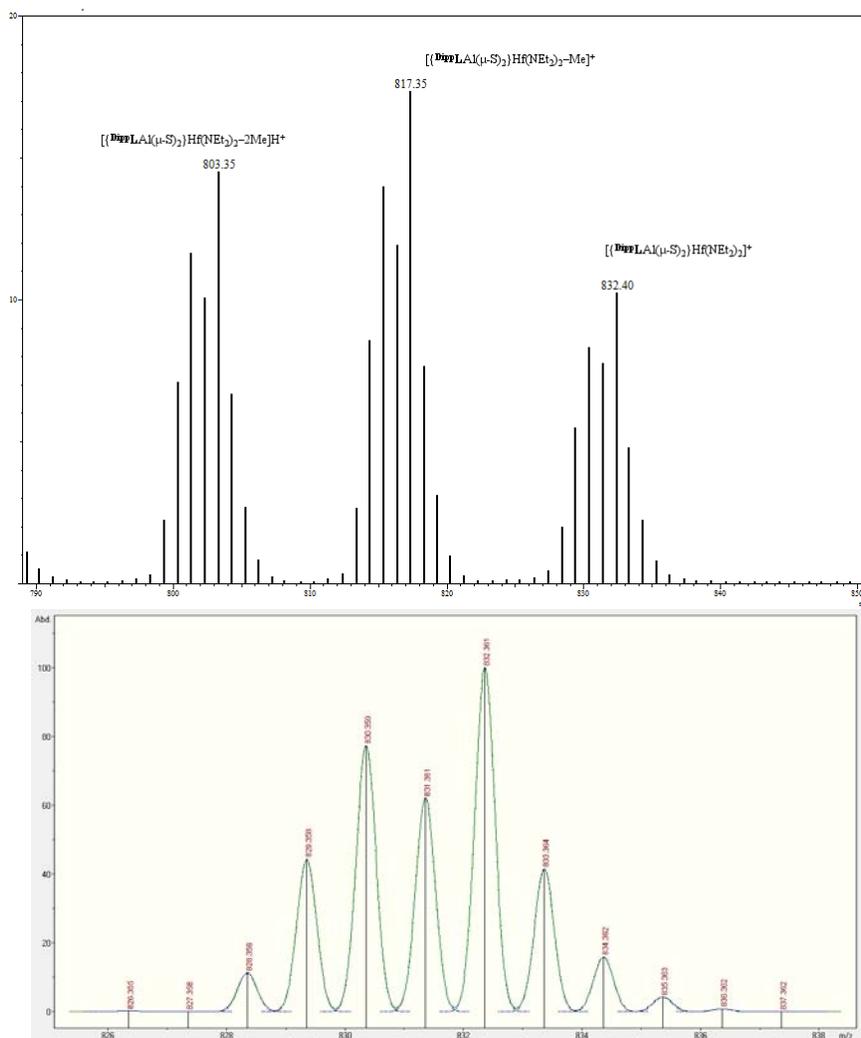


Figura 5.39. Histograma de IE-EM de $[(Dipp)_2LAl(\mu-S)_2]Hf(NEt_2)_2$ (**8**) vs calculado.

El beneficio de este método es que no se necesita utilizar como precursores los compuestos **2–4** para hacerlos reaccionar con los amiduros de metales del grupo 4. Los compuestos **6** y **8** se obtienen cuantitativamente, sin embargo, el compuesto **5** a pesar de las modificaciones no se puede evitar que proceda la reacción de formación de **2** y su purificación no se ha podido realizar de manera eficiente. Los compuestos **5** y **6** fueron preparados en las mismas condiciones de reacción con la variación del precursor de titanio

[Ti(NMe₂)₄] para **5** y [Ti(NEt₂)₄] para **6** obteniendo diferentes grupos terminales. El compuesto **5** que contiene dos grupos terminales NMe₂ no se puede aislar cuantitativamente ya que siempre existe la formación de **2**, mientras que el compuesto **6** se aísla cuantitativamente con una purificación sencilla. El precursor [Ti(NMe₂)₄] tiene una reactividad mayor que [Ti(NEt₂)₄] frente a **1** posiblemente por que el precursor con grupos dietilamino tiene un impedimento estérico mayor provocando una disminución en la velocidad de reacción, sin embargo no se puede generalizar a todos los amiduros del grupo 4 ya que en el espectro de RMN de ¹H de **8** se observa una pequeña señal que corresponde a **4** aunque el espectro de RMN de ¹H de **8** se obtuvo después de la purificación por cristalización. Los derivados **6** y **8** pueden tener aplicación como precursores para la preparación de sistemas heteromultimetálicos por los grupos terminales dietilamino reactivos.

5.8 Estructuras moleculares de los compuestos 2–5 y 8

Los monocristales de los compuestos **2–5** y **8** se obtuvieron de soluciones saturadas en una mezcla de tolueno/THF a –24 °C. Los compuestos **2**, **4** y **5** cristalizan en el grupo espacial $P\bar{1}$ con una molécula del correspondiente espirociclo, 1.197 moléculas de tolueno y 0.303 de THF (**2**), dos moléculas de **4** y 3.208 de tolueno ó cuatro moléculas de **5** en la unidad asimétrica. El compuesto **3** cristaliza en un grupo espacial monoclinico $P2_1/c$ con una molécula de **3** y dos de tolueno en la unidad asimétrica, mientras que el compuesto **8** con una molécula de **8** en la unidad asimétrica de un grupo espacial ortorrómbico $P2_12_12_1$. De la mezcla de la reacción entre **2** y [Ti(NMe₂)₄] en tolueno/hexano, fue posible aislar unos cristales anaranjado brillante que contiene una molécula de **2** y una de la forma dimérica de **5**, con una gran cantidad de disolvente congelado amorfo, en la unidad asimétrica de un grupo espacial triclinico $P\bar{1}$. A pesar de todos los esfuerzos, no fue posible refinar las posiciones del disolvente (sin embargo, se pudo identificar la presencia de tolueno y hexano) por lo cual se implementó la rutina SQUEEZE contenida en el programa PLATON para remover las contribuciones del material contenido en los huecos. El refinamiento convergió con 424 electrones contenidos en los huecos de la celda unitaria, lo cual corresponde a 4.25 moléculas de una mezcla tolueno/hexano en la unidad asimétrica. En las tablas y en las discusiones siguientes, el nombre **2a+5a** se usará para las moléculas que

forman el cococrystal y los datos para la molécula de **2** en este cristal se etiquetarán como **2a** y la forma dimérica de **5** como **5a**.

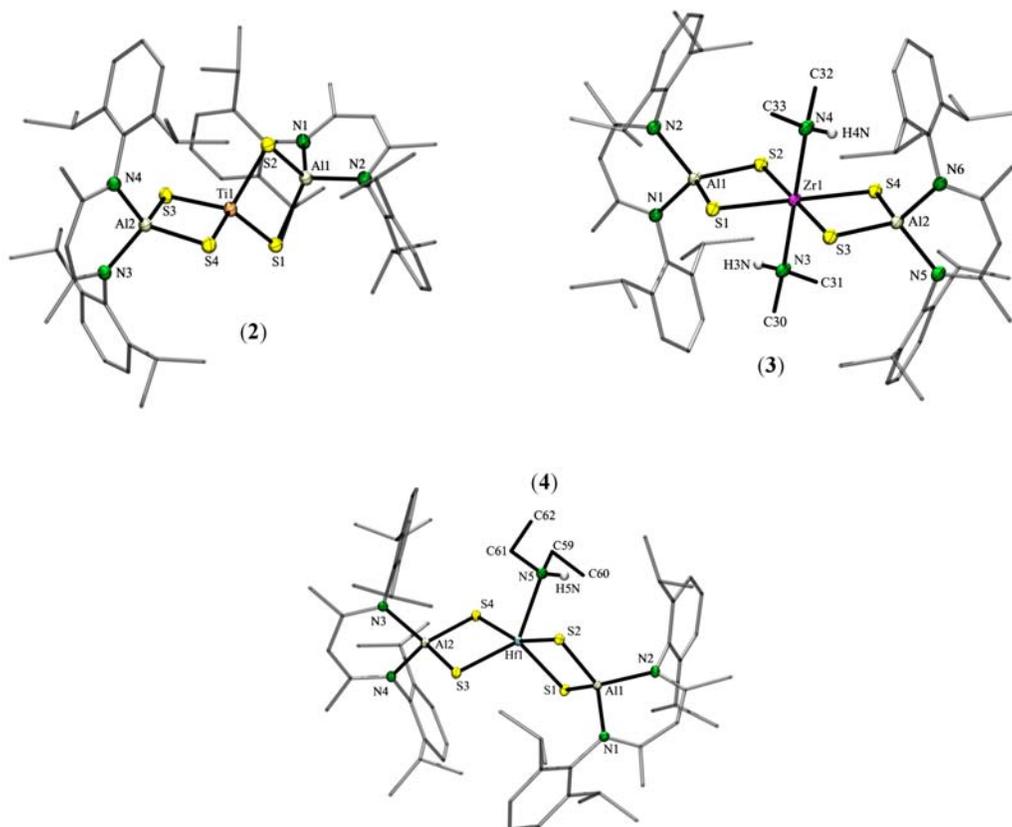


Figura 5.40. Estructuras moleculares de los compuestos **2–4** con elipsoides térmicos al 50 % para átomos distintos a carbono. Los átomos de hidrógeno y moléculas de disolvente no coordinadas fueron eliminados para efecto de claridad.

La característica principal de los compuestos **2–5** y **8** es la formación de los anillos del tipo AlS_2M ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$). Las distancias de enlace Al–S de los compuestos **2–5** y **8** se encuentran en un intervalo estrecho de $2.194(7)\text{--}2.241(7)\text{Å}$, el cual es comparable a los valores presentes en los derivados relacionados [$\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\text{TiCp}_2$] (2.197 y 2.207Å)^[15], **1** (2.217 y 2.223 Å)^[73], [$\text{DippLAl}(\mu\text{-S})(\mu\text{-NH})(1,2\text{-C}_6\text{H}_4)$] (2.227Å)^[93], [$\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\text{Al}^{\text{Dipp}}$] (2.245Å)^[70] ó [$\{(\text{Et}_3\text{NAl}(\text{I})(\mu\text{-S}))_2\}$] (2.242Å)^[78], pero estas distancias Al–S son ligeramente mayores a las del grupo de derivados de zirconio y hafnio [$(\mu\text{-O})\{\text{MesLAl}(\mu\text{-S})_2\text{M}(\text{NR}_2)_2\}$] ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}; \text{R} = \text{Me}, \text{Et}; 2.179\text{--}2.181\text{ Å}$)^[83] y significativamente más largas que las presentes en compuestos de zinc [$\{\kappa^2\text{-P,S-DippLAl}(\mu\text{-S})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2\}_2\text{Zn}$]

(2.160 Å)^[94] y galio [$\{\kappa^2\text{-P,S-DippLAl}(\mu\text{-S})(\mu\text{-O})\text{P(OEt)}_2\}\text{GaMe}_2$] (2.157 Å).^[95] Comparando este intervalo distancias de enlace Al–S con las presentes alquiltiolatos de aluminio como [$\{\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}\}\text{AlMe}_2$] (2.272 Å)^[96] y [$\{\text{Et}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}\}\text{AltBu}_2$] (2.272 Å)^[96,97] son más cortas. Los ángulos S–Al–S se encuentran en el intervalo de 100.14(3) a 104.84(2)°, donde los valores mínimos se observaron en el derivado de titanio, mientras que los máximos se observan en **8**. Estos valores son menores que los de los compuestos **1** (105.35°)^[73], [$\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}_2\text{Ge}_4\text{S}_3(\text{Li}\cdot\text{thf})_2$] (112.74°)^[15] ó [$\text{DippLAl}(\mu\text{-S}_3)_2\text{AlL}^{\text{Dipp}}$] (116.85°)^[24], pero significativamente mayores que los de [$\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\text{AlL}^{\text{Dipp}}$] (96.5°)^[70] ó [$\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\text{GeMe}_2$] (98.9°)^[13]. El análisis de las distancias de enlace Ti–S de las moléculas de **2** y **2a** (2.234(6)–2.272(6) Å), **5** (2.271(6)–2.324(6) Å) y **5a** (2.352(6)–2.367(6) Å) muestra una clara dependencia del número de coordinación del metal, así como el impedimento estérico de los de los sustituyentes unidos al átomo de titanio. Por lo tanto, en **2** y **2a**, se observan las distancias más cortas debido a la coordinación a cuatro de átomos de azufre. En **5**, dos de los átomos de azufre en la esfera de coordinación del átomo de titanio fueron substituidos por dos ligantes amino, formando dos enlaces Ti–N distancias de (1.876(2)–1.893(2) Å) considerablemente más cortas que un enlace sencillo Ti–N (2.217(4)–2.226(4) Å)^[99] pero cercanas a las distancias de compuestos con enlace doble Ti–N [$\text{TiCl}_2\{(\mu\text{-O})\text{PPh}_3\}_2(\text{N}^t\text{Bu})$] (1.672(2) Å)^[98] y [$\{\text{TiCl}_2(\text{N}^t\text{Bu})(\text{H}_2\text{N}^t\text{Bu})\}_4$] (1.671(3)–1.677(3) Å)^[99] por lo que el carácter de los enlaces Ti–N en **5** es similar al de un enlace doble. Este acortamiento es causado por la interacción de tipo π del par electrónico libre del átomo de nitrógeno a un orbital *d* del metal, resultando de una densidad electrónica mayor en el átomo de titanio comparado con **2** y **2a**, por lo tanto distancias de enlace Ti–S más largas en **5**. Finalmente, la elongación en los enlaces Ti–S en **5a** es causada por la coordinación de cinco átomos al átomo de titanio y por lo tanto una mayor densidad electrónica sobre el átomo de titanio.

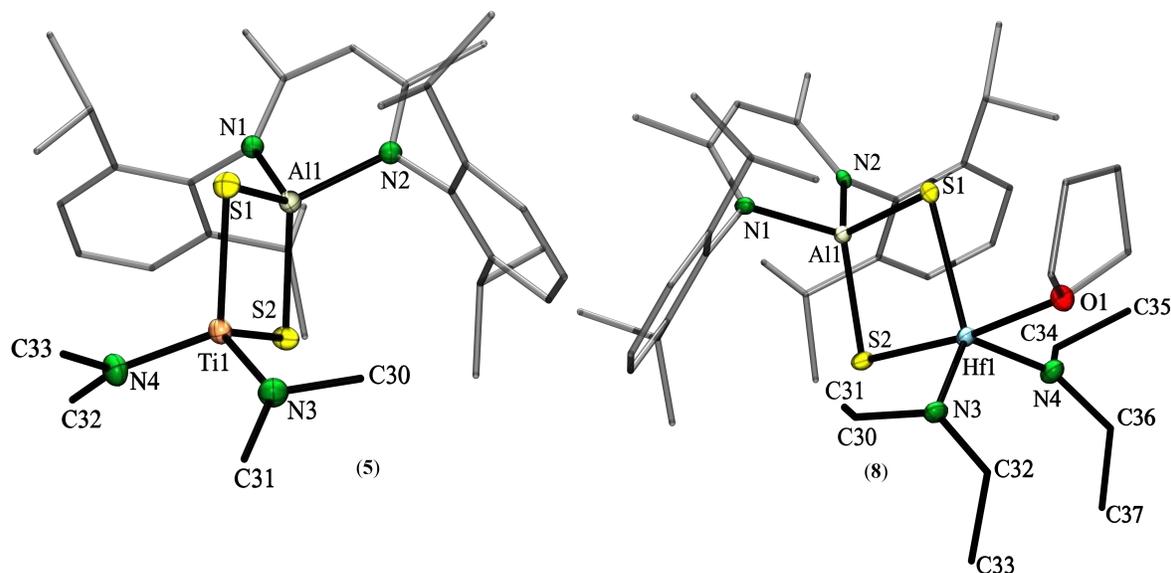


Figura 5.41. Estructuras moleculares de los compuestos **5** y **8** con elipsoides térmicos al 50 % para átomos distintos a carbono. Los átomos de hidrógeno y moléculas de disolvente no coordinadas fueron eliminados para efecto de claridad.

La naturaleza de puente de los dos grupos Me_2N en **5a** no permite la interacción entre el par de electrones libres del átomo de nitrógeno y el átomo de titanio siendo esta la causa de que las distancias $\text{Ti}-\text{N}_{\text{puente}}$ (Figura 5.37) sean mayores (2.079(2), 2.080(2), 2.217(2) y 2.218(2) Å) comparadas con las distancias $\text{T}-\text{N}$ terminales (**5**, 1.876(2)–1.893(2) Å; **5a**, 1.878(2) y 1.880(2) Å), no se presenta en **5a**. La suma de los ángulos internos de los anillos AlS_2Ti son 358.8 y 359.6° en **2**, 359.3 y 358.9° en **2a**, 359.9–360.0° en **5** y finalmente 360.0 y 359.9° para **5a**. Estos valores son muy cercanos al valor geométrico ideal de 360° para un anillo perfectamente plano, confirmando una alta tensión en los anillos de estos compuestos. Esto se evidencia también por las separaciones $\text{Al}\cdots\text{Ti}$ de 2.851(6) y 2.854(6) Å en **2**, 2.879(6) y 2.860(6) Å en **2a**, 2.881(6)–2.915(6) Å en **5**, 3.053(7) y 3.060(7) Å en **5a**, que son muy cercanas a la suma de los radios covalentes de los átomos de aluminio y titanio 2.81 Å.^[100,101] Sin embargo, no existe un enlace entre estos átomos metálicos. Las distancias $\text{S}\cdots\text{S}$ en los anillos se encuentran entre 3.463(7) y 3.471(7) Å en **2**, 3.454(6)–3.469(6) Å en **2a**, 3.468(6)–3.490(6) Å en **5** y 3.374(6)–3.382(6) Å en **5a** más largas que la suma de los radios covalentes de dos átomos de azufre (2.04 Å), pero menores a la suma de los radios iónicos informados para el anión $\text{S}^{\text{II}-}$ (3.68 Å).^[102] Una separación menor $\text{S}\cdots\text{S}$ para un anillo del tipo AlS_2M solo se puede encontrar para $\text{M} = \text{Al}$ en algunos

compuestos con formula general $R_2Al(\mu-SR')_2AlR_2$; $R = {}^tBu$, $R' = {}^tBu$ (3.310Å)^[103]; $R = {}^tBu$, $R' = 2,4,6-{}^iPr_3C_6H_2$ (2.999Å)^[104]; $R = 2,4,6-Me_3C_6H_2$, $R' =$ bencil (3.343Å); $R = Me$, $R' = Ph_3Si$ (3.270Å) y $R = 2,4,6-Me_3C_6H_2$, $R' = Ph$ (3.255Å),^[80] pero es común en los anillos del tipo Ti_2S_2 . La esfera de coordinación de los átomos de titanio en **2**, **2a** y **5** tiene una geometría tetraédrica altamente distorsionada donde los ángulos más deformados se encuentran en los anillos AlS_2Ti (97.80(2)–99.83(2)°), los ángulos exocíclicos (S-Ti-S en **2** y **2a**; S-Ti-N y N-Ti-N en **5**) están en el intervalo de 111.03(2)–118.92(2)°. En **5a**, la esfera de coordinación de los átomos de titanio se describe mejor con una geometría de bipirámide trigonal con ángulos axiales S-Ti-N de 164.2(5) y 164.8(5)°, mientras que los ángulos ecuatoriales se encuentran en el intervalo de 112.59(5)–130.74(4)°. Finalmente, el anillo Ti_2N_2 en **5a** tiene una conformación de mariposa.

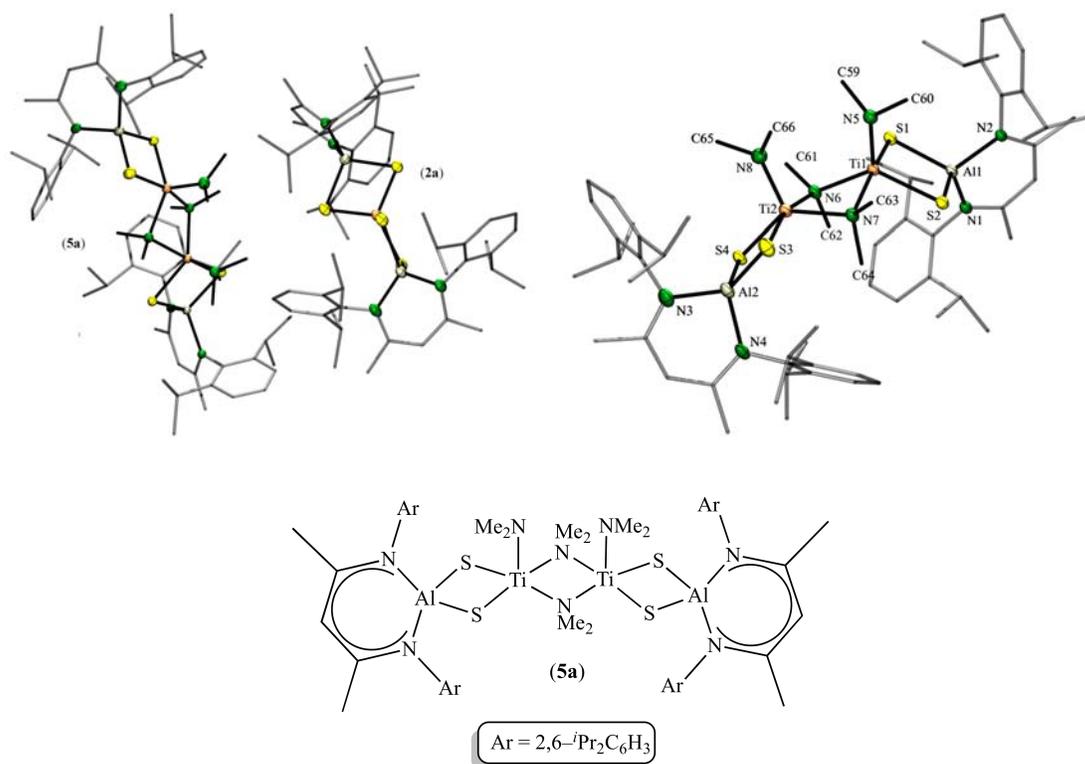


Figura 5.42. Estructura molecular del compuesto **2a+5a** y detalle de **5a** con elipsoides térmicos al 50 % para átomos distintos a carbono. Los átomos de hidrógeno y moléculas de disolvente no coordinadas fueron eliminados para efecto de claridad.

La principal diferencia estructural entre **2**, **3** y **4** es la coordinación de aminas al átomo metálico en **3** y **4**. Así, el átomo de zirconio es hexacoordinado con una geometría octaédrica, donde las dos aminas se encuentran en posición *trans* entre sí. Debido a la localización del átomo de zirconio sobre un centro de inversión, todos los ángulos *trans* son esencialmente lineales. En **4**, solamente una molécula de dietilamina está coordinada al átomo de hafnio resultando en una geometría de bipirámide trigonal altamente distorsionada. La distorsión se puede ilustrar mejor por el parámetro τ . En la celda unitaria de **4** se encuentran dos moléculas independientes de **4**, para la molécula uno y dos el parámetro de Addison τ tiene un valor de 0.42 y 0.41 respectivamente, indicando que la geometría de **4** se asemeja más a una pirámide de base cuadrada que a una bipirámide trigonal^[105]. Los ángulos ecuatoriales son para las dos moléculas independientes y se encuentran en el intervalo de 112.8–131.9°. Las distancias de enlace Zr–N (2.391(2) Å) y Hf–N (2.331(2) y 2.345(2)Å) se encuentran en el intervalo de enlace dativo confirmando la coordinación entre la amina y el átomo metálico. En el caso de hafnio, esta distancia es 0.3Å mayor a la encontrada en **8** para el grupo terminal Hf–NEt₂ (2.030(4) y 2.036(4)Å) similares a las encontradas en los compuestos [Hf(N₂^{TBS}Npy)(=N–NC₅H₅)(OTf)(py)] (1.940(5)Å)^[106] y [{Hf(NPPh₂)₄}·thf₃] (2.002(5)–2.013(5)Å)^[107] para un enlace doble Hf–N, por lo cual el enlace Hf–NEt₂ en **8** tiene un carácter de enlace doble. Las cuatro posiciones restantes de la esfera de coordinación en **3** y **4** están ocupadas por cuatro átomos de azufre de dos unidades [^{Dipp}LAl(μ-S)₂]. En **8**, el átomo de hafnio se enlaza a una unidad de [^{Dipp}LAl(μ-S)₂], dos grupos NMe₂ y una molécula de THF formando una geometría de bipirámide trigonal ligeramente distorsionada (ángulo axial de 173.4(7)° y ecuatoriales en el intervalo (117.1(2)–119.8(2)°)). Debido a la contracción lantánida, los radios covalentes de zirconio y hafnio son idénticos (1.75 Å) y de la misma manera las distancias de enlace M–S en **3** (2.511(7) y 2.539(7)Å) y **8** (2.471(9) y 2.501(9)Å) son comparables, a pesar del diferente número de coordinación para zirconio y hafnio. Sin embargo, en **4** se pueden observar dos intervalos para las distancias de enlace Hf–S. El primero (2.494(8)–2.503(8) Å) es comparable con los que se encuentran en **3** y **8**, sin embargo, el segundo, que incluye los enlaces Hf(1)–S(1) (2.397(7) Å), Hf(1)–S3 (2.429(7)Å), Hf(2)–S(5) (2.396(7)Å) y Hf(2)–S(8) (2.425(7)Å) las cuales son unas de las más cortas observadas hasta el momento y comparables solamente con el doble enlace Hf=S en (CpMe₄Et)₂Hf(S)(piridina) (2.310

Å).^[108] Por lo tanto, se puede concluir que estos enlaces también tienen un carácter de doble enlace, este comportamiento puede ser atribuible a una interacción de los pares libres de los átomos de azufre con el átomo de Hf o una interacción de carácter electrostática entre los mismos átomos que disminuye la distancia Hf–S, para poder corroborar la naturaleza de este enlace es necesario realizar un estudio teórico del compuesto **4**. La distancia de enlace Hf–O 2.300(2) Å en **8** se encuentra en el intervalo típico para enlaces D-A. En **3**, **4** y **8**, todos los anillos AlS₂M son en prácticamente planos con la suma de los ángulos internos de 359.9° (**3**) y 360.0° (**4** y **8**). Las distancias S···S en los tres compuestos se encuentran en un intervalo estrecho de 3.443(6)–3.495(6) Å y son comparables a las encontradas en los derivados de titanio, las distancias Al···M para los tres compuestos son mayores a la suma de sus radios covalentes 2.96 Å, pero las que involucran hafnio (3.089(6)···3.131(6) Å) son más cortas que para zirconio en **4** (3.222(5) Å). A partir de esto, se puede concluir que en el cambio del número de coordinación, la tensión de anillo se ve aliviada por la elongación de las distancias intermetálicas, mientras que la separación S···S permanece prácticamente sin cambios. Finalmente, hay que destacar, que el ángulo entre los planos de los anillos es 89.3 ° para **2**, 88.0 ° para **2a**, 69.6 y 70.5 ° para **4** y 0° debido a la simetría de **3**.

Tabla 5.1. Distancias de enlaces (Å) y ángulos (°) presentes en los compuestos **2**, **3** y **4**.

	2	3	4
Al–S	2.2214(8)–2.2373(7)	2.2038(7)–2.2093(7)	2.1988(8)–2.2371(8)
M–S	2.2602(6)–2.2714(6)	2.5110(5)–2.5391(5)	2.3973(5)–2.5029(5)
M–N	–	2.391(2) y 2.391(2)	2.3309(2) y 2.345(2)
Al···M	2.8511(7) y 2.8539(7)	3.2219(5) y 3.2219(5)	3.0887(6)–3.1310(6)
S···S	3.463(7) y 3.471(7)	3.447(5) y 3.447(5)	3.443(6)–3.485(6)
Al–N	1.8811(2)–1.8914(2)	1.9155(2)–1.9246(2)	1.8981(2)–1.9110(2)
N–Al–N	98.51(8) y 99.09(8)	95.84(7) y 95.84(7)	96.54(8)–97.50(8)
S–Al–S	101.74(3) y 102.23(3)	102.74(3) y 102.74(3)	102.96(3) y 103.77(3)

S-M-S	99.69(2)–118.92(2)	86.099(2)–93.901(2)	85.34(2)–95.66(1)
Al-S-M	78.57(2)– 78.86(2)	85.27(2)– 85.84(2)	81.75(2)–83.52(2)
S-M-N	–	85.34(1)– 94.66(1)	78.95(5)– 131.91(5)

Tabla 5.2. Distancias de enlaces (Å) y ángulos (°) presentes en los compuestos **5**, **5a** y **8**.

	5	5a	8
Al-S	2.2119(7)–2.2415(7)	2.1927(8)– 2.2068(8)	2.1938(2) y 2.2069(2)
M-S	2.2713(6)–2.3237(6)	2.3520(6)–2.3670(6)	2.4712(9)–2.5006(9)
M-N	1.8817(2)–1.8931(2)	1.8780(2)– 2.2177(2)	2.030(4) y 2.036(4)
Al···M	2.8807(6)–2.9124(6)	3.0529(7) y 3.0601(7)	3.1136(2)
S···S	3.462(6)–3.4908(6)	3.374(7) y 3.382(7)	3.482(2)
Al-N	1.882(2)–1.903(2)	1.906(2)–1.908(2)	1.903(5) y 1.903(4)
N-Al-N	97.70(7)–98.26(7)	96.11(8) y 96.25(7)	117.1(1)
S-Al-S	102.18(3)–103.26(3)	100.15(3)–100.54(3)	104.84(5)
S-M-S	97.80(2)–98.66(2)	91.28(2) y 91.48(2)	89.09(3)
N-M-N	108.98(7)–111.45(7)	78.68(6)– 115.27(7)	117.10(1)
Al-S-M	78.85(2)–80.14(2)	78.85(2)–80.14(2)	82.56(4) y 83.51(4)

6. Conclusiones

La estabilización termodinámica y el impedimento estérico conferidas por el ligante DippL ($\mathbf{L} = \text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})]_2^-$, $\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) al bis(hidrógenosulfuro) de aluminio [$\text{DippLAl}(\text{SH})_2$] (**1**) permitieron la preparación de nuevos sulfuros moleculares heterobimetálicos de aluminio que contienen metales del grupo 4 en condiciones suaves de reacción con una fórmula general [$\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})\}_2\text{M}(\text{HNR}_2)_n$] ($\text{M} = \text{Ti}$ (**2**), $n = 0$; $\text{M} = \text{Zr}$ (**3**), $n = 2$, $\text{R} = \text{Me}$; $\text{M} = \text{Hf}$ (**4**), $n = 1$, $\text{R} = \text{Et}$).

La naturaleza del disolvente (hexano, tolueno, thf) es un factor fundamental sobre la reactividad de **1** frente a los amiduros del grupo 4. En presencia de hexano, un disolvente de baja polaridad se promueve la formación de los compuestos **2–4**, mientras que usando disolventes de mayor polaridad como tolueno y THF se promueve la formación de los complejos [$\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2$] (**5**), [$\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}\text{Ti}(\text{NEt}_2)_2$] (**6**) y [$\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2$] (**8**).

Para los compuestos **5**, **6** y **8** se estableció que el impedimento estérico de los amiduros y la coordinación de THF a los átomos metálicos influye en la reactividad de [$\text{DippLAl}(\text{SH})_2$] (**1**); asimismo, se observó que el uso de [$\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4$] en comparación con [$\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$] para la formación del compuesto [$\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}\text{M}(\text{NR}_2)_2$] ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) tiene mejores resultados por su menor reactividad permitiendo un mayor control de la velocidad de reacción, esto se atribuye a que [$\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4$] tiene un mayor impedimento estérico en comparación de [$\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$]. Pero este comportamiento no se puede generalizar para todos los amiduros del grupo 4 debido a que para **8** no se pudo aislar completamente puro aun después de su recristalización.

Del análisis estructural se puede concluir que el cambio en el radio atómico del átomo metálico determina el número de coordinación. El compuesto **2** el cual su átomo metálico central es Ti tiene un número de coordinación de cuatro y una geometría tetraédrica distorsionada. En el caso de los compuestos **3** y **4** donde Zr y Hf respectivamente tienen un radio mayor a Ti su número de coordinación aumenta a seis y cinco respectivamente. Donde el núcleo inorgánico se distorsiona para minimizar las interacciones estéricas entre los sustituyentes del átomo metálico donde la tensión de anillos AlS_2M ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) se ve aliviada por la elongación de las distancias intermetálicas, mientras que la separación

S···S permanece prácticamente sin cambios. Finalmente, la dependencia del número de coordinación con respecto al aumento del radio atómico del centro metálico se corrobora en las estructuras de **5** y **8**; donde **5** conserva un número de coordinación cuatro y en **8** se coordina una molécula de THF al átomo de Hf.

7. Sección Experimental

7.1 Consideraciones generales

Las reacciones realizadas en este trabajo (con excepción de la preparación del ligante β -dicetiminato ^{Dipp}LH) y la manipulación de los reactivos se llevaron a cabo bajo atmósfera de nitrógeno, mediante técnicas Schlenk^[109] y de caja de guantes manteniendo niveles de O₂ y H₂O por debajo de 0.1 ppm. El material de vidrio se secó a 150 °C por 24 h y se ensambló en caliente dejándolo llegar a temperatura ambiente a presión reducida antes de utilizarse. Los disolventes utilizados se compraron con pureza HPLC o anhidros en Sigma-Aldrich para ser secados por un purificador de disolventes MBraun SPS, equipado con columnas de alúmina tipo Grubbs.

Los compuestos **2–4** fueron caracterizados por análisis elemental y las técnicas analíticas RMN de ¹H y ¹³C{¹H}, espectroscopía IR y difracción de rayos X de monocristal. Sólo el compuesto **2** presentó la suficiente estabilidad para ser caracterizado por espectrometría de masas. El C₆D₆ utilizado para la preparación de las muestras para la caracterización por RMN se secó con una aleación Na/K y se destiló en una línea Swagelok a -196 °C. Los espectros de resonancia magnética nuclear se obtuvieron en un equipo Bruker Avance III de 300 MHz. Los desplazamientos químicos se reportan en ppm y ¹H y ¹³C{¹H} se referenciaron con los protones residuales de los disolventes empleados.

La determinación de los puntos de fusión se realizó en capilares sellados en un equipo Büchi Melting Point B. Espectros de IR se determinaron en un espectrómetro FT IR Bruker Alpha-P con módulo ATR de diamante colocado dentro de la caja de guantes, en el intervalo entre 4000-400 cm⁻¹. La espectrometría de masas se realizó en un equipo Shimadzu, modelo GCMS-QP2010 Plus, con analizador de cuadrupolo, mediante inserción directa utilizando ionización por impacto electrónico con una ventana de 40–1090 *m/z*. Los análisis elementales se realizaron en un equipo marca Elementar modelo VarioMICRO cube, con una temperatura de 1150 °C en el tubo de combustión y 850 °C en el tubo de reducción, con una corriente de He de 20 mL/min y O₂ de 30 mL/min, la introducción de la muestra se realizó en charolas de estaño. Las estructuras de rayos X fueron determinadas a -173 °C bajo un flujo de nitrógeno en un difractómetro marca Bruker APEX Duo equipado con detector de área Apex II CCD y microfuentes de cobre y molibdeno INCOATEC I μ S.

El refinamiento de las estructuras cristalinas se realizó con el software Shelx^[110] utilizando la interfaz grafica de usuario SHELXLE^[111]. Los átomos de hidrógeno de enlaces C–H fueron colocados en posiciones idealizadas. El desorden fue trabajado empleando restricciones de distancia o valores de U_{ij} (SAME, SIMU, RIGU, FLAT, DFIX). La suma de las ocupaciones fue restringida a un valor unitario usando variables libres.

7.2 Materias primas

El bis(hidrógenosulfuro) de aluminio $\text{DippLAl}(\text{SH})_2$ (**1**)^[67] y los amiduros $[\text{MNR}_2]$ ($\text{M} = \text{Ti}$, Hf ; $\text{R} = \text{Et}$)^[112] fueron sintetizadas con modificaciones al método reportado en la literatura. Los demás reactivos y disolventes se adquirieron de fuentes comerciales y se utilizaron sin purificación adicional.

7.3 Síntesis de $[\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}_2\text{M}(\text{HNR}_2)_n]$ ($\text{M} = \text{Ti}$ (**2**), $n = 0$; $\text{M} = \text{Zr}$ (**3**), $n = 2$, $\text{R} = \text{Me}$; $\text{M} = \text{Hf}$ (**4**), $n = 1$, $\text{R} = \text{Et}$).

Método general de síntesis de compuestos del tipo $[\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}_2(\text{MHNR}_2)_n]$ ($\text{M} = \text{Zr}$, $\text{R} = \text{Me}$; $\text{M} = \text{Hf}$, $\text{R} = \text{Et}$): El compuesto $\text{DippLAl}(\text{SH})_2$ (0.51 g, 1.0 mmol) se suspende en 25 mL de hexano enfriado a -90 °C y se le adiciona una solución de $[\text{M}(\text{NR}_2)_4]$ (0.5 mmol) en hexano a -90 °C. La mezcla de reacción se agita por 4 horas y se filtra la materia insoluble. El disolvente se retira por evaporación a presión reducida y el producto crudo lava a temperatura ambiente tres veces con 5 mL de hexano.

$[\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}_2\text{Ti}]$ (**2**). Sólido amarillo brillante. $[\text{DippLAl}(\text{SH})_2]$ (0.51 g, 1.0 mmol) y $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$ (0.11 g, 0.5 mmol). Rendimiento 85 %, P.f. 236 °C (desc.). ^1H RMN (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 1.07$ (d, 24H, CHMe_2 , $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz), 1.47 (d, 24H, CHMe_2 , $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz), 1.49 (s, 12H, *Me*), 3.31 (sept, 8H, CHMe_2 , $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz), 4.76 (s, 2H, $\gamma\text{-H}$), 7.08 (s, 12H, *Ar-H*) ppm. ^{13}C RMN (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 24.0$ (CHMe_2), 25.3 (CHMe_2), 25.7 (*Me*), 29.2 (CHMe_2), 97.9 ($\gamma\text{-CH}$), 124.7, 138.9, 144.7 (*Ar*), 172.2 (CN) ppm. IR $\tilde{\nu} = 3262$ (C–H_{Ar}), 2957, 2924 (C–H), 2864 (C=N), 1380 (CH₃), 425 (M–S) cm^{-1} . IE–EM: (m/z) $\text{C}_{58}\text{H}_{82}\text{Al}_2\text{N}_4\text{S}_4\text{Ti}$ [M^+] calculado 1064.45 , encontrado 1064.65. Análisis Elemental (%) calculado para $\text{C}_{58}\text{H}_{82}\text{Al}_2\text{N}_4\text{S}_4\text{Ti}$ (1065.39 g/mol): C 65.39, H 7.76, N 5.26; encontrado C 65.39, H 7.86, N 5.12.

[{^{Dipp}LAAl(μ -S)₂}₂Zr(HNMe₂)₂] (**3**). Sólido beige pálido. [^{Dipp}LAAl(SH)₂] (0.51 g, 1.0 mmol) y [Zr(NMe₂)₄] (0.13 g, 0.5 mmol). Rendimiento 65 %, P.f. 166 °C (desc.). ¹H RMN (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 1.04 (d, 24H, CHMe₂, ³J_{H-H} = 6.6 Hz), 1.58 (s, 12H, Me), 1.62 (d, 24H, CHMe₂, ³J_{H-H} = 6.6 Hz), 1.83 (s, 12H, HN(CH₃)₂), 2.02 (s, 2H, HN(CH₃)₂), 3.54 (sept, 8H, CHMe₂, ³J_{H-H} = 6.6 Hz), 4.90 (s, 2H, γ -H), 7.06 (s, 12H, Ar-H) ppm. ¹³C RMN (75 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 24.3 (CHMe₂), 25.4 (CHMe₂), 25.7 (Me), 29.0 (CHMe₂), 40.6 (N-CH₃), 96.2 (γ -CH), 124.8, 127.4, 140.9, 145.8 (Ar), 170.1 (CN) ppm. IR $\tilde{\nu}$ = 3258 (NH), 3021 (C-H_{Ar}), 2962, 2926 (C-H), 2866 (C=N), 1398 (CH₃), 490 (M-S) cm⁻¹. Análisis Elemental (%) calculado para C₆₂H₉₆Al₂N₆S₄Zr (1269.54 g/mol): C 62.11, H 8.07, N 7.01; encontrado C 62.24, H 8.10, N 6.74.

[{^{Dipp}LAAl(μ -S)₂}₂Hf(HNEt₂)₂] (**4**). Sólido blanco. [^{Dipp}LAAl(SH)₂] (0.51 g, 1.0 mmol) y [Hf(NEt₂)₄] (0.23 g, 0.5 mmol). Rendimiento 72 %, P.f. 218 °C (desc.). ¹H RMN (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 0.59 (t, 6H, HN(CH₂CH₃)₂), 1.11 (d, 24H, CHMe₂, ³J_{H-H} = 6.6 Hz), 1.51 (m, 24H, CHMe₂, ³J_{H-H} = 6.6 Hz), 1.53 (s, 12H, Me), 1.97 (s, 1H, HN(CH₂CH₃)₂), 2.54 (s, 4H, HN(CH₂CH₃)₂), 3.50 (sept, 8H, CHMe₂, ³J_{H-H} = 6.6 Hz), 4.87 (s, 2H, γ -H), 7.10 (s, 12H, Ar-H) ppm. ¹³C RMN (75 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 13.9 (HN(CH₂CH₃)₂), 24.3 (Me), 25.4 (CHMe₂), 26.0 (CHMe₂), 29.0 (CHMe₂), 41.6 (HN(CH₂CH₃)₂), 97.4 (γ -CH), 124.6, 127.6, 140.5, 145.3 (Ar), 171.0 (CN) ppm. IR $\tilde{\nu}$ = 3261 md (NH), 3060 (C-H_{Ar}), 2959, 2926 (C-H), 2865 (C=N), 1382 (CH₃), 485 (M-S) cm⁻¹. Análisis Elemental (%) calculado para C₆₂H₉₃Al₂HfN₅S₄ (1269.54 g/mol): C 58.67, H 7.39, N 5.52; encontrado C 59.14, H 7.68, N 5.30.

7.4 Síntesis de [{^{Dipp}LAAl(μ -S)₂}₂M(NR₂)₂] (M = Ti; R = Me (**5**), Et (**6**), Hf (**8**); R = Et)

Método general para la síntesis de compuestos del tipo [{^{Dipp}LAAl(μ -S)₂}₂M(NR₂)₂] (M = Ti, R = Me, Et; M = Hf, R = Et): El compuesto ^{Dipp}LAAl(SH)₂ (0.51 g, 1.00 mmol) se disuelve en 25 mL de tolueno y se le gotea una solución de [M(NR₂)₄] (1.00 mmol) en 15 mL de THF a -100 °C. La mezcla de reacción se agita por 16 horas y el disolvente se retira por evaporación a presión reducida.

[{^{Dipp}Al(μ-S)₂}Ti(NMe₂)₂] (**5**). Cristales rojos en forma de prismas rectangulares [^{Dipp}Al(SH)₂] (0.51 g, 1.0 mmol) y [Ti(NMe₂)₄] (0.22 g, 1.0 mmol). ¹H RMN (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 1.14 (d, 12H, CHMe₂, ³J_{H-H} = 6.6 Hz), 1.62 (d, 12H, CHMe₂, ³J_{H-H} = 6.6 Hz), 1.64 (s, 6H, Me), 2.92 (s, 12H, N(CH₃)₂), 3.54 (m, 4H, CHMe₂, ³J_{H-H} = 6.6 Hz), 4.90 (s, 1H, γ-H), 7.20 (s, 6H, Ar-H) ppm. ¹³C RMN (75 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 24.1 (Me), 25.4 (CHMe₂), 25.5 (CHMe₂), 29.0 (CHMe₂), 45.2 (N(CH₃)₂), 100.4 (γ-CH), 124.7, 139.7, 145.4 (C-m, i, o), 171.0 (CN) ppm.

[{^{Dipp}Al(μ-S)₂}Ti(NEt₂)₂] (**6**). Sólido anaranjado rojizo. [^{Dipp}Al(SH)₂] (0.51 g, 1.0 mmol) y [Ti(NEt₂)₄] (0.34 g, 1.0 mmol). Rendimiento 67 %, P.f. 200 °C (desc.). ¹H RMN (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 0.91 (t, 12H, N(CH₂CH₃)₂, ³J_{H-H} = 6.9 Hz), 1.13 (d, 12H, CHMe₂, ³J_{H-H} = 6.6 Hz), 1.63 (d, 12H, CHMe₂, ³J_{H-H} = 6.6 Hz), 1.66 (s, 6H, Me) 3.36 (q, 4H, N(CH₂CH₃)₂, ³J_{H-H} = 6.9 Hz), 3.53 (m, 4H, CHMe₂, ³J_{H-H} = 6.6 Hz), 4.90 (s, 1H, γ-H), 7.20 (s, 6H, Ar-H) ppm. ¹³C RMN (75 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 15.3 (N(CH₂CH₃)₂), 24.2 (Me), 25.4 (CHMe₂), 25.6 (CHMe₂), 29.1 (CHMe₂), 47.0 (N(CH₂CH₃)₂), 97.1 (γ-CH), 124.7, 139.9, 145.5 (C-m, i, o), 171.5 (CN) ppm. IR $\tilde{\nu}$ = 3061 (C-H_{Ar}), 2960, 2926 (C-H), 2866 (C=N), 1382 (CH₃), 471 (M-S) cm⁻¹. Análisis Elemental (%) calculado para C₃₇H₆₁AlN₄S₂Ti (700.88 g/mol): C 63.40, H 8.77, N 7.99; encontrado C 63.12, H 8.71, N 7.71.

[{^{Dipp}Al(μ-S)₂}Hf(NEt₂)₂]. (**8**) Sólido beige pálido. ^{Dipp}Al(SH)₂ (0.51 g, 1.0 mmol) y Hf(NEt₂)₄ (0.47 g, 1.0 mmol). Rendimiento 54 %, p.f. 218 °C (desc.). ¹H RMN (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 0.94 (t, 12H, Hf-N(CH₂CH₃)₂, ³J_{H-H} = 6.9 Hz), 1.17 (d, 12H, CHMe₂, ³J_{H-H} = 6.6 Hz), 1.35 (m, 4H, O(CH₂CH₂)₂), 1.67 (d, 12H, CHMe₂, ³J_{H-H} = 6.6 Hz), 1.64 (s, 6H, Me) 3.08 (q, 8H, Hf-N(CH₂CH₃)₂, ³J_{H-H} = 6.9 Hz), 3.68 (sept, 8H, CHMe₂, O(CH₂CH₂)₂, ³J_{H-H} = 6.6 Hz), 4.90 (s, 1H, γ-H), 7.21 (s, 6H, Ar-H) ppm. ¹³C RMN (75 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 15.7 (N(CH₂CH₃)₂), 24.1 (Me), 25.4 (CHMe₂), 25.6 (O(CH₂CH₂)₂), 25.8 (CHMe₂), 29.1 (CHMe₂), 42.3 (N(CH₂CH₃)₂), 69.9 (O(CH₂CH₂)₂), 97.0 (γ-CH), 124.7, 127.5, 140.4, 145.5 (C-m, p, i, o), 170.8 (CN) ppm. IR $\tilde{\nu}$ = 3059 (C-H_{Ar}), 2958, 2926 (C-H), 2864 (C=N), 1393 (CH₃), 489 (M-S) cm⁻¹. IE-EM: (m/z) C₃₇H₆₁AlN₄S₂Hf [M⁺] calculado 832.36, encontrado 832.40, Análisis Elemental (%) calculado para C₃₇H₆₁AlN₄S₂Hf (831.51 g/mol): C 53.44, H 7.39, N 6.74; encontrado C 53.83, H 7.28, N 5.71.

7.5 Reacciones entre los compuestos 2–4 y amiduros del grupo 4

Método general para las reacciones entre [$\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}_2\text{M}(\text{HNR}_2)_n$] (M = Ti, n = 0; M = Zr, n = 2, R = Me; M = Hf, n = 1, R = Et) y $\text{M}(\text{NR}_2)_4$ (M = Ti, R = Me; M = Zr, R = Me; M = Hf, R = Et): Se pesan los compuestos 2–4 y se disuelven en tolueno. Esta solución se adiciona lentamente a una disolución del amiduro correspondiente en tolueno a $-100\text{ }^\circ\text{C}$. La mezcla de reacción se deja agitando por 4 horas, se retira el disolvente por evaporación a presión reducida.

Nota: Sólo se reportan los desplazamientos químicos en RMN de ^1H de los compuestos del tipo [$\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}_2\text{M}(\text{HNR}_2)_n$].

0.37[$\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}_2\text{Ti}$]:1[$\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2$]. Cristales rojos en forma de rombos. [$\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}_2\text{Ti}$] (0.53 g, 0.5 mmol) y $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$ (0.11 g, 0.5 mmol). ^1H RMN (300 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 1.14$ (d, 12H, CHMe_2 , $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz), 1.62 (d, 12H, CHMe_2 , $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz), 1.64 (s, 6H, Me), 2.92 (s, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.54 (m, 4H, CHMe_2 , $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz), 4.90 (s, 1H, $\gamma\text{-H}$), 7.20 (s, 6H, Ar-H) ppm.

1[$\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}_2\text{Zr}(\text{HNMe}_2)_2$]:0.25[$\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2$]. Solido Beige. [$\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}_2\text{Zr}(\text{HNMe}_2)_2$] (0.60 g, 0.5 mmol) y $[\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4]$ (0.13 g, 0.5 mmol). ^1H RMN (300 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 1.11$ (d, 3H, CHMe_2 , $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz), 1.19 (d, 3H, CHMe_2 , $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz), 1.69 (m, 12H, CHMe_2 , Me), 2.92 (s, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 4.95 (s, 1H, $\gamma\text{-H}$) ppm.

0.45[$\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}_2\text{Hf}(\text{HNEt}_2)$]:1[$\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2$]. Polvo Beige. [$\{\text{DippLAl}(\mu\text{-S})_2\}_2\text{Hf}(\text{HNEt}_2)$] (0.64 g, 0.5 mmol) y $[\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4]$ (0.23 g, 0.5 mmol). ^1H RMN (300 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 0.96$ (t, 12H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz), 1.14 (d, 12H, CHMe_2 , $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz), 1.62 (d, 12H, CHMe_2 , $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz), 1.65 (s, 6H, Me), 3.07 (q, 8H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz), 3.59 (m, 4H, CHMe_2 , $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz), 4.89 (s, 1H, $\gamma\text{-H}$), 7.19 (s, 6H, Ar-H) ppm.

8. Referencias

1. A. G. W. Cameron, *Stellar Evolution, Nuclear Astrophysics, and Nucleogenesis*, Chalk River: At. Energy Canada, **1957**.
2. D. B. Brown, J. A. Zubieta, P. A. Vella, J. T. Wroblewski, T. Watt, W. E. Hatfield, P. Day, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1945–1950.
3. M. R. DuBois, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1–9.
4. S. K. Mandal, H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 248–259, y las referencias citadas en el artículo.
5. V. Ritleng, M. J. Chetcuti, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 797–858.
6. N. Wheatly, P. Kalck, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3379–3419.
7. S. Singh, V. Jancik, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 949–951.
8. S. Singh, A. Pal, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4029–4032.
9. S. K. Mandal, P. Gurubasavaraj, H. W. Roesky, G. Schwab, D. Stalke, R. Oswald, V. Dolle, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10158–10167.
10. J. Chai, V. Jancik, S. Singh, H. Zhu, C. He, H. W. Roesky, H. G. Schmidt, M. Noltemeyer, N. S. Hosmane, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7521–7528.
11. L. Bourget-Merle, M. F. Lappert, J. R. Severn, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3031–3065.
12. E. Martínez-Vollbert, Tesis de licenciatura, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, **2013**.
13. Z. Yang, X. Ma, Z. Zhang, H. W. Roesky, J. Magull, A. Ringe, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2008**, *634*, 2740–2742.
14. Z. Yang, X. Ma, V. Jancik, Z. Zhang, H. W. Roesky, J. Magull, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, R. Cea-Olivares, R. Toscano, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3312–3315.
15. Z. Yang, X. Ma, R. B. Oswald, H. W. Roesky, C. Cui, H. G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, *45*, 2277–2280.

16. R. Vollmerhaus, P. Shao, N. J. Taylor, S. Collins, *Organometallics* **1999**, *18*, 2731–2733.
17. T. A. Pecoraro, R. R. Chianelli, *J. Catal.* **1981**, *67*, 430–435.
18. R. R. Chianelli, M. Daage, M. J. Ledoux, *Adv. Catal.* **1994**, *40*, 177–232.
19. B. Liang, X. Wang, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5375–5384.
20. J. Blake, M. Schröder, *Adv. Inorg. Chem.* **1990**, *35*, 1–80
21. W. Levason, S. D. Orchard, G. Reid, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *225*, 159–199.
22. W. Levason, G. Reid, *J. Chem. Res. (S)* **2002**, 467–462.
23. S. D. Reid, A. L. Hector, W. Levason, G. Reid, B. J. Waller, M. Webster, *Dalton Trans.* **2007**, 4769–4777.
24. Y. Peng, H. Fan, V. Jancik, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2004**, *43*, 6190–6192.
25. N. Takeda, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Top. Curr. Chem.* **2003**, *231*, 153–202, y las referencias citadas en el artículo.
26. R. Okazaki, *Phosphorus Sulfur*, **2001**, *168*, 41–50.
27. D. Coucouvanis, A. Hadjikyriacou, R. Lester, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3645–3655.
28. Y. Kim, G. K. Jnaneshwara, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1437–1447.
29. T. H. Warren, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Organometallics* **1998**, *17*, 308–321.
30. V. C. Gibson, B. S. Kimberley, A. J. R. White, D. J. J. Williams, *Chem. Commun.* **1998**, 313–314.
31. F. Chen, M. Kapon, J. D. Woollins, M. S. Eisen, *Organometallics* **2009**, *28*, 2391–2400.
32. R. G. Palgrave, I. P. Parkin, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 505–515.
33. M. Bochmann, I. Hawkins, L. M. Wilson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 344–345.

34. M. Bochmann, *Chem Vap. Deposition* **1996**, *2*, 85–96.
35. V. M. Pathak, K. D. Patel, R. J. Pathak, R. Srivastava, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2002**, *73*, 117–123.
36. J. K. Burdett, J. F. Mitchell, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1465–1473
37. D. C. Bradley, P. A. Hammersley, *J. Chem. Soc. A*, **1967**, 1894–1896.
38. C. J. Carmalt, C. W. Dinnage, I. P. Parkin, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3500–3504.
39. C. J. Carmalt, C. W. Dinnage, I. P. Parkin, J. W. Steed, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2693–2695.
40. R. Hart, W. Levason, B. Patel, G. Reid, *Dalton Trans.* **2002**, 3153–3159.
41. D. Coucovanis, R. K. Lester, M. G. Kanatzidis and D. P. Kessissoglou, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8279–8280.
42. D. Coucovanis, R. K. Lester, A. Hadjikyriacou, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3645–3655.
43. D. Coucovanis, A. Hadjikyriacou and M. G. Kanatzidis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1224–1225.
44. O. M. Kekia, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1997**, *16*, 5142–5147.
45. M. Draganjac, T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 742–757.
46. T. Matsumoto, N. Tokitoh, R. Okazaki, M. Goto, *Organometallics* **1995**, *14*, 1008–1015.
47. V. W. Yam, G. Qi, K. Cheung, *Organometallics* **1998**, *17*, 5448–5453.
48. V. Firth, E. Witt, D. W. Stephan, *Organometallics* **1998**, *17*, 3716–3722.
49. R. Hart, W. Levason, B. Patel, G. Reid, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3153–3159.
50. C. Ives, E. L. Fillis, J. R. Hagadorn, *Dalton Trans.* **2003**, *26*, 527–531.
51. C. Carmalt, E. Peters, I. Parkin, D. Tocher, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 620–624.

52. F. H. Allen, *Acta Cryst.* **2002**, B58, 380–388.
53. A. G. Orpen, *Acta Cryst.* **2002**, B58, 398–406.
54. J. A. Kerr, *CRC Handbook of Chemistry and Physics 1999-2000*, (Editor D. R. Lide), CRC Press, Boca Raton, Florida, **2000**.
55. H. Seino, T. Kaneko, S. Fujii, M. Hidai, Y. Mizobe, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 4585–4596.
56. V. Firth, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1260–1262.
57. H. Beinert, R. H. Holm, E. Münck, *Science* **1997**, 277, 653–659.
58. M. Rakowski–DuBois, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1–9.
59. N. Wheatley, P. Kalck, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3379–3419.
60. D. W. Stephan, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, 95, 41–107.
61. S. Kuwata, T. Nagano, A. Matsubayashi, Y. Ishii, M. Hidai, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 4324–4330.
62. R. Barron, *Adv. Mater. Opt. Electron.* **1995**, 5, 245–258.
63. J. L. Atwood: Anionic and Cationic Organoaluminum Compounds, in G. H. Robinson (ed.): *Coordination Chemistry of Aluminum*, VCH Publishers, Inc., New York, **1993**, p. 197.
64. C. Cui, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, *Organometallics* **1999**, 18, 5120–4276.
65. K. S. Klimek, J. Prust, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, *Organometallics* **2001**, 20, 2047–2051.
66. C. H. Harlan, E. G. Gillan, S. G. Bott, A. R. Barron, *Organometallics* **1996**, 15, 5479–5488.
67. S. Schulz, H. W. Roesky, H. J. Koch, G. M. Sheldrick, D. Stalke, A. Kuhn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 1729–1731.
68. H. Cowley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, 30, 1143–1453.

69. T. Hirabayashi, K. Inoune, K. Yokota, Y. Ishii, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 92, 139–145.
70. V. Jancik, M. M. Moya-Cabrera, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, D. Neculai, A.-M. Neculai, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3508–3512.
71. Y. Peng, H. Fan, V. Jancik, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6190–6192.
72. C. Cui, H. W. Roesky, H. Hao, H. G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1815–1817.
73. V. Jancik, Y. Peng, H. W. Roesky, J. Li, D. Neculai, A. M. Neculai, R. Herbst-Irmer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1452–1453.
74. S. González-Gallardo, V. Jancik, R. Cea-Olivares, R. A. Toscano, M. Moya Cabrera, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2895–2898.
75. R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9566–9567.
76. C. J. Harlan, E. G. Gillan, S. G. Bott, A. R. Barron, *Organometallics* **1996**, 15 (26), 5479–5488.
77. C. Schnitter, A. Klemp, H. W. Roesky, H. G. Schmidt, C. Röpken, R. Herbst-Irmer, M. Noltemeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 2033–2039.
78. A. Ecker, R. Köppe, C. Üffing, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 817–822.
79. R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *Chem. Commun.* **1998**, 335–336.
80. M. Taghiof, M. J. Heeg, M. Bailey, D. G. Dick, R. Kumar, D. G. Hendershot, H. Rahbarnoohi, J. P. Oliver, *Organometallics* **1995**, 14, 2903–2917.
81. V. Jancik, H. W. Roesky, D. Neculai, A. M. Neculai, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6192–6196.
82. V. Jancik, H. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 60126–6018.
83. S. Hidalgo-Bonilla, R. Peyrot, V. Jancik, J. Barroso-Flores, M. Reyes-Lezama, M. Moya-Cabrera, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2849–2857.

84. N. Burford, M. D'eon, P. J. Ragogna, R. McDonald, M. J. Ferguson, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 734–738.
85. A. Panda, M. Stender, R. J. Wright, M. M. Olmstead, P. Klavins, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3909–3916.
86. I. Saur, S. G. Alonso, H. Gornitzka, V. Lemierre, A. Chrostowska, J. Barrau, *Organometallics* **2005**, *24*, 2988–2996.
87. P. H. M. Budzelaar, A. B. van Oort, A. G. Orpen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *10*, 1485–1494.
88. G. Scheibe, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1923**, *56*, 137–148.
89. S. S. Malhotra, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc. Abstr.* **1960**, 3812–3822.
90. B. Qian, D. L. Ward, M. R. Smith, *Organometallics* **1998**, *17*, 3070–3076.
91. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A, Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, Wiley, 4th Edition, New York, **1986**, p. 138–144.
92. D. Solis-Ibarra, M. J. Velasquez-Hernandez, Raul Huerta-Lavorie, V. Jancik, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8907–8917.
93. Z. Yang, P. Hao, Z. Liu, X. Ma, H. W. Roesky, K Sun, J. Li. *Organometallics* **2012**, *31*, 6500–6503.
94. A. P. Gómora-Figueroa, V. Jancik, R. Cea-Olivares, R. A. Toscano, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10749–10753.
95. V. Jancik, A. P. Gómora-Figueroa, M. Moya-Cabrera, R. A. Toscano, R. Cea-Olivares, *Synth. React. Inorg. Me.* **2007**, *37*, 741–744.
96. G. A. Horley, G. Kociok-Köhn, K. C. Molloy, J. Rodriguez-Castro, S. Morreale Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1699–1704.
97. C. N. McMahon, J. A. Francis, S. G. Bott, A. R. Barron, *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 67–72.
98. C. H. Winter, P. H. Sheridan, T. S. Lewkebandara, M. J. Heeg, J. W. Proscia, *J. Am.*

- Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1095–1097.
99. C. J. Carmalt, A. C. Newport, I. P. Parkin, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4055–4059.
100. J. C Slater, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 3199–3204.
101. B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2831–2038.
102. N. N. Greenwood, A. Earnshaw in *Chemistry of the Elements*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, **1998**, pp 662–663.
103. S. Daniel, D. M. Hoffman, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3843–3849.
104. R. J. Wehmschulte, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2593–2599.
105. A. W. Addison, T. N. Rao, *J. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1349–1356.
106. H. Herrmann, T. Gehrman, H. Wadepl, L. H. Gade *Dalton Trans.*, **2008**, 6231–6241
107. T. Gröb, K. Harms, K. Dehnicke *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1801–1806.
108. W. A. Howard, G. Parkin, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, c1–c4.
109. D. F. Shriver, M. A. Drezdon, *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, 2a. ed., McGraw-Hill, Nueva York, **1969**.
110. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112–122.
111. *SHELXL*: C. B. Hüsbchle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.
112. D. C. Bradley, I. M. Thomas, *J. Chem. Soc.* **1960**, *137*, 3857–3861.

9. Apéndice

Tabla 9.1. Datos cristalográficos y detalles del refinamiento para los compuestos **2** y **3**.

Compuesto	2	3
Fórmula	C _{67.59} H ₉₄ Al ₂ N ₄ O _{0.30} S ₄ Ti	C ₇₆ H ₁₁₂ Al ₂ N ₆ S ₄ Zr
Peso Molecular	1197.59	1383.13
Sistema Cristalino	triclínico	monoclínico
Grupo Espacial	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
Temperatura, K	100(2)	100(2)
λ , Å	1.54178	1.54178
a , Å	12.8291(3)	13.9864(3)
b , Å	13.0576(3)	18.9847(5)
c , Å	23.0346(4)	15.5711(3)
α , deg	75.1320(1)	90
β , deg	75.2630(1)	113.7460(1)
γ , deg	72.5360(1)	90
V , Å ³	3491.13(1)	3784.52(2)
Z	2	2
ρ_{calc} , g·cm ⁻³	1.139	1.214
μ , mm ⁻¹	2.701	2.778
$F(000)$	1284	1480
Tamaño del cristal, mm ³	0.195×0.175×0.080	0.200×0.084×0.057
Intervalo θ , deg	3.618 to 67.799	3.452 to 67.887
Índices	-15 ≤ h ≤ 15 -15 ≤ k ≤ 15 -27 ≤ l ≤ 27	-16 ≤ h ≤ 16 -22 ≤ k ≤ 21 -18 ≤ l ≤ 18
Reflexiones colectadas	53454	33396
Reflexiones Independientes (R_{int})	12310 (0.0313)	6847 (0.0354)
Datos / Restricciones / Parámetros	12310 / 2163 / 1054	6847 / 492 / 505
GoF on F^2	1.040	1.016
R_1 , ^a wR_2 , ^b ($I > 2\sigma(I)$)	0.0411, 0.1219	0.0307, 0.0743
R_1 , ^a wR_2 , ^b (todos los datos)	0.0485, 0.1287	0.0391, 0.0784
Punto Residual Máximo/Mínimo, e·Å ⁻³	1.065 / -0.410	0.431 / -0.387

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

Tabla 9.2. Datos cristalográficos y detalles del refinamiento para los compuestos **4** y **5**.

Compuesto	4	5
Fórmula	$C_{73.22}H_{105.82}Al_2HfN_5S_4$	$C_{33}H_{53}AlN_4S_2Ti$
Peso Molecular	1416.81	644.79
Sistema Cristalino	triclínico	triclínico
Grupo Espacial	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Temperatura, K	100(2)	100(2)
λ , Å	0.71073	0.71073
a , Å	12.4160(3)	12.0573(3)
b , Å	24.6716(6)	23.8733(6)
c , Å	25.7151(6)	25.0447(7)
α , deg	108.0510(1)	95.6890(1)
β , deg	98.1890(1)	90.3960(1)
γ , deg	90.6460(1)	91.3690(1)
V , Å ³	7400.2(3)	7171.2(3)
Z	4	8
ρ_{calc} , g·cm ⁻³	1.272	1.194
μ , mm ⁻¹	1.589	0.407
$F(000)$	2969	2768
Tamaño del cristal, mm ³	0.152×0.151×0.093	0.353×0.192×0.180
Intervalo θ , deg	1.388 to 25.272	0.857 to 25.286
Índices	$-14 \leq h \leq 14$ $-29 \leq k \leq 29$ $-30 \leq l \leq 30$	$-14 \leq h \leq 14$ $-28 \leq k \leq 28$ $-30 \leq l \leq 30$
Reflexiones colectadas	136345	132917
Reflexiones Independientes (R_{int})	26822 (0.0375)	26042 (0.0435)
Datos / Restricciones / Parámetros	26822 / 2074 / 1949	26042 / 711 / 1724
GoF on F^2	1.023	1.026
$R_1,^a wR_2^b (I > 2\sigma(I))$	0.0221, 0.0468	0.0349, 0.0819
$R_1,^a wR_2^b$ (todos los datos)	0.0281, 0.0490	0.0478, 0.0886
Punto Residual Máximo/Mínimo, e·Å ⁻³	0.514 / -0.392	0.548 / -0.365

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

Tabla 9.3. Datos cristalográficos y detalles del refinamiento para los compuestos **5a** y **8**.

Compuesto	5a	8
Fórmula	C ₁₂₄ H ₁₈₈ Al ₄ N ₁₂ S ₈ Ti ₃	C ₄₁ H ₆₉ AlHfN ₄ O _{0.98} S ₂
Peso Molecular	2354.95	903.30
Sistema Cristalino	triclínico	ortorrómbico
Grupo Espacial	$P\bar{1}$	$P2_12_12_1$
Temperatura, K	100(2)	100(2)
λ , Å	0.71073	0.71073
a , Å	15.0425(5)	13.4828(5)
b , Å	18.4862(6)	15.6181(6)
c , Å	28.7805(9)	20.9436(7)
α , deg	94.6920(1)	90
β , deg	96.9560(1)	90
γ , deg	99.5300(1)	90
V , Å ³	7792.2(4)	4410.2(3)
Z	2	4
ρ_{calc} , g·cm ⁻³	1.004	1.360
μ , mm ⁻¹	0.322	2.514
$F(000)$	2524	1871
Tamaño del cristal, mm ³	0.282×0.152×0.093	0.264×0.263×0.218
Intervalo θ , deg	1.645 to 29.065	1.796 to 25.251
Índices	-20 ≤ h ≤ 20 -25 ≤ k ≤ 25 -39 ≤ l ≤ 39	-16 ≤ h ≤ 16 -18 ≤ k ≤ 18 -25 ≤ l ≤ 25
Reflexiones colectadas	156069	38020
Reflexiones Independientes (R_{int})	41651 (0.0642)	7994 (0.0341)
Datos / Restricciones / Parámetros	41651 / 1245 / 1688	7994 / 363 / 552
GoF on F^2	1.027	1.029
R_1 , ^a wR_2 ^b ($I > 2\sigma(I)$)	0.0484, 0.1160	0.0204, 0.0431
R_1 , ^a wR_2 ^b (todos los datos)	0.0838, 0.1311	0.0231, 0.0444
Punto Residual Máximo/Mínimo, e·Å ⁻³	0.841 / -0.695	0.993 / -0.367
SQUEEZE	Removidos 424 electrones (8.5 tol+hex) por celda unitaria	

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