



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**Silicatos multinucleares funcionalizados como modelos de superficies y su uso en activación de CO<sub>2</sub>**

**TESIS**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**DOCTORA EN CIENCIAS**

PRESENTA

M. en Q. Jovana Pérez Pérez

Dr. Vojtech Jancik

Instituto de Química UNAM  
Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM

Ciudad Universitaria, Ciudad de México. Agosto, 2020.



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

Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens

Presidente

Dr. Rafael Moreno Esparza

Vocal

Dr. Noé Zúñiga Villareal

Vocal

Dra. Noemí Andrade López

Vocal

Dra. Elizabeth Gómez Pérez


Secretaria



Dr. Vojtech Jancik

---

Asesor



M. en Q. Jovana Pérez Pérez

---

Sustentante

## Declaratoria

El presente trabajo se realizó bajo la dirección del Dr. Vojtech Jancik en el laboratorio de Inorgánica 1 del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM (CCIQS UAEM-UNAM) y fue desarrollado con el apoyo económico de una beca otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), para realizar estudios de doctorado con número de becario 305746. Asimismo, este trabajo fue realizado con el apoyo financiero de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la UNAM (PAPIIT proyecto IN206218) y de CONACyT (proyecto 285054).

Parte de este trabajo ha sido presentado en el 51° Congreso Mexicano de Química SQM-2016 (Pachuca de Soto, Hidalgo), en el Encuentro de Química Inorgánica EQI-2017 (Hermosillo, Sonora), en la International School on Fundamental Crystallography, ISFC-2018 (Bogotá, Colombia), en la ACS Summer School on Green Chemistry & Sustainable Energy 2019 (Golden, Colorado, USA) y en el 7th Latin American Symposium on Coordination and Organometallic Chemistry, SILQCOM-2019 (Cartagena de Indias, Colombia). También se presentó en los simposios internos (2017, 2018 y 2019) del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM (CCIQS UAEM-UNAM) y en el QuimiUNAM 2018.

La investigación resultante de este trabajo es original, hasta la fecha se ha publicado un artículo derivado de esta investigación [J. Pérez-Pérez, U. Hernández-Balderas, D. Martínez-Otero, V. Jancik, **Bifunctional silanol-based HBD catalysts for CO<sub>2</sub> fixation into cyclic carbonates**, *New J. Chem.*, 2019, 43, 18525-18533] y ninguna parte de los resultados aquí presentados pertenece a otras tesis.

*A la mujer más admirable.*

*A mi mamá, con todo mi cariño.*

## ***Agradecimientos***

*A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), por permitirme ser parte de su comunidad.*

*Al personal administrativo del Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, por el apoyo otorgado a lo largo de mis estudios de doctorado.*

*Al Dr. Vojtech Jancik, por abrirme las puertas del laboratorio, por toda su paciencia y por todas sus enseñanzas.*

*A los integrantes del comité tutor, Dra. Noemí Andrade López y al Dr. Marcos Hernández Rodríguez, por todas sus valiosas observaciones y aportaciones a este trabajo durante mis estudios de doctorado.*

*A la Dra. Erika Martín Arrieta,<sup>†</sup> por sus palabras de ánimo cuando comencé los estudios de doctorado, así como por todas las observaciones atinadas a este proyecto como miembro del comité tutor. Sin duda, una mujer digna de admiración.*

*A los miembros del Jurado asignado en las evaluaciones de candidatura y de comité tutor ampliado, Dr. Raymundo Cea Olivares, Dr. Ilich Argel Ibarra Alvarado, Dr. Matthew Assay, Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez y Dr. Jesús Gracia Mora.*

*A mis sinodales, Dra. Noemí Andrade López, Dra. Elizabeth Gómez Pérez, Dr. Noé Zúñiga Virrereal, Dra. Noráh Y. Barba Behrens y Dr. Rafael Moreno Esparza, por sus valiosos comentarios y observaciones a este trabajo.*

*Agradezco a los técnicos académicos del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, en especial al Dr. Uvaldo Hernández Balderas por toda su paciencia y ayuda brindada para la realización de este trabajo, por su colaboración en el diseño de experimentos en el área de catálisis, así como en el análisis de muestras por cromatografía de gases (GC) y de permeación en gel (GPC). Al Dr. Diego Martínez Otero, por su colaboración en los estudios de difracción de rayos X de monocristal. A la M. en C. María de las Nieves Zavala Segovia por la obtención de espectros de RMN. A la M. en C. Lizbeth Triana Cruz por su apoyo en lo referente a espectrometría de masas así como en la obtención de espectros de infrarrojo. A la M. en C. Alejandra Núñez Pineda por su apoyo en análisis elemental. A la L. I. A Citlalit Martínez Soto y la M. en C. Melina Tapia Tapia por su asistencia técnica.*

*A la Dra. Carmen Márquez Alonso y a la M. en C. Lucero Ríos Ruiz del Instituto Química, UNAM. Por su apoyo en el análisis de muestras mediante cromatografía.*

*A mis compañeros del laboratorio de Inorgánica I. A Luis Ramón Ortega Maldovinos, Miriam Velásquez Hernández, Aarón Torres Huerta, María del Carmen González Mancilla, Víctor Augusto Moreno, Ricardo Domínguez, Belén Sánchez, Daniel Pérez, Juan de Dios Guzmán, Vinicio Mena, Raúl Segovia y Sergio Valencia.*

*A mis padres, hermanos y sobrinos. Por su cariño y amor incondicional, por motivarme para realizar este trabajo.*

*Quiero agradecer también a mi novio, con quien comparto el gusto por la química. Por todo su apoyo y cariño, por ser mi soporte en los momentos más difíciles, por toda su paciencia y por la ayuda brindada para la realización de este trabajo.*

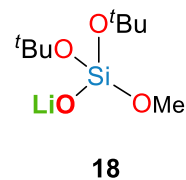
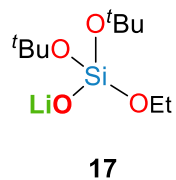
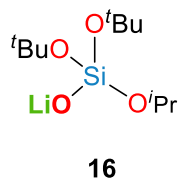
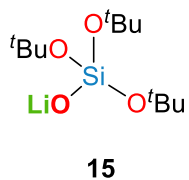
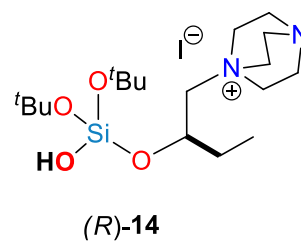
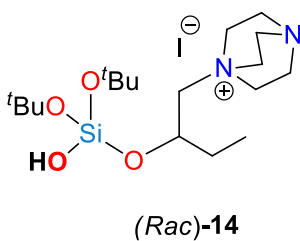
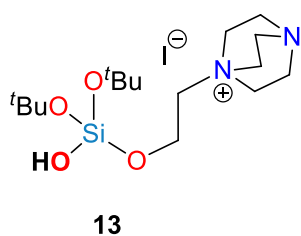
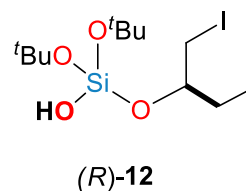
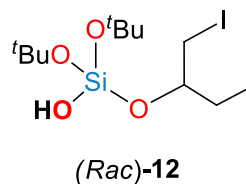
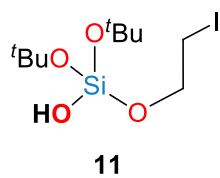
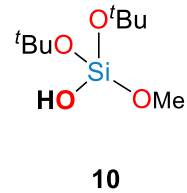
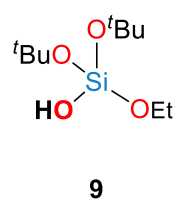
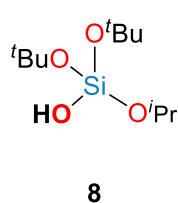
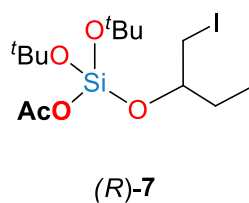
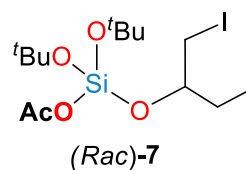
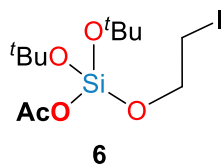
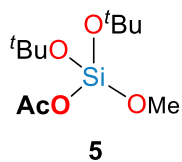
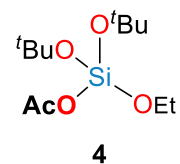
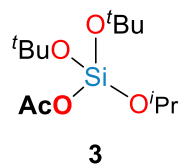
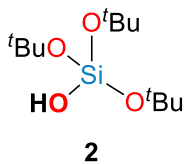
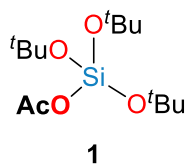
## Lista de símbolos, abreviaturas y acrónimos

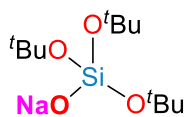
Å	Angstrom ( $1 \times 10^{-10}$ m)
BPT	Bipirámide de base triangular
$\epsilon$ -CL	$\epsilon$ -caprolactona
CCs	Carbonatos cíclicos
CE	Carbonato de estireno
$J$	Constante de acoplamiento
GC	Cromatografía de Gases (por sus siglas en inglés)
GPC	Cromatografía de Permeación en Gel (por sus siglas en inglés)
$\delta$	Desplazamiento químico
DABCO	1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano
$^1\text{H}$	Espectro de protón
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	Espectro de carbono 13 desacoplado de protón
$^{29}\text{Si}$	Espectro de silicio 29
EI-MS	Espectrometría de masas por Impacto Electrónico (por sus siglas en inglés)
NCI-MS	Espectrometría de masas por Ionización Química Negativa (por sus siglas en inglés)
EtOH	Etanol
AcO	Grupo acetato
Bz	Grupo bencilo
Et	Grupo etilo
Ph	Grupo fenilo
$^i\text{Pr}$	Grupo isopropilo
Me	Grupo metilo
Oc	Grupo octilo
$^t\text{Bu}$	Grupo <i>ter</i> -butilo

HBD	Hydrogen Bond Donor
$I_D$	Índice de dispersión
IR	Infrarrojo
$i$ PrOH	Isopropanol
psi	Libra-fuerza por pulgada cuadrada, (del inglés pounds per square inch)
MeOH	Metanol
NC	Número de coordinación
ppm	Partes por millón
PC	Pirámide de base cuadrada
PCL	Policaprolactona
ROP	Polimerización por apertura de anillo (por sus siglas en inglés)
THC <sub>DA</sub>	Porcentaje de carácter tetraédrico
TP	Prisma trigonal
p.f.	Punto de fusión
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
d	Señal doble
c	Señal cuádruple
m	Señal múltiple
sept	Señal séptuple
s	Señal simple
t	Señal triple
$\sum r_{cov}$	Suma de radios covalentes
$\sum r_{wW}$	Suma de radios de van der Waals
$t$ BuOH	Terbutanol
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
TBAI	Yoduro de tetrabutilamonio (por sus siglas en inglés)

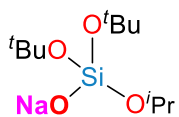


## Compuestos sintetizados

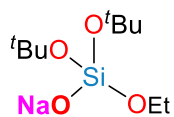




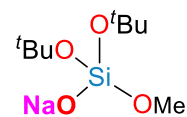
19



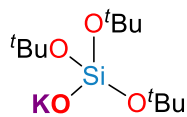
20



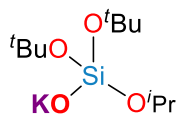
21



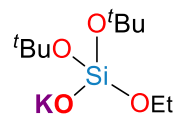
22



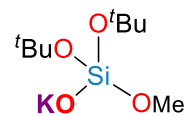
23



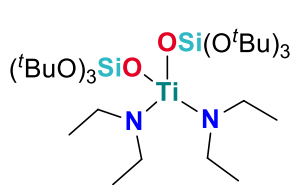
24



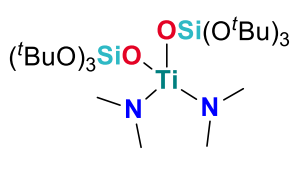
25



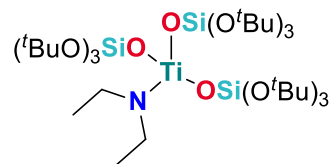
26



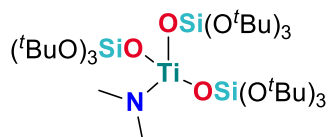
27



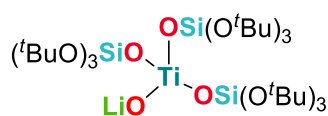
28



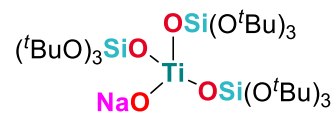
29



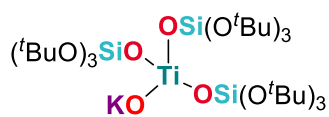
30



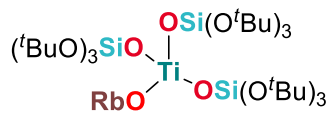
31



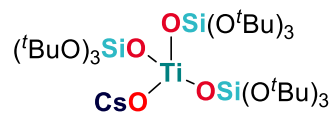
32



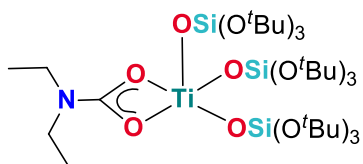
33



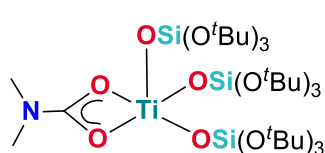
34



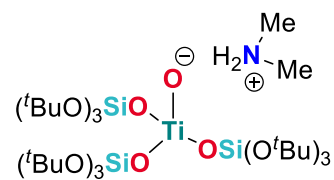
35



36



37



38

# Contenido

Lista de símbolos, abreviaturas y acrónimos.....	4
Compuestos sintetizados .....	8
Resumen .....	18
1. Introducción.....	20
1.1 Química de superficies de sílice .....	20
1.2 Silanoles .....	21
2. Antecedentes.....	24
2.1 Métodos de síntesis de silanoles .....	24
2.1.1 Hidrólisis de halosilanos .....	24
2.1.2 Hidrólisis de alcoxisilanos.....	25
2.1.3 Oxidación de silanos .....	26
2.1.4 Hidrólisis de acetoxisilanos .....	27
2.2 Metalosilicatos como modelos moleculares .....	28
2.3 Metalosilicatos derivados de metales del grupo 1 .....	30
2.4 Activación de CO <sub>2</sub> para la formación de carbonatos cíclicos.....	31
2.5 Polimerización de ε-caprolactona .....	34
3. Hipótesis.....	38
4. Objetivos.....	39
4.1 Objetivo general .....	39
4.2 Objetivos particulares .....	39
5. Resultados y discusión.....	40
5.1 Silanoles.....	40
5.1.1 Síntesis de silanoles.....	40
5.1.2 Evaluación de la actividad catalítica de los silanoles sintetizados en la cicloadición de CO <sub>2</sub> con epóxidos.....	55
5.2 Metalosilicatos del grupo 1 .....	61
5.2.1 Síntesis y caracterización de los metalosilicatos <b>15–26</b> .....	61
5.2.2 Estudios de difracción de rayos X de monocristal.....	69
5.2.2.1 Estructuras moleculares de los compuestos [( <sup>t</sup> BuO) <sub>3</sub> SiOLi] <sub>4</sub> ( <b>15</b> ) y [( <sup>t</sup> BuO) <sub>2</sub> ( <sup>i</sup> PrO)SiOLi] <sub>4</sub> ( <b>16</b> ) .....	69

5.2.2.2 Estructura molecular del compuesto $[(^t\text{BuO})_3\text{SiONa}]_4$ ( <b>19</b> ).....	71
5.2.2.3 Estructura molecular de $[(^t\text{BuO})_2(\text{EtO})\text{SiONa}]_6$ ( <b>21</b> ) y $[(^t\text{BuO})_2(\text{MeO})\text{SiONa}]_6$ ( <b>22</b> ).....	72
5.2.2.4 Estructuras moleculares $[(^t\text{BuO})_3\text{SiOK}]_4$ ( <b>23</b> ) y $[(^t\text{BuO})_2(^i\text{PrO})\text{SiOK}]_4$ ( <b>24</b> ).....	74
5.2.2.5 Estructura molecular del compuesto $[(^t\text{BuO})_2(\text{EtO})\text{SiOK}]_6$ ( <b>25</b> ).....	77
5.2.3 Polimerización de $\epsilon$ -caprolactona.....	79
5.2.4 Efecto de los sustituyentes en la estructura molecular y actividad de los metalosilicatos.....	81
5.3 Titanosilicatos.....	83
5.3.1 Síntesis y caracterización de los titanosilicatos <b>27–30</b> .....	83
5.3.2 Estudios de difracción de rayos X de monocristal.....	89
5.3.2.1 Estructura molecular de los compuestos $\{(^t\text{BuO})_3\text{SiO}\}_3\text{TiNEt}_2$ ( <b>29</b> ) y $\{(^t\text{BuO})_3\text{SiO}\}_3\text{TiNMe}_2$ ( <b>30</b> ).....	89
5.3.3 Síntesis y caracterización de titanosilicatos heterometálicos.....	90
5.3.4 Estudios de difracción de rayos X de monocristal.....	94
5.3.4.1 Estructura molecular del compuesto $[\text{LiOTi}\{\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_2]$ ( <b>31</b> ).....	94
5.3.4.2 Estructura molecular de $[\text{NaOTi}\{\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_2]$ ( <b>32</b> ).....	96
5.3.4.3 Estructuras moleculares de $[\text{KOTi}\{\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_2]$ ( <b>33</b> ) y $[\text{RbOTi}\{\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_2]$ ( <b>34</b> ).....	97
5.3.4.4 Estructura molecular de $[\text{CsOTi}\{\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_2]$ ( <b>35</b> ).....	99
5.3.5 Formación de carbamatos $(\text{R}_2\text{NCO}_2)\text{Ti}\{\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_3$ R= Et, Me.....	101
5.3.6 Estudios de difracción de rayos X de monocristal.....	107
5.3.6.1 Estructura molecular del compuesto $(\text{Et}_2\text{NCO}_2)\text{Ti}\{\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_3$ ( <b>36</b> ).....	107
5.3.6.2 Estructura molecular del compuesto $(\text{Et}_2\text{NH}_2)[\text{OTi}\{\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_3]$ ( <b>38</b> ).....	108
5.3.7 Aspectos relevantes en la síntesis de titanosilicatos.....	110
6. Conclusiones.....	112
7. Sección experimental.....	114
7.1 Consideraciones generales.....	114
7.2 Síntesis de $(^t\text{BuO})_3\text{Si}(\text{OAc})$ ( <b>1</b> ).....	116
7.3 Síntesis de $(^t\text{BuO})_3\text{SiOH}$ ( <b>2</b> ).....	116
7.4 Procedimiento general para la síntesis de los acetoxisilanos $(^t\text{BuO})_2(\text{RO})\text{Si}(\text{OAc})$ ( <b>3</b> , R= $^i\text{Pr}$ ; <b>4</b> , R = Et; <b>5</b> , R= Me; <b>6</b> , R= $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ ; <b>7</b> , R= $\text{CH}(\text{Et})\text{CH}_2\text{I}$ ).....	117
7.4.1 Síntesis de $(^t\text{BuO})_2(^i\text{PrO})\text{Si}(\text{OAc})$ ( <b>3</b> ).....	117
7.4.2 Síntesis de $(^t\text{BuO})_2(\text{EtO})\text{Si}(\text{OAc})$ ( <b>4</b> ).....	117
7.4.3 Síntesis de $(^t\text{BuO})_2(\text{MeO})\text{Si}(\text{OAc})$ ( <b>5</b> ).....	118

7.4.4 Síntesis de $(^t\text{BuO})_2(\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{Si}(\text{OAc})$ ( <b>6</b> ) .....	118
7.4.5 Síntesis de $(^t\text{BuO})_2\{(\text{ICH}_2(\text{Et})\text{CHO})\}\text{Si}(\text{OAc})$ ( <i>Rac</i> )- <b>7</b> .....	118
7.4.6 Síntesis de $(^t\text{BuO})_2\{(\text{ICH}_2(\text{Et})\text{CHO})\}\text{Si}(\text{OAc})$ ( <i>R</i> )- <b>7</b> .....	118
7.5 Procedimiento general para la síntesis de los monosilanoles <b>8–12</b> .....	119
7.5.1 Síntesis de $(^t\text{BuO})_2(^i\text{PrO})\text{Si}(\text{OH})$ ( <b>8</b> ) .....	119
7.5.2 Síntesis de $(^t\text{BuO})_2(\text{EtO})\text{Si}(\text{OH})$ ( <b>9</b> ) .....	120
7.5.3 Síntesis de $(^t\text{BuO})_2(\text{MeO})\text{Si}(\text{OH})$ ( <b>10</b> ) .....	120
7.5.4 Síntesis de $(^t\text{BuO})_2(\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{Si}(\text{OH})$ ( <b>11</b> ).....	120
7.5.5 Síntesis de $(^t\text{BuO})_2\{(\text{ICH}_2(\text{Et})\text{CHO})\}\text{Si}(\text{OH})$ ( <i>Rac</i> )- <b>12</b> .....	121
7.6 Síntesis de $[(^t\text{BuO})_2\{(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\}\text{Si}(\text{OH})]^+\text{I}^-$ ( <b>13</b> ) .....	122
7.7 Síntesis de ( <i>Rac</i> )- $[(^t\text{BuO})_2\{(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N})\text{CH}_2(\text{Et})\text{CHO}\}\text{Si}(\text{OH})]^+\text{I}^-$ (( <i>Rac</i> )- <b>14</b> ) .....	122
7.8 Síntesis de ( <i>R</i> )- $[(^t\text{BuO})_2\{(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N})\text{CH}_2(\text{Et})\text{CHO}\}\text{Si}(\text{OH})]^+\text{I}^-$ (( <i>R</i> )- <b>14</b> ) .....	123
7.9 Procedimiento general para la síntesis de los metalosilicatos de litio .....	123
7.9.1 Síntesis de $(^t\text{BuO})_3\text{SiOLi}$ ( <b>15</b> ) .....	123
7.9.2 Síntesis de $(^t\text{BuO})_2(^i\text{PrO})\text{SiOLi}$ ( <b>16</b> ).....	124
7.9.3 Síntesis de $(^t\text{BuO})_2(\text{EtO})\text{SiOLi}$ ( <b>17</b> ) .....	124
7.9.4 Síntesis de $(^t\text{BuO})_2(\text{MeO})\text{SiOLi}$ ( <b>18</b> ).....	124
7.10 Procedimiento general para la síntesis de los metalosilicatos de sodio y potasio.....	125
7.10.1 Síntesis de $(^t\text{BuO})_3\text{SiONa}$ ( <b>19</b> ) .....	125
7.10.2 Síntesis de $(^t\text{BuO})_2(^i\text{PrO})\text{SiONa}$ ( <b>20</b> ) .....	125
7.10.3 Síntesis de $(^t\text{BuO})_2(\text{EtO})\text{SiONa}$ ( <b>21</b> ) .....	126
7.10.4 Síntesis de $(^t\text{BuO})_2(\text{MeO})\text{SiONa}$ ( <b>22</b> ).....	126
7.10.5 Síntesis de $(^t\text{BuO})_3\text{SiOK}$ ( <b>23</b> ) .....	126
7.10.6 Síntesis de $(^t\text{BuO})_2(^i\text{PrO})\text{SiOK}$ ( <b>24</b> ).....	127
7.10.7 Síntesis de $(^t\text{BuO})_2(\text{EtO})\text{SiOK}$ ( <b>25</b> ).....	127
7.10.8 Síntesis de $(^t\text{BuO})_2(\text{MeO})\text{SiOK}$ ( <b>26</b> ).....	127
7.11 Síntesis de $\{(^t\text{BuO})_3\text{SiO}\}_2\text{Ti}(\text{NEt}_2)_2$ ( <b>27</b> ).....	128
7.12 Síntesis de $\{(^t\text{BuO})_3\text{SiO}\}_2\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2$ ( <b>28</b> ).....	128
7.13 Síntesis de $\{(^t\text{BuO})_3\text{SiO}\}_3\text{TiNEt}_2$ ( <b>29</b> ).....	129
7.14 Síntesis de $\{(^t\text{BuO})_3\text{SiO}\}_3\text{TiNMe}_2$ ( <b>30</b> ).....	129
7.15 Procedimiento general para la síntesis de los titanosilicatos $\text{MOTi}\{\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_3$ .....	130

7.15.1 Síntesis de $\text{LiOTi}\{\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_3$ ( <b>31</b> ) .....	130
7.15.2 Síntesis de $[\text{NaOTi}\{\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_3]_2$ ( <b>32</b> ).....	130
7.15.3 Síntesis de $[\text{KOTi}\{\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_3]_2$ ( <b>33</b> ) .....	131
7.15.4 Síntesis de $[\text{RbOTi}\{\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_3]_2$ ( <b>34</b> ).....	131
7.15.5 Síntesis de $[\text{CsOTi}\{\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_3]_2$ ( <b>35</b> ) .....	131
7.16 Procedimiento general para la obtención de los carbamatos $(\text{R}_2\text{NCO}_2)\text{Ti}\{\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_3$ ( <b>36</b> , R= Et; <b>37</b> ,R= Me) .....	132
7.16.1 Síntesis de $(\text{Et}_2\text{NCO}_2)\text{Ti}\{\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_3$ ( <b>36</b> ) .....	132
7.16.2 Síntesis de $(\text{Me}_2\text{NCO}_2)\text{Ti}\{\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_3$ ( <b>37</b> ).....	132
7.17 Información cristalográfica.....	133
8. Referencias .....	140

## Lista de figuras

<b>Figura 1.</b> Estructura general de los monosilanoles reportados en este trabajo.....	18
<b>Figura 2.</b> a) Tipos de grupos silanol presentes en la superficie de una sílice, b) Metalosilicatos formados en la superficie de una sílice modificada. ....	20
<b>Figura 3.</b> Diferentes tipos de silanoles. a) Monosilanol, b) Silanodiol, c) Silanotriol, d) Disilanol. ....	22
<b>Figura 4.</b> Estructura de silanoles con aplicaciones importantes. ....	22
<b>Figura 5.</b> Diferentes modos de coordinación de $(t\text{BuO})_3\text{Si}(\text{OH})$ . ....	23
<b>Figura 6.</b> Metalosiloxanos de titanio derivados de un ligante tetrafenildisilóxido. ....	28
<b>Figura 7.</b> Modelo molecular del material TS-1.....	29
<b>Figura 8.</b> Catalizadores bifuncionalizados. ....	32
<b>Figura 9.</b> Activación dual de un epóxido utilizando un silanol bifuncionalizado.....	34
<b>Figura 10.</b> Catalizadores activos en la polimerización de $\epsilon$ -caprolactona. ....	36
<b>Figura 11.</b> Espectros de IR (ATR) de los compuestos a) <b>6</b> , b) <b>11</b> y c) <b>13</b> . ....	45
<b>Figura 12.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ (300 MHz) de los compuestos <b>1</b> (arriba) y <b>2</b> (abajo) en $\text{CDCl}_3$ . ....	46
<b>Figura 13.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ (300 MHz) del compuesto <b>13</b> en $\text{CDCl}_3$ a 25 °C.....	47
<b>Figura 14.</b> Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (300 MHz) del compuesto <b>6</b> en $\text{CDCl}_3$ a 25 °C.....	48
<b>Figura 15.</b> Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (300 MHz) del compuesto <b>11</b> en $\text{CDCl}_3$ a 25 °C. ....	49
<b>Figura 16.</b> Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (300 MHz) del compuesto <b>13</b> en $\text{CDCl}_3$ a 25°C. ....	49
<b>Figura 17.</b> Espectro de RMN de $^{29}\text{Si}$ de los compuestos ( <i>R</i> )- <b>7</b> , ( <i>R</i> )- <b>12</b> y ( <i>R</i> )- <b>14</b> en $\text{CDCl}_3$ a 25 °C.....	50
<b>Figura 18.</b> Estructuras moleculares de los compuestos <b>12</b> , ( <i>Rac</i> )- <b>14</b> y ( <i>R</i> )- <b>14</b> con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad. ....	54
<b>Figura 19.</b> Efectos de los diferentes parámetros de reacción en el rendimiento de CE catalizado por <b>13</b> . ....	57
<b>Figura 20.</b> Rendimientos obtenidos después de tres corridas consecutivas empleando al catalizador <b>13</b> . Condiciones de reacción: 75 psi de $\text{CO}_2$ , 70 °C, 10 h y 4% de catalizador.....	60
<b>Figura 21.</b> Espectro de IR (ATR) de los compuestos a) <b>8</b> y b) <b>20</b> . ....	63
<b>Figura 22.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ (300 MHz) de los compuestos <b>15</b> , <b>19</b> y <b>23</b> en $\text{C}_6\text{D}_6$ a 25 °C. ....	64
<b>Figura 23.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ (300 MHz) de los compuestos <b>17</b> , <b>21</b> y <b>25</b> en $\text{C}_6\text{D}_6$ a 25 °C. ....	65
<b>Figura 24.</b> Espectro de RMN de $^{29}\text{Si}$ (59 MHz) de los compuestos <b>17</b> , <b>21</b> y <b>25</b> en $\text{C}_6\text{D}_6$ a 25 °C. ....	66
<b>Figura 25.</b> Espectro de masas del compuesto <b>17</b> .....	68
<b>Figura 26.</b> Estructuras moleculares de los compuestos de litio <b>15</b> y <b>16</b> con elipsoides térmicos al 40% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se omitieron para mayor claridad. ....	69
<b>Figura 27.</b> Estructura molecular del compuesto de sodio <b>19</b> con elipsoides térmicos al 40% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se omitieron para mayor claridad. ....	71

<b>Figura 28.</b> Estructuras moleculares de los compuestos de sodio <b>21</b> y <b>22</b> con elipsoides térmicos al 40% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se omitieron para mayor claridad. ....	73
<b>Figura 29.</b> Estructuras moleculares de los compuestos de potasio <b>23</b> y <b>24</b> con elipsoides térmicos al 40% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se omitieron para mayor claridad. .	75
<b>Figura 30.</b> Estructura molecular de <b>25</b> con elipsoides térmicos al 40% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se omitieron para mayor claridad. ....	77
<b>Figura 31.</b> Espectro de IR (ATR) de los compuestos a) <b>27</b> y b) <b>28</b> . ....	84
<b>Figura 32.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ (300 MHz) del compuesto <b>28</b> en $\text{C}_6\text{D}_6$ a 25 °C. ....	86
<b>Figura 33.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ (300 MHz) del compuesto <b>30</b> en $\text{C}_6\text{D}_6$ a 25 °C. ....	86
<b>Figura 34.</b> Espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz) de los compuestos <b>27</b> (arriba) y <b>29</b> (abajo) en $\text{C}_6\text{D}_6$ a 25 °C. ....	87
<b>Figura 35.</b> Estructuras moleculares de los compuestos <b>29</b> y <b>30</b> con elipsoides térmicos al 40% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se omitieron para mayor claridad. ....	89
<b>Figura 36.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ (300 MHz) del compuesto <b>33</b> en $\text{C}_6\text{D}_6$ a 25 °C. ....	92
<b>Figura 37.</b> a) Espectro de masas (NCI) del compuesto <b>35</b> . b) patrón isotópico experimental y c) patrón isotópico calculado. ....	93
<b>Figura 38.</b> Estructura molecular del compuesto <b>31</b> con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad para los átomos diferentes de carbono. Los átomos de hidrógeno se omitieron para mayor claridad. ....	94
<b>Figura 39.</b> Estructura molecular del compuesto <b>32</b> con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad para los átomos diferentes de carbono. Los átomos de hidrógeno se omitieron para mayor claridad. ....	96
<b>Figura 40.</b> Estructura molecular de los compuestos <b>33</b> y <b>34</b> con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad para átomos diferentes a carbono. Los átomos de hidrógeno de los grupos metilo que no interactúan con el metal alcalino se omitieron para mayor claridad. ....	97
<b>Figura 41.</b> Estructura molecular del compuesto <b>35</b> con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad para átomos diferentes a carbono. Los átomos de hidrógeno de los grupos metilo que no interactúan con el metal alcalino se omitieron para mayor claridad. ....	99
<b>Figura 42.</b> Espectro de IR (ATR) de los compuestos <b>30</b> (a) y <b>37</b> (b). ....	102
<b>Figura 43.</b> Espectros de RMN de $^1\text{H}$ (300 MHz) de los compuestos <b>29</b> y <b>36</b> en $\text{C}_6\text{D}_6$ a 25 °C. ....	103
<b>Figura 44.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ (300 MHz) de los compuestos <b>30</b> y <b>37</b> en $\text{C}_6\text{D}_6$ a 25 °C. ....	104
<b>Figura 45.</b> Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz) del compuesto <b>36</b> en $\text{C}_6\text{D}_6$ a 25 °C. ....	105
<b>Figura 46.</b> Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz) del compuesto <b>37</b> en $\text{C}_6\text{D}_6$ a 25 °C. ....	106
<b>Figura 47.</b> Estructura molecular del compuesto <b>36</b> con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad para los átomos diferentes de carbono. Los átomos de hidrógeno se omitieron para mayor claridad. ....	107
<b>Figura 48.</b> Estructura molecular del compuesto <b>38</b> con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno (excepto los hidrógenos de ión dimetilamonio) se omitieron para mayor claridad. ....	109



## Lista de esquemas

<b>Esquema 1.</b> Síntesis de un metalosilicato molecular de aluminio. ....	23
<b>Esquema 2.</b> Hidrólisis de halosilanos para la obtención de silanoles. ....	24
<b>Esquema 3.</b> Síntesis de $({}^t\text{BuO})_3\text{SiOH}$ . ....	24
<b>Esquema 4.</b> Obtención de silanoles a partir de la hidrólisis de alcoxisilanos. ....	25
<b>Esquema 5.</b> Obtención de silanoles mediante la oxidación de silanos. ....	26
<b>Esquema 6.</b> Hidrólisis de acetoxisilanos. a) Obtención de silanodiolos, b) Obtención de silanotrioles. ....	27
<b>Esquema 7.</b> Metalosilicatos de titanio derivados de un ligante silsesquioxano. ....	28
<b>Esquema 8.</b> Obtención de carbonatos cíclicos a partir de reacciones de activación de $\text{CO}_2$ y reducción catalítica del carbonato cíclico produciendo metanol y dioles. ....	31
<b>Esquema 9.</b> Obtención de carbonatos cíclicos utilizando bis(1-naftil)silanodiol como catalizador. ....	33
<b>Esquema 10.</b> Preparación de carbonato de estireno empleando silanoles como catalizadores. ....	33
<b>Esquema 11.</b> Reacción de polimerización de $\epsilon$ -caprolactona por apertura de anillo (ROP). ....	34
<b>Esquema 12.</b> Polimerización de $\epsilon$ -caprolactona iniciada por un silanolato ( $n=0$ ) o un macrosilanolato ( $n>0$ ). ....	37
<b>Esquema 13.</b> Ruta de síntesis para la obtención de <b>2</b> $({}^t\text{BuO})_3\text{Si}(\text{OH})$ . ....	40
<b>Esquema 14.</b> Síntesis de los compuestos <b>3–7</b> . ....	42
<b>Esquema 15.</b> Síntesis de los compuestos <b>8–12</b> . ....	43
<b>Esquema 16.</b> Ruta de síntesis de los silanoles iónicos <b>13</b> y <b>14</b> . ....	44
<b>Esquema 17.</b> Evaluación de la actividad catalítica de los silanoles sintetizados. ....	55
<b>Esquema 18.</b> Evaluación de la actividad catalítica de los silanoles <b>11–14</b> . ....	58
<b>Esquema 19.</b> Síntesis de los metalosilicatos de litio <b>15–18</b> . ....	61
<b>Esquema 20.</b> Obtención de los metalosilicatos de sodio y potasio <b>19–26</b> . ....	62
<b>Esquema 21.</b> Síntesis de los titanosilicatos <b>27</b> y <b>28</b> . ....	83
<b>Esquema 22.</b> Síntesis de los titanosilicatos <b>29</b> y <b>30</b> . ....	83
<b>Esquema 23.</b> Síntesis de los metalosilicatos heterometálicos $\text{MOTi}\{\text{OSi}(\text{O}{}^t\text{Bu})_3\}_3$ . ....	91
<b>Esquema 24.</b> Síntesis de los compuestos <b>36</b> y <b>37</b> . ....	101
<b>Esquema 25.</b> Reactividad de $({}^t\text{BuO})_3\text{SiOH}$ ( <b>2</b> ) hacia precursores de titanio. ....	110

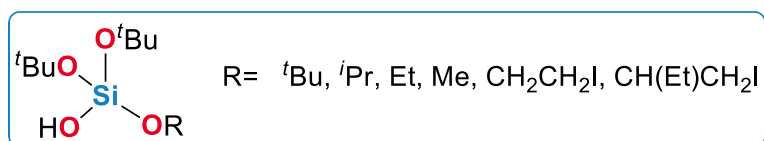
## Lista de tablas

<b>Tabla 1.</b> Desplazamientos químicos ( $\delta$ en ppm) en RMN de $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{29}\text{Si}$ para los compuestos <b>1–14</b> .....	51
<b>Tabla 2.</b> Distancias ( $\text{\AA}$ ) y ángulos ( $^\circ$ ) de enlace seleccionados para los compuestos <b>13</b> , ( <i>Rac</i> )- <b>14</b> y ( <i>R</i> )- <b>14</b> .....	54
<b>Tabla 3.</b> Resultados obtenidos en la preparación de carbonato de estireno.....	55
<b>Tabla 4.</b> Resultados obtenidos en la preparación de distintos carbonatos cíclicos.....	58
<b>Tabla 5.</b> Desplazamientos químicos ( $\delta$ en ppm) en RMN de $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{29}\text{Si}$ para los compuestos <b>15–26</b> .....	67
<b>Tabla 6.</b> Distancias ( $\text{\AA}$ ) y ángulos ( $^\circ$ ) de enlace seleccionados para los compuestos <b>15</b> y <b>16</b> y porcentaje de carácter tetraédrico ( $\text{THC}_{\text{DA}}$ ) (%) para los átomos de litio. ....	70
<b>Tabla 7.</b> Distancias ( $\text{\AA}$ ) y ángulos ( $^\circ$ ) de enlace seleccionados para los compuestos <b>19</b> .....	72
<b>Tabla 8.</b> Distancias ( $\text{\AA}$ ) y ángulos ( $^\circ$ ) de enlace seleccionados para los compuestos <b>21</b> y <b>22</b> . ....	74
<b>Tabla 9.</b> Distancias ( $\text{\AA}$ ) y ángulos ( $^\circ$ ) de enlace seleccionados para los compuestos <b>23</b> y <b>24</b> . ....	76
<b>Tabla 10.</b> Distancias ( $\text{\AA}$ ) y ángulos ( $^\circ$ ) de enlace seleccionados para los compuestos <b>25</b> .....	78
<b>Tabla 11.</b> Polimerización de $\epsilon$ -CL empleando silóxidos de metales alcalinos.....	79
<b>Tabla 12.</b> Número de coordinación (NC) observado en los metalosilicatos <b>15,16, 19, 21–25</b> .....	82
<b>Tabla 13.</b> Desplazamientos químicos ( $\delta$ en ppm) de RMN de $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{29}\text{Si}$ para los compuestos <b>27–30</b> .....	88
<b>Tabla 14.</b> Distancias ( $\text{\AA}$ ) y ángulos ( $^\circ$ ) de enlace seleccionados para los compuestos <b>29</b> y <b>30</b> . ....	90
<b>Tabla 15.</b> Desplazamientos químicos ( $\delta$ en ppm) en RMN de $^1\text{H}$ para los compuestos <b>31–35</b> .....	92
<b>Tabla 16.</b> Distancias ( $\text{\AA}$ ) y ángulos ( $^\circ$ ) de enlace seleccionados para el compuesto <b>31</b> .....	95
<b>Tabla 17.</b> Distancias ( $\text{\AA}$ ) y ángulos ( $^\circ$ ) de enlace seleccionados para el compuesto <b>32</b> .....	97
<b>Tabla 18.</b> Distancias ( $\text{\AA}$ ) y ángulos ( $^\circ$ ) de enlace seleccionados para <b>33</b> y <b>34</b> .....	99
<b>Tabla 19.</b> Distancias ( $\text{\AA}$ ) y ángulos ( $^\circ$ ) de enlace seleccionados para el compuestos <b>35</b> .....	100
<b>Tabla 20.</b> Desplazamientos químicos ( $\delta$ en ppm) de RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos <b>36</b> y <b>37</b> . ....	106
<b>Tabla 21.</b> Distancias de enlace ( $\text{\AA}$ ) y ángulos ( $^\circ$ ) seleccionados para el compuesto <b>36</b> .....	108
<b>Tabla 22.</b> Distancias ( $\text{\AA}$ ) y ángulos ( $^\circ$ ) de enlace seleccionados para el compuesto <b>38</b> .....	109
<b>Tabla 23.</b> Datos cristalográficos de los compuestos <b>13</b> , ( <i>Rac</i> )- <b>14</b> y ( <i>R</i> )- <b>14</b> .....	133
<b>Tabla 24.</b> Datos cristalográficos de los compuestos <b>15</b> y <b>16</b> .....	134
<b>Tabla 25.</b> Datos cristalográficos de los compuestos <b>21</b> , <b>22</b> y <b>23</b> . ....	135
<b>Tabla 26.</b> Datos cristalográficos de los compuestos <b>24</b> y <b>25</b> .....	136
<b>Tabla 27.</b> Datos cristalográficos de los compuestos <b>29</b> , <b>30</b> y <b>31</b> . ....	137
<b>Tabla 28.</b> Datos cristalográficos de los compuestos <b>32</b> , <b>33</b> y <b>34</b> . ....	138
<b>Tabla 29.</b> Datos cristalográficos de los compuestos <b>35</b> , <b>36</b> y <b>38</b> . ....	139

## Resumen

Los silanoles son compuestos que contienen en su estructura enlaces Si–OH y son análogos a los alcoholes. En la literatura han sido reportados diferentes métodos para la obtención de distintos silanoles mediante la modificación de la naturaleza química de los sustituyentes orgánicos presentes, así como del número de grupos OH unidos al átomo de silicio.<sup>1</sup>

En este trabajo se presenta la síntesis de monosilanoles con fórmula general  $({}^t\text{BuO})_2(\text{RO})\text{SiOH}$  (Figura 1), donde la unidad  $\text{SiO}_4$  aumenta la acidez del grupo Si–OH en comparación con el análogo con enlaces Si–C, mientras que los dos grupos  ${}^t\text{Bu}$  voluminosos aumentan la estabilidad de los silanoles evitando reacciones colaterales de hidrólisis y condensación. La variación del tercer grupo alcoxi permite el ajuste fino de las propiedades estéricas y la incorporación de otros grupos funcionales en la molécula. En una segunda etapa, estos silanoles se emplearon como bloques de construcción para la formación de metalosilicatos moleculares lo que permitió estudiar la influencia del grado de impedimento estérico del ligante silanol a la estructura molecular de los metalosilicatos obtenidos.



**Figura 1.** Estructura general de los monosilanoles reportados en este trabajo.

Adicionalmente, se evaluó la actividad de los silanoles sintetizados en reacciones de activación de  $\text{CO}_2$  para la formación de carbonatos moleculares. Además, los metalosilicatos derivados de metales alcalinos se emplearon como iniciadores en reacciones de polimerización de  $\epsilon\text{-CL}$ .

Finalmente, se realizó la síntesis de titanosilicatos moleculares, los cuales al tener en su estructura grupos reactivos (amiduro), se utilizaron en reacciones posteriores que permitieron la obtención de titanosilicatos heterometálicos y de compuestos tipo carbamato

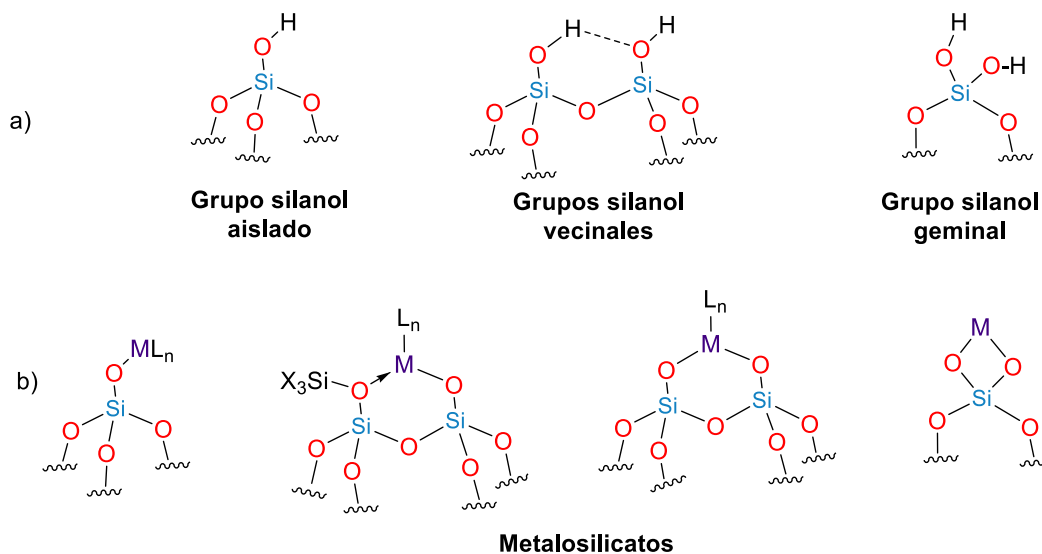


# 1. Introducción

## 1.1 Química de superficies de sílice

Los procesos catalíticos son de gran importancia a nivel industrial e involucran principalmente el uso de catalizadores heterogéneos ya que estos ofrecen como ventajas la facilidad de separación del catalizador de los productos de reacción y su reciclabilidad. Sin embargo, los catalizadores homogéneos ofrecen otras ventajas sobre los catalizadores heterogéneos ya que son activos a bajas temperaturas, dan lugar a altas selectividades y son químicamente mejor definidos pues todos los sitios activos poseen idealmente una estructura conocida y uniforme, lo que permite establecer una relación entre su estructura y su actividad catalítica.<sup>2,3</sup>

Un soporte ampliamente utilizado en la química de superficies es la sílice. La sílice es un material compuesto por unidades tetraédricas  $\text{SiO}_4$  que están conectadas formando anillos siloxano de varios tamaños. Cabe mencionar que una característica muy atractiva de la sílice es la presencia de grupos silanol en la superficie, lo que permite el anclaje de diferentes centros metálicos (Figura 2).<sup>4,5</sup>



**Figura 2.** a) Tipos de grupos silanol presentes en la superficie de una sílice, b) Metalosilicatos formados en la superficie de una sílice modificada.

---

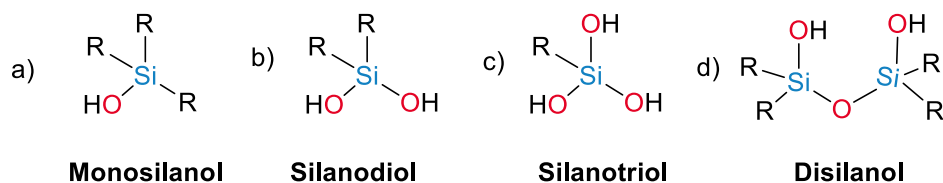
Las sílices modificadas generalmente poseen un número variable de enlaces M–O, los cuales presentan diferentes ambientes de coordinación (Figura 2b) y solamente una pequeña fracción de estos sitios son activos en catálisis. Lo anterior dificulta la caracterización de los sitios activos de la mayor parte de estos materiales.<sup>6–9</sup>

Por esta razón, la preparación de compuestos moleculares análogos cuya estructura puede ser analizada fácilmente tanto en solución como en estado sólido es una alternativa atractiva para obtener modelos que permiten entender más acerca de la estructura y modo de coordinación de los centros metálicos presentes en la superficie de estos materiales. A diferencia de los catalizadores heterogéneos, estos modelos moleculares pueden ser caracterizados fácilmente por métodos analíticos comunes, tales como Resonancia Magnética Nuclear (RMN), análisis elemental, espectrometría de masas, difracción de rayos X de monocristal, entre otros. Además, dichos sistemas pueden ser útiles como precursores de una sola fuente (Single Source Precursors) para la obtención de materiales que incorporan metales en su estructura, a diferencia de los métodos tradicionales que dan lugar a materiales no homogéneos.<sup>10–12</sup>

## 1.2 Silanoles

El silicio es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre (27.2%), después del oxígeno (45.5%). Como consecuencia, la mayor parte de la corteza terrestre (rocas, suelo, arena y arcillas) está constituida principalmente a base de minerales que contienen oxígeno o silicio, tales como silicatos o sílices, en cuya superficie existen distintos grupos reactivos Si–OH.<sup>1</sup>

De manera similar a lo observado en la naturaleza, es posible la síntesis de compuestos moleculares que presentan en su estructura enlaces Si–OH; estos compuestos reciben el nombre de silanoles. En este sentido, en la literatura han sido reportados diferentes métodos de síntesis para su obtención.<sup>13</sup> Sin embargo, debido a que los grupos Si–OH condensan fácilmente, los silanoles son compuestos generalmente inestables y difíciles de aislar; siendo necesario el uso de sustituyentes voluminosos enlazados al átomo de silicio, lo que ha permitido el aislamiento de un gran número de monosilanoles y silanodioles, así como una menor cantidad de silanotrioles y disilanoles (Figura 3).<sup>14</sup>

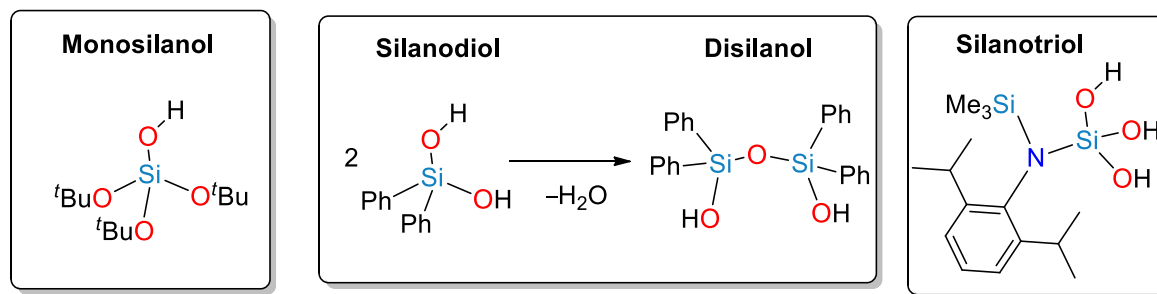


**Figura 3.** Diferentes tipos de silanoles. a) Monosilanol, b) Silanodiol, c) Silanotriol, d) Disilanol.

La síntesis de silanoles es de especial interés debido a sus diversas aplicaciones. Los silanoles pueden ser utilizados como bloques de construcción para la síntesis de metalosilicatos moleculares,<sup>15,16</sup> como precursores de materiales,<sup>17-19</sup> en reacciones de acoplamiento cruzado,<sup>20,21</sup> en la preparación de surfactantes basados en silanotrioles,<sup>22</sup> así como en la obtención de nuevos fármacos en donde los silanoles pueden ser utilizados como bioisosteres.<sup>23</sup>

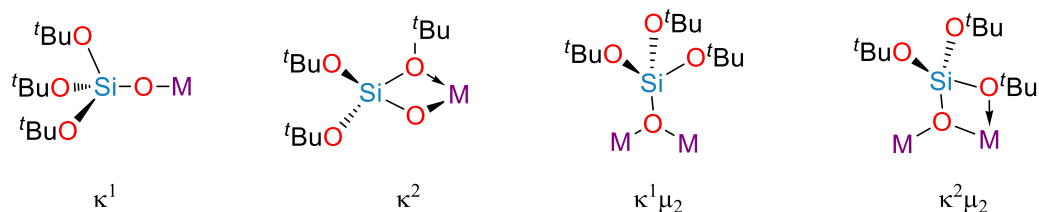
Además, debido a su capacidad para formar puentes de hidrógeno, los silanoles pueden ser empleados en reconocimiento molecular y en catálisis asistida por puentes de hidrógeno.<sup>24,25</sup> De esta manera, se ha informado el uso de silanodiolos como organocatalizadores en reacciones de Diels-Alder,<sup>26</sup> en reacciones de Mannich,<sup>27</sup> así como en la adición de indoles a  $\beta$ -nitroestireno.<sup>28</sup>

Entre los ejemplos más representativos en la química de silanoles (Figura 4), se encuentran el silanotriol  $\{(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Si}(\text{OH})_3\}$ <sup>29</sup> (altamente sensible al aire) y el silanodiol comercialmente disponible  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ ,<sup>11</sup> siendo este último inestable debido a que tiende a condensar para formar el disilanol  $\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2\}_2(\mu\text{-O})$ . Cabe mencionar que, ambos compuestos tienen aplicaciones como modelos de superficie o bien, como catalizadores.



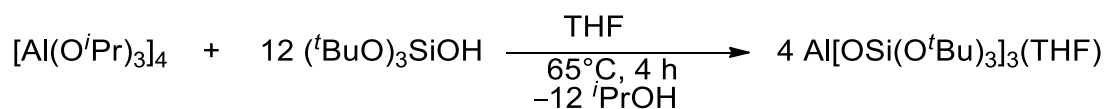
**Figura 4.** Estructura de silanoles con aplicaciones importantes.

Asimismo, un tipo de silanoles de interés especial en la química sintética son los monosilanoles de fórmula general  $(RO)_3Si(OH)$  R = alquilo, en los cuales el átomo de silicio tiene un ambiente de coordinación de cuatro átomos de oxígeno unidos a él, situación análoga a lo observado en la naturaleza en minerales de tipo silicato.<sup>30</sup> En este sentido, un compuesto estudiado ampliamente es el monosilanol  $(tBuO)_3SiOH$  (Figura 4), el cual ha servido como bloque de construcción para la síntesis de complejos con distintos metales, siendo un ligante muy versátil que puede estabilizar diferentes números de coordinación<sup>8,29</sup> (Figura 5), además de modelar los posibles ambientes de sitios activos aislados en materiales de tipo sílica.<sup>33</sup>



**Figura 5.** Diferentes modos de coordinación de  $(tBuO)_3Si(OH)$ .

Adicionalmente, los metalosilicatos moleculares se han utilizado como precursores en procesos sol-gel para la preparación de silicatos metálicos.<sup>34</sup> Por ejemplo, Tilley y colaboradores<sup>35</sup> reportaron el uso del monosilanol  $(tBuO)_3SiOH$  para la obtención de metalosilicatos de aluminio moleculares (Esquema 1), los cuales se descomponen térmicamente mediante la eliminación de isobuteno y agua, lo que permite su uso como precursores para la preparación de materiales tipo aluminosilicato.



**Esquema 1.** Síntesis de un metalosilicato molecular de aluminio.

A pesar de las aplicaciones anteriormente mencionadas, la síntesis de silanoles de tipo  $(RO)_3SiOH$  es un reto en el área de química inorgánica, especialmente en el caso de alcóxidos mixtos  $(RO)_2(R'O)SiOH$  ya que resulta complicado controlar el grado de sustitución de los dos diferentes grupos alcóxido. Además, los monosilanoles con grupos sustituyentes poco voluminosos tienden a condensar con mayor facilidad y debido al bajo grado de impedimento estérico generalmente son líquidos a temperatura ambiente lo que hace difícil su purificación.<sup>36,37</sup>

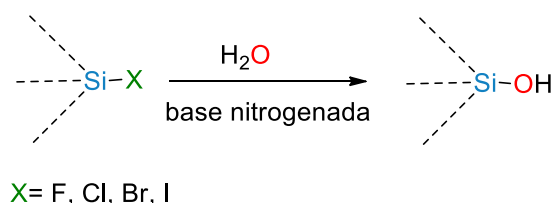


## 2. Antecedentes

### 2.1 Métodos de síntesis de silanoles

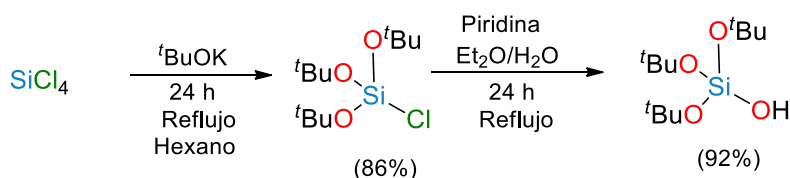
#### 2.1.1 Hidrólisis de halosilanos

De manera general, los silanoles se obtienen mediante la hidrólisis del correspondiente halosilano, generalmente clorosilanos (Esquema 2). Sin embargo, un inconveniente es la formación de HCl como coproducto de la reacción, cuya presencia cataliza la condensación entre los grupos Si–OH y dificulta el aislamiento y estabilización del silanol deseado,<sup>14</sup> razón por la cual es necesario el uso de bases nitrogenadas tales como aminas alifáticas,<sup>38</sup> anilinas<sup>39</sup> o piridina<sup>10</sup> para capturarlo.



**Esquema 2.** Hidrólisis de halosilanos para la obtención de silanoles.

Por ejemplo, Beckman y colaboradores<sup>10</sup> reportaron la síntesis de  $(t\text{BuO})_3\text{SiOH}$  a partir de la hidrólisis del clorosilano correspondiente. Cabe mencionar que, para obtener 25 g del silanol, se requiere una gran cantidad de piridina (9.2 g) para neutralizar el HCl generado en la reacción, además de la necesidad de emplear volúmenes excesivos de disolventes orgánicos anhidros para aislar al producto deseado (Esquema 3).

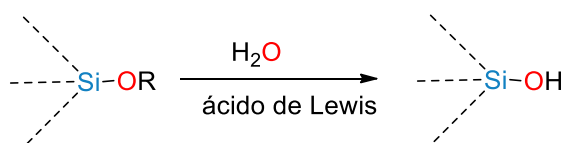


**Esquema 3.** Síntesis de  $(t\text{BuO})_3\text{SiOH}$ .

### 2.1.2 Hidrólisis de alcoxisilanos

Otra ruta para la obtención de silanoles es a partir de la hidrólisis del alcoxisilano correspondiente. Esta metodología tiene como ventaja que el coproducto de la reacción es un alcohol, a diferencia de la hidrólisis de halosilanos en donde se obtiene un ácido mineral (Esquema 4).<sup>40</sup>

Sin embargo, la baja reactividad de los alcoxisilanos hace necesario el uso de algún ácido de Lewis que actúe como catalizador de la reacción, pues a un pH neutro la hidrólisis suele ser muy lenta. En este sentido, la reacción de hidrólisis se ve favorecida por la protonación del grupo OR, en donde la rapidez de la reacción tiene una relación directa con el grado de impedimento estérico del grupo a hidrolizar:  $\text{CH}_3\text{O} > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} > (\text{CH}_3)_3\text{O}$ . Por ejemplo, un grupo  $\text{CH}_3\text{O}$  se hidroliza de 6 a 10 veces más rápido que un grupo  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ .<sup>41,37</sup>

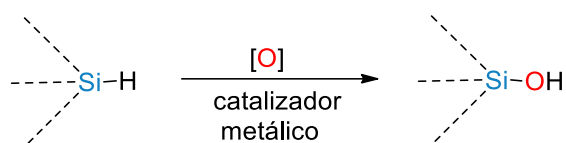


**Esquema 4.** Obtención de silanoles a partir de la hidrólisis de alcoxisilanos.

Desafortunadamente, los mismos factores que aceleran la hidrólisis de alcoxisilanos (catálisis ácida) también pueden dar lugar a reacciones de condensación entre el silanol y su precursor alcoxisilano, lo cual impide que la obtención del silanol deseado sea selectiva.

### 2.1.3 Oxidación de silanos

Además de las rutas hidrolíticas, los silanoles pueden prepararse mediante la oxidación de grupos Si-H (Esquema 5). Para llevar a cabo estas reacciones de oxidación, es necesario el uso de agentes oxidantes tales como perácidos, permanganatos, dioxiranos y oxaziridinas.<sup>42-45</sup> Sin embargo, estos métodos tienen como desventajas bajos rendimientos y selectividades, debido a la formación de productos colaterales como disiloxanos. Asimismo, para minimizar la formación de estos productos colaterales, en la literatura se ha descrito el uso de catalizadores metálicos que incorporan en su estructura rodio,<sup>46</sup> cobre,<sup>47</sup> renio,<sup>48</sup> paladio,<sup>48</sup> iridio<sup>49</sup> y titanio.<sup>50</sup>

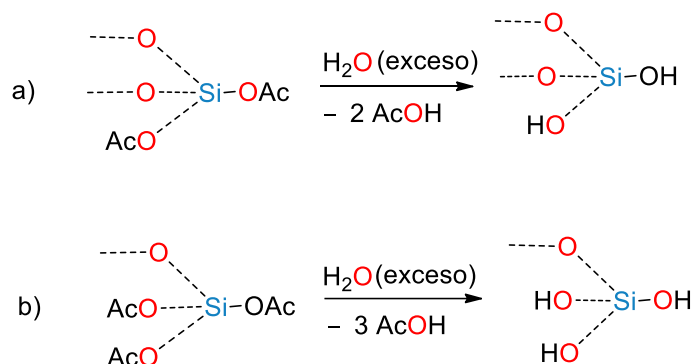


**Esquema 5.** Obtención de silanoles mediante la oxidación de silanos.

Cabe mencionar que esta ruta de síntesis tiene como principal limitante la incompatibilidad de algunos grupos funcionales o sustituyentes a las reacciones de oxidación.<sup>40</sup>

### 2.1.4 Hidrólisis de acetoxisilanos

Debido a las desventajas presentes en las metodologías anteriormente descritas, es importante el desarrollo de nuevas rutas de síntesis que permitan la obtención de este tipo de compuestos de manera sencilla y eficiente. En nuestro grupo de investigación se desarrolló un método para la preparación de silanodioles y silanotrioles a partir de la hidrólisis controlada de acetatos de silicio  $(\text{RO})_n\text{Si}(\text{OAc})_{4-n}$  (Esquema 6).<sup>12</sup>



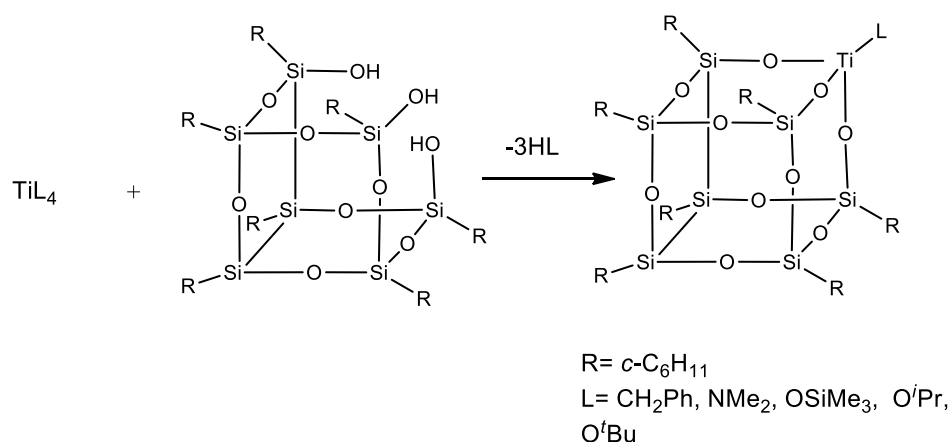
**Esquema 6.** Hidrólisis de acetoxisilanos. a) Obtención de silanodioles, b) Obtención de silanotrioles

Un aspecto a destacar es que los precursores de tipo acetoxisilano son fácilmente sintetizados mediante la reacción estequiométrica de  $\text{Si}(\text{OAc})_4$  con diferentes alcoholes y presentan una mayor estabilidad en comparación a sus análogos de tipo clorosilano. Además, en la literatura se ha descrito que las reacciones de condensación de silanoles son mínimas a un pH de 4.5, el cual es similar al  $\text{pK}_a$  del ácido acético formado durante reacción de hidrólisis ( $\text{pK}_a = 4.76$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ).<sup>51</sup> Asimismo, esta metodología es amigable con el medio ambiente, pues el ácido acético producido en la reacción es biodegradable. Finalmente, esta ruta de síntesis permite modular el entorno estérico, las propiedades electrónicas de los silanoles obtenidos, así como controlar el número de grupos OH unidos a cada átomo de silicio y en consecuencia su acidez de Brønsted.

## 2.2 Metalosilicatos como modelos moleculares

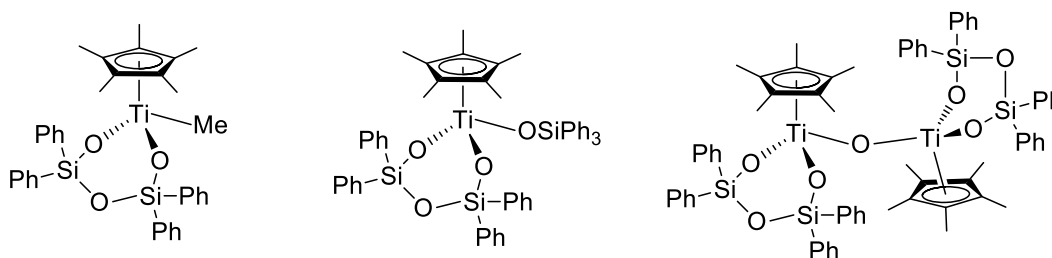
En las décadas pasadas, se ha visto un gran interés en la síntesis de silanoles, lo cuales pueden ser utilizados como bloques de construcción para la preparación de metalosilicatos moleculares. En este sentido, se ha descrito una gran variedad de metalosilicatos estructuralmente similares a los sitios activos formados en la superficie de sílices modificadas, que pueden ser empleados para realizar diferentes tipos de conversiones catalíticas.<sup>52</sup>

Por ejemplo, Crocker y colaboradores<sup>53</sup> reportaron la síntesis de compuestos de titanio derivados de silsesquioxanos (Esquema 7), los cuales fueron utilizados como catalizadores en la epoxidación de 1-octeno en presencia de <sup>t</sup>BuOOH (TBHP).



**Esquema 7.** Metalosilicatos de titanio derivados de un ligante silsesquioxano.

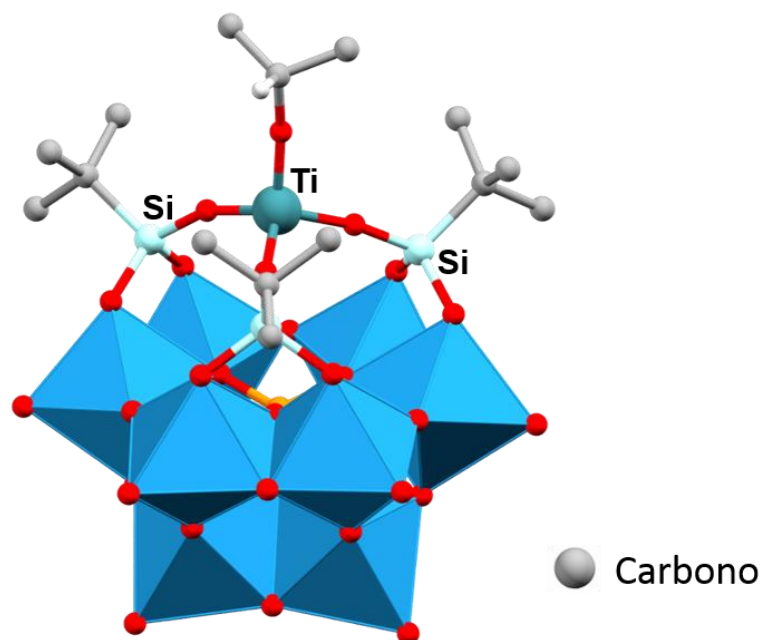
Por su parte, Fandos y colaboradores,<sup>54</sup> reportaron la obtención de compuestos de titanio derivados de tetrafenildisilóxido, el cual se comporta como un ligante muy versátil capaz de actuar como ligante quelatante, permitiendo la obtención de complejos, tanto mononucleares como dinucleares (Figura 6).



**Figura 6.** Metalosiloxanos de titanio derivados de un ligante tetrafenildisilóxido.

En ambos casos, debido a las características estructurales, los metalosilicatos descritos pueden ser utilizados como modelos moleculares, al ser sistemas simples con conectividad similar a la esperada en los sitios activos de superficies de sílices modificadas con titanio.

También, se ha reportado la obtención de complejos de titanio derivados de polioxotungstatos (Figura 7), los cuales pueden modelar los sitios activos de catalizadores heterogéneos de titanio empleados en reacciones de epoxidación. Estos compuestos, son modelos moleculares análogos a los sitios activos de catalizadores de titanio soportados en sílice, especialmente para los sitios presentes en el material TS-1.<sup>55</sup>



**Figura 7.** Modelo molecular del material TS-1.

## 2.3 Metalosilicatos derivados de metales del grupo 1

Los silanoles han sido empleados como ligantes para la formación de complejos con elementos de los bloques s, p, d y f, en los que se ha observado que los sustituyentes unidos a silicio dan lugar a diferentes efectos estéricos y electrónicos que pueden influir en el modo de coordinación hacia el centro metálico,<sup>56</sup> además de modelar los posibles ambientes de sitios activos aislados en materiales de tipo sílica.<sup>33</sup>

En el caso específico de metalosilicatos que incorporan en su estructura metales del grupo 1, se ha reportado la síntesis de los compuestos (<sup>t</sup>BuO)<sub>3</sub>SiOM (M= Li, Na y K) los cuales han sido empleados como precursores para la obtención de complejos con metales de transición.<sup>31,57-59</sup> Sin embargo, para nuestro conocimiento, estos compuestos no han sido completamente caracterizados por lo que su estructura molecular en estado sólido no ha sido informada hasta el momento. Cabe mencionar que, el hecho de conocer la estructura molecular de este tipo de compuestos resulta interesante, pues en la literatura se ha descrito que los complejos derivados de metales alcalinos (Li, Na y K) tienden a formar agregados, cuya estructura molecular puede variar dependiendo de las propiedades estéricas del ligante.<sup>60,61</sup> Por ejemplo, los grupos de Janas,<sup>62</sup> Chen,<sup>63</sup> O´ Hara<sup>64</sup> y Dean,<sup>65</sup> han reportado la síntesis de complejos de litio derivados de ligantes diaminofenolato, notando que cuando los grupos fenolato poseen grupos sustituyentes voluminosos se da lugar a la formación de especies diméricas, mientras que en aquellos complejos derivados de ligantes con menor grado de impedimento estérico se favorece un mayor grado de asociación, dando lugar a la formación de tetrámeros.

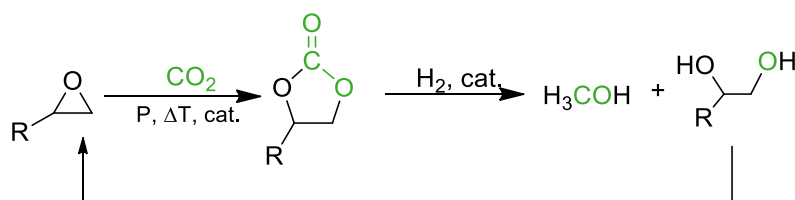
Por lo anterior, se planteó la síntesis de compuestos tipo (<sup>t</sup>BuO)<sub>2</sub>(RO)SiOM (M= K, Na y Li, R= <sup>t</sup>Bu, <sup>i</sup>Pr, Et, Me) con el propósito de estudiar la influencia del impedimento estérico del silanol empleado y del tamaño de los iones metálicos en la estructura de los metalosilicatos obtenidos.

## 2.4 Activación de CO<sub>2</sub> para la formación de carbonatos cíclicos

Las actividades humanas, tales como la quema de combustibles fósiles (gasolina, diésel, petróleo y gas natural) así como la deforestación han contribuido al aumento de la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera,<sup>66</sup> y por lo tanto al problema del calentamiento global.<sup>67</sup> Es por esta razón que la química del CO<sub>2</sub> (en particular, su captura y conversión), ha atraído mucha atención de la comunidad científica.<sup>68</sup>

Una alternativa para reducir los niveles de CO<sub>2</sub> es su transformación en compuestos orgánicos con valor agregado. El dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) es un excelente bloque de construcción en síntesis orgánica debido a su abundancia y nula toxicidad. Un ejemplo de esto es la obtención de carbonatos cíclicos (CCs) a partir de reacciones de cicloadición de CO<sub>2</sub> con epóxidos, en presencia de un catalizador.<sup>69</sup> Cabe mencionar que esta metodología tiene como ventajas a) eliminación del uso de fosgeno (altamente tóxico) y b) presenta un 100% de economía atómica.<sup>70</sup> A su vez, los productos obtenidos pueden ser utilizados como compuestos de partida para la elaboración de diferentes materiales poliméricos, como disolventes apróticos polares, en baterías de litio y como precursores de algunos compuestos químicos.<sup>71-75</sup> Además, se ha descrito la presencia de fragmentos de tipo carbonato cíclico de cinco miembros en la estructura de algunos productos naturales.<sup>76</sup>

Adicionalmente, los carbonatos cíclicos pueden ser reducidos catalíticamente, produciendo metanol y 1,2-dioles (Esquema 8), en donde estos últimos se pueden convertir nuevamente al epóxido de partida, haciendo la reacción más amigable con el medio ambiente.<sup>77,78</sup>



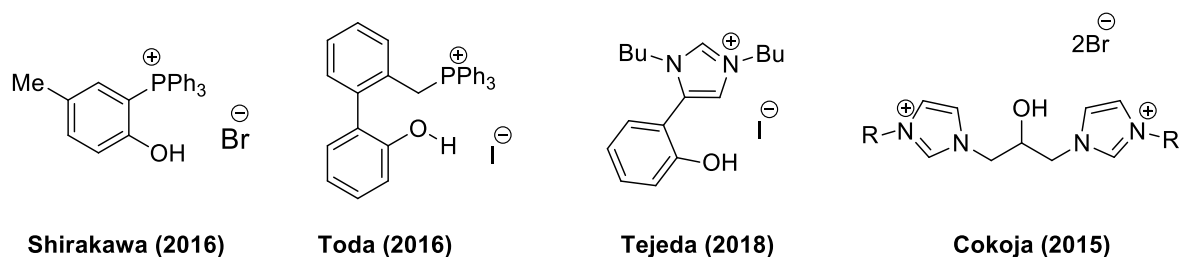
**Esquema 8.** Obtención de carbonatos cíclicos a partir de reacciones de activación de CO<sub>2</sub> y reducción catalítica del carbonato cíclico produciendo metanol y dioles.



Aunque la reacción de CO<sub>2</sub> en presencia de epóxidos es bien conocida, el desarrollo de nuevos catalizadores para la formación selectiva de carbonatos cíclicos es de gran interés tanto a nivel laboratorio como a nivel industrial.<sup>69</sup> Si bien se ha descrito el uso de complejos metálicos como catalizadores para la formación de carbonatos cíclicos,<sup>79</sup> una alternativa atractiva es el uso de organocatalizadores ya que usualmente son más baratos, fáciles de adquirir o sintetizar, menos tóxicos que las especies que contienen metales y no tienden a iniciar la polimerización de los carbonatos cíclicos.<sup>80</sup>

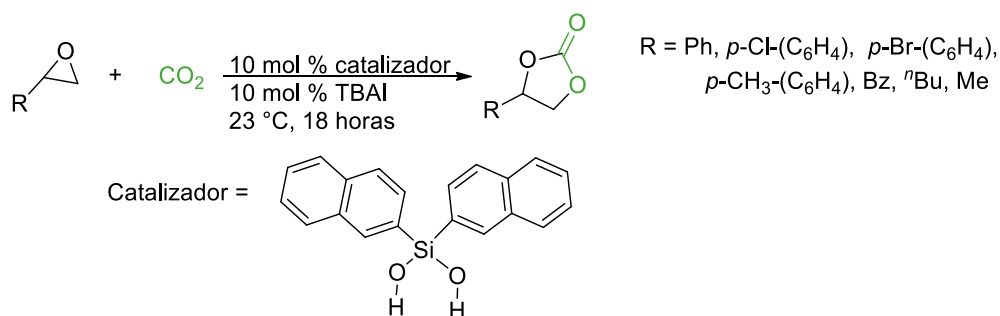
En la literatura se han descrito numerosos compuestos que pueden ser utilizados como catalizadores HBD (Hydrogen Bond Donor) para facilitar la síntesis de carbonatos cíclicos, siendo capaces de activar al sustrato mediante la formación de puentes de hidrógeno con el átomo de oxígeno del fragmento epóxido.<sup>81-84</sup> Sin embargo, estos catalizadores necesitan de un cocatalizador externo que actúe como nucleófilo para favorecer la apertura del epóxido. Algunos ejemplos de sistemas binarios que se han descrito son la combinación de sales de tetraalquilamonio con fenoles,<sup>85</sup> alcoholes,<sup>86</sup> ácidos borónicos<sup>87</sup> y líquidos iónicos.<sup>88</sup>

Aunque estos sistemas presentan buena actividad catalítica, en años recientes se ha tenido un gran interés en el desarrollo de catalizadores bifuncionalizados que sean capaces de formar puentes de hidrógeno con el sustrato y que además incorporen un fragmento nucleófilo en la misma molécula, lo que evitaría la necesidad de utilizar un cocatalizador externo. Algunos ejemplos de catalizadores bifuncionalizados que presentan buena actividad catalítica son los informados por los grupos de Shirakawa,<sup>89</sup> Toda,<sup>90</sup> Tejada<sup>85</sup> y Cokoja,<sup>91</sup> cuyas estructuras se muestran en la figura 8.



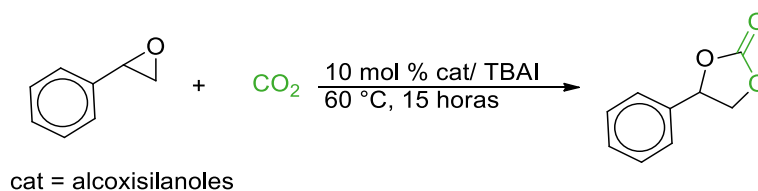
**Figura 8.** Catalizadores bifuncionalizados.

Por otro lado, recientemente se ha dado a conocer la aplicación de organosilanodiolos en procesos de catálisis en la conversión de epóxidos a carbonatos en condiciones amigables con el medio ambiente. Mattson y colaboradores reportaron el uso de bis(1-naftil)silanodiol en la conversión eficiente de diversos tipos de epóxidos y  $\text{CO}_2$  en presencia yoduro de tetrabutilamonio (TBAI) permitiendo así la síntesis de los carbonatos correspondientes con buenos rendimientos químicos (Esquema 9).<sup>24</sup>



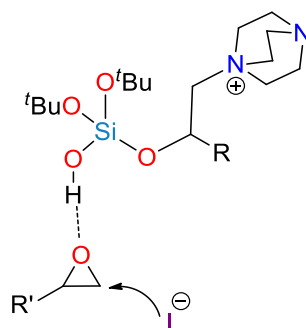
**Esquema 9.** Obtención de carbonatos cíclicos utilizando bis(1-naftil)silanodiol como catalizador.

También, en nuestro grupo de investigación, se evaluó la actividad catalítica de alcoxisilanotrioles y alcoxi-bis(silanotrioles) en la obtención de carbonato de estireno mostrando una conversión cuantitativa después de 15 h a 60 °C a 1 atm de  $\text{CO}_2$  y utilizando yoduro de tetrabutilamonio (TBAI) como co-catalizador (Esquema 10).<sup>25</sup>



**Esquema 10.** Preparación de carbonato de estireno empleando silanoles como catalizadores.

Cabe mencionar que, en ambos reportes, es necesario el uso de una fuente de yoduro externa cuyo papel es actuar como nucleófilo para facilitar la apertura del epóxido. Por lo anterior, en este trabajo se planteó la síntesis de los primeros ejemplos de catalizadores HBD bifuncionalizados a base de silanoles y con unidades de tetraalquilamonio incorporadas directamente en su estructura, para evaluar su actividad catalítica en la síntesis de carbonatos cíclicos sin la necesidad de utilizar un cocatalizador externo (Figura 9).

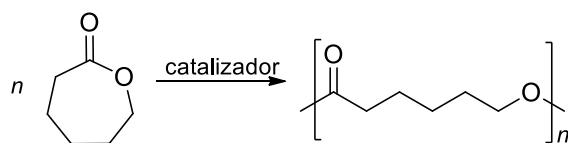


Activación dual

**Figura 9.** Activación dual de un epóxido utilizando un silanol bifuncionalizado.

## 2.5 Polimerización de $\epsilon$ -caprolactona

La policaprolactona (PCL) es un polímero biodegradable con diversas aplicaciones en medicina, en la obtención de materiales microelectrónicos, así como en la fabricación de resinas de recubrimiento y adhesivos.<sup>92-94</sup> Existen dos maneras para producir PCL: a) la polimerización del ácido 6-hidroxihexanóico y b) mediante la reacción de polimerización por apertura de anillo (ROP por sus siglas en inglés) de  $\epsilon$ -caprolactona ( $\epsilon$ -CL) (Esquema 11), siendo este último método el más utilizado, ya que permite controlar el peso molecular y el índice de dispersión de los polímeros.<sup>95</sup>



**Esquema 11.** Reacción de polimerización de  $\epsilon$ -caprolactona por apertura de anillo (ROP).

En este aspecto, en la literatura se ha descrito que tanto el peso molecular así como el índice de dispersión  $I_D$  son dos parámetros clave que determinan las propiedades de un polímero. El índice de dispersión ( $I_D$ ) es utilizado para medir que tan uniforme es la distribución de los polímeros obtenidos y se define con la siguiente ecuación:

$$I_D = \frac{M_w}{M_n}$$

$M_w$ : Peso molecular promedio (considerando la masa de las moléculas en la distribución)

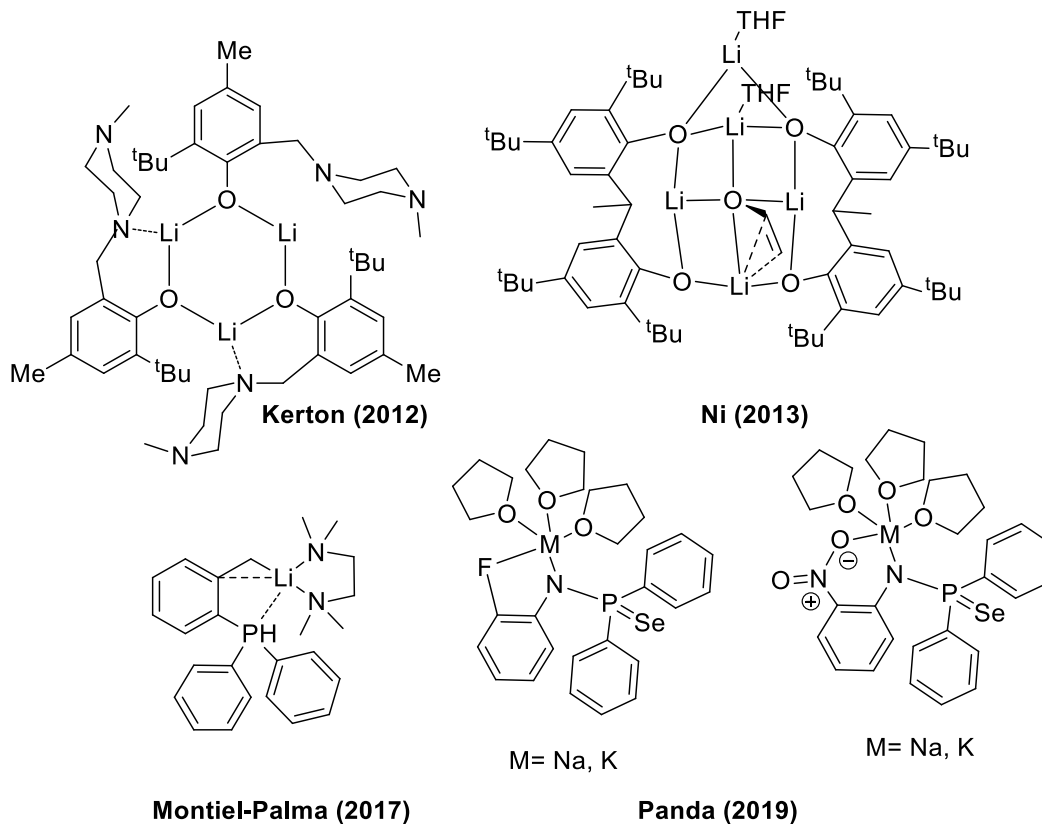
$M_n$ : Peso molecular promedio (considerando el número de moléculas en la distribución).

Cuanto mayor es el índice de dispersión, la distribución es menos uniforme, es decir; en un polímero donde todas las longitudes de cadena son iguales (como una proteína) se observa un  $I_D = 1$ . Cabe señalar que, los polímeros cuya síntesis se lleva a cabo de manera muy controlada (polímeros con índices de dispersión estrechos y que son utilizados para calibraciones) tienen valores de  $I_D$  en el intervalo de 1.02 a 1.10. Asimismo, se considera que aquellos polímeros que presentan valores de  $I_D$  en el intervalo de 1.10 a 2.00 tienen índices de dispersión moderados, mientras que índices de dispersión mayores a 2.0 (distribución polidispersa y ancha) indican que la reacción de polimerización se llevó a cabo de manera poco controlada.<sup>96,97</sup>

Para llevar a cabo la polimerización de  $\epsilon$ -CL usualmente se emplean compuestos metálicos como catalizadores. En este aspecto, se ha descrito el uso de diferentes compuestos que incorporan en su estructura metales como aluminio, estaño, magnesio, zinc, calcio, hierro y lantánidos como catalizadores para la obtención de PCL.<sup>98-100</sup>

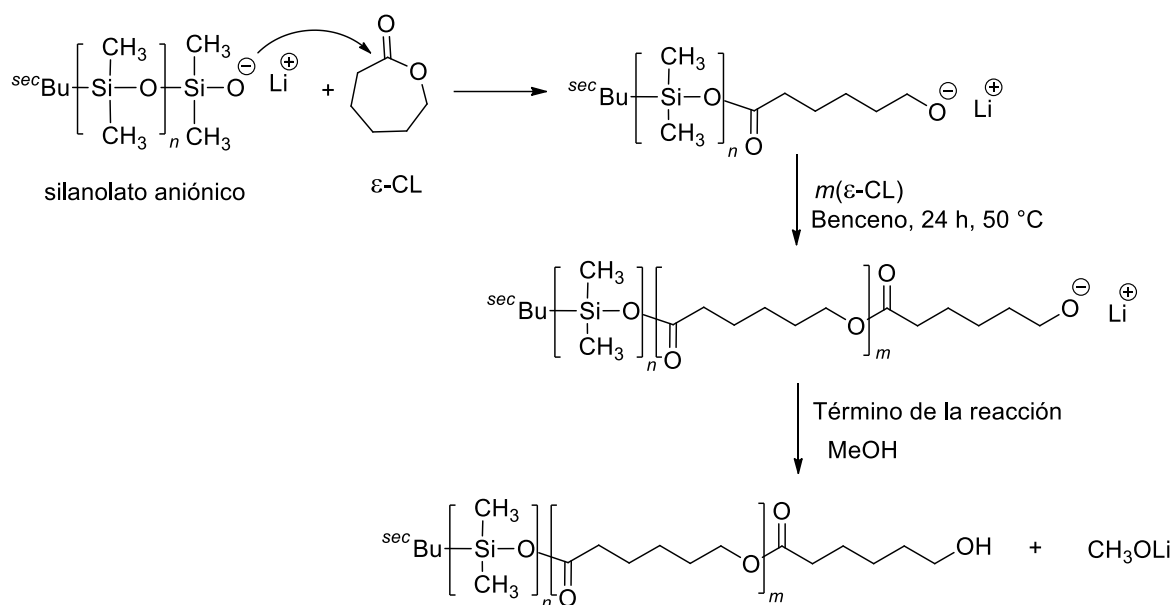
Asimismo, de manera industrial el catalizador empleado es el octoato de estaño(II)  $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]$ .<sup>101,102</sup> Sin embargo, este compuesto tiene como desventaja que es difícil remover del medio de reacción y la presencia de alguna traza de este metal en el polímero obtenido limita su uso en aplicaciones biomédicas o en la industria alimentaria.<sup>103</sup> Por lo anterior, es importante la síntesis de nuevos complejos metálicos derivados de metales de baja toxicidad siendo una alternativa atractiva el uso de catalizadores derivados de metales alcalinos, los cuales son amigables con el medio ambiente, de bajo costo y baja toxicidad.<sup>103-105</sup>

Algunos ejemplos de catalizadores con metales del grupo 1 que presentan buena actividad catalítica y que permiten la obtención de polímeros con índices de dispersión y pesos moleculares moderados son los informados por los grupos de Kerton,<sup>106</sup> Ni,<sup>107</sup> Montiel-Palma<sup>103</sup> y Panda<sup>108</sup> cuyas estructuras se muestran en la figura 10.



**Figura 10.** Catalizadores activos en la polimerización de  $\epsilon$ -caprolactona.

Asimismo, Satti y colaboradores<sup>109</sup> han descrito reacciones de homo- y co-polimerización de  $\epsilon$ -caprolactona mediante el uso de silanatos de litio (SL) o cadenas cortas de poli(dimetilsiloxano)litio (PSL) como iniciadores (Esquema 12), los cuales fueron obtenidos a partir de la reacción de hexametil(ciclotrisiloxano) y *sec*-butil-litio (*sec*BuLi). Sin embargo, estos iniciadores son generados *in situ* para su reacción inmediata con  $\epsilon$ -caprolactona, por lo que no existen reportes de un compuesto de tipo silanolato que haya sido caracterizado estructuralmente y posteriormente empleado para la obtención de policaprolactona.



**Esquema 12.** Polimerización de  $\epsilon$ -caprolactona iniciada por un silanolato ( $n=0$ ) o un macrosilanolato ( $n > 0$ ).

### 3. Hipótesis

Es posible sintetizar silanoles con diferente grado de impedimento estérico, a partir de la hidrólisis controlada de precursores de tipo acetato. Dichos compuestos pueden actuar como catalizadores tipo HBD en reacciones de activación de CO<sub>2</sub> debido a la presencia de grupos silanol ácidos.

Además, los silanoles pueden ser utilizados para la formación de metalosilicatos, en donde el impedimento estérico del silanol influirá en el grado de asociación en la estructura del metalosilicato. Estos metalosilicatos pueden actuar como iniciadores en la polimerización de  $\epsilon$ -caprolactona.

Por otro lado, se pueden obtener titanosilicatos moleculares a partir de la reacción entre ligantes silanol con amidos de titanio, en donde el grado de sustitución de grupos amido será controlado. Los productos así obtenidos, podrán ser utilizados en reacciones posteriores.

---

## 4. Objetivos

### 4.1 Objetivo general

Desarrollar una metodología para la síntesis de silanoles tipo  $(^t\text{BuO})_2(\text{RO})\text{SiOH}$  ( $\text{R} = ^t\text{Bu}, ^i\text{Pr}, \text{Et}, \text{Me}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}, \text{CH}(\text{Et})\text{CH}_2\text{I}$ ) a partir de precursores tipo acetoxisilano para posteriormente utilizarlos como catalizadores en reacciones de activación de  $\text{CO}_2$  y como bloques de construcción en la síntesis de metalosilicatos moleculares, los cuales se emplearán como iniciadores en la polimerización de  $\epsilon$ -caprolactona.

### 4.2 Objetivos particulares

1. Establecer las condiciones de reacción necesarias para la síntesis de silanoles tipo  $(^t\text{BuO})_2(\text{RO})\text{SiOH}$  ( $\text{R} = ^t\text{Bu}, ^i\text{Pr}, \text{Et}, \text{Me}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}, \text{CH}(\text{Et})\text{CH}_2\text{I}$ ) a partir de la hidrólisis controlada de sus precursores de tipo acetato  $(^t\text{BuO})_2(\text{RO})\text{SiOAc}$ .
2. Sintetizar catalizadores tipo HBD bifuncionalizados a base de silanoles y con unidades de tetraalquilamonio incorporadas directamente en su estructura.
3. Estudiar la actividad de los silanoles obtenidos en la formación de carbonatos moleculares desde epóxidos y  $\text{CO}_2$  bajo condiciones suaves.
4. Evaluar la reactividad de los silanoles con precursores derivados de metales alcalinos, para analizar la influencia del grado de impedimento estérico del silanol empleado y del tamaño de los iones metálicos en la estructura de los metalosilicatos obtenidos.
5. Estudiar la actividad de los metalosilicatos con metales del grupo 1 como iniciadores en la polimerización de  $\epsilon$ -caprolactona.
6. Preparar titanosilicatos con grupos funcionales amiduro y estudiar su reactividad.

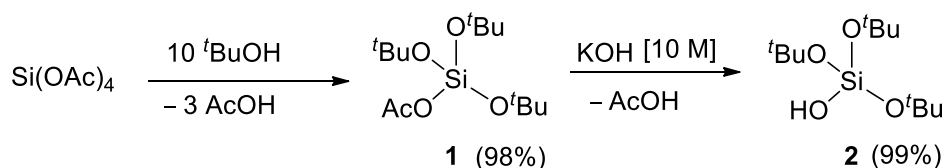


## 5. Resultados y discusión

### 5.1 Silanoles

#### 5.1.1 Síntesis de silanoles

Debido a la importancia del silanol ( $(^t\text{BuO})_3\text{Si}(\text{OH})$ ) se propuso el desarrollo de una metodología para su obtención de manera eficiente y sencilla, ya que la ruta de síntesis convencional implica el uso de volúmenes excesivos de disolventes secos y de piridina.<sup>10</sup> La primera parte de la síntesis consistió en la reacción de  $\text{Si}(\text{OAc})_4$  con 10 equivalentes de  $^t\text{BuOH}$  bajo reflujo, obteniendo así al compuesto  $(^t\text{BuO})_3\text{Si}(\text{OAc})$  **1** como un aceite incoloro con un rendimiento del 98%. Posteriormente, se procedió a la reacción de hidrólisis de **1** utilizando una solución acuosa de KOH 10M (Esquema 13), lo que permitió la obtención del compuesto  $(^t\text{BuO})_3\text{Si}(\text{OH})$  (**2**) como un polvo blanco con un rendimiento del 99%. Resalta que, a diferencia a lo descrito en la literatura,<sup>110</sup> la metodología desarrollada en este trabajo es amigable con el medio ambiente ya que los coproductos de reacción son biodegradables y el único disolvente orgánico usado es terbutanol. Otro aspecto a notar es que, tanto el precursor **1** como el compuesto **2** se aislan fácilmente ya sea mediante la evaporación de disolvente o bien, filtración y lavados con agua (ver secciones 7.2 y 7.3) en comparación a la metodología descrita por Beckman<sup>110</sup> que involucra la destilación y lavados con grandes cantidades de disolventes orgánicos. Finalmente, en un tiempo de reacción global de 28 horas, es posible la obtención de 39 g de  $(^t\text{BuO})_3\text{Si}(\text{OH})$  **2** con un rendimiento global de 97%, el cual es más alto en comparación con lo previamente reportado (24 g, con un rendimiento global de 79%).



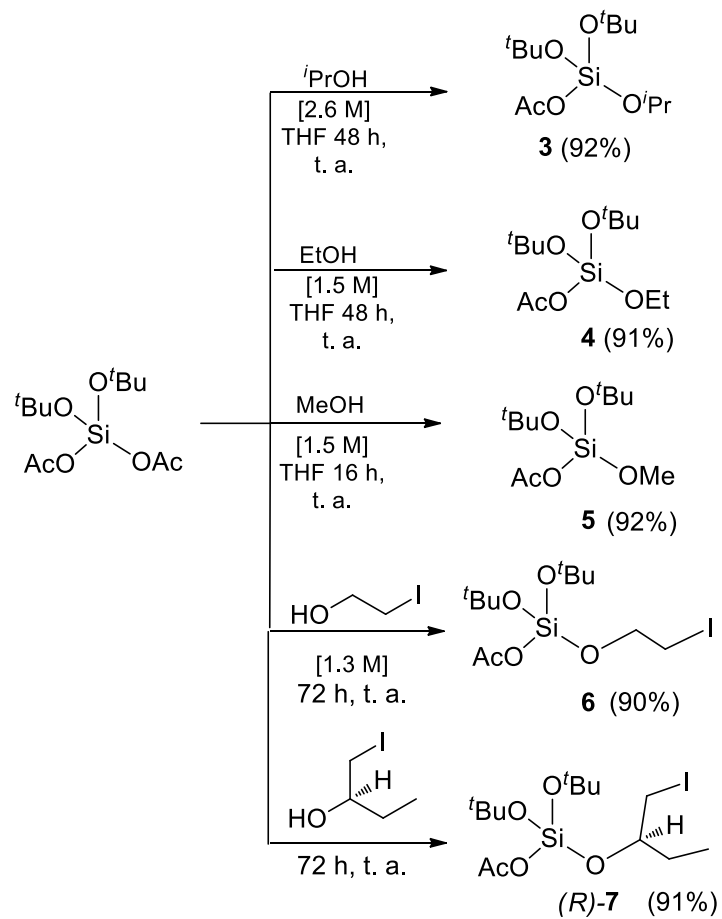
**Esquema 13.** Ruta de síntesis para la obtención de **2**  $(^t\text{BuO})_3\text{Si}(\text{OH})$ .

Debido a las aplicaciones de los monosilanoles  $(RO)_3SiOH$  (mencionadas en la sección 1.2, página 20), es de interés especial la síntesis de este tipo de compuestos. Teniendo esto en consideración y con la finalidad de obtener una familia de alcoxisilanoles estructuralmente similares a  $(tBuO)_3SiOH$ , se propuso la obtención de una familia de monosilanoles mixtos con fórmula general  $(tBuO)_2(RO)SiOH$  a partir de la hidrólisis controlada de sus precursores de tipo acetato  $(tBuO)_2(RO)Si(OAc)$ .

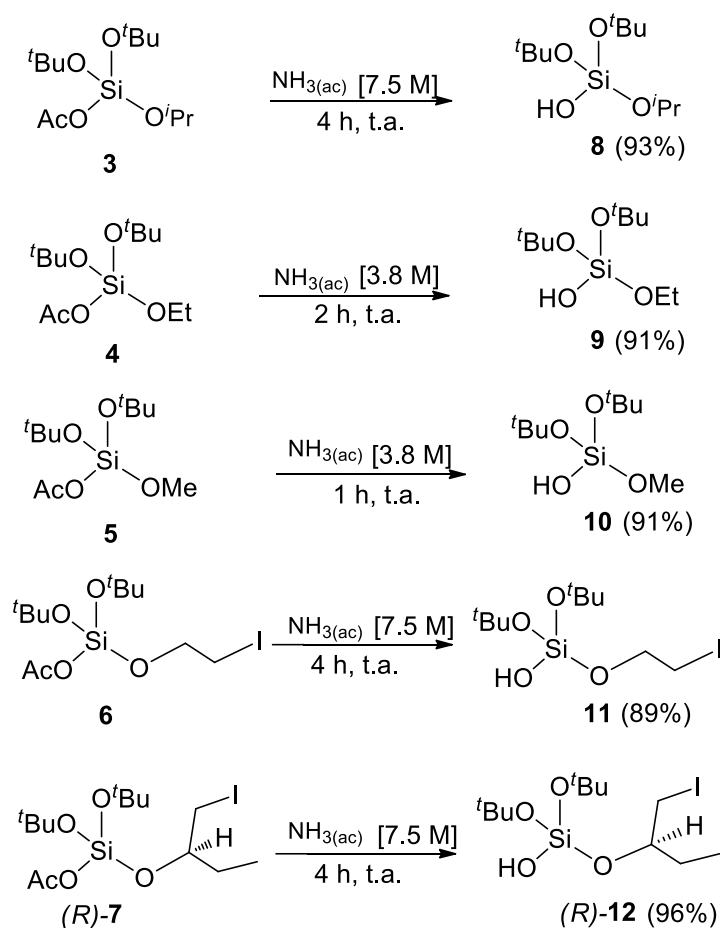
De esta manera y con el propósito de evaluar las diferencias estructurales causadas por el volumen de uno de los grupos sustituyentes, se llevó a cabo la reacción del compuesto  $(tBuO)_2Si(OAc)_2$ ,<sup>111</sup> con alcoholes de diferente grado de impedimento estérico (*i*PrOH, EtOH, MeOH) lo que permitió la obtención de los compuestos **3–5** (Esquema 14).

Por otro lado, a partir de la reacción de  $(tBuO)_2Si(OAc)_2$  con alcoholes sustituidos tales como 2-iodoetan-1-ol y 2-iodobutan-1-ol fue posible la obtención de los acetoxisilanos **6** y **7** con buenos rendimientos químicos (Esquema 14), los cuales al tener grupos reactivos C–I podrían ser utilizados en reacciones posteriores hacia la obtención de silanoles iónicos. Además, la presencia de un centro quiral en la estructura de 2-iodobutan-1-ol, permitiría la síntesis de un silanol enantioméricamente puro.

Cabe mencionar que, en la síntesis de los monoacetoxisilanos  $(tBuO)_2(RO)Si(OAc)$  ( $R = tBu, iPr, Et, Me, CH_2CH_2I, CH(Et)CH_2I$ ), se observó que un mayor impedimento estérico del alcohol empleado dificulta la sustitución del grupo acetato. Sin embargo, variando la concentración del alcohol, así como el tiempo de reacción, fue posible la obtención de los compuestos **3–7** con buenos rendimientos químicos.

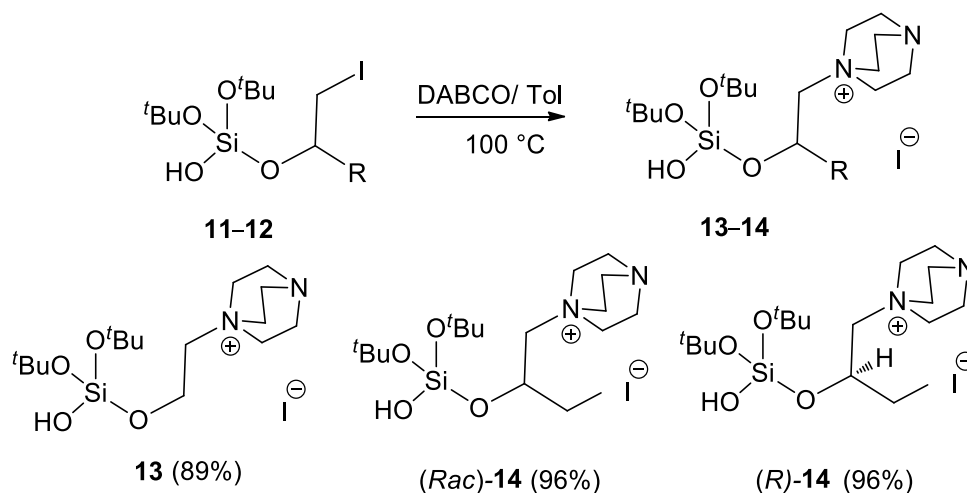
**Esquema 14.** Síntesis de los compuestos **3-7**.

Posteriormente, se llevó a cabo la síntesis de los silanoles **8–12** mediante la hidrólisis controlada de los precursores **3–7** en presencia de amoníaco acuoso (Esquema 15). Nuevamente, se observa que un mayor grado de impedimento estérico de los sustituyentes R en los compuestos **3–7** ocasiona un incremento en los tiempos de reacción para la hidrólisis y que además sea necesario utilizar una mayor concentración de amoníaco acuoso. Es importante destacar que, bajo las condiciones de reacción anteriormente mencionadas, no existe evidencia de reacciones colaterales de condensación o de hidrólisis de algún grupo alcóxido en los silanoles **8–12**, los cuales además son estables al aire y a la humedad facilitando su manipulación, almacenamiento y uso posterior. Finalmente, los coproductos de reacción fueron identificados como ácido acético (RMN de  $^1\text{H}$   $\delta$  2.10 ppm en  $\text{CDCl}_3$ ) y acetamida (RMN de  $^1\text{H}$   $\delta$  1.27 ppm en  $\text{CDCl}_3$ ).



**Esquema 15.** Síntesis de los compuestos **8–12**.

Con el propósito de obtener a los primeros ejemplos de catalizadores HBD bifuncionalizados a base de silanoles y con unidades de tetraalquilamonio incorporadas directamente en su estructura, se llevó a cabo la reacción de los compuestos **11** y **12** con 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO) en tolueno a 100 °C, lo que permitió sintetizar a los silanoles iónicos  $(^t\text{BuO})_2\{(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\}\text{Si}(\text{OH})\text{I}^+\text{I}^-$  (**13**) y  $[(^t\text{BuO})_2\{(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N})\text{CH}_2(\text{Et})\text{CHO}\}\text{Si}(\text{OH})\text{I}^+\text{I}^-$  (**14**). El compuesto **14** se obtuvo tanto en mezcla racémica como en la forma enantioméricamente pura (*R*) y a continuación, se describen como (*Rac*)- y (*R*)-, respectivamente (Esquema 16).



**Esquema 16.** Ruta de síntesis de los silanoles iónicos **13** y **14**.

Los compuestos **1–14** fueron caracterizados mediante espectroscopía vibracional de infrarrojo (IR). En el espectro de IR de los compuestos **1**, **3–7** se observó que las bandas de vibración de tensión C=O del grupo acetato se desplazan ligeramente a números de onda menores ( $\tilde{\nu}$  (CO) 1736–1742  $\text{cm}^{-1}$ ) en comparación a lo observado para  $\text{Si}(\text{OAc})_4$  ( $\tilde{\nu}$  (CO) 1760  $\text{cm}^{-1}$ ) o para el precursor  $(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OAc})_2$  ( $\tilde{\nu}$  (CO) 1744  $\text{cm}^{-1}$ ). Cabe señalar que estas bandas están ausentes en los espectros de infrarrojo de los silanoles correspondientes **2**, **8–12**, y a su vez se observa una banda ancha en el intervalo de  $\tilde{\nu}$  (OH) 3384–3403  $\text{cm}^{-1}$  asignada a la vibración de tensión del grupo OH. Asimismo, en el espectro de infrarrojo de los silanoles iónicos de **13**, (*Rac*)-**14** y (*R*)-**14** es posible apreciar una banda ancha en el intervalo de  $\tilde{\nu}$  (OH) 3275–3300  $\text{cm}^{-1}$  característica de un grupo OH, desplazada hacia números de onda menores en comparación a lo observado en los precursores **11** ( $\tilde{\nu}$  (OH) 3396  $\text{cm}^{-1}$ ), (*Rac*)-**12** ( $\tilde{\nu}$  (OH) 3398  $\text{cm}^{-1}$ ) y (*R*)-**12** ( $\tilde{\nu}$  (OH) 3403  $\text{cm}^{-1}$ ).

Con fines comparativos, en la figura 11 se muestran los espectros de IR del acetato **6** (espectro a), del correspondiente silanol **11** (espectro b) y del silanol iónico **13** (espectro c).

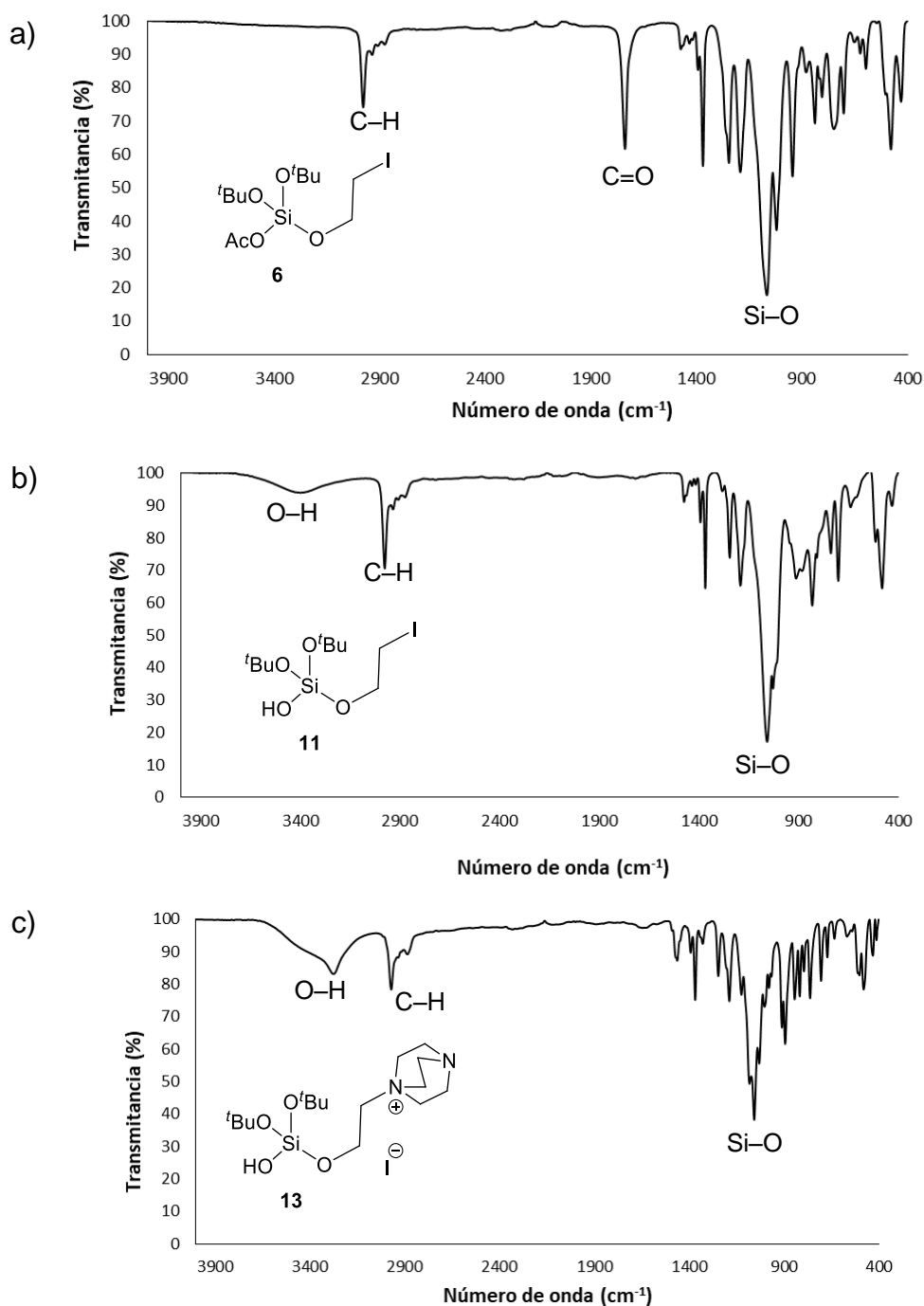
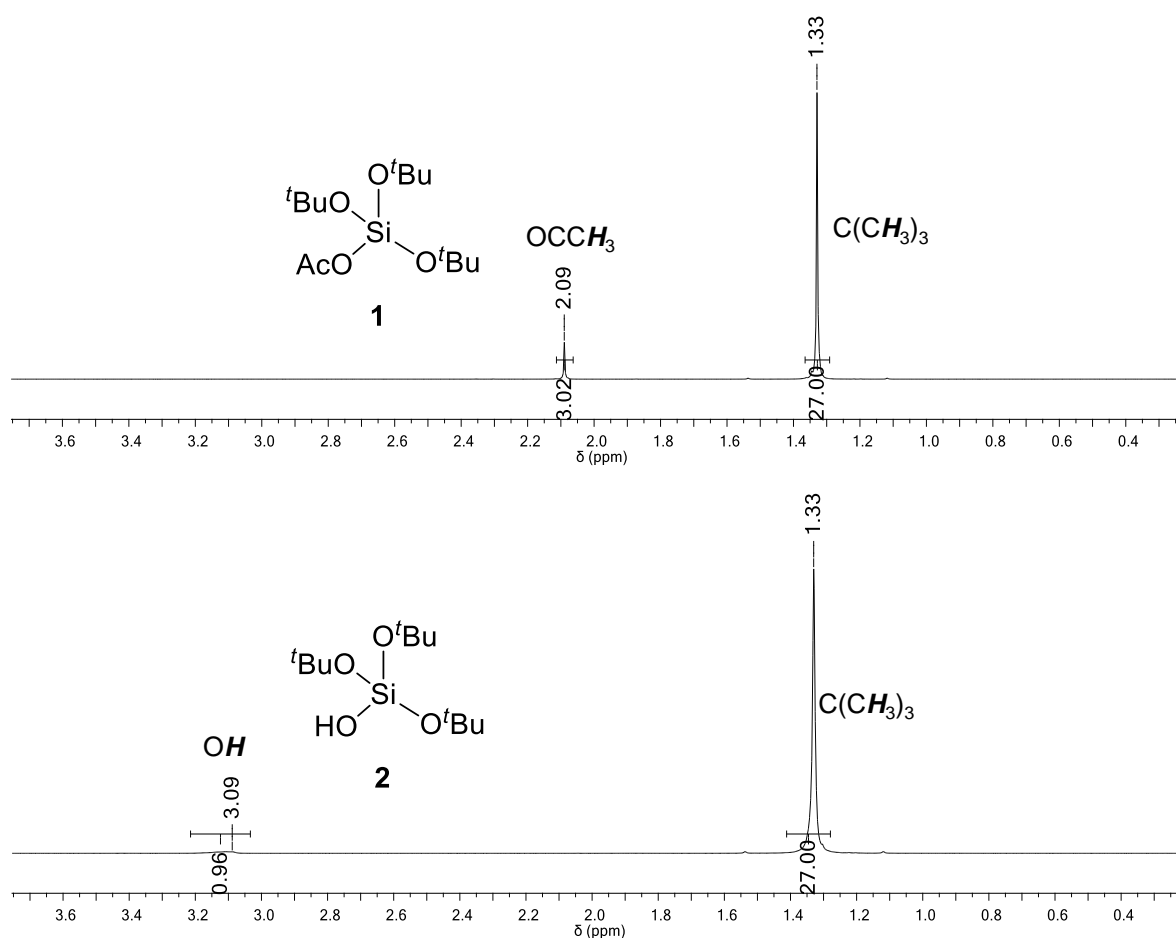


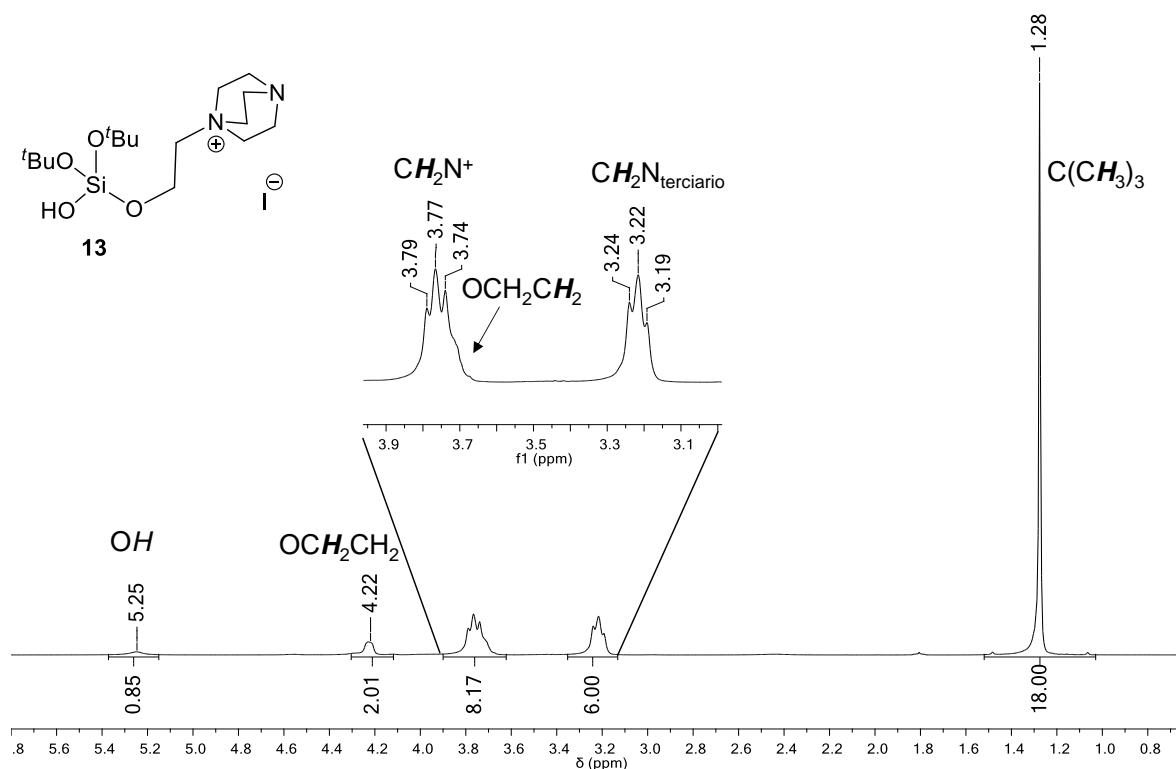
Figura 11. Espectros de IR (ATR) de los compuestos a) **6**, b) **11** y c) **13**.

Adicionalmente, los compuestos **1–14**, fueron caracterizados en solución mediante RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{29}\text{Si}$ , utilizando como disolvente  $\text{CDCl}_3$ . En los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  se puede observar que cuando los compuestos  $(^t\text{BuO})_2(\text{RO})\text{Si}(\text{OAc})$  se transforman a los silanoles correspondientes, la señal de los hidrógenos del grupo acetato desaparece y a su vez aparece una señal ancha para el hidrógeno del grupo OH. A manera de ejemplo y con fines comparativos, en la figura 12 se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de los compuestos **1** y **2**.



**Figura 12.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz) de los compuestos **1**(arriba) y **2** (abajo) en  $\text{CDCl}_3$ .

Asimismo, en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los silanoles funcionalizados **13** y **14** es posible observar señales adicionales (en comparación a sus precursores **11** y **12**) debido a la incorporación del fragmento DABCO. En la figura 13, se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **13**, observando las señales correspondientes al fragmento DABCO con un desplazamiento químico de  $\delta$  3.77 y 3.22 ppm, respectivamente.



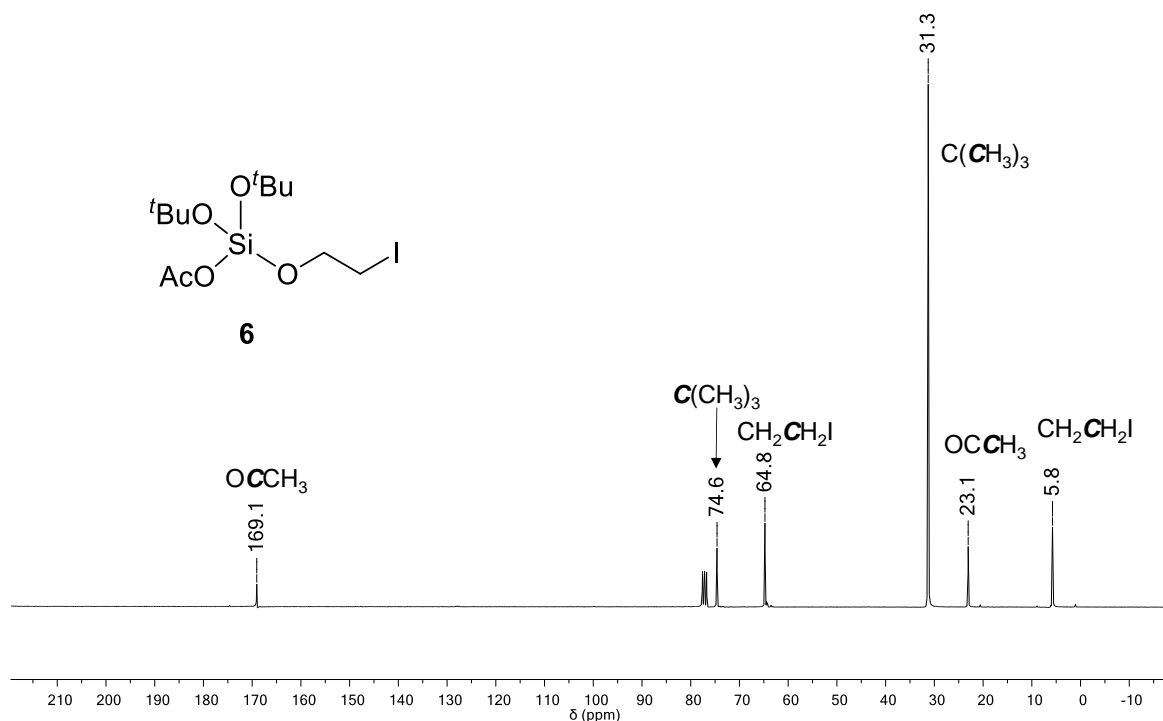
**Figura 13.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz) del compuesto **13** en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.

En los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos **3–7** se aprecia una señal en el intervalo de  $\delta$  168.5 a 169.2 ppm que se asignó al átomo de carbono del carbonilo del grupo acetato. Cabe señalar, que estas señales no se observan en los espectros de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los silanoles correspondientes **8–12**. Por otro lado, en lo que refiere a los silanoles funcionalizados **13** y **14**, se observaron las señales correspondientes a los átomos de carbono de los grupos metileno del fragmento DABCO, en el intervalo de  $\delta$  45.3 a 54.4 ppm.

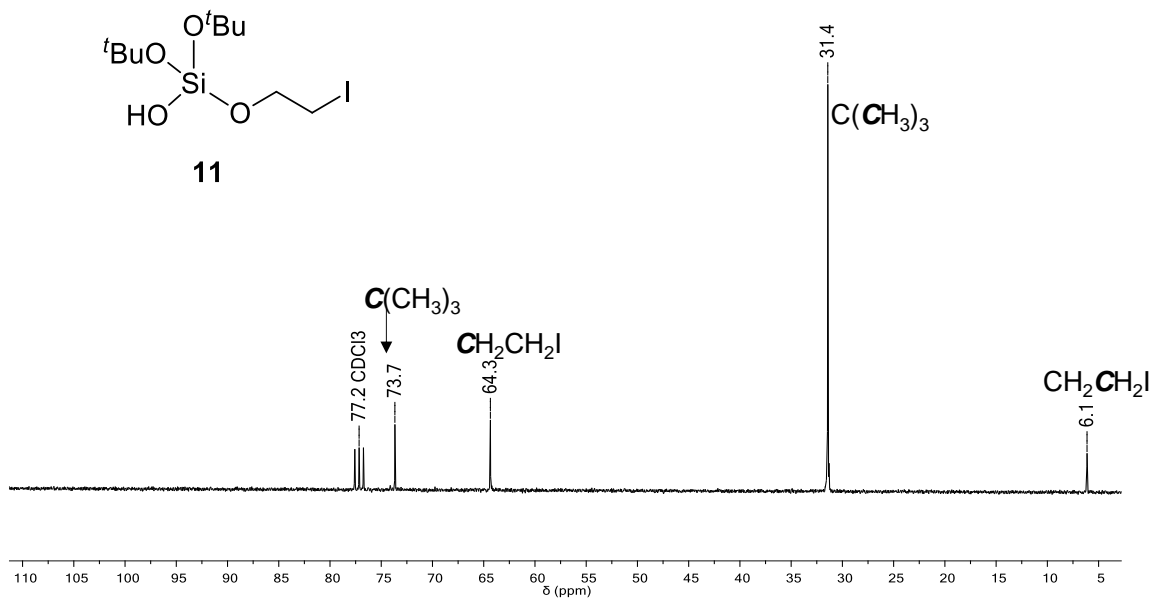


Los compuestos **1–14** también se analizaron mediante RMN de  $^{29}\text{Si}$ . En la literatura se ha reportado que para compuestos de tipo silicato (que incorporan en su estructura unidades  $\text{SiO}_4$ ) la señal correspondiente generalmente aparece entre  $\delta$   $-115$  y  $-70$  ppm. En los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^{29}\text{Si}$  de los compuestos **3–7** se observa la señal correspondiente al átomo de silicio en el intervalo de  $\delta$   $-102.0$  a  $-97.0$  ppm, mientras que en el caso de los silanoles correspondientes, estas señales se desplazan alrededor de  $10$  ppm y se encuentran en el intervalo de  $\delta$   $-90.0$  ppm a  $-85.9$  ppm. Por otro lado, para los silanoles funcionalizados **13** ( $\delta$   $-87.7$  ppm), (*Rac*)-**12** ( $\delta$   $-88.8$  ppm) y (*R*)-**12** ( $\delta$   $-88.9$  ppm) se observa la misma magnitud de desplazamiento en comparación con sus precursores **6** ( $\delta$   $-97.0$  ppm), (*Rac*)-**7** ( $\delta$   $-98.2$  ppm) y (*R*)-**7** ( $\delta$   $-98.0$  ppm).

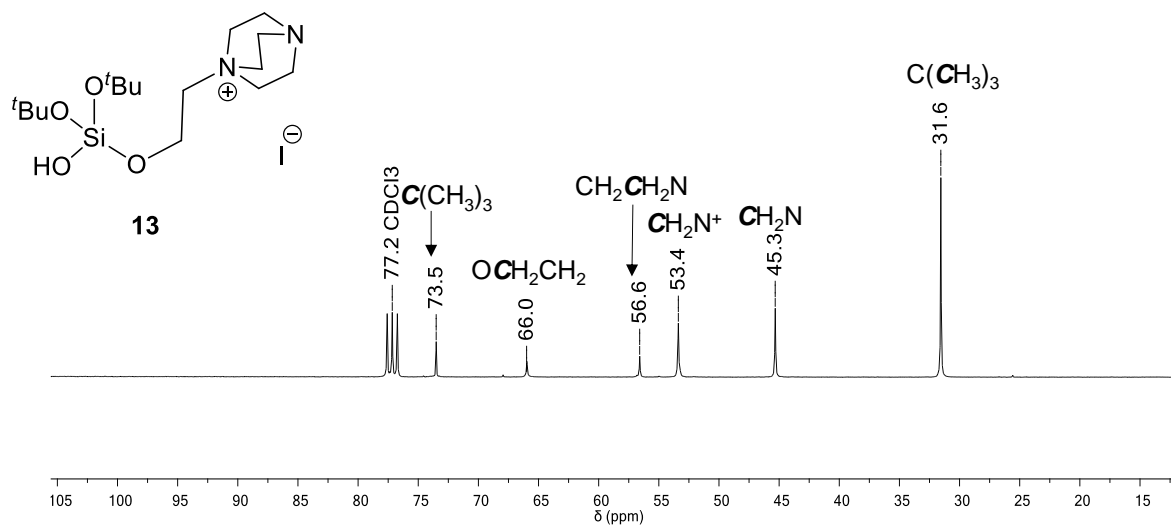
En la tabla 1 se muestran los desplazamientos químicos observados en los espectros de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{29}\text{Si}$  de los compuestos **1–14**, así como las constantes de acoplamiento determinadas. Asimismo, a manera de ejemplo, en las figuras 14, 15 y 16 se muestran los espectros de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos **6**, **11** y **13** y en la figura 18, se muestran los espectros de  $^{29}\text{Si}$  de (*R*)-**8**, (*R*)-**12** y (*R*)-**14**.



**Figura 14.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (300 MHz) del compuesto **6** en  $\text{CDCl}_3$  a  $25$  °C.



**Figura 15.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (300 MHz) del compuesto **11** en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.



**Figura 16.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (300 MHz) del compuesto **13** en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.

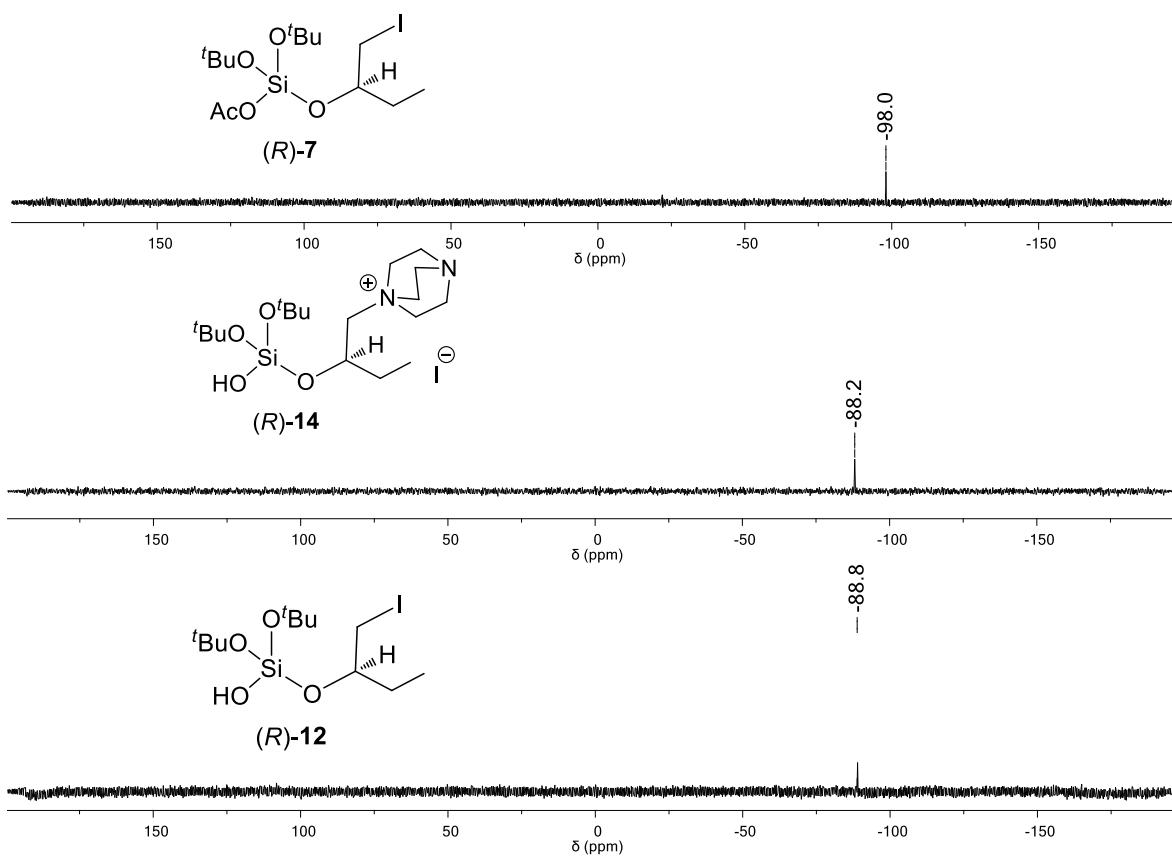
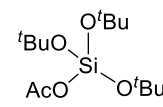
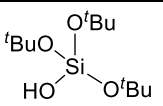
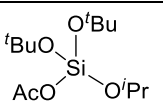
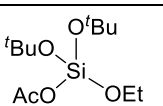
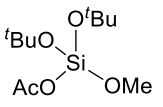
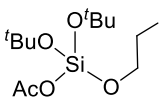
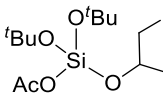
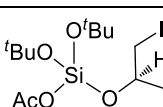
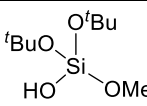
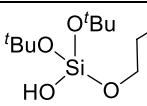
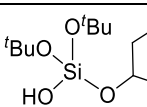
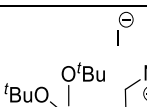


Figura 17. Espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de los compuestos (R)-7, (R)-12 y (R)-14 en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C.

Tabla 1. Desplazamientos químicos ( $\delta$ en ppm) en RMN de $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{29}\text{Si}$ para los compuestos 1–14.			
Compuesto	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	$^{29}\text{Si}$
 1	2.09 (s, 3H, $\text{O}_2\text{CCH}_3$ )	168.5 ( $\text{O}_2\text{CCH}_3$ )	-102.0
	1.33 (s, 27H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	70.4 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	
		31.3 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	
		23.4 ( $\text{O}_2\text{CCH}_3$ )	
 2	3.10 (s, 1H, $\text{OH}$ )	73.1 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	-90.6
	1.33 (s, 27H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	31.5 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	
 3	4.34 (sept, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.1$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ )	169.0 ( $\text{O}_2\text{CCH}_3$ )	-97.9
	2.09 (s, 3H, $\text{O}_2\text{CCH}_3$ )	74.2 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	
	1.33 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	66.7 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ )	
	1.21 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.1$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ )	31.3 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	
		25.2 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ )	
	23.3 ( $\text{O}_2\text{CCH}_3$ )		
 4	3.90 (c, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )	168.6 ( $\text{O}_2\text{CCH}_3$ )	-96.6
	2.10 (s, 3H, $\text{O}_2\text{CCH}_3$ )	74.0 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	
	1.33 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	59.4 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )	
	1.23 (t, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )	31.0 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	
		22.8 ( $\text{O}_2\text{CCH}_3$ )	
	17.7 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )		
 5	3.60 (s, 3H, $\text{CH}_3$ )	168.9 ( $\text{O}_2\text{CCH}_3$ )	-95.2
	2.10 (s, 3H, $\text{O}_2\text{CCH}_3$ )	74.2 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	
	1.33 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	51.3 ( $\text{CH}_3$ )	
		31.2 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	
		23.0 ( $\text{O}_2\text{CCH}_3$ )	
 6	4.06 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ )	169.1 ( $\text{O}_2\text{CCH}_3$ )	-97.0
	3.26 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ )	74.6 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	
	2.09 (s, 3H, $\text{O}_2\text{CCH}_3$ )	64.8 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ )	
	1.34 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	31.3 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	
		23.1 ( $\text{O}_2\text{CCH}_3$ )	
	5.8 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ )		
 ( <i>Rac</i> )-7	3.83 (pent, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $\text{CHO}$ )	168.9 ( $\text{O}_2\text{CCH}_3$ )	-98.2
	3.34 (m, 2H, $\text{CHCH}_2\text{I}$ )	74.6 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	
	2.09 (s, 3H, $\text{O}_2\text{CCH}_3$ )	73.4 ( $\text{CHO}$ )	
	1.67 (pent, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )	31.3 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	
	1.34 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	29.3 ( $\text{CHCH}_2\text{I}$ )	
	0.90 (t, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )	23.2 ( $\text{O}_2\text{CCH}_3$ )	
		13.0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )	
	9.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )		
 ( <i>R</i> )-7	3.83 (pent, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, $\text{CHO}$ )	169.2 ( $\text{O}_2\text{CCH}_3$ )	-98.0
	3.34 (m, 2H, $\text{CHCH}_2\text{I}$ )	74.6 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	
	2.10 (s, 3H, $\text{O}_2\text{CCH}_3$ )	73.4 ( $\text{CHO}$ )	
	1.66 (pent, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )	31.3 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	
	1.34 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.90 (t, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )	29.4 ( $\text{CHCH}_2\text{I}$ )	
		23.2 ( $\text{O}_2\text{CCH}_3$ )	
		13.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )	
	9.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )		

**Tabla 1.** Desplazamientos químicos ( $\delta$  en ppm) en RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{29}\text{Si}$  para los compuestos **1–14** (continuación).

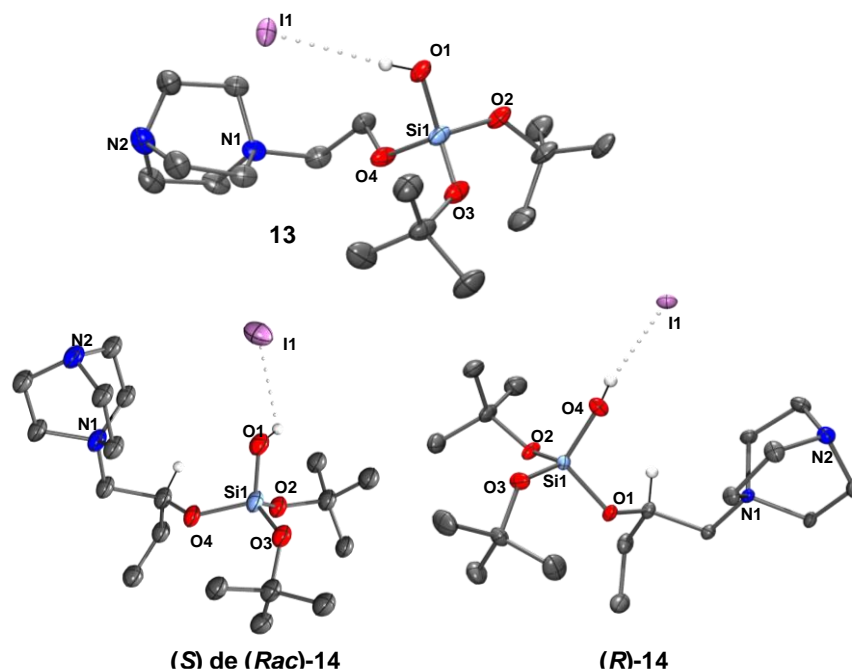
Compuesto	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	$^{29}\text{Si}$
 <b>8</b>	4.24 (sept, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.1$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ )	73.1 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	-87.6
	2.62 (s, br, 1H, $\text{OH}$ )	65.9 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ )	
	1.33 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	31.3 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	
	1.21 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.1$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ )	25.2 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ )	
 <b>9</b>	4.22 (s, br, 1H, $\text{OH}$ )	73.2 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	-86.7
	3.82 (c, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )	59.0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )	
	1.33 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	31.3 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	
	1.22 (t, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )	17.9 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )	
 <b>10</b>	4.32 (s, br, 1H, $\text{OH}$ )	73.2 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	-85.9
	3.53 (s, 3H, $\text{CH}_3$ )	50.7 ( $\text{CH}_3$ )	
	1.33 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	31.3 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	
 <b>11</b>	3.99 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ )	73.7 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	-87.4
	3.28 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ )	64.3 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ )	
	2.51 (s, br, 1H, $\text{OH}$ )	31.4 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	
	1.34 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	6.1 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ )	
 <b>(Rac)-12</b>	3.74 (m, $\text{CHO}$ ), 3.33 (m, 2H, $\text{CHCH}_2\text{I}$ )	73.5 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	-88.2
	2.44 (s, br, 1H, $\text{OH}$ )	73.2 ( $\text{CHO}$ )	
	1.66 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )	31.5 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	
	1.34 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	29.5 ( $\text{ICH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ )	
	0.92 (t, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )	13.4 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )	
		9.4 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )	
 <b>(R)-12</b>	3.74 (m, $\text{CHO}$ ), 3.34 (m, 2H, $\text{CHCH}_2\text{I}$ )	73.5 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	-88.2
	2.44 (s, br, 1H, $\text{OH}$ ), 1.67 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )	73.2 ( $\text{CHO}$ )	
	1.34 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.92 (t, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )	31.5 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	
		29.5 ( $\text{ICH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ )	
		13.4 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )	
		9.4 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )	
 <b>13</b>	5.25 (s, br, 1H, $\text{OH}$ )	73.5 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	-87.7
	4.22 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ )	66.0 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ )	
	3.77 (m, 8H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ , $\text{CH}_2\text{N}^+$ )	56.6 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ )	
	3.22 (t, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, $\text{CH}_2\text{N}^{\text{terciario}}$ )	53.4 ( $\text{CH}_2\text{N}^+$ )	
	1.28 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	45.3 ( $\text{CH}_2\text{N}^{\text{terciario}}$ )	
	31.6 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )		
 <b>(Rac)-14</b>	5.05 (s, br, 1H, $\text{OH}$ ), 4.66 (m, 1H, $\text{OCH}$ )	73.8 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	-88.9
	3.82 (m, 6H, $\text{CHCH}_2\text{N}^+$ ), 3.65 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{N}^+$ )	69.4 ( $\text{OCH}$ )	
	3.38 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{N}^+$ ), 3.26 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{N}^{\text{terciario}}$ )	67.8 ( $\text{CHCH}_2\text{N}^+$ )	
	1.75 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )	53.6 ( $\text{CH}_2\text{N}^+$ )	
	1.34 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	45.5 ( $\text{CH}_2\text{N}^{\text{terciario}}$ )	
	1.00 (t, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )	31.7 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	
		28.7 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )	
		9.1 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )	
 <b>(R)-14</b>	5.04 (s, br, 1H, $\text{OH}$ ), 4.66 (m, 1H, $\text{OCH}$ )	73.7 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	-88.8
	3.80 (m, 6H, $\text{CHCH}_2\text{N}^+$ )	69.3 ( $\text{OCH}$ )	
	3.65 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{N}^+$ )	67.7 ( $\text{CHCH}_2\text{N}^+$ )	
	3.38 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{N}^+$ )	53.5 ( $\text{CH}_2\text{N}^+$ )	
	3.26 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{N}^{\text{terciario}}$ )	45.5 ( $\text{CH}_2\text{N}^{\text{terciario}}$ )	
	1.75 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),	31.7 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	
	1.34 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.00 (t, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )	28.7 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),	
		9.0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )	

Los compuestos sintetizados también se analizaron mediante espectrometría de masas por impacto electrónico (EI). Los espectros de los compuestos **1–7**, mostraron un pico que corresponde al ión  $[M - 2 \text{ 'Bu} - \text{Me}]^+$  con una abundancia de 100% para **1–6** y de 58% en el caso de (*Rac*)-**7** y (*R*)-**7**. Para los silanoles neutros **8–12**, el ión más abundante es el  $[M - \text{C}_4\text{H}_8 - \text{Me}]^+$  (100%). Por otro lado, en el caso de los silanoles iónicos **13**, (*Rac*)-**14** y (*R*)-**14**, se observan los iones  $[M - \text{I}]^+$  y  $[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2]^+$  (DABCO) (ver Parte experimental).

Adicionalmente, la estructura molecular de los silanoles iónicos **13**, (*Rac*)-**14** y (*R*)-**14** fue determinada mediante difracción de rayos X de monocristal. Para los compuestos **13** y (*Rac*)-**14** se obtuvieron cristales incoloros mediante evaporación lenta de una solución saturada del silanol en una mezcla THF/acetonitrilo. Por otro lado, (*R*)-**14** se disolvió en una mezcla de THF/tolueno y se mantuvo a  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  lo que permitió obtener cristales de calidad suficiente para su análisis mediante difracción de rayos X de monocristal. El compuesto **13** cristalizó en el sistema monoclinico en el grupo espacial  $P2_1/c$  mientras que **14** (tanto *Rac* como *R*) en el grupo espacial  $P2_1$ .

Las estructuras moleculares (Figura 18) confirman la incorporación del fragmento DABCO en la estructura del silanol, así como la formación de las especies iónicas. El principal aspecto a notar en estas estructuras, es la presencia de puentes de hidrógeno  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{I}^-$  con distancias de  $\text{H}\cdots\text{I}^-$  2.62(4) Å (**13**), 2.74(2) Å ((*Rac*)-**14**) y 2.58(2) Å ((*R*)-**14**) Å las cuales son más cortas que la suma de los radios de Van der Waals de hidrógeno y yodo ( $\sum r_{\text{vdW}} \text{I}, \text{H}$  3.16 Å).<sup>112</sup> Asimismo, en todas las estructuras, la unidad  $\text{SiO}_4$  presenta una geometría tetraédrica distorsionada con ángulos en el intervalo de  $101.6(8)$ – $114.0(4)^\circ$ . En la tabla 2, se incluyen algunas distancias y ángulos de enlace seleccionados.

Cabe señalar que, las estructuras moleculares de (*Rac*)-**14** y (*R*)-**14** confirman la retención de la quiralidad en el fragmento  $\text{CH}(\text{Et})\text{CH}_2\text{I}$ , observando parámetros de Flack con valores de  $-0.005(7)$  y  $-0.016(17)$ , respectivamente (ver tabla 21, sección 7.17). Es importante mencionar que, para corroborar que la configuración absoluta se asignó correctamente, en la literatura se ha descrito que el parámetro de Flack debe tener un valor de cero (dentro de tres veces la desviación estándar),<sup>113</sup> lo cual es consistente con lo observado experimentalmente en ambas estructuras.



**Figura 18.** Estructuras moleculares de los compuestos **12**, (*Rac*)-**14** y (*R*)-**14** con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad.

**Tabla 2.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para los compuestos **13**, (*Rac*)-**14** y (*R*)-**14**.

	<b>13</b>	( <i>Rac</i> )- <b>14</b>	( <i>R</i> )- <b>14</b>
Si–OH	1.628(7)	1.615(4)	1.620(3)
Si–O <sup>t</sup> Bu	1.598(5)–1.618(6)	1.593(5)–1.611(4)	1.609(3)–1.611(3)
Si–OR	1.625(5)	1.645(4)	1.637(3)
O...I	3.404(8)	3.392(4)	3.403(3)
OH...I	2.62(4)	2.67(3)	2.584(19)
O–C (intervalo)	1.419(8)–1.464(9)	1.424(6)–1.440(7)	1.432(4)–1.443(3)
N–C <sub>exo</sub>	1.518(8)	1.507(6)	1.513(4)
O–Si–O (intervalo)	103.9(4)–109.3(4)	103.5(2)–116.1(3)	103.4(1)–115.6(2)
Si–O–H	125(6)	119(3)	125(3)
O–H...I	0.841(11)	0.828(14)	0.840(14)
C–O–Si (intervalo)	123.4(6)–134.9(5)	122.8(3)–136.6(4)	122.7(2)–134.4(2)
C–N–C <sub>exo</sub>	108.8(6)–111.1(5)	106.8(4)–113.1(4)	106.5(3)–112.7(3)

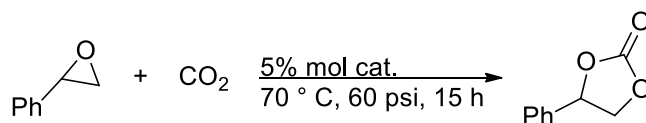
Resalta que, la obtención de estos compuestos demuestra que mediante la metodología de síntesis desarrollada en este trabajo de investigación es posible introducir grupos alquilo sustituidos (incluso quirales) en la estructura del silanol deseado.

## 5.1.2 Evaluación de la actividad catalítica de los silanoles sintetizados en la cicloadición de CO<sub>2</sub> con epóxidos

### 5.1.2.1 Escaneo inicial

Los compuestos **2**, **8–14** (en presencia de TBAI como cocatalizador) fueron empleados como catalizadores en reacciones de activación de CO<sub>2</sub> para la obtención de carbonato de estireno (CE). Bajo las condiciones de reacción mostradas en el esquema 17, se observa un efecto sinérgico entre la sal de amonio y los grupos Si–OH, pues sin el cocatalizador (TBAI) la formación del carbonato de estireno no procede, mientras que en ausencia del silanol solamente se obtiene un rendimiento de 38% del producto. Los monosilanoles **2**, **8–12** presentaron una buena actividad catalítica en estas reacciones (Tabla 3) dando lugar a conversiones en el intervalo de 60% a 86%.

Adicionalmente, se evaluó la actividad catalítica de los silanoles funcionalizados **13** y **14**, mediante el uso de condiciones de reacción análogas a las utilizadas para sus precursores **11** y **12**. En este sentido, se observa una buena actividad catalítica incluso en ausencia de cocatalizador (ver tabla 3).



**Esquema 17.** Evaluación de la actividad catalítica de los silanoles sintetizados.

**Tabla 3.** Resultados obtenidos en la preparación de carbonato de estireno.

Cat.	Catalizador (%mol)	TBAI (%mol)	Conversión (%)
<b>2</b>	5	5	70
<b>8</b>	5	5	62
<b>9</b>	5	5	60
<b>10</b>	5	5	77
<b>11</b>	5	5	81
( <i>Rac</i> )- <b>12</b>	5	5	86
( <i>R</i> )- <b>12</b>	5	5	85
<b>13</b>	5	-	82
( <i>Rac</i> )- <b>14</b>	5	-	71
( <i>R</i> )- <b>14</b>	5	-	75
<b>Blanco</b>	-	5	38

**R**

**2** *t*Bu  
**8** *t*Pr  
**9** Et  
**10** Me  
**11** CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>I  
**12** CH(Et)CH<sub>2</sub>I

**13**

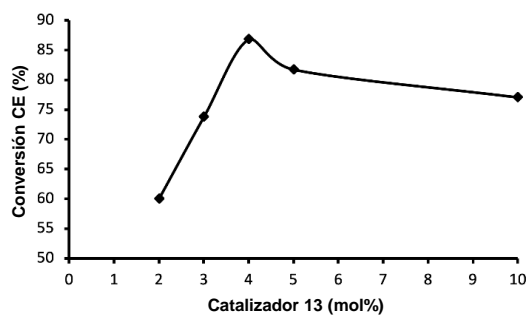
**14**



### 5.1.2.2 Optimización de los parámetros de reacción

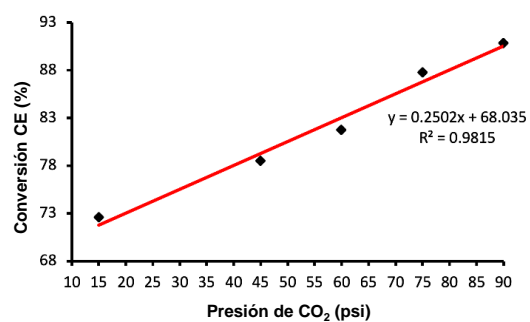
Con base en los resultados obtenidos en el escaneo inicial, se llevó a cabo la optimización de las condiciones de reacción para la preparación de carbonato de estireno (CE) empleando como catalizador al compuesto **13**. En la Figura 19, se muestra el efecto de la variación de la carga del catalizador, temperatura, presión y tiempo de reacción. En este sentido, se observa que al incrementar la cantidad de **13** desde 2 hasta 4% el nivel de conversión a carbonato de estireno aumenta significativamente (60% a 87%). Sin embargo, aumentando las cargas a 5% y 10% se observan conversiones menores (82 y 77% respectivamente; Figura 19a). En lo referente a la presión de CO<sub>2</sub> empleada, se observa una dependencia lineal ( $R^2= 0.9815$ ) la cual puede explicarse debido a una mayor interacción entre el CO<sub>2</sub> con el epóxido y el catalizador (Figura 19b). La temperatura también influye en el rendimiento, pues se observa un mayor nivel de conversión al aumentar desde 25 °C hasta 70 °C (Figura 19c). Sin embargo, con temperaturas mayores a 70 °C se observan rendimientos menores, lo cual puede deberse a reacciones colaterales.<sup>114</sup> Finalmente, se evaluó la influencia del tiempo de reacción en el rendimiento (Figura 19d), los resultados obtenidos indican que el tiempo de reacción óptimo es 10 h, ya que los tiempos de reacción prolongados disminuyen la conversión. De esta manera, se determinó que las mejores condiciones de reacción son: una presión de 75 psi de CO<sub>2</sub>, una temperatura de 70 °C, un tiempo de reacción de 10 h y una carga de 4% de catalizador.

(a) Variación de la cantidad del catalizador



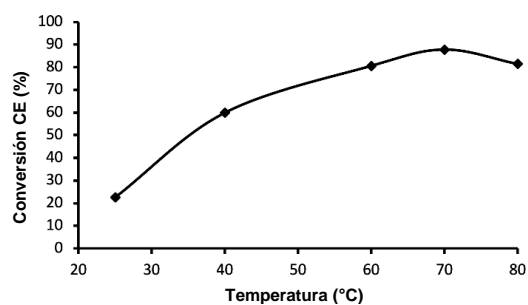
Otras condiciones: CO<sub>2</sub> 60 psi, 70 °C, 15h.

(b) Influencia de la presión de CO<sub>2</sub>



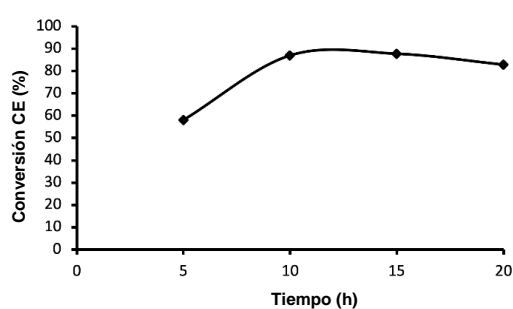
Otras condiciones: **13** (4 mol%), 70 °C, 15h.

(c) Influencia de la temperatura



Otras condiciones: **13** (4 mol%), CO<sub>2</sub> 75 psi, 15h.

(d) Influencia del tiempo de reacción

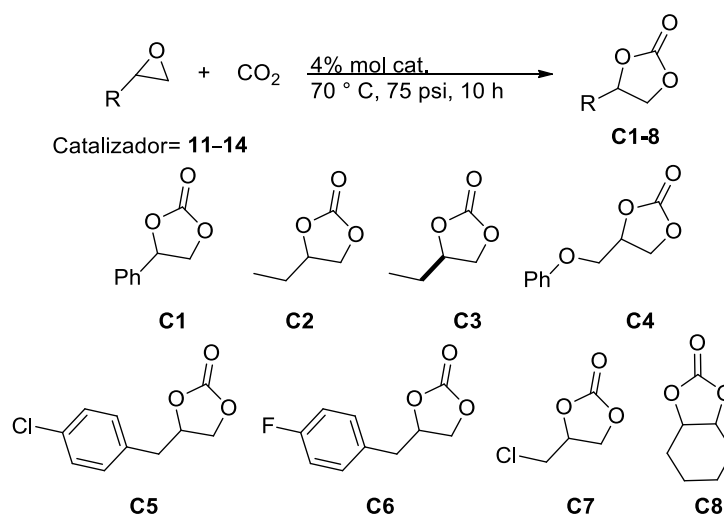


Otras condiciones: **13** (4 mol%), CO<sub>2</sub> 75 psi, 70 °C.

**Figura 19.** Efectos de los diferentes parámetros de reacción en el rendimiento de CE catalizado por **13**.

### 5.1.2.3 Cicloadición de CO<sub>2</sub> con diferentes sustratos

Posteriormente, los silanoles que presentaron la mejor actividad catalítica en la obtención de carbonato de estireno se utilizaron como catalizadores para la conversión de diferentes epóxidos a sus carbonatos correspondientes. De esta manera, los compuestos **11**, (*Rac*)-**12** y (*R*)-**12**, (utilizando yoduro de tetrabutilamonio como cocatalizador) así como los silanoles iónicos **13**, (*Rac*)-**14** y (*R*)-**14**, fueron empleados como catalizadores en reacciones de activación de CO<sub>2</sub> con distintos sustratos, siendo capaces de convertir diferentes epóxidos terminales en sus correspondientes carbonatos cíclicos **C1–C8** con buenos a excelentes rendimientos, empleando una temperatura de 70 °C, 75 psi de CO<sub>2</sub> y un tiempo de reacción de 10 h (Esquema 18, Tabla 4). Notablemente, cuando el sustrato es óxido de ciclohexeno, se observa un bajo porcentaje de conversión (0–12%), lo cual puede atribuirse a que el alto grado de impedimento estérico dificulta la reacción de apertura del epóxido.<sup>88,91</sup>



**Esquema 18.** Evaluación de la actividad catalítica de los silanoles **11–14**.

**Tabla 4.** Resultados obtenidos en la preparación de distintos carbonatos cíclicos.

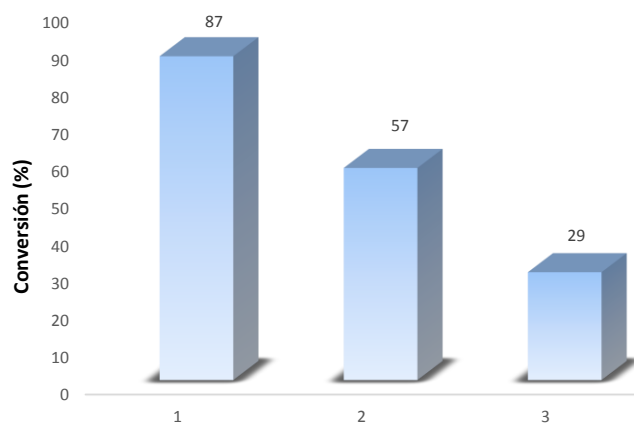
Cat.	Cat. (mol%)	TBAI (mol%)	Carbonato cíclico (Conversión)							
			C1 (%)	C2 (%)	C3 (%)	C4 (%)	C5 (%)	C6 (%)	C7 (%)	C8 (%)
<b>11</b>	4	4	74	83	-	97	96	91	92	12
( <i>Rac</i> )- <b>12</b>	4	4	87	92	92	>99	89	85	93	12
( <i>R</i> )- <b>12</b>	4	4	81	95	91	>99	84	84	95	10
<b>13</b>	4	-	87	72	-	98	98	82	76	4
( <i>Rac</i> )- <b>14</b>	4	-	76	73	75	98	95	87	75	0
( <i>R</i> )- <b>14</b>	4	-	79	72	85	98	92	85	72	0

---

Además, para descartar que la actividad de los catalizadores funcionalizados **13** y **14** es únicamente por la presencia del fragmento DABCO, se realizó un experimento control con DABCO, bajo las condiciones de reacción optimizadas (4% DABCO, 70 °C, 75 psi, 10 h). Bajo estas condiciones de reacción, DABCO resultó ser inactivo en la síntesis de carbonato de estireno (conversión <1%) e incluso epiclorhidrina (un epóxido altamente reactivo) fue convertida a su carbonato correspondiente solamente en un 8%. De esta manera, se demostró que para tener una actividad catalítica es necesaria tanto la presencia del fragmento ácido Si–OH como de la amina cuaternaria con el anión I<sup>-</sup>.

Adicionalmente, se realizaron estudios para confirmar que el ión yoduro ataca al carbono menos impedido y que se conserva la quiralidad del epóxido de partida, para lo cual se empleó al sustrato ópticamente puro óxido de (*R*)-1,2-butileno y al catalizador (*R*)-**14**. En este sentido, el carbonato de (*R*)-1,2-butileno fue aislado con un 99% de exceso enantiomérico, lo cual prueba la retención de la quiralidad del epóxido. Asimismo, en la reacción de (*Rac*)-1,2-butileno con CO<sub>2</sub> en presencia del catalizador (*R*)-**14**, se observa como producto la mezcla racémica del carbonato correspondiente, es decir no existe una enantioselectividad. Esto puede deberse al uso de elevadas temperaturas (70 °C), así como a que la distancia entre el grupo Si–OH y el centro quiral es muy larga, lo cual impide tener enantioselectividad.<sup>115–117</sup>

Finalmente, se examinó la reciclabilidad del catalizador **13** en la obtención de carbonato de estireno, para lo cual después de la reacción y con el propósito de recuperarlo, el compuesto **13** fue precipitado de la mezcla de reacción con dietiléter. En la figura 20, se observa una pérdida gradual de la actividad catalítica después de la primera corrida, probablemente debido a la inactivación del catalizador.



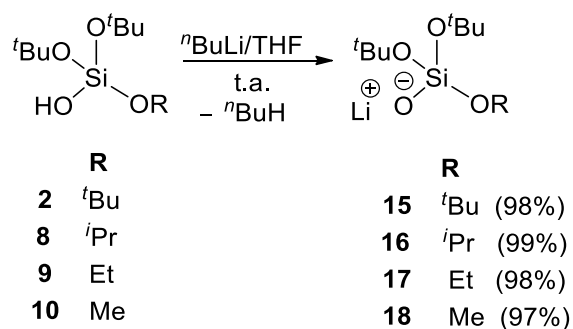
**Figura 20.** Rendimientos obtenidos después de tres corridas consecutivas empleando al catalizador **13**. Condiciones de reacción: 75 psi de CO<sub>2</sub>, 70 °C, 10 h y 4% de catalizador.

## 5.2 Metalosilicatos del grupo 1

### 5.2.1 Síntesis y caracterización de los metalosilicatos 15–26

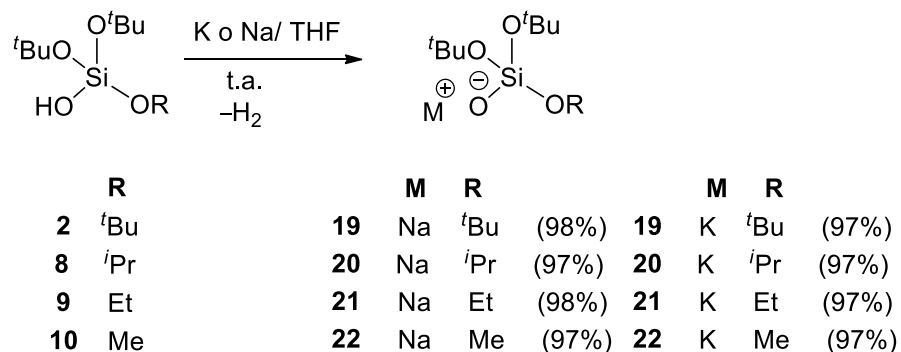
Como se mencionó previamente (Sección 2.3, pág 27) los complejos metálicos derivados de metales del grupo 1 tienden a formar agregados moleculares, cuyo grado de asociación es dependiente del grado de impedimento estérico del ligante empleado. Por lo anterior, se propuso la obtención de una familia de metalosilicatos con fórmula general  $(^t\text{BuO})_2(\text{RO})\text{SiOM}$  ( $M = \text{Li, Na, K}$ ;  $R = ^t\text{Bu, } ^i\text{Pr, Et, Me}$ ) derivados de ligantes con diferente entorno estérico, con el propósito de estudiar los efectos ocasionados por el grado de impedimento estérico del ligante silanol en la estructura de los metalosilicatos obtenidos.

En primer lugar, se llevó a cabo la síntesis de los metalosilicatos  $(^t\text{BuO})_2(\text{RO})\text{SiOLi}$  ( $R = ^t\text{Bu, } ^i\text{Pr, Et, Me}$ ), a partir de la reacción de los silanoles **2**, **8**, **9** y **10** con  $^n\text{BuLi}$ , utilizando THF como disolvente (Esquema 19), el cual es evaporado para obtener a los compuestos correspondientes.



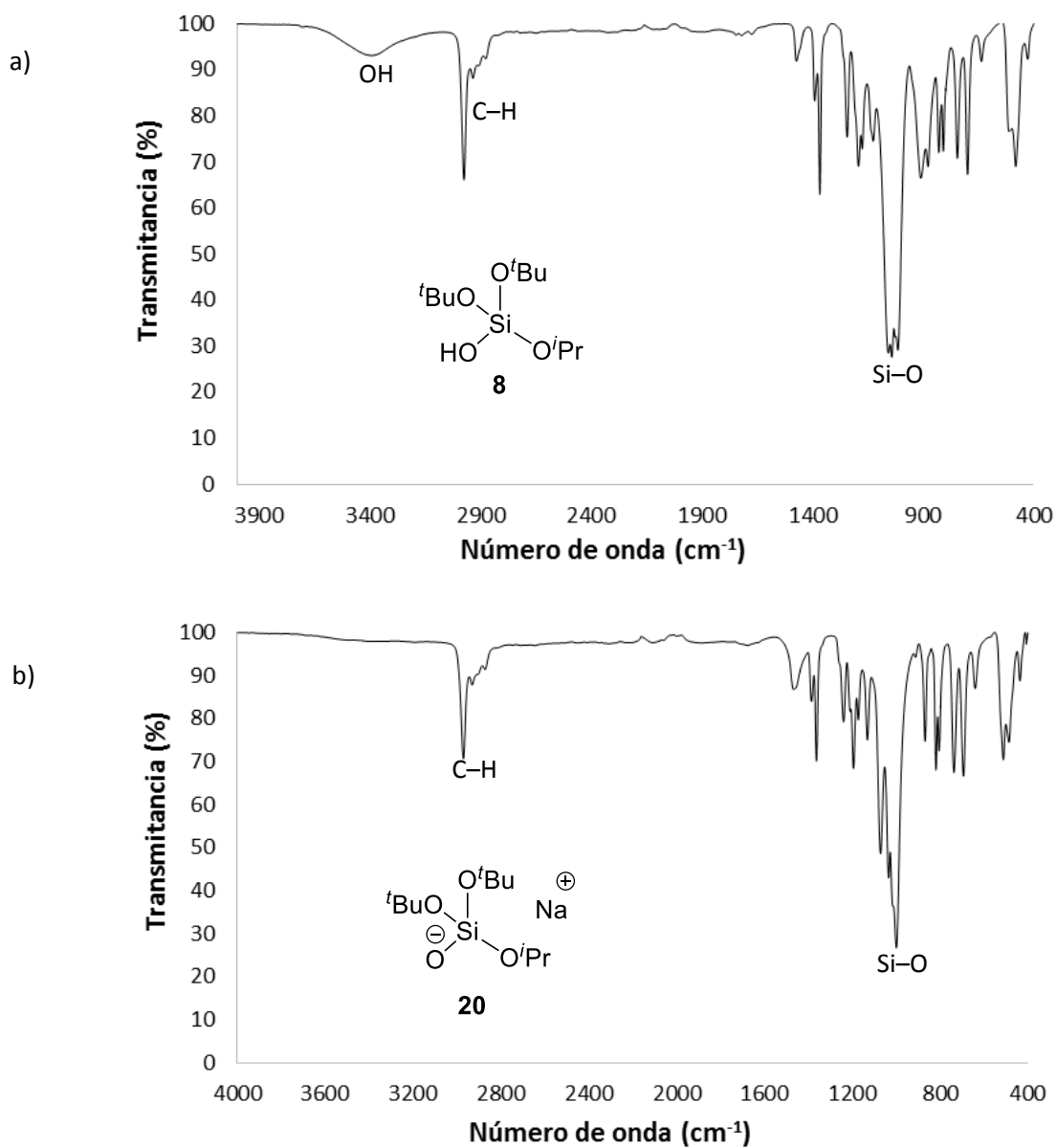
**Esquema 19.** Síntesis de los metalosilicatos de litio **15–18**.

Por otro lado, los metalosilicatos de sodio y potasio se obtuvieron mediante la reacción de los silanoles  $(t\text{BuO})_2(\text{RO})\text{SiOH}$  ( $\text{R} = t\text{Bu}, i\text{Pr}, \text{Et}, \text{Me}$ ) con potasio o con sodio metálico (Esquema 20), utilizando THF como disolvente.



**Esquema 20.** Obtención de los metalosilicatos de sodio y potasio **19–26**.

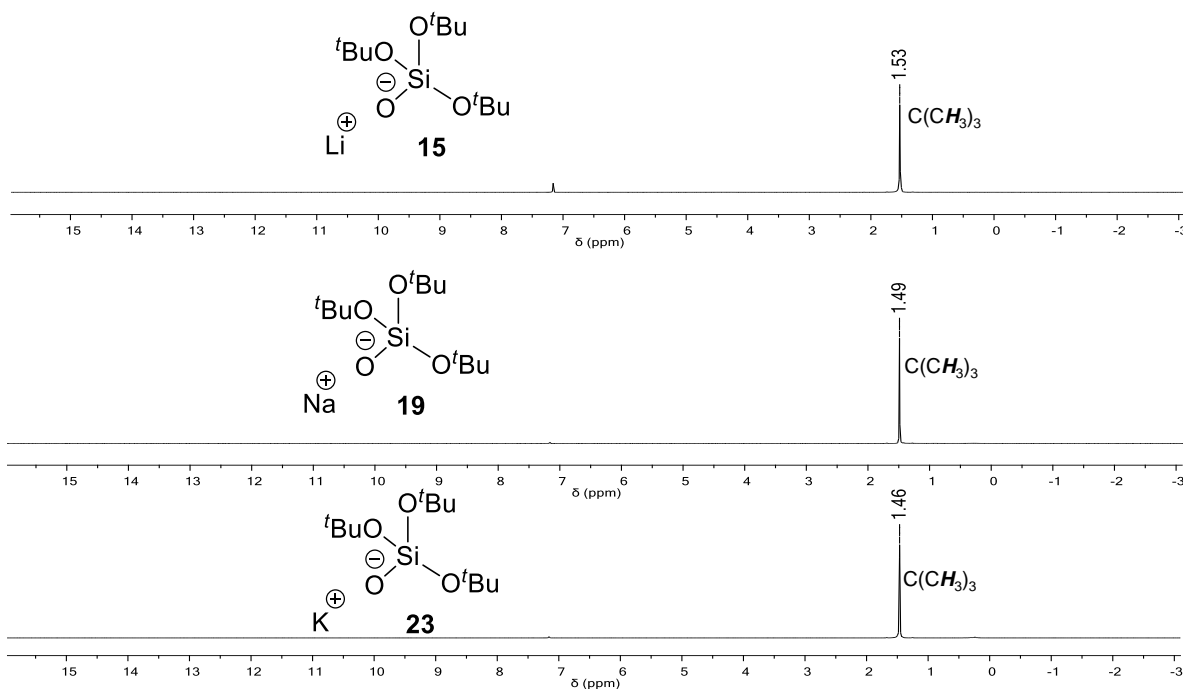
Los compuestos **15–26** fueron analizados mediante espectroscopía de infrarrojo (IR), observando la desaparición de la banda correspondiente al grupo OH lo cual corroboró la desprotonación del ligante. A manera de ejemplo, en la figura 21 se muestra el espectro de IR del silanol **8** así como el espectro de IR del metalosilicato **20**. Cabe mencionar que, en el caso del segundo espectro ya no se observa la banda asociada al grupo OH en el ligante libre.



**Figura 21.** Espectros de IR (ATR) de los compuestos a) **8** y b) **20**.

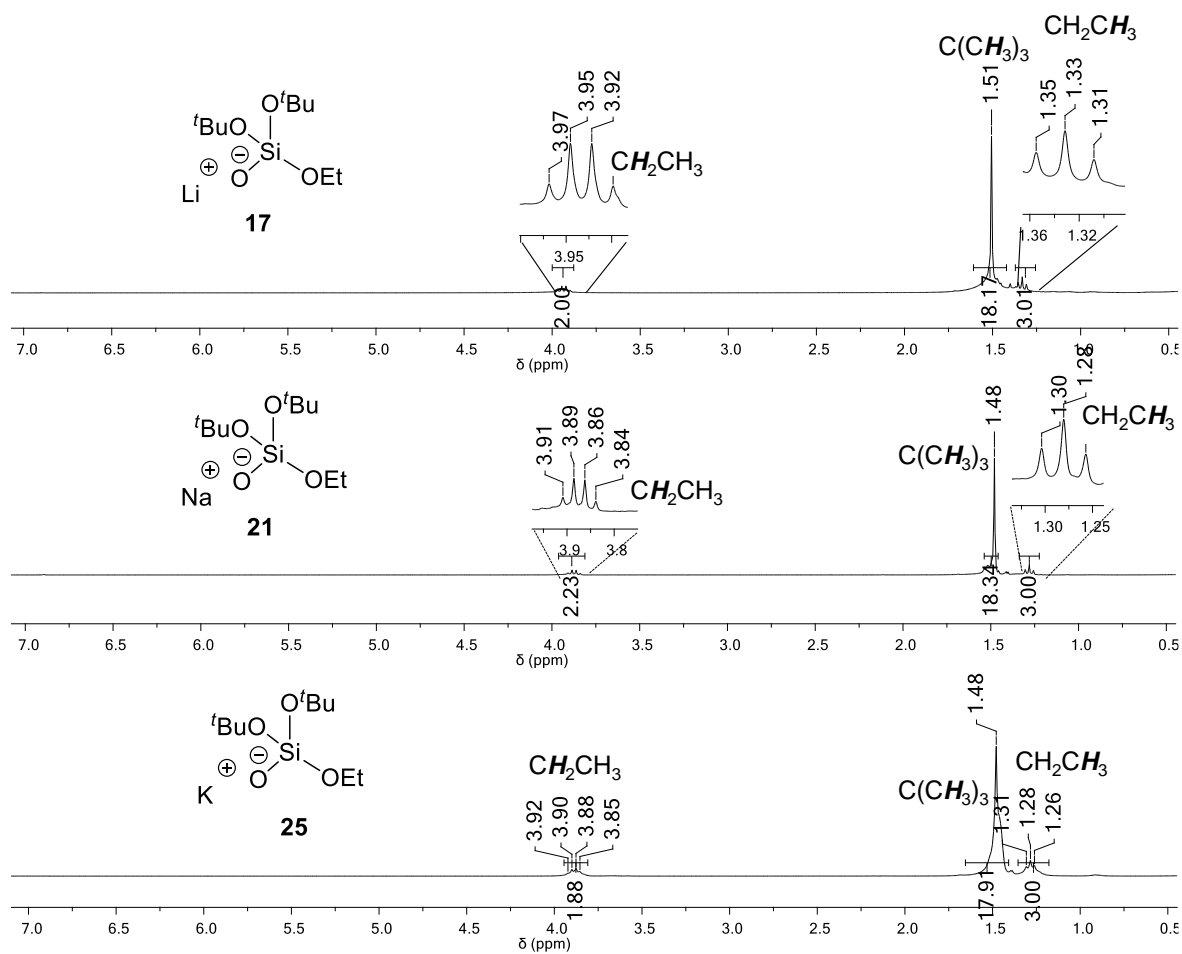


Adicionalmente, los metalosilicatos **15–26** fueron caracterizados en solución mediante RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{29}\text{Si}$ , utilizando como disolvente benceno deuterado ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ). En los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , la desaparición de la señal correspondiente al protón del grupo hidroxilo del fragmento Si–OH en conjunto con lo observado en infrarrojo, confirma la desprotonación del silanol. Otro aspecto a notar es que la variación del centro metálico influye ligeramente en el desplazamiento químico, observando que la señal esperada para el grupo  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  se desplaza a frecuencias mayores a medida que aumenta la electronegatividad del centro metálico ( $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$ ), (Figura 22).



**Figura 22.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz) de los compuestos **15**, **19** y **23** en  $\text{C}_6\text{D}_6$  a 25 °C.

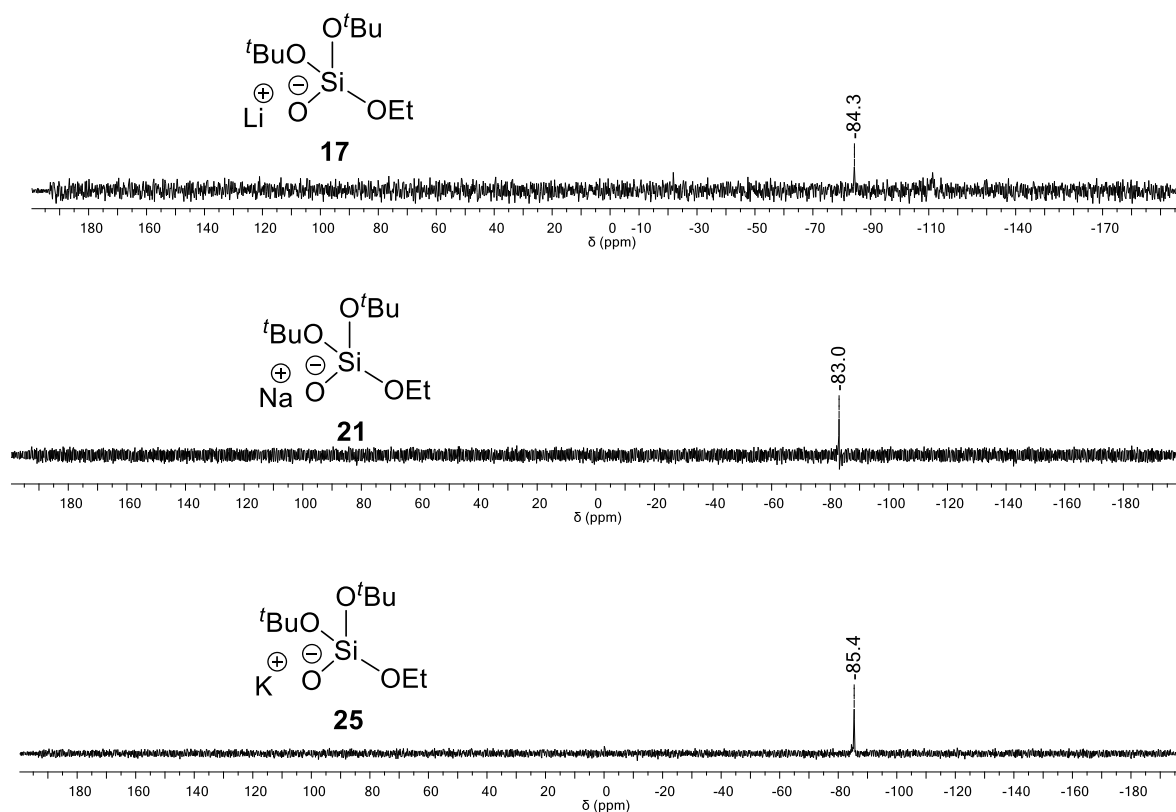
De igual manera, en la figura 23, se muestran los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los metalosilicatos **17**, **21** y **25**, observando que en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del metalosilicato de litio **17** las señales debidas a los grupos alquilo (*ter*-butilo y etilo) se encuentran ligeramente desplazadas a frecuencias mayores en comparación a lo observado en **21** y **25**.



**Figura 23.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz) de los compuestos **17**, **21** y **25** en  $\text{C}_6\text{D}_6$  a 25 °C.

Por otro lado, en los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^{29}\text{Si}$  de los compuestos **15–26**, se observa la señal correspondiente al átomo de silicio en el intervalo de  $\delta$   $-89.1$  a  $-83.0$  ppm. Con base en lo anterior, es posible señalar que ni la naturaleza del centro metálico ni de los grupos sustituyentes influye significativamente en el desplazamiento químico.

En la tabla 5 se muestran los desplazamientos químicos observados en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{29}\text{Si}$  de los compuestos **15–26**, así como las constantes de acoplamiento determinadas. Asimismo, a manera de ejemplo, en la figura 24 se muestran los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de **17**, **21** y **25**.

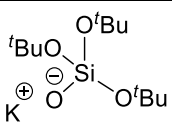
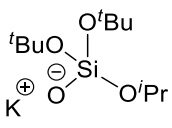
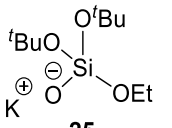
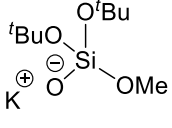


**Figura 24.** Espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  (59 MHz) de los compuestos **17**, **21** y **25** en  $\text{C}_6\text{D}_6$  a  $25^\circ\text{C}$ .

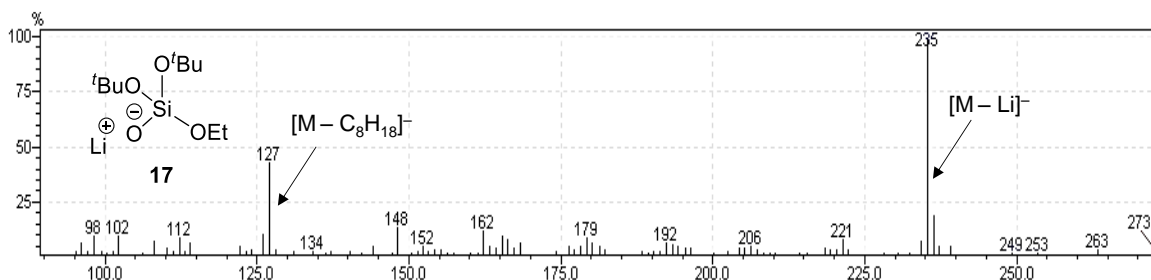
**Tabla 5.** Desplazamientos químicos ( $\delta$  en ppm) en RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{29}\text{Si}$  para los compuestos **15–26**.

Compuesto	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	$^{29}\text{Si}$
 <b>15</b>	1.53 (s, 27H, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	72.0 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 32.7 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	-89.1
 <b>16</b>	4.37 (sept, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.1$ Hz, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) 1.52 (s, 18H, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 1.37 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.1$ Hz, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	72.0 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 65.1 (CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) 32.3 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 26.2 (CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	-85.4
 <b>17</b>	3.93 (q, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) 1.51 (s, 18H, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 1.33 (t, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	71.9 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 58.7 (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) 32.1 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 18.6 (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	-84.9
 <b>18</b>	3.57 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ) 1.49 (s, 18H, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	71.1 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 50.7 (CH <sub>3</sub> ) 32.3 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	-
 <b>19</b>	1.49 (s, 27H, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	71.0 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 32.5 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	-86.4
 <b>20</b>	4.34 (sept, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.1$ Hz, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) 1.49 (s, 18H, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 1.32 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.1$ Hz, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	70.9 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 64.5 (CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) 32.3 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 26.3 (CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	-83.6
 <b>21</b>	3.87 (c, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) 1.48 (s, 18H, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 1.28 (t, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	70.9 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 58.3 (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) 32.1 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 18.6 (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	-83.0
 <b>22</b>	3.87 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ) 1.50 (s, 18H, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	71.0 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 50.8 (CH <sub>3</sub> ) 32.2 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	-83.2

**Tabla 5.** Desplazamientos químicos ( $\delta$  en ppm) en RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{29}\text{Si}$  para los compuestos **15-26** (continuación).

Compuesto	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	$^{29}\text{Si}$
 <b>23</b>	1.46 (s, 27H, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	70.6 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 32.3 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	-88.1
 <b>24</b>	4.36 (sept, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.1$ Hz, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) 1.48 (s, 18H, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 1.30 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.1$ Hz, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	70.4 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 64.0 (CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) 32.2 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 26.3 (CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	-85.3
 <b>25</b>	3.89 (q, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) 1.48 (s, 18H, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 1.28 (t, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	70.6 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 58.2 (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) 32.5 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 19.1 (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	-85.4
 <b>26</b>	3.57 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ) 1.48 (s, 18H, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	70.6 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 50.6 (CH <sub>3</sub> ) 32.3 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	-84.2

Adicionalmente, los metalosilicatos **15-26** se analizaron mediante espectrometría de masas por ionización química negativa (NCI). Los espectros de los compuestos **15-26**, mostraron un pico que corresponde al ión  $[\text{M} - \text{M}_{\text{alcalino}}]^-$  con una abundancia de 100%, lo que corrobora la presencia del ión silóxido  $(^t\text{BuO})_2(\text{RO})\text{SiO}^-$  (R =  $^t\text{Bu}$ ,  $^i\text{Pr}$ , Et, Me). A manera de ejemplo, en la figura 25 se muestra el espectro de masas del compuesto **17**, en el que se observa el pico correspondiente al ión silóxido 235  $[\text{M} - \text{Li}]^-$  con una abundancia de 100% y un pico del ión 127  $[\text{M} - \text{C}_8\text{H}_{18}]^-$  con una abundancia de 48%.

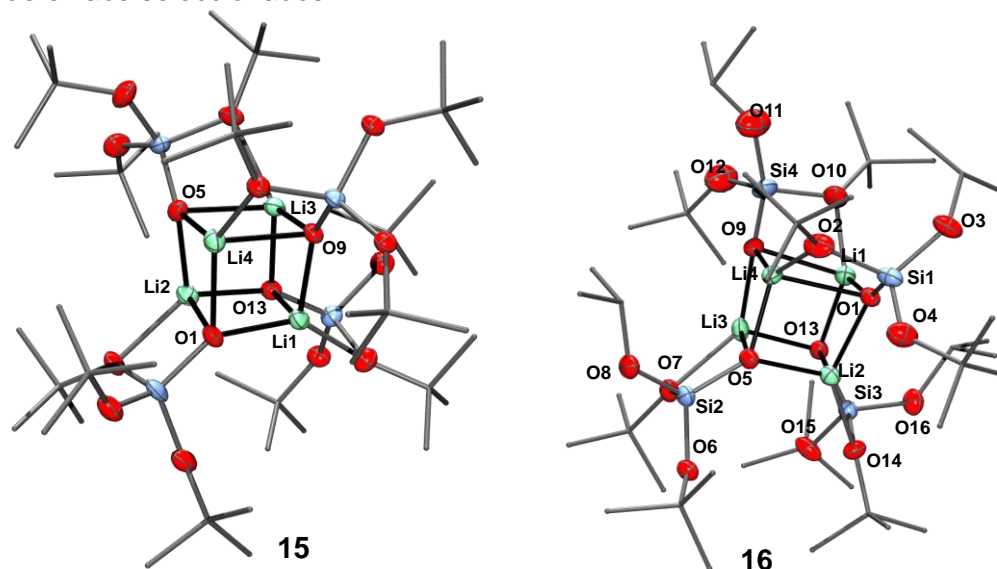
**Figura 25.** Espectro de masas del compuesto **17**.

## 5.2.2 Estudios de difracción de rayos X de monocristal

Los compuestos **15**, **16**, **19** y **21–25** se caracterizaron mediante difracción de rayos X de monocristal. Cabe mencionar, que todas las estructuras moleculares presentaron un alto grado de desorden, lo anterior debido a la presencia de los distintos grupos alquilo en los ligantes. Asimismo, para mostrar las estructuras moleculares, todos los átomos de carbono de los grupos alquilo de los ligantes se representarán mediante barras con el propósito de observar con mayor claridad el poliedro del núcleo central.

### 5.2.2.1 Estructuras moleculares de los compuestos $[(t\text{BuO})_3\text{SiOLi}]_4$ (**15**) y $[(t\text{BuO})_2(i\text{PrO})\text{SiOLi}]_4$ (**16**)

Para los compuestos **15** y **16** se obtuvieron cristales incoloros mediante evaporación lenta de una solución saturada del metalosilicato en tolueno. En la figura 26, se muestran las estructuras moleculares de ambos compuestos y en la tabla 6 se incluyen distancias y ángulos de enlace seleccionados.



**Figura 26.** Estructuras moleculares de los compuestos de litio **15** y **16** con elipsoides térmicos al 40% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se omitieron para mayor claridad.

En las estructuras moleculares de **15** y **16** se observa que ambos metalosilicatos tienen una naturaleza tetramérica, con un núcleo central  $\text{Li}_4\text{O}_4$  tipo heterocubano. En ambas estructuras cada átomo de litio se enlaza a tres átomos de oxígeno desprotonados y además se coordina un átomo de oxígeno que proviene de un grupo terbutóxido.

Para el compuesto **15**, las distancias Li–O se encuentran en el intervalo de 1.891(5) a 2.226(6) Å, lo cual es similar a lo reportado en la literatura para compuestos de litio con arreglo de tipo heterocubano.<sup>118,119</sup> Los ángulos O–Li–O del heterocubano son cercanos a 90° (en el intervalo de 90.6(4) a 102.4(4)°, lo cual es consistente para un arreglo de tipo cúbico. Adicionalmente, los cuatro iones litio muestran un número de coordinación de cuatro con ángulos en el intervalo de 71.8(2) a 138.1(3)°. Para un NC= 4, en la literatura se ha descrito que es posible cuantificar el porcentaje de carácter tetraédrico  $\text{THC}_{\text{DA}}$  (%) mediante el uso de la siguiente ecuación:

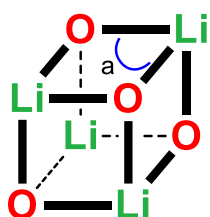
$$\text{THC}_{\text{DA}}(\%) = \left| 1 - \frac{\sum_{n=1-6}(109.5-\theta_n)^\circ}{90^\circ} \right| \times 100$$

Donde  $\theta_{1-6}$  son los seis ángulos de enlace entorno al metal

Así, para una geometría tetrahédrica ideal se espera un valor de 100.<sup>120,121</sup> De esta manera mediante el cálculo del  $\text{THC}_{\text{DA}}$  (%) se determinó que los cuatro átomos de litio presentan una geometría tetrahédrica distorsionada con un  $\text{THC}_{\text{DA}} > 59\%$  (Tabla 6).

Para el compuesto **16**, las distancias Li–O son similares a las observadas en **15** y se encuentran en el intervalo de 1.874(9) a 2.155(15) Å. Los ángulos O–Li–O en el heterocubano presentan ángulos en el intervalo de 91.0 (4) a 100.4(3)°. Asimismo, los cuatro iones de litio muestran una geometría tetrahédrica distorsionada con ángulos en el intervalo de 72.3(6) a 135.3(5)° y con un  $\text{THC}_{\text{DA}} > 58\%$  (Tabla 6). En la tabla 6 se incluyen algunas distancias y ángulos de enlace seleccionados para los compuestos **15** y **16**.

**Tabla 6.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para los compuestos **15** y **16** y porcentaje de carácter tetraédrico ( $\text{THC}_{\text{DA}}$ ) (%) para los átomos de litio.

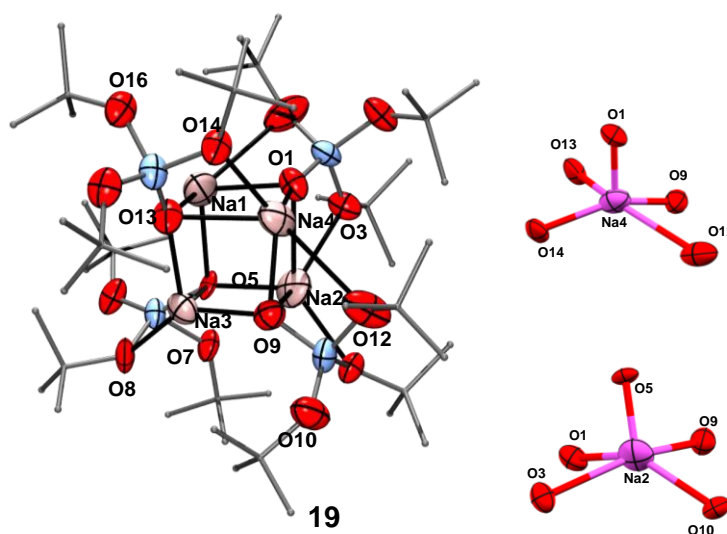


	<b>15</b>	<b>16</b>
Si–O <sub>silóx</sub> (intervalo)	1.581(2)–1.586(2)	1.571(3)–1.579(3)
Si–OC (intervalo)	1.625(2)–1.667(2)	1.617(16)–1.660(9)
Li–O (intervalo)	1.923(6)–2.060(6)	1.874(9)–2.155(15)
O–Si–O (intervalo)	101.30(11)–116.93(12)	101.81(16)–117.11(17)
O–Li–O <sup>a</sup> (intervalo)	90.6(4)–102.4(4)	91.0 (4)–100.4(3)
O–Li–O (intervalo)	71.8(2)–136.2(3)	72.3(6)–135.3(5)
Li(1) <sub>THC<sub>DA</sub></sub>	69%	67%
Li(2) <sub>THC<sub>DA</sub></sub>	72%	62%
Li(3) <sub>THC<sub>DA</sub></sub>	68%	71%
Li(4) <sub>THC<sub>DA</sub></sub>	59%	58%

### 5.2.2.2 Estructura molecular de $[(t\text{BuO})_3\text{SiONa}]_4$ (**19**)

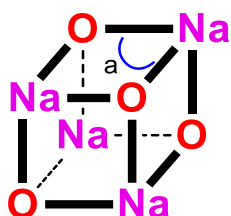
De manera similar a lo observado en el análogo de litio, en la estructura molecular de **19** se observa la formación de un tetrámero que presenta un núcleo central  $\text{Na}_4\text{O}_4$  de tipo heterocubano con ángulos O–Na–O cercanos a  $90^\circ$  (en el intervalo de  $90.6(4)$  a  $102.4(4)^\circ$ ). En la estructura molecular del metalosilicato **19**, los átomos de sodio Na(1) y Na(3) se enlazan a tres átomos de oxígeno desprotonados y además se coordinan a un átomo de oxígeno que proviene de un grupo terbutóxido. Asimismo, el átomo de Na(1) muestra una geometría tetraédrica distorsionada con ángulos O–Na–O que van desde  $89.1(6)^\circ$  hasta  $115.0(7)$ , mientras que Na(3) presenta ángulos que van desde  $79.7(5)^\circ$  hasta  $121.3(7)^\circ$ .

Por otro lado, los átomos de Na(2) y Na(4) presentan un número de coordinación de cinco. Mediante el cálculo del parámetro  $\tau$ ,<sup>122,123</sup> se determinó que la geometría entorno de ambos átomos puede ser descrita como pirámide de base cuadrada (PC) ( $\tau = 0.06$  y  $0.09$ , respectivamente), esta pirámide se encuentra formada por un átomo de oxígeno desprotonado en el ápice, mientras que la base está integrada por dos átomos de oxígeno desprotonados y dos átomos de oxígeno que provienen de dos diferentes grupos terbutóxido y se coordinan al centro metálico. En la figura 27, se muestra la estructura molecular de **19** y en la tabla 7 se incluyen algunas distancias y ángulos de enlace seleccionados.



**Figura 27.** Estructura molecular del compuesto de sodio **19** con elipsoides térmicos al 40% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se omitieron para mayor claridad.



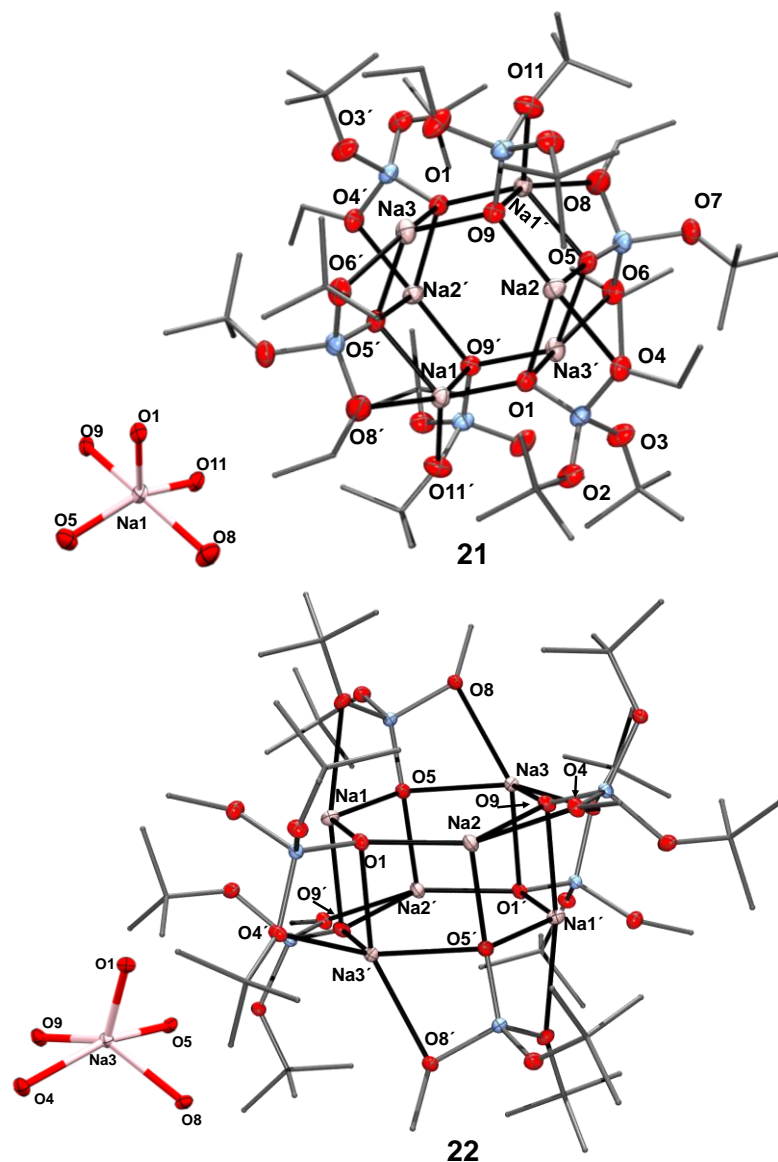
**Tabla 7.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para los compuestos **19**.

<b>19</b>	
Si–O <sub>silóx</sub> (intervalo)	1.504(13)–1.586(15)
Si–OC (intervalo)	1.620(18)–1.676(16)
Na–O (intervalo)	2.240(16)–2.523(12)
O–Si–O (intervalo)	103.3(6)–116.5(9)
O–Na–O <sup>a</sup> (intervalo)	89.1(6)°–115.0(7)
O–Na–O (intervalo)	79.7(5)°–121.3(7)°

### 5.2.2.3 Estructura molecular de [(<sup>t</sup>BuO)<sub>2</sub>(EtO)SiONa]<sub>6</sub> (**21**) y [(<sup>t</sup>BuO)<sub>2</sub>(MeO)SiONa]<sub>6</sub> (**22**)

El compuesto **21** se disolvió en tolueno y se mantuvo a –30 °C lo que permitió obtener cristales de calidad suficiente para su análisis mediante difracción de rayos X de monocristal. Para el compuesto **22** se obtuvieron cristales incoloros mediante evaporación lenta de una solución saturada en tolueno.

En las estructuras moleculares de los compuestos **21** y **22**, se observa que el menor impedimento estérico de los ligantes (<sup>t</sup>BuO)<sub>2</sub>(RO)SiOH (R= Et, Me) favorece un mayor grado de asociación, dando lugar a la formación de hexámeros con un núcleo central Na<sub>6</sub>O<sub>6</sub>, cuyo arreglo puede ser descrito como un prisma de base hexagonal y cuyos ángulos O–Na–O poseen valores en el intervalo de 113.1(3) a 123.9(4)° los cuales son cercanos al valor ideal esperado para un hexágono regular (120°). En ambos compuestos existe un centro de inversión en el centro de la molécula, por lo que sólo se resuelve la mitad de la molécula y la otra mitad es generada por simetría. En la figura 28 se muestran las estructuras moleculares de **21** y **22** y en la tabla 8 se incluyen algunas distancias y ángulos de enlace seleccionados.



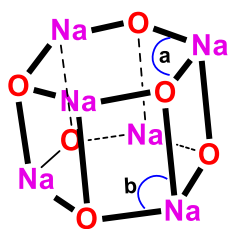
**Figura 28.** Estructuras moleculares de los compuestos de sodio **21** y **22** con elipsoides térmicos al 40% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se omitieron para mayor claridad.

Para el metalosilicato **21**, las distancias Na–O se encuentran en el intervalo de 2.224(2) a 2.518(2) Å, lo cual es similar a lo observado en complejos de sodio (con ligantes ariloxido) que presentan este tipo de arreglo.<sup>61,124</sup> En este compuesto, los átomos de Na(2) y Na(3) presentan una geometría tetraédrica distorsionada (THC<sub>DA</sub>= 76% y 75%, respectivamente); estos átomos se enlazan a tres átomos de oxígeno desprotonados y a un átomo de oxígeno que proviene de un grupo alcóxido. Por otro lado, el catión Na(1) presenta una geometría

de pirámide de base cuadrada (PC) con un valor de  $\tau = 0.14$ . Esta pirámide se encuentra formada por un átomo de oxígeno desprotonado en el ápice, mientras que la base está integrada por dos átomos de oxígeno desprotonados y dos átomos de oxígeno (uno de grupo etóxido y otro de un grupo terbutóxido) que se coordinan al centro metálico.

En el caso del compuesto **22**, las distancias Na–O son similares a lo observado en **21** y se encuentran en el intervalo de 2.197(1) a 2.501(1) Å. Asimismo, en la estructura molecular de **22** los átomos de Na(1) y Na(2) presentan una geometría tetraédrica distorsionada ( $\text{THC}_{\text{DA}} = 85\%$  y  $67\%$ , respectivamente); estos átomos se enlazan a tres átomos de oxígeno desprotonados y a un átomo de oxígeno que proviene de un grupo alcóxido. Por otro lado, la geometría entorno a Na(3) puede ser descrita como pirámide de base cuadrada (PC) ( $\tau = 0.14$ ); esta pirámide se encuentra formada por un átomo de oxígeno desprotonado en el ápice, mientras que la base está integrada por dos átomos de oxígeno desprotonados y dos átomos de oxígeno (uno de grupo metóxido y otro de un grupo terbutóxido) que se coordinan al centro metálico.

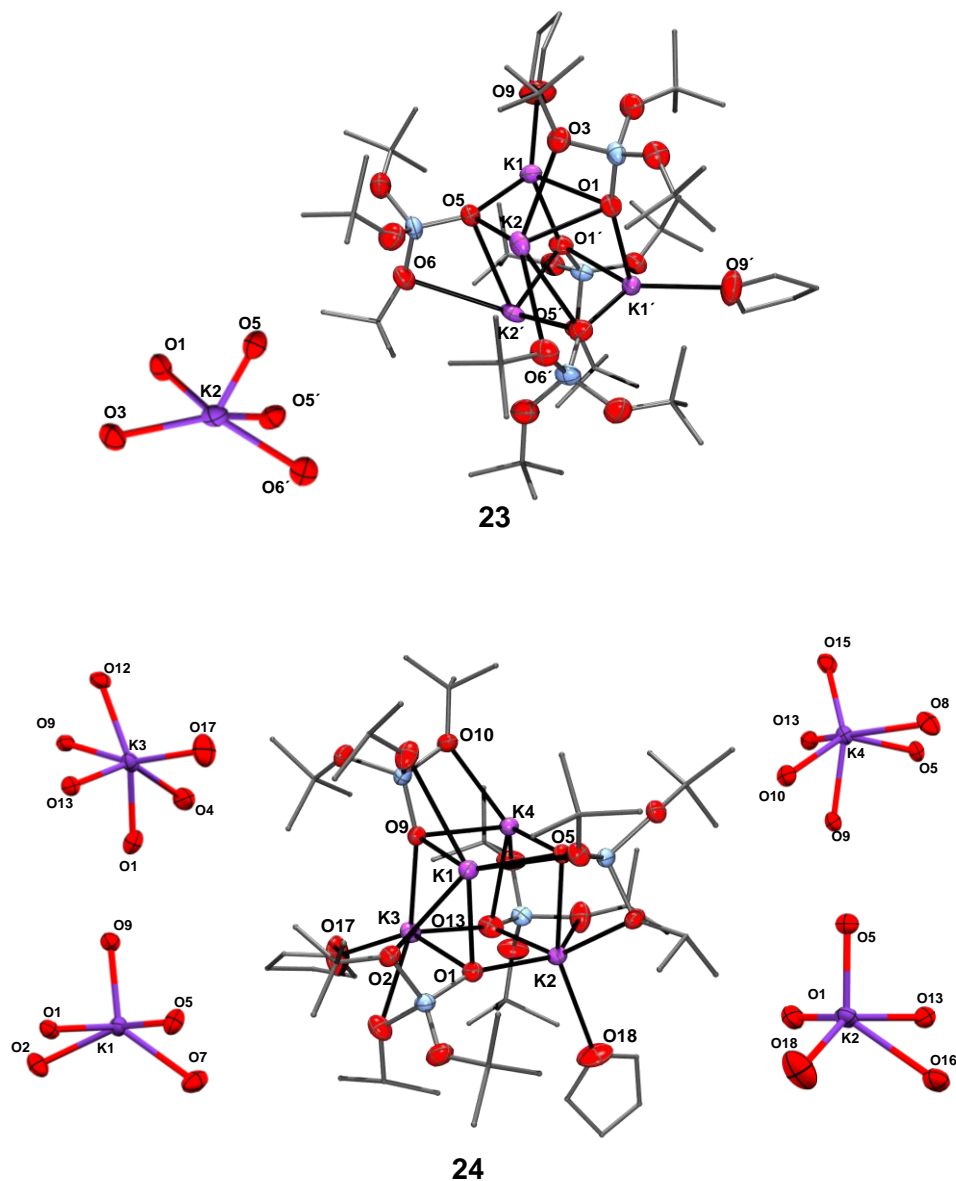
**Tabla 8.** Distancias (Å) y ángulos ( $^{\circ}$ ) de enlace seleccionados para los compuestos **21** y **22**.



	<b>21</b>	<b>22</b>
Si–ONa (intervalo)	1.5614(15)–1.5643(15)	1.5665(8)–1.5689(9)
Si–O <sup>t</sup> Bu(intervalo)	1.6303(17)–1.672(8)	1.6335(9)–1.6670(9)
Na–O (intervalo)	2.224(2)–2.518(2)	2.197(1)–2.501(1)
O–Si–O (intervalo)	103.7(4)–119.26(9)	103.24(5)–118.99(5)
O–Na–O <sup>a</sup> (intervalo)	113.1(3)–123.9(4)	117.76(4)–127.22(4)
O–Na–O <sup>b</sup> (intervalo)	90.11(6)–93.16(6)	88.07(3)–97.28(3)

#### 5.2.2.4 Estructuras moleculares de $[('\text{BuO})_3\text{SiOK}]_4$ (**23**) y $[('\text{BuO})_2('\text{PrO})\text{SiOK}]_4$ (**24**)

Para los compuestos **23** y **24** se obtuvieron cristales incoloros mediante evaporación lenta de una solución saturada de THF. En la estructura molecular de **23** y **24**, se forma un núcleo central  $\text{K}_4\text{O}_4$  con un arreglo de tipo heterocubano de manera similar a sus análogos de litio (**15** y **16**) y sodio (**19**). Sin embargo, en estos metalosilicatos de potasio se observa la coordinación de dos moléculas de THF al centro metálico, lo que puede atribuirse a que en comparación con litio o sodio, potasio posee un mayor tamaño por lo que permite la coordinación de disolvente. En la figura 29, se muestran las estructuras moleculares de ambos compuestos. Asimismo, en la tabla 9, se incluyen distancias y ángulos seleccionados.



**Figura 29.** Estructuras moleculares de los compuestos de potasio **23** y **24** con elipsoides térmicos al 40% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se omitieron para mayor claridad.

En el caso del compuesto **23**, la molécula está ubicada en el cristal sobre un eje de orden dos por lo que solamente se resuelve la mitad de la molécula y la segunda mitad se genera mediante simetría. El átomo de K(1) presenta una geometría tetraédrica distorsionada con ángulos en el intervalo de 87.2(2) a 123.6(7) y con un valor de  $\text{THC}_{\text{DA}} = 84\%$ ; este átomo de potasio se enlaza a tres átomos de oxígeno desprotonados y a un átomo de oxígeno que

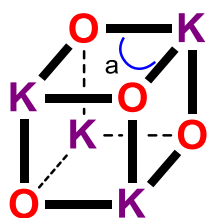
proviene de una molécula de THF. Asimismo, el átomo de K(2) presenta una geometría que puede ser descrita como de pirámide de base cuadrada (PC) distorsionada con un valor de  $\tau = 0.39$ ; esta pirámide se encuentra formada por un átomo de oxígeno desprotonado en el ápice, mientras que la base está integrada por dos átomos de oxígeno desprotonados y dos átomos de oxígeno (que provienen de dos grupos terbutóxido) que se coordinan al centro metálico.

Para el compuesto **24**, los átomos K(1) y K(2) presentan un número de coordinación de cinco y una geometría de tipo pirámide de base cuadrada (PC) con valores de  $\tau = 0.29$  y  $0.09$ , respectivamente. En el caso del átomo de potasio K(1) esta pirámide se encuentra formada por un átomo de oxígeno desprotonado en el ápice, mientras que la base está integrada por dos átomos de oxígeno desprotonados y a dos átomos de oxígeno (que provienen de dos grupos terbutóxido) que se coordinan al centro metálico. Por otro lado, en el caso del átomo de K(2); esta pirámide se encuentra formada por un átomo de oxígeno (que proviene de la molécula de THF) en el ápice, mientras que la base está integrada por tres átomos de oxígeno desprotonados y un átomo de oxígeno que proviene de un grupo terbutóxido.

Adicionalmente, los átomos de potasio K(3) y K(4) presentan un número de coordinación de seis con una geometría de tipo octaédrica distorsionada. En el caso del átomo de potasio K(3), se enlazan tres átomos de oxígeno desprotonados y también se coordinan dos átomos de oxígeno (de dos diferentes grupos terbutóxido) y un átomo de oxígeno (que proviene de una molécula de THF). En lo que se refiere al átomo K(4), se enlazan tres átomos de oxígeno desprotonados y también se coordinan tres átomos de oxígeno (que provienen de grupos terbutóxido).

**Tabla 9.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para los compuestos **23** y

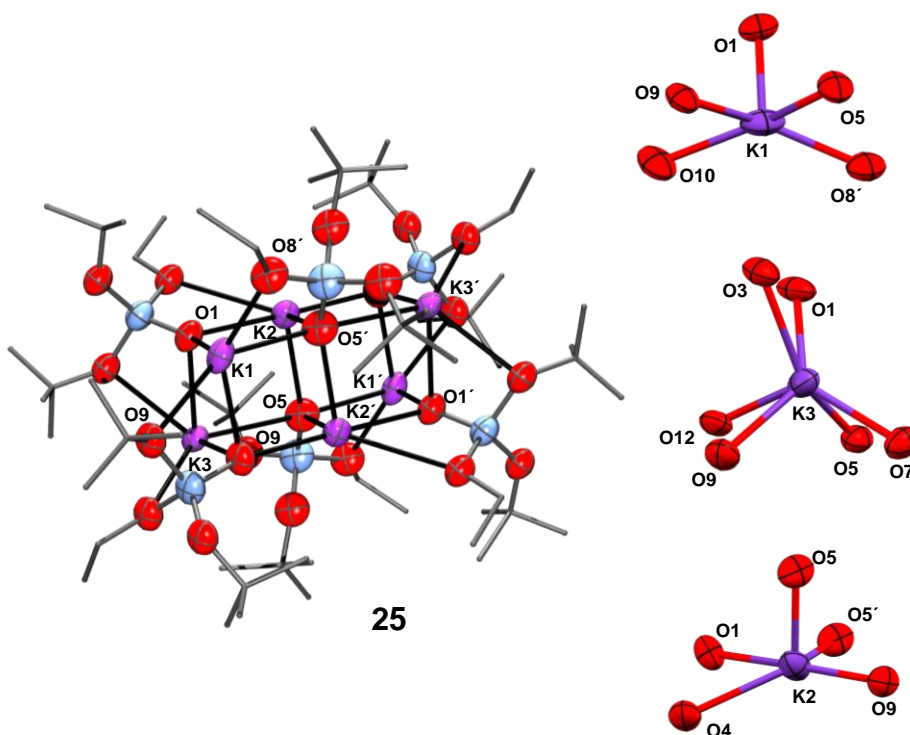
**24.**



	<b>23</b>	<b>24</b>
Si–O <sub>silóx</sub> (intervalo)	1.563(6)–1.566(6)	1.571(3)–1.579(3)
Si–OC (intervalo)	1.609(6)–1.654(6)	1.617(16)–1.660(9)
K–O (intervalo)	1.923(6)–2.060(6)	1.874(9)–2.155(15)
K–O <sub>THF</sub>	2.751(7)	2.692(7)–2.761(5)
O–Si–O (intervalo)	105.3(4)–111.2(5)	101.81(16)–117.11(17)
O–K–O <sup>a</sup> (intervalo)	71.8(2)–136.2(3)	85.52(9)–94.50(10)

### 5.2.2.5 Estructura molecular de $[(t\text{BuO})_2(\text{EtO})\text{SiOK}]_6$ (**25**)

Para el compuesto **25** se obtuvieron cristales incoloros a partir de la evaporación lenta de una solución saturada en hexano. En la estructura molecular de **25** (Figura 30), la unidad asimétrica contiene la mitad de la molécula, generándose la segunda mitad mediante un centro de inversión.



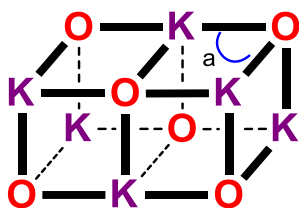
**Figura 30.** Estructura molecular de **25** con elipsoides térmicos al 40% de probabilidad.

Los átomos de hidrógeno se omitieron para mayor claridad.

Para este metalosilicato, se observa la formación de un núcleo central  $\text{K}_6\text{O}_6$ , cuyo arreglo puede ser descrito como un heterocubano doble. En este poliedro, los ángulos O–K–O son cercanos a  $90^\circ$  (en el intervalo de  $82.4(4)^\circ$  a  $97.3(5)^\circ$ ), lo cual es consistente para un arreglo de tipo cúbico.

Los átomos de potasio K(1) y K(2) presentan un número de coordinación de cinco y una geometría que puede ser descrita como de pirámide de base cuadrada (PC) con valores de  $\tau = 0.13$  y  $0.20$ , respectivamente. En el caso del átomo K(1), la PC se encuentra formada por un átomo de oxígeno desprotonado en el ápice, mientras que la base está integrada por dos átomos de oxígeno desprotonados y dos átomos de oxígeno (uno de grupo etóxido y otro de un grupo terbutóxido) que se coordinan al centro metálico. En lo que se refiere al átomo de potasio K(2), un átomo de oxígeno desprotonado se localiza en el ápice de la PC, mientras que la base se encuentra formada por tres átomos de oxígeno desprotonados y un átomo de oxígeno que proviene de un grupo terbutóxido. En la tabla 10, se incluyen algunas distancias y ángulos de enlace seleccionados.

**Tabla 10.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para los compuestos **25**.



<b>25</b>	
Si-O <sub>silóx</sub> (intervalo)	1.511(8)–1.582(12)
Si-OC (intervalo)	1.626(10)–1.669(7)
K-O (intervalo)	2.466(8)–2.771(9)
O-Si-O (intervalo)	105.4(8)–119.3(9)
O-K-O <sup>a</sup> (intervalo)	89.1(6)–115.0(7)

Por otro lado, el átomo de potasio K(3) presenta un número de coordinación de seis con una geometría que puede ser descrita como de prisma triangular (TP). En este respecto, tres átomos de oxígeno desprotonados se enlazan al centro metálico y también se coordinan tres átomos de oxígeno (que provienen de dos grupos terbutóxido y de un grupo etóxido).

### 5.2.3 Polimerización de $\epsilon$ -caprolactona

Como se mencionó previamente (Sección 2.5, pág. 31), los alcóxidos y fenóxidos que incorporan en su estructura metales del grupo 1 han demostrado ser eficientes como iniciadores en la polimerización de  $\epsilon$ -CL, permitiendo la obtención de polímeros con índices de dispersión ( $I_D$ ) y pesos moleculares moderados. Resalta que, en la literatura se ha descrito que aquellos compuestos que incorporan en su estructura litio son los que mejor actividad presentan en comparación a sus análogos de sodio y potasio. Además, se ha descrito que el uso de complejos derivados de ligantes voluminosos permite la obtención de polímeros con índices de dispersión menores, en comparación al uso de complejos derivados de ligantes con menor entorno estérico.<sup>95,106,108</sup> Teniendo esto en consideración, el compuesto **15** fue seleccionado para determinar las condiciones de reacción óptimas para obtención de  $\epsilon$ -caprolactona, estos resultados se muestran en la tabla 11 (Entradas 1–11).

**Tabla 11.** Polimerización de  $\epsilon$ -CL empleando silóxidos de metales alcalinos.

Entrada	Cat.	M:CL	t (min)	T (°C)	Rendimiento (%)	$M_n$	$M_w/M_n = I_D$
1	15	1:100	30	25	6	7430	1.22
2	15	1:100	30	40	19	11849	1.23
3	15	1:100	30	60	62	29940	1.42
4	15	1:100	30	80	95	45635	2.26
5	15	1:100	45	60	97	34872	1.72
6	15	1:100	60	60	97	35929	2.04
7	15	1:100	90	60	98	34243	2.19
8	15	1:200	45	60	68	13025	1.27
9	15	1:400	45	60	23	15018	1.44
10 <sup>a</sup>	15	1:100	45	60	83	24370	3.12
11 <sup>b</sup>	15	1:100	45	60	58	29622	2.13
12	19	1:100	45	60	73	29188	2.27
13	23	1:100	45	60	62	22005	3.17
14	17	1:100	45	60	40	13886	1.30
15	21	1:100	45	60	18	7540	1.32
16	25	1:100	45	60	15	6868	3.28

<sup>a</sup> Reacción en THF. <sup>b</sup> Reacción en hexano. <sup>c</sup> El valor  $M_n$  fue calculado de acuerdo a la siguiente ecuación  $M_n = 0.56 M_n^{GPC}$  en donde  $M_n^{GPC}$  fue determinado mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando THF como disolvente y es relativo a estándares de poliestireno lineal.



Primero, se investigó el efecto que tiene la temperatura en las reacciones de polimerización. Estas reacciones se realizaron en ausencia de un alcohol externo como coiniador y empleando un intervalo de temperatura desde 25 a 80 °C (Tabla 11, entradas 1–4). El análisis de los polímeros obtenidos muestra que tanto el peso molecular como el rendimiento aumentan cuando la temperatura se incrementa. Sin embargo, con una temperatura de 80 °C, el índice de dispersión ( $I_D$ ) aumenta, lo cual puede deberse a reacciones de transesterificación.<sup>95</sup> Con base en estos resultados, se determinó que la temperatura de reacción óptima es 60 °C. Posteriormente, se evaluó la posibilidad de mejorar el rendimiento de reacción a 60 °C mediante la manipulación del tiempo de reacción (Entradas 5–7). Los resultados obtenidos indican que el tiempo de reacción óptimo es de 45 minutos, ya que se obtiene un rendimiento cuantitativo del polímero aislado con un índice de dispersión moderado.

También se realizó una variación en la cantidad del monómero [ $\epsilon$ -CL]. En este aspecto, se observa que un incremento de [ $\epsilon$ -CL] da lugar a una disminución del rendimiento, así como en el peso molecular del polímero obtenido (Entradas 8 y 9), por lo que se determinó que una relación de 1:100 (M:CL) es la óptima.

Otro factor que influye en el rendimiento es el disolvente empleado. Al utilizar THF como disolvente el rendimiento disminuye y el índice de dispersión aumenta (Entrada 10). Por otro lado, cuando se utiliza hexano se obtiene un rendimiento moderado (58 %, entrada 11).

Al analizar los resultados anteriores, se determinó que las mejores condiciones de reacción son: una temperatura de 60 °C, un tiempo de reacción de 45 minutos y una relación de 1:100 (M:CL) utilizando tolueno como disolvente. Bajo las condiciones de reacción optimizadas para **15** ([ $\epsilon$ -CL]: [Li] = 100: 1, 60 °C, 45 minutos), los compuestos **19** y **23** fueron empleados como iniciadores en reacciones de polimerización de  $\epsilon$ -CL (Tabla 11, entradas 12 y 13). Los resultados muestran que la naturaleza del centro metálico afecta a la reacción de polimerización ya que tanto el peso molecular como el rendimiento son más altos cuando se utiliza como iniciador al metalosilicato de litio **15** (97 %,  $M_n = 34872 \text{ g mol}^{-1}$ ) en comparación con sus análogos **19** (73 %,  $M_n = 29188$ ) y **23** (62 %,  $M_n = 23005 \text{ g mol}^{-1}$ ). Asimismo, cuando se analiza el índice de dispersión de los polímeros obtenidos es posible notar que el metalosilicato **15** da lugar al índice de dispersión más bajo ( $I_D = 1.72$ ).

Por otro lado, bajo las condiciones de reacción optimizadas para el metalosilicato **15**, se estudió la actividad de los compuestos **17**, **21** y **25** con el propósito de conocer la influencia que tiene el grado de asociación del metalosilicato en su actividad como iniciador en la obtención de PCL, los resultados se incluyen en la tabla 1 (Entradas 14–16). Estos datos muestran claramente una disminución de la actividad catalítica cuando se utiliza un metalosilicato con un mayor grado de asociación (hexámero) en lugar de los metalosilicatos tetraméricos derivados de  $(t\text{BuO})_3\text{SiOH}$ .

Con base en estos resultados, es posible notar que el complejo **15** es el que presenta la mejor actividad como iniciador en la ROP de CL, pues da lugar a una conversión cuantitativa con un alto peso molecular y un índice de dispersión moderado.

#### **5.2.4 Efecto de los sustituyentes en la estructura molecular y actividad de los metalosilicatos**

Para la mayoría de los metalosilicatos sintetizados, fue posible conocer su estructura molecular en estado sólido, lo que permitió estudiar el efecto que ejercen los sustituyentes en los ligantes  $(t\text{BuO})_2(\text{RO})\text{Si}(\text{OH})$  **2** (R=  $t\text{Bu}$ ), **8** (R=  $i\text{Pr}$ ), **9** (R= Et) y **10** (R= Me) en la estructura molecular. Al analizar estas estructuras, se determinó que el grado de impedimento estérico del ligante silanol es de suma importancia para controlar el grado de asociación del metalosilicato obtenido, pues los silanoles con bajo grado de impedimento estérico (**9** y **10**) favorecen un mayor grado de asociación, en comparación a los silanoles más voluminosos de la serie de estudio (**2** y **8**). También, es posible notar que al aumentar el tamaño del centro metálico (Li, Na o K) se incrementa el número de coordinación, como se muestra en la tabla 12. Sin embargo, el tamaño de los diferentes metales alcalinos no influyó en el grado de asociación del silóxido, pues independientemente de la naturaleza del metal, con los ligantes **2** y **8** se obtuvieron tetrámeros mientras que con los ligantes **9** y **10**, hexámeros.

**Tabla 12.** Número de coordinación (NC) observado en los metalosilicatos **15,16, 19, 21–25**.

Compuesto	Metal	NC
$[(^t\text{BuO})_3\text{SiOM}]_4$ ( <b>15</b> )	Litio	4
$[(^t\text{BuO})_2(^i\text{PrO})\text{SiOM}]_4$ ( <b>16</b> )	Litio	4
$[(^t\text{BuO})_3\text{SiOM}]_4$ ( <b>19</b> )	Sodio	4 y 5
$[(^t\text{BuO})_2(\text{EtO})\text{SiOM}]_6$ ( <b>21</b> )	Sodio	4 y 5
$[(^t\text{BuO})_2(\text{MeO})\text{SiOM}]_6$ ( <b>22</b> )	Sodio	4 y 5
$[(^t\text{BuO})_3\text{SiOM}]_4$ ( <b>23</b> )	Potasio	4 y 5
$[(^t\text{BuO})_2(^i\text{PrO})\text{SiOM}]_4$ ( <b>24</b> )	Potasio	5 y 6
$[(^t\text{BuO})_2(\text{EtO})\text{SiOM}]_4$ ( <b>25</b> )	Potasio	5 y 6

De esta manera, en la estructura molecular de los metalosilicatos **15** y **16** (M= Li) se observó un NC= 4, mientras que en los metalosilicatos **19, 21** y **22** (M= Na) se observó un NC= 4 o 5 entorno a los átomos de sodio y en el caso de los metalosilicatos **23, 24** y **25** (M= K) un NC= 5 o bien, un NC= 6

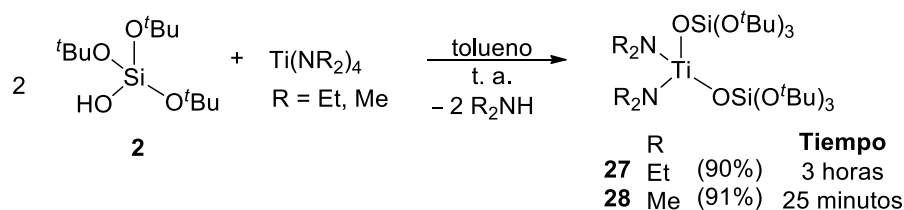
En lo referente a la actividad de los metalosilicatos como iniciadores en la ROP de  $\epsilon$ -CL, se observó la siguiente tendencia (Li > Na > K), siendo los metalosilicatos de litio los que mejor actividad presentan en comparación a sus análogos de sodio y litio, lo cual es congruente a lo observado en la literatura para alcóxidos o fenóxidos de metales alcalinos.<sup>90</sup> Otro aspecto a notar es que un mayor grado de asociación disminuye la actividad de los metalosilicatos ya que aquellos metalosilicatos con mayor agregación (hexámeros) presentaron menor actividad en comparación a sus análogos tetraméricos. Con base en estos resultados, resalta que el complejo **15** es el que presenta la mejor actividad como iniciador en la ROP de  $\epsilon$ -CL, pues da lugar a una conversión cuantitativa con índices de dispersión y pesos moleculares moderados.

## 5.3 Titanosilicatos

### 5.3.1 Síntesis y caracterización de los titanosilicatos 27–30

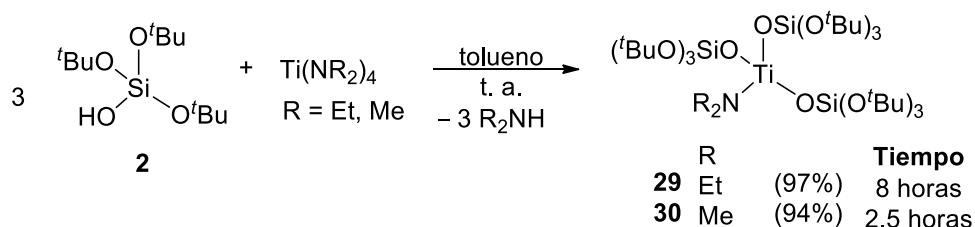
Con la finalidad de obtener metalosilicatos estructuralmente similares a los sitios activos formados en la superficie de sílices modificadas con titanio (Sección 2.2, pág. 25), se evaluó la capacidad coordinante del compuesto **2** con los precursores de titanio  $\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4$  y  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ .

De esta manera, el compuesto **27** se obtuvo de la reacción de **2** con  $\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4$  utilizando agitación constante durante tres horas y bajo las condiciones descritas en el esquema 21. De manera similar, se realizó la reacción con  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ . En un principio se planteó el uso de condiciones de reacción análogas a las utilizadas para  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ , sin embargo a pesar de la estequiometría de la reacción, con tiempos de reacción similares se obtenía una mezcla del compuesto **28** con el compuesto trisustituido **30**, por lo que fue necesario reducir el tiempo de reacción a 25 minutos para obtener al compuesto **28**, como único producto.



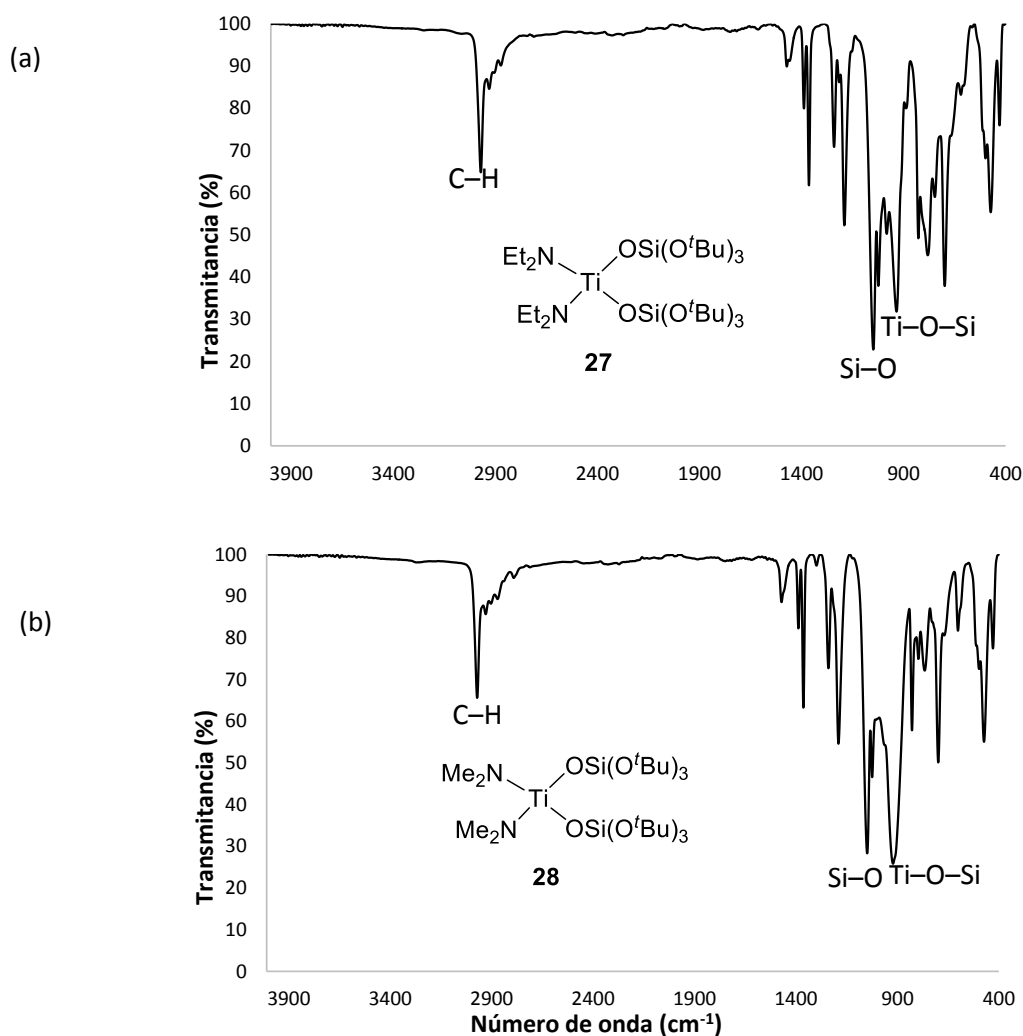
**Esquema 21.** Síntesis de los titanosilicatos **27** y **28**.

También se realizó la síntesis de los titanosilicatos **29** y **30**, empleando una estequiometría 3:1 ligante:precursor metálico, de acuerdo a las condiciones de reacción mostradas en el esquema 22. En estas reacciones se observa que un mayor impedimento estérico del precursor metálico empleado dificulta la sustitución de los grupos amiduro, por lo que el tiempo de reacción para la obtención de **29** es mayor en comparación a lo requerido para la obtención de **30**.



**Esquema 22.** Síntesis de los titanosilicatos **29** y **30**.

Los compuestos **27** y **28** se obtuvieron como aceites de color amarillo con rendimientos del 90% y 91% respectivamente, mientras que los compuestos **29** y **30** fueron aislados como cristales amarillos con rendimientos de 97% y 94%, respectivamente. Los cuatro compuestos se analizaron mediante espectroscopía de infrarrojo, notando que la banda asignada al grupo OH en el ligante  $(t\text{BuO})_3\text{SiOH}$  desaparece, lo cual corroboró su desprotonación. Asimismo, en la literatura se ha descrito que para compuestos de titanio se suele observar una banda intensa en alrededor de  $\tilde{\nu}$  925  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración de tensión asimétrica del fragmento  $\text{Si-O-Ti}$ ,<sup>125-127</sup> lo cual es congruente con lo observado experimentalmente para **27** ( $\tilde{\nu}$  934  $\text{cm}^{-1}$ ), **28** ( $\tilde{\nu}$  934  $\text{cm}^{-1}$ ) y para **29** y **30** ( $\tilde{\nu}$  952  $\text{cm}^{-1}$ ). A manera de ejemplo y con fines comparativos, en la figura 31 se muestra el espectro de IR de los titanosilicatos **27** y **28**.



**Figura 31.** Espectro de IR (ATR) de los compuestos a) **27** y b) **28**.

Los compuestos **27–30** también se analizaron mediante RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{29}\text{Si}$ . En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **27** se observan las señales correspondientes del grupo etilo, encontrando una señal cuádruple en  $\delta$  3.79 ppm que integra para ocho protones y que se asignó al fragmento  $\text{CH}_2$  y una señal triple en  $\delta$  1.52 que integra para los doce protones del fragmento  $\text{CH}_3$  del grupo  $\text{NEt}_2$ . También se observa una señal simple en  $\delta$  1.22 ppm que se asignó a los protones de los grupos  $t\text{Bu}$ .

Para el compuesto **28** se observa una señal simple que integra para doce protones en  $\delta$  3.27 ppm y que se asignó a los hidrógenos de los dos grupos  $\text{CH}_3$  unidos a nitrógeno de los fragmentos  $\text{NMe}_2$  y una señal simple en  $\delta$  1.48 ppm que se asignó a protones de los grupos  $t\text{Bu}$ .

En el caso del compuesto **29** se observa una señal cuádruple que integra para cuatro protones que se asignó a los grupos metileno y una señal triple que integra para los seis protones del grupo metilo del fragmento etilo unido a nitrógeno, así como una señal simple que integra para ochenta y un protones en  $\delta$  1.52 ppm debida a los grupos *ter*-butilo.

En el espectro del compuesto **30** se observa una señal simple en  $\delta$  3.47 ppm que integra para los doce protones de los grupos metilo del fragmento amiduro y en  $\delta$  1.51 ppm aparece la señal correspondiente a los átomos de hidrógeno de los grupos *ter*-butilo. A manera de ejemplo en la figura 32 se muestran el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuestos **27** y en la figura 33 el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **30**.

En la tabla 13 se muestran los desplazamientos químicos observados en los espectros de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{29}\text{Si}$  de los compuestos **27–30**, así como las constantes de acoplamiento determinadas.

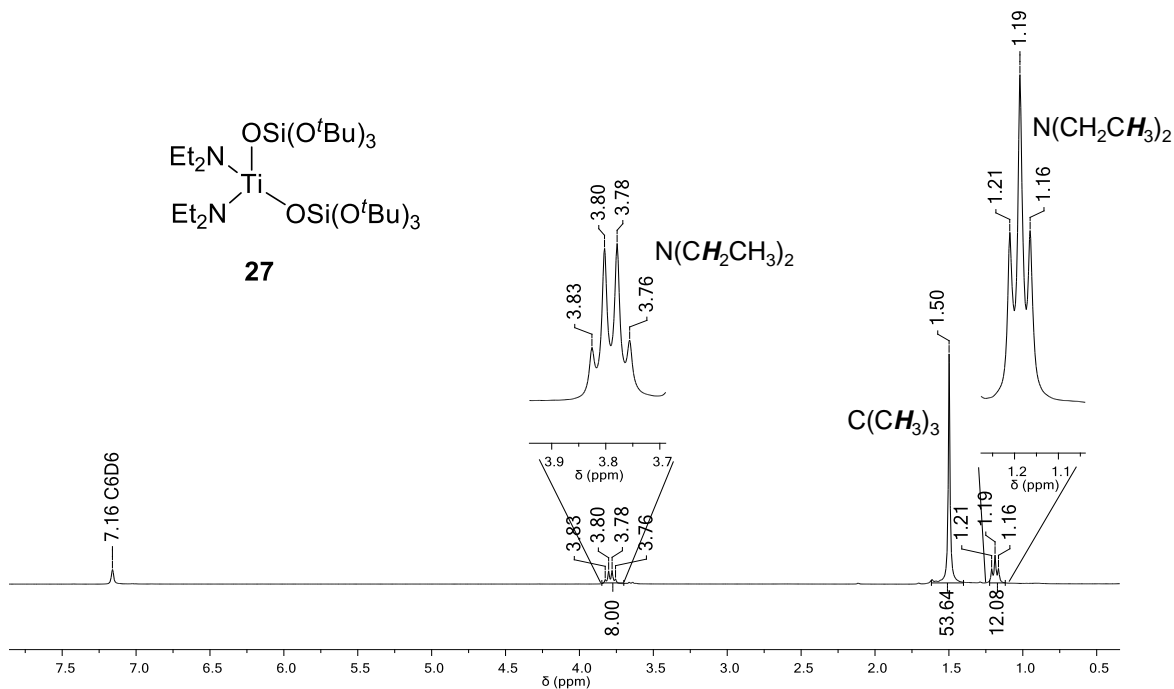


Figura 32. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz) del compuesto **28** en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> a 25 °C.

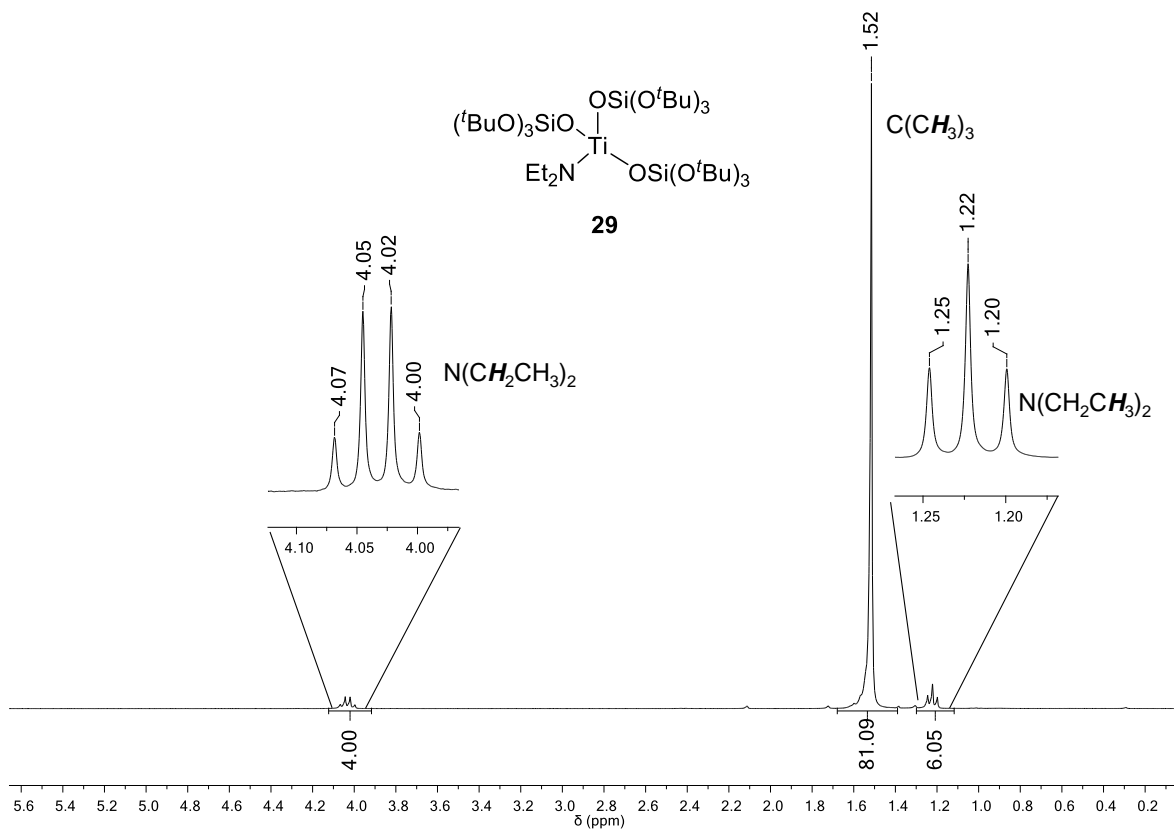
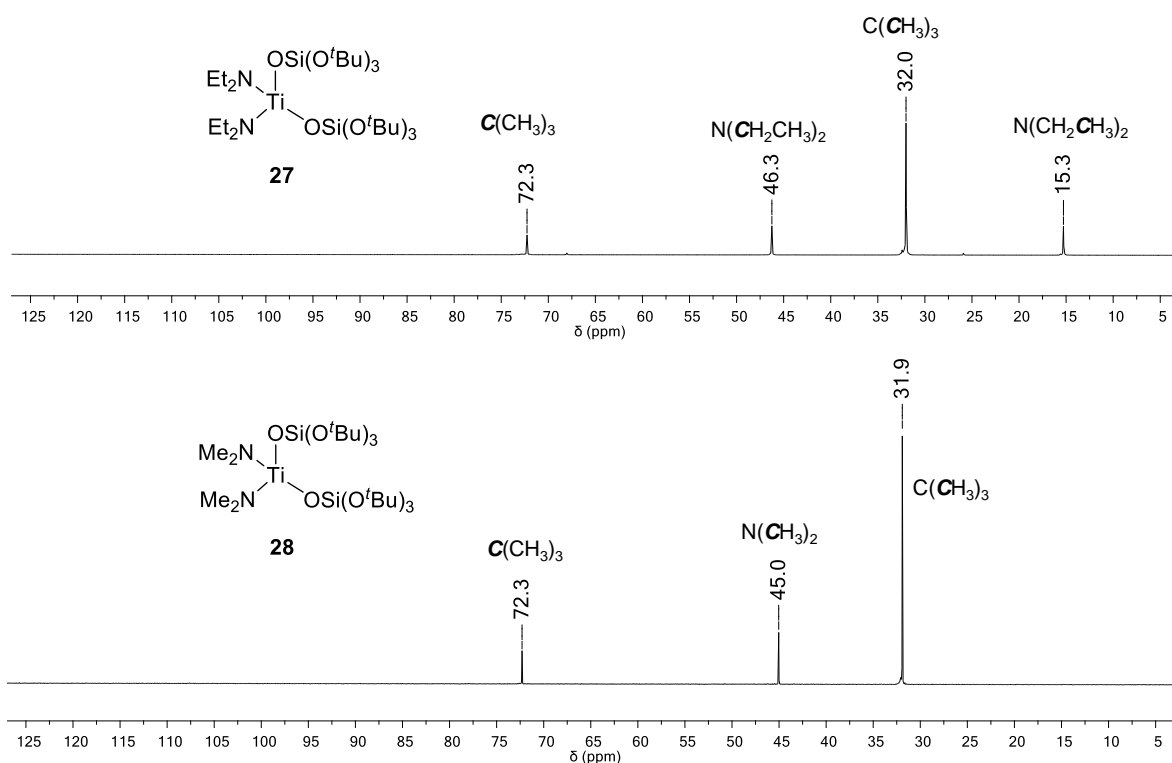


Figura 33. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz) del compuesto **30** en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> a 25 °C.

Por otro lado, los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos **27–30** mostraron una señal en el intervalo de  $\delta$  72.3 a 73.6 ppm que se asignó a los átomos de carbono cuaternarios de los grupos *ter*-butilo y una señal en el intervalo de  $\delta$  31.9 a 32.7 ppm que se asignó a los átomos de carbono de los grupos  $\text{CH}_3$  del fragmento *ter*-butilo. Adicionalmente, se observaron las señales esperadas para los sustituyentes alquilo de los fragmentos amiduro, encontrando a la señal correspondiente al átomo de carbono unido a nitrógeno en el intervalo de  $\delta$  45.0 a 46.4 ppm. A manera de ejemplo, en la figura 34 se muestran los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos **27** y **28**.



**Figura 34.** Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (75 MHz) de los compuestos **27** (arriba) y **28** (abajo) en  $\text{C}_6\text{D}_6$  a 25 °C.

Asimismo, en los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^{29}\text{Si}$  de los compuestos **27–30**; se observó una señal en el intervalo de  $\delta$  -99.5 a -101.2 ppm. Cabe señalar que no hay una variación significativa del desplazamiento químico en función del número de sustituyentes  $-\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ .



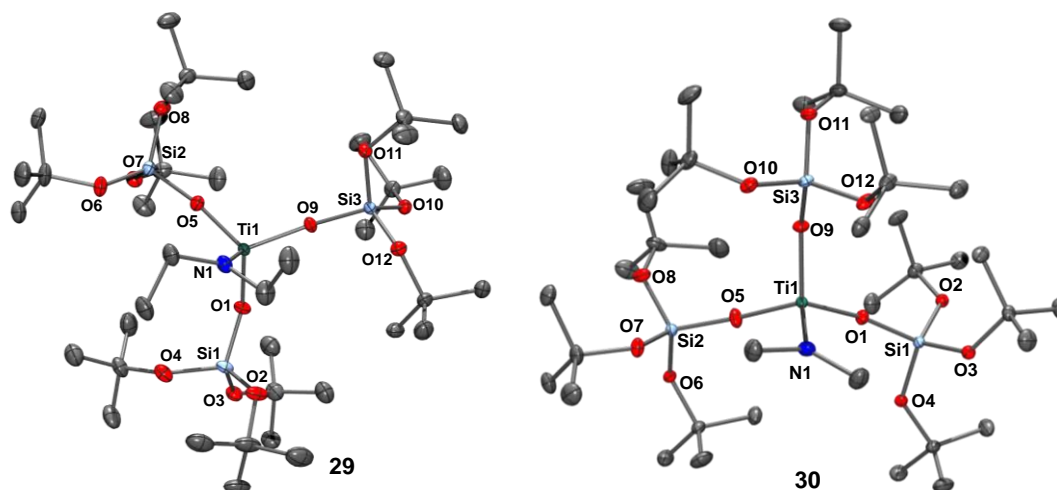
**Tabla 13.** Desplazamientos químicos ( $\delta$  en ppm) de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{29}\text{Si}$  para los compuestos **27–30**

Compuesto	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	$^{29}\text{Si}$
$\begin{array}{c} \text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3 \\   \\ \text{Et}_2\text{N}-\text{Ti} \\   \\ \text{Et}_2\text{N}-\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3 \end{array}$ <b>27</b>	3.79 (c, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	72.3 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	-100.0.
	1.50 (s, 81H, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	46.3 (N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	
	1.19 (t, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	32.0 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 15.3 (N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	
$\begin{array}{c} \text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3 \\   \\ \text{Me}_2\text{N}-\text{Ti} \\   \\ \text{Me}_2\text{N}-\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3 \end{array}$ <b>28</b>	3.27 (s, 12H, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	72.3 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	-99.5
	1.48 (s, 54H, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	45.0 (N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) 31.9 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	
$\begin{array}{c} \text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3 \\   \\ (\text{tBuO})_3\text{SiO}-\text{Ti} \\   \\ \text{Et}_2\text{N}-\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3 \end{array}$ <b>29</b>	4.03 (c, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	73.6 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	-101.0
	1.52 (s, 81H, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	46.4 (N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	
	1.22 (t, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	32.1 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 14.9 (N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	
$\begin{array}{c} \text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3 \\   \\ (\text{tBuO})_3\text{SiO}-\text{Ti} \\   \\ \text{Me}_2\text{N}-\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3 \end{array}$ <b>30</b>	3.47 (s, 6H, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	72.6 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	-101.2
	1.51 (s, 81H, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	46.2 (N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) 32.7 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	

### 5.3.2 Estudios de difracción de rayos X de monocristal

#### 5.3.2.1 Estructura molecular de los compuestos $\{(\text{BuO})_3\text{SiO}\}_3\text{TiNEt}_2$ (**29**) y $\{(\text{BuO})_3\text{SiO}\}_3\text{TiNMe}_2$ (**30**)

La estructura molecular de los compuestos **29** y **30** fue determinada mediante difracción de rayos X de monocristal (Figura 35). Ambos compuestos cristalizaron a partir de la evaporación lenta de una solución saturada en tolueno.



**Figura 35.** Estructuras moleculares de los compuestos **29** y **30** con elipsoides térmicos al 40% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se omitieron para mayor claridad.

En la estructura molecular de **29** y **30**, los átomos de silicio presentan una geometría tetraédrica con ángulos en el intervalo de  $104.97(4)$  a  $113.74(4)^\circ$  (ver tabla 13). En el caso del compuesto **29**, la distancia Ti–N tiene un valor de  $1.8607(10)$  Å, mientras que las distancias Ti–O se encuentran en el intervalo de  $1.7963(7)$  a  $1.8273(7)$  Å. Asimismo, el átomo de titanio muestra una geometría tetraédrica con ángulos O–Ti–O y O–Ti–N en el intervalo de  $107.64(4)$  a  $113.07(4)^\circ$  y con un  $\text{THC}_{\text{DA}} = 99.7\%$ .

Para el compuesto **30**, la distancia Ti–N tiene un valor de  $1.8557(11)$  Å y las Ti–O se encuentran en el intervalo de  $1.7975(9)$  a  $1.8363(9)$  Å, lo cual es similar a lo observado en el titanosilicato **29**. De igual manera, el átomo de titanio muestra una geometría tetraédrica con ángulos O–Ti–O y O–Ti–N en el intervalo de  $105.00(5)$  a  $113.32(4)^\circ$  y con un  $\text{THC}_{\text{DA}} = 99.8\%$ .

En la tabla 14 se incluyen algunas distancias y ángulos de enlace seleccionados para los compuestos anteriormente mencionados.

**Tabla 14.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para los compuestos **29** y **30**.

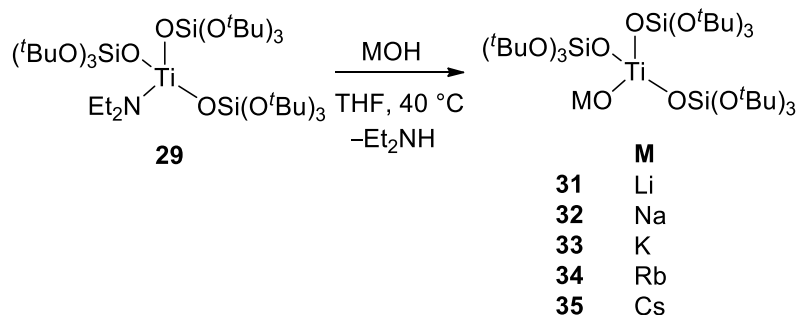
	<b>29</b>	<b>30</b>
Ti(1)–O(1)	1.7963(7)	1.8363(9)
Ti(1)–O(5)	1.8082(8)	1.7975(9)
Ti(1)–O(9)	1.8273(7)	1.8128(9)
Ti(1)–N(1)	1.8607(10)	1.8557(11)
Si–O (intervalo)	1.6121(8)–1.6239(7)	1.6161(9)–1.6276(10)
O(1)–Ti(1)–O(5)	113.07(4)	111.01(4)
O(1)–Ti(1)–O(9)	110.35(3)	107.85(4)
O(5)–Ti(1)–O(9)	108.16(4)	113.32(4)
O(1)–Ti(1)–N(1)	107.64(4)	110.77(5)
O(5)–Ti(1)–N(1)	107.94(4)	105.00(5)
O(9)–Ti(1)–N(1)	109.61(4)	108.87(5)
O–Si–O (intervalo)	104.97(4)–113.74(4)	104.70(5)–113.40(5)

### 5.3.3 Síntesis y caracterización de titanosilicatos heterometálicos

El óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) o titania, ha sido ampliamente estudiado debido a su excelente estabilidad física y química, bajo costo y alta disponibilidad. Además, su estructura puede ser modificada a partir de la incorporación de distintos centros metálicos,<sup>104,128–131</sup> lo que ha permitido la obtención de fotocatalizadores útiles para la remoción de diversos contaminantes orgánicos.<sup>129,132</sup> Cabe mencionar que, las titanias modificadas poseen una estructura bastante compleja, lo que dificulta establecer una relación entre su estructura y su actividad catalítica. Por esta razón, es importante la obtención de modelos moleculares que proporcionen información acerca de la naturaleza de los sitios activos de los grupos Ti–O–M en la superficie de óxido de titanio activado.

Teniendo esto en consideración, se propuso evaluar la reactividad de **29** con hidróxidos de metales alcalinos, para la obtención de los complejos heterometálicos {(<sup>t</sup>BuO)<sub>3</sub>SiO}<sub>3</sub>TiOM (M= Li, Na, K, Rb y Cs), pues para nuestro conocimiento no existen precedentes de compuestos análogos con ligantes de tipo silicato (RO)<sub>3</sub>SiOH. Además, la obtención de esta familia de complejos, permitiría estudiar sistemáticamente las diferencias estructurales dependientes del tamaño de uno de los centros metálicos.

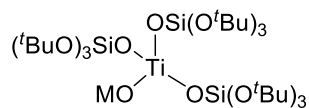
De esta manera, se realizó la síntesis de los metalosilicatos heterometálicos **31–35**  $\{({}^t\text{BuO})_3\text{SiO}\}_3\text{TiOM}$  ( $M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$ ) a partir de la reacción entre **29** con hidróxidos de metales alcalinos, bajo las condiciones de reacción mostradas en el esquema 23.



**Esquema 23.** Síntesis de los metalosilicatos heterometálicos  $\{({}^t\text{BuO})_3\text{SiO}\}_3\text{TiOM}$ .

Los compuestos sintetizados fueron caracterizados mediante RMN de  ${}^1\text{H}$  utilizando como disolvente  $\text{C}_6\text{D}_6$ . En los espectros de **31–35** es posible notar que la variación del centro metálico no influye significativamente en el desplazamiento químico y se observó una señal simple en el intervalo de  $\delta$  1.56 ppm a 1.59 ppm que corresponde a los protones de los fragmentos *ter*-butilo. Cabe mencionar que, debido a la baja solubilidad de los metalosilicatos **31–35** en disolventes orgánicos, solamente fue posible su caracterización mediante RMN de  ${}^1\text{H}$ , no así mediante RMN de  ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$  y  ${}^{29}\text{Si}$ .

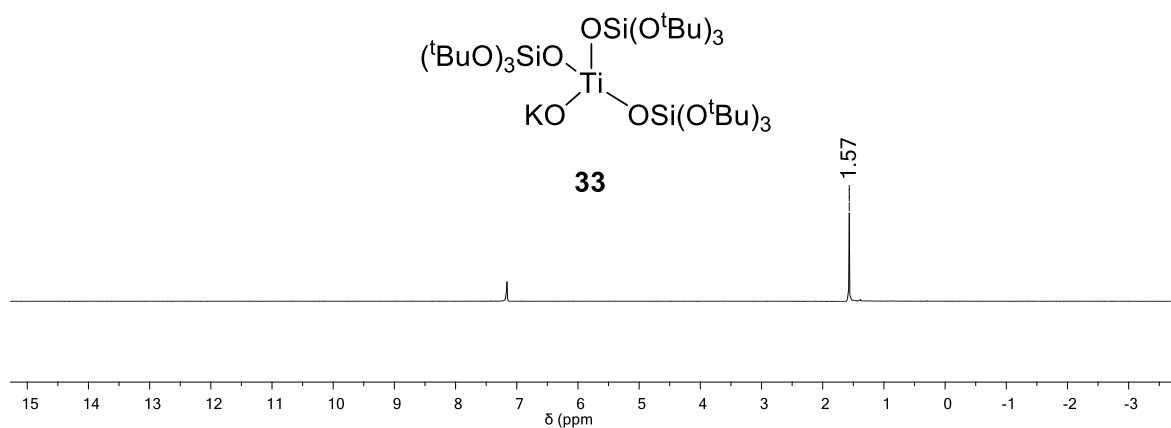
En la tabla 15 se muestran los desplazamientos químicos observados en los espectros de  $^1\text{H}$  de los titanosilicatos **31–35**. Asimismo, a manera de ejemplo, en la figura 36, se muestra el espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto **33**.



	<b>M</b>
<b>31</b>	Li
<b>32</b>	Na
<b>33</b>	K
<b>34</b>	Rb
<b>35</b>	Cs

**Tabla 15.** Desplazamientos químicos ( $\delta$  en ppm) en RMN de  $^1\text{H}$  para los compuestos **31–35**.

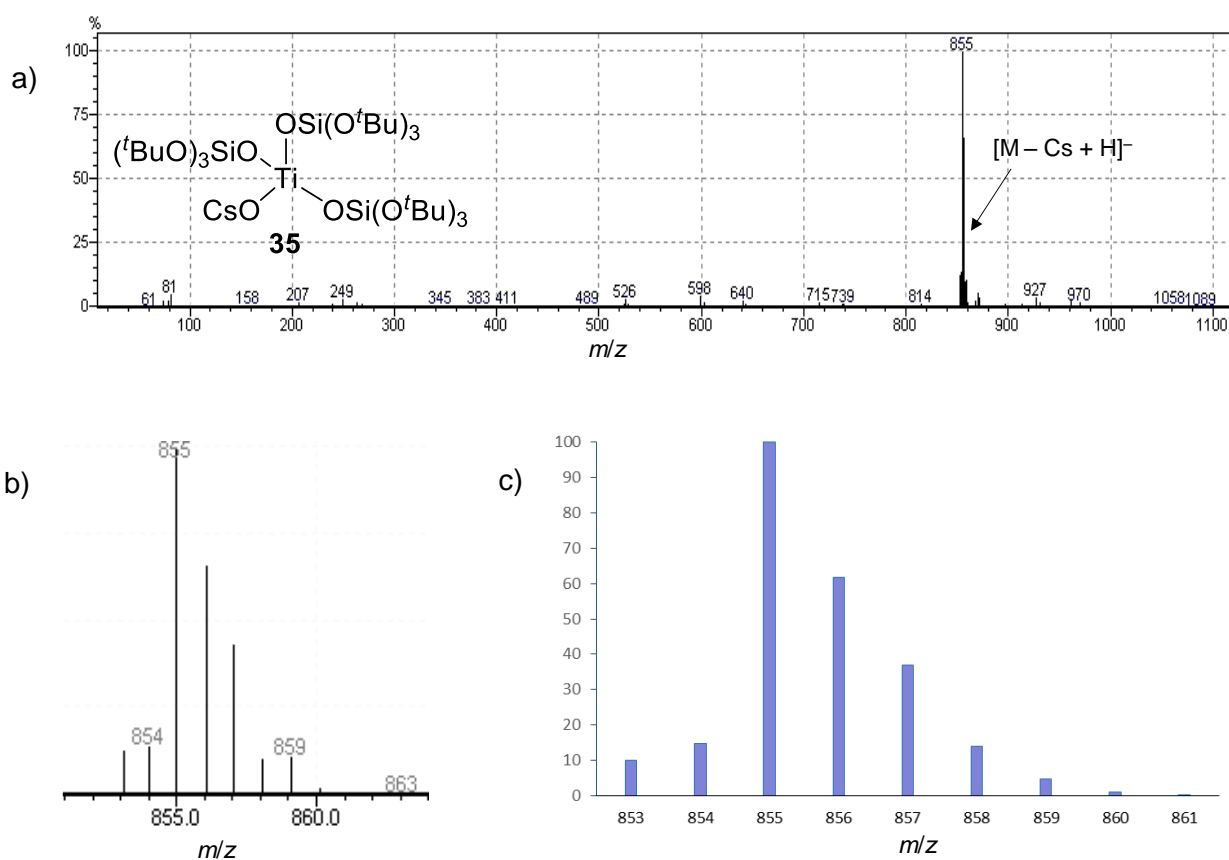
<b>31</b>	1.59 (s, 162H, C( <b>CH</b> <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )
<b>32</b>	1.58 (s, 162H, C( <b>CH</b> <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )
<b>33</b>	1.57 (s, 162H, C( <b>CH</b> <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )
<b>34</b>	1.56 (s, 162H, C( <b>CH</b> <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )
<b>35</b>	1.56 (s, 162H, C( <b>CH</b> <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )



**Figura 36.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz) del compuesto **33** en  $\text{C}_6\text{D}_6$  a 25 °C.

Los metalosilicatos **31–35** también se analizaron mediante espectrometría de masas por ionización química negativa (NCI por sus siglas en inglés). Los espectros de los compuestos **31–35**, mostraron un pico que corresponde al ión  $[M - M_{\text{alcalino}} + H]^-$  con una abundancia de 100%.

A manera de ejemplo, en la figura 37 se muestra el espectro de masas del compuesto **35**, en el que se observa el pico correspondiente al ión titanosilicato  $[M - Cs + H]^-$  con una abundancia de 100%. Además, se muestra la ampliación del pico  $[M - Cs + H]^-$  así como el patrón isotópico calculado, observando que los datos experimentales empatan bien con los calculados.<sup>133</sup>



**Figura 37.** a) Espectro de masas (NCI) del compuesto **35**. b) patrón isotópico experimental y c) patrón isotópico calculado.

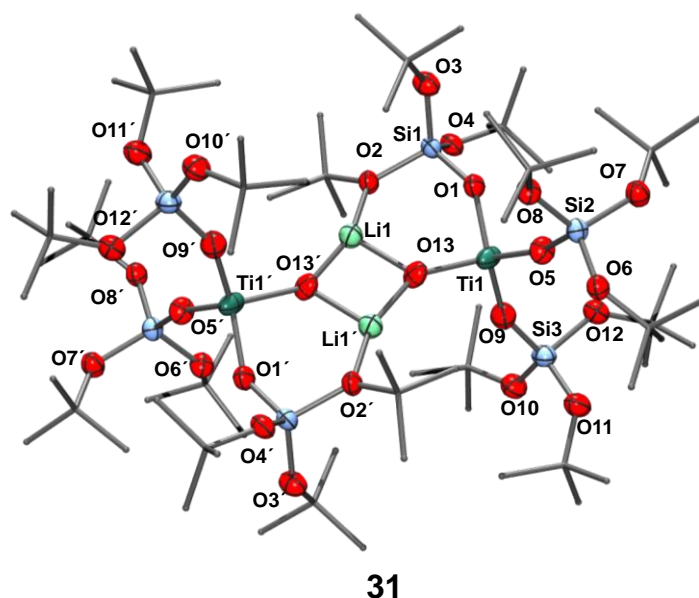
### 5.3.4 Estudios de difracción de rayos X de monocristal

Para los compuestos **31–35** se obtuvieron cristales incoloros mediante la evaporación lenta de una solución saturada del titanosilicato correspondiente, empleando hexano como disolvente, lo que permitió la obtención de cristales de calidad suficiente para su análisis mediante difracción de rayos X de monocristal. En este sentido, en la estructura molecular de estos compuestos, se observa la formación de dímeros con fórmula general  $[(t\text{BuO})_3\text{SiO}]_3\text{TiOM}]_2$  ( $M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$ ).

Cabe mencionar que, en todas las estructuras moleculares se observa un alto grado de desorden, lo anterior debido a la presencia de los distintos grupos alquilo en los ligantes. Asimismo, para mostrar las estructuras moleculares todos los átomos de carbono de los grupos alquilo de los ligantes se representarán mediante barras para mayor claridad.

#### 5.3.4.1 Estructura molecular del compuesto $[(t\text{BuO})_3\text{SiO}]_3\text{TiOLi}]_2$ (**31**)

El compuesto **31** cristalizó en el sistema triclínico en el grupo espacial  $P\bar{1}$ . En el centro de la molécula existe un centro de inversión, por lo que solamente se resolvió una mitad del dímero mientras que la otra mitad es generada por simetría. En la figura 38, se muestra la estructura molecular del compuesto **31**.



**Figura 38.** Estructura molecular del compuesto **31** con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad para los átomos diferentes de carbono. Los átomos de hidrógeno se omitieron para mayor claridad.

En la estructura molecular de **31**, el átomo de oxígeno O(13) actúa como puente uniendo a los dos átomos de litio. Además, el átomo O(2) proveniente de un grupo terbutóxido, también se une al centro metálico. Las distancias Li–O se encuentran en el intervalo de 1.634(15)–1.987(11) Å, lo cual es similar a lo reportado en la literatura para compuestos análogos (con ligantes ariloxido o alcóxido)<sup>134–137</sup> y el átomo de litio presenta un número de coordinación de tres con una geometría trigonal planar. En este sentido, aunque los ángulos alrededor de Li(1) varían considerablemente (se encuentran entre 89.8(7) y 145.2(9)°), la suma de los ángulos es de 354.6°, lo que indica que se encuentran en el mismo del plano, aunque con una ligera desviación.

Asimismo, la geometría entorno a los átomos de silicio es tetraédrica, con ángulos en el intervalo de 105.3(4) a 115.3(2)°. De la misma manera, el átomo de titanio muestra una geometría tetraédrica con ángulos O–Ti–O en el intervalo de 106.0(3) a 116.5(1)° y con un  $\text{THC}_{\text{DA}} = 99.2\%$ .

En la tabla 16 se muestran algunas distancias y ángulos de enlace seleccionados.

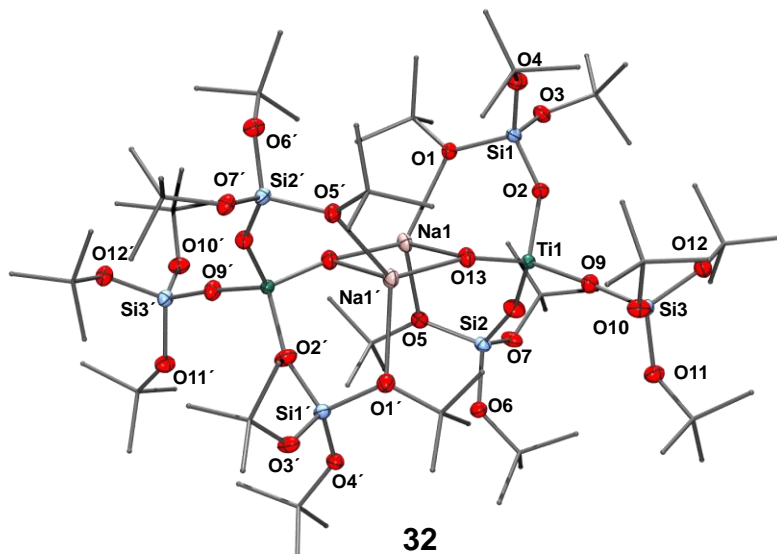
**Tabla 16.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para el compuesto **31**.

<b>31</b>	
Si–O <sub>silóx</sub> (intervalo)	1.596(2)–1.601(4)
Si–O <sup>t</sup> Bu (intervalo)	1.601(14)–1.649(5)
Ti(1)–O(13) (intervalo)	1.567(7)
Ti–O–Si (intervalo)	1.784(4)–1.851(2)
Li–O (intervalo)	1.634(15)–1.987(11)
O–Si–O (intervalo)	105.3(4)–115.3(2)
O–Ti–O (intervalo)	106.0(3)–116.47(14)
O(2)–Li(1)–O(13)	119.6(7)
O(2)–Li(1)–O(13)'	145.2(9)
O(13)–Li(1)–O(13)'	89.8(7)



### 5.3.4.2 Estructura molecular del compuesto $[(t\text{BuO})_3\text{SiO})_3\text{TiONa}]_2$ (**32**)

El compuesto **32** cristalizó en el sistema monoclinico en el grupo espacial  $C2/c$ . La molécula se ubica sobre un eje de rotación de orden dos, por lo que solamente se resolvió una mitad del dímero mientras que la otra mitad es generada por simetría. En la figura 39 se muestra la estructura molecular de **32**.



**Figura 39.** Estructura molecular del compuesto **32** con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad para los átomos diferentes de carbono. Los átomos de hidrógeno se omitieron para mayor claridad.

En la estructura molecular de **32**, el átomo de oxígeno O(13) actúa como puente uniendo a los dos átomos de sodio Na(1) y Na(1)', que completan su esfera de coordinación mediante la coordinación de los átomos O(1) y O(5) que provienen de dos grupos  $-\text{O}^t\text{Bu}$  de dos unidades silóxido distintas. Las distancias Na–O son similares a lo reportado en la literatura para compuestos análogos (con ligantes arilóxido o alcoxido)<sup>137,138</sup> y se encuentran en el intervalo de 2.2802(10) a 2.4293(11) Å. Asimismo, el átomo de sodio presenta un número de coordinación de cuatro con una geometría que puede describirse como tetraédrica distorsionada con ángulos en el intervalo de 87.76(4) a 115.36(4)° y con un  $\text{THC}_{\text{DA}} = 88.5\%$ . Por otro lado, la geometría en torno a los átomos de silicio es tetraédrica con ángulos en el intervalo de 104.1(2) a 114.70(5)°. De manera similar, la geometría del átomo de titanio con ángulos en el intervalo de 105.94(5) a 113.80(5)° y con un  $\text{THC}_{\text{DA}} = 99.2\%$ .

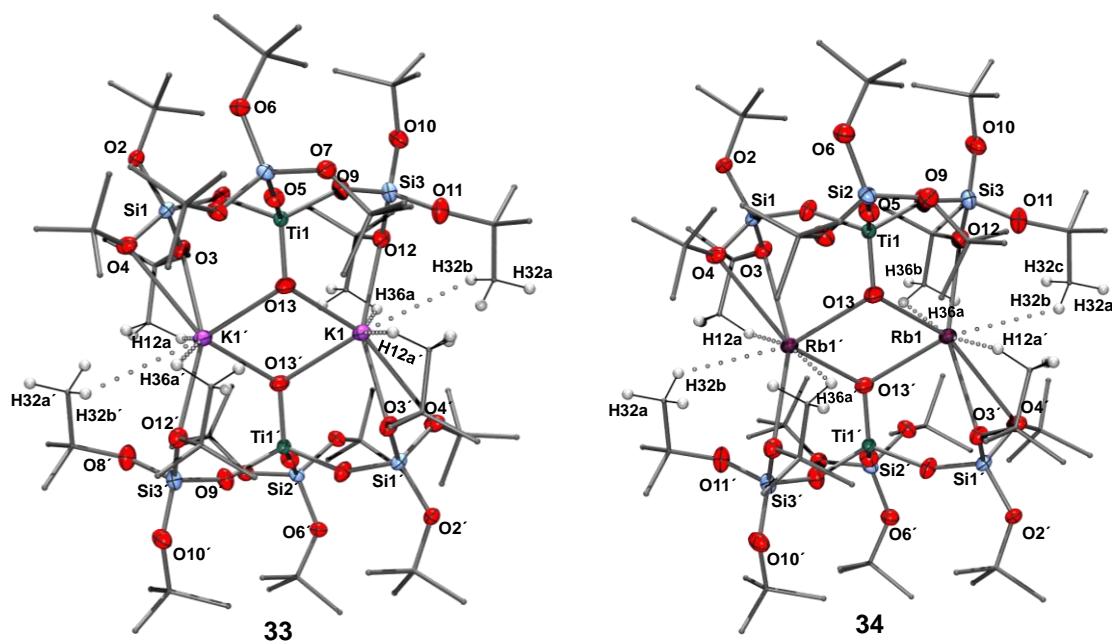
En la tabla 17, se incluyen algunas distancias y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto **32**.

**Tabla 17.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para el compuesto **32**.

<b>32</b>	
Si–O <sub>silóx</sub> (intervalo)	1.6005(10)–1.6031(10)
Si–O <sup>t</sup> Bu (intervalo)	1.616(6)–1.6559(9)
Ti(1)–O(13)	1.6828(9)
Ti–OSi (intervalo)	1.8382(9)–1.8643(9)
Na–O (intervalo)	2.2802(10)–2.4293(11)
O–Si–O (intervalo)	104.1(2)–114.70(5)
O–Ti–O (intervalo)	105.94(5)–113.80(5)
O(5)–Na(1)–O(8)	115.36(4)
O(8)–Na(1)–O(13)	95.78(4)
O(13)–Na(1)–O(5)	110.44(4)
O(13)–Na(1)–O(13)'	87.76(4)

### 5.3.4.3 Estructuras moleculares de los compuestos $[\{(\text{tBuO})_3\text{SiO}\}_3\text{TiOK}]_2$ (**33**) y $[\{(\text{tBuO})_3\text{SiO}\}_3\text{TiORb}]_2$ (**34**)

Los compuestos **33** y **34** son isomorfos y cristalizaron en el sistema monoclinico en el grupo espacial  $P2_1/n$ . En el centro de los dímeros de **33** y **34** existe un centro de inversión, por lo que solamente se resolvió una mitad mientras que la otra mitad es generada por simetría. En la figura 40 se muestran las estructuras moleculares de **33** y **34**.



**Figura 40.** Estructura molecular de los compuestos **33** y **34** con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad para átomos diferentes a carbono. Los átomos de hidrógeno de los grupos metilo que no interactúan con el metal alcalino se omitieron para mayor claridad.

En las estructuras moleculares de **33** y **34**, el átomo de oxígeno O(13) actúa como puente uniendo a los átomos M(1) y M(1)' (M= K, Rb), que completan su esfera mediante la coordinación de los átomos O(3), O(4) y O(12) provenientes de tres grupos *ter*butóxido (un grupo –O<sup>t</sup>Bu de una unidad silóxido y dos grupos –O<sup>t</sup>Bu de otra unidad silóxido). Cabe mencionar que, tanto los átomos de potasio como de rubidio presentan un número de coordinación de cinco con una geometría que puede describirse como pirámide de base cuadrada con valores de  $\tau = 0.07$  y  $0.13$ , para los átomos de potasio (**33**) y rubidio (**34**), respectivamente. En ambos compuestos, el átomo de oxígeno O(13) se encuentra en el ápice de la pirámide, mientras que la base se encuentra formada por el átomo de oxígeno O(13)' y por tres átomos de oxígeno provenientes de dos diferentes grupos *ter*butóxido.

Tanto en el compuesto **33** como en el compuesto **34**, existen interacciones de tipo anagósticas o preagósticas entre los grupos C–H y el centro metálico. Cabe señalar que este tipo de interacciones se caracterizan por distancias relativamente largas M...H ( $\approx 2.3$ – $2.9$  Å) en comparación a las interacciones de tipo agósticas las cuales presentan más cortas M...H ( $\approx 1.8$ – $2.3$  Å).<sup>139–141</sup> Para el compuesto **33** las interacciones entre C(12)–H(12a)...K, C(32)–H(32a)...K y C(36)–H(36b)...K tienen distancias de 2.803 (Å), 2.819 (Å) y 3.118 (Å), respectivamente; estas distancias son mucho más cortas que la suma de los radios de Van der Waals de hidrógeno y de potasio ( $\sum r_{vdw}$  K, H 3.87 Å).<sup>112</sup> En el caso del compuesto **34**, las interacciones entre C(12)–H(12a)...Rb, C(32)–H(32a)...Rb y C(36)–H(36b)...Rb presentan distancias de 2.952, 2.953 y 3.044 Å, respectivamente y también son mucho más cortas que la suma de los radios de Van der Waals de hidrógeno y de rubidio ( $\sum r_{vdw}$  Rb, H 3.98 Å).<sup>112</sup> En ambos compuestos, las interacciones anagósticas apuntan hacia la base de la PC y podrían deberse tanto al empaquetamiento como a la presencia de los grupos *ter*-butilo voluminosos que se encuentran muy cercanos al centro metálico.

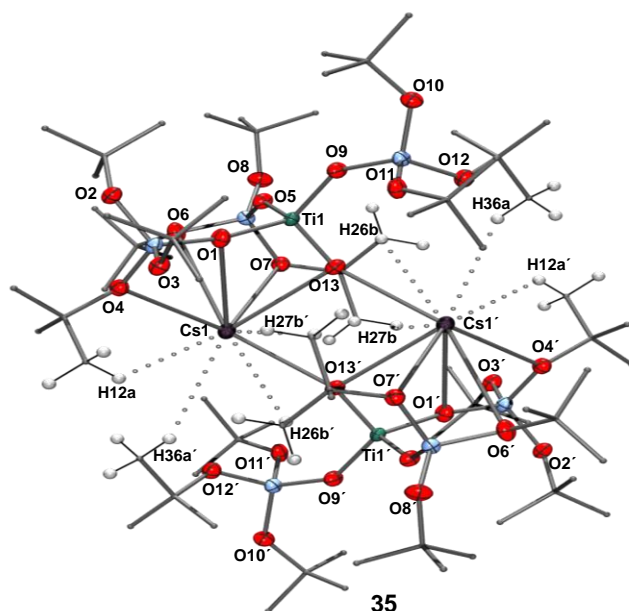
En la tabla 18, se incluyen algunas distancias y ángulos de enlace seleccionados para los compuestos **33** y **34**.

**Tabla 18.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para **33** y **34**.

	<b>33 (M= K)</b>	<b>34 (M= Rb)</b>
Si–O <sub>silóx</sub> (intervalo)	1.5977(12)–1.5995(12)	1.5970(14)–1.5993(14)
Si–O <sup>t</sup> Bu (intervalo)	1.6205(12)–1.6450(12)	1.6194(13)–1.6380(15)
Ti(1)–O(13)	1.6737(11)	1.6710(14)
Ti–OSi (intervalo)	1.8419(11)–1.8643(9)	1.8441(14)–1.8653(14)
M–O (intervalo)	2.6478(12)–3.0428(12)	2.7742(14)–3.1184(13)
O–Si–O (intervalo)	105.03(7)–113.72(7)	104.67(8)–113.94(8)
O–Ti–O (intervalo)	108.29(6)–111.30(5)	108.29(7)–110.77(6)
O(3)–M(1)–O(4)	50.37(3)	48.68(3)
O(3)–M(1)–O(12)′	117.82(3)	119.29(4)
O(4)–M(1)–O(12)	155.40(4)	158.21(4)
O(13)′–M(1)–O(12)	90.31(4)	90.18(4)
O(13)–M(1)–O(3)	89.40(4)	88.99(4)
O(13)′–M(1)–O(3)	101.15(4)	102.07(4)
O(13)–M(1)–O(4)	93.14(4)	91.70(4)
O(13)′–M(1)–O(4)	151.08(4)	150.19(4)
O(13)–M(1)–O(13)′	80.08(4)	80.70(4)

#### 5.3.4.4 Estructura molecular del compuesto $[\{(\text{tBuO})_3\text{SiO}\}_3\text{TiOCs}]_2$ (**35**)

El compuesto **35** cristalizó en el sistema monoclinico en el grupo espacial  $P2_1/c$ . En el centro de la molécula existe un centro de inversión, por lo que solamente se resolvió una mitad del dímero mientras que la otra mitad es generada por simetría. En la figura 41 se muestran la estructura molecular de **35**.



**Figura 41.** Estructura molecular del compuesto **35** con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad para átomos diferentes a carbono. Los átomos de hidrógeno de los grupos metilo que no interactúan con el metal alcalino se omitieron para mayor claridad.

En el compuesto **35** el átomo de oxígeno O(13) actúa como puente uniendo a los átomos Cs(1) y Cs(1)', que completan su esfera mediante la coordinación de los átomos O(1), O(4), O(6) y O(7), provenientes de cuatro grupos terbutóxido (dos grupos <sup>t</sup>BuO– de una unidad (<sup>t</sup>BuO)<sub>3</sub>SiO– y los dos restantes de otra).

De manera análoga a lo observado en **33** y **34**, en el titanosilicato **35** también existen interacciones anagósticas. Estas interacciones entre C(12)–H(12a)···Cs, C(26)–H(26a)···Cs, C(27)–H(27b)···Cs y C(36)–H(36b)···Cs presentan distancias de 3.513, 3.822, 3.396 y 3.654 Å, respectivamente; las cuales son más cortas que la suma de los radios de Van der Waals de hidrógeno y de cesio ( $\Sigma r_{vdW}$  Cs, H 4.10 Å).<sup>112</sup>

En la tabla 19, se incluyen algunas distancias y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto **35**.

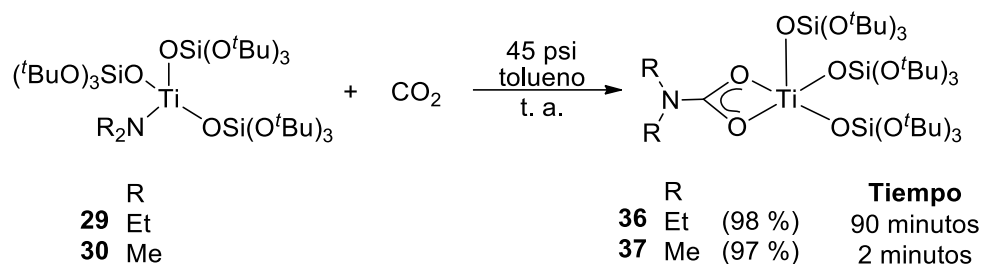
**Tabla 19.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para el compuestos **35**.

<b>35</b>	
Si–O <sub>silóx</sub> (intervalo)	1.5989(16)–1.6041(16)
Si–O <sup>t</sup> Bu (intervalo)	1.6228(18)–1.6386(17)
Ti(1)–O(13) (intervalo)	1.6669(15)
Ti–OSi (intervalo)	1.8586(16)–1.8695(15)
Cs–O (intervalo)	2.8940(15)–3.6522(17)
O–Si–O (intervalo)	104.12(9)–113.78(8)
O–Ti–O (intervalo)	105.44(7)–113.46(7)
O(1)–Cs(1)–O(4)	45.27(4)
O(1)–Cs(1)–O(13)	51.60(4)
O(6)–Cs(1)–O(7)	42.89(4)
O(4)–Cs(1)–O(6)	79.07(4)
O(13)–Cs(1)–O(7)	67.01(4)
O(13)–Cs(1)–O(6)	86.40(4)
O(13)–Cs(1)–O(13)'	70.78(5)

### 5.3.5 Formación de carbamatos (R<sub>2</sub>NCO<sub>2</sub>)Ti{OSi(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>}<sub>3</sub> R= Et, Me

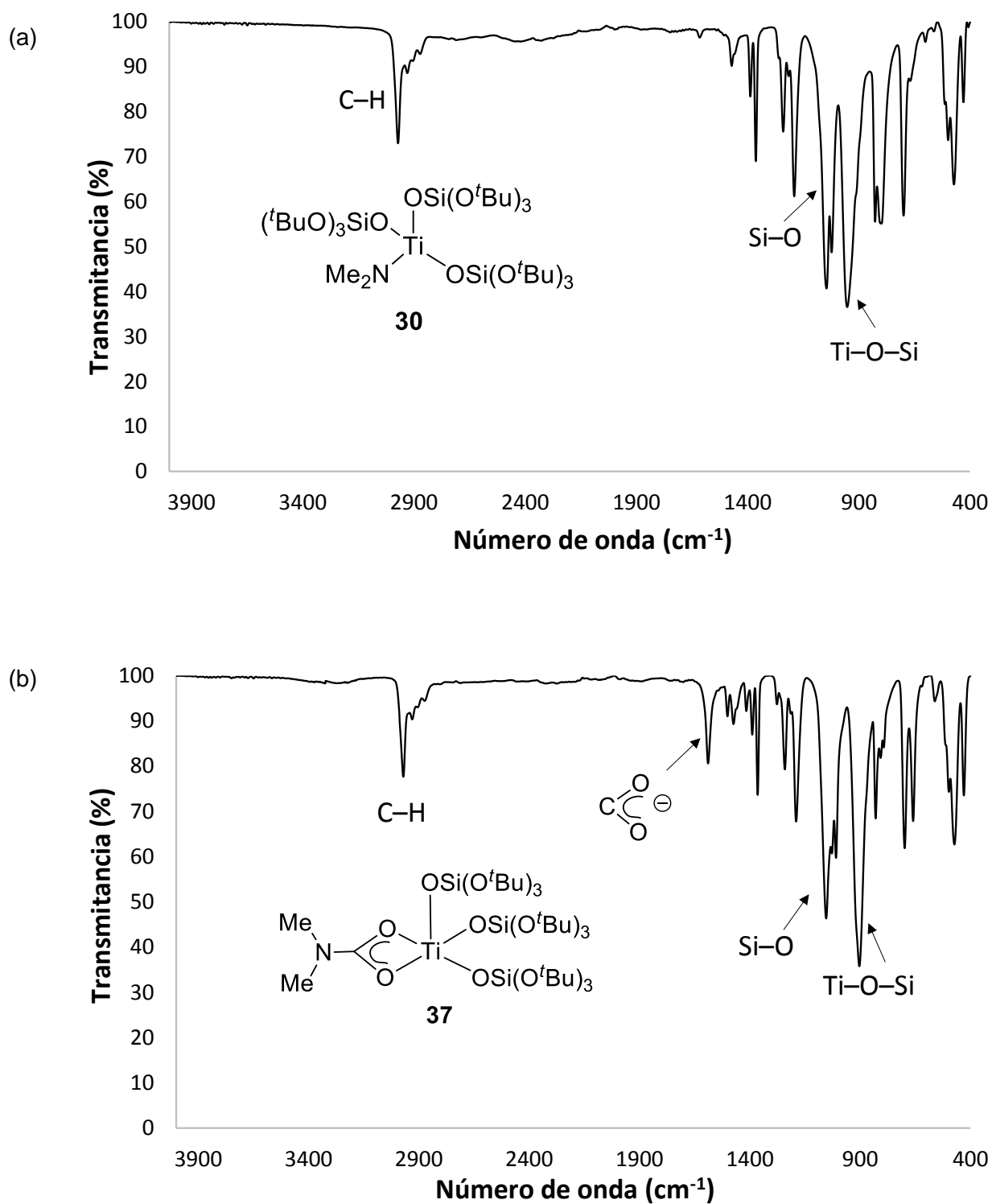
El dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) es un gas abundante, no tóxico y de bajo costo, que puede ser utilizado como bloque de construcción para la obtención de diversos compuestos. En la literatura se ha reportado la síntesis de carbamatos con fórmula general M(O<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, a partir de la reacción entre CO<sub>2</sub> y derivados de metales del grupo 4 M(NR<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (M= Ti, Zr, Hf, R= Me, Et)<sup>142-145</sup> los cuales han sido empleados en reacciones de polimerización de etileno<sup>144</sup> y *rac*-lactida.<sup>145</sup> Por lo anterior es interesante la síntesis de este tipo de compuestos y teniendo esto en consideración, se realizó la síntesis de los carbamatos (R<sub>2</sub>NCO<sub>2</sub>)Ti{OSi(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>}<sub>3</sub> R= Et, Me.

Se llevó a cabo la reacción entre los compuestos **29** y **30** con CO<sub>2</sub> utilizando tolueno como disolvente, empleando las condiciones de reacción mostradas en el esquema 24, lo que permitió la obtención de los carbamatos correspondientes **36** y **37**.



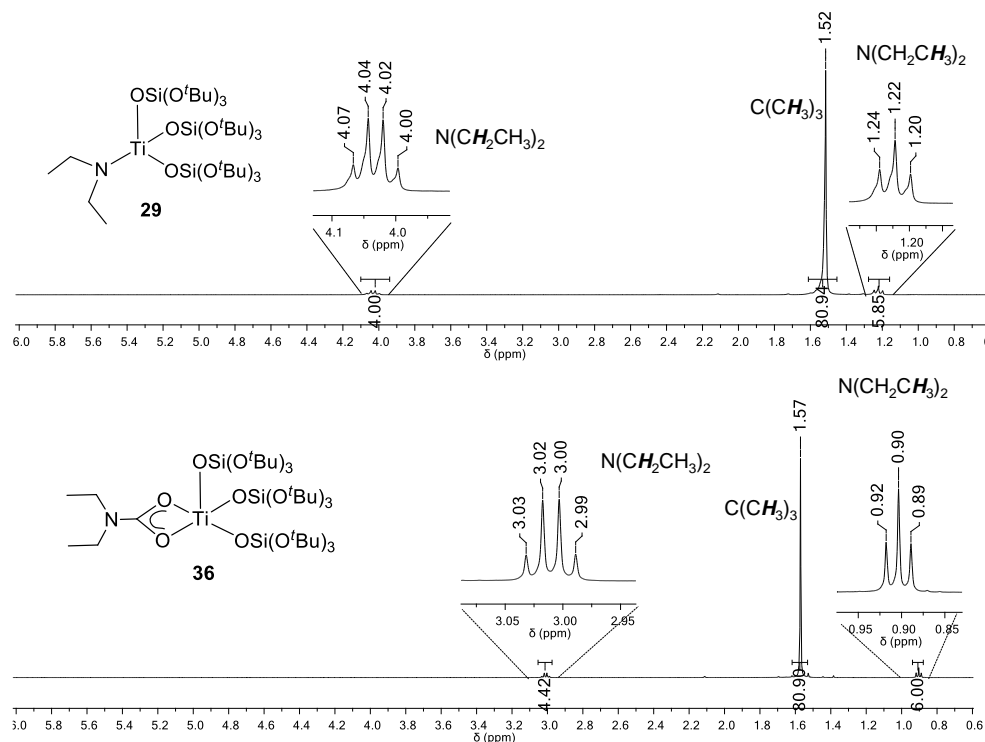
**Esquema 24.** Síntesis de los compuestos **36** y **37**.

Ambos compuestos se analizaron mediante espectroscopía de infrarrojo (IR), observando la banda debida a la vibración de tensión asimétrica del fragmento CO<sub>2</sub>, tanto en **36** ( $\tilde{\nu}$  1589 cm<sup>-1</sup>), como para **37** ( $\tilde{\nu}$  1566 cm<sup>-1</sup>), lo cual es consistente con lo reportado en la literatura para carbamatos análogos de titanio ( $\sim \tilde{\nu}$  1548 cm<sup>-1</sup>)<sup>142,146</sup> y corrobora la formación del carbamato.<sup>147,148</sup> Resalta que, al observar solamente una banda se sugiere que el ligante carbamato se une al centro metálico de manera bidentada.<sup>148,149</sup> A manera de ejemplo, en la figura 42 se muestra el espectro de IR del precursor **30** (espectro a) así como del carbamato correspondiente **37** (espectro b).



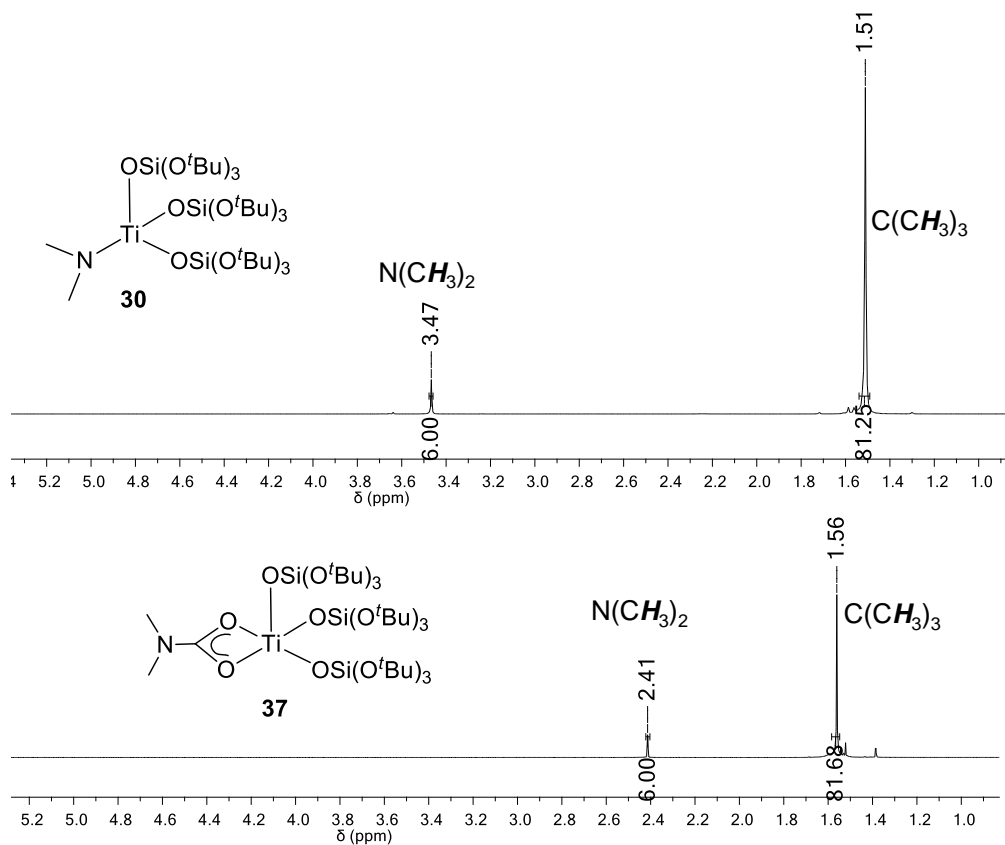
**Figura 42.** Espectro de IR (ATR) de los compuestos **30** (a) y **37** (b).

Asimismo, ambos compuestos se analizaron mediante RMN de  $^1\text{H}$  observando que las señales asignadas a los protones de los fragmentos etilo y metilo se desplazan a frecuencias menores (aproximadamente una parte por millón), en comparación con sus precursores **29** y **30**, una vez que se ha formado el carbamato correspondiente. A manera de ejemplo en la figura 43, se muestra el espectro del titanosilicato **29** y del carbamato correspondiente **36**, mientras que en la figura 44 se muestra el espectro de **30** y **37**



**Figura 43.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz) de los compuestos **29** y **36** en  $\text{C}_6\text{D}_6$  a 25  $^\circ\text{C}$ .

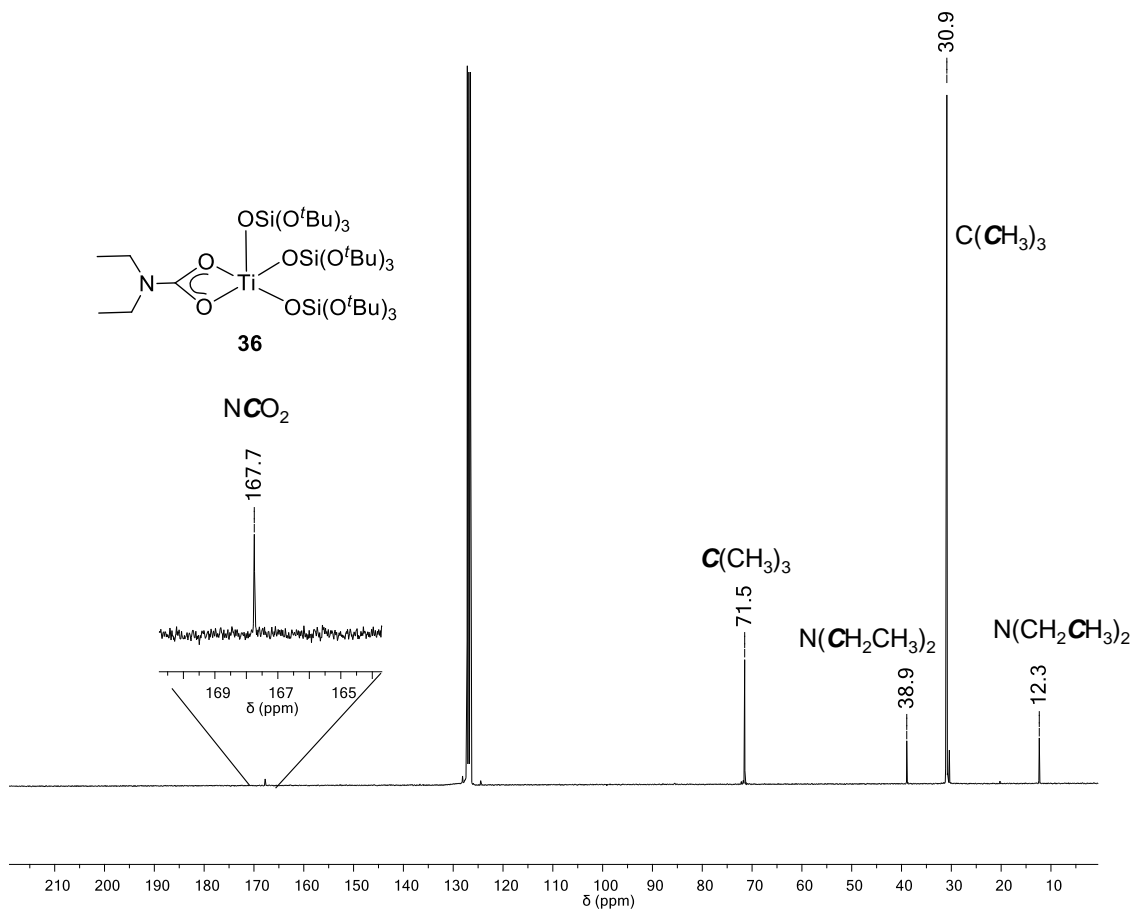




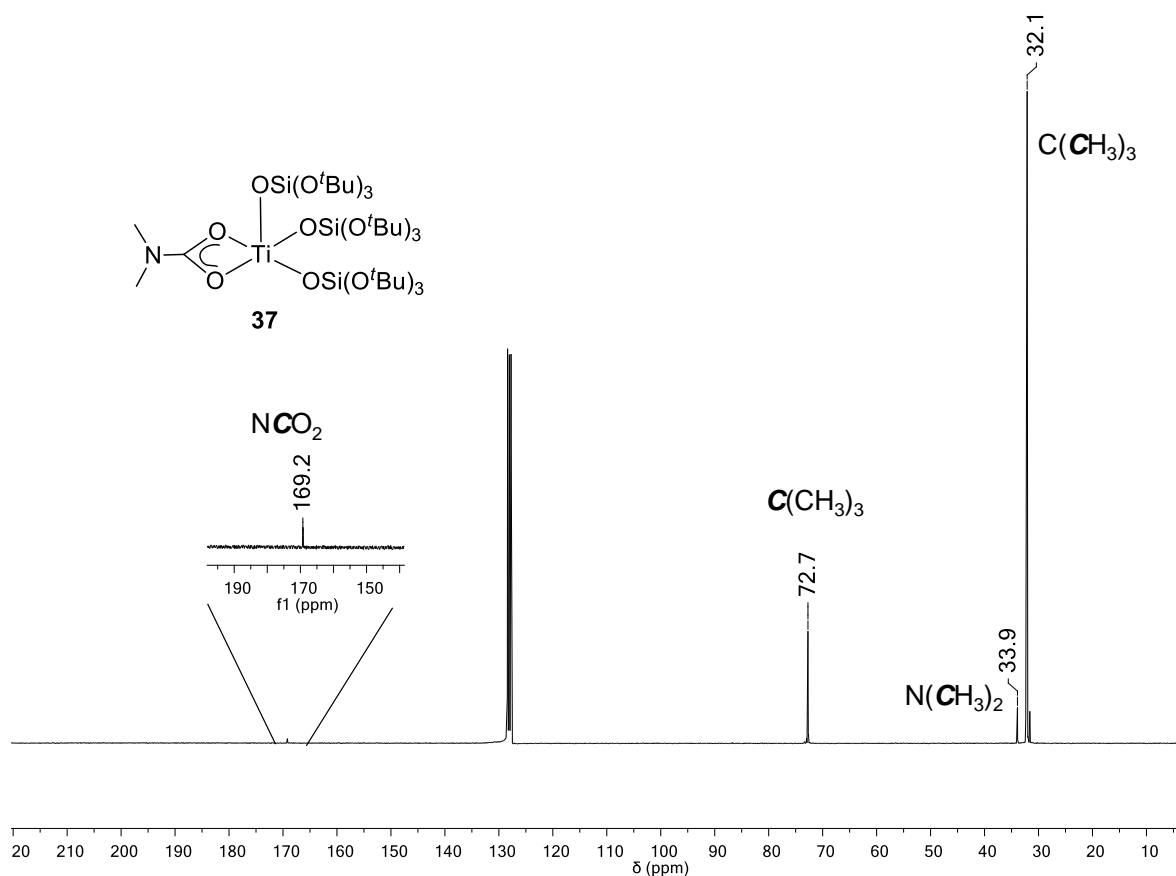
**Figura 44.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz) de los compuestos **30** y **37** en  $\text{C}_6\text{D}_6$  a 25  $^\circ\text{C}$ .

Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos **36** y **37** (Figuras 45 y 46) mostraron las señales esperadas para los sustituyentes alquilo del fragmento carbamato y para los grupos *ter*-butilo. Además, se observó la señal correspondiente al átomo de carbono del fragmento  $\text{NCO}_2$  para **36** en  $\delta$  167.7 ppm y para **37** en  $\delta$  169.2 ppm.

En la tabla 20 se muestran los desplazamientos químicos observados en los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos **36** y **37**, así como las constantes de acoplamiento determinadas.



**Figura 45.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (75 MHz) del compuesto **36** en  $\text{C}_6\text{D}_6$  a 25 °C.



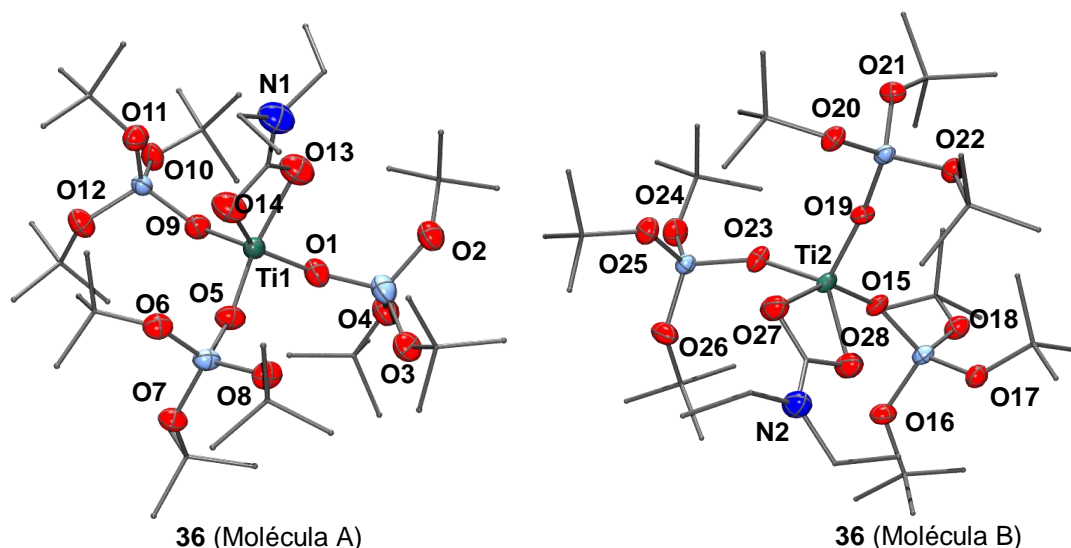
**Figura 46.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (75 MHz) del compuesto **37** en  $\text{C}_6\text{D}_6$  a 25 °C.

Tabla 20. Desplazamientos químicos ( $\delta$ en ppm) de RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos <b>36</b> y <b>37</b> .		
Compuesto	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
<p><b>36</b></p>	3.01 (c, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ )	167.7 ( $\text{NCO}_2$ )
	1.57 (s, 81H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	71.5 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )
	0.90 (t, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ )	38.9 ( $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ )
		30.9 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )
		12.3 ( $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ )
<p><b>37</b></p>	2.41 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ )	169.2 ( $\text{NCO}_2$ )
	1.56 (s, 81H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )	72.7 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )
		33.9 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ )
		32.1 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )

### 5.3.6 Estudios de difracción de rayos X de monocristal

#### 5.3.6.1 Estructura molecular del compuesto $(\text{Et}_2\text{NCO}_2)\text{Ti}\{\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_3$ (**36**)

El compuesto **36** se disolvió en hexano y se mantuvo a  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  lo que permitió obtener cristales de calidad suficiente para su análisis mediante difracción de rayos X de monocristal. El compuesto **36** cristalizó en el sistema monoclinico en el grupo espacial  $P2_1/c$ . La unidad asimétrica contiene dos moléculas cristalográficamente independientes (Figura 47, moléculas A y B) y en ambas moléculas se observa que el número de coordinación del átomo de titanio es cinco.



**Figura 47.** Estructura molecular del compuesto **36** con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad para los átomos diferentes de carbono. Los átomos de hidrógeno se omitieron para mayor claridad.

Mediante el cálculo del parámetro ( $\tau$ ), se determinó que la geometría entorno al átomo de titanio en ambas moléculas puede ser descrita como de tipo pirámide de base cuadrada (PC), ya que ambas moléculas presentan valores de  $\tau$  cercanos a cero (0.23 y 0.06). En ambas moléculas, un átomo de oxígeno de una unidad silóxido (O9 en la molécula A, O19 en la molécula B) se encuentra en el ápice de la pirámide, mientras que la base se encuentra formada por los dos átomos de oxígeno del fragmento carbamato y por los átomos de oxígeno provenientes de las dos unidades silóxido restantes.

Las distancias Ti–O del ligante carbamato en la molécula A son de 2.029(7) y 2.016(7) Å y en la molécula B presentan valores de 2.042(5) y 2.007(6) Å, respectivamente. Asimismo,

el ángulo O–C–O del ligante carbamato tiene un valor de 116.7(10)° en la molécula A y de 113.7(8)° en la molécula B. Cabe mencionar que, tanto las distancias de enlace como los ángulos anteriormente mencionados, son similares a lo descrito en la literatura para compuestos de titanio con ligantes carbamato.<sup>145,150</sup>

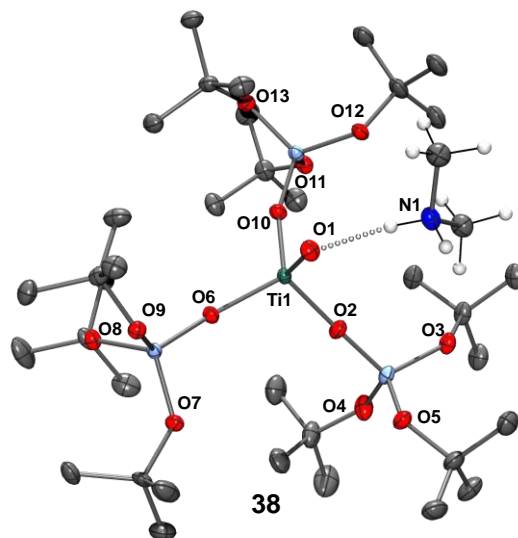
Por otro lado, la geometría que adoptan los átomos de silicio presentes en ambas moléculas del compuesto **36** puede ser descrita como tetraédrica con un  $\text{THC}_{\text{DA}}$  (%) > 99%. En la tabla 21, se incluyen distancias y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto **36**.

**Tabla 21.** Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados para el compuesto **36**.

	<b>36 (Molécula A)</b>	<b>36 (Molécula B)</b>	
Ti(1)–O(1)	1.804(7)	Ti(2)–O(15)	1.838(4)
Ti(1)–O(5)	1.811(4)	Ti(2)–O(19)	1.777(4)
Ti(1)–O(9)	1.798(4)	Ti(2)–O(23)	1.794(4)
Ti(1)–O(13)	2.029(7)	Ti(2)–O(27)	2.007(6)
Ti(1)–O(14)	2.016(7)	Ti(2)–O(28)	2.042(5)
Si–O (intervalo)	1.604(5)–1.671(8)	Si–O (intervalo)	1.581(5)–1.647(10)
O–Si–O (intervalo)	104.97(4)–113.74(4)	O–Si–O (intervalo)	104.70(5)–113.40(5)
O–C–O <sub>(carbamato)</sub>	64.6(4)	O–C–O <sub>(carbamato)</sub>	113.7(8)
O(1)–Ti(1)–O(9)	105.1(4)	O(19)–Ti(2)–O(23)	108.6(2)
O(5)–Ti(1)–O(9)	108.2(2)	O(19)–Ti(2)–O(15)	105.1(2)
O(1)–Ti(1)–O(5)	102.1(4)	O(23)–Ti(2)–O(15)	102.0(2)
O(9)–Ti(1)–O(14)	103.5(4)	O(23)–Ti(2)–O(28)	130.1(3)
O(1)–Ti(1)–O(14)	91.1(5)	O(19)–Ti(2)–O(27)	97.2(5)
O(5)–Ti(1)–O(14)	140.9(4)	O(23)–Ti(2)–O(27)	91.2(4)
O(9)–Ti(1)–O(13)	105.2(8)	O(15)–Ti(2)–O(27)	148.6(4)
O(1)–Ti(1)–O(13)	144.8(7)	O(19)–Ti(2)–O(28)	116.6(3)
O(9)–Ti(1)–O(13)	85.1(5)	O(15)–Ti(2)–O(28)	86.0(3)
O(1)–Ti(1)–O(13)	64.6(4)	O(28)–Ti(2)–O(27)	64.1(3)

### 5.3.6.2 Estructura molecular del compuesto $(\text{Et}_2\text{NH}_2)[\text{OTi}\{\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_3]$ (**38**)

Con el propósito de obtener cristales de calidad suficiente para su análisis mediante difracción de rayos X de monocristal, el compuesto **37** se disolvió en hexano y se mantuvo a –30 °C. Sin embargo, bajo estas condiciones se observó la hidrólisis del compuesto **37**, lo que dio lugar a la formación del compuesto iónico **38** el cual está constituido por un catión dimetilamonio y un anión  $[(^t\text{BuO})_3\text{SiO}]_3\text{TiO}^-$ . Este compuesto cristalizó en el sistema monoclinico en el grupo espacial  $P2_1/n$  y su estructura molecular se muestra en la figura 48.



**Figura 48.** Estructura molecular del compuesto **38** con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno (excepto los hidrógenos de ión dimetilamonio) se omitieron para mayor claridad.

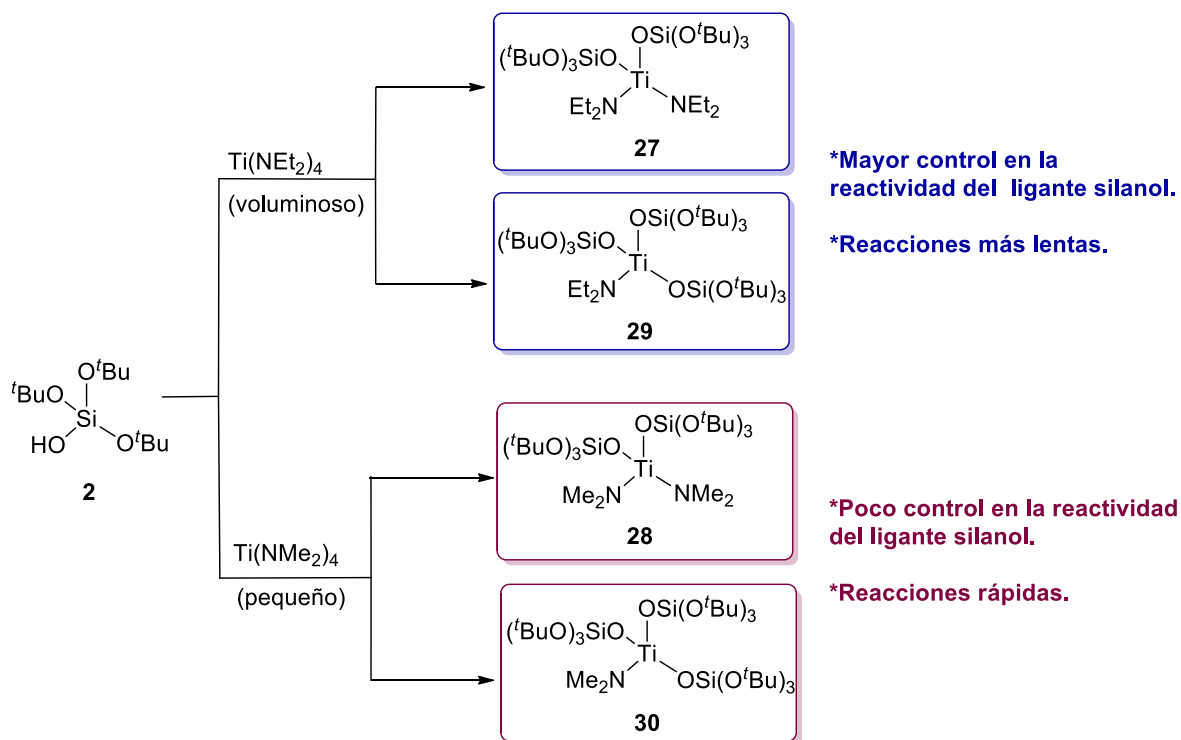
En la estructura molecular del complejo **38**, se observa que la geometría que adopta el centro metálico es tetraédrica con ángulos en el intervalo de  $107.44(6)^\circ$  a  $112.96(5)^\circ$  con un valor de  $\text{THC}_{\text{DA}} = 99.7\%$ . Asimismo, la geometría adoptada por los átomos de silicio es también tetraédrica con valores de  $\text{THC}_{\text{DA}} (\%) > 99\%$ . En la tabla 22, se incluyen algunas distancias y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto **38**.

**Tabla 22.** Distancias (Å) y ángulos ( $^\circ$ ) de enlace seleccionados para el compuesto **38**.

<b>38</b>	
Ti(1)–O(1)	1.7024(12)
Ti(1)–O(2)	1.8331(12)
Ti(1)–O(6)	1.8445(11)
Ti(1)–O(10)	1.8448(12)
Si–O (intervalo)	1.6015(12)–1.6318(12)
O(1)–Ti(1)–O(2)	109.29(6)
O(1)–Ti(1)–O(6)	107.44(6)
O(2)–Ti(1)–O(6)	108.94(5)
O(1)–Ti(1)–O(10)	108.64(6)
O(2)–Ti(1)–O(10)	109.50(5)
O(6)–Ti(1)–O(10)	112.96(5)
O–Si–O (intervalo)	104.94(12)–114.41(6)

### 5.3.7 Aspectos relevantes en la síntesis de titanosilicatos

La síntesis exitosa de los cuatro titanosilicatos **27–30** muestra la importancia del grado de impedimento estérico del precursor empleado (Esquema 25). De esta manera, el uso del precursor  $\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4$ , en donde la protección ejercida por los grupos etilo es considerable, permitió modular con mayor facilidad la reactividad del silanol **2** en comparación a lo observado con su análogo  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  que posee grupos sustituyentes menos voluminosos. No obstante, a través de la manipulación de los tiempos y de la estequiometría de la reacción, fue posible la estabilización de los compuestos disustituídos  $\{(\text{tBuO})_3\text{SiO}\}_2\text{Ti}(\text{NR}_2)_2$  **27** (R= Et) y **28** (R= Me) así como de los compuestos trisustituídos  $\{(\text{tBuO})_3\text{SiO}\}_3\text{Ti}(\text{NR}_2)$  **29** (R= Et) y **30** (R= Me). Cabe señalar, que al poseer grupos funcionales reactivos (amiduro), estos compuestos pueden ser usados en reacciones posteriores. Un ejemplo de esto, fue el uso del compuesto **29** para la obtención de los titanosilicatos heterometálicos **31–35**, así como la preparación de los carbamatos **36** y **37**.



Esquema 25. Reactividad de  $(\text{tBuO})_3\text{SiOH}$  (**2**) hacia precursores de titanio.

Por otro lado, se desarrolló con éxito una metodología que permitió la síntesis de una familia de compuestos heterometálicos  $\text{MOTi}\{\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_3$ , **31** (M= Li), **32** (M= Na), **33** (M= K), **34** (M= Rb) y **35** (M= Cs) a partir de la reacción del precursor **29** con distintos hidróxidos. En estos compuestos se puede observar de forma constante la tendencia de las unidades  $\text{SiO}_4^-$  y  $\text{TiO}_4^-$  a retener la geometría tetraédrica. Otro aspecto a notar es que la variación del tamaño del catión no afecta en el grado de asociación de las estructuras en estado sólido, ya que en todos los casos se observó la formación de dímeros. Sin embargo, se observa que al aumentar el tamaño del centro metálico (Li < Na < K < Rb < Cs) se incrementa el número de coordinación. Asimismo, aquellos titanosilicatos que incorporan en su estructura centros metálicos con mayor tamaño (K, Rb y Cs) favorecieron la formación de interacciones anagósticas entre los grupos C–H y el centro metálico, las cuales pueden deberse tanto al empaquetamiento como a la presencia de los grupos *ter*-butilo voluminosos que se encuentran muy cercanos al centro metálico. Cabe mencionar que, la obtención de esta familia de compuestos abre la posibilidad de obtener distintos titanosilicatos heterometálicos mediante la reacción de los precursores **27–30** con diferentes hidróxidos metálicos.

Finalmente, mediante la reacción de los amiduros **29** y **30** con  $\text{CO}_2$  fue posible la preparación de los carbamatos **36** (R= Et) y **37** (R= Me). Resalta que, una mayor protección estérica favorece la estabilidad del carbamato metálico, pues el uso de un sustituyente R más voluminoso (R= Et) permitió el aislamiento y caracterización en estado sólido del carbamato deseado (**36**), mientras que con un sustituyente R más pequeño (R= Me) si bien fue posible el aislamiento y caracterización del complejo **37**, desafortunadamente este compuesto es más susceptible a una reacción de hidrólisis debido a la baja protección estérica, por lo que no fue posible su caracterización mediante difracción de rayos X de monocristal y en su lugar se obtuvo al compuesto iónico **38**. Cabe señalar que, con base en lo revisado en la literatura,<sup>144,145</sup> los carbamatos **36** y **37** podrían ser utilizados potencialmente en reacciones de polimerización de enlaces dobles o bien, de ésteres cíclicos.



## 6. Conclusiones

- \* Se desarrollaron estrategias sintéticas para la obtención de una familia de monosilanoles  $(^t\text{BuO})_2(\text{RO})\text{SiOH}$  ( $\text{R} = ^t\text{Bu}, ^i\text{Pr}, \text{Et}, \text{Me}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}, \text{CH}(\text{Et})\text{CH}_2\text{I}$ ) a partir de la hidrólisis controlada de sus precursores de tipo acetato. De tal manera, se demostró que es posible sintetizar silanoles mixtos con diferente grado de impedimento estérico y además introducir grupos alquilo sustituidos en la estructura del silanol deseado.
- \* Se probó que los silanoles iónicos **13**, (*Rac*)-**14**, (*R*)-**14** pueden actuar eficientemente como catalizadores HBD en reacciones de activación de  $\text{CO}_2$  con diferentes epóxidos incluso en ausencia de una fuente externa de yoduro. Resalta que, a pesar de la presencia de puentes de hidrógeno  $\text{Si}-\text{OH}\cdots\text{I}$  que compromete al grupo silanol, los compuestos mostraron la capacidad de realizar una activación dual sobre el sustrato (epóxido), lo que permitió la obtención de los carbonatos cíclicos **C1–C8** con buenos rendimientos químicos.
- \* En lo referente a los metalosilicatos  $(^t\text{BuO})_2(\text{RO})\text{SiOM}$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Na}$  y  $\text{Li}$ ,  $\text{R} = ^i\text{Pr}, \text{Et}, \text{Me}$ ), el impedimento estérico del ligante permitió modular el grado de asociación de las unidades silóxido en la estructura del metalosilicato ya que aquellos silanoles más pequeños favorecen un mayor grado de asociación en comparación con sus análogos más voluminosos. Por otro lado, la variación del tamaño del centro metálico no afectó el grado de asociación.

- \* Se demostró que el uso de metalosilicatos del grupo 1 en la polimerización de  $\epsilon$ -CL permite la obtención de policaprolactona con índices de dispersión y pesos moleculares moderados. En este aspecto, los resultados obtenidos muestran que tanto la naturaleza del centro metálico como el grado de asociación influyen en la actividad de los metalosilicatos como iniciadores de la polimerización de  $\epsilon$ -CL, siendo los metalosilicatos de litio (con menor grado de asociación) los mejores candidatos para llevar a cabo este tipo de reacciones.
  
- \* Los resultados referentes a la evaluación de la reactividad de  $(t\text{BuO})_3\text{SiOH}$  (**2**) con precursores de titanio  $\text{Ti}(\text{NR}_2)_4$  (R= Et, Me) permitieron extraer algunos aspectos de interés que deben ser considerados en el diseño de futuros titanosilicatos. En este sentido, el compuesto **2** presenta un comportamiento químico en función del impedimento estérico del precursor empleado, en donde una mayor protección estérica permitió modular con mayor facilidad la reactividad del silanol **2**.
  
- \* El uso del compuesto **29** como precursor, permitió obtener titanosilicatos moleculares con metales del grupo 1. El análisis en estado sólido de las estructuras moleculares de **31–35** mostró que al aumentar el tamaño del catión (Li, Na, K, Rb, Cs) se incrementa el número de coordinación del centro metálico y además se favorece la formación de interacciones anagósticas.
  
- \* Asimismo, como fue demostrado en la obtención de **31–35**, se corroboró que el compuesto **29** es un precursor muy útil. Además de ser utilizado en la síntesis de compuestos heterometálicos, también permitió la obtención del carbamato **36**. De manera análoga, mediante la reacción de **30** con  $\text{CO}_2$  fue posible obtener el carbamato correspondiente, sin embargo debido a la poca protección estérica y por lo tanto su alta reactividad, no fue posible su caracterización en estado sólido.

## 7. Sección experimental

### 7.1 Consideraciones generales

Las reacciones para la formación de los acetoxisilanos **1**, **3–7** y metalosilicatos **15–38** se llevaron a cabo bajo atmósfera de dinitrógeno, libre de oxígeno, mediante el uso de técnicas de Schlenk, mientras que en la síntesis de los silanoles **7–13** no se requirió el uso de atmósfera inerte. Los compuestos  $\text{Si}(\text{OAc})_4$  y  $(t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OAc})_2$  fueron preparados de acuerdo a lo descrito en la literatura,<sup>111,151</sup> mientras que 1-iodobutan-2-ol fue preparado modificando la ruta de síntesis reportada para 1-iodopropan-2-ol.<sup>152</sup>

Los disolventes utilizados se adquirieron de Aldrich de pureza HPLC y fueron secados previo a su uso con un purificador de disolvente MBraun SPS, equipado con columnas de alumina de tipo Grubbs o en su caso, secados por métodos químicos y luego destilados antes de ser utilizados.

La síntesis de los carbonatos cíclicos se realizó en sistemas Q-tube®. Los epóxidos empleados (*Rac*)-1,2-epoxibutano, (*R*)-1,2-epoxibutano, epiclorhidrina, óxido de estireno, óxido de ciclohexeno, 2-(4-fluorofenil)oxirano, 2-(4-clorofenil)oxirano y 1,2-epoxi-3-fenoxipropano fueron adquiridos de Sigma-Aldrich y usados sin purificación previa. Antes de la reacción, el reactor fue purgado con  $\text{CO}_2$  y posteriormente presurizado a la presión seleccionada. Los carbonatos cíclicos se cuantificaron mediante cromatografía de gases en un equipo Agilent 7890B, con detector FID usando una columna HP-5 capilar (30 m, 0.320 mm, 0.25  $\mu\text{m}$ ).

Las reacciones de polimerización de  $\epsilon$ -caprolactona se realizaron en el carousel plus reaction station de Radley®. Los polímeros obtenidos se analizaron en un cromatógrafo de permeación en gel Agilent PL-GPC 220 equipado con un detector de índice de refracción y una columna PLgel 10  $\mu\text{m}$  MIXED-B (300 x 7.5 mm), usando THF como fase móvil a una temperatura de 30°C.

En lo referente a los disolventes deuterados, el  $\text{CDCl}_3$  fue utilizado sin tratamiento previo, mientras que el  $\text{C}_6\text{D}_6$  fue agitado en presencia de una aleación Na/K, para luego ser destilado utilizando una línea corta de tipo Swagelok.

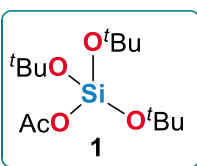
Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear fueron obtenidos en el espectrómetro Bruker Avance de 300 MHz. Los valores de desplazamiento químico ( $\delta$ ) se presentan en partes por millón y se referenciaron con los protones residuales de los disolventes utilizados ( $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ ) o estándar interno de TMS ( $^{29}\text{Si}$ ). Las constantes de acoplamiento se describen en Hz.

Los puntos de fusión fueron medidos en un aparato Buchi Melting Point B utilizando capilares sellados.

Los espectros de infrarrojo (IR) se obtuvieron en un espectrofotómetro Bruker Tensor 27 empleando la técnica ATR y los valores de número de onda se expresan en  $\text{cm}^{-1}$ . Las mediciones de espectrometría de masas tanto por impacto electrónico (EI) como por ionización química negativa (NCI), fueron realizadas en un equipo Shimadzu GCMS-QP2010 Plus con un intervalo de detección de  $m/z$  20–1090. El análisis elemental fue obtenido en un equipo Elemental vario MICRO Cube analyzer.

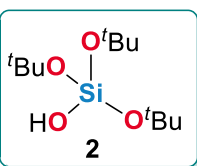
Las estructuras de rayos X se determinaron a  $-173\text{ }^\circ\text{C}$  bajo un flujo de nitrógeno en un difractómetro Bruker APEX II Duo. Las estructuras fueron resueltas mediante métodos directos (SHELXT) y los datos fueron refinados por matrices de mínimos cuadrados contra  $F^2$  usando SHELXL. En los casos donde se presentó desorden, éste fue trabajado utilizando restricciones de distancia y de valores  $U_{ij}$  (SAME, SIMU, RIGU).

## 7.2 Síntesis de (<sup>t</sup>BuO)<sub>3</sub>Si(OAc) (1)



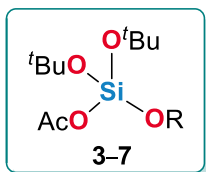
Se disolvió un equivalente de Si(OAc)<sub>4</sub> (40.0 g, 0.151 mol) en diez equivalentes de terbutanol anhidro (145 mL, 1.51 mol). La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante 24 horas. Al término de la reacción, todos los volátiles fueron removidos mediante evaporación a presión reducida. Se obtuvieron 45.980 g de un aceite incoloro con un rendimiento de 99%. Análisis elemental (%) calculado para C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub>Si (306.47 g mol<sup>-1</sup>): C 54.87, H 9.87; determinado: C 54.04, H 9.76. RMN de <sup>1</sup>H (300.53 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ (ppm) 2.09 (s, 3H, OCCH<sub>3</sub>), 1.33 (s, 27H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.57 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ (ppm) 168.5 (OCCH<sub>3</sub>), 70.4 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 31.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 23.4 (OCCH<sub>3</sub>). RMN de <sup>29</sup>Si (59.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ (ppm) -102.0. IR (ATR) (cm<sup>-1</sup>)  $\tilde{\nu}$  2976, 2934 (w, C-H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), 1742 (m, C=O), 1071 (s, Si-O-C). EI-MS: *m/z* (%) 291 (50) [M - Me]<sup>+</sup>, 233 (100) [M - O<sup>t</sup>Bu]<sup>+</sup>.

## 7.3 Síntesis de (<sup>t</sup>BuO)<sub>3</sub>SiOH (2)



El compuesto **1** (45.980 g, 0.150 mol) se suspendió en una solución acuosa de hidróxido de potasio (0.150 L, 10 M). La reacción se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 6 h. Al término de la reacción, se observó la formación de un precipitado blanco, el cual se filtró a vacío y se lavó con agua fría (3 x 100 mL). Se obtuvieron 39.665 g de un polvo blanco (Rendimiento 99%). p.f. 63–64 °C. Análisis elemental (%) calculado para C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>Si (264.43 g mol<sup>-1</sup>): C 54.50, H 10.67; determinado: C 53.43, H 10.51. RMN de <sup>1</sup>H (300.53 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ (ppm) 3.10 (s, 1H, OH), 1.33 (s, 27H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.57 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ (ppm) 73.1 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 31.5 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). RMN de <sup>29</sup>Si (59.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ (ppm) -90.6. IR (ATR) (cm<sup>-1</sup>)  $\tilde{\nu}$  3392 (w, br, O-H), 2975, 2932 (w, C-H, CH<sub>3</sub>), 1056 (s, Si-O-C). EI-MS: *m/z* (%) 249 (100) [M - Me]<sup>+</sup>, 151 (50) [M - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> - Me]<sup>+</sup>.

## 7.4 Procedimiento general para la síntesis de los acetoxisilanos ( $(^t\text{BuO})_2(\text{RO})\text{Si}(\text{OAc})$ (**3**, R= $i\text{Pr}$ ; **4**, R= Et; **5**, R= Me; **6**, R= $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{l}$ ; **7**, R= $\text{CH}(\text{Et})\text{CH}_2\text{l}$ ))



Una solución del alcohol correspondiente (en THF) fue adicionada a un equivalente de  $(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OAc})_2$ . La mezcla de reacción se mantuvo en agitación a temperatura ambiente (20 °C) por un tiempo de 16 a 72 horas.

Al término de la reacción, todos los volátiles fueron removidos mediante evaporación a presión reducida y el producto fue aislado como un aceite incoloro.

### 7.4.1 Síntesis de $(^t\text{BuO})_2(i\text{PrO})\text{Si}(\text{OAc})$ (**3**)

Isopropanol (2.6 M en THF, 2.7 mL, 6.84 mmol);  $(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OAc})_2$  (2.00 g, 6.84 mmol); agitación por 48 h. El producto (1.85 g, 92%) se aisló como un aceite incoloro. Análisis elemental (%) calculado para  $\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{O}_5\text{Si}$  (292.44  $\text{g mol}^{-1}$ ): C 53.39, H 9.65; determinado: C 52.03, H 9.21. RMN de  $^1\text{H}$  (300.53 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) 4.34 (sept, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.1$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.09 (s, 3H,  $\text{OCCH}_3$ ), 1.33 (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.21 (d, 6H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.1$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ). RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (75.57 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) 169.0 ( $\text{OCCH}_3$ ), 74.2 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 66.7 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 31.3 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 25.2 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 23.3 ( $\text{OCCH}_3$ ). RMN de  $^{29}\text{Si}$  (59.63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) -97.9. IR (ATR) ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\tilde{\nu}$  2976, 2935 (w, C-H,  $\text{CH}_3$ ), 1739 (m, C=O), 1068 (s, Si-O-C). EI-MS:  $m/z$  (%) 277 (18)  $[\text{M} - \text{Me}]^+$ , 233 (20)  $[\text{M} - \text{OAc}]^+$ , 219 (47)  $[\text{M} - \text{O}^t\text{Bu}]^+$ , 163 (100)  $[\text{M} - 2 ^t\text{Bu} - \text{Me}]^+$ .

### 7.4.2 Síntesis de $(^t\text{BuO})_2(\text{EtO})\text{Si}(\text{OAc})$ (**4**)

Etanol (1.5 M en THF, 4.6 mL, 6.84 mmol);  $(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OAc})_2$  (2.00 g, 6.84 mmol); agitación por 48 h. El producto (1.75 g, 95%) se aisló como un aceite incoloro. Análisis elemental (%) calculado para  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{Si}$  (278.42  $\text{g mol}^{-1}$ ): C 51.77, H 9.41; determinado: C 50.42, H 9.00. RMN de  $^1\text{H}$  (300.53 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) 3.90 (c, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.10 (s, 3H,  $\text{OCCH}_3$ ), 1.33 (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.23 (t, 3H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (75.57 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) 168.6 ( $\text{OCCH}_3$ ), 74.0 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 59.4 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 31.0 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 22.8 ( $\text{OCCH}_3$ ), 17.7 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). RMN de  $^{29}\text{Si}$  (59.63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) -96.6. IR (ATR) ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\tilde{\nu}$  2976, 2932 (w, C-H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ), 1742 (w, C=O), 1060 (s, Si-O-C). EI-MS:  $m/z$  (%) 263 (21)  $[\text{M} - \text{Me}]^+$ , 219 (2)  $[\text{M} - \text{OAc}]^+$ , 205 (36)  $[\text{M} - \text{O}^t\text{Bu}]^+$ , 149 (100)  $[\text{M} - 2 ^t\text{Bu} - \text{Me}]^+$ .

### 7.4.3 Síntesis de (<sup>t</sup>BuO)<sub>2</sub>(MeO)Si(OAc) (5)

Metanol (1.5 M en THF, 4.6 mL, 6.84 mmol); (<sup>t</sup>BuO)<sub>2</sub>Si(OAc)<sub>2</sub> (2.00 g, 6.84 mmol); agitación por 16 h. El producto (1.65 g, 91%) se aisló como un aceite incoloro. Análisis elemental (%) calculado para C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>Si (264.39 g mol<sup>-1</sup>): C 49.97, H 9.15; determinado: C 49.38, H 8.72. RMN de <sup>1</sup>H (300.53 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ (ppm) 3.60 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.10 (s, 3H, OCCCH<sub>3</sub>), 1.33 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.57 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ (ppm) 168.9 (OCCH<sub>3</sub>), 74.2 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) 51.3 (CH<sub>3</sub>), 31.2 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 23.0 (OCCH<sub>3</sub>). RMN de <sup>29</sup>Si (59.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ (ppm) -95.2. IR (ATR) (cm<sup>-1</sup>)  $\tilde{\nu}$  2977, 2935 (w, C-H, CH<sub>3</sub>), 1739 (m, C=O), 1067 (s, Si-O-C). EI-MS: *m/z* (%) 249 (13) [M - Me]<sup>+</sup>, 191 (21) [M - O<sup>t</sup>Bu]<sup>+</sup>, 135 (100) [M - 2 <sup>t</sup>Bu - Me]<sup>+</sup>.

### 7.4.4 Síntesis de (<sup>t</sup>BuO)<sub>2</sub>(ICH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)Si(OAc) (6)

2-yodoetanol (1.3 M en THF, 5.3 mL, 6.84 mmol); (<sup>t</sup>BuO)<sub>2</sub>Si(OAc)<sub>2</sub> (2.00 g, 6.84 mmol); agitación por 72 h. El producto (2.57 g, 93%) se aisló como un aceite incoloro. Análisis elemental (%) calculado para C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>O<sub>5</sub>Si (404.31 g mol<sup>-1</sup>): C 35.65, H 6.23; determinado: C 34.73, H 6.13. RMN de <sup>1</sup>H (300.53 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ (ppm) 4.06 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>I), 3.26 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>I), 2.09 (s, 3H, OCCCH<sub>3</sub>), 1.34 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.57 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ (ppm) 169.1 (OCCH<sub>3</sub>), 74.6 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 64.8 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>I), 31.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 23.1 (OCCH<sub>3</sub>), 5.8 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>I). RMN de <sup>29</sup>Si (59.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ (ppm) -97.0. IR (ATR) (cm<sup>-1</sup>)  $\tilde{\nu}$  2976, 2934 (w, C-H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), 1736 (m, C=O), 1065 (s, Si-O-C). EI-MS: *m/z* (%) 389 (16) [M - Me]<sup>+</sup>, 331 (36) [M - O<sup>t</sup>Bu]<sup>+</sup>, 345 (3) [M - OAc]<sup>+</sup>, 275 (100) [M - 2 <sup>t</sup>Bu - Me]<sup>+</sup>.

### 7.4.5 Síntesis de (<sup>t</sup>BuO)<sub>2</sub>{(ICH<sub>2</sub>(Et)CHO)}Si(OAc) (Rac)-7

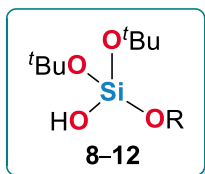
(Rac)-1-iodobutan-2-ol (1.37 g, 6.84 mmol); (<sup>t</sup>BuO)<sub>2</sub>Si(OAc)<sub>2</sub> (2.00 g, 6.84 mmol); agitación por 72 h. El producto (2.65 g, 90%) se aisló como un aceite incoloro. Análisis elemental (%) calculado para C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>O<sub>5</sub>Si (432.37 g mol<sup>-1</sup>): C 38.89, H 6.76; determinado: C 37.15, H 6.50. RMN de <sup>1</sup>H (300.53 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ (ppm) 3.83 (pent, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, CHO), 3.34 (m, 2H, CHCH<sub>2</sub>I), 2.09 (s, 3H, OCCCH<sub>3</sub>), 1.67 (pent, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.3 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.34 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.90 (t, 3H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.3 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.57 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ (ppm) 168.9 (OCCH<sub>3</sub>), 74.6 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 73.4 CHO, 31.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 29.3 (CH<sub>2</sub>I), 23.2 (OCCH<sub>3</sub>), 13.0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 9.2 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). RMN de <sup>29</sup>Si (59.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ (ppm)

–98.2. IR (ATR) ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\tilde{\nu}$  2975, 2935 (w, C–H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), 1736 (m, C=O), 1068 (s, Si–O–C). EI-MS:  $m/z$  (%) 417 (10) [M – Me]<sup>+</sup>, 359 (40) [M – O<sup>t</sup>Bu]<sup>+</sup>, 303 (58) [M – 2 <sup>t</sup>Bu – Me]<sup>+</sup>.

#### 7.4.6 Síntesis de (<sup>t</sup>BuO)<sub>2</sub>{(ICH<sub>2</sub>(Et)CHO)}Si(OAc) (*R*)-7

(*R*)-1-iodobutan-2-ol (1.37 g, 6.84 mmol); (<sup>t</sup>BuO)<sub>2</sub>Si(OAc)<sub>2</sub> (2.00 g, 6.84 mmol); agitación por 72 h. El producto (2.70 g, 91%) se aisló como de un aceite incoloro. Análisis elemental (%) calculado para C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>O<sub>5</sub>Si (432.37  $\text{g mol}^{-1}$ ): C 38.89, H 6.76; determinado: C 37.15, H 6.50. RMN de <sup>1</sup>H (300.53 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  (ppm) 3.83 (pent, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H–H</sub> = 7.3 Hz, CHO), 3.34 (m, 2H, CHCH<sub>2</sub>I), 2.10 (s, 3H, OCCCH<sub>3</sub>), 1.66 (pent, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H–H</sub> = 7.3 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.34 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.90 (t, 3H, <sup>3</sup>J<sub>H–H</sub> = 7.3 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.57 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  (ppm) 169.2 (OCCCH<sub>3</sub>), 74.6 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 73.4 (CHO), 31.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 29.4 (CH<sub>2</sub>I), 23.2 (OCCCH<sub>3</sub>), 13.2 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 9.2 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). RMN de <sup>29</sup>Si (59.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  (ppm) –98.0. IR (ATR) ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\tilde{\nu}$  2974, 2935 (w, C–H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), 1736 (m, C=O), 1068 (s, Si–O–C). EI-MS:  $m/z$  (%) 417 (8) [M – Me]<sup>+</sup>, 359 (37) [M – O<sup>t</sup>Bu]<sup>+</sup>, 303 (48) [M – 2 <sup>t</sup>Bu – Me]<sup>+</sup>.

### 7.5 Procedimiento general para la síntesis de los monosilanoles 8–12



El monoacetoxisilano correspondiente fue suspendido en una solución de amoníaco acuoso y se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 1 a 6 horas. La mezcla de reacción fue extraída con acetato de etilo (20 mL x 2). La fase orgánica se separó, se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtró y se evaporó el disolvente. El producto fue aislado como un aceite incoloro.

#### 7.5.1 Síntesis de (<sup>t</sup>BuO)<sub>2</sub>(<sup>i</sup>PrO)Si(OH) (**8**)

**3** (1.85 g, 6.31 mmol); amoníaco acuoso (7.5 M, 10 mL); agitación por 6 h. El producto (1.45 g, 92%) se aisló como un aceite incoloro. Análisis elemental (%) calculado para C<sub>11</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>Si (250.16  $\text{g mol}^{-1}$ ): C 52.76, H 10.47; determinado: C 51.38, H 10.33. RMN de <sup>1</sup>H (300.53 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  (ppm) 4.24 (sept, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H–H</sub> = 6.1 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.62 (s, br, 1H, OH), 1.33 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.21 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>H–H</sub> = 6.1 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.57 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  (ppm) 73.1 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 65.9 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 25.2 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). RMN de <sup>29</sup>Si (59.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  (ppm) –87.6. IR (ATR) ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\tilde{\nu}$  3393 (w, br, O–H), 2974, 2933 (m, C–H, CH<sub>3</sub>), 1057 (s, Si–O–C). EI-MS:  $m/z$  (%) 235 (100) [M – Me]<sup>+</sup>, 179 (100) [M – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> – Me]<sup>+</sup>.



### 7.5.2 Síntesis de (<sup>t</sup>BuO)<sub>2</sub>(EtO)Si(OH) (9)

**4** (1.75 g, 6.30 mmol); amoniaco acuoso (3.8 M, 10 mL); agitación por 2 h. El producto (1.37 g, 92%) se aisló como un aceite incoloro. Análisis elemental (%) calculado para C<sub>10</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>Si (236.38 g mol<sup>-1</sup>): C 50.81, H 10.23; determinado: C 48.80, H 9.99. RMN de <sup>1</sup>H (300.53 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ (ppm) 4.22 (s, br, 1H, OH), 3.82 (c, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.33 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.22 (t, 3H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.57 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ (ppm) 73.2 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 59.0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 31.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 17.9 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). RMN de <sup>29</sup>Si (59.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ (ppm) -86.7. IR (ATR) (cm<sup>-1</sup>)  $\tilde{\nu}$  3384 (w, br, O-H), 2975, 2931 (w, C-H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), 1056 (s, Si-O-C). EI-MS: *m/z* (%) 221 (94) [M - Me]<sup>+</sup>, 165 (100) [M - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> - Me]<sup>+</sup>.

### 7.5.3 Síntesis de (<sup>t</sup>BuO)<sub>2</sub>(MeO)Si(OH) (10)

**5** (1.65 g, 6.22 mmol); amoniaco acuoso (3.8 M, 10 mL); agitación por 1 h. El producto (1.24 g, 90%) se aisló como un aceite incoloro. Análisis elemental (%) calculado para C<sub>9</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>Si (222.35 g mol<sup>-1</sup>): C 48.61, H 9.97; determinado: C 47.24, H 9.26. RMN de <sup>1</sup>H (300.53 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ (ppm) 4.32 (s, br, 1H, OH), 3.53 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.33 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.57 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ (ppm) 73.2 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 50.7 (CH<sub>3</sub>), 31.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). RMN de <sup>29</sup>Si (59.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ (ppm) -85.9. IR (ATR) (cm<sup>-1</sup>)  $\tilde{\nu}$  3392 (w, br, O-H), 2975, 2932 (w, C-H, CH<sub>3</sub>), 1056 (s, Si-O-C). EI-MS: *m/z* (%) 207 (94) [M - Me]<sup>+</sup>, 151 (100) [M - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> - Me]<sup>+</sup>.

### 7.5.4 Síntesis de (<sup>t</sup>BuO)<sub>2</sub>(ICH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)Si(OH) (11)

**6** (2.57 g, 6.34 mol); amoniaco acuoso (7.5 M, 10 mL); agitación por 4 h. El producto (2.21 g, 96%) se aisló como un aceite incoloro. Análisis elemental (%) calculado para C<sub>10</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>Si (362.28 g mol<sup>-1</sup>): C 33.15, H 6.40; determinado: C 33.17, H 6.58. RMN de <sup>1</sup>H (300.53 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ (ppm) 3.99 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>l), 3.28 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>l), 2.51 (s, br, 1H, OH), 1.34 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.57 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ (ppm) 73.7 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 64.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>l), 31.4 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 6.1 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>l). RMN de <sup>29</sup>Si (59.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ (ppm) -87.4. IR (ATR) (cm<sup>-1</sup>)  $\tilde{\nu}$  3396 (w, br, O-H), 2974, 2933 (w, C-H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), 1056 (s, Si-O-C). EI-MS: *m/z* (%) 437 (100) [M - Me]<sup>+</sup>, 289 (38) [M - O<sup>t</sup>Bu]<sup>+</sup>, 233 (62) [M - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> - Me]<sup>+</sup>.

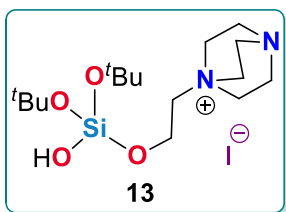
### 7.5.5 Síntesis de (<sup>t</sup>BuO)<sub>2</sub>{(ICH<sub>2</sub>(Et)CHO)}Si(OH) (*Rac*)-12

(*Rac*)-7 (2.65 g, 6.13 mmol); amoniaco acuoso (7.5 M, 10 mL); agitación por 4 h. El producto (2.22 g, 93%) se aisló como un aceite incoloro. Análisis elemental (%) calculado para C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>O<sub>4</sub>Si (390.33 g mol<sup>-1</sup>): C 36.92, H 6.97; determinado: C 36.16, H 6.73. RMN de <sup>1</sup>H (300.53 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ (ppm) 3.74 (m, CHO), 3.33 (m, 2H, CHCH<sub>2</sub>l), 2.44 (s, br, 1H, OH), 1.66 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.34 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.92 (t, 3H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 7.3 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.57 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ (ppm) 73.5 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 73.2 (CHO), 31.5 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 29.5 (CH<sub>2</sub>l), 13.4 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 9.4 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). RMN de <sup>29</sup>Si (59.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ (ppm) -88.2. FT-IR (ATR) (cm<sup>-1</sup>)  $\tilde{\nu}$  3398 (w, br, O-H), 2974, 2934 (w, C-H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), 1057 (s, Si-O-C). EI-MS: *m/z* (%) 375 (62) [M - Me]<sup>+</sup>, 317 (45) [M - O<sup>t</sup>Bu]<sup>+</sup>, 261 (70) [M - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> - Me]<sup>+</sup>.

### 7.5.6 Síntesis de (<sup>t</sup>BuO)<sub>2</sub>{(ICH<sub>2</sub>(Et)CHO)}Si(OH) (*R*)-12

(*R*)-7 (2.65 g, 6.13 mmol); amoniaco acuoso (7.5 M, 10 mL); agitación por 4 h. El producto (2.33 g, 96%) se aisló como un aceite incoloro. Análisis elemental calculado para C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>O<sub>4</sub>Si (390.33 g mol<sup>-1</sup>): C 36.92, H 6.97; determinado: C 36.43, H 6.97. RMN de <sup>1</sup>H (300.53 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ (ppm) 3.74 (m, CHO), 3.34 (m, 2H, CH<sub>2</sub>l), 2.44 (s, br, 1H, OH), 1.67 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.34 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.92 (t, 3H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 7.3 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.57 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ (ppm) 73.5 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 73.2 (CHO), 31.5 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 29.5 (CH<sub>2</sub>l), 13.4 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 9.4 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). RMN de <sup>29</sup>Si (59.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ (ppm) -88.2. FT-IR (ATR) (cm<sup>-1</sup>)  $\tilde{\nu}$  3403 (w, br, O-H), 2973, 2934 (w, C-H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), 1058 (s, Si-O-C). EI-MS: *m/z* (%) 375 (98) [M - Me]<sup>+</sup>, 317(58) [M - O<sup>t</sup>Bu]<sup>+</sup>, 261 (100) [M - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> - Me]<sup>+</sup>.

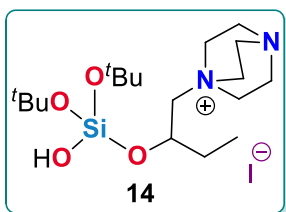
## 7.6 Síntesis de $[(t\text{BuO})_2\{(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\}\text{Si}(\text{OH})]^+\text{I}^-$ (**13**)



Se colocó en un matraz un equivalente del monosilanol **11** (1.00 g, 2.76 mmol), seguido de un equivalente de DABCO (0.31 g, 2.76 mmol), todo esto disuelto en tolueno (3 mL). La mezcla de reacción se calentó a 100 °C durante 3 horas. Al término de la reacción se evaporó el disolvente a presión reducida y el compuesto **13** fue

lavado con éter (2 x 3 mL) y hexano (2 x 3 mL). Rendimiento: 1.09 g, 83%. p.f. 190–191 °C. Análisis elemental (%) calculado para  $\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{N}_2\text{SiI}$  ( $474.45 \text{ g mol}^{-1}$ ): C 40.50, H 7.44, N 5.90; determinado: C 40.07, H 7.51, N 6.11. RMN de  $^1\text{H}$  (300.53 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) 5.25 (s, br, 1H, OH), 4.22 (m, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.77 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{N}^+$ ), 3.22 (t, 6H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{N}^{\text{terciario}}$ ), 1.28 (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ). RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (75.57 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) 73.5 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 66.0 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 56.6 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 53.4 ( $\text{CH}_2\text{N}^+$ ), 45.3 ( $\text{CH}_2\text{N}^{\text{terciario}}$ ), 31.6 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ). RMN de  $^{29}\text{Si}$  (59.63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) –87.7. IR (ATR) ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\tilde{\nu}$  3275 (w, br, O–H), 2970, 2934 (w, C–H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ), 1055 (s, Si–O–C). EI-MS:  $m/z$  (%) 347 (30)  $[\text{M} - \text{I}]^+$ , 112 (15)  $[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2]^+$ , 56 (100)  $[\text{C}_4\text{H}_8]^+$ .

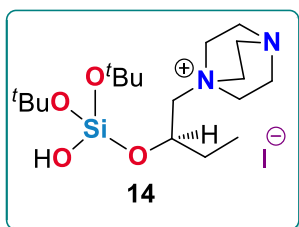
## 7.7 Síntesis de $(\text{Rac})\text{-}[(t\text{BuO})_2\{(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N})\text{CH}_2(\text{Et})\text{CHO}\}\text{Si}(\text{OH})]^+\text{I}^-$ (**(Rac)-14**)



Se colocó en un matraz un equivalente de monosilanol (*Rac*)-**12** (0.80 g, 2.05 mmol) seguido de un equivalente de DABCO (0.23 g, 2.05 mmol), todo esto disuelto en tolueno (3 mL). La mezcla de reacción se calentó a 100 °C durante 24 horas. Al término de la reacción se evaporó el disolvente a presión reducida y el

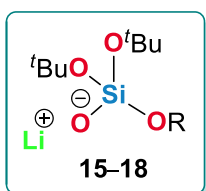
compuesto **14** fue lavado con éter (2 x 3 mL) y hexano (2 x 3 mL). Rendimiento: 0.80 g, 79%. p.f. 209–210 °C. Análisis elemental (%) calculado para  $\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{O}_4\text{NSiI}$  ( $502.50 \text{ g mol}^{-1}$ ): C 43.02, H 7.82, N 5.57; determinado: C 42.29, H 7.80, N 5.22. RMN de  $^1\text{H}$  (300.53 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) 5.05 (s, br, 1H, OH), 4.66 (m, 1H, OCH), 3.82 (m, 6H,  $\text{CHCH}_2\text{N}^+$ ), 3.65 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{N}^+$ ), 3.38 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{N}^+$ ), 3.26 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{N}^{\text{terciario}}$ ), 1.75 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.34 (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.00 (t, 3H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.3 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (75.57 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) 73.8 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 69.4 (OCH), 67.8 ( $\text{CHCH}_2\text{N}^+$ ), 53.6 ( $\text{CH}_2\text{N}^+$ ), 45.5 ( $\text{CH}_2\text{N}^{\text{terciario}}$ ), 31.7 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 28.7 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 9.1 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). RMN de  $^{29}\text{Si}$  (59.63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) –88.9. IR (ATR) ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\tilde{\nu}$  3300 (w, br, O–H), 2971, 2934 (w, C–H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ), 1056 (s, Si–O–C). EI-MS:  $m/z$  (%) 375 (5)  $[\text{M} - \text{I}]^+$ , 112 (12)  $[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2]^+$ , 56 (80)  $[\text{C}_4\text{H}_8]^+$ .

## 7.8 Síntesis de $(R)$ - $[(t\text{BuO})_2\{(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N})\text{CH}_2(\text{Et})\text{CHO}\}\text{Si}(\text{OH})]^+\text{I}^-$ ( $(R)$ -**14**)



En un matraz se colocó un equivalente de monosilanol  $(R)$ -**12** (0.80 g, 2.05 mmol) seguido de un equivalente de DABCO (0.23 g, 2.05 mmol), todo esto disuelto en tolueno (3 mL). La mezcla de reacción se calentó a 100 °C durante 24 horas. Al término de la reacción se evaporó el disolvente a presión reducida y el compuesto **14** fue lavado con éter (2 x 3 mL) y hexano (2 x 3 mL). Rendimiento: 0.83 g, 81%. p.f. 209–210 °C. Análisis elemental (%) calculado para  $\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{O}_4\text{NSil}$  ( $502.50 \text{ g mol}^{-1}$ ): C 43.02, H 7.82, N 5.57; determinado: C 42.20, H 7.77, N 5.52. RMN de  $^1\text{H}$  (300.53 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) 5.04 (s, br, 1H, OH), 4.66 (m, 1H, OCH), 3.80 (m, 6H,  $\text{CHCH}_2\text{N}^+$ ), 3.65 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{N}^+$ ), 3.38 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{N}^+$ ), 3.26 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{N}_{\text{terciario}}$ ), 1.75 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.34 (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.00 (t, 3H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.3 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (75.57 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) 73.7 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 69.3 (OCH), 67.7 ( $\text{CHCH}_2\text{N}^+$ ), 53.5 ( $\text{CH}_2\text{N}^+$ ), 45.5 ( $\text{CH}_2\text{N}_{\text{terciario}}$ ), 31.7 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 28.7 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 9.0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). RMN de  $^{29}\text{Si}$  (59.63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) –88.8. IR (ATR) ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\tilde{\nu}$  3296 (w, br, O–H), 2971, 2934 (w, C–H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ), 1058 (s, Si–O–C). EI-MS:  $m/z$  (%) 375 (5)  $[\text{M} - \text{I}]^+$ , 112 (12)  $[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2]^+$ , 56 (80)  $[\text{C}_4\text{H}_8]^+$ .

## 7.9 Procedimiento general para la síntesis de los metalosilicatos de litio



Una solución del  $n$ butillitio (2.5 M en hexano) fue añadida lentamente a una disolución fría (–108 °C) del silanol correspondiente en THF. Una vez que la mezcla de reacción alcanzó la temperatura ambiente, se mantuvo en agitación por un tiempo de 12 a 48 horas. Al término de la reacción, todos los volátiles fueron removidos mediante evaporación a

presión reducida y el producto fue aislado como un polvo blanco.

### 7.9.1 Síntesis de $(t\text{BuO})_3\text{SiOLi}$ (**15**)

$n$ Butillitio (2.5 M en hexano, 3.0 mL, 7.56 mmol); **2** (2.00 g, 7.56 mmol); agitación por 48 h. El producto (2.00 g, 98%) se obtuvo como un polvo blanco. p.f. >300 °C. Análisis elemental (%) calculado para  $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{SiLi}$  ( $270.37 \text{ g mol}^{-1}$ ): C 53.31, H 10.07; determinado: C 53.00, H 9.83. RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300.53 MHz, 25°C):  $\delta$  (ppm) 1.53 (s, 27H,  $(\text{CH}_3)_3$ ). RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (75.57 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):  $\delta$  (ppm) 72.0 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 32.7 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).  $^{29}\text{Si}$  NMR (59.63 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):  $\delta$  (ppm) –89.1. IR (ATR) ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\tilde{\nu}$  2971, 2930 (w, C–H,  $\text{CH}_3$ ), 985 (s, Si–O–C). NCI-MS:  $m/z$  (%) 263 (100)  $[\text{M} - \text{Li}]^-$ , 207 (40)  $[\text{M} - \text{Li} - \text{C}_4\text{H}_9]^-$ .

### 7.9.2 Síntesis de $({}^t\text{BuO})_2(\text{}^i\text{PrO})\text{SiOLi}$ (16)

$n$ Butillitio (2.5 M, 3.2 mL, 7.99 mmol); **8** (2.00 g, 7.99 mmol); agitación por 48 h. El producto (2.02 g, 99%) se obtuvo como un polvo blanco. p.f.  $>300$  °C. Análisis elemental (%) calculado para  $\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{SiLi}$  ( $256.34 \text{ g mol}^{-1}$ ): C 51.54, H 9.83; determinado: C 50.41, H 9.23. RMN de  ${}^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300.53 MHz, 25°C):  $\delta$  (ppm) 4.37 (sept, 1H,  ${}^3J_{\text{H-H}} = 6.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.52 (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.37 (d, 6H,  ${}^3J_{\text{H-H}} = 6.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ). RMN de  ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$  (75.57 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) 72.0 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 65.1 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 32.3 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 26.2 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ). RMN de  ${}^{29}\text{Si}$  (59.63 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm)  $-85.4$ . IR (ATR) ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\tilde{\nu}$  2973, 2932 (w, C–H,  $\text{CH}_3$ ), 990 (s, Si–O–C). NCI-MS:  $m/z$  (%) 249 (100)  $[\text{M} - \text{Li}]^-$ , 193 (39)  $[\text{M} - \text{Li} - \text{C}_4\text{H}_8]^-$ .

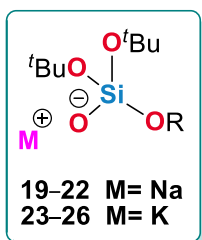
### 7.9.3 Síntesis de $({}^t\text{BuO})_2(\text{EtO})\text{SiOLi}$ (17)

$n$ Butillitio (2.5 M, 1.7 mL, 4.23 mmol); **9** (1.00 g, 4.23 mmol); agitación por 24 h. El producto (1.00 g, 98 %) se obtuvo como un polvo blanco. p.f.  $> 300$  °C. Análisis elemental (%) calculado para  $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{SiLi}$  ( $242.31 \text{ g mol}^{-1}$ ): C 49.57, H 9.57; determinado: C 48.73, H 9.36. RMN de  ${}^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300.53 MHz, 25°C):  $\delta$  (ppm) 3.93 (q, 2H,  ${}^3J_{\text{H-H}} = 7.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.51 (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.33 (t, 3H,  ${}^3J_{\text{H-H}} = 7.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). RMN de  ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$  (75.57 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) 71.9  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , 58.7 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 32.1 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 18.6 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). RMN de  ${}^{29}\text{Si}$  (59.63 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm)  $-84.9$ . IR (ATR) ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\tilde{\nu}$  2972, 2929 (w, C–H,  $\text{CH}_3$ ), 996 (s, Si–O–C). NCI-MS:  $m/z$  (%) 235 (100)  $[\text{M} - \text{Li}]^-$ , 165 (39)  $[\text{M} - \text{Li} - \text{C}_4\text{H}_8]^-$ .

### 7.9.4 Síntesis de $({}^t\text{BuO})_2(\text{MeO})\text{SiOLi}$ (18)

$n$ Butillitio (1.7 mL, 2.5 M); **10** (1.00 g, 4.23 mmol); agitación durante 12 h. El producto (2.75 g, 97%) se obtuvo como un polvo blanco. p.f.  $> 300$  °C. Análisis elemental (%) calculado para  $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{O}_4\text{SiLi}$  ( $228.2871 \text{ g mol}^{-1}$ ): C 47.35, H 9.27; determinado: C 45.13, H 8.83. RMN de  ${}^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300.53 MHz, 25°C):  $\delta$  (ppm) 3.57 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.49 (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ). IR (ATR) ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\tilde{\nu}$  2970, 2928 (w, C–H,  $\text{CH}_3$ ), 1037 (s, Si–O–C). NCI-MS:  $m/z$  (%) 218 (100)  $[\text{M} - \text{Li}]^-$ . RMN de  ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$  (75.57 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) 71.1  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , 50.7 ( $\text{CH}_3$ ), 32.3 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

## 7.10 Procedimiento general para la síntesis de los metalosilicatos de sodio y potasio



Se adicionó sodio o potasio metálico, respectivamente a una solución del silanol correspondiente en THF. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación a temperatura ambiente (20 °C) por un tiempo de 16 a 48 horas. Al término de la reacción, todos los volátiles fueron removidos mediante evaporación a presión reducida y el producto fue aislado como un polvo blanco.

### 7.10.1 Síntesis de (tBuO)<sub>3</sub>SiONa (19)

Sodio metálico (0.086 g, 3.78 mmol); **2** (1.0 g, 3.78 mmol); agitación por 48 h. El producto (1.07 g, 98%) se obtuvo como un polvo blanco. p.f. > 300 °C. Análisis elemental (%) calculado para C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>O<sub>4</sub>SiNa (286.42 g mol<sup>-1</sup>): C 50.32, H 9.50; determinado: C 49.79, H 9.45. RMN de <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300.53 MHz, 25 °C): δ (ppm) 1.49 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.57 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ (ppm) 71.0 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 32.5 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). RMN de <sup>29</sup>Si (59.63 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ (ppm) -86.4. IR (ATR) (cm<sup>-1</sup>)  $\tilde{\nu}$  2970, 2929 (w, C-H, CH<sub>3</sub>), 993 (s, Si-O). NCI-MS: *m/z* (%) 263 (100) [M - Na]<sup>-</sup>, 207 (72) [M - Na - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>.

### 7.10.2 Síntesis de (tBuO)<sub>2</sub>(iPrO)SiONa (20)

Sodio metálico (0.091 g, 4.00 mmol); **8** (1.00 g, 4.00 mmol); agitación por 48 h. El producto (1.06 g, 97%) se obtuvo como un polvo blanco. p.f. > 300 °C. Análisis elemental (%) calculado para C<sub>11</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>SiNa (272.39 g mol<sup>-1</sup>): C 48.50, H 9.25; determinado: C 47.53, H 9.08. RMN de <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300.53 MHz, 25 °C): δ (ppm) 4.34 (sept, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.1 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.49 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.32 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.1 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.57 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ (ppm) 70.9 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 64.5 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 32.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 26.3 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). RMN de <sup>29</sup>Si (59.63 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ (ppm) -83.6. IR (ATR) (cm<sup>-1</sup>)  $\tilde{\nu}$  2970, 2930 (w, C-H, CH<sub>3</sub>), 999 (s, Si-O-C). NCI-MS: *m/z* (%) 249 (100) [M - Na]<sup>-</sup>, 193 (36). [M - Na - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sup>-</sup>.

### 7.10.3 Síntesis de (<sup>t</sup>BuO)<sub>2</sub>(EtO)SiONa (21)

Sodio metálico (0.097 g, 4.23 mmol); **9** (1.00 g, 4.23 mmol); agitación por 48 h. El producto (1.07 g, 98%) se obtuvo como un polvo blanco. p.f. > 300 °C. Análisis elemental (%) calculado para C<sub>10</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>SiNa (258.36 g mol<sup>-1</sup>): C 46.49, H 8.97; determinado: C 45.44, H 8.75. RMN de <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300.53 MHz, 25 °C): δ (ppm) 3.87 (c, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.48 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.28 (t, 3H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.57 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ (ppm) 70.9 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 58.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 32.1 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 18.6 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). RMN de <sup>29</sup>Si (59.63 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ (ppm) -83.0. IR (ATR) (cm<sup>-1</sup>)  $\tilde{\nu}$  2972, 2929 (w, C-H, CH<sub>3</sub>), 1013 (s, Si-O-C). NCI-MS: *m/z* (%) 235 (100) [M - Na]<sup>-</sup>.

### 7.10.4 Síntesis de (<sup>t</sup>BuO)<sub>2</sub>(MeO)SiONa (22)

Sodio metálico (0.097 g, 4.50 mmol); **10** (1.00 g, 4.50 mmol) y la reacción se mantuvo en agitación durante 24 h. El producto (1.07 g, 97%) se obtuvo como un polvo blanco. p.f. > 300 °C. Análisis elemental (%) calculado para C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>SiNa (244.3559 g mol<sup>-1</sup>): C 44.24, H 8.66; determinado: C 42.71, H 8.15. RMN de <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300.53 MHz, 25 °C): δ (ppm) 3.87 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.50 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.57 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ (ppm) 71.0 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 50.8 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 32.2 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 18.6 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). RMN de <sup>29</sup>Si (59.63 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ (ppm) -83.2. IR (ATR) (cm<sup>-1</sup>)  $\tilde{\nu}$  2971, 2930 (w, C-H, CH<sub>3</sub>), 1002 (s, Si-O-C). NCI-MS: *m/z* (%) 221(100) [M - Na]<sup>-</sup>, 165 (39) [M - Na - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sup>-</sup>.

### 7.10.5 Síntesis de (<sup>t</sup>BuO)<sub>3</sub>SiOK (23)

Potasio metálico (0.148 g, 3.78 mmol); **2** (1.0 g, 3.78 mmol), agitación por 48 h. El producto (1.11 g, 97%) se obtuvo como un polvo blanco. p.f. > 300 °C. Análisis elemental (%) calculado para C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>O<sub>4</sub>SiK (302.32 g mol<sup>-1</sup>): C 47.64, H 9.00; determinado: C 47.30, H 9.10. RMN de <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300.53 MHz, 25 °C): δ (ppm) 1.46 (s, 27H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.57 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ (ppm) 70.6 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). RMN de <sup>29</sup>Si (59.63 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ (ppm) -88.1. IR (ATR) (cm<sup>-1</sup>)  $\tilde{\nu}$  2970, 2930 (w, C-H, CH<sub>3</sub>), 991 (s, Si-O-C). NCI-MS: *m/z* (%) 263 (100) [M - K]<sup>-</sup>, 207 (50) [M - K - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sup>-</sup>.

### 7.10.6 Síntesis de (<sup>t</sup>BuO)<sub>2</sub>(<sup>i</sup>PrO)SiOK (24)

Potasio metálico (0.156 g, 4.00 mmol); **8** (1.00 g, 4.00 mmol), agitación por 48 h. El producto (1.12 g, 97%) se obtuvo como un polvo blanco. p.f. > 300 °C. Análisis elemental (%) calculado para C<sub>11</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>SiK (288.50 g mol<sup>-1</sup>): C 45.79, H 8.73; determinado: C 44.76, H 8.57. RMN de <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300.53 MHz, 25 °C): δ (ppm) 4.36 (sept, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.1 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.48 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.30 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.1 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.57 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ (ppm) 70.4 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 64.0 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 32.2 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 26.3 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). RMN de <sup>29</sup>Si (59.63 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ (ppm) -85.3. IR (ATR) (cm<sup>-1</sup>)  $\tilde{\nu}$  2970, 2931 (w, C-H, CH<sub>3</sub>), 999 (s, Si-O-C). NCI-MS: *m/z* (%) 249 (100) [M - K]<sup>-</sup>, 193 [M - K - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup> (50).

### 7.10.7 Síntesis de (<sup>t</sup>BuO)<sub>2</sub>(EtO)SiOK (25)

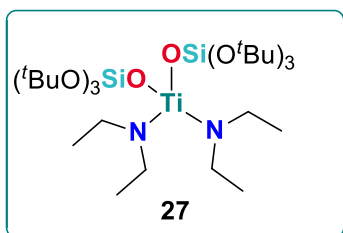
Potasio metálico (0.165 g, 4.23 mmol); **9** (1.0 g, 4.23 mmol); agitación por 24 h. El producto (1.13 g, 97%) se obtuvo como un polvo blanco. p.f. > 300 °C. Análisis elemental (%) calculado para C<sub>10</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>SiK (274.47 g mol<sup>-1</sup>): C 43.76, H 8.45; determinado: C 42.77, H 8.08. RMN de <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300.53 MHz, 25 °C): δ (ppm) 3.89 (c, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.48 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.28 (t, 3H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.57 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ (ppm) 70.6 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 58.2 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 32.5 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 19.1 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). RMN de <sup>29</sup>Si (59.63 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ (ppm) -85.4. IR (ATR) (cm<sup>-1</sup>)  $\tilde{\nu}$  2974, 2932 (w, C-H, CH<sub>3</sub>), 1019 (s, Si-O-C). NCI-MS: *m/z* (%) 235 (100) [M - K]<sup>-</sup>, 179 (40) [M - K - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sup>-</sup>.

### 7.10.8 Síntesis de (<sup>t</sup>BuO)<sub>2</sub>(MeO)SiOK (26)

Potasio metálico (0.176 g, 4.50 mmol); **10** (1.0 g, 4.50 mmol); agitación por 24 h. El producto (1.14 g, 97%) se obtuvo como un polvo blanco. p.f. > 300 °C. Análisis elemental (%) calculado para C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>SiK (260.45 g mol<sup>-1</sup>): C 41.50, H 8.13; determinado: C 40.13, H 7.83. RMN de <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300.53 MHz, 25 °C): δ (ppm) 3.57 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.48 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.57 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ (ppm) 70.6 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 50.6 (CH<sub>3</sub>), 32.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). RMN de <sup>29</sup>Si (59.63 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ (ppm) -84.2. IR (ATR) (cm<sup>-1</sup>)  $\tilde{\nu}$  2971, 2930 (w, C-H, CH<sub>3</sub>), 994 (s, Si-O-C). NCI-MS: *m/z* (%) 221 (100) [M - K]<sup>-</sup>, 175 (50) [M - K - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sup>-</sup>.



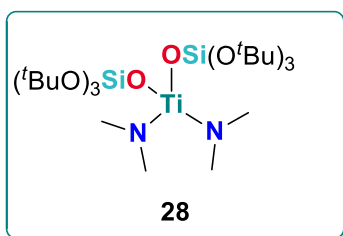
### 7.11 Síntesis de $\{({}^t\text{BuO})_3\text{SiO}\}_2\text{Ti}(\text{NEt}_2)_2$ (27)



Una disolución de  $({}^t\text{BuO})_3\text{SiOH}$  (**2**) (0.300 g, 1.13 mmol) en tolueno (3 mL) fue añadida lentamente a una disolución fría ( $-108\text{ }^\circ\text{C}$ ) de  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  (0.190 g, 0.57 mmol) en tolueno (3 mL). Una vez que la mezcla de reacción alcanzó temperatura ambiente, se mantuvo en agitación por un tiempo de 3 horas.

Al término de la reacción, todos los volátiles fueron removidos mediante evaporación a presión reducida y el producto (0.332 g, 81 %) fue aislado como un aceite amarillo. Análisis elemental (%) calculado para  $\text{C}_{32}\text{H}_{74}\text{O}_8\text{N}_2\text{Si}_2\text{Ti}$  ( $718.9766\text{ g mol}^{-1}$ ): C 53.46, H 10.37; determinado: C 49.72, H 4.24. RMN de  ${}^1\text{H}$  (300.53 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  (ppm) 3.79 (c, 4H,  ${}^3J_{\text{H-H}} = 7.0\text{ Hz}$ ,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 1.50 (s, 81H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.19 (t, 6H,  ${}^3J_{\text{H-H}} = 7.0\text{ Hz}$ ,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ). RMN de  ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$  (75.57 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  (ppm) 72.3  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , 46.3  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ , 32.0 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 15.3  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ . RMN de  ${}^{29}\text{Si}$  (59.63 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  (ppm)  $-100.0$ . IR (ATR) ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\tilde{\nu}$  2971, 2930 (w, C–H,  $\text{CH}_3$ ), 1048 (s, Si–O–C), 934 (s, Si–O–Ti),

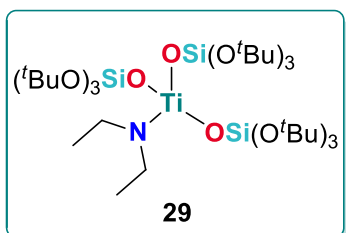
### 7.12 Síntesis de $\{({}^t\text{BuO})_3\text{SiO}\}_2\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2$ (28)



Una disolución de  $({}^t\text{BuO})_3\text{SiOH}$  (**2**) (0.300 g, 1.13 mmol) en tolueno (3 mL) fue añadida lentamente a una disolución fría ( $-108\text{ }^\circ\text{C}$ ) de  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  (0.127 g, 0.57 mmol) en tolueno (3 mL). Una vez que la mezcla de reacción alcanzó temperatura ambiente, se mantuvo en agitación por un tiempo de 25 min.

Al término de la reacción, todos los volátiles fueron removidos mediante evaporación a presión reducida y el producto (0.283 g, 81 %) fue aislado como un aceite amarillo. Análisis elemental (%) calculado para  $\text{C}_{28}\text{H}_{66}\text{O}_8\text{N}_2\text{Si}_2\text{Ti}_2$  ( $662.3837\text{ g mol}^{-1}$ ): C 50.73, H 10.04; determinado: C 49.72, H 10.02. RMN de  ${}^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300.53 MHz,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  (ppm) 3.27 (s, 12H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.48 (s, 54H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ). RMN de  ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$  (75.57 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  (ppm) 72.3  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , 45.0 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 31.9 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ). RMN de  ${}^{29}\text{Si}$  (59.63 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  (ppm)  $-99.5$ . IR (ATR) ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\tilde{\nu}$  2972, 2930 (w, C–H,  $\text{CH}_3$ ), 1049 (s, Si–O–C), 921 (s, Si–O–Ti).

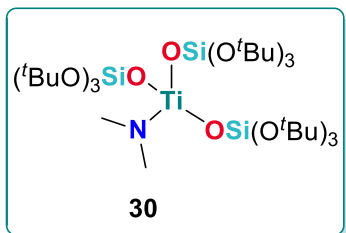
### 7.13 Síntesis de $\{(\text{tBuO})_3\text{SiO}\}_3\text{TiNEt}_2$ (29)



Una disolución de **2**  $(\text{tBuO})_3\text{SiOH}$  (1.00 g, 3.78 mmol) en tolueno (8 mL) fue añadida lentamente a una disolución fría ( $-108\text{ }^\circ\text{C}$ ) de  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  (0.424 g, 1.26 mmol) en tolueno (8 mL). Una vez que la mezcla de reacción alcanzó temperatura ambiente, se mantuvo en agitación por un tiempo de 8 horas.

Al término de la reacción, todos los volátiles fueron removidos mediante evaporación a presión reducida y el producto fue aislado como un sólido cristalino amarillo (1.111 g, 97 %). p.f.=  $148\text{--}149\text{ }^\circ\text{C}$ . Análisis elemental (%) calculado para  $\text{C}_{40}\text{H}_{91}\text{O}_{12}\text{NSi}_3\text{Ti}_2$  ( $909.532\text{ g mol}^{-1}$ ): C 52.78, H 10.08; determinado: C 52.49, H 10.01. RMN de  $^1\text{H}$  (300.53 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  (ppm) 4.03 (c, 4H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0\text{ Hz}$ ,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 1.52 (s, 81H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.22 (t, 6H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0\text{ Hz}$ ,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ). RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (75.57 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  (ppm) 73.6 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 46.4 ( $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 32.1 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 14.9 ( $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ). RMN de  $^{29}\text{Si}$  (59.63 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm)  $-101.2$ . IR (ATR) ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\tilde{\nu}$  2972, 2930 (w, C-H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ), 1046 (s, Si-O-C), 952 (s, Si-O-C).

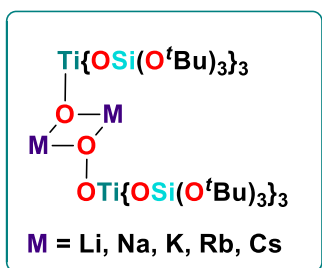
### 7.14 Síntesis de $\{(\text{tBuO})_3\text{SiO}\}_3\text{TiNMe}_2$ (30)



Una disolución de **2**  $(\text{tBuO})_3\text{SiOH}$  (1.00 g, 3.78 mmol) en tolueno (8 mL) fue añadida lentamente a una disolución fría ( $-108\text{ }^\circ\text{C}$ ) de  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  (0.283 g, 1.26 mmol) en tolueno (8 mL). Una vez que la mezcla de reacción alcanzó temperatura ambiente, se mantuvo en agitación por un tiempo de 2.5 h. Al

término de la reacción, todos los volátiles fueron removidos mediante evaporación a presión reducida y el producto fue aislado como un sólido cristalino amarillo (1.044, 94 %). p.f.=  $122\text{--}123\text{ }^\circ\text{C}$ . Análisis elemental (%) calculado para  $\text{C}_{38}\text{H}_{87}\text{O}_{12}\text{NSi}_3\text{Ti}_2$  ( $882.220\text{ g mol}^{-1}$ ): C 51.73, H 9.94; determinado: C 51.09, H 9.67. RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300.53 MHz,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  (ppm) 3.47 (s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.51 (s, 81H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ). RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (75.57 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  (ppm) 72.6  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , 46.2  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , 32.7  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ . RMN de  $^{29}\text{Si}$  (59.63 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  (ppm)  $-101.0$ . IR (ATR) ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\tilde{\nu}$  2972, 2930 (w, C-H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ), 1045 (s, Si-O-C), 952 (s, Si-O-C).

## 7.15 Procedimiento general para la síntesis de los titanosilicatos $\{[(t\text{BuO})_3\text{SiO}]_3\text{TiOM}\}_2$ (M= Li, Na, K, Rb, Cs)



El titanosilicato  $\{[(t\text{BuO})_3\text{SiO}]_3\text{TiNEt}_2$  (**29**) se disolvió en THF (5 mL) y se adicionó el hidróxido correspondiente  $\text{M}(\text{OH})$  (M= Li, Na, K, Rb, Cs). La mezcla de reacción se mantuvo en agitación a 40 °C por un tiempo de 2 horas. Al término de la reacción, se observó que la coloración del crudo de reacción cambia de amarilla a incolora. Todos los volátiles fueron removidos

mediante evaporación a presión reducida, lo que dio lugar a la obtención de un polvo blanco. El producto fue purificado mediante cristalización a partir de una solución saturada de hexano. Cabe mencionar que, los cristales de los compuestos **31–35** son poco solubles por lo que fue posible lavarlos con hexano para su purificación y se reportan los rendimientos de cristalización.

### 7.15.1 Síntesis de $\{[(t\text{BuO})_3\text{SiO}]_3\text{TiOLi}\}_2$ (**31**)

Siguiendo la metodología general, se adicionó LiOH (0.010 g, 0.44 mmol) a una solución de **29** (0.400 g, 0.44 mmol). El producto (0.160 g, 42%) se aisló como cristales incoloros. p.f. > 300 °C. Análisis elemental (%) calculado para  $\text{C}_{72}\text{H}_{162}\text{O}_{26}\text{Si}_6\text{Li}_2\text{Ti}_2$  (1720.925  $\text{g mol}^{-1}$ ): C 50.21, H 9.48; determinado: C 49.41, H 9.27. RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300.53 MHz, 25°C):  $\delta$  (ppm) 1.59 (s,  $\text{CH}_3$ ). IR (ATR) ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\tilde{\nu}$  2972, 2931 (w, C–H,  $\text{CH}_3$ ), 1049 (s, Si–O), 962 (s, Si–O–Ti). NCI-MS:  $m/z$  (%) 854 (100)  $[\text{M} - \text{Li}]^-$ .

### 7.15.2 Síntesis de $\{[(t\text{BuO})_3\text{SiO}]_3\text{TiONa}\}_2$ (**32**)

Siguiendo la metodología general, se adicionó NaOH (0.011 g, 0.27 mmol) a una solución de **29** (0.250 g, 0.27 mmol). El producto (0.110 g, 46%) se aisló como cristales incoloros. p.f. > 300 °C. Análisis elemental (%) calculado para  $\text{C}_{72}\text{H}_{162}\text{O}_{26}\text{Si}_6\text{Na}_2\text{Ti}_2$  (1754.27  $\text{g mol}^{-1}$ ): C 49.30, H 9.31; determinado: C 48.36, H 9.15. RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300.53 MHz, 25°C):  $\delta$  (ppm) 1.58 (s,  $\text{CH}_3$ ). IR (ATR) ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\tilde{\nu}$  2972, 2930 (w, C–H,  $\text{CH}_3$ ), 1047 (s, Si–O), 965 (s, Si–O–Ti). NCI-MS:  $m/z$  (%) 854 (100)  $[\text{M} - \text{Na}]^-$ .

### 7.15.3 Síntesis de $[\{(\text{BuO})_3\text{SiO}\}_3\text{TiOK}]_2$ (33)

Siguiendo la metodología general, se adicionó KOH (0.012 g, 0.22 mmol) a una solución de **29** (0.200 g, 0.22 mmol). El producto (0.115 g, 58%) se aisló como cristales incoloros. p.f. > 300 °C. Análisis elemental (%) calculado para  $\text{C}_{72}\text{H}_{162}\text{O}_{26}\text{Si}_6\text{K}_2\text{Ti}_2$  (1786.48  $\text{g mol}^{-1}$ ): C 48.41, H 9.14; Determinado: C 48.43, H 9.16. RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300.53 MHz, 25 °C)  $\delta$  (ppm) 1.57 (s,  $\text{CH}_3$ ). IR (ATR) ( $\text{cm}^{-1}$ ) 2972, 2930 (w, C–H,  $\text{CH}_3$ ), 1046 (s, Si–O), 967 (s, Si–O–Ti). NCI-MS:  $m/z$  (%) 854 (100)  $[\text{M} - \text{K}]^-$ .

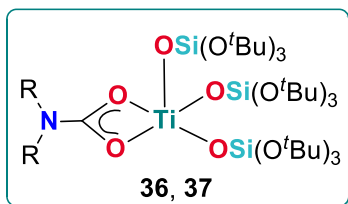
### 7.15.4 Síntesis de $[\{(\text{BuO})_3\text{SiO}\}_3\text{TiORb}]_2$ (34)

Siguiendo la metodología general, se adicionó RbOH (0.022 g, 0.22 mmol) a una solución de **29** (0.200 g, 0.22 mmol). El producto (0.101 g, 48%) se aisló como cristales incoloros. p.f. > 300 °C. Análisis elemental (%) calculado para  $\text{C}_{72}\text{H}_{162}\text{O}_{26}\text{Si}_6\text{Rb}_2\text{Ti}_2$  (1879.22  $\text{g mol}^{-1}$ ): C 46.02, H 8.69; determinado: C 45.64, H 8.70.  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300.53 MHz, 25 °C)  $\delta$  ppm: 1.56 (s,  $\text{CH}_3$ ). IR (ATR) ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\tilde{\nu}$  2972, 2931 (w, C–H,  $\text{CH}_3$ ), 1049 (s, Si–O), 964 (s, Si–O–Ti). NCI-MS:  $m/z$  (%) 854 (100)  $[\text{M} - \text{Rb}]^-$ .

### 7.15.5 Síntesis de $[\{(\text{BuO})_3\text{SiO}\}_3\text{TiOCs}]_2$ (35)

Siguiendo la metodología general, se adicionó CsOH (0.033 g, 0.22 mmol) a una solución de **29** (0.200 g, 0.22 mmol). El producto (0.098 g, 45%) se aisló como cristales incoloros. p.f. > 300 °C. Análisis elemental (%) calculado para  $\text{C}_{72}\text{H}_{162}\text{O}_{26}\text{Si}_6\text{Cs}_2\text{Ti}_2$  (1974.09  $\text{g mol}^{-1}$ ): C 43.81, H 8.21; determinado: C 41.48, H 7.71. RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300.53 MHz, 25 °C)  $\delta$  ppm: 1.56 (s,  $\text{CH}_3$ ). IR (ATR) ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\tilde{\nu}$  2972, 2930 (w, C–H,  $\text{CH}_3$ ), 1050 (s, Si–O), 968 (s, Si–O–Ti). NCI-MS:  $m/z$  (%) 854 (100)  $[\text{M} - \text{Cs}]^-$ .

## 7.16 Procedimiento general para la obtención de los carbamatos (R<sub>2</sub>NCO<sub>2</sub>)Ti{OSi(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>}<sub>3</sub> (36, R= Et; 37, R= Me)



La síntesis de los carbamatos **36** y **37** se realizó en sistemas Q-tube®. El compuesto **29** se disolvió en 0.5 mL de tolueno. Antes de la reacción, el reactor fue purgado con CO<sub>2</sub> y posteriormente presurizado a 45 psi. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación a temperatura ambiente. Al término

de la reacción, todos los volátiles fueron removidos mediante evaporación a presión reducida.

### 7.16.1 Síntesis de (Et<sub>2</sub>NCO<sub>2</sub>)Ti{OSi(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>}<sub>3</sub> (36)

**29** (0.100 g, 0.11 mmol), agitación por 90 minutos. El producto (0.103 g, 98%) se aisló como un polvo blanco. p.f= 251–252°C. Análisis elemental (%) calculado para C<sub>41</sub>H<sub>91</sub>O<sub>14</sub>NSi<sub>3</sub>Ti (954.2825 gmol<sup>-1</sup>): RMN de <sup>1</sup>H (300.53 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ (ppm) 3.01 (c, 4H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.57 (s, 81H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.90 (t, 6H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.57 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ (ppm) 71.5 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 38.9 (N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.9 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 12.3 (N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). IR (ATR) (cm<sup>-1</sup>)  $\tilde{\nu}$  2971, 2931 (w, C–H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), 1566 (m, C=O), 1054(s, Si–O), 906 (s, Ti–O–Si).

### 7.16.2 Síntesis de (Me<sub>2</sub>NCO<sub>2</sub>)Ti{OSi(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>}<sub>3</sub> (37)

**30** (0.100 g, 0.11 mmol), agitación por 90 minutos. El producto (0.100 g, 98%) se aisló como un polvo blanco. p.f= 195–196°C. Análisis elemental (%) calculado para C<sub>39</sub>H<sub>87</sub>O<sub>14</sub>NSi<sub>3</sub>Ti (925.4919 gmol<sup>-1</sup>): C 50.57, H 9.47; N 1.51; determinado: C 49.82, H 9.02, N 1.49. RMN de <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300.53 MHz, 25 °C) δ ppm: 2.41 (s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.56 (s, 81H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.57 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ (ppm) 72.7 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 33.9 (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 32.1 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). IR (ATR) (cm<sup>-1</sup>)  $\tilde{\nu}$  2971, 2930 (w, C–H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), 1589 (m, C=O), 1054(s, Si–O), 903 (s, Ti–O–Si).

## 7.17 Información cristalográfica

A continuación se muestran los datos cristalográficos correspondientes al análisis estructural de los compuestos **13–16**, **19**, **21–25**, **29–36** y **38**.

**Tabla 23.** Datos cristalográficos de los compuestos **13**, (*Rac*)-**14** y (*R*)-**14**

	<b>13</b>	( <i>Rac</i> )- <b>14</b>	( <i>R</i> )- <b>14</b>
Fórmula empírica	C <sub>16</sub> H <sub>35</sub> IN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Si	C <sub>18</sub> H <sub>39</sub> IN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Si	C <sub>18</sub> H <sub>39</sub> IN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Si
Peso molecular (g·mol <sup>-1</sup> )	474.45	502.50	502.50
T (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Dimensiones del cristal (mm <sup>3</sup> )	0.319 x 0.214 x 0.186	0.468 x 0.468 x 0.172	0.302 x 0.173 x 0.130
Grupo espacial	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>
a (Å)	11.9110(2)	9.1990(6)	9.2272(4)
b (Å)	12.7103(2)	10.1509(6)	10.2167(5)
c (Å)	15.0672(2)	13.4605(8)	13.4242(6)
β (°)	105.4247(9)	105.6051(10)	106.7643(7)
V (Å <sup>3</sup> )	2198.90(6)	1210.58(13)	1211.73(10)
Z	4	2	2
ρ <sub>calc.</sub> (g·cm <sup>-3</sup> )	1.433	1.379	1.377
μ (mm <sup>-1</sup> )	12.132	1.394	1.393
F(000)	976.0	520	520
Intervalo de θ para los datos colectados (°)	3.850 a 71.891	2.299 a 27.441	1.584 a 27.503
Reflexiones colectadas	28583	21402	19185
Reflexiones independientes ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	4229 (0.0351)	5518 (0.0275)	5559 (0.0164)
Datos / restricciones / parámetros	4229 / 1348 / 486	5518 / 1308 / 480	5559 / 122 / 277
Bondad de ajuste en <i>F</i> <sup>2</sup>	1.339	1.030	1.071
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.0508, 0.1106	0.0254, 0.0616	0.0249, 0.0632
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> (todos los datos)	0.0511, 0.1108	0.0263, 0.0623	0.0251, 0.0634
Parámetro de Flack	–	–0.005(7)	–0.016(17)
Máximos y mínimos de densidad electrónica (e·Å <sup>-3</sup> )	0.879 / –0.693	0.599 / –0.610	0.406 / –0.304

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

**Tabla 24.** Datos cristalográficos de los compuestos **15** y **16**.

	<b>15</b>	<b>16</b>
Fórmula empírica	C <sub>48</sub> H <sub>108</sub> Li <sub>4</sub> O <sub>16</sub> Si <sub>4</sub>	C <sub>92</sub> H <sub>207</sub> O <sub>33</sub> Li <sub>6</sub> Si <sub>8</sub>
Peso molecular (g·mol <sup>-1</sup> )	1081.46	2120.40
T (K)	100(2)	100(2)
Dimensiones del cristal (mm <sup>3</sup> )	0.547 x 0.400 x 0.300	0.484 x 0.256 x 0.252
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /n
a (Å)	23.7009(3)	13.9369(2)
b (Å)	23.7576(3)	41.5514(6)
c (Å)	25.4588(3)	22.4528(3)
α (°)	90	90
β (°)	112.3977(7)	90.2244(10)
γ (°)	90	90
V (Å <sup>3</sup> )	13253.8(3)	13002.3(3)
Z	8	8
ρ <sub>calc.</sub> (g·cm <sup>-3</sup> )	1.084	1.084
μ (mm <sup>-1</sup> )	1.277	1.300
F(000)	4736	4636
Intervalo de θ para los datos colectados (°)	2.169 a 71.966	1.968 a 71.862
Reflexiones colectadas	161503	77121
Reflexiones independientes (R <sub>int</sub> )	25632 (0.0281)	17473 (0.0385)
Datos / restricciones / parámetros	25632 / 3158 / 1978	17473 / 3921 / 2359
Bondad de ajuste en F <sup>2</sup>	1.039	2.000
R <sub>1</sub> , <sup>a</sup> wR <sub>2</sub> <sup>b</sup> (I > 2σ(I))	0.0788, 0.2125	0.1113, 0.2939
R <sub>1</sub> , <sup>a</sup> wR <sub>2</sub> <sup>b</sup> (todos los datos)	0.0903, 0.2268	0.1387, 0.3094
Máximos y mínimos de densidad electrónica (e·Å <sup>-3</sup> )	1.204 / -0.817	0.831 / -0.590

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

**Tabla 25.** Datos cristalográficos de los compuestos **21**, **22** y **23**.

	<b>21</b>	<b>22</b>	<b>23</b>
Fórmula empírica	C <sub>60</sub> H <sub>138</sub> O <sub>24</sub> Na <sub>6</sub> Si <sub>6</sub>	C <sub>56</sub> H <sub>126</sub> O <sub>24</sub> Na <sub>6</sub> Si <sub>6</sub>	C <sub>56</sub> H <sub>124</sub> O <sub>18</sub> K <sub>4</sub> Si <sub>4</sub>
Peso molecular (g·mol <sup>-1</sup> )	1550.18	1466.02	1354.3
T (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Dimensiones del cristal (mm <sup>3</sup> )	0.315 x 0.157 x 0.099	0.381 x 0.200 x 0.200	0.217 x 0.205 x 0.186
Grupo espacial	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
a (Å)	13.1333(4)	20.6285(5)	25.1365(7)
b (Å)	24.4336(7)	19.9262(5)	13.6616(4)
c (Å)	14.8893(4)	20.4751(5)	25.2005(7)
α (°)	90	90	90
β (°)	112.4274(14)	92.3488(5)	115.6758(16)
γ (°)	90	90	90
V (Å <sup>3</sup> )	4416.5(2)	8409.2(4)	7799.5(4)
Z	2	4	4
ρ <sub>calc.</sub> (g·cm <sup>-3</sup> )	1.166	1.158	1.153
μ (mm <sup>-1</sup> )	1.695	0.192	3.081
F(000)	1680	3168	2944
Intervalo de θ para los datos colectados (°)	3.618 a 70.070	1.712 a 27.446	3.778 a 71.869
Reflexiones colectadas	42250	80426	20695
Reflexiones independientes ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	8367 (0.0362)	9601 (0.0218)	7104 (0.0366)
Datos / restricciones / parámetros	8367 / 1977 / 924	9601 / 835 / 631	7104 / 2718 / 740
Bondad de ajuste en <i>F</i> <sup>2</sup>	1.030	1.033	1.808
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.0498, 0.1340	0.0306, 0.0833	0.1313, 0.4060
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> (todos los datos)	0.0548, 0.1382	0.0346, 0.0870	0.1517, 0.4324
Máximos y mínimos de densidad electrónica (e·Å <sup>-3</sup> )	0.483 / -0.551	0.687 / -0.398	1.182 / -0.586

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



**Tabla 26.** Datos cristalográficos de los compuestos **24** y **25**.

	<b>24</b>	<b>25</b>
Fórmula empírica	C <sub>52</sub> H <sub>116</sub> O <sub>18</sub> K <sub>4</sub> Si <sub>4</sub>	C <sub>60</sub> H <sub>138</sub> O <sub>24</sub> K <sub>6</sub> Si <sub>6</sub>
Peso molecular (g·mol <sup>-1</sup> )	1298.2	1646.84
T (K)	100(2)	100(2)
Dimensiones del cristal (mm <sup>3</sup> )	0.469 x 0.335 x 0.250	0.471 x 0.424 x 0.392
Grupo espacial	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
a (Å)	24.8757(6)	13.4009(3)
b (Å)	13.5080(3)	24.7178(6)
c (Å)	24.4336(7)	14.6721(4)
α (°)	90	90
β (°)	115.5039(12)	107.6611(15)
γ (°)	90	90
V (Å <sup>3</sup> )	4416.5(2)	4630.9(2)
Z	4	2
ρ <sub>calc.</sub> (g·cm <sup>-3</sup> )	1.147	1.181
μ (mm <sup>-1</sup> )	3.177	3.757
F(000)	2816	1776
Intervalo de θ para los datos colectados (°)	1.968 a 71.885	3.632 a 72.119
Reflexiones colectadas	75681	71838
Reflexiones independientes ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	14587 (0.0309)	9061 (0.0333)
Datos / restricciones / parámetros	14587 / 2323 / 1313	9061 / 2908 / 979
Bondad de ajuste en <i>F</i> <sup>2</sup>	1.007	1.996
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.0828, 0.2439	0.1291, 0.4205
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> (todos los datos)	0.0958, 0.2628	0.1554, 0.4637
Máximos y mínimos de densidad electrónica (e·Å <sup>-3</sup> )	1.128 / -0.924.	1.032 / -1.084

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

**Tabla 27.** Datos cristalográficos de los compuestos **29**, **30** y **31**.

	<b>29</b>	<b>30</b>	<b>31</b>
Fórmula empírica	C <sub>40</sub> H <sub>91</sub> O <sub>12</sub> NSi <sub>3</sub> Ti	C <sub>38</sub> H <sub>87</sub> O <sub>12</sub> NSi <sub>3</sub> Ti	C <sub>72</sub> H <sub>162</sub> O <sub>26</sub> Si <sub>6</sub> Ti <sub>2</sub> Li <sub>2</sub>
Peso molecular (gmol <sup>-1</sup> )	910.3	882.25	1722.23
T (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Dimensiones del cristal (mm <sup>3</sup> )	0.426 x 0.389 x 0.356	0.489 x 0.471 x 0.416	0.483 x 0.201 x 0.146
Grupo espacial	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$ .
a (Å)	13.5226(8)	13.4811(7)	13.5666(5)
b (Å)	21.9475(13)	21.7546(11)	91.934(2)
c (Å)	19.2826(12)	19.0835(9)	31.5352(12)
$\alpha$ (°)	90	90	91.934(2)
$\beta$ (°)	105.4661(11)	108.3035(9)	100.4481(19)
$\gamma$ (°)	90	90	116.7479(17)°
V (Å <sup>3</sup> )	5515.6(6)	5313.6(5)	5053.1(3)
Z	4	4	2
$\rho_{\text{calc.}}$ (g·cm <sup>-3</sup> )	1.096	1.103	1.132
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.270	0.278	2.538
F(000)	1992	1928	1872
Intervalo de $\theta$ para los datos colectados (°)	1.652 a 26.099	1.463 a 27.446	1.437 a 72.022°
Reflexiones colectadas	82469	96427	86295
Reflexiones independientes ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	10935 (0.0313)	12139 (0.0207)	19115 (0.0414)
Datos / restricciones / parámetros	10935 / 487 / 714	12139 / 772 / 747	19115 / 2989 / 1771
Bondad de ajuste en <i>F</i> <sup>2</sup>	1.031	1.031	1.025
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0319, 0.0832	0.0271, 0.0750	0.0621, 0.1557
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> (todos los datos)	0.0388, 0.0882	0.0302, 0.0778	0.0679, 0.1601
Máximos y mínimos de densidad electrónica (e·Å <sup>-3</sup> )	0.490 / -0.378	0.329 / -0.311	1.022 / -0.655

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

**Tabla 28.** Datos cristalográficos de los compuestos **32**, **33** y **34**.

	<b>32</b>	<b>33</b>	<b>34</b>
Fórmula empírica	C <sub>72</sub> H <sub>162</sub> O <sub>26</sub> Si <sub>6</sub> Ti <sub>2</sub> Na <sub>2</sub>	C <sub>72</sub> H <sub>162</sub> O <sub>26</sub> Si <sub>6</sub> Ti <sub>2</sub> K <sub>2</sub>	C <sub>72</sub> H <sub>162</sub> O <sub>26</sub> Si <sub>6</sub> Rb <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub>
Peso molecular (gmol <sup>-1</sup> )	1754.33	1786.55	1877.27
T (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Dimensiones del cristal (mm <sup>3</sup> )	0.425 x 0.348 x 0.268	0.280 x 0.199 x 0.125	0.439 x 0.241 x 0.182
Grupo espacial	C2/c	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /n
a (Å)	13.4625(5)	13.9466(4)	13.8797(5)
b (Å)	23.7520(9)	22.9279(6)	23.1388(8)
c (Å)	31.8025(12)	16.8771(4)	16.9683(6)
α	90	90	90
β (°)	99.8591(8)	108.6892(5)°	107.9827(8)°
γ	90	90	90
V (Å <sup>3</sup> )	10019.0(7)	5112.2(2)	5183.3(3)
Z	4	2	2
ρ <sub>calc.</sub> (g·cm <sup>-3</sup> )	1.163	1.161	1.203
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.303	0.370	1.217
F(000)	3808	1936	2004
Intervalo de θ para los datos colectados (°)	1.715 a 26.099	1.655 a 27.101	1.760 a 26.067
Reflexiones colectadas	74582	58214	63071
Reflexiones independientes (R <sub>int</sub> )	9927 (0.0220)	11278 (0.0328)	10258 (0.0253)
Datos / restricciones / parámetros	9927 / 927 / 815	11278 / 432 / 641	10258 / 764 / 734
Bondad de ajuste en F <sup>2</sup>	1.065	1.039	1.024
R <sub>1</sub> , <sup>a</sup> wR <sub>2</sub> <sup>b</sup> (I > 2σ(I))	0.0293, 0.0748	0.0376, 0.0971	0.0327, 0.0845
R <sub>1</sub> , <sup>a</sup> wR <sub>2</sub> <sup>b</sup> (todos los datos)	0.0322, 0.0766	0.0447, 0.1018	0.0384, 0.0879
Máximos y mínimos de densidad electrónica (e·Å <sup>-3</sup> )	0.571 / -0.279	0.630 / -0.478	1.296 / -0.477

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

**Tabla 29.** Datos cristalográficos de los compuestos **35**, **36** y **38**.

	<b>35</b>	<b>36</b>	<b>38</b>
Fórmula empírica	C <sub>72</sub> H <sub>162</sub> O <sub>26</sub> Si <sub>6</sub> Cs <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub>	C <sub>41</sub> H <sub>91</sub> O <sub>14</sub> NSi <sub>3</sub> Ti	C <sub>41</sub> H <sub>96</sub> O <sub>14</sub> NSi <sub>3</sub> Ti
Peso molecular (g·mol <sup>-1</sup> )	1974.17	954.31	943.35
T (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Dimensiones del cristal (mm <sup>3</sup> )	0.611 x 0.526 x 0.270	0.351 x 0.294 x 0.268	0.597 x 0.268 x 0.176
Grupo espacial	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>n</i>
a (Å)	35.3441(14)	27.1952(15)	14.5825(4)
b (Å)	17.2885(8)	17.9796(9)	16.8078(5)
c (Å)	26.0710(14)	26.3220(14)	23.1652(6)
α (°)	90	90	90
β (°)	101.1948(6)°	118.322(3)	92.0913
γ (°)	90	90	90
V (Å <sup>3</sup> )	15627.5(13)	11329.7(11)	5674.0(3)
Z	6	8	4
ρ <sub>calc.</sub> (g·cm <sup>-3</sup> )	1.259	1.119	1.104
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.972	2.329	0.265
F(000)	6240	4160	2068
Intervalo de θ para los datos colectados (°)	1.592 a 26.087	3.074 a 73.071	1.624 a 27.446
Reflexiones colectadas	231333	143115	51669
Reflexiones independientes ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	30915 (0.0261)	22072 (0.0849)	12948 (0.0259)
Datos / restricciones / parámetros	30915 / 2695 / 2226	22072 / 3498 / 2040	12948 / 911 / 841
Bondad de ajuste en <i>F</i> <sup>2</sup>	1.140	1.044	1.044
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.0321, 0.0706	0.1147, 0.2611	0.0464, 0.1227
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> (todos los datos)	0.0365, 0.0727	0.1380, 0.2755	0.0571, 0.1311
Máximos y mínimos de densidad electrónica (e·Å <sup>-3</sup> )	1.361 / -0.780	0.971 / -1.119	0.919 / -0.487

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

## 8. Referencias

- 1 N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Elsevier, 2012.
- 2 E. G. Ertl, H. Kniizinger and J. Weitkamp, 15.
- 3 I. W. C. E. Arends and R. A. Sheldon, *Appl. Catal., A*, 2001, **212**, 175–187.
- 4 B. Rác, Á. Molnár, P. Forgo, M. Mohai and I. Bertóti, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, **244**, 46–57.
- 5 C. Copéret, A. Comas-Vives, M. P. Conley, D. P. Estes, A. Fedorov, V. Mougél, H. Nagae, F. Núñez-Zarur and P. A. Zhizhko, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 323–421.
- 6 E. Groppo, C. Lamberti, S. Bordiga, G. Spoto and A. Zecchina, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 115–184.
- 7 M. M. Stalzer, M. Delferro and T. J. Marks, *Catal. Lett.*, 2015, **145**, 3–14.
- 8 J. J. H. B. Sattler, J. Ruiz-Martinez, E. Santillan-Jimenez and B. M. Weckhuysen, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 10613–10653.
- 9 I. E. Wachs and C. A. Roberts, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 5002.
- 10 J. Beckmann, D. Dakternieks, A. Duthie, M. L. Larchin and E. R. T. Tiekink, *Appl. Organomet. Chem.*, 2003, **17**, 52–62.
- 11 M. Veith, in *Advances in Organometallic Chemistry*, Elsevier, 2006, vol. 54, pp. 49–72.
- 12 M. G. Walawalkar, H. W. Roesky and R. Murugavel, *Acc. Chem. Res.*, 1999, **32**, 117–126.
- 13 R. Pietschnig, in *Main Group Strategies towards Functional Hybrid Materials*, eds. T. Baumgartner and F. Jäkle, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2018, pp. 141–162.
- 14 P. D. Lickiss, *Adv. Inorg. Chem.* 1995, **42**, 147–262.
- 15 V. Lorenz, A. Fischer, S. Gießmann, J. W. Gilje, Y. Gun'ko, K. Jacob and F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.*, 2000, **206–207**, 321–368.
- 16 L. King and A. C. Sullivan, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **189**, 19–57.
- 17 K. Su, T. D. Tilley and M. J. Sailor, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 3459–3468.
- 18 M. Handke and A. Kowalewska, *Spectrochim. Acta, Part A*, 2011, **79**, 749–757.
- 19 R. Brutchey, C. Lugmair, L. Schebaum and T. Tilley, *J. Catal.*, 2005, **229**, 72–81.
- 20 K. Hirabayashi, A. Mori, J. Kawashima, M. Suguro, Y. Nishihara and T. Hiyama, *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 5342–5349.
- 21 S. E. Denmark and A. Ambrosi, *Org. Process Res. Dev.*, 2015, **19**, 982–994.
- 22 N. Hurkes, H. M. A. Ehmman, M. List, S. Spirk, M. Bussiek, F. Belaj and R. Pietschnig, *Chem. Eur. J.*, 2014, **20**, 9330–9335.
- 23 A. K. Franz and S. O. Wilson, *J. Med. Chem.*, 2013, **56**, 388–405.
- 24 A. M. Hardman-Baldwin and A. E. Mattson, *ChemSusChem*, 2014, **7**, 3275–3278.
- 25 M. de J. Velásquez-Hernández, A. Torres-Huerta, U. Hernández-Balderas, D. Martínez-Otero, A. Núñez-Pineda and V. Jancik, *Polyhedron*, 2017, **122**, 161–171.
- 26 N. T. Tran, T. Min and A. K. Franz, *Chem. Eur. J.*, 2011, **17**, 9897–9900.
- 27 A. G. Schafer, J. M. Wieting and A. E. Mattson, *Org. Lett.*, 2011, **13**, 5228–5231.
- 28 N. T. Tran, S. O. Wilson and A. K. Franz, *Org. Lett.*, 2012, **14**, 186–189.
- 29 R. Murugavel, V. Chandrasekhar and H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.*, 1996, **29**, 183–189.
- 30 P. G. Harrison, *J. Organomet. Chem.*, 1997, **542**, 141–183.
- 31 J. Andrez, J. Pécaut, P.-A. Bayle and M. Mazzanti, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 10448–10452.
- 32 S. N. König, C. Maichle-Mössmer, K. W. Törnroos and R. Anwander, *Z. Naturforsch.*, 2014, **69**, 1375–1383.
- 33 C. Copéret, M. Chabanas, R. Petroff Saint-Arroman and J.-M. Basset, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 156–181.
- 34 C. J. Brinker, *J. Non-Cryst. Solids*, 1988, **100**, 31–50.
- 35 C. G. Lugmair, K. L. Furdala and T. D. Tilley, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 888–898.
- 36 X. Lei, R. Rulkens, US7064227B1, 2006.
- 37 V. Chandrasekhar, R. Boomishankar and S. Nagendran, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 5847–5910.
- 38 J. A. Cella and J. C. Carpenter, *J. Organomet. Chem.*, 1994, **480**, 23–26.
- 39 T. Takiguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 2359–2361.
- 40 R. Pietschnig, in *Main Group Strategies towards Functional Hybrid Materials*, eds. T. Baumgartner and F. Jäkle, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2018, pp. 141–162.
- 41 P. D. Lickiss in *Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 3, eds Z. Rappoport and Y. Apeloig, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2001, pp. 695–744
- 42 L. H. Sommer, L. A. Ulland and A. Parker, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 3469–3471.
- 43 W. Adam, R. Mello and R. Curci, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1990, **29**, 890–891.
- 44 S. A. Grabovskii, N. N. Kabal'nova, V. V. Shereshovets and C. Chatgililoglu, *Organometallics*, 2002, **21**, 3506–3510.

- 45 M. Cavicchioli, V. Montanari and G. Resnati, *Tetrahedron Lett.*, 1994, **35**, 6329–6330.
- 46 M. Shi and K. M. Nicholas, *J. Chem. Res. (S)*, 1997, 400.
- 47 M. Lee, S. Ko and S. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 12011–12012.
- 48 W. Adam, C. M. Mitchell, C. R. Saha-Möllner and O. Weichold, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 2097–2103.
- 49 Y. Lee, D. Seomoon, S. Kim, H. Han, S. Chang and P. H. Lee, *J. Org. Chem.*, 2004, **69**, 1741–1743.
- 50 W. Adam, C. M. Mitchell, C. R. Saha-Möllner, O. Weichold and H. Garcia, *Chem. Commun.*, 1998, 2609–2610.
- 51 E. R. Pohl and F. D. Osterholtz, in *Molecular Characterization of Composite Interfaces*, eds. H. Ishida and G. Kumar, Springer, Berlin, Heidelberg, 1985, pp. 157–170.
- 52 Y. I. Yermakov, *J. Mol. Catal.*, 1983, **21**, 35–55.
- 53 M. Crocker, R. H. M. Herold, A. G. Orpen and M. T. A. Overgaard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 3791–3804.
- 54 R. Fandos, B. Gallego, A. Otero, A. Rodríguez, M. J. Ruiz and P. Terreros, *Dalton Trans.*, 2007, 871–877.
- 55 T. Zhang, L. Mazaud, M. Chamoreau, C. Paris, A. Proust and G. Guillemot, *ACS Catal.*, 2018, **8**, 2330–2342.
- 56 B. Marciniak and H. Maciejewski, *Coord. Chem. Rev.*, 2001, **223**, 301–335.
- 57 B. Marciniak, P. Błażejewska-Chadyniak and M. Kubicki, *Can. J. Chem.*, 2003, **81**, 1292–1298.
- 58 M. Gopalakrishnan, S. Shanmugan and N. Palanisami, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, 2017, **192**, 977–983.
- 59 B. Haberlag, M. Freytag, P. G. Jones and M. Tamm, *Adv. Synth. Catal.*, 2014, **356**, 1255–1265.
- 60 R. K. Dean, A. M. Reckling, H. Chen, L. N. Dawe, C. M. Schneider and C. M. Kozak, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 3504.
- 61 Q. Zhang, W. Zhang, S. Wang, G. A. Solan, T. Liang, N. M. Rajendran and W.-H. Sun, *Inorg. Chem. Front.*, 2016, **3**, 1178–1189.
- 62 Z. Janas, T. Nerkowski, E. Kober, L. B. Jerzykiewicz and T. Lis, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 442–447.
- 63 H.-Y. Chen, L. Mialon, K. A. Abboud and S. A. Miller, *Organometallics*, 2012, **31**, 5252–5261.
- 64 W. Clegg, M. G. Davidson, D. V. Graham, G. Griffen, M. D. Jones, A. R. Kennedy, C. T. O'Hara, L. Russo and C. M. Thomson, *Dalton Trans.*, 2008, 1295.
- 65 R. K. Dean, S. L. Granville, L. N. Dawe, A. Decken, K. M. Hattenhauer and C. M. Kozak, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 548–559.
- 66 N. Muradov, *Int. J. Hydrogen Energy*, 1993, **18**, 211–215.
- 67 J. D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. Mcllvried and R. D. Srivastava, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 2008, **2**, 9–20.
- 68 S. Choi, J. H. Drese and C. W. Jones, *ChemSusChem*, 2009, **2**, 796–854.
- 69 X.-B. Lu and D. J. Darensbourg, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 1462–1484.
- 70 M. North, R. Pasquale and C. Young, *Green Chem.*, 2010, **12**, 1514.
- 71 O. Crowther, D. Keeny, D. M. Moureau, B. Meyer, M. Salomon and M. Hendrickson, *Journal of Power Sources*, 2012, **202**, 347–351.
- 72 T. Sakakura, J.-C. Choi and H. Yasuda, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 2365–2387.
- 73 V. Besse, F. Camara, C. Voirin, R. Auvergne, S. Caillol and B. Boutevin, *Polym. Chem.*, 2013, **4**, 4545.
- 74 T. Sakakura and K. Kohno, *Chem. Commun.*, 2009, 1312.
- 75 B. Schäffner, F. Schäffner, S. P. Verevkin and A. Börner, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 4554–4581.
- 76 H. Zhang, H.-B. Liu and J.-M. Yue, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 883–898.
- 77 Z. Han, L. Rong, J. Wu, L. Zhang, Z. Wang and K. Ding, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 13041–13045.
- 78 Y. Li, K. Junge and M. Beller, *ChemCatChem*, 2013, **5**, 1072–1074.
- 79 M. Cokoja, C. Bruckmeier, B. Rieger, W. A. Herrmann and F. E. Kühn, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 8510–8537.
- 80 M. Cokoja, M. E. Wilhelm, M. H. Anthofer, W. A. Herrmann and F. E. Kühn, *ChemSusChem*, 2015, **8**, 2436–2454.
- 81 C. Martín, G. Fiorani and A. W. Kleij, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 1353–1370.
- 82 X.-D. Lang and L.-N. He, *Chem. Rec.*, 2016, **16**, 1337–1352.
- 83 G. Fiorani, W. Guo and A. W. Kleij, *Green Chem.*, 2015, **17**, 1375–1389.
- 84 H. Büttner, L. Longwitz, J. Steinbauer, C. Wulf and T. Werner, *Topics in Current Chemistry*, , DOI:10.1007/s41061-017-0136-5.
- 85 J. A. Castro-Osma, J. Martínez, F. de la Cruz-Martínez, M. P. Caballero, J. Fernández-Baeza, J. Rodríguez-López, A. Otero, A. Lara-Sánchez and J. Tejada, *Cat. Sci. Technol.*, 2018, **8**, 1981–1987.
- 86 J. Sun, S. Zhang, W. Cheng and J. Ren, *Tetrahedron Lett.*, 2008, **49**, 3588–3591.
- 87 J. Wang and Y. Zhang, *ACS Catal.*, 2016, **6**, 4871–4876.
- 88 Q. He, J. W. O'Brien, K. A. Kitselman, L. E. Tompkins, G. C. T. Curtis and F. M. Kerton, *Catal. Sci. Technol.*, 2014, **4**, 1513–1528.
- 89 S. Liu, N. Suematsu, K. Maruoka and S. Shirakawa, *Green Chem.*, 2016, **18**, 4611–4615.

- 90 Y. Toda, Y. Komiyama, A. Kikuchi and H. Suga, *ACS Catal.*, 2016, **6**, 6906–6910.
- 91 M. H. Anthofer, M. E. Wilhelm, M. Cokoja, M. Drees, W. A. Herrmann and F. E. Kühn, *ChemCatChem*, 2015, **7**, 94–98.
- 92 Y. Osanai, K. Toshima and S. Matsumura, *Sci. Technol. Adv. Mat.*, 2006, **7**, 202–208.
- 93 G. Sivalingam, S. Chattopadhyay and G. Madras, *Polym. Degrad. Stab.*, 2003, **6**.
- 94 S. Kobayashi, H. Uyama and T. Takamoto, *Biomacromolecules*, 2000, **1**, 3–5.
- 95 M. Labet and W. Thielemans, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 3484.
- 96 S. S. Rane and P. Choi, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 926–926.
- 97 M. Rogošić, H. J. Mencer and Z. Gomzi, *Eur. Polym. J.*, 1996, **32**, 1337–1344.
- 98 Z. Hou and Y. Wakatsuki, *Coord. Chem. Rev.*, 2002, **231**, 1–22.
- 99 J. Wu, T.-L. Yu, C.-T. Chen and C.-C. Lin, *Coord. Chem. Rev.*, 2006, **250**, 602–626.
- 100 O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca and D. Bourissou, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 6147–6176.
- 101 R. F. Storey and J. W. Sherman, *Macromolecules*, 2002, **35**, 1504–1512.
- 102 H. R. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders and C. Boettcher, *Polymer*, 1995, **36**, 1253–1259.
- 103 Ernesto Rufino-Felipe, Miguel-Ángel Muñoz-Hernández and Virginia Montiel-Palma, *Molecules*, 2017, **23**, 82.
- 104 D. Alhashmialameer, N. Ikpo, J. Collins, L. N. Dawe, K. Hattenhauer and F. M. Kerton, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 20216–20231.
- 105 C. Yao, Y. Yang, S. Xu and H. Ma, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 6087–6097.
- 106 N. Ikpo, C. Hoffmann, L. N. Dawe and F. M. Kerton, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 6651.
- 107 Z. Liang, M. Zhang, X. Ni, X. Li and Z. Shen, *Inorg. Chem. Commun.*, 2013, **29**, 145–147.
- 108 A. Harinath, J. Bhattacharjee, A. Sarkar and T. K. Panda, *New J. Chem.*, 2019, **43**, 8882–8891.
- 109 A. J. Satti, A. G. O. de Freitas, M. L. S. Marani, M. A. Villar, E. M. Vallés, C. Giacomelli and A. E. Ciolino, *Aust. J. Chem.*, 2017, **70**, 106.
- 110 J. Beckmann, D. Dakternieks, A. Duthie, M. L. Larchin and E. R. T. Tiekink, *App. Organomet. Chem.*, 2003, **17**, 52–62.
- 111 C. D. Seiler, H. Rauleder, H. J. Kotzsch, R. Schork, US5208359A, 1993.
- 112 W. W. Porterfield, *Inorganic chemistry: a unified approach*, Addison Wesley Pub. Co., 1984.
- 113 H. D. Flack and G. Bernardinelli, *Chirality*, 2008, **20**, 681–690.
- 114 J.-Q. Wang, X.-D. Yue, F. Cai and L.-N. He, *Catal. Commun.*, 2007, **8**, 167–172.
- 115 Y.-M. Shen, W.-L. Duan and M. Shi, *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, 1559–1562.
- 116 A. Berkessel and M. Brandenburg, *Org. Lett.*, 2006, **8**, 4401–4404.
- 117 Y. Ren, O. Jiang, H. Zeng, Q. Mao and H. Jiang, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 3243–3249.
- 118 D. M. Cousins, M. G. Davidson and D. García-Vivó, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 11809.
- 119 O. Graalmann, U. Klingebiel, W. Clegg, M. Haase and G. M. Sheldrick, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1984, **23**, 891–892.
- 120 A. R. Hutchison, A. Mitra and D. A. Atwood, *Main Group Chem.*, 2005, **4**, 187–200.
- 121 H. Höpfl, *J. Organomet. Chem.*, 1999, **581**, 129–149.
- 122 A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn and G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1984, 1349–1356.
- 123 O. Atakol, H. Nazir, C. Arici, S. Durmus and H. Fuess, *Inorg. Chim. Acta*, 2003, **6**.
- 124 M. B. Dinger and M. J. Scott, *Chem. Commun.*, 1999, 2525–2526.
- 125 A. M. Bobrova, I. G. Zhigun, M. I. Bragina and A. A. Fotiev, *J Appl Spectrosc*, 1968, **8**, 59–63.
- 126 B. Z. Charleas, *J. Phys. Chem.*, 1957, **61**, 1174–1177
- 127 B. Arkles and G. L. Larson in *Silicon Compounds: Silanes & Silicones*, Chapter: Infrared Analysis of Organosilicon Compounds, 2013, Morrisville, PA, USA, pp.175-178.
- 128 J. Moma and J. Baloyi, in *Photocatalysts - Applications and Attributes*, eds. S. Bahadar Khan and K. Akhtar, IntechOpen, 2019.
- 129 M. Endo, Z. Wei, K. Wang, B. Karabiyik, K. Yoshiiri, P. Rokicka, B. Ohtani, A. Markowska-Szczupak and E. Kowalska, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2018, **9**, 829–841.
- 130 N. A. Kouamé, O. T. Alaoui, A. Herissan, E. Larios, M. José-Yacamán, A. Etcheberry, C. Colbeau-Justin and H. Remita, *New J. Chem.*, 2015, **39**, 2316–2322.
- 131 C. Byrne, L. Moran, D. Hermosilla, N. Merayo, Á. Blanco, S. Rhatigan, S. Hinder, P. Ganguly, M. Nolan and S. C. Pillai, *Appl. Catal. B*, 2019, **246**, 266–276.
- 132 B. Szczepanik, *Appl. Clay Sci.*, 2017, **141**, 227–239.
- 133 El patrón isotópico para el compuesto **35** se calculó en la página <http://www.sisweb.com/mstools/isotope.htm> (acceso marzo 2020).
- 134 M. Albrecht and S. Kotila, *Chem. Commun.*, 1996, 2309.
- 135 T. J. Boyle, D. C. Bradley, M. J. Hampden-Smith and J. W. Ziller, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 5893–5899.
- 136 T. J. Boyle, T. M. Alam, C. J. Tafoya, E. R. Mechenbier and J. W. Ziller, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 2422–2428.

- 
- 137 R. P. Saint-Arroman, J.-M. Basset, F. Lefebvre and B. Didillon, *App. Catal., A*, 2005, **290**, 181–190.
- 138 M. Albrecht, S. Kamptmann and R. Fröhlich, *Polyhedron*, 2003, **22**, 643–647.
- 139 R. Yadav, M. Trivedi, G. Kociok-Köhn, R. Prasad and A. Kumar, *CrystEngComm*, 2015, **17**, 9175–9184.
- 140 M. Brookhart, M. L. H. Green and G. Parkin, *PNAS*, 2007, **104**, 6908–6914.
- 141 D. Braga, F. Grepioni, E. Tedesco, K. Biradha and G. R. Desiraju, *Organometallics*, 1997, **16**, 1846–1856.
- 142 M. H. Chisholm and M. W. Extine, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **93**, 782–792.
- 143 M. Bortoluzzi, G. Bresciani, F. Marchetti, G. Pampaloni and S. Zacchini, *New J. Chem.*, 2017, **41**, 1781–1789.
- 144 C. Forte, M. Hayatifar, G. Pampaloni, A. M. R. Galletti, F. Renili and S. Zacchini, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2011, **49**, 3338–3345.
- 145 F. Marchetti, G. Pampaloni, C. Pinzino, F. Renili, T. Repo and S. Vuorinen, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 2792–2802.
- 146 D. B. Dell'Amico, F. Calderazzo, S. Ianelli, L. Labella, F. Marchetti and G. Pelizzi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 4339–4342.
- 147 D. B. Dell'Amico, F. Calderazzo, L. Labella, F. Marchetti and G. Pampaloni, *Chem. Rev.*, 2003, **103**, 3857–3898.
- 148 G. Chandra, A. D. Jenkins, M. F. Lappert and R. C. Srivastava, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 2550.
- 149 D. A. Long, *J. Raman Spectrosc.*, 2004, **35**, 905–905.
- 150 N. A. Straessler, M. T. Caudle and T. L. Groy, *Acta Crystallogr., Sect. E; Struct. Rep. Online*, 2008, **64**, m48–m48.
- 151 J. H. Balthis, E. G. Rochow and D. G. White, in *Inorganic Syntheses*, ed. J. C. Bailar, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2007, pp. 45–47.
- 152 E. Wallace, B. Hurley, H.W. Yang, J. Lyssikatos, J. Blake, A.L. Marlow, US2005054701 (A1), 2005.



## 9. Anexo: Publicación

Parte de este trabajo ha sido publicada en la revista *New Journal of Chemistry*:

J. Pérez-Pérez, U. Hernández-Balderas, D. Martínez-Otero, V. Jancik, **Bifunctional silanol-based HBD catalysts for CO<sub>2</sub> fixation into cyclic carbonates**, *New J. Chem.*, 2019, 43, 18525-18533.

Dicho artículo se muestra en páginas posteriores.

Cite this: *New J. Chem.*, 2019, 43, 18525

## Bifunctional silanol-based HBD catalysts for CO<sub>2</sub> fixation into cyclic carbonates†

 Jovana Pérez-Pérez,<sup>ab</sup> Uvaldo Hernández-Balderas,<sup>ab</sup> Diego Martínez-Otero<sup>ab</sup> and Vojtech Jancik<sup>ab</sup>

First examples of unprecedented silanol-based bifunctional HBD catalysts [(<sup>t</sup>BuO)<sub>2</sub>((N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N)-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)Si(OH)]<sup>+I<sup>-</sup></sup> and (*Rac*)- and (*R*)-[(<sup>t</sup>BuO)<sub>2</sub>((N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N)CH<sub>2</sub>(Et)CHO)Si(OH)]<sup>+I<sup>-</sup></sup> with tetraalkylammonium units directly incorporated into their structures were prepared from tailor-made silanols. These bifunctional silanols were used together with other mixed alkoxysilanols of general formula (<sup>t</sup>BuO)<sub>2</sub>(RO)SiOH (R = Me, Et, <sup>i</sup>Pr, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>I and -CH(Et)(CH<sub>2</sub>I)) in a systematic study of their catalytic properties for the preparation of cyclic carbonates using a library of epoxides and industrial-grade carbon dioxide. With 4 mol% catalyst loading in the absence of a solvent and an external nucleophile source, the bifunctional catalysts showed good to very good conversion of epoxides to the corresponding cyclic carbonates within 10 h at 70 °C and 75 psi of CO<sub>2</sub>. Furthermore, the developed synthetic approach used in the preparation of these mixed alkyl silanols *via* the hydrolysis of the corresponding acetoxysilyl alkoxides (<sup>t</sup>BuO)<sub>2</sub>(RO)Si(OAc) (R = organic moiety) allowed a straightforward route to the modification of the steric bulk around the silicon atom and the introduction of functional groups for further derivatization.

Received 24th September 2019,  
Accepted 4th November 2019

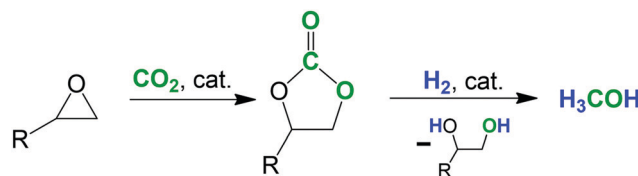
DOI: 10.1039/c9nj04840e

rsc.li/njc

## Introduction

Carbon dioxide is an ideal C1 building block in organic synthesis because it is abundant, inexpensive and nontoxic. In this sense, the development of chemical transformations involving CO<sub>2</sub> as a starting material has attracted attention in green and sustainable chemistry.<sup>1–5</sup> Particularly, the synthesis of cyclic carbonates through cycloaddition of CO<sub>2</sub> with epoxides is considered as one of the most promising processes due to its 100% atom utilization ratio.<sup>6,7</sup> Furthermore, cyclic carbonates find high utility as polar aprotic solvents, electrolytes in lithium batteries, starting materials for different polymeric materials, and as chemical precursors.<sup>8–12</sup> Moreover, the presence of five-membered cyclic carbonate fragments in the structure of some natural products has been described.<sup>13</sup> Additionally, cyclic carbonates can be catalytically reduced, producing methanol and 1,2-diols,<sup>14,15</sup> where the latter can be converted back to the epoxide (Scheme 1).<sup>16</sup>

Therefore, the development of new and inexpensive catalytic systems capable of selectively producing these cyclic carbonates under mild reaction conditions without the formation of polymers



Scheme 1 Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and the catalytic reduction of the carbonate to methanol.

attracts wide attention both in academia and industry.<sup>7,17,18</sup> A dynamic field in this area is the use of metal-free catalysts since they are usually cheaper, readily available, less toxic than metal-containing species and do not tend to initiate the polymerization of the cyclic carbonates.<sup>17</sup> A variety of hydrogen bond donors (HBD) have been identified as metal-free catalysts to facilitate the synthesis of cyclic carbonates, as they are capable of activating the epoxide moiety *via* the formation of a hydrogen bond with the oxygen atom as an acceptor.<sup>19–22</sup> However, these HBDs need to be accompanied by suitable nucleophiles such as quaternary ammonium salts acting as cocatalysts, resulting in two-component catalytic systems. These systems allow the synthesis of cyclic carbonates at low temperature and low pressure due to the synergistic effect of hydrogen bonding and nucleophilic anions, making the ring-opening of the epoxide more efficient.<sup>6,23</sup> In this regard, HBDs such as phenols,<sup>24</sup> alcohols,<sup>25–27</sup> carboxylic<sup>28</sup> or boronic acids<sup>29</sup> and ionic liquids<sup>30</sup> have been used to facilitate the synthesis of cyclic carbonates usually in combination with

<sup>a</sup> Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Química, Ciudad Universitaria, Ciudad de México, 04510, México

<sup>b</sup> Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Carr. Toluca-Atlaconulco km 14.5, 50200 Toluca, Estado de México, México. E-mail: vjancik@unam.mx; Fax: +52 55 56162217; Tel: +52 722 2766610

† Electronic supplementary information (ESI) available: Copies of <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C and <sup>29</sup>Si NMR spectra of products. CCDC 1917027–1917029. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c9nj04840e

tetraalkylammonium salts. Therefore, one way to improve the HBD catalytic systems for the synthesis of carbonates is the specific design of new bifunctional catalysts that would contain in their molecule the required nucleophile and a few of such systems have been reported recently, but they usually need high pressures and/or temperatures.<sup>28,31–35</sup>

Silanol is a compound with at least one Si–OH group and is an emerging class of HBD catalysts. In this regard, a bis(1-naphthyl)silane diol/TBAI system was used for the cycloaddition of CO<sub>2</sub> with different epoxides under mild reaction conditions,<sup>36</sup> and our research group evaluated the catalytic activity of the more acidic but less stable alkoxy silanetriols and alkoxy-bis(silanetriols) in the synthesis of styrene carbonate.<sup>37</sup> A quantitative conversion was achieved after 15 h at 60 °C and 1 atm of CO<sub>2</sub>, using tetrabutylammonium iodide (TBAI) as the nucleophile source. In both cases, the use of a cocatalyst was necessary to facilitate the opening of the epoxide. Despite their good catalytic activity, more extensive use of silanols is hampered by difficulties during their synthesis and purification and especially the propensity of the silanols to self-condense, which increases with the number of OH groups attached to the same silicon atom.<sup>36,37</sup>

We envisioned the use of trialkoxysilanol with a general formula (tBuO)<sub>2</sub>(RO)SiOH, where the SiO<sub>4</sub> unit increases the acidity of the Si–OH group when compared to the analogue with Si–C bonds, while the two bulky tBu groups help to increase the stability of the silanols against hydrolysis and condensation. The variation of the third alkoxy group allows fine-tuning of the steric properties and incorporation of further functional groups into the molecule. However, the synthesis of such mixed-alkyl trialkoxysilanol is a synthetic challenge due to poor control over the degree of substitutions with two different alkoxy groups. Herein we report a straightforward synthesis of such mixed-alkyl (tBuO)<sub>2</sub>(RO)Si(OH) silanols from silicon tetraacetate and simple alcohols. Furthermore, silanols with –O–CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>I and –O–CH(Et)CH<sub>2</sub>I groups were used in the synthesis of the first examples of ionic silanol-based HBD catalysts [(tBuO)<sub>2</sub>(N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)Si(OH)]<sup>+</sup>I<sup>–</sup> and (*Rac*)- and (*R*)-[(tBuO)<sub>2</sub>(N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N)CH<sub>2</sub>(Et)CHO)Si(OH)]<sup>+</sup>I<sup>–</sup> (Fig. 1) that contain in the same molecule the acidic Si–OH HBD group and a quaternary ammonium ion with an I<sup>–</sup> anion. Finally, the tailor-made silanols were evaluated as HBD catalysts in the synthesis of cyclic carbonates using a library of epoxides and industrial-grade carbon dioxide.

#### This work: Bifunctional silanol catalysts

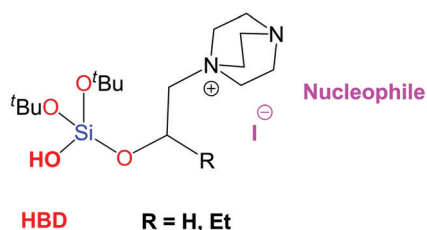
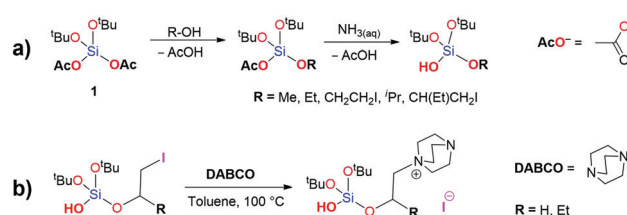


Fig. 1 Bifunctional silanol-based HBD catalysts proposed in this work.

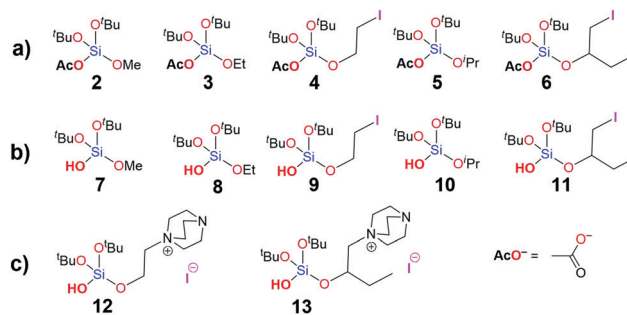
## Results and discussion

### Synthesis and characterization

The traditional synthetic methods for silanols starting from SiCl<sub>4</sub><sup>38–42</sup> or alkoxy silanes<sup>43,44</sup> present significant disadvantages as especially the use of chlorosilanes requires the use of large quantities of dry solvents and bases such as aliphatic amines,<sup>45</sup> anilines,<sup>46</sup> or pyridine<sup>38</sup> to capture the HCl produced during the reaction and the subsequent hydrolysis of the trialkoxychlorosilane to the final silanol. Furthermore, any trace of acid or base in the final product catalyzes the condensation of the Si–OH groups and this tendency increases with the number of Si–OH groups attached to the same silicon atom due to their higher acidity.<sup>47</sup> In addition, silanols with at least one alkoxy group with a lower steric bulk are oils further hampering their purification.<sup>42</sup> In this regard, we have recently reported a green method for the synthesis of alkoxy silanetriols from triacetoxysilylalkoxides<sup>37</sup> where the only byproduct is acetic acid or acetamide that helps stabilize the target silanols. Therefore, to obtain the silanols (tBuO)<sub>2</sub>(RO)Si(OH) we have designed a two-step synthesis from (tBuO)<sub>2</sub>Si(OAc)<sub>2</sub> (**1**) (obtained from Si(OAc)<sub>4</sub> and 2 equivalents of tBuOH)<sup>48</sup> and the corresponding alcohol (methanol, ethanol, iodoethanol, isopropanol or 1-iodo-2-butanol) yielded the monoacetoxysilylalkoxides (tBuO)<sub>2</sub>(RO)Si(OAc) (**2**, R = Me; **3**, R = Et; **4**, R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>I; **5**, R = <sup>i</sup>Pr; **6**, R = CH(Et)CH<sub>2</sub>I) with increasing steric bulk around the silicon atom (Schemes 2 and 3). As anticipated, the higher volume of the alcohol increases the difficulty in substituting one of the acetate groups. However, it is possible to obtain compounds **2–6** in a pure form in nearly quantitative yields varying the concentration of the alcohol and reaction times without any purification. Stirring of



Scheme 2 General method for the preparation of (a) monoacetoxysilylalkoxides and silanols, (b) silanol-based bifunctional HBD catalysts.



Scheme 3 Prepared (a) monoacetoxysilylalkoxides **2–6**; (b) the corresponding silanols **7–11** and (c) silanol-based bifunctional HBD catalysts **12** and **13**.

compounds **2–6** for 1 to 6 hours in an aqueous ammonia solution at ambient temperature (see the Experimental section) yielded the corresponding monosilanols **7–11**.

The hydrolysis proceeds *via* a nucleophilic attack of ammonia on the C=O group of the acetate substituent as evidenced by the formation of acetamide. Again, higher steric bulk of the R group requires longer reaction times and a higher concentration of the ammonia solution to achieve complete conversion. Under these conditions, no evidence of condensation of the silanols or hydrolysis of the alkoxide groups was observed. It is noteworthy that both the acetoxy silanes and the silanols, even those with small R substituents, are air- and moisture-stable facilitating their handling and storage. Furthermore, the exceptional stability of these silanols was demonstrated by using compounds **9** and **11** in reactions with 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) in boiling toluene to synthesize the first examples of unprecedented silanol-based bifunctional HBD catalysts  $[(^t\text{BuO})_2(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{Si}(\text{OH})]^+\text{I}^-$  (**12**) and  $[(^t\text{BuO})_2(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N})\text{CH}_2(\text{Et})\text{CHO})\text{Si}(\text{OH})]^+\text{I}^-$  (**13**), respectively (Schemes 2 and 3). Compounds **11** and **13** were prepared both as racemic mixtures and as pure *R* enantiomers that are labeled here as (*Rac*-) and (*R*-), respectively.

All compounds were characterized by  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{13}\text{C}$ , and  $^1\text{H}$  NMR and IR spectroscopy, elemental analysis, and mass spectrometry. Additionally, the molecular structures of the ionic silanols **12** and **13** were determined by single crystal X-ray diffraction studies. The bands associated with the C=O stretching vibration of the acetate group in the  $(^t\text{BuO})_2(\text{RO})\text{Si}(\text{OAc})$  compounds are shifted to lower wavenumbers ( $\tilde{\nu}$  1736–1742  $\text{cm}^{-1}$ ) when compared with those for  $\text{Si}(\text{OAc})_4$  ( $\tilde{\nu}$  1760  $\text{cm}^{-1}$ ) or  $(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OAc})_2$  ( $\tilde{\nu}$  1744  $\text{cm}^{-1}$ ). These bands are absent in silanols **7–11** that contain broad bands at  $\tilde{\nu}$  3384–3403  $\text{cm}^{-1}$  corresponding to the OH groups. The complete conversion of the acetates into the silanols has also been corroborated by  $^1\text{H}$  NMR spectra of silanols **7–11** that are devoid of the signals for the acetate group but contain a broad signal for the hydrogen of the OH moiety. Furthermore,  $^1\text{H}$  NMR spectra of **12** and **13** contain also the signals corresponding to the monoalkylated DABCO fragment. The IR spectra of **12**, (*Rac*-)**13** and (*R*-)**13** contain the broad bands ( $\tilde{\nu}$  3275–3300  $\text{cm}^{-1}$ ) of the OH group, that are shifted to lower wavenumbers compared to those of precursors **9** ( $\tilde{\nu}$  3396  $\text{cm}^{-1}$ ), (*Rac*-)**11** ( $\tilde{\nu}$  3398  $\text{cm}^{-1}$ ) or (*R*-)**11** ( $\tilde{\nu}$  3403  $\text{cm}^{-1}$ ).

### Description of crystal structures

The molecular structures of the ionic silanols **12**, (*Rac*-)**13** and (*R*-)**13** were determined by single crystal X-ray diffraction studies. Single crystals were obtained from a saturated THF/acetonitrile solution (**12**, (*Rac*-)**13**) and a THF/toluene ((*R*-)**13**) solution at  $-30^\circ\text{C}$ . Compound **12** crystallizes in the monoclinic space group  $P2_1/c$ , while compound **13** ((*Rac*-) and (*R*-)) was solved in the monoclinic  $P2_1$  space group (Fig. 2 and Table S2 in the ESI†). The molecular structures confirm the incorporation of the DABCO moiety into the molecule and the formation of the ionic species. The main feature of these compounds is the presence of an O–H $\cdots$ I hydrogen bond with distances of 2.62(4) Å (**12**), 2.74(2) Å ((*Rac*-)**13**) and 2.58(2) Å ((*R*-)**13**) Å, respectively, that are shorter than the sum of the van der Waals radii

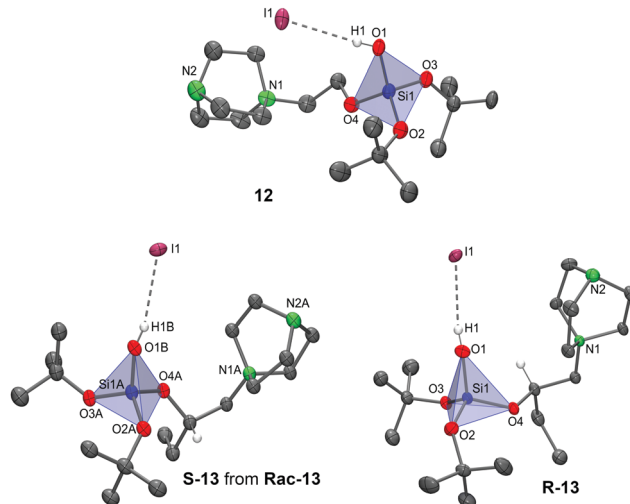


Fig. 2 Molecular structures of compounds **12**, (*Rac*-)**13** and (*R*-)**13**, with thermal ellipsoids set at the 50% probability level. Carbon-bound hydrogen atoms (except in the chiral carbon of **13**) were eliminated for the sake of clarity.

Table 1 Selected bond distances (Å) and angles ( $^\circ$ ) for compounds **12**, (*Rac*-)**13** and (*R*-)**13**

	<b>12</b>	( <i>Rac</i> -) <b>13</b>	( <i>R</i> -) <b>13</b>
Si–OH	1.628(7)	1.615(4)	1.620(3)
Si–O <sup>t</sup> Bu	1.598(5)–1.618(6)	1.593(5)–1.611(4)	1.609(3)–1.611(3)
Si–OR	1.625(5)	1.645(4)	1.637(3)
O $\cdots$ I	3.404(8)	3.392(4)	3.403(3)
OH $\cdots$ I	2.62(4)	2.67(3)	2.584(19)
O–C (range)	1.419(8)–1.464(9)	1.424(6)–1.440(7)	1.432(4)–1.443(3)
N–C <sub>exo</sub>	1.518(8)	1.507(6)	1.513(4)
O–Si–O (range)	103.9(4)–109.3(4)	103.5(2)–116.1(3)	103.4(1)–115.6(2)
Si–O–H	125(6)	119(3)	125(3)
O–H $\cdots$ I	0.841(11)	0.828(14)	0.840(14)
C–O–Si (range)	123.4(6)–134.9(5)	122.8(3)–136.6(4)	122.7(2)–134.4(2)
C–N–C <sub>exo</sub>	108.8(6)–111.1(5)	106.8(4)–113.1(4)	106.5(3)–112.7(3)

of H and I ( $\sum r_{\text{vdw}}(I, H)$  3.16 Å) and explain the rather large shift in the frequency of the stretching vibration for the OH group in the IR spectra (*vide supra*).<sup>49</sup> In all structures, the  $\text{SiO}_4$  unit has a distorted tetrahedral geometry with angles ranging from 101.6(8) to 114.0(4) $^\circ$ . The Si–O<sup>t</sup>Bu (1.598(5)–1.618(6) Å), Si–OR (1.625(5)–1.647(6) Å) and Si–O(H) (1.614(6)–1.628(7) Å) bond lengths are only slightly influenced by the different alkyl substituents. Selected bond lengths and angles for compounds **12**, (*Rac*-)**13** and (*R*-)**13** are listed in Table 1.

### Catalytic studies

**Initial screening.** The bifunctional HBD catalysts **12** and **13**, together with silanols **7–11** and  $(^t\text{BuO})_3\text{SiOH}$ , were evaluated as catalysts in the cycloaddition of  $\text{CO}_2$  with styrene oxide (SO) to produce styrene carbonate (SC) (Fig. 3). Tetrabutylammonium iodide (TBAI) was used as a cocatalyst in the case of silanols **7–11**, while ionic silanols **12** and **13** were used without any additional iodide source. The single crystal analysis of **12** and **13** revealed a strong interaction between the silanol group and the iodide anion, suggesting that higher temperature will be necessary to increase the competitiveness of the epoxides with the

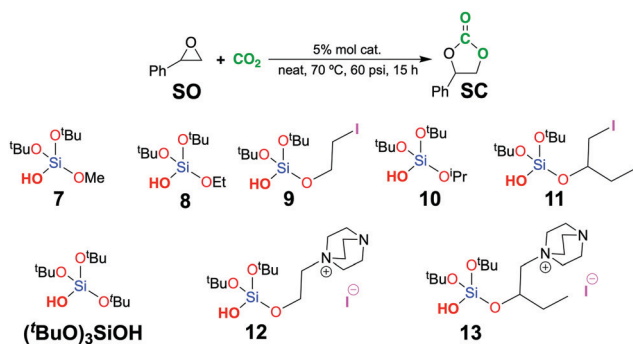


Fig. 3 Silanols, including the bifunctional HBD catalysts **12** and **13**, used in the cycloaddition of CO<sub>2</sub> with styrene oxide.

Table 2 Hydrogen-bond donor catalyst screening

Entry	Catalyst	Catalyst (mol%)	TBAI (mol%)	Yield
1	<b>7</b>	5	5	77
2	<b>8</b>	5	5	60
3	<b>9</b>	5	5	81
4	<b>10</b>	5	5	63
5	( <i>Rac</i> )- <b>11</b>	5	5	86
6	( <i>R</i> )- <b>11</b>	5	5	85
7	( <sup>t</sup> BuO) <sub>3</sub> SiOH	5	5	70
8	<b>12</b>	5	—	82
9	( <i>Rac</i> )- <b>13</b>	5	—	75
10	( <i>R</i> )- <b>13</b>	5	—	72
11	—	—	5	38

iodide anions for the coordination to the Si–OH group. Therefore, the reaction conditions for the initial screening were set to 70 °C, 60 psi CO<sub>2</sub>, 5 mol% catalyst loading, and 15 hour reaction time.

Under these conditions, a synergistic effect between the ammonium salt and the silanol is observed, as the reaction does not proceed in the absence of TBAI, while the absence of silanol leads to only 38% conversion (Table 2). On the other hand, monosilanols **7**, **8** and **10** (**7**, R = Me; **8**, R = Et; **10**, R = <sup>i</sup>Pr) present moderate catalytic activity (60–77%) similar to the bulkier monosilanol (<sup>t</sup>BuO)<sub>3</sub>SiOH (70%), while compounds **9**, (*Rac*)-**11** and (*R*)-**11** that contain a covalently bound iodine atom show conversions of 81–86%. Finally, the use of the functionalized silanols **12**, (*Rac*)-**13** and (*R*)-**13** (based on **9** and **11**) led under the same conditions to conversions of 72–82% even in the absence of TBAI (Table 2).

### Optimization of the reaction parameters

Based on the initial screening, optimization of the reaction conditions for the preparation of styrene carbonate was undertaken. The bifunctional HBD catalyst **12** was used to evaluate its potential because it showed one of the highest conversions under the screening conditions. Fig. 4 shows the effect of the amount of catalyst, CO<sub>2</sub> pressure, reaction temperature, and reaction time on the SC yield, while the different reaction conditions for this optimization, including the final optimized reaction parameters are tabulated in Table 3. Increasing the amount of **12** from 2 to 4 mol% led to a significant increase of the SC formed (60 to 87%). However, a further increase of the catalyst loading to 5 and 10 mol% led to lower SC conversions

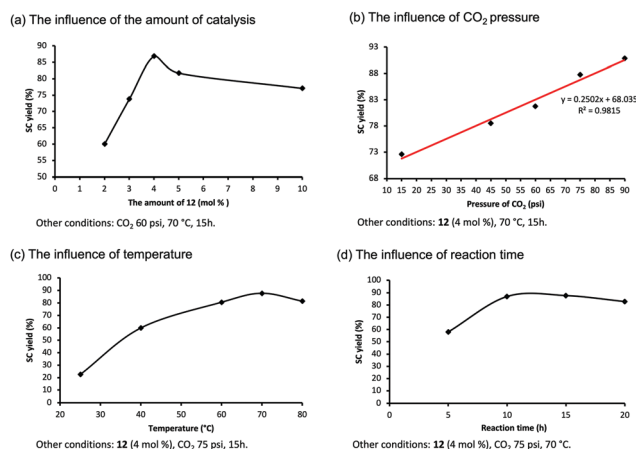


Fig. 4 The effects of different parameters on the yield of SC catalyzed by **12**.

(82 and 77%, respectively; Fig. 4a). A nearly linear dependence ( $R^2 = 0.9815$ ) was observed between the CO<sub>2</sub> pressure and the yield of SC due to the increased interaction of CO<sub>2</sub> with the epoxide and the catalyst (Fig. 4b). Increasing temperature led to a higher yield, reaching a maximum at 70 °C (Fig. 4c). However, a further increase in temperature caused a decrease in the yield, possibly due to side reactions.<sup>50</sup> The influence of reaction time on the yield was also evaluated (Fig. 4d), indicating that a reaction time of 10 h was necessary for the maximum conversion of styrene oxide under the selected conditions. Longer reaction time resulted in a decrease in the yield. Therefore, the optimized reaction conditions for the reaction are 70 °C, 75 psi, 4 mol% of **12**, and 10 h.

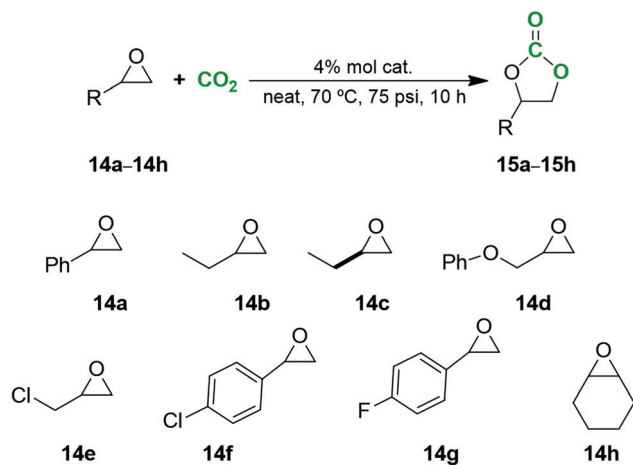
### Cycloaddition of CO<sub>2</sub> with various epoxides

To study the general applicability of the neutral and ionic bifunctional silanol catalysts, the cycloaddition reactions of CO<sub>2</sub> with a broad range of different epoxides were investigated, using silanols **9**, **11**–**13** as catalysts (Fig. 5 and Table 4). Epoxides with electron-withdrawing and electron-donating substituents can be converted to the respective carbonates in good to very good yields at 70 °C, 75 psi within 10 h, using neutral silanols **9** and **11** (with TBAI as cocatalyst) or in the case of the bifunctional catalysts **12** and **13**, even in the absence of an external nucleophile source. The very good conversions of 1,2-epoxy-3-phenoxypropane can be explained by the electron-withdrawing substituent, which facilitates the nucleophilic attack of the iodide during the ring opening of the epoxide. Cyclohexene oxide shows none to a very low conversion to the corresponding cyclic carbonate, due to its high steric hindrance.<sup>30,31</sup>

Furthermore, to confirm that the activity is related to the combination of silanol and the iodide nucleophile, a control experiment using only 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane was carried out using the optimized conditions (4% DABCO loading, 70 °C, 75 psi, 10 h). However, DABCO was found to be inactive in the synthesis of styrene carbonate (<1% conversion) and even epichlorohydrin (highly reactive epoxide with an electron-withdrawing substituent) was converted to the corresponding carbonate only from 8%. Therefore, both the acidic Si–OH HBD and the quaternary ammonium ion with I<sup>−</sup> anions are necessary for the catalytic activity.

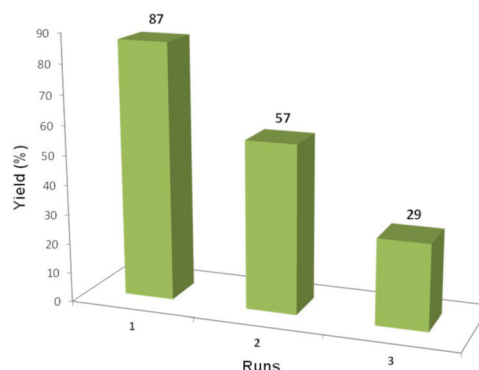
**Table 3** All conditions used in the optimization of the reaction conditions for the preparation of styrene carbonate. Numbers in bold gave the best results

Optimized condition	Catalyst loading (mol%)	Temperature (°C)	Pressure of CO <sub>2</sub> (psi)	Time (h)
Initial screening	5	70	60	15
Catalyst loading	2, 3, <b>4</b> , 5, 10	70	60	15
CO <sub>2</sub> pressure	4	70	15, 45, 60, 75, 90	15
Temperature	4	25, 40, 60, <b>70</b> , 80	75	15
Time	4	70	75	5, 10, 15, 20
<b>Best conditions</b>	<b>4</b>	<b>70</b>	<b>75</b>	<b>10</b>

**Fig. 5** Library of epoxides used in the study.

The enantiopure (*R*)-1,2-butylene oxide was used as a substrate with the (*R*)-**13** catalyst under the optimized conditions to determine the degree of retention of the chirality of the epoxide. (*R*)-1,2-Butylene carbonate was isolated with 99% enantiomeric excess (ee) confirming nucleophilic attack of the iodide ion at the less hindered C1-carbon of the epoxide. The reaction of (*Rac*)-1,2-butylene with CO<sub>2</sub> using the chiral catalyst (*R*)-**13** produced a racemic mixture of the corresponding carbonate probably due to the use of elevated temperature (70 °C) and longer distance of the chiral center from the Si-OH group that hamper the control of enantioselectivity.<sup>51–53</sup>

Furthermore, the recyclability of catalyst **12** was examined using SO as the substrate under the optimized reaction conditions. After the reaction, catalyst **12** was precipitated from the reaction mixture using diethyl ether. A gradual loss of the catalytic activity after the first run was observed (Fig. 6) probably due to catalyst inactivation.

**Fig. 6** Comparative yields of SC obtained after three consecutive runs using recycled catalyst **12**.

## Conclusions

We described the first bifunctional silanol-based HBD catalysts **12** and **13** that can be synthesized using an easy methodology via the (<sup>t</sup>BuO)<sub>2</sub>(RO)Si(OAc) and (<sup>t</sup>BuO)<sub>2</sub>(RO)Si(OH) intermediates. Furthermore, this synthetic method opens the possibility for the introduction of a wide range of functional groups (even chiral ones) and therefore easy access to tailor-made silanol-based HBD catalysts. Compounds **12** and **13** proved to be efficient catalysts for the cycloaddition of various epoxides and CO<sub>2</sub> under mild reaction conditions (70 °C, 75 psi bar CO<sub>2</sub>, 10 h) without a solvent and in the absence of any metal or external nucleophile source. Good to very good conversion was observed, even if the epoxide needs to compete for the Si-OH...O(epoxide) interaction with the iodide anion. Therefore, these systems represent an exciting starting point for a new class of bifunctional HBD catalysts based on silanols. This work is currently underway in our laboratory.

**Table 4** Cycloaddition of CO<sub>2</sub> with various epoxides catalyzed by silanols **9**, **11–13**

Catalyst	Cat. (mol%)	TBAI (mol%)	Cyclic carbonate (conversion)							
			15a (%)	15b (%)	15c (%)	15d (%)	15e (%)	15f (%)	15g (%)	15h (%)
<b>9</b>	4	4	74	83	—	97	96	91	92	12
<b>11-(Rac)</b>	4	4	87	92	92	>99	89	85	93	12
<b>11-(R)</b>	4	4	81	95	91	>99	84	84	95	10
<b>12</b>	4	—	87	72	—	98	98	82	76	4
<b>13-(Rac)</b>	4	—	76	73	75	98	95	87	75	0
<b>13-(R)</b>	4	—	79	72	85	98	92	85	72	0

## Experimental section

### General information

Extra dry industrial grade carbon dioxide with 99.8% purity was purchased from INFRA, S.A. de C.V. and used without further purification. The synthesis of compounds 1–6 was performed under a dried dinitrogen atmosphere using Schlenk and glove-box techniques. On the other hand, the synthesis of silanols 7–13 did not require the use of an inert atmosphere. Solvents were purchased from Sigma-Aldrich and where necessary dried before use with an MBraun SPS solvent purification system using Grubs' columns. <sup>t</sup>BuOH was dried with metallic sodium and distilled before use; tetrabutylammonium iodide (TBAI) was purchased from Sigma-Aldrich and recrystallized from a CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/diethyl ether mixture. 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO), 2-iodoethanol, (*Rac*)- and (*R*)-1,2-epoxybutane, epichlorohydrin, styrene oxide, cyclohexene oxide, 2-(4-fluorophenyl)oxirane, 2-(4-chlorophenyl)oxirane and 1,2-epoxy-3-phenoxypropane were purchased from Sigma-Aldrich and used without further purification, whereas (<sup>t</sup>BuO)<sub>2</sub>Si(OAc)<sub>2</sub> **1** was prepared according to the literature procedure from Si(OAc)<sub>4</sub> and <sup>t</sup>BuOH.<sup>48</sup> 1-iodobutan-2-ol was prepared using a modified methodology for 1-iodopropan-2-ol.<sup>54</sup> CDCl<sub>3</sub> was used without further purification. NMR spectroscopic data were recorded on a Bruker Avance III 300 MHz or a Varian Inova 500 MHz spectrometer. FT-IR spectra were measured on a Bruker Tensor 27 using the ATR technique with a diamond window in the range of  $\tilde{\nu}$  500–4000 cm<sup>-1</sup>. Electron impact mass spectrometry (EI-MS) measurements were carried on a Shimadzu GCMS-QP2010 Plus using direct insertion in the detection range of *m/z* 20–1090. Elemental analyses (C, H, N) were performed on an Elemental vario MICRO Cube analyzer. It is noteworthy that the carbon content in most of the compounds is low, probably due to the formation of silicon carbide, which is difficult to pyrolyze. Melting points were measured on a Büchi B-540 apparatus.

Cycloaddition reactions were conducted in Q-tube systems using the neat epoxide and the catalyst. Before the reaction, the reactor was purged with CO<sub>2</sub> and subsequently pressurized with CO<sub>2</sub> to the selected pressure. The reactor was heated to the desired temperature for a preset time, whereupon it was cooled to room temperature. THF (10 mL) was added, and the reaction mixture was filtered. The obtained solution was analyzed using gas chromatography on an Agilent 7890B instrument with an FID using an HP-5 capillary column (30 m, 0.320 mm, 0.25  $\mu$ m) with nitrogen as the carrier gas. The analysis conditions for most of the carbonates were as follows: initial temperature 50 °C, kept for 5 minutes, then increased at a ramp rate of 10 °C min<sup>-1</sup> to 250 °C, and held at the final temperature for 5 minutes. Cyclic carbonates were purified by distillation or crystallization and the isolated carbonate products were characterized by <sup>1</sup>H NMR and matched with previously reported data<sup>34,36</sup> (see the ESI<sup>†</sup>).

### General synthetic route for monoacetoxysilylalkoxides 2–6

Monoacetoxysilylalkoxides (<sup>t</sup>BuO)<sub>2</sub>(RO)Si(OAc) (R = Me, Et, ICH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, <sup>1</sup>Pr, ICH<sub>2</sub>(Et)CH, <sup>t</sup>Bu) were prepared as follows: a

solution of the corresponding alcohol in THF was added to (<sup>t</sup>BuO)<sub>2</sub>Si(OAc)<sub>2</sub> **1**. The reaction mixture was stirred at ambient temperature (20 °C) for 16 to 72 h. Afterward, all volatiles were removed under reduced pressure, and the product was isolated as a colorless oil.

(<sup>t</sup>BuO)<sub>2</sub>(MeO)Si(OAc) (**2**): methanol (1.5 M in THF, 4.6 mL, 6.84 mmol); **1** (2.00 g, 6.84 mmol); stirring for 16 h. Yield: 1.65 g, 91%. Elemental analysis (%) calcd for C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>Si (264.39 g mol<sup>-1</sup>): C 49.97, H 9.15; found: C 49.38, H 8.72. FT-IR (ATR) (cm<sup>-1</sup>) 2977, 2935 (w, C–H, CH<sub>3</sub>), 1739 (m, C=O), 1067 (s, Si–O–C). <sup>1</sup>H NMR (300.53 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) 3.60 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.10 (s, 3H, OCCH<sub>3</sub>), 1.33 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75.57 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) 168.9 (OCCH<sub>3</sub>), 74.2 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 51.3 (CH<sub>3</sub>), 31.2 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 23.0 (OCCH<sub>3</sub>). <sup>29</sup>Si NMR (59.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) –95.2. EI-MS: *m/z* (%) 249 (13) [M – Me]<sup>+</sup>, 191 (21) [M – O<sup>t</sup>Bu]<sup>+</sup>, 135 (100) [M – 2 <sup>t</sup>Bu – Me]<sup>+</sup>.

(<sup>t</sup>BuO)<sub>2</sub>(EtO)Si(OAc) (**3**): ethanol (1.5 M in THF, 4.6 mL, 6.84 mmol); **1** (2.00 g, 6.84 mmol); stirring for 48 h. Yield: 1.75 g, 95%. Elemental analysis (%) calcd for C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>Si (278.42 g mol<sup>-1</sup>): C 51.77, H 9.41; found: C 50.42, H 9.00. FT-IR (ATR) (cm<sup>-1</sup>) 2976, 2932 (w, C–H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), 1742 (w, C=O), 1060 (s, Si–O–C). <sup>1</sup>H NMR (300.53 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) 3.90 (q, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H–H</sub> = 7.0 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.10 (s, 3H, OCCH<sub>3</sub>), 1.33 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.23 (t, 3H, <sup>3</sup>J<sub>H–H</sub> = 7.0 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75.57 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) 168.6 (OCCH<sub>3</sub>), 74.0 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 59.4 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 31.0 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 22.8 (OCCH<sub>3</sub>), 17.7 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). <sup>29</sup>Si NMR (59.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) –96.6. EI-MS: *m/z* (%) 263 (21) [M – Me]<sup>+</sup>, 219 (2) [M – OAc]<sup>+</sup>, 205 (36) [M – O<sup>t</sup>Bu]<sup>+</sup>, 149 (100) [M – 2 <sup>t</sup>Bu – Me]<sup>+</sup>.

(<sup>t</sup>BuO)<sub>2</sub>(ICH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)Si(OAc) (**4**): 2-iodoethanol (1.3 M in THF, 5.3 mL, 6.84 mmol); **1** (2.00 g, 6.84 mmol); stirring for 72 h. Yield: 2.57 g, 93%. Elemental analysis (%) calcd for C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>O<sub>5</sub>SiI (404.31 g mol<sup>-1</sup>): C 35.65, H 6.23; found: C 34.73, H 6.13. FT-IR (ATR) (cm<sup>-1</sup>) 2976, 2934 (w, C–H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), 1736 (m, C=O), 1065 (s, Si–O–C). <sup>1</sup>H NMR (300.53 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) 4.06 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H–H</sub> = 7.0 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>I), 3.26 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H–H</sub> = 7.0 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>I), 2.09 (s, 3H, OCCH<sub>3</sub>), 1.34 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75.57 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) 169.1 (OCCH<sub>3</sub>), 74.6 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 64.8 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>I), 31.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 23.1 (OCCH<sub>3</sub>), 5.8 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>I). <sup>29</sup>Si NMR (59.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) –97.0. EI-MS: *m/z* (%) 389 (16) [M – Me]<sup>+</sup>, 331 (36) [M – O<sup>t</sup>Bu]<sup>+</sup>, 345 (3) [M – OAc]<sup>+</sup>, 275 (100) [M – 2 <sup>t</sup>Bu – Me]<sup>+</sup>.

(<sup>t</sup>BuO)<sub>2</sub>(<sup>1</sup>PrO)Si(OAc) (**5**): isopropanol (2.6 M in THF, 2.7 mL, 6.84 mmol); **1** (2.0 g, 6.84 mmol); stirring for 48 h. Yield: 1.85 g, 92%. Elemental analysis (%) calcd for C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>Si (292.44 g mol<sup>-1</sup>): C 53.39, H 9.65; found: C 52.03, H 9.21. FT-IR (ATR) (cm<sup>-1</sup>) 2976, 2935 (w, C–H, CH<sub>3</sub>), 1739 (m, C=O), 1068 (s, Si–O–C). <sup>1</sup>H NMR (300.53 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) 4.34 (sept, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H–H</sub> = 6.1 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.09 (s, 3H, OCCH<sub>3</sub>), 1.33 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.21 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>H–H</sub> = 6.1 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75.57 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) 169.0 (OCCH<sub>3</sub>), 74.2 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 66.7 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 25.2 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.3 (OCCH<sub>3</sub>). <sup>29</sup>Si NMR (59.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) –97.9. EI-MS: *m/z* (%) 277 (18) [M – Me]<sup>+</sup>, 233 (20) [M – OAc]<sup>+</sup>, 219 (47) [M – O<sup>t</sup>Bu]<sup>+</sup>, 163 (100) [M – 2 <sup>t</sup>Bu – Me]<sup>+</sup>.

(<sup>t</sup>BuO)<sub>2</sub>(ICH<sub>2</sub>(Et)CHO)Si(OAc) (*Rac*)-**6**: (*Rac*)-1-iodobutan-2-ol (1.37 g, 6.84 mmol); **1** (2.00 g, 6.84 mmol); no solvent; stirring

for 72 h. Yield: 2.65 g, 90%. Elemental analysis (%) calcd for  $C_{14}H_{29}O_5SiI$  ( $432.37 \text{ g mol}^{-1}$ ): C 38.89, H 6.76; found: C 37.15, H 6.50. FT-IR (ATR) ( $\text{cm}^{-1}$ ) 2975, 2935 (w, C–H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ), 1736 (m, C=O), 1068 (s, Si–O–C).  $^1\text{H NMR}$  (300.53 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 3.83 (pent, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0 \text{ Hz}$ , CHO), 3.34 (m, 2H,  $\text{CHCH}_2\text{I}$ ), 2.09 (s, 3H,  $\text{OCCH}_3$ ), 1.67 (pent, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.3 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.34 (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.90 (t, 3H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.3 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75.57 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 168.9 ( $\text{OCCH}_3$ ), 74.6 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 73.4 (CHO), 31.3 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 29.3 ( $\text{CHCH}_2\text{I}$ ), 23.2 ( $\text{OCCH}_3$ ), 13.0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 9.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{29}\text{Si NMR}$  (59.63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)  $-98.2$ . EI-MS:  $m/z$  (%) 417 (10)  $[\text{M} - \text{Me}]^+$ , 359 (40)  $[\text{M} - \text{O}^t\text{Bu}]^+$ , 303 (58)  $[\text{M} - 2^t\text{Bu} - \text{Me}]^+$ .

$(^t\text{BuO})_2\{\text{ICH}_2(\text{Et})\text{CHO}\}\text{Si}(\text{OAc})$  (**R**)-**6**: (*R*)-1-iodobutan-2-ol (1.37 g, 6.84 mmol); **1** (2.00 g, 6.84 mmol); no solvent; stirring for 72 h. Yield: 2.70 g, 91%. Elemental analysis (%) calcd for  $C_{14}H_{29}O_5SiI$  ( $432.37 \text{ g mol}^{-1}$ ): C 38.89, H 6.76; found: C 37.15, H 6.50. FT-IR (ATR) ( $\text{cm}^{-1}$ ) 2974, 2935 (w, C–H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ), 1736 (m, C=O), 1068 (s, Si–O–C).  $^1\text{H NMR}$  (300.53 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 3.83 (pent, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.3 \text{ Hz}$ , CHO), 3.34 (m, 2H,  $\text{CHCH}_2\text{I}$ ), 2.10 (s, 3H,  $\text{OCCH}_3$ ), 1.66 (pent, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.3 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.34 (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.90 (t, 3H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.3 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75.57 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 169.2 ( $\text{OCCH}_3$ ), 74.6 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 73.4 (CHO), 31.3 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 29.4 ( $\text{CHCH}_2\text{I}$ ), 23.2 ( $\text{OCCH}_3$ ), 13.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 9.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{29}\text{Si NMR}$  (59.63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)  $-98.0$ . EI-MS:  $m/z$  (%) 417 (8)  $[\text{M} - \text{Me}]^+$ , 359 (37)  $[\text{M} - \text{O}^t\text{Bu}]^+$ , 303 (48)  $[\text{M} - 2^t\text{Bu} - \text{Me}]^+$ .

### General synthetic route for monosilanols 7–11

The corresponding monoacetoxysilylalkoxide was suspended in a solution of aqueous ammonia. The reaction mixture was vigorously stirred at room temperature for 1 to 6 h. Subsequently, the silanol was extracted with ethyl acetate and dried with  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Finally, all volatiles were removed under reduced pressure, and the product was isolated as a colorless oil.

$(^t\text{BuO})_2(\text{MeO})\text{Si}(\text{OH})$  (**7**): **2** (1.65 g, 6.22 mmol); aqueous ammonia (3.8 M, 10 mL); stirring for 1 h. Yield: 1.24 g, 90%. Elemental analysis (%) calcd for  $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{O}_4\text{Si}$  ( $222.35 \text{ g mol}^{-1}$ ): C 48.61, H 9.97; found: C 47.24, H 9.26. FT-IR (ATR) ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3392 (w, br, O–H), 2975, 2932 (w, C–H,  $\text{CH}_3$ ), 1056 (s, Si–O–C).  $^1\text{H NMR}$  (300.53 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 4.32 (s, br, 1H, OH), 3.53 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.33 (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75.57 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 73.2 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 50.7 ( $\text{CH}_3$ ), 31.3 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).  $^{29}\text{Si NMR}$  (59.63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)  $-85.9$ . EI-MS:  $m/z$  (%) 207 (94)  $[\text{M} - \text{Me}]^+$ , 151 (100)  $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_8 - \text{Me}]^+$ .

$(^t\text{BuO})_2(\text{EtO})\text{Si}(\text{OH})$  (**8**): **3** (1.75 g, 6.30 mmol); aqueous ammonia (3.8 M, 10 mL); stirring for 2 h. Yield: 1.37 g, 92%. Elemental analysis (%) calcd for  $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{Si}$  ( $236.38 \text{ g mol}^{-1}$ ): C 50.81, H 10.23; found: C 48.80, H 9.99. FT-IR (ATR) ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3384 (w, br, O–H), 2975, 2931 (w, C–H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ), 1056 (s, Si–O–C).  $^1\text{H NMR}$  (300.53 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 4.22 (s, br, 1H, OH), 3.82 (q, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.33 (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.22 (t, 3H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75.57 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 73.2 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 59.0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 31.3 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 17.9 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{29}\text{Si NMR}$  (59.63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)  $-86.7$ . EI-MS:  $m/z$  (%) 221 (94)  $[\text{M} - \text{Me}]^+$ , 165 (100)  $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_8 - \text{Me}]^+$ .

$(^t\text{BuO})_2(\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{Si}(\text{OH})$  (**9**): **4** (2.57 g, 6.34 mol); aqueous ammonia (7.5 M, 10 mL); stirring for 4 h. Yield: 2.21 g, 96%. Elemental analysis (%) calcd for  $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{SiI}$  ( $362.28 \text{ g mol}^{-1}$ ): C 33.15, H 6.40; found: C 33.17, H 6.58. FT-IR (ATR) ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3396 (w, br, O–H), 2974, 2933 (w, C–H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ), 1056 (s, Si–O–C).  $^1\text{H NMR}$  (300.53 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 3.99 (t, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ ), 3.28 (t, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ ), 2.51 (s, br, 1H, OH), 1.34 (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75.57 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 73.7 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 64.3 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ ), 31.4 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 6.1 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ ).  $^{29}\text{Si NMR}$  (59.63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)  $-87.4$ . EI-MS:  $m/z$  (%) 437 (100)  $[\text{M} - \text{Me}]^+$ , 289 (38)  $[\text{M} - \text{O}^t\text{Bu}]^+$ , 233 (62)  $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_8 - \text{Me}]^+$ .

$(^t\text{BuO})_2(^i\text{PrO})\text{Si}(\text{OH})$  (**10**): **5** (1.85 g, 6.31 mmol); aqueous ammonia (7.5 M, 10 mL); stirring for 6 h. Yield: 1.45 g, 92%. Elemental analysis (%) calcd for  $\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{Si}$  ( $250.16 \text{ g mol}^{-1}$ ): C 52.76, H 10.47; found: C 51.38, H 10.33. FT-IR (ATR) ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3393 (w, br, O–H), 2974, 2933 (m, C–H,  $\text{CH}_3$ ), 1057 (s, Si–O–C).  $^1\text{H NMR}$  (300.53 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 4.24 (sept, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.62 (s, br, 1H, OH), 1.33 (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.21 (d, 6H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75.57 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 73.1 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 65.9 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 31.3 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 25.2 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).  $^{29}\text{Si NMR}$  (59.63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)  $-87.6$ . EI-MS:  $m/z$  (%) 235 (100)  $[\text{M} - \text{Me}]^+$ , 179 (100)  $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_8 - \text{Me}]^+$ .

$(^t\text{BuO})_2\{\text{ICH}_2(\text{Et})\text{CHO}\}\text{Si}(\text{OH})$  (*Rac*)-**11**: **6** (2.65 g, 6.13 mmol) was suspended in a solution of aqueous ammonia (7.5 M, 10 mL) for 4 hours. Yield: 2.22 g, 93%. Elemental analysis (%) calcd for  $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{SiI}$  ( $390.33 \text{ g mol}^{-1}$ ): C 36.92, H 6.97; found: C 36.16, H 6.73. FT-IR (ATR) ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3398 (w, br, O–H), 2974, 2934 (w, C–H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ), 1057 (s, Si–O–C).  $^1\text{H NMR}$  (300.53 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 3.74 (m, CHO), 3.33 (m, 2H,  $\text{CHCH}_2\text{I}$ ), 2.44 (s, br, 1H, OH), 1.66 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.34 (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.92 (t, 3H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.3 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75.57 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 73.5 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 73.2 (CHO), 31.5 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 29.5 ( $\text{ICH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ ), 13.4 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 9.4 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{29}\text{Si NMR}$  (59.63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)  $-88.2$ . EI-MS:  $m/z$  (%) 375 (62)  $[\text{M} - \text{Me}]^+$ , 317 (45)  $[\text{M} - \text{O}^t\text{Bu}]^+$ , 261 (70)  $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_8 - \text{Me}]^+$ .

$(^t\text{BuO})_2\{\text{ICH}_2(\text{Et})\text{CHO}\}\text{Si}(\text{OH})$  (*R*)-**11**: (**R**)-**6** (2.70 g, 6.24 mol) was suspended in a solution of aqueous ammonia (7.5 M, 10 mL) for 4 hours. Yield: 2.33 g, 96%. Elemental analysis (%) calcd. for  $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{SiI}$  ( $390.33 \text{ g mol}^{-1}$ ): C 36.92, H 6.97; found: C 36.43, H 6.97. FT-IR (ATR) ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3403 (w, br, O–H), 2973, 2934 (w, C–H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ), 1058 (s, Si–O–C).  $^1\text{H NMR}$  (300.53 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 3.74 (m, CHO), 3.34 (m, 2H,  $\text{CHCH}_2\text{I}$ ), 2.44 (s, br, 1H, OH), 1.67 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.34 (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.92 (t, 3H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.3 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75.57 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 73.5 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 73.2 (CHO), 31.5 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 29.5 ( $\text{ICH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ ), 13.4 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 9.4 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{29}\text{Si NMR}$  (59.63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)  $-88.2$ . EI-MS:  $m/z$  (%) 375 (98)  $[\text{M} - \text{Me}]^+$ , 317 (58)  $[\text{M} - \text{O}^t\text{Bu}]^+$ , 261 (100)  $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_8 - \text{Me}]^+$ .

### Preparation of bifunctional catalysts **12**, (*Rac*)-**13** and (*R*)-**13**

$[(^t\text{BuO})_2\{\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}\}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\text{Si}(\text{OH})]^+\text{I}^-$  **12**: to a mixture of monosilanol **9** (1.00 g, 2.76 mmol) and DABCO (0.31 g, 2.76 mmol) was added toluene (3 mL). The reaction mixture was heated to  $100^\circ\text{C}$  over a period of 3 h. Afterward, the solvent



was removed under reduced pressure and **12** was washed with diethyl ether (2 × 3 mL) and hexane (2 × 3 mL). Yield: 1.09 g, 83%. M.p. 190–191 °C. Elemental analysis (%) calcd for C<sub>16</sub>H<sub>35</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>SiI (474.45 g mol<sup>-1</sup>): C 40.50, H 7.44, N 5.90; found: C 40.07, H 7.51, N 6.11. FT-IR (ATR) (cm<sup>-1</sup>) 3275 (w, br, O–H), 2970, 2934 (w, C–H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), 1055 (s, Si–O–C). <sup>1</sup>H NMR (300.53 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 5.25 (s, br, 1H, OH), 4.22 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.77 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>), 3.22 (t, 6H, <sup>3</sup>J<sub>H–H</sub> = 7.1 Hz, CH<sub>2</sub>N<sub>tertiary</sub>), 1.28 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75.57 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 73.5 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 66.0 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 56.6 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 53.4 (CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>), 45.3 CH<sub>2</sub>N<sub>tertiary</sub>, 31.6 C(CH<sub>3</sub>). <sup>29</sup>Si NMR (59.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) –87.7. EI-MS: *m/z* (%) 347 (30) [M – I]<sup>+</sup>, 112 (15) [C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 56 (100) [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>.

(*Rac*)-[(<sup>t</sup>BuO)<sub>2</sub>{(N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N)CH<sub>2</sub>(Et)CHO}]Si(OH)]<sup>+</sup>I<sup>-</sup> (*Rac*)-**13**. To a mixture of monosilanol (*Rac*)-**11** (0.80 g, 2.05 mmol) and DABCO (0.23 g, 2.05 mmol) was added toluene (3 mL). The reaction mixture was heated to 100 °C over 24 hours. Afterward, the solvent was removed under reduced pressure and the resulting white powder was washed with diethyl ether (2 × 3 mL) and hexane (2 × 3 mL). Yield: 0.81 g, 79%. M.p. 209–210 °C. Elemental analysis (%) calcd for C<sub>18</sub>H<sub>39</sub>O<sub>4</sub>NSiI (502.50 g mol<sup>-1</sup>): C 43.02, H 7.82, N 5.57; found: C 42.29, H 7.80, N 5.22. FT-IR (ATR) (cm<sup>-1</sup>) 3300 (w, br, O–H), 2971, 2934 (w, C–H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), 1056 (s, Si–O–C). <sup>1</sup>H NMR (300.53 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 5.05 (s, br, 1H, OH), 4.66 (m, 1H, OCH), 3.82 (m, 6H, CHCH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>), 3.65 (m, 1H, CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>), 3.38 (m, 1H, CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>), 3.26 (m, 6H, CH<sub>2</sub>N<sub>tertiary</sub>), 1.75 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.34 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.00 (t, 3H, <sup>3</sup>J<sub>H–H</sub> = 7.3 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75.57 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 73.8 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 69.4 (OCH), 67.8 (CHCH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>), 53.6 (CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>), 45.5 (CH<sub>2</sub>N<sub>tertiary</sub>), 31.7 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 28.7 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 9.1 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). <sup>29</sup>Si NMR (59.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) –88.9. EI-MS: *m/z* (%) 375 (5) [M – I]<sup>+</sup>, 112 (12) [C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 56 (80) [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>.

(*R*)-[(<sup>t</sup>BuO)<sub>2</sub>{(N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N)CH<sub>2</sub>(Et)CHO}]Si(OH)]<sup>+</sup>I<sup>-</sup> (*R*)-**13**. To a mixture of monosilanol (*R*)-**11** (0.80 g, 2.05 mmol) and DABCO (0.23 g, 2.05 mmol) was added toluene (3 mL). The reaction mixture was heated to 100 °C over 24 hours. Afterward, the solvent was removed under reduced pressure and the resulting white powder was washed with diethyl ether (2 × 3 mL) and hexane (2 × 3 mL). Yield: 0.83 g, 81%. M.p. 209–210 °C. Elemental analysis (%) calcd. for C<sub>18</sub>H<sub>39</sub>O<sub>4</sub>NSiI (502.50 g mol<sup>-1</sup>): C 43.02, H 7.82, N 5.57; found: C 42.20, H 7.77, N 5.52. FT-IR (ATR) (cm<sup>-1</sup>) 3296 (w, br, O–H), 2971, 2934 (w, C–H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), 1058 (s, Si–O–C). <sup>1</sup>H NMR (300.53 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.04 (s, br, 1H, OH), 4.66 (m, 1H, OCH), 3.80 (m, 6H, CHCH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>), 3.65 (m, 1H, CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>), 3.38 (m, 1H, CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>), 3.26 (m, 6H, CH<sub>2</sub>N<sub>tertiary</sub>), 1.75 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.34 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.00 (t, 3H, <sup>3</sup>J<sub>H–H</sub> = 7.3 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75.57 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 73.7 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 69.3 (OCH), 67.7 (CHCH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>), 53.5 (CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>), 45.5 (CH<sub>2</sub>N<sub>tertiary</sub>), 31.7 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 28.7 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 9.0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). <sup>29</sup>Si NMR (59.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) –88.8. EI-MS: *m/z* (%) 375 (5) [M – I]<sup>+</sup>, 112 (12) [C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 56 (80) [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>.

## Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

## Acknowledgements

N. Zavala-Segovia, L. Triana-Cruz, C. Martínez-Soto, A. Núñez-Pineda, L. Rios-Ruiz and C. Marquez-Alonso are acknowledged for their technical assistance. This work was supported by Dirección General de Asuntos del Personal Académico from the UNAM (PAPIIT Grant IN206218) and CONACyT (Grant 285054). J. P.-P. is grateful to CONACyT for her PhD fellowship (305746).

## References

- Q. W. Song, Z. H. Zhou and L. N. He, *Green Chem.*, 2017, **19**, 3707–3728.
- J. A. Martens, A. Bogaerts, N. De Kimpe, P. A. Jacobs, G. B. Marin, K. Rabaey, M. Saeys and S. Verhelst, *ChemSusChem*, 2017, **10**, 1039–1055.
- A. W. Kleij, M. North and A. Urakawa, *ChemSusChem*, 2017, **10**, 1036–1038.
- M. North and P. Styring, *Faraday Discuss.*, 2015, **183**, 489–502.
- E. I. Koytsoumpa, C. Bergins and E. Kakaras, *J. Supercrit. Fluids*, 2018, **132**, 3–16.
- M. Alves, B. Grignard, R. Mereau, C. Jerome, T. Tassaing and C. Detrembleur, *Catal. Sci. Technol.*, 2017, **7**, 2651–2684.
- J. E. Gómez and A. W. Kleij, *Curr. Opin. Green Sustainable Chem.*, 2017, **3**, 55–60.
- O. Crowther, D. Keeny, D. M. Moureau, B. Meyer, M. Salomon and M. Hendrickson, *J. Power Sources*, 2012, **202**, 347–351.
- T. Sakakura, J. C. Choi and H. Yasuda, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 2365–2387.
- V. Besse, F. Camara, C. Voirin, R. Auvergne, S. Caillol and B. Boutevin, *Polym. Chem.*, 2013, **4**, 4545–4561.
- T. Sakakura and K. Kohno, *Chem. Commun.*, 2009, 1312–1330.
- B. Schäffner, F. Schäffner, S. P. Verevkin and A. Börner, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 4554–4581.
- H. Zhang, H. B. Liu and J. M. Yue, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 883–898.
- Z. Han, L. Rong, J. Wu, L. Zhang, Z. Wang and K. Ding, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 13041–13045.
- Y. Li, K. Junge and M. Beller, *ChemCatChem*, 2013, **5**, 1072–1074.
- A. Kaithal, M. Hölscher and W. Leitner, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2018, **57**, 13449–13453.
- M. Cokoja, M. E. Wilhelm, M. H. Anthofer, W. A. Herrmann and F. E. Kühn, *ChemSusChem*, 2015, **8**, 2436–2454.
- B. H. Xu, J. Q. Wang, J. Sun, Y. Huang, J. P. Zhang, X. P. Zhang and S. J. Zhang, *Green Chem.*, 2015, **17**, 108–122.
- C. Martín, G. Fiorani and A. W. Kleij, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 1353–1370.
- X. D. Lang and L. N. He, *Chem. Rec.*, 2016, **16**, 1337–1352.
- G. Fiorani, W. Guo and A. W. Kleij, *Green Chem.*, 2015, **17**, 1375–1389.
- H. Büttner, L. Longwitz, J. Steinbauer, C. Wulf and T. Werner, *Top. Curr. Chem.*, 2017, **375**, 50.
- J. Steinbauer, C. Kubis, R. Ludwig and T. Werner, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2018, **6**, 10778–10788.

- 24 C. J. Whiteoak, A. Nova, F. Maseras and A. W. Kleij, *ChemSusChem*, 2012, **5**, 2032–2038.
- 25 M. E. Wilhelm, M. H. Anthofer, M. Cokoja, I. I. E. Markovits, W. A. Herrmann and F. E. Kühn, *ChemSusChem*, 2014, **7**, 1357–1360.
- 26 L. Wang, G. Zhang, K. Kodama and T. Hirose, *Green Chem.*, 2016, **18**, 1229–1233.
- 27 S. Gennen, M. Alves, R. Méreau, T. Tassaing, B. Gilbert, C. Detrembleur, C. Jerome and B. Grignard, *ChemSusChem*, 2015, **8**, 1845–1849.
- 28 X. Meng, H. He, Y. Nie, X. Zhang, S. Zhang and J. Wang, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2017, **5**, 3081–3086.
- 29 J. Wang and Y. Zhang, *ACS Catal.*, 2016, **6**, 4871–4876.
- 30 Q. He, J. W. O'Brien, K. A. Kitselman, L. E. Tompkins, G. C. T. Curtis and F. M. Kerton, *Catal. Sci. Technol.*, 2014, **4**, 1513–1528.
- 31 M. H. Anthofer, M. E. Wilhelm, M. Cokoja, M. Drees, W. A. Herrmann and F. E. Kühn, *ChemCatChem*, 2015, **7**, 94–98.
- 32 V. B. Saptal and B. M. Bhanage, *ChemSusChem*, 2017, **10**, 1145–1151.
- 33 S. Yue, P. Wang, X. Hao and S. Zang, *J. CO<sub>2</sub> Util.*, 2017, **21**, 238–246.
- 34 J. A. Castro-Osma, J. Martínez, F. de la Cruz-Martínez, M. P. Caballero, J. Fernández-Baeza, J. Rodríguez-López, A. Otero, A. Lara-Sánchez and J. Tejada, *Catal. Sci. Technol.*, 2018, **8**, 1981–1987.
- 35 J. Sun, S. Zhang, W. Cheng and J. Ren, *Tetrahedron Lett.*, 2008, **49**, 3588–3591.
- 36 A. M. Hardman-Baldwin and A. E. Mattson, *ChemSusChem*, 2014, **7**, 3275–3278.
- 37 M. de J. Velásquez-Hernández, A. Torres-Huerta, U. Hernández-Balderas, D. Martínez-Otero, A. Núñez-Pineda and V. Jancik, *Polyhedron*, 2017, **122**, 161–171.
- 38 J. Beckmann, D. Dakternieks, A. Duthie, M. L. Larchin and E. R. T. Tiekink, *Appl. Organomet. Chem.*, 2003, **17**, 52–62.
- 39 C. J. Brinker, *J. Non-Cryst. Solids*, 1988, **100**, 31–50.
- 40 R. Murugavel, V. Chandrasekhar and H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.*, 1996, **29**, 183–189.
- 41 V. Chandrasekhar, R. Boomishankar and S. Nagendran, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 5847–5910.
- 42 X. Lei and R. Rulkens, *US pat.* 7064227B1, 2006.
- 43 P. D. Lickiss in *Chemistry of Organic Silicon Compounds*, ed. Z. Rappoport and Y. Apeloig, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2001, vol. 3, pp. 695–744.
- 44 J. F. Hyde, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **75**, 2166–2167.
- 45 J. A. Cella and J. C. Carpenter, *J. Organomet. Chem.*, 1994, **480**, 23–26.
- 46 T. Takiguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 2359–2361.
- 47 W. C. Wake, in *Silicon and silicones*, ed. E. G. Rochow, Springer-Verlag, Berlin, 1987.
- 48 C. D. Seiler, H. Rauleder, H. J. Kotzsch and R. Schork, *US pat.* 5208359A, 1993.
- 49 W. W. Porterfield, *Inorganic chemistry: a unified approach*, Addison Wesley Pub. Co., 1984.
- 50 J. Q. Wang, X. D. Yue, F. Cai and L. N. He, *Catal. Commun.*, 2007, **8**, 167–172.
- 51 Y. M. Shen, W. L. Duan and M. Shi, *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, 1559–1562.
- 52 A. Berkessel and M. Brandenburg, *Org. Lett.*, 2006, **8**, 4401–4404.
- 53 Y. Ren, O. Jiang, H. Zeng, Q. Mao and H. Jiang, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 3243–3249.
- 54 E. Wallace, B. Hurley, H. W. Yang, J. Lyssikatos, J. Blake and A. L. Marlow, *US2005054701 (A1)*, 2005.