



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS.

Silicatos y aluminosilicatos heterocíclicos moleculares como modelos de superficies modificadas.

Tesis para optar por el grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS

Alumno:

M. en C. Victor Augusto Moreno Martínez

Asesor:

Dr. Vojtech Jancik

CENTRO CONJUNTO DE INVESTIGACIÓN EN
QUÍMICA SUSTENTABLE, UAEM - UNAM

Miembros del comité tutor:

Dr. Raymundo Cea Olivares

INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM

Dr. José Guadalupe Alvarado
Rodríguez

CENTRO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS,
UAEH

Ciudad de México, Junio, 2021



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

Presidente Dr. Raymundo Cea Olivares

Vocal Dra. María de Jesús Rosales Hoz

Vocal Dr. Rafael Moreno Esparza

Vocal Dr. Gustavo Tavizón Alvarado

Secretario Dr. Ilich Argel Ibarra Alvarado

DECLARATORIA

Este trabajo se realizó en el laboratorio de inorgánica 1 en el Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable de la Universidad Autónoma del Estado de México-Universidad Nacional Autónoma de México (CCIQS UAEMex-UNAM) bajo la asesoría del Dr. Vojtech Jancik.

Los resultados de este trabajo fueron presentados en el 7° Simposio latinoamericano de química de coordinación y organometálica. (Cartagena de Indias, Colombia) con el poster titulado **Alumoxane-silicates wich violate the Löwenstein Rule**. También, los resultados fueron expuestos en Simposios Internos del CCIQS UAEMex-UNAM en el periodo 2016 – 2020 todos ellos en la modalidad de cartel.

La investigación de este trabajo es original, a partir de este se publicó el artículo de divulgación científica: **Aluminum-Triggered Condensation of Vicinal Silicate Groups into a Bicyclic Alumosilicate** publicado en la revista *Inorganic Chemistry* en 2020. A su vez, manifiesto que ninguna parte de los resultados aquí exhibidos pertenece a otro trabajo de tesis

Victor Augusto Moreno Martínez, 2021

Dedicada con todo el afecto a mi padre y a la memoria de mi madre.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Vojtech Jancik por su tutela, compromiso, apoyo, determinación y confianza a lo largo del proyecto de doctorado que derivó en el desarrollo de este trabajo de tesis.

A los integrantes del comité Tutor, Dr. Raymundo Cea Olivares y Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez; del comité Tutor Ampliado Dr. Herbert Höpfl Bachner y Dr. Rafael Moreno Esparza; así como el jurado asignado: Dr. Raymundo Cea Olivares, Dra. María del Jesús Rosales Hoz, Dr. Rafael Moreno Esparza, Dr. Gustavo Tavizón Alvarado y Dr. Ilich Argel Ibarra Alvarado, cuyos comentarios y aportaciones permitieron mejorar el enfoque, análisis y perspectiva del presente trabajo, así como mi formación personal y académica.

Al personal del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS UAEMex-UNAM) en especial a los técnicos de Resonancia Magnética nuclear: M. en C. María de las Nieves Zavala Segovia, Espectrometría de masas: M. en C. Lizbeth Triana Cruz, Análisis elemental: Alejandra Núñez Pineda, Difracción de rayos X de monocristal: Dr. Diego Martínez Otero y Difracción de rayos X de polvos: Dr. Uvaldo Hernández Balderas.

Al posgrado en Ciencias Químicas y todo su personal por el gran apoyo brindado durante el desarrollo de mis estudios.

Al CONACyT por el apoyo económico para realizar mis estudios de doctorado con la beca asignada: 308325 Así como el financiamiento para el desarrollo experimental por parte de CONACyT (Proyecto 285054) y la Dirección General de Asuntos del Personal Académico, DGAPA-UNAM (PAPIIT, proyecto: IN206218). Además, a DGTIC-UNAM por el tiempo brindado de supercomputo (Proyecto LANDAC-UNAM-DGTIC-372). También quiero agradecer acceso a la infraestructura adquirida con el proyecto CONACyT de Fronteras de Ciencia 2328.

Finalmente, a los compañeros de laboratorio: Q. Belén Sánchez Sánchez, Q. Vinicio Mena Valero, Dra. Jovana Pérez Pérez, y a los grandes amigos Dr. Ricardo Domínguez Gonzales, M. en C. Alfonso Gallardo Garibay, M. en C. Oscar Fernando López, M. en C. Samuel Hernández Montiel, Q. Ana Karen Gutiérrez González, Q. Juan de Dios Guzmán Hernández y Ángel Fernando Uribe Rosas por su amistad sincera, su apoyo motivacional y los buenos momentos compartidos, académica y personalmente.

Abreviaturas y símbolos

ΔH : Cambio de entalpía

δ : Desplazamiento Químico

γ -C: Carbono Gamma

γ -H: Hidrógeno Gamma

Å: Angstrom ($1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$)

°C: Grados Celsius

AE: Análisis elemental

CSU: Catalizador de Sitio Único

DRX: Difracción de rayos X

Et: Grupo etilo

IE: Impacto electrónico

IM: Intermediario

iBu: Grupo isobutilo ($-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

iPr: Grupo isopropilo ($-\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2$)

IR: Infrarrojo

h: horas

LiⁿBu: n-butyl-litio

M: Concentración Molar

Me: Grupo metilo

mL: Mililitro

mmol: milimol

N. de C. Número de coordinación

RMN: Resonancia magnética nuclear

RMN de ¹H: Resonancia magnética del núcleo de hidrógeno 1

RMN de ¹³C: Resonancia magnética del núcleo de carbono 13

RMN de ²⁷Al: Resonancia magnética del núcleo de aluminio 27

RMN de ²⁹Si: Resonancia magnética del núcleo de silicio 29

O^tBu: Grupo terbutóxido ($-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$)

Ac: Grupo acetato ($-\text{OOCCH}_3$)

AlMe₃: Trimetil aluminio

AlEt₃: Trietil aluminio

AlⁱBu₃: Triisobutil aluminio

μ : Puente

Tr: Tierra rara

MAO: Metilalumoxano

BDSA: Bis(dimetilsil)amiduro

s: singulete

d: doblete

t: triplete

q: cuarteto

quin: quintuplete

Pf.: Punto de fusión

prom.: Promedio

s.a.: señal ancha

sept: septuplete

THF: tetrahidrofurano

thf: tetrahidrofurano coordinado

Z: Número de moléculas por celda unitaria

ZnMe₂: Dimetil Zinc

ZnEt₂: Dietil Zinc

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	14
INTRODUCCIÓN.....	16
SECCIÓN 1.....	19
1.1 ANTECEDENTES.....	20
1.1.1 MATERIALES DE SOPORTE PARA CATALIZADORES.....	20
1.1.2 PRECURSORES METÁLICOS UTILIZADOS EN LA CREACION DE CATALIZADORES HETEROGENEOS.....	20
1.1.2.1 PARTICIPACIÓN DE ALQUILOS DE ALUMINIO.....	21
1.1.3 MATERIALES DE SOPORTE A BASE DE SÍLICE.....	23
1.1.3.1 ESTRUCTURA DE LA SUPERFICIE DE SÍLICE.....	25
1.1.4 CATALIZADORES DE SITIO ÚNICO (CSU).....	26
1.1.4.1 CSU OBTENIDOS A PARTIR DE ALQUILOS DE ALUMINIO.....	28
1.1.5 MODELOS MOLECULARES DE CSU.....	31
1.1.6 MODELOS MOLECULARES DE GRUPOS SUPERFICIALES TIPO SILANOL	33
1.1.6.1 SILSESQUIOXANOS.....	33
1.1.6.2 SILOXANOS.....	34
1.1.6.3 SILANOLES.....	35
1.1.7 METALOSILICATOS MOLECULARES OBTENIDOS A PARTIR DE SILANOLES, SILOXANOS Y SILSESQUIOXANOS.....	36
1.1.7.1 METALOSILICATOS OBTENIDOS A PARTIR DE SILSESQUIOXANOS.....	36
1.1.7.2 METALOSILICATOS OBTENIDOS A PARITR DE SILOXANOS.....	38
1.1.7.3 METALOSILICATOS OBTENIDOS A PARITR DE SILANOLES.....	39

1.1.8	RECAPITULACIÓN ACERCA DE MODELOS MOLECULARES DE CSU SINTETIZADOS A PARTIR DE SILANOS, SILOXANOS Y SILSESQUIOXANOS	40
1.1.9	LIGANTES VOLUMINOSOS TIPO ALUMINOSILICATO	41
1.1.9.1	METALOSILICATOS OBTENIDOS A PARTIR DE LIGANTES TIPO ALUMINOSILICATO	43
1.1.10	RECAPITULACIÓN DE MODELOS MOLECULARES DE CSU SINTETIZADOS A PARTIR DE HL ¹ , H ₂ L ² Y H ₂ L ³	45
1.2	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	46
SECCIÓN 2		49
2.1	HIPÓTESIS	50
2.2	OBJETIVOS	51
2.2.1	OBJETIVO GENERAL	51
2.2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	51
2.3	METODOLOGÍA	52
2.3.1	CONSIDERACIONES GENERALES	52
2.3.2	SÍNTESIS DE MATERIAS PRIMAS	53
2.3.3	PRECURSORES METÁLICOS	53
2.3.4	SÍNTESIS DE METALOSILICATOS A PARTIR DEL LIGANTE HL ¹	54
2.3.4.1	SÍNTESIS DE [L ¹]AlMe ₂ Y [L ¹]GaMe ₂	54
2.3.4.2	SÍNTESIS DE [L ¹]AlEt ₂ ·AlEt ₃	55
2.3.4.2.1	CARACTERIZACIÓN DE [L ¹]AlEt ₂ ·AlEt ₃	55
2.3.4.3	SÍNTESIS GENERAL DE [L ¹]AlMe ₂ ·thf Y [L ¹]AlEt ₂ ·thf	55
2.3.4.3.1	CARACTERIZACIÓN DE [L ¹]AlMe ₂ ·thf	55
2.3.4.3.2	CARACTERIZACIÓN DE [L ¹]AlEt ₂ ·thf	56
2.3.4.4	SÍNTESIS DE [L ¹]Al ⁱ Bu ₂	56

2.3.4.4.1	CARACTERIZACIÓN DE $[L^1]Al^iBu_2$	56
2.3.4.5	SÍNTESIS DE $[L^1]Li \cdot thf$	56
2.3.4.5.1	CARACTERIZACIÓN DE $[L^1]Li \cdot thf$	57
2.3.4.6	SÍNTESIS DE $[L^1]Li \cdot (LiBDSA)_2$	57
2.3.4.6.1	CARACTERIZACIÓN DE $[L^1]Li \cdot (LiBDSA)_2$	57
2.3.5	METALOSILICATOS OBTENIDOS A PARTIR DEL LIGANTE H_2L^3	57
2.3.5.1	SÍNTESIS GENERAL DE $[HL^3]AlEt_2 \cdot thf$ Y $[L^3]Al^iBu_2 \cdot thf$	58
2.3.5.1.1	CARACTERIZACIÓN DE $[L^3]AlEt_2$	58
2.3.5.1.2	CARACTERIZACIÓN DE $[L^3]Al^iBu_2$	58
2.3.5.2	SÍNTESIS DE $[HL^3]AlEt_2 \cdot thf$ Y $[L^3]Al^iBu_2$	58
2.3.6	SÍNTESIS DE METALOSILICATOS A PARTIR DEL LIGANTE H_2L^2	59
2.3.6.1	SÍNTESIS GENERAL DE LOS COMPUESTOS $LAl\{OSi(O^iBu)_2O\}[OSi\{(\mu_3-O)(MR_2)_2(\mu-O^iBu)\}(O^iBu)]$ (L= $HC[CMenAr]^{2-}$; Ar= 2,6- $iPr_2-C_6H_3$; M= Al, R= Me, $([*L^2]Al_2Me_2)$; Et $([*L^2]Al_2Et_2)$, iBu $([*L^2]Al_2^iBu_2)$; M= Ga, R= Me $([*L^2]Ga_2Me_2)$).....	59
2.3.6.1.1	CARACTERIZACIÓN DE $LAl\{OSi(O^iBu)_2O\}[OSi\{(\mu_3-O)(AlMe_2)_2(\mu-O^iBu)\}(O^iBu)]$	59
2.3.6.1.2	CARACTERIZACIÓN DE $LAl\{OSi(O^iBu)_2O\}[OSi\{(\mu_3-O)(AlEt_2)_2(\mu-O^iBu)\}(O^iBu)]$	60
2.3.6.1.3	CARACTERIZACIÓN DE $LAl\{OSi(O^iBu)_2O\}[OSi\{(\mu_3-O)(Al^iBu_2)_2(\mu-O^iBu)\}(O^iBu)]$	61
2.3.6.1.4	CARACTERIZACIÓN DE $LAl\{OSi(O^iBu)_2O\}[OSi\{(\mu_3-O)(GaMe_2)_2(\mu-O^iBu)\}(O^iBu)]$	61
SECCIÓN 3.....		63
3.1	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	63
3.1.1	METALOSILICATOS OBTENIDOS A PARTIR DEL LIGANTE HL^1	63

3.1.1.1	METALOSILICATOS OBTENIDOS A PARTIR DE PRECURSORES ORGANOMETÁLICOS AlMe_3 , AlEt_3 Al^iBu_3 Y GaMe_3	63
3.1.1.2	METALOSILICATOS OBTENIDOS A PARTIR DE Li^nBu Y LiBDSA	73
3.1.1.3	METALOSILICATOS OBTENIDOS A PARTIR DE ZnMe_2 Y ZnEt_2	78
3.1.1.4	METALOSILICATOS OBTENIDOS A PARTIR DEL LIGANTE H_2L^3	78
3.1.1.5	RESUMEN DE REACTIVIDAD DE HL^1	83
3.1.2	METALOSILICATOS OBTENIDOS A PARTIR DE H_2L^2	84
3.1.2.1	METALOSILICATOS OBTENIDOS A PARTIR DE PRECURSORES ORGANOMETÁLICOS DEL GRUPO 13 (AlMe_3 , AlEt_3 Al^iBu_3 Y GaMe_3).....	84
3.1.2.1.1	FORMACIÓN DE LOS COMPUESTOS $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Me}_2$, $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Et}_2$, $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Bu}_2$ Y $[\text{*L}^2]\text{Ga}_2\text{Me}_2$	93
3.1.2.1.2	EMPLEO DE THF EN LA SÍNTESIS DE $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Me}_2$	96
3.1.2.2	METALOSILICATOS OBTENIDOS A PARTIR DE ZnMe_2 Y ZnEt_2	98
3.1.3	RESUMEN DE REACTIVIDAD DE H_2L^2	102
4	CONCLUSIONES.....	103
4.1	CONCLUSIONES.....	104
4.2	PERSPECTIVAS.....	106
5	REFERENCIAS.....	107
6	ANEXOS.....	116

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Representación sugerida de la estructura general de un CSU.....	16
Figura 1.1 Características requeridas de un material de soporte.	20
Figura 1.2 Representación gráfica del material MCM-41, observado a través de un microscopio de transmisión electrónica (TEM) (I), de su conformación y tamaño de poro promedio (II), la conectividad de unidad SiO ₄ en su estructura (IV) y grupos presentes en su superficie (V): silanol aislado (a), silanol vecinal (b), silanol geminal (c) y puente siloxano (d).....	24
Figura 1.3 Representación general de la estructura de CSU formados a partir de la interacción del precursor metálico con un silanol aislado (a), vecinal (b), geminal (c) y un puente siloxano (d y e).....	26
Figura 1.4 Estructuras sugeridas de la inmovilización de AlMe ₃ en la superficie de sílice para los CSU obtenidos por Bartman(I), ^[85] Scott, (II) ^[86] , Maciel (III) ^[87,88] , y Cóperet (IV) ^[89]	29
Figura 1.5 Silsesquioxanos con: uno (a), dos (b) y tres (c) grupos silanol, estudiados en reacciones con precursores de aluminio.....	34
Figura 1.6 Siloxanos estudiados en reacciones con precursores de aluminio.....	34
Figura 1.7 Silanoles empleados en reacciones con precursores de aluminio.....	35
Figura 1.8 Metalosilicatos obtenidos a partir de precursores metálicos de aluminio y silsesquioxanos.	37
Figura 1.9 Metalosilicatos obtenidos a partir de precursores metálicos de aluminio y siloxanos.	38
Figura 1.10 Metalosilicatos obtenidos a partir silanoles.....	39
Figura 1.11 Compuestos HL ¹ , H ₂ L ² y H ₂ L ³ y estructura molecular de HL ¹ y H ₂ L ² . Los átomos de hidrogeno de H ₂ L ² fueron eliminados para fines de claridad.	42
Figura 1.12 Representación de HL ¹ , H ₂ L ² y H ₂ L ³ con grupos superficiales en materiales de soporte y metalosilicato obtenidos a partir de su empleo como ligantes	43
Figura 3.1 Estructura molecular de [L ¹]AlMe ₂ , [MeL ¹]GaMe ₂ , [L ¹]AlEt ₂ ·AlEt ₃ , [L ¹]AlMe ₂ ·thf y [L ¹]Al ⁱ Bu ₂	65

Figura 3.2 comparativo entre los espectros realizados a las pruebas.....	66
Figura 3.3 Estructura molecular de $[(L^1)_2Li]Li \cdot thf$	74
Figura 3.4 Estructura molecular de $[L^1]Li(LiBDSA)_2$	76
Figura 3.5 Estructura general de los compuestos obtenidos de las reacciones entre $ZnMe_2$ y $ZnEt_2$ con HL^1	78
Figura 3.6 Estructura molecular de $[HL^3]AlEt_2 \cdot thf$ y modelo de conectividad de $[L^3]Al^iBu \cdot THF$ y $[L^3]Zn(ZnEt)_2$	79
Figura 3.7 Posibles especies de la reacción de H_2L^2 con $AlMe_3$ (a - c) y metalosilicatos formados a partir de la reacción de H_2L^2 con $AlMe_3$, $AlEt_3$, Al^iBu_3 y $GaMe_3$	85
Figura 3.8 Espectros de RMN 1H del Ligante H_2L^2 (I), Crudo de la reacción de H_2L^2 con 0.8 equivalentes de $AlMe_3$ (II) y el compuesto de $[*L^2]Al_2Me_2$ (III).....	86
Figura 3.9 Estructura molecular de $[*L^2]Al_2Me_2$, $[*L^2]Al_2Et_2$, $[*L^2]Al_2^iBu_2$ y $[*L^2]Ga_2Me_2$	91
Figura 3.10 Espectro RMN 1H del crudo de reacción entre H_2L^2 y $AlMe_3$ en THF como disolvente de reacción $[*L^2]ZnMe$	97
Figura 3.11 Espectro de RMN de 1H de la prueba entre H_2L^2 y $ZnMe_2$ con tiempo de reacción de 4 h (I) y 16 h (II) y Espectro de RMN de 1H de la prueba entre H_2L^2 y $ZnEt_2$ con tiempo de reacción de 16 h (III)	99
Figura 3.12 Estructura molecular de HL^4 y modelo de conectividad de $[*L^2]ZnMe$	100
Figura 4.1 Modificaión del sustituyente R en HL^1 y sustitución propuesta del átomo de aluminio en la estructura de HL^1	106

RESUMEN

La gran importancia de catalizadores heterogéneos, formados por la inmovilización de un precursor metálico en la superficie de sílice, está íntimamente relacionada con su actividad; sin embargo, existe un desconocimiento estructural de las especies que brindan dicha actividad. Una estrategia utilizada para determinar la relación estructura-actividad de estas especies es la síntesis de compuestos moleculares isoestructurales a las especies activas inmovilizadas. Esta tesis se enfocó en la síntesis de compuestos moleculares isoestructurales a especies propuestas para reacciones entre trialkil derivados de aluminio con la superficie de sílice. Para ello, se seleccionaron como ligantes los compuestos $\text{LAl(H)\{OSi(O'Bu)}_2(\text{OH})\}$ (HL^1), $\text{LAl}\{\text{OSi(O'Bu)}_2(\text{OH})\}_2$ (H_2L^2) y ($\text{L} = \text{HC}[\text{CMeNAr}]_2^-$, $\text{Ar} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$), debido a que estos compuestos emulan, a nivel molecular, los grupos tipo silanol, más comunes en la superficie de sílice. Los trabajos que anteceden a esta línea de investigación y que dan sustento a la realización del proyecto se exponen en la **sección 1**.

Los tri-alkil derivados de aluminio: AlMe_3 , AlEt_3 y $\text{Al}i\text{Bu}_3$ se seleccionaron como reactivos de estudio, debido de la ingente cantidad de estructuras propuestas para los productos de la inmovilización de éstos sobre la superficie de sílice. El planteamiento principal del presente proyecto es determinar sí, a partir de HL^1 y H_2L^2 , es posible obtener metalosilicatos que emulen a las especies formadas en la superficie de sílice. La hipótesis, así como el objetivo general y los objetivos específicos que fundamentan la experimentación realizada, se exponen en la **sección 2**. Además, en la **sección 2** se describe la metodología experimental realizada, al igual que, la caracterización de los compuestos obtenidos mediante diversas técnicas analíticas.

Los resultados obtenidos se discuten y explican a profundidad en la **sección 3**. En total se sintetizaron veinte metalosilicatos basados en los ligantes HL^1 y H_2L^2 y compuestos organometálicos. La estructura de los metalosilicatos obtenidos a partir de HL^1 varía en función del impedimento estérico del reactivo organometálico, estequiometría, así como del disolvente utilizado. La reactividad exhibida entre HL^1 y los reactivos organometálicos demostró que la formación de los metalosilicatos se lleva a cabo mediante protonólisis, entre el compuesto organometálico y el grupo $\text{Si}-\text{OH}$ del ligante, tal y como se observa en la superficie de sílice. Esto condujo a la formación de metalosilicatos con estructuras generales: $\text{LAl(H)\{OSi(O'Bu)}_2(\text{O}-\text{AlMe}_2)$ ($[\text{L}^1]\text{AlMe}_2$) y $\text{LAl(H)\{OSi(O'Bu)}_2(\text{O}-\text{Al}i\text{Bu}_2)(\mu\text{-O'Bu})$ ($[\text{L}^1]\text{Al}i\text{Bu}_2$) ($\text{L} = \text{HC}[\text{CMeNAr}]_2^-$, $\text{Ar} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$). Mientras que, a partir de las reacciones de H_2L^2 con los tri-alkil derivados de aluminio, se observó una transposición del ligante, que resultó en formación de metalosilicatos con la

estructura general: $LAL\{OSi(O^tBu)_2O\}[OSi\{\mu_3-O\}(MR_2)(\mu-O^tBu)\}(O^tBu)\}$ (L = HC[CMeNAr]₂⁻, Ar = 2,6-Pr₂C₆H₃) M = Al, R = Me ([*L²]AL₂Me₂); Et ([*L²]AL₂Et₂); ^tBu ([*L²]AL₂Et₂) y M = Ga, R = Me ([*L²]Ga₂Me₂). La incorporación de otros reactivos en el desarrollo experimental se justifica a lo largo de la **sección 3**. Finalmente, en la **sección 4** se confronta la hipótesis planteada con los resultados obtenidos, conduciendo a las conclusiones del proyecto. Al igual, derivado de lo concluido, se plantean algunas perspectivas para el mejoramiento de la línea de investigación y el desarrollo de proyectos a futuro.

INTRODUCCIÓN

La industria química tomó realce a mediados del siglo pasado gracias al empleo de catalizadores en sus procesos sintéticos. Hoy en día, las síntesis a nivel industrial que emplean catalizadores contribuyen al 60 % de los productos químicos obtenidos y 90 % de los procesos químicos.^[1] La catálisis heterogénea ha dominado este sector a pesar de presentar rendimientos menores que su contraparte, la catálisis homogénea. Esto se fundamenta en la capacidad de preparación, manejo y reutilización de los catalizadores; principalmente, en la facilidad de separación del catalizador y el producto obtenido de la mezcla de reacción. Para la creación de un catalizador heterogéneo se selecciona el precursor metálico que proporcionará la actividad catalítica deseada y se deposita

sobre un material de soporte, este último deberá ser inerte ante las condiciones del proceso.^[2] La sílice (SiO_2) y sus variaciones son de los materiales más utilizados como soporte de precursores metálicos para la fabricación de catalizadores heterogéneos. El precursor metálico reacciona con los grupos funcionales existentes en la superficie del material de soporte, formando especies con una estructura semejante a la representada en la Figura 1. En el caso de la superficie de sílice, las especies formadas presentan la conectividad $\text{Si}-\text{O}-\text{M}'$ característica de los metalosilicatos. Estas especies reciben el nombre de catalizadores de sitio único (CSU) y son las responsables de la actividad en esta clase de catalizadores heterogéneos.

El campo de estudio y aplicación de los catalizadores de sitio único es muy amplio y las variables relacionadas con sus aplicaciones son diversas (temperatura, presión, pH, medio de reacción, velocidad de mezclado, etc.).^[3] Sí bien, es posible manipular las variables del proceso para obtener los resultados deseados, la brecha existente entre el sustrato y el producto obtenido puede relacionarse con la metáfora de “*la caja negra*”, porque no existe un conocimiento puntual sobre la participación de las especies ancladas a la superficie en la transformación del sustrato al producto y en algunos casos sobre la estructura de las especies. Las preguntas que se pretende responder para obtener mayor conocimiento al respecto son: ¿Cuál es la estructura de las especies formadas al inmovilizar el precursor metálico en la superficie del material de soporte? ¿Cómo se lleva a cabo el proceso catalítico por parte de la especie activa? y ¿Qué relación existe entre la estructura de la especie activa y su actividad? Es un hecho que la actividad y los procesos catalíticos de las especies activas están relacionadas con

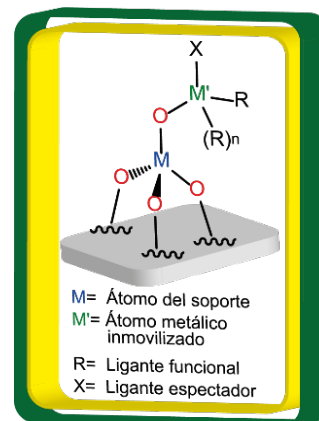


Figura 1 Representación sugerida de la estructura general de un CSU.

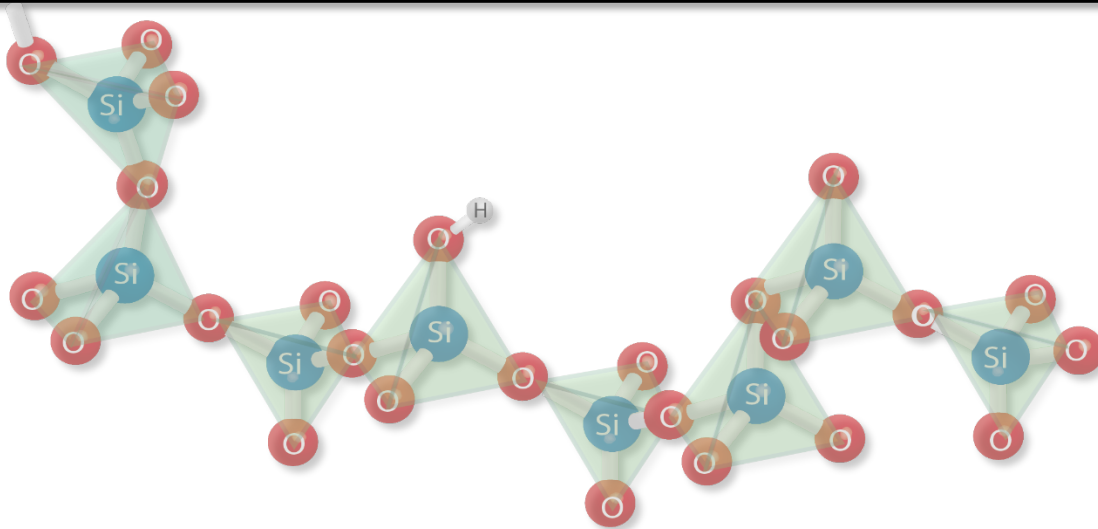
su estructura. De modo más preciso, ésta se relaciona con el átomo metálico involucrado, la cantidad de ligantes (funcionales o espectadores, Figura 1) que éste posee y el modo de unión a la superficie de sílice. Sin embargo, determinar la naturaleza de estas especies no es una tarea trivial. El método directo para analizar estas especies requiere de técnicas analíticas sofisticadas o poco accesibles. Aunado a ello, estas no ofrecen información concluyente acerca de la verdadera conectividad de las especies activas y la dinámica en la transformación del sustrato. Por estos motivos, se realiza un análisis comparativo entre la actividad exhibida por el catalizador heterogéneo y la actividad del precursor en un estado homogéneo (solución). El ejemplo más estudiado y relevante a nivel industrial es la utilización de metallocenos en la polimerización de olefinas, principalmente etileno y propeno (Proceso Ziegler-Natta). A partir del comparativo de la actividad catalítica de metallocenos en solución, con la actividad observada de catalizadores heterogéneos, formados a partir del depósito de los precursores metálicos mencionados (utilizando sílice como material de soporte), se ha concluido la estructura de las especies activas formadas en la superficie de sílice.

La incorporación de alquil derivados de aluminio AlMe_3 , AlEt_3 y Al^iBu_3 (siendo AlMe_3 el más estudiado) como cocatalizadores en los procesos de Ziegler-Natta incrementó la actividad de los catalizadores, su velocidad de reacción, así como la uniformidad de los polímeros obtenidos. Este reactivo organometálico se deposita en la superficie de sílice a través de diferentes metodologías. Sin embargo, el entendimiento de las especies que éste forma al reaccionar con la superficie de sílice es verdaderamente desafiante. Esto es consecuencia de la combinación de los siguientes factores: La alta acidez de Lewis del átomo de aluminio, su oxofilicidad ($\text{Al}-\text{O}$, $D_{298\text{K}}^\circ = 502 \text{ kJ mol}^{-1}$; en comparación con la energía de disociación del enlace $\text{Al}-\text{C}$, $D_{298\text{K}}^\circ = 267.7 \text{ kJ mol}^{-1}$),^[4] el átomo de aluminio no está unido a con un ligante espectador que estabilice el metalosilicato formado y el bajo impedimento estérico del grupo Me. Debido a esto, para el entendimiento de su actividad y participación de los alquil derivados de aluminio en procesos catalíticos se han propuesto diversas posibles especies.

Un método indirecto para analizar y entender la relación actividad-estructura de los sitios activos en la superficie de catalizadores heterogéneos, es la síntesis de compuestos que los igualen a nivel molecular. Para ello, estos compuestos deben cumplir dos criterios principales: Ser análogos estructurales, siendo específicos, deben presentar la misma conectividad y ligantes funcionales enlazados al átomo metálico (Figura 1); ser solubles, para poder determinar analíticamente su estructura tanto en estado sólido como en solución. Como se verá en el desarrollo del proyecto y en la bibliografía consultada, es complicado

estabilizar metalosilicatos moleculares a partir de alquil derivados de aluminio, donde el átomo de aluminio conserve enlazado al menos un grupo alquilo.

En el presente proyecto se propone sintetizar compuestos que serán análogos estructurales de las especies sugeridas como producto de la reacción de alquil derivados de aluminio con sílice. Para llevar esto a cabo, se seleccionaron compuestos tipo silanol (Si-OH) con un alto impedimento estérico y los compuestos organometálicos AlMe_3 , AlEt_3 y Al^iBu_3 como reactivos. El impedimento estérico de los compuestos seleccionados como ligantes ha permitido estabilizar metalosilicatos moleculares con estructuras semejantes a la mostrada en la Figura 1. Por otra parte, el estudio de la reactividad de AlMe_3 , AlEt_3 y Al^iBu_3 es de interés debido a sus ya mencionadas aplicaciones como cocatalizador en procesos Ziegler-Natta y el desconocimiento de la estructura exacta de las especies formadas en la superficie de sílice. Las perspectivas centrales del proyecto son: **analizar la reactividad entre los ligantes de estudio y los reactivos seleccionados, así como realizar el estudio estructural de los metalosilicatos obtenidos.** Esto permitirá demostrar si los ligantes de estudio promueven la formación de metalosilicatos moleculares con estructuras similares a aquellas sugeridas para las especies formadas en la superficie de sílice.



Sección 1

- Antecedentes
- Planteamiento del problema

1.1 ANTECEDENTES

1.1.1 MATERIALES DE SOPORTE PARA CATALIZADORES

Los procesos químicos a nivel industrial son realizados en fase sólida, gaseosa o en solución. Se estima que alrededor del 60 % de estos procesos utilizan diferentes clases de catalizadores heterogéneos.^[1] Una de estas se obtiene al inmovilizar un precursor metálico en la superficie de un material de soporte, siendo este último generalmente insoluble. El rol del material de soporte es sumamente

- Inerte
- Buenas propiedades mecánicas
- Estabilidad ante las condiciones de reacción
- Porosidad
- Alta área superficial

Figura 1.1 Características requeridas de un material de soporte.

importante en los procesos de catálisis heterogénea, los objetivos principales de su uso son la estabilización y dispersión de la fase activa en su superficie aumentando su disponibilidad y facilitar la separación del catalizador del seno de la reacción. La actividad del catalizador heterogéneo dependerá de su composición química y de la sinergia que exista entre la fase activa y el material de soporte. La selección de un material de soporte está dictaminada por las condiciones en las cuales el catalizador debe de operar. Por este motivo, se requiere que el material empleado tenga las propiedades especificadas en la Figura 1.1. Dentro de los materiales más estudiados y empleados para el diseño de catalizadores heterogéneos se encuentran, metales: hierro (Fe),^[5,6] níquel (Ni),^[7,8] platino (Pt),^[9,10] paladio (Pd),^[11,12] rodio (Rh);^[11] titanio^[12], compuestos halogenados: fluoruro de litio (LiF),^[13] cloruro de magnesio (MgCl₂)^[14,15]; a base de carbón: nanofibras,^[16-18] carbón activado,^[19,20] carbón mesoporoso;^[21,22] alumosilicatos: zeolitas^[23-25] y óxidos: sílice (SiO₂),^[24,26-29] óxido de titanio (TiO₂),^[30-32] alúmina (AlO₃),^[33-35] óxido de zinc (ZnO),^[36-38] óxido de magnesio (MgO),^[39-41] y zirconia (ZrO₂).^[42-44] Los óxidos han sido los compuestos más utilizados como materiales de soporte en la creación de catalizadores heterogéneos. Dentro de este grupo, actualmente la sílice y sus variantes son predilectos como materiales de soporte.

1.1.2 PRECURSORES METÁLICOS UTILIZADOS EN LA CREACION DE CATALIZADORES HETEROGENEOS

Los precursores metálicos utilizados para la creación de catalizadores heterogéneos son principalmente sales o complejos metálicos. Estos reaccionan con la superficie del material de soporte para crear las especies que brindan la actividad al catalizador. Los metales de transición son ampliamente utilizados en la creación de catalizadores heterogéneos debido a sus características

electrónicas como: capacidad de cambiar entre estados de oxidación, la presencia de orbitales d vacíos y la posibilidad de presentar diferentes números de coordinación.^[45] El proceso químico en el cual el catalizador heterogéneo es activo, estará directamente relacionado con el o los átomos metálicos involucrados sobre la superficie del material de soporte. Los procesos químicos industriales que utilizan catalizadores heterogéneos son incontables, algunos de los más relevantes son: Haber-Bosch (síntesis de amoníaco, utilizando óxido de hierro),^[46] craqueo de alcanos (obtención de eteno y propeno, utilizando zeolitas),^[47] epoxidación de propileno (obtención de óxido de propileno, utilizando plata soportada en alúmina),^[48] reformación de alcanos (obtención de alcanos cíclicos, utilizando renio soportado en alúmina),^[49] proceso Ziegler-Natta (obtención de polietileno (PET) y polipropileno (PP), utilizando metalocenos/alquilos de aluminio soportados en sílice),^[50] entre otros.

En la actualidad la polimerización de etileno conduce a la producción aproximada de 31 millones de toneladas de polietileno de alta densidad y 20 millones de toneladas polietileno de baja densidad.^[51] Originalmente, la polimerización de alquenos se realizó empleando las sales metálicas $TiCl_4$ y $TiCl_3$.^[52] Estas fueron reemplazadas por complejos metálicos de elementos químicos del grupo 4 (Ti, Zr y Hf), llamados metalocenos. La actividad de estos compuestos en la polimerización de alquenos fue estudiada por Ziegler y Natta.^[51] Se estima que aproximadamente el 60 % de la producción de plásticos se obtiene a través de procesos de Ziegler-Natta.^[53] Los metalocenos más utilizados en la actualidad en estos procesos son: Cp_2TiCl_2 , Cp_2TiMe_2 , $Cp_2TiMeCl$, Cp_2ZrCl_2 , Cp_2ZrMe_2 y $Cp_2ZrMeCl$, donde cada uno de ellos produce polímeros con características diferentes.^[53] Por otra parte, en los procesos de polimerización de alquenos asistidos por metalocenos, se adicionan compuestos metálicos para incrementar la actividad del sistema a través de los efectos cooperativos que existen entre los átomos metálicos presentes. Este tipo de compuestos son llamados “*cocatalizadores*”. Los alquilos de aluminio son utilizados como cocatalizadores en la polimerización de alquenos, siendo el trimetilaluminio ($AlMe_3$) el compuesto más utilizado para esta finalidad.^[54]

1.1.2.1 PARTICIPACIÓN DE ALQUILOS DE ALUMINIO.

Los primeros estudios en la polimerización de etileno que combinaron el empleo de metalocenos y $AlMe_3$, no mostraron buenos rendimientos o ninguna actividad ante la polimerización de propeno. Sin embargo, estas deficiencias en reactividad cambiaron con la adición de agua a la mezcla metaloceno/ $AlMe_3$. Se observó un incremento en la actividad del catalizador; así como mejoras en la estereoregularidad (tacticidad), uniformidad de las especies obtenidas y

distribución homogénea de su peso molecular.^[55] Esto en contraste con la polimerización de alquenos efectuada por TiCl_3 y TiCl_4 .

Los investigadores Sinn y Kaminsky fueron los primeros en aislar las especies obtenidas de la condensación de AlMe_3 y agua.^[56] La hidrólisis incompleta de AlMe_3 conduce a la formación de una mezcla de oligómeros y polímeros con pesos moleculares que varían entre $700 - 20,000 \text{ g mol}^{-1}$ e involucran entre 12 - 200 átomos de aluminio.^[57] Estos compuestos son llamados “*metilalumoxanos*” o “*MAO*”. Los compuestos tipo MAO se describen como cadenas poliméricas de la unidad alumoxano, donde el átomo de aluminio presenta grupos metilo (Me) enlazados $[(-\text{Al}(\text{Me})-\text{O}-)]_n$. Además de estructuras poliméricas, se ha logrado determinar la existencia de estructuras poliédricas o esféricas y más recientemente se ha propuesto la formación de estructuras tipo nanotubo.^[58] Se considera que en los compuestos tipo MAO los átomos de aluminio presentan un número de coordinación cuatro, con geometrías tetraédricas distorsionadas; por otra parte, se ha estimado para ellos como fórmula general: $\text{Me}_{1.45}\text{AlO}_{0.75}$.^[58] La participación de estos compuestos en la polimerización de alquenos, es la abstracción de uno o más grupos funcionales del complejo metalocénico y en la transferencia del grupo alquilo a la cadena polimérica en formación.

Dentro del grupo de alquilos de aluminio, el AlMe_3 es el compuesto más estudiado como cocatalizador en la polimerización de alquenos asistida; sin embargo, trietilaluminio (AlEt_3) y triisobutilaluminio (Al^iBu_3) también son empleados para este propósito. Los compuestos tipo MAO derivados exclusivamente de AlMe_3 se vuelven insolubles una vez que han perdido disolvente. Por este motivo, generalmente se utilizan mezclas $\text{Al}^i\text{Bu}_3/\text{AlMe}_3$, para aumentar la solubilidad del producto obtenido.^[55] Esto se sustenta en la presencia de grupos ^iBu remanentes del proceso de hidrólisis. No obstante, existen reportes de la actividad de Al^iBu_3 como cocatalizador en la polimerización de 1-hexeno.^[59] Mientras que, para el compuesto AlEt_3 (al igual que AlMe_3) se ha reportado su actividad como cocatalizador en la polimerización de eteno, propeno, buteno, isobuteno, 1-hexeno, etc. Los pesos moleculares y tacticidad de los polímeros obtenidos está en relación con el tamaño del grupo alquilo enlazado al átomo de aluminio.^[60] Los compuestos AlEt_3 y Al^iBu_3 también son utilizados después de su hidrólisis parcial, obteniéndose mezclas de monómeros y oligómeros llamados etilalumoxanos (*EAO*) e isobutilalumoxanos (*iBAO*), respectivamente.

Una vez descubierta su actividad catalítica en la polimerización de alquenos de los sistemas metaloceno/MAO se estudió el uso de la sílice amorfa como soporte para facilitar la separación del catalizador y cocatalizador. Desde esa época hasta la actualidad existen tres procedimientos distintos para el depósito de este sistema en la superficie de sílice. 1) El depósito del MAO seguido por el depósito del metaloceno; 2) El depósito simultáneo del MAO y del metaloceno y 3) El depósito del metaloceno y el subsecuente depósito del MAO. Cada una de estas metodologías tiene influencias específicas en el proceso y la composición de los productos obtenidos.^[55] A pesar de la metodología utilizada, lo que es necesario resaltar, es el estudio de la interacción del sistema metaloceno/MAO con la superficie de sílice. La interacción de los metalocenos con la superficie de sílice no es tan compleja presentando la formación de pocas especies de metalosilicatos. En comparación, aún existe un debate abierto acerca de la verdadera interacción de los compuestos tipo MAO con la superficie de sílice. Debido a su naturaleza como agregados, las partículas de MAO no presentan un buen anclaje, derivando en su lixiviación al aumentar la concentración del compuesto a depositar y al recuperar el catalizador. Por otra parte, también se reporta la pasivación de estas partículas después de tratamientos posteriores, como lo es la reacción con el metaloceno. Derivado de estas observaciones, fue sugerido que durante la creación del catalizador heterogéneo basado en el sistema metaloceno/MAO soportado en sílice, los compuestos tipo MAO en realidad actúan como donadores de las moléculas de AlMe_3 fisosorbidas en su superficie, siendo estas las responsables de reaccionar con el material de soporte.^[55] Por estos motivos, el depósito directo de AlMe_3 sobre la superficie de sílice ha sido adoptado como una alternativa que ha demostrado superar la pérdida de actividad observada en sistemas que utilizan MAO.

1.1.3 MATERIALES DE SOPORTE A BASE DE SÍLICE.

Los materiales a base de sílice más estudiados y utilizados en la actualidad como soporte de catalizadores heterogéneos son: sílice mesoporosa (aerosil 200®, obtenida por el tratamiento térmico de sílice), materiales mesoporosos (SBA-15 de sus siglas en inglés: *Santa Barbara Amorphous No. 15*^[61] y MCM-41 de sus siglas en inglés: *Mobile Composition of Matter No. 41*,^[62] obtenidos por procesos sol-gel) o en combinaciones con alúmina ($\text{SiO}_2\text{:AlO}_3$ 135® o Al-MCM-41, siendo esta última sintetizada por procesos sol-gel y con una relación Si:Al = 25).^[63] Los materiales mesoporosos a base de sílice han tomado importancia en el diseño de catalizadores heterogéneos debido a que cumplen con las especificaciones requeridas de un material de soporte (sección 1.1.1); tales como: ser considerados químicamente inertes, térmicamente estables, tener buena estabilidad a diferentes

condiciones de reacción (excepto a valores de pH > 8), gran área superficial y tamaño de poro regulable y homogéneo.^[64]

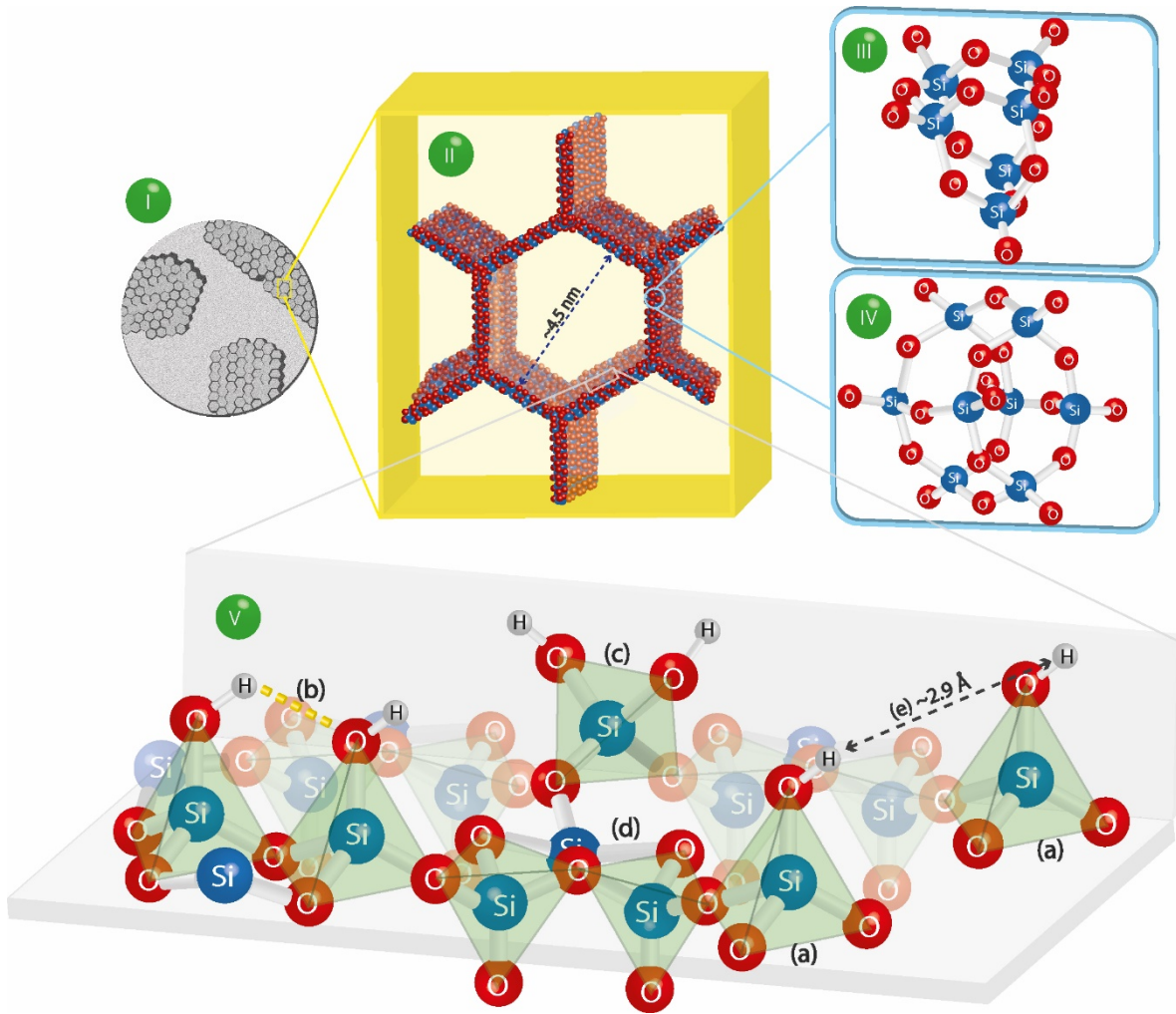


Figura 1.2 Representación gráfica del material MCM-41, observado a través de un microscopio de transmisión electrónica (TEM) (I), de su conformación y tamaño de poro promedio (II), la conectividad de unidad SiO_4 en su estructura (IV) y grupos presentes en su superficie (V): silanol aislado (a), silanol vecinal (b), silanol geminal (c) y puente siloxano (d).

Las estructuras de materiales mesoporosos a base de sílice obtenidos por procesos sol-gel presentan una distribución periódica de sus poros rodeados por la matriz del material, formando estructuras que asemejan a las celdas de un panel (Figura 1.2, I). El tamaño de poro de materiales de sílice varía en un rango de 1.2 a 7.5 nm, siendo los materiales MCM-41 y SBA-15 los que presentan los mayores diámetros de 4.2 y 7.5 nm respectivamente. (Figura 1.2, II).^[61, 62]

Cualquier material derivado de sílice está formado por la concatenación de unidades silicato (SiO_4^{4-}). Esto da lugar a la formación de múltiples arreglos dentro

de la matriz del material, tales como: anillos dobles de seis u ocho miembros (D3R y D4R, respectivamente) conectados a través de puentes siloxanos ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$). Figura 1.2 (III y IV). No obstante, la superficie del material de soporte es la única parte involucrada y realmente importante en la creación de un catalizador heterogéneo.

1.1.3.1 ESTRUCTURA DE LA SUPERFICIE DE SÍLICE

Las características de la superficie de un material de soporte son importantes en el estudio de sus reacciones con un precursor metálico durante el depósito. En la superficie de sílice se encuentran dispersos grupos silanol ($\text{Si}-\text{OH}$), que no participaron en la formación de puentes siloxano ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$).^[65] Estos se encuentran clasificados en relación al número de grupos $-\text{OH}$ enlazados al átomo de silicio e interacciones que puedan tener entre ellos. Cuando un átomo de silicio tiene enlazado únicamente un grupo $-\text{OH}$ y este no presenta interacción con algún otro grupo silanol, se le llama "*silanol aislado*" [Figura 1.2 (V, a)]. Por otra parte, al existir una interacción de puente de hidrógeno entre dos grupos silanol de unidades SiO_4 adyacentes se les denomina "*silanoles vecinales*" [Figura 1.2 (V, b)]. Finalmente, si el átomo de silicio está enlazado a dos grupos $-\text{OH}$ se nombra "*silanol geminal*" o "*silanoldiol*" [Figura 1.2 (V, c)]

La concentración de grupos silanol en materiales de sílice es directamente proporcional a su superficie. La determinación de la concentración de los grupos silanol presentes en estos materiales se realiza combinando técnicas de determinación de área por adsorción de nitrógeno (BET)^[66] y técnicas para determinar la presencia de los grupos OH en la superficie, (como lo son: intercambio de deuterio, RMN ^{29}Si , termogravimetría, espectrometría de masas y titulaciones con piridina, trimetilsilano, reactivos organometálicos, etc.).^[67-72] Los resultados de diversas investigaciones concluyen que la concentración aproximada de grupos $-\text{OH}$ presentes en la superficie de cualquier material a base de sílice se encuentra en el intervalo $4.6 - 4.9 \text{ OH/nm}^2$.^[73] Esta concentración es independiente de la técnica de fabricación del material e involucra un conteo global de los diferentes grupos silanol presentes. Sin embargo, la concentración final de los grupos $-\text{OH}$ en la superficie de un material a base de sílice dependerá del tratamiento térmico que este reciba. Los derivados de sílice que son utilizados como materiales de soporte, en la creación de catalizadores heterogéneos, son tratados térmicamente con el objetivo de eliminar los grupos geminales y vecinales, para promover únicamente la existencia de grupos silanol aislados. En la Tabla 1.1 se presentan algunas condiciones y propiedades específicas de los materiales a base de sílice comúnmente empleados como materiales de soporte, demostrando la disminución de la concentración de los grupos $-\text{OH}$ conforme

aumenta la temperatura del tratamiento térmico. Sin embargo, a pesar de recibir un tratamiento térmico de 700 °C, se estima que en la superficie de sílice amorfa el 10 % de los grupos -OH presentes, pertenecen a grupos vecinales.^[74] El estudio de las propiedades de la superficie del material de soporte es indispensable para conocer y determinar su interacción con el precursor metálico.

Tabla 1.1 Características de materiales a base de sílice empleados como materiales de soporte

Material	Tratamiento térmico (°C)	Área (m ² g ⁻¹)	Concentración de OH-nm ⁻²
Sílice amorfa ^[74]	700	~350	~4.9
MCM-41 ^[72]	550	~1175	~2.7
SBA-15 ^[75]	450	~850	~4.5
Al-MCM-41 ^[76]	110	~633	~0.86

1.1.4 CATALIZADORES DE SITIO ÚNICO (CSU)

Los precursores metálicos interactúan con los grupos silanol y siloxanos presentes en la superficie de sílice para formar los sitios catalíticamente activos. Esto se realiza a través de un proceso llamado “*inmovilización*”. La inmovilización del precursor metálico puede producirse de dos maneras: a través de la formación de un enlace covalente con los grupos tipo silanol presentes (quimisorción; Figura 1.3, a - d) o por medio de una interacción donador-aceptor con átomos de oxígeno presentes en puentes siloxano (fisorción; Figura 1.3, e).^[77,78]

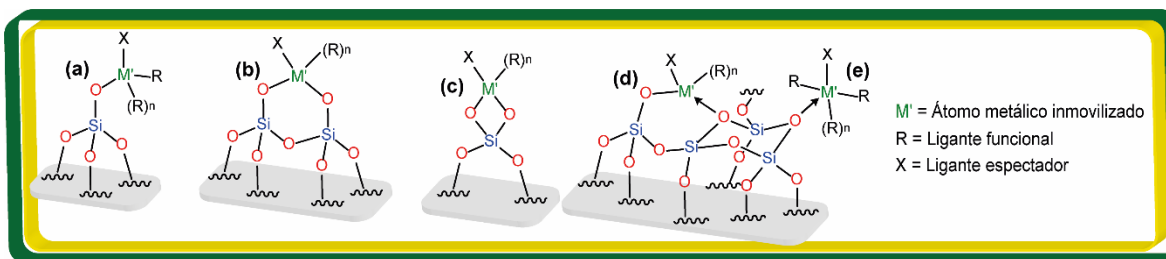


Figura 1.3 Representación general de la estructura de CSU formados a partir de la interacción del precursor metálico con un silanol aislado (a), vecinal (b), geminal (c) y un puente siloxano (d y e)

El objetivo principal de promover la presencia únicamente de grupos tipo silanol aislados en la superficie del material es favorecer, durante el proceso de inmovilización, una distribución y estructura lo más homogénea posible de los sitios activos en el catalizador heterogéneo. Aunque esto pareciera ser irónico,

tiene motivos aplicativos específicos, como lo son: homologar el proceso catalítico, así como la obtención de productos con características homogéneas (uniformidad, esteroregularidad y peso molecular). De igual manera, con esto se pretende evitar que se disminuya o pierda la actividad del precursor metálico debido a problemas como la aglomeración o lixiviación. La inmovilización del precursor metálico sobre la superficie de sílice se realiza empleando metodologías de depósito como: depósito de capa atómica,^[79] depósito químico en fase vapor,^[80] impregnado,^[81] entre otras. La técnica de impregnado es la más utilizada en la creación de catalizadores heterogéneos a nivel industrial, gracias a la facilidad del procedimiento. Este consta en sumergir el material de soporte en una solución del precursor metálico lo que permite ahorrar en materias primas y necesita instrumentación más sencilla, en comparación con otras técnicas de depósito.^[81] Sin embargo, ninguna técnica de depósito ofrece un control de la reactividad ni de la distribución del precursor metálico sobre la superficie de sílice.

La reacción del precursor metálico con los grupos -OH de la superficie de sílice resulta en la formación de enlaces Si—O—M, los cuales son característicos de un metalosilicato. Cuando las especies o metalosilicatos formados en la superficie del material de soporte presentan actividad catalítica y se encuentran lo suficientemente aisladas entre sí, se denominan *"catalizadores de sitio único"* o abreviando: *"CSU"*. Se ha sugerido que esta separación es idónea cuando existe una distribución de una a dos especies por nanómetro cuadrado.^[77,78] Un CSU se considera un híbrido entre un catalizador heterogéneo y uno homogéneo. La especie activa combina la insolubilidad y rigidez otorgada al estar enlazado al material de soporte, así como una actividad catalítica específica al ser una especie aislada, como si estuviera en un sistema molecular homogéneo.

Los CSU de un sistema heterogéneo son definidos formalmente como: *"Un catalizador constituido por un átomo metálico, ion o un pequeño grupo de átomos, enlazados a través de los ligantes superficiales a una matriz rígida"*.^[82] En este contexto, debe considerarse que la característica más importante de la inmovilización de un precursor metálico para crear un CSU es su estructura. Esta asemeja a un *"grupo terminal"*, al tomar en consideración que la especie formada presenta una estructura $[(-\text{SiO}_3-\text{SiO}_2-\text{O}-)_n\text{M}(\text{R})_{m-n}]$; $n = 1$, silanol aislado (Figura 1.3, a, $n = 2$, silanol vecinal (Figura 1.3, b)] donde la conectividad metalosilicato (Si—O—M) puede considerarse como el final de la red polimérica de la matriz silicato.^[83] Es importante enfatizar la presencia de grupos lábiles enlazados al átomo metálico, los cuales participan en los procesos catalíticos y necesitan estar presentes después del proceso de inmovilización. La sustitución total de éstos es indeseable, debido a que inhibe la actividad catalítica del centro metálico. Esto sucede en cavidades muy delgadas del material o por la inserción del átomo

metálico en la matriz del material. La estructura de los metalosilicatos formados en la superficie de sílice parece ser sencilla desde el punto de vista hipotético; sin embargo, la determinación inequívoca de ésta es en extremo complicada.

La complejidad en el estudio de las especies formadas en la superficie de sílice durante la inmovilización de un precursor metálico radica en la escasa concentración de éstas, al compararse con la totalidad del material. Debido a que su presencia es únicamente superficial, se requiere de técnicas analíticas sofisticadas para determinar su estructura. Estas técnicas son: Absorción de rayos X en la estructura fina y Absorción de rayos X en estructura borde, las cuales se realizan utilizando rayos X de alta energía. Estos son obtenidos solamente en un sincrotrón. Aunado a estos estudios, se incluyen técnicas espectroscópicas adicionales como: RMN multinuclear en estado sólido, IR de reflectancia difusa, UV-vis, Raman y métodos teóricos, como el modelado computacional.^[84]

La determinación de la estructura de las especies activas es importante para entender su relación con la actividad observada del catalizador heterogéneo. El total entendimiento de esta relación estructura-actividad de los CSU permitiría optimizar los procesos catalíticos en función de su naturaleza, así como el diseño de mejores catalizadores heterogéneos, resultando en procesos más económicos y eficientes. Sin embargo, sí bien las técnicas analíticas mencionadas proporcionan información alrededor del CSU, no ofrecen una respuesta definitiva de la estructura del sitio activo. Esto queda principalmente expuesto en las múltiples especies que son sugeridas de la inmovilización de un solo precursor metálico. El conjunto de estas especies muestra una actividad observable, aplicable e irrefutable, pero... ¿Cuál es verdaderamente la responsable de la actividad catalítica?

1.1.4.1 CSU OBTENIDOS A PARTIR DE ALQUILOS DE ALUMINIO

La relevancia del empleo de alquilos de aluminio, en los procesos de polimerización de olefinas asistidas por metalocenos, se discutió en la sección 1.1.2.1. En ella se menciona que los compuestos tipo MAO son los responsables de actuar en la abstracción de grupos funcionales del metaloceno o en la transferencia del grupo alquilo al átomo metálico del metaloceno. Sin embargo, como se mencionó en dicha sección, aún existe un debate abierto acerca de la verdadera interacción de éstos con la superficie de sílice. Por lo tanto, se ha propuesto que los compuestos tipo MAO en realidad actúan como donadoras de moléculas de $AlMe_3$ fisosorbidas o coordinadas en su superficie, siendo éstas las responsables de formar las especies activas en la superficie de sílice.^[55] La reactividad de compuestos tipo MAO con la superficie de sílice fue estudiada por Zakharov a través de métodos computacionales y espectroscopía IR. Sus estudios

demostraron que la reacción procede a través de un proceso de protonólisis, liberando metano. También demostró la baja reactividad y quimisorción del seno del material tipo MAO con la superficie de sílice.^[85] Bajo este orden lógico, Chan estudió la inmovilización directa de AlMe_3 sobre materiales a base de sílice y su influencia en procesos catalíticos de polimerización de alquenos evaluando parámetros como hidrólisis y diferentes tiempos de añejamiento.^[55]

Diversos grupos de investigación han estudiado la interacción de alquilos de aluminio con la superficie de sílice, con el objetivo de determinar o deducir las especies formadas y entender (en función de su estructura) su participación en los procesos catalíticos.

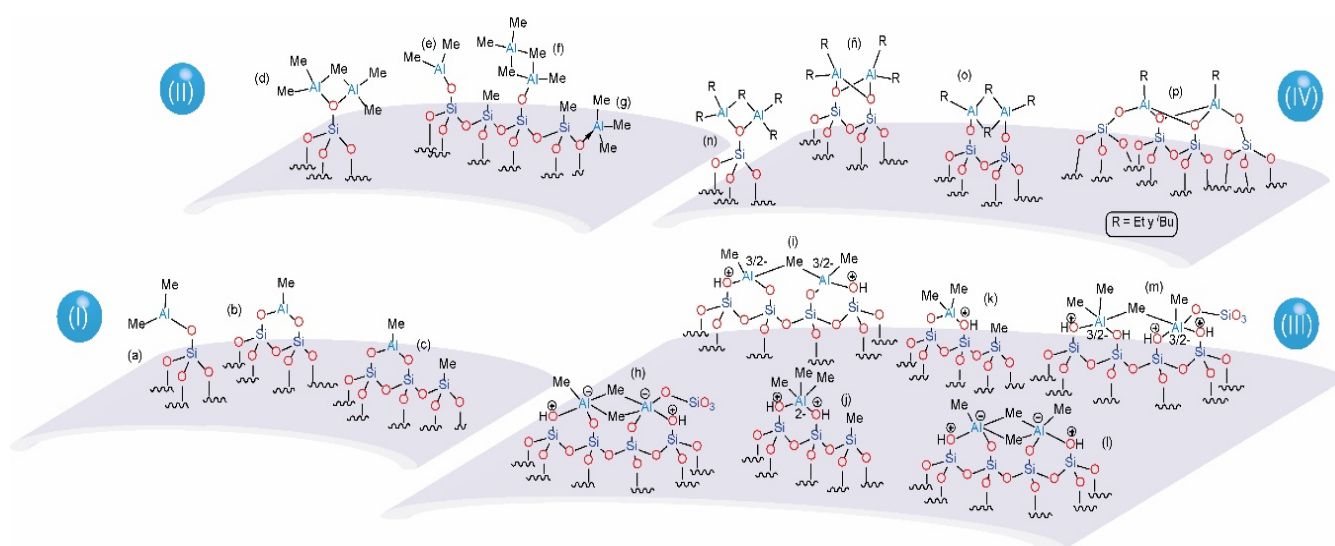


Figura 1.4 Estructuras sugeridas de la inmovilización de AlMe_3 en la superficie de sílice para los CSU obtenidos por Bartman (I),^[85] Scott, (II)^[86], Maciel (III)^[87,88], y Cóperet (IV)^[89].

El grupo de investigación de Bartman propuso un modelo de quimisorción de AlMe_3 sobre sílice, basado en la observación de enlaces Al—Me y Si—Me a través de espectroscopía IR. En este modelo, se sugiere la formación de metalosilicatos monometálicos, donde el átomo de aluminio presenta un número de coordinación tres [Figura 1.4, (I)]. Por otra parte, estos metalosilicatos son formados de la interacción directa de AlMe_3 con los grupos tipo silanol aislado y vecinales presentes (Figura 1.4, a y b) o incluso puede promoverse la ruptura de los puentes siloxano de la superficie, propiciando la formación del metalosilicato y un enlace Si—Me , a través de la migración del grupo alquilo (Figura 1.4, c); siendo estas especies las predominantes a temperatura ambiente.^[86] Su hipótesis concuerda con la eliminación total de los grupos Si—OH observada en su experimentación. El mismo grupo también propuso que las especies tricoordinadas de aluminio son las responsables de la abstracción de los grupos salientes del metaloceno debido a su

alta acidez de Lewis. Por otra parte, Scott y colaboradores propusieron que los metalosilicatos, obtenidos de la inmovilización de AlMe_3 en la superficie de sílice [Figura 1.4, (II)], son producto de la interacción de grupos silanol aislados con la forma dimérica de AlMe_3 (Figura 1.4, d y f). La característica principal de este modelo es la formación de metalosilicatos donde los átomos de aluminio presentan números de coordinación de cuatro. En este modelo también se acepta la ruptura de los puentes siloxano por parte de AlMe_3 para promover la formación del metalosilicato y la migración del grupo alquilo al átomo de silicio de la unidad silicato adyacente (Figura 1.4, e) y es sugerida la formación de aductos entre AlMe_3 y puentes tipo siloxano (Figura 1.4, g).^[87]

Un estudio más formal en el análisis de los metalosilicatos formados en la superficie de sílice durante la inmovilización de AlMe_3 y el comportamiento de éstos en reacciones de hidrólisis, fue desarrollado por el grupo de investigación de Maciel. Para realizar sus estudios, emplearon RMN multinuclear en estado sólido para los núcleos ^{13}C , ^{27}Al y ^{29}Si . Sus estudios corroboraron que la protonólisis de AlMe_3 promueve la formación de enlaces $\text{Si}-\text{Me}$. Aunado a ello, sugieren la formación de las especies $(-\text{O}_3\text{SiO})_{4-n}\text{Si}-(\text{Me})_n$ ($n = 2$ y 3) y $(-\text{O}_3\text{SiO})_3\text{Si}-\text{O}-\text{Me}$; determinando que, la especie mayoritaria es aquella con un grupo Me enlazado al átomo de silicio. Referente a los metalosilicatos formados, los experimentos de ^{27}Al demostraron que los átomos de aluminio involucrados en estos presentan números de coordinación de cuatro, cinco y seis; siendo mayoritarias las especies pentacoordinadas. Esto rompió con el paradigma de las especies tri y tetracoordinadas sugeridas por Bartman y Scott. Para proponer la estructura de los metalosilicatos formados, determinaron la concentración de los grupos superficiales $\text{Si}-\text{OH}$, la cantidad de enlaces $\text{Si}-\text{Me}$, $\text{Si}-\text{O}-\text{Me}$ y $\text{Al}-\text{Me}$ presentes después de la reacción, todo esto apoyado con la información obtenida por RMN multinuclear en estado sólido. Con el análisis de la información recopilada, sugirieron un total de trece estructuras diferentes que satisfacen y se ajustan con la información obtenida [(Figura 1.4, (III)]. Sin embargo, en su trabajo se refieren a todas especies como “hipotéticas” y no se proporciona ningún sustento acerca de su existencia.^[88,89]

La inmovilización de AlEt_3 y Al^iBu_3 en materiales mesoporosos de sílice fue estudiada por el grupo de investigación de Coperet. Para determinar la estructura de las especies formadas, emplearon los mismos análisis espectroscópicos que utilizó Maciel en sus investigaciones e incorporaron métodos computacionales para analizar los resultados obtenidos y presentar un sustento sólido en la deducción de su estructura. La reactividad de AlEt_3 y Al^iBu_3 con una superficie de sílice muestra un patrón semejante a la observada para AlMe_3 . Se observó la eliminación de todos los grupos $\text{Si}-\text{OH}$ de la superficie y la formación de las

especies $(-O_3SiO)_{4-n}Si-(R)_n$ ($R = Et$ e tBu ; $n = 1, 2$ y 3) a causa de la migración de los grupos alquilo y la liberación del respectivo alcano como producto de reacción (H^+Et e H^+tBu). El análisis de RMN en estado sólido de ^{27}Al indicó que en la mayoría de las especies formadas a partir de $AlEt_3$, los átomos de aluminio involucrados presentan números de coordinación de cuatro; mientras que, para las especies formadas a partir de Al^iBu_3 , muestran números de coordinación de cuatro, cinco y seis. A través de estos resultados y con el apoyo de los métodos computacionales, sugieren que los metalosilicatos formados a partir de $AlEt_3$ y Al^iBu_3 presentan estructuras diméricas (a pesar de que Al^iBu_3 es monomérico en solución) [Figura 1.4, (IV)], formadas por la interacción de tres centros dos electrones ($3c-2e$) con el grupo alquilo [Figura 1.4, o] o con una o más unidades silanol [Figura 1.4, n, ñ y p]. Esto justifica el número de coordinación de cuatro observado para los productos obtenidos con ambos reactivos. Sin embargo, los átomos de aluminio con números de coordinación de cinco y seis observados en las pruebas con Al^iBu_3 son explicados por la inserción de estos en la matriz del material.^[90]

Las investigaciones aquí expuestas demuestran la complejidad del estudio de la estructura de los CSU formados en la superficie de sílice. Se observa que los métodos analíticos directos no brindan una información contundente acerca de la verdadera naturaleza y conectividad de estos. Por estos motivos, al no existir una total claridad de la estructura de éstos, son comúnmente referidos como *especies superficiales hipotéticas*. Este problema es general para cualquier precursor metálico inmovilizado en la superficie de un material de soporte. Para tratar de deducir cuál de las especies formadas es la responsable de la actividad del catalizador heterogéneo, se realiza un comparativo entre los resultados obtenidos con el catalizador heterogéneo (sólido) y aquellos observados para los precursores metálicos en un sistema homogéneo (solución). Una propuesta para solucionar estos problemas es la síntesis de compuestos que iguallen, a un nivel molecular, las especies formadas durante la inmovilización de un precursor metálico en la superficie de sílice. Al tener un compuesto que sea un análogo estructural de estas especies, puede utilizarse como una referencia para estudiar y asignar con mayor objetividad la relación estructura-actividad de un CSU.

1.1.5 MODELOS MOLECULARES DE CSU

Los métodos de análisis de las especies superficiales de un material de soporte permiten realizar un análisis deductivo de su estructura. Sin embargo, como se observó en la sección anterior, algunos de sus resoluciones son meramente especulativas. A pesar de que la relación estructura-actividad del CSU puede determinarse teóricamente (a través de métodos computacionales) no ofrece una demostración experimental que evidencie a las especies responsables

de la actividad observada. Por estos motivos, se plantea que los análisis directos de los CSU no brindan una respuesta definitiva al entendimiento estructural de las especies formadas ni de su actividad *in-situ*. Un método indirecto para estudiar los sitios activos en catalizadores heterogéneos y entender su relación estructura-actividad, es la síntesis de compuestos que sean análogos estructurales de las especies esperadas o propuestas de la reacción de un precursor metálico con la superficie del material de soporte. Lo ideal en este método sería que los resultados obtenidos de la caracterización y actividad, del análogo estructural (nivel molecular, sistema homogéneo) sirvan para realizar un análisis inductivo de lo observado en el CSU (bulto, sistema heterogéneo).

Los análogos estructurales de CSU, representan una porción mínima de la totalidad del material estudiado, específicamente de las especies responsables de la actividad observada. Este tipo de compuestos se denominan "*modelo molecular*" y sirven como una representación a nivel molecular de entidades más grandes que permitan estudiar su estructura y actividad. Las características anheladas de un compuesto que sirva como modelo molecular es su isoestructuralidad con las especies replicadas y una buena solubilidad.^[91] Esta última permite analizar su estructura y actividad en un sistema homogéneo, con variables y parámetros controlables. La solubilidad de estos compuestos permite analizarlos por técnicas analíticas convencionales en solución como RMN, IR, EM, e incorporando DRX de monocristal. Esta última es sumamente importante en este tipo de estudios, debido a que permite esclarecer la estructura de manera inequívoca en estado sólido y demostrar sí es equiparable lo que se está pretendiendo igualar. Un sistema homogéneo permite realizar un mejor análisis y manipulación de las variables involucradas: estequiometría, presión, disolventes, etc.; además, posibilita realizar un mejor seguimiento de la actividad y los procesos de transformación del sustrato al producto (en comparación con un sistema heterogéneo). Esto ayuda a comprender la relación actividad-estructura de los compuestos que actúan como modelos moleculares y abre nuevos horizontes para los sistemas heterogéneos; tales como, el diseño de precursores metálicos con un mejor desempeño como catalizadores y un mejor conocimiento de las variables y su influencia en los procesos catalíticos.

La síntesis de metalosilicatos moleculares análogos a las especies propuestas para un CSU está condicionada primordialmente a dos factores: 1) El precursor metálico; el cual será aquel utilizado para la creación del CSU y 2) Un ligante que emule los grupos tipo silanol de la superficie de sílice, para lo cual, el átomo de silicio deberá tener grupos funcionales -OH y presentar un entorno tipo silicato SiO_4^{4-} . Por otra parte, tal como se mencionó en la sección 1.1.4, los grupos funcionales enlazados al átomo metálico (del metalosilicato formado) participan en

la actividad del sitio catalítico. Por lo tanto, el producto final de la reacción entre el ligante y el precursor metálico deberá conservar parte de estos grupos.

1.1.6 MODELOS MOLECULARES DE GRUPOS SUPERFICIALES TIPO SILANOL

El diseño de la síntesis de un metalosilicato molecular que actúe como análogo estructural de las especies activas presentes en un catalizador heterogéneo está delimitado esencialmente a la reacción del compuesto que se desempeñe como ligante tipo silanol y es capaz de estabilizar el metalosilicato deseado. En este ligante, el átomo de silicio debe de presentar un entorno tipo silicato (SiO_4^{4-}). Con el objetivo de contar con ligantes que sirvan en la obtención de metalosilicatos moleculares, se han sintetizado y estudiado una gran variedad de compuestos que pretenden ser análogos estructurales de los grupos tipo silanol presentes en la superficie de sílice (principalmente aislados y vecinales). Estos compuestos pertenecen a las familias de silanoles, silanodiolos, silanotriolos, siloxanos y silsesquioxanos. A continuación, se presentarán diferentes grupos de estos compuestos.

1.1.6.1 SILSESIQUOXANOS

Los silsesquioxanos son compuestos híbridos orgánico-inorgánicos sintetizados a partir de la hidrólisis de trialcóxi o triclorosilanos [$\text{Si}(\text{OEt})_4$, $\text{Si}(\text{O}^i\text{Pr})_4$, ØSiCl_3 , $\alpha(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{SiCl}_3$, ØSiBr_3 , $\alpha(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{SiBr}_3$ }, entre otros].^[92-97] La hidrólisis controlada de estos precursores conduce a la formación de silanotriolos como intermediarios (sección 1.1.6.3); los cuales, bajo un estricto control de las condiciones de reacción, dan paso a la formación de estructuras poliédricas completamente condensadas de fórmula $(\text{RSiO}_{3/2})_n$ o condensados incompletamente con fórmula $[\text{RSiO}_{3/2-x}(\text{OH})_{2x}]_n$ (Figura 1.5). Estos compuestos han tenido múltiples aplicaciones en las áreas de catálisis, química de coordinación, dispositivos electrónicos, etc.^[98] La síntesis controlada de silsesquioxanos es realmente complicada. Y depende de diversas variables como: la naturaleza del precursor silano, solventes, catalizador y su concentración, cantidad y pureza del agua, control de la temperatura y la solubilidad de los productos finales. Aunado a todas estas variables, los rendimientos reportados en la obtención de silsesquioxanos condensados incompletamente (Figura 1.5) no sobrepasan el 40 %.^[92-97] Esto es consecuencia de la formación de múltiples especies durante su síntesis. Los silsesquioxanos son considerados buenos análogos de la superficie de sílice, al compartir similitudes estructurales y electrónicas.^[95,96] Además, dependiendo de la ruta sintética utilizada, pueden obtenerse silsesquioxanos con uno, dos o tres grupos silanol en

su estructura. Esto les permite actuar como ligantes mono o multidentados en la creación de metalosilicatos moleculares.

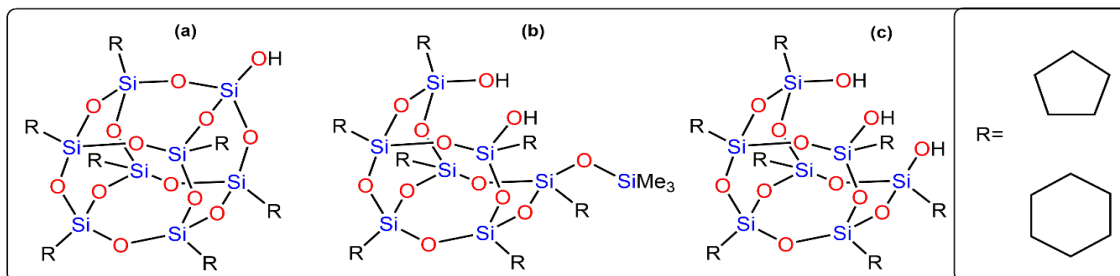


Figura 1.5 Silsesquioxanos con: uno (a), dos (b) y tres (c) grupos silanol, estudiados en reacciones con precursores de aluminio.

1.1.6.2 SILOXANOS

El puente Si-O-Si es la unidad característica de un compuesto tipo siloxano. Esta unidad está presente en silsesquioxanos, en polímeros de silicio (siliconas), derivados de sílice, etc. Sin embargo, en esta sección se refiere específicamente como siloxanos a los compuestos moleculares no poliédricos con una conectividad HO-Si-O-Si-OH. Algunos de los siloxanos funcionales más estudiados en la síntesis de metalosilicatos moleculares se presentan en la

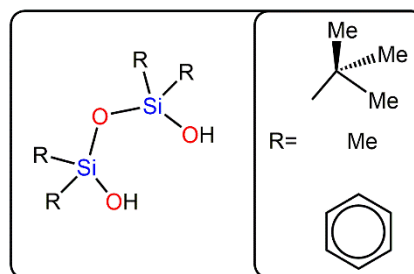


Figura 1.6 Siloxanos estudiados en reacciones con precursores de aluminio.

Figura 1.6. Las principales rutas sintéticas para estos compuestos son: la reacción de hexaclorodisiloxano $[(Cl_3Si_2)O]$ con sales alcalinas del sustituyente R (KO^tBu , $LiMe$, Li^tBu , LiC_6H_5) seguido por una hidrólisis en medio básico.^[99,100] También pueden ser obtenidos de la condensación de dos moléculas del respectivo silanodiol (Sección 1.1.6.3). Al igual que los silsesquioxanos, la síntesis de siloxanos está regida por un estricto control de las condiciones de reacción. Además, estos compuestos muestran autocondensación durante su almacenamiento o durante la reacción con precursores metálicos, para dar paso a la formación de siloxanos cíclicos o polímeros amorfos, como las siliconas.^[99] Los siloxanos pueden considerarse una excelente opción para representar un grupo vecinal de la superficie de sílice. Sin embargo, su baja estabilidad y las dificultades en su obtención han propiciado que sean menos estudiados en la síntesis de metalosilicatos en comparación con los silsesquioxanos y silanoles, aunque representan modelos moleculares de grupos Si-OH vecinales.

1.1.6.3 SILANOLES

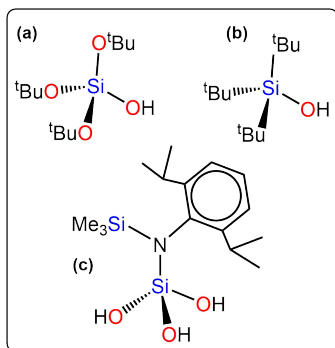


Figura 1.7 Silanoles empleados en reacciones con precursores de aluminio.

Los silanoles se clasifican acorde el número de grupos -OH enlazados al átomo de silicio; denominándose como: monosilanoles, silanodiolos, silanotrioles (Figura 1.7). Al igual que los siloxanos y silsesquioxanos, la síntesis tradicional de silanoles consiste en una reacción de un compuesto halogenado de silicio con una sal alcalina del sustituyente a enlazar al silicio (KO^tBu, Li^tBu) con una posterior hidrólisis en medio básico.^[101] Sin embargo, en años recientes se ha reportado la obtención de silanoles a partir de la hidrólisis de acetatos de silicio,^[102] hidrólisis de alcóxidos^[103] y a través de la oxidación de silanos.^[104]

En el grupo de los silanoles se encuentran compuestos con estructuras muy diversas. El triterbutoxisilanol (^tBuO)₃Si(OH) y triterbutilsilanol (^tBu)₃Si(OH) [Figura 1.7 (a) y (b)] son algunos ejemplos sobresalientes de silanoles utilizados en la síntesis de metalosilicatos moleculares. El silanol (^tBuO)₃Si(OH) se ha utilizado en la mayoría de los reportes recientes, debido principalmente a su estabilidad a condiciones atmosféricas, buena solubilidad en disolventes orgánicos y, sobre todo, disponibilidad comercial. Además, este compuesto es un buen modelo de un grupo silanol aislado, debido a que el átomo de silicio presenta un entorno tipo silicato (SiO₄⁴⁻), por lo que, su grupo Si—OH el grupo exhibe una reactividad semejante a aquella de los grupos aislados de la superficie de sílice. La estabilización de silanodiolos y silanotrioles es compleja debido a su tendencia a la condensación durante la síntesis o almacenamiento; aunque estos mismos procesos son utilizados para la obtención de siloxanos o silsesquioxanos. El único silanodiol disponible comercialmente es Ø₂Si(OH)₂, el cual siempre está contaminado con el siloxano [Ø₂Si(OH)]₂O (Este último estudiado exhaustivamente por Veight, sección SILOXANOS1.1.6.2); aunado a esto, los silanodiolos se comercializan únicamente como soluciones de baja concentración en agua. No obstante, algunos ejemplos sobresalientes en la síntesis de silanodiolos y silanotrioles han sido reportados por el grupo de investigación de Roesky. El ejemplo más destacado de sus investigaciones es el silanotriol R(Me₃Si)NSi(OH)₃; R = 1,2-ⁱPr₂C₆H₃ que representa el primer silanotriol estabilizado gracias a la protección estérica y factores electrónicos que le brinda el sustituyente R(Me₃Si)N.^[105,106]

1.1.7 METALOSILICATOS MOLECULARES OBTENIDOS A PARTIR DE SILANOS, SILOXANOS Y SILSESQUIOXANOS

El empleo de silanos, siloxanos y silsesquioxanos ha permitido sintetizar una ingente cantidad de metalosilicatos moleculares. Para llevar esto a cabo, se han empleado precursores de prácticamente todos los metales de la tabla periódica, con ligantes funcionales de diferentes naturalezas, como halógenos, organometálicos, ciclopentadienuros, hidruros, amiduros, alcóxidos, etc. Los precursores de elementos de transición, entre ellos los elementos del grupo 4 (Ti, Zr y Hf), presentan la mayor incidencia de reportes en la obtención de los metalosilicatos moleculares. Esto se justifica por sus importantes aplicaciones. Sin embargo, conforme al enfoque de este proyecto, en esta sección se señalarán exclusivamente los metalosilicatos obtenidos a partir de precursores de aluminio con los compuestos mencionados en las secciones anteriores.

1.1.7.1 METALOSILICATOS OBTENIDOS A PARTIR DE SILSESQUIOXANOS

Las primeras investigaciones en la síntesis de alumosilicatos a partir del empleo de silsesquioxanos fueron realizadas por Feher a finales del siglo pasado. Él evaluó la reactividad del silsesquioxano (*c*-C₆H₁₁)₇Si₇O₉(OH)₃ frente a AlMe₃ y triisopropóxido de aluminio, Al(*i*OPr)₃.^[107] El producto obtenido en ambas pruebas presentó la misma estructura (**a**) y se formó a pesar de modificar la relación estequiométrica de las reacciones. En años posteriores, Jones demostró la formación de metalosilicatos con una estructura análoga a partir del empleo de AlMe₃ y el silsesquioxano (*i*Pr)₇Si₇O₉(OH)₃.^[108]

En las últimas décadas, Duchateau y su grupo de investigación ha dominado la síntesis de metalosilicatos a partir de silsesquioxanos.^[109,110] Dentro de sus diversas investigaciones, evaluaron la reactividad de AlEt₃ frente a los silsesquioxanos (*c*-C₆H₁₁)₇Si₇O₉(OH)₃ y (*c*-C₆H₁₁)₇Si₇O₉(OSiMe₃)(OH)₂. A partir de estas pruebas obtuvo diferentes alumosilicatos como dependencia de: el precursor metálico empleado, disolventes coordinantes, tiempos de reacción o reacciones posteriores del metalosilicato obtenido con reactivos organolitados. El compuesto (**b**) es uno de los metalosilicatos más relevantes de la investigación mencionada (Figura 1.8). Este compuesto se considera un buen ejemplo de un fragmento de la estructura de alumosilicatos, como las zeolitas, a nivel molecular. En este compuesto, el átomo de aluminio está enlazado a cuatro unidades silanol, confiriéndole una carga aniónica. Esta carga es compensada por un catión de trietilamonio (⁺HNEt₃). A través de tratamientos con reactivos de organolitio como LiMe y LiPh, puede reemplazarse el catión trietilamonio por (Li(thf)₂)⁺. Este último compuesto también es obtenido en la reacción directa de (*c*-C₆H₁₁)₇Si₇O₉(OH)₃ con

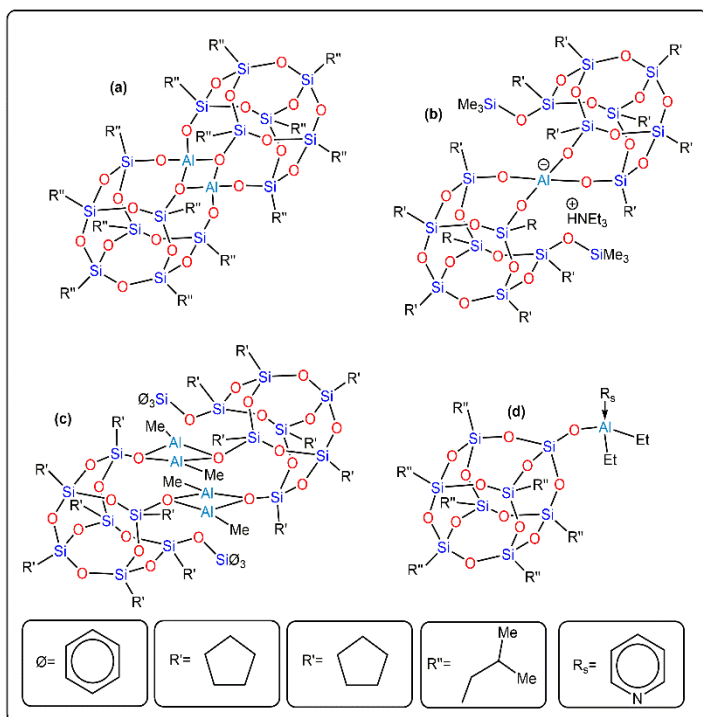


Figura 1.8 Metalosilicatos obtenidos a partir de precursores metálicos de aluminio y silsesquioxanos.

hidruro de litio y aluminio (LiAlH_4). Por otra parte, la reacción de $(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OSiMe}_3)(\text{OH})_2$ [Figura 1.7, (b)] con AlEt_3 en la presencia de NEt_3 promueve la formación del compuesto $[(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_7\text{Si}_7\text{O}_{11}(\text{OSiMe}_3)]\text{AlEt}\cdot\text{NEt}_3$, en donde una unidad del silsesquioxano está enlazada al átomo de aluminio y éste, a su vez conserva uno de sus grupos Et y se coordina a una molécula de NEt_3 .^[109] Finalmente, este grupo de investigación estudió la influencia del impedimento estérico del sustituyente alquilo, enlazado al átomo de

silicio, al sustituir el grupo ciclohexilo ($c\text{-C}_6\text{H}_{11}$) por ciclopentilo ($c\text{-C}_5\text{H}_9$). Los silsesquioxanos $(c\text{-C}_5\text{H}_9)_7\text{Si}_8\text{O}_{12}(\text{OH})$ y $(c\text{-C}_5\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OSiMe}_2)(\text{OH})_2$ fueron empleados en reacciones frente a AlMe_3 . Los resultados sugieren que la reacción estequiométrica entre AlMe_3 y $(c\text{-C}_5\text{H}_9)_7\text{Si}_8\text{O}_{12}(\text{OH})$ promueve la formación de un polímero $[(c\text{-C}_5\text{H}_9)_7\text{Si}_9\text{O}_{12}]\text{AlMe}_2$. Este polímero puede ser convertido en sus respectivos monómeros al agregar piridina en el seno de la reacción. La estructura de este monómero es similar a la propuesta de la reacción de AlMe_3 con un grupo silanol aislado (d). Por otra parte, la reacción entre $(c\text{-C}_5\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OSiMe}_2)(\text{OH})_2$ y AlMe_3 conduce a la formación de una mezcla de cinco productos entre ellos isómeros; independientemente de las condiciones de reacción. En esta mezcla el producto mayoritario es el compuesto (c).^[110]

1.1.7.2 METALOSILICATOS OBTENIDOS A PARTIR DE SILOXANOS

El grupo de investigación de Veith y colaboradores han regido la síntesis de metalosilicatos basados en el siloxano $O[Si\emptyset_2(OH)]_2$.^[111-114] Uno de los ejemplos más sobresalientes obtenidos con este siloxano es el compuesto **(d)**. Este compuesto se sintetiza a partir de la reacción de terbutoxialano (H_2AlO^tBu) con un exceso de $O[Si\emptyset_2(OH)]_2$. El compuesto **(d)** está integrado por tres cadenas de siloxanos conectadas a dos átomos de aluminio. Los átomos de aluminio presentan una geometría tetraédrica al coordinar una molécula de OEt_2 . Sus estudios demostraron la posibilidad de intercambiar las moléculas de OEt_2 por bases nitrogenadas (NEt_3 y Piridina).^[111]

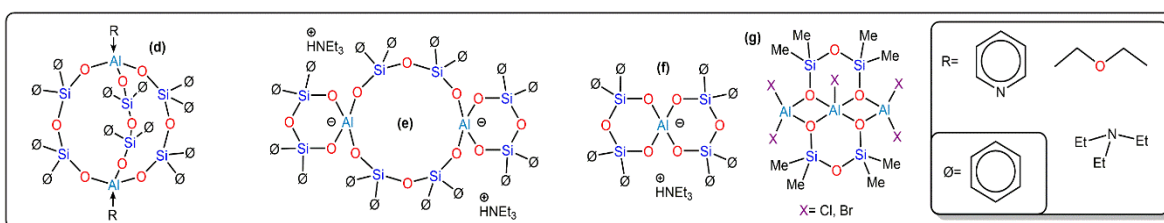


Figura 1.9 Metalosilicatos obtenidos a partir de precursores metálicos de aluminio y siloxanos.

El compuesto **(d)** fue utilizado como materia prima para la obtención de los compuestos **(e)** y **(f)**. El compuesto **(e)** se obtuvo a través de la hidrólisis de **(d)** y la reacción *in situ* con un exceso de $O[Si\emptyset_2(OH)]_2$. Este compuesto se forma a partir de la apertura de **(d)** y la incorporación de una molécula adicional del siloxano. La estructura de este compuesto es biespiricíclica, conformada por un anillo inorgánico central de doce miembros, conectado a dos anillos de seis miembros a través de los átomos de aluminio. Las cargas negativas de este compuesto están compensadas por dos cationes de $+HNEt_3$. Por otra parte, el compuesto **(f)** se obtiene de la hidrólisis y condensación en medio básico (NEt_3) de **(d)**, a temperaturas mayores a $70\text{ }^\circ\text{C}$. Este compuesto es un espirociclo formado por la unión de dos anillos de seis miembros a través de un átomo central de aluminio. Al igual que en **(f)**, la carga negativa de este compuesto está compensada por un catión $+HNEt_3$.^[112,113]

Las reacciones de siloxanos con $AlMe_3$ conducen a la formación de compuestos cíclicos de fórmula $(R_2SiO)_n$ en lugar de los metalosilicatos deseados. Por estos motivos, las reacciones de siloxanos con $AlMe_3$ u otros reactivos de aluminio no han sido estudiadas a profundidad.^[113] Esto se atribuye a la alta acidez de Lewis de los reactivos de aluminio, la cual promueve procesos de polimerización de los silanoles investigados. Un ejemplo de esto son los compuestos obtenidos a partir de la reacción de Al_2Cl_6 y $AlBr_3$ y octametilciclotetrasiloxano $[(Me_2SiO)_4]$, donde, se observó la apertura del anillo inorgánico para formar un compuesto integrado por dos anillos de seis miembros

enlazados a través de a un átomo de aluminio y la coordinación de dos unidades AlX_2 , (X= Cl o Br) como se puede observar en la estructura (g).^[115]

1.1.7.3 METALOSILICATOS OBTENIDOS A PARTIR DE SILANOLES

El compuesto $(tBuO)_3SiOH$ ha sido ampliamente estudiado en la síntesis de metalosilicatos debido a sus propiedades mencionadas en la sección 1.1.6.3. Estos estudios han sido realizados principalmente por los grupos de investigación de Anwander, Basset, Coperet y Tilley.^[116-119] El metalosilicato heterobimetálico (Figura 1.10, j), obtenido por el grupo de investigación de Anwander, es uno de los ejemplos más sobresalientes del uso de $(tBuO)_3SiOH$. Este metalosilicato monomérico es considerado como un excelente análogo estructural de la especie propuesta de la inmovilización de precursores metálicos como tetrametil aluminatos de tierras raras sobre la superficie de sílice.^[116] Este mismo grupo de investigación, estudió también la reacción entre $(tBuO)_3SiOH$ y $AlMe_3$. A partir de ella, reportaron la formación del compuesto (i). Este compuesto es un dímero formado por un anillo central de cuatro miembros Al_2O_2 , derivado de la interacción donador-aceptor entre los átomos de aluminio y el átomo de oxígeno desprotonado del silanol.^[119] Otros compuestos con estructuras similares están reportadas producto de reacciones entre precursores de aluminio como: $AlCl_3$, $AlBr_3$, Al^iPr_3 , $AlEt_3$, Al^tBu_3 , Al^iBu_3 , H_2AlO^tBu y silanoles como: $(tBu)_3SiOH$, $(Me)_3SiOH$, $(tBu)(Me)_2SiOH$ y $(\emptyset)(Me)_2SiOH$.^[120-126] La formación de estos dímeros puede inhibirse al utilizar disolventes coordinantes y silanoles con un mayor impedimento estérico. Esto se demuestra con el metalosilicato (h), el cuál es obtenido a partir de la reacción de $AlMe_3$ y \emptyset_3SiOH .^[127]

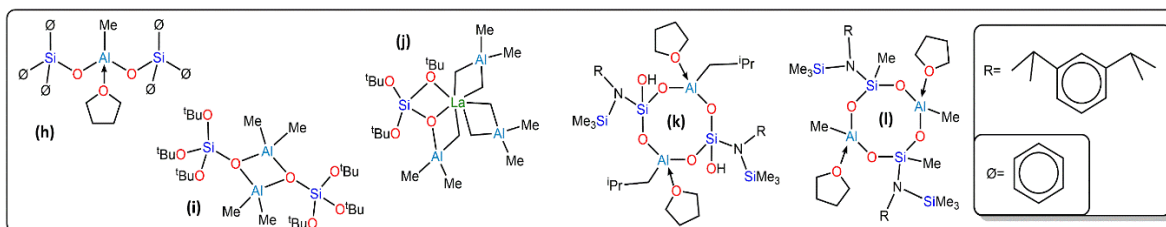


Figura 1.10 Metalosilicatos obtenidos a partir silanoles

La reactividad del silanotriol $Ar(Me_3Si)NSi(OH)_3$; $Ar = 1,2-^iPr_2C_6H_3$ frente a los reactivos organometálicos de aluminio como $AlMe_3$ y AlH^tBu_2 fue estudiada por el grupo de investigación de Roesky.^[128,129] El compuesto k (Figura 1.10) es el producto mayoritario en la reacción estequiométrica con AlH^tBu_2 . Este contiene un anillo inorgánico de ocho miembros Al_2Si_2O y se considera que puede servir como bloque de construcción para metalosilicatos más complejos gracias a la presencia de grupos $Si-OH$ en su estructura. Sin embargo, en esta misma reacción también se obtiene como subproducto un compuesto poliédrico con una estructura similar a la

de silsesquioxanos completamente condensados (Figura 1.5, (a)).^[129] Este compuesto poliédrico es obtenido directamente de la reacción de AlMe_3 con el respectivo silanotriol y su estructura presenta la unión de dos anillos de ocho miembros, donde la mitad de los vértices corresponden a átomos de aluminio con geometría tetraédrica coordinados por molécula de disolvente. Estos compuestos se consideran modelos moleculares del fragmento de la estructura interna de aluminosilicatos. Sin embargo, no son expuestos en la Figura 1.10 debido a su intrascendente relación con la estructura de CSU. Finalmente, a partir de la reacción del silanodiol $\text{Ar}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NSi}(\text{Me})(\text{OH})_2$; $\text{Ar} = 1,2,3\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3$ con AlMe_3 se reportó la obtención del metalosilicato (l), este compuesto está integrado por el mismo anillo de ocho miembros $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}$ observado en el metalosilicato (k).^[128] Estas últimas pruebas demuestran que el impedimento estérico del precursor metálico, así como el del silanol, son factores determinantes en la sustitución de los grupos lábiles del precursor metálico.

1.1.8 RECAPITULACIÓN ACERCA DE MODELOS MOLECULARES DE CSU SINTETIZADOS A PARTIR DE SILANOS, SILOXANOS Y SILSESQUIOXANOS

A partir de las investigaciones mostradas en las secciones 1.1.6 y 1.1.7 se pueden realizar algunas conclusiones importantes. En primera instancia, la estructura del metalosilicato obtenido está intrínsecamente relacionada con la estructura del silanol utilizado como ligante. Los silsesquioxanos promueven la formación de compuestos poliédricos, los siloxanos compuestos cíclicos y los silanos (dependiendo del silanol empleado) pueden formar compuestos con ambos tipos de estructura. Por otra parte, en la mayoría de los metalosilicatos obtenidos se observa una sustitución total de los grupos alquilo del átomo de aluminio, permitiendo la asociación con al menos dos moléculas del silanol. Esto último es sumamente importante, puesto que no es congruente con las especies sugeridas de la inmovilización de alquilos de aluminio sobre la superficie de sílice (sección 1.1.4.1). En la sección 1.1.4 se menciona que, debido a la rigidez de la matriz del material de soporte, el metalosilicato formado en su superficie presentará una estructura tipo "terminal". Por lo tanto, para que un metalosilicato molecular pueda ser utilizado como modelo molecular de un CSU deberá evitarse una asociación de los metalosilicatos moleculares y la sustitución total de los grupos funcionales del precursor metálico o asociación de los metalosilicatos finales.

La síntesis de metalosilicatos moleculares que sean análogos estructurales de las especies propuestas para de la inmovilización de alquilderivados de aluminio sobre la superficie de sílice (Sección 1.1.4.1) es realmente desafiante. Esto es consecuencia de los siguientes factores: La alta acidez de Lewis del átomo de

aluminio y su oxofilicidad ($\text{Al}-\text{O}$, $D_{298\text{K}}^{\circ} = 502 \text{ kJ mol}^{-1}$; en comparación con el enlace $\text{Al}-\text{C}$, $D_{298\text{K}}^{\circ} = 267.7 \text{ kJ mol}^{-1}$).^[4] Por otra parte, en los alquilderivados de aluminio el átomo metálico no cuenta con un ligante espectador que facilite la estabilización del metalosilicato formado; aunado a ello, los grupos lábiles $\text{Al}-\text{R}$ no proporcionan un suficiente impedimento estérico, que permitiera un control de la sustitución. A todo esto, se suma la alta tendencia de los sistemas aluminosilicato a la oligomerización, como consecuencia de la alta energía del enlace $\text{O}-\text{Al}$, así como la facilidad del átomo de aluminio para romper los puentes $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$.^[115] Todos estos factores están relacionados con la escasa cantidad de metalosilicatos moleculares obtenidos a partir de precursores metálicos de aluminio, en los que el átomo metálico conserva grupos lábiles.

1.1.9 LIGANTES VOLUMINOSOS TIPO ALUMINOSILICATO

Los metalosilicatos obtenidos utilizando silanoles, siloxanos y silsesquioxanos (Sección 1.1.6) denotan la falta de control en la sustitución de los grupos funcionales del precursor metálico estudiado. De igual manera, varios de los metalosilicatos mostrados en la sección 1.1.7 presentan inestabilidad, tanto en estado sólido como solución. Esto es consecuencia de reacciones de asociación y procesos de oligomerización que conducen a la formación de polímeros inorgánicos, aún con silanoles con al menos un enlace $\text{Si}-\text{C}$ o $\text{Si}-\emptyset$, lo cual confiere a los grupos $\text{Si}-\text{OH}$ una acidez y reactividad menor que la de sus análogos en la superficie de sílice.

Los problemas de inestabilidad y el escaso control en la sustitución de los grupos funcionales del precursor metálico no son atribuibles a la naturaleza electrónica de los grupos $-\text{OH}$ de los ligantes tipo silanol. Por lo tanto, éstos pueden relacionarse con un impedimento estérico insuficiente por parte de los silanoles, siloxanos y silsesquioxanos expuestos en la sección 1.1.7. Un impedimento estérico insuficiente permite el ataque nucleofílico de los átomos de oxígeno presentes en los ligantes o metalosilicatos ya formados hacia los átomos metálicos presentes en las moléculas del metalosilicato, originando reacciones de asociación, oligomerización o polimerización. Por estos motivos, surge la necesidad de sintetizar compuestos que cuenten con un mayor impedimento estérico alrededor de los grupos $\text{Si}-\text{OH}$, en comparación con compuestos estudiados en la sección 1.1.6. Los compuestos $\text{LAl}(\text{H})\{\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{OH})\}$, $\text{LAl}\{\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{OH})\}_2$ y $\text{LAl}(\text{OH})\{\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{OH})\}$, ($\text{L} = \text{HC}[\text{CMeNAr}]_2^-$, $\text{Ar} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) fueron sintetizados para este fin.^[130,131] A partir de este momento, estos compuestos serán referidos como HL^1 , H_2L^2 y H_2L^3 respectivamente. Estos compuestos presentan en sus estructuras grupos con conectividad $(\text{H})\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{OH}$ (HL^1), $\text{Al}(-\text{O}-\text{Si}-\text{OH})_2$ (H_2L^2) y $\text{HO}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{OH}$ (H_2L^3). Estos grupos funcionales se encuentran

protegidas por el impedimento estérico del esqueleto orgánico tipo β -dicetimidato y permiten a los compuestos HL^1 , H_2L^2 y H_2L^3 actuar como ligantes. Aunado a ello, el átomo de silicio pertenece a un grupo silicato (SiO_4^{4-}) al tener enlazado dos sustituyentes O^tBu . Debido al impedimento estérico que proporcionan los sustituyentes mencionados el o los grupos $\text{Si}-\text{OH}$ se encuentran “*envueltos*” entre los grupos orgánicos, resultando en una mayor estabilidad de los silanoles ante la asociación y condensación (Figura 1.11).

El análisis estructural de los compuestos HL^1 , H_2L^2 y H_2L^3 permite visualizar su relación estructural con los grupos $\text{Si}-\text{OH}$ presentes en la superficie de los materiales a base de sílice. En el compuesto HL^1 el grupo $\text{Si}-\text{OH}$ se encuentra protegido por el impedimento estérico del esqueleto orgánico y de los grupos O^tBu sin que esto inhiba su reactividad [Figura 1.9, (a)]. Por otra parte, en el compuesto

disilicato H_2L^2 se observa la formación de un puente de hidrógeno entre un grupo silanol y un grupo O^tBu de la unidad adyacente. Por otro lado, el segundo grupo $\text{Si}-\text{OH}$, se encuentra al perímetro de la zona delimitada por el impedimento estérico de los grupos orgánicos y no forma interacción con alguna otra molécula [Figura 1.9, (b)].^[130] El compuesto H_2L^3 forma un ciclo inorgánico de seis miembros, a través de un puente de hidrógeno entre la unidad silanol y el átomo de oxígeno del grupo $\text{Al}-\text{OH}$, cuyo protón forma un puente de hidrógeno con una molécula de THF [Figura 1.9].^[131] Por lo tanto, puede afirmarse que estos compuestos representan un paso importante en la emulación de los grupos tipo silanol presentes en sílice debido a la similitud en sus conectividades. Sin embargo, debe destacarse que la presencia de enlaces $\text{Al}-\text{N}$ y $\text{Al}-\text{H}$ en los compuestos HL^1 , H_2L^2 y H_2L^3 limita

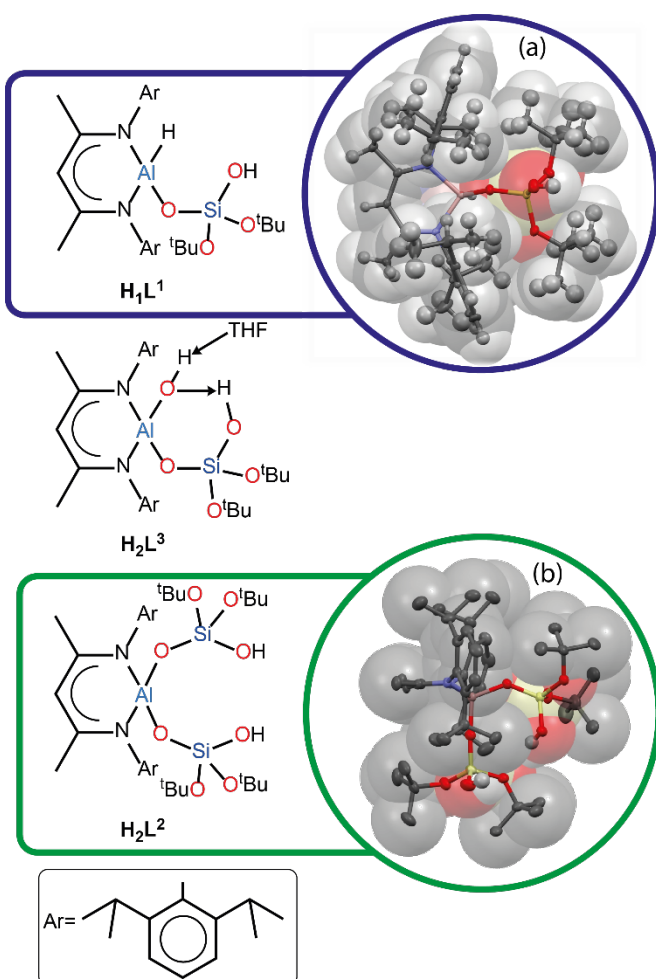


Figura 1.11 Compuestos HL^1 , H_2L^2 y H_2L^3 y estructura molecular de HL^1 y H_2L^2 . Los átomos de hidrogeno de H_2L^2 fueron eliminados para fines de claridad.

su estabilidad. Su alta tendencia a reaccionar con compuestos próticos, impide el empleo de medios ácidos, la presencia de agua o el uso de precursores metálicos que puedan formar alguno de éstos después de la reacción de protonólisis (halogenados (HX) alcóxidos (HOR), hidroxilo (H₂O), etc.) [Al—N, $D^{\circ}_{298K} = 368 \text{ kJ mol}^{-1}$ y Al—H, $D^{\circ}_{298K} = 288 \text{ kJ mol}^{-1}$; en comparación con los enlaces Al—O, $D^{\circ}_{298K} = 502 \text{ kJ mol}^{-1}$].^[4] Por estos motivos y para evitar su descomposición durante la síntesis de los metalosilicatos, se requiere el uso de disolventes anhidros y síntesis en atmósfera inerte.

1.1.9.1 METALOSILICATOS OBTENIDOS A PARTIR DE LIGANTES TIPO ALUMINOSILICATO

Los compuestos HL¹, H₂L² y H₂L³ han sido utilizados en la síntesis de metalosilicatos moleculares, particularmente en reacciones con precursores metálicos de elementos de los grupos 4,^[130,132] 13^[133] y tierras raras.^[134] Algunos de estos metalosilicatos se demuestran en la Figura 1.12.

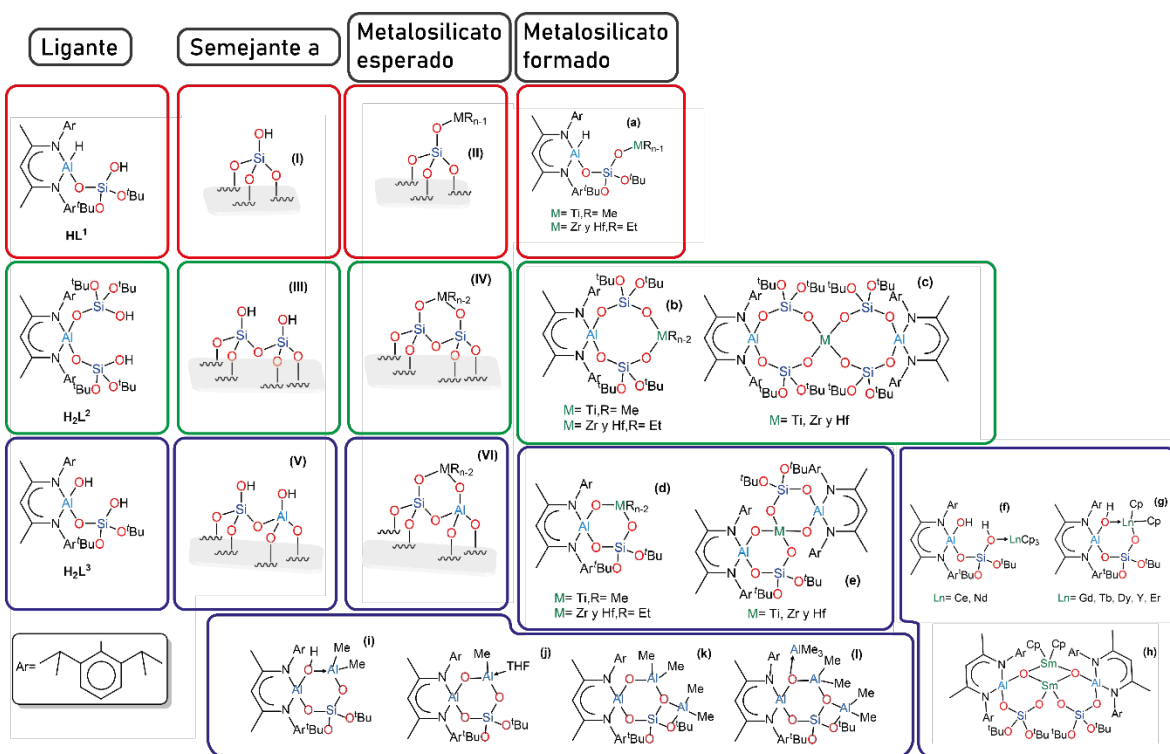


Figura 1.12 Representación de HL¹, H₂L² y H₂L³ con grupos superficiales en materiales de soporte y metalosilicato obtenidos a partir de su empleo como ligantes

Los reactivos tetrakis(dialquilamidiuros) de fórmula M(NR₂)₄ (M= Ti, R = Me; Zr y Hf, R = Et) fueron investigados como precursores para elementos del grupo 4. A partir de la reacción equimolar entre estos y HL¹ se reporta la monosustitución

del precursor metálico [Figura 1.12, (a)]. Los metalosilicatos obtenidos a partir de esta metodología presentan una estructura “*terminal*” (sección 1.1.4) característica para las especies esperadas de la inmovilización de este tipo de precursores metálicos en la superficie de sílice.^[135] Por otra parte, la reacción estequiométrica entre los reactivos mencionados y H_2L^2 conduce a la formación de metalosilicatos con un anillo inorgánico $AlSi_2O_4M$ de ocho miembros [Figura 1.12, (b)]. En estos compuestos el átomo metálico conserva dos de sus grupos lábiles. Al emplear dos equivalentes de H_2L^2 , en relación con el precursor metálico, se obtienen compuestos con una estructura espirocíclica donde los dos anillos inorgánicos están conectados a través del átomo metálico.^[130] Estos patrones de reactividad son observados en las pruebas realizadas empleando H_2L^3 [Figura 1.12 (d) y (e)]; a partir de ellas se forman compuestos que contienen un anillo inorgánico $AlSiO_3M$ de seis miembros y los respectivos compuestos espirocíclicos.^[131] Acorde a lo reportado, la reactividad de HL^1 , H_2L^2 y H_2L^3 frente a los alquilamidos $M(NR_2)_4$, es influenciada por el impedimento estérico del sustituyente R, así como por el tamaño del átomo metálico utilizado. Para el precursor $Ti(NMe_2)_4$ fue posible la obtención de los compuestos cíclicos de seis y ocho miembros señalados anteriormente. Sin embargo, el impedimento estérico proporcionado por el grupo Me fue insuficiente para estabilizar compuestos análogos con Zr y Hf. Los intentos a partir de $Zr(NMe_2)_4$ resultaron en la formación del respectivo compuesto espirocíclico. Debido a esto, los compuestos $Zr(NEt_2)_4$ y $Hf(NEt_2)_4$ fueron utilizados como precursores para estos metales. Este pequeño cambio en el impedimento estérico del precursor metálico fue suficiente para estabilizar metalosilicatos con una proporción 1:1 respecto a H_2L^2 o H_2L^3 .

La reactividad de H_2L^3 frente a $AlMe_3$ permitió la obtención de metalosilicatos con conectividades $Al-O-Al(Me)_x$, característica de materiales tipo MAO [Figura 1.12 (i) – (l)]. Algunos de los fenómenos ya reportados sobre la formación de compuestos tipo MAO son observados en esta serie de compuestos moleculares. La coordinación $Al-(HO) \rightarrow AlMe_2$ (i), la cual da paso la formación del puente $Al-O-Al$ (j), la incorporación de un segundo equivalente de $AlMe_3$ que promueve la migración de un grupo Me entre dos átomos de aluminio (k), y la formación de un aducto a través de una interacción donador-aceptor entre una molécula $AlMe_3$ y el átomo de oxígeno desprotonado del grupo $Al-OH$ (l). Por lo tanto, estos compuestos permiten entender a nivel molecular a algunas especies formadas en los sistemas tipo MAO.^[133]

Los ciclopentadienuros de tierras raras con fórmula MCp_3 (M= Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Tb, Y, Er) fueron utilizados como reactivos en estudios sintéticos frente a H_2L^3 . Estas reacciones condujeron a la formación de metalosilicatos con tres estructuras principales [Figura 1.10, (f) – (h)]. Las reacciones equimolares entre

CeCp₃ y NdCp₃ conducen a la formación de aductos, a través de la coordinación del precursor metálico al grupo Si—OH (f), mientras que, los reactivos GdCp₃, TbCp₃, DyCp₃, YCp₃, ErCp₃ desprotonan el grupo silanol y forman un compuesto integrado por un anillo de seis miembros AlSiO₃M, donde la unidad Al—OH se coordina al átomo metálico (h). Únicamente SmCp₃ fue capaz de desprotonar ambos grupos funcionales Si—OH y Al—OH, promoviendo la formación de un compuesto con núcleo inorgánico bicíclico donde dos anillos están unidos a un átomo de Sm, mientras que el tercer anillo se forma mediante la coordinación de una unidad SmCp₂ a los átomos de oxígeno de Al—OH desprotonados (g). Este patrón de reactividad está relacionado con el incremento en la acidez del átomo metálico a lo largo de la serie de lantánidos y la influencia del tamaño del átomo metálico y de los grupos funcionales del compuesto H₂L³.^[134] Por otra parte, también se demuestra que, al contar con el mismo tipo de precursor metálico para todos los elementos químicos de una familia, es posible realizar un estudio comparativo que permita determinar la influencia del tamaño y características electrónicas en los metalosilicatos obtenidos.

1.1.10 RECAPITULACIÓN DE MODELOS MOLECULARES DE CSU SINTETIZADOS A PARTIR DE HL¹, H₂L² Y H₂L³

Todos los resultados expuestos en la sección 1.1.9 demuestran la capacidad de los compuestos HL¹, H₂L² y H₂L³ de estabilizar metalosilicatos moleculares de elementos altamente oxofílicos como Ti, Zr y Hf, con alta acidez Lewis como Al y con un carácter iónico y altos números de coordinación como las tierras raras. Sí se comparan los resultados observados con las estructuras de las especies propuestas en la superficie de sílice, podemos concluir que los metalosilicatos reportados son análogos estructurales de CSU, formados a partir de la inmovilización de los precursores metálicos estudiados sobre la superficie de sílice.^[86,135] Los siguientes criterios confirman esta propuesta. Los compuestos reportados presentan una conectividad [—O—Si—O—]_nM(R)_{m-n} (n = 1, 2) hacia el átomo metálico. Esta conectividad asemeja la de los CSU obtenidos de la reacción de un grupo Si—OH aislado (n = 1) o grupos Si—OH vecinales (n = 2). Finalmente, el átomo metálico está todavía unido a grupos lábiles que es la característica más importante en los CSU, puesto que intervienen en la actividad catalítica. Por lo tanto, basándose en la estructura de los metalosilicatos reportados puede afirmarse que el compuesto HL¹ (Figura 1.12 I y II) puede servir como un modelo de un grupo aislado, el compuesto H₂L² de grupos vecinales (Figura 1.12 III y IV) y el compuesto H₂L³ modela los grupos existentes en la superficie de aluminosilicatos (Figura 1.12 V y VI). Los resultados también demuestran que el impedimento estérico de los compuestos HL¹, H₂L² y H₂L³ es suficiente para evitar la asociación de los metalosilicatos. Además, los grupos orgánicos presentes en HL¹, H₂L² y H₂L³

ayudan a solubilizar los metalosilicatos obtenidos en disolventes orgánicos, permitiendo su cristalización, así como su caracterización en solución.

1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Las especies formadas durante la inmovilización de alquilos de aluminio sobre la superficie de sílice son altamente activas en el proceso de polimerización de olefinas e influyen las propiedades del producto obtenido. La estructura de estas especies dependerá de los grupos funcionales de la superficie de sílice con los cuales reaccionará el precursor de aluminio y de su proporción. A pesar de que la actividad de los sitios activos formados en la superficie de sílice es indiscutible, la identificación y determinación inequívoca de su estructura es un verdadero reto. A través de métodos analíticos directos, análisis de patrones de reactividad y métodos teóricos, se ha propuesto una gran diversidad de posibles estructuras para estas especies. A pesar de proporcionar información parcial sobre estas especies, no son suficientes para dar una respuesta definitiva de su estructura. El problema de la identificación de las especies formadas durante la inmovilización en la superficie de sílice es general y aplica para cualquier precursor metálico. Pero... ¿Por qué estudiar específicamente las especies formadas a partir de trialquilderivados de aluminio? Es indiscutible que las especies formadas tienen relevancia en importantes procesos catalíticos industriales. Sin embargo, la gran cantidad de especies que han sido propuestas solamente para la inmovilización de AlMe_3 sobre sílice dificulta relacionar las estructuras de CSU con la reactividad. Mientras que, para diferentes precursores metálicos se han propuesto únicamente un par de especies, para AlMe_3 se ha propuesto más de veinte estructuras diferentes.

Un método indirecto del estudio de los sitios activos del catalizador heterogéneo es la síntesis de metalosilicatos moleculares que sean análogos estructurales de las especies formadas durante la inmovilización de los precursores metálicos en la superficie de sílice. Este método permite estudiar el sitio activo a nivel molecular, determinar su estructura y actividad a través de técnicas analíticas convencionales; no obstante, no es una tarea fácil. La obtención de compuestos moleculares estructuralmente semejantes a los sitios activos formados en la superficie de sílice se ha intentado empleando silanoles, siloxanos y silsesquioxanos frente a una diversidad de precursores metálicos. Sin embargo, los silsesquioxanos y el silanol $(t\text{BuO})_3\text{SiOH}$ son los compuestos más aceptados como modelos moleculares de grupos $\text{Si}-\text{OH}$ de la superficie de sílice, debido a que presentan una conectividad semejante a la de la sílice. Sin embargo, las investigaciones donde se emplearon estos silanoles demostraron que no tienen la capacidad de estabilizar compuestos estructuralmente semejantes a las especies

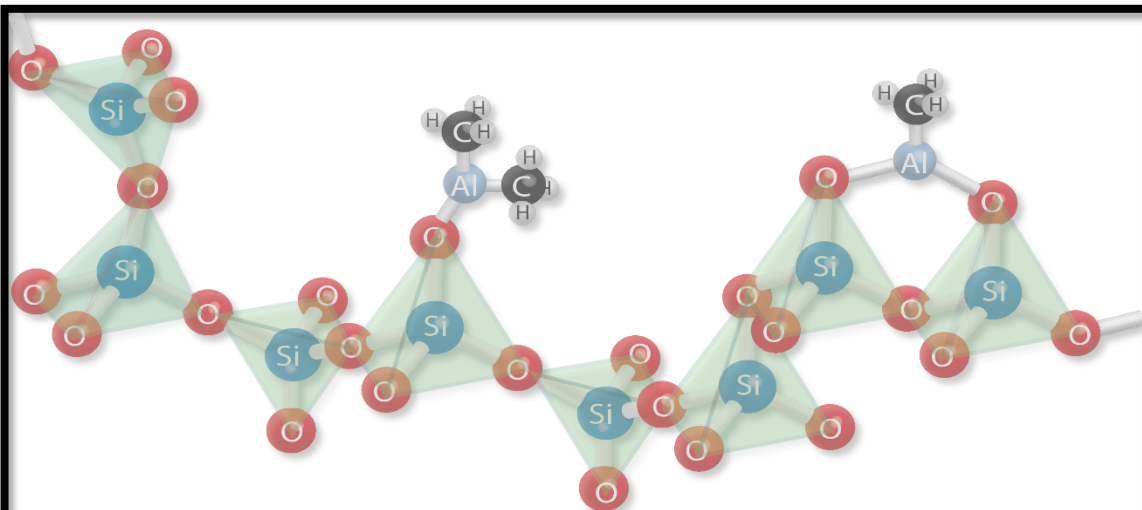
sugeridas formadas en la inmovilización de precursores de aluminio. Esto se adjudica a la alta acidez de Lewis del átomo de aluminio, la labilidad del enlace Al—C y el bajo impedimento estérico de los compuestos utilizados como ligantes.

En este proyecto se propone sintetizar compuestos con estructuras relacionadas a las especies formadas durante la inmovilización de alquilo de aluminio sobre sílice. Para realizar esto, los compuestos HL^1 , y H_2L^2 se seleccionaron como ligantes tipo silanol que representan los grupos Si—OH aislados y vecinales de la superficie de sílice, respectivamente. En estos compuestos, él o los átomos de silicio involucrados presentan un entorno tipo silicato (SiO_4^{4-}) y están protegidos por el impedimento estérico de un grupo orgánico voluminoso. Las investigaciones reportadas sobre la reactividad de HL^1 , y H_2L^2 en la síntesis de metalosilcatos demostraron la factibilidad de sintetizar metalosilcatos moleculares monoméricos, en donde el átomo metálico está enlazado todavía a grupos funcionales (característica de los CSU). Los resultados más importantes derivados de su empleo son: la obtención de compuestos estructuralmente análogos a las especies sugeridas de la inmovilización de tetrakis dialquil amiduros de elementos del grupo 4, la capacidad de estabilizar metalosilcatos moleculares con elementos altamente oxofílicos como los ciclopentadienuros de lantánidos y la obtención de múltiples especies acorde a la variación de las condiciones de la reacción de $AlMe_3$ con H_2L^3 .

Los compuestos HL^1 y H_2L^2 presentan propiedades idóneas para la estabilización de metalosilcatos moleculares; por lo tanto, surge la pregunta ¿Podrían los compuestos HL^1 y H_2L^2 permitir la síntesis de metalosilcatos estructuralmente análogos a las especies sugeridas de la inmovilización de alquilo de aluminio sobre la superficie de sílice? Esta pregunta se responderá con el desarrollo experimental de este proyecto, donde los compuestos organometálicos $AlMe_3$, $AlEt_3$ y Al^iBu_3 fueron seleccionados como reactivos. El primer criterio de su selección está basado en el conocimiento de sus aplicaciones catalíticas. Por otra parte, debido a que los compuestos HL^1 y H_2L^2 presentan el mismo impedimento estérico, es posible utilizar precursores con diferentes tamaños de la cadena alquílica, lo que permitiría evaluar su influencia en la estructura del metalosilicato obtenido.

Las perspectivas centrales del proyecto son *sintéticas y estructurales*. Por este motivo, se realizó el estudio de reactividad entre los compuestos entre HL^1 y H_2L^2 y los reactivos $AlMe_3$, $AlEt_3$ y Al^iBu_3 ; evaluándose criterios como estequiometría, tiempos de reacción y presencia de disolventes coordinantes. En términos de estructura, se realizó la caracterización analítica de los metalosilcatos obtenidos, teniendo como principal objetivo el análisis en estado

sólido (DRX de monocristal), así como en solución (RMN, AE, EM). Los resultados obtenidos son discutidos en el **capítulo 3** y las conclusiones que derivan de ellos se expondrán en el **capítulo 4**.

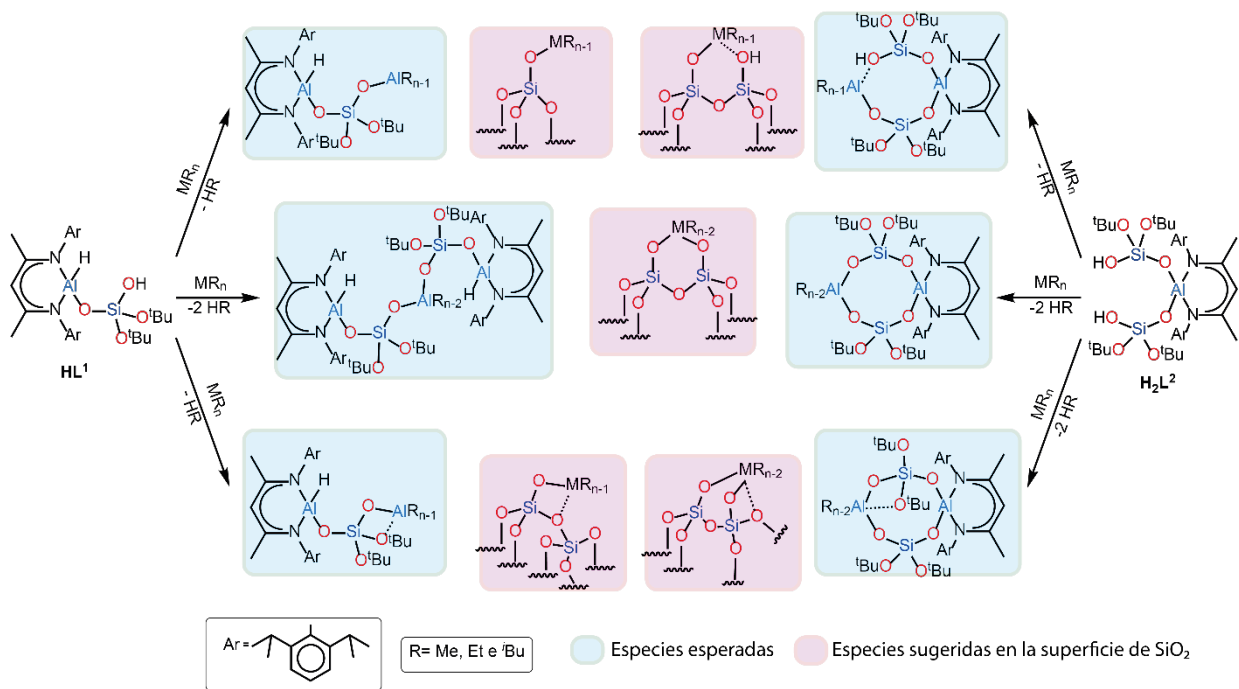


Sección 2

- Hipótesis
- Objetivos
- Metodología
- Resultados

2.1 HIPÓTESIS

El empleo de los compuestos HL^1 y H_2L^2 en reacciones con los reactivos organometálicos (AlR_3 ; $R = Me, Et$ y tBu) permitirá la obtención de metalosilicatos moleculares que serán análogos estructurales de las especies formadas en la reacción entre la superficie de sílice con los reactivos de estudios, presentando la conectividad propuesta en el Esquema 2.1. La suposición está sustentada en que el impedimento estérico proporcionado por el esqueleto orgánico $(HC(CMeNAr)_2^-)$, $Ar = 2,6\text{-}iPr_2C_6H_3$, así como el de los grupos O^tBu enlazados a silicio y la capacidad de éstos para coordinar al átomo de aluminio, evitarán la asociación de los compuestos obtenidos. Esto promoverá la formación de metalosilicatos moleculares con una (HL^1) o dos (H_2L^2) unidades $Si-O-Al(R)$; donde el átomo de aluminio conservará al menos un grupo lábil ($R = Me, Et, tBu$).



Esquema 2.1 Metalosilicatos propuestos a obtener y su correlación con las especies sugeridas de la inmovilización de alquilos de aluminio con la superficie de sílice.

2.2 OBJETIVOS

2.2.1 OBJETIVO GENERAL

Desarrollar estrategias sintéticas para la obtención de metalosilicatos moleculares con unidades Si–O–Al(R), a partir de la reacción de los compuestos HL¹ y H₂L² y los reactivos organometálicos AlMe₃, AlEt₃ y AlⁱBu₃. A través de la caracterización de los metalosilicatos obtenidos se determinará si son análogos estructurales de las especies sugeridas de la reacción entre los precursores metálicos de estudio y la superficie de sílice.

2.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudiar la reactividad de los compuestos HL¹ y H₂L² frente a reactivos organometálicos de aluminio (AlR₃; R = Me, Et, ⁱBu) en la formación de metalosilicatos moleculares con unidades Si–O–Al(R)
- Realizar la caracterización estructural de los metalosilicatos sintetizados, con técnicas analíticas como: espectroscopía de infrarrojo (IR), resonancia magnética nuclear (RMN), análisis elemental (AE), espectrometría de masas (EM) y difracción de rayos X de monocristal (DRX de monocristal).
- Evaluar la influencia del impedimento estérico del precursor metálico en el arreglo estructural de los compuestos obtenidos.
- Analizar los factores y condiciones que determinan el grado de asociación de los metalosilicatos sintetizados y comparar la información obtenida con los arreglos estructurales propuestos para CSU formados durante la inmovilización de alquilderivados de aluminio sobre la superficie de sílice.

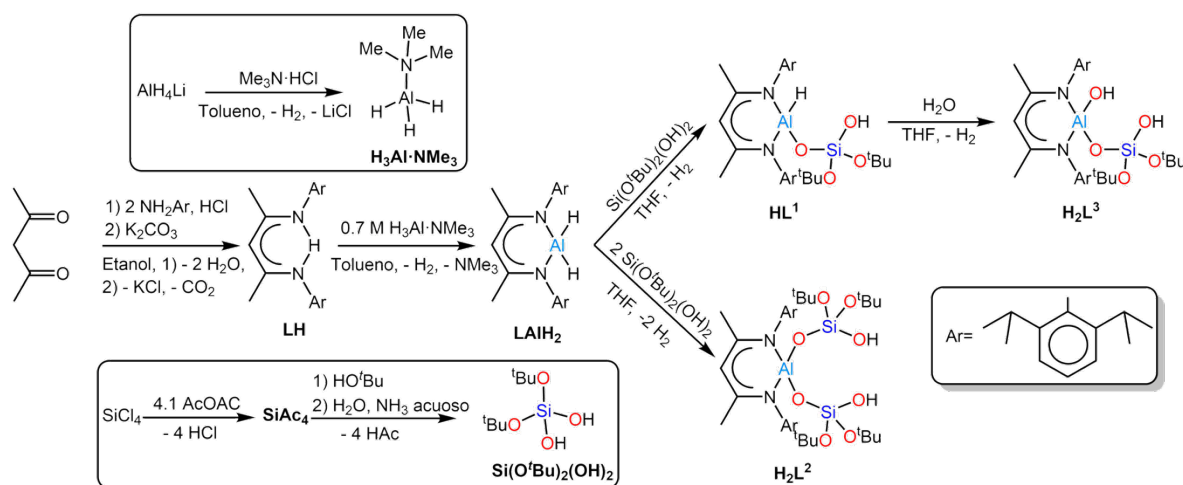
2.3 METODOLOGÍA

2.3.1 CONSIDERACIONES GENERALES

Todas las manipulaciones descritas en el presente proyecto fueron realizadas bajo atmósfera de N₂ seco, utilizando técnicas Schlenk y caja de guantes. Los solventes utilizados fueron adquiridos de Aldrich y secados antes de usar con un sistema de purificación de solventes MBraun empleando columnas tipo Grubs. Los reactivos AlH₄Li, Me₃N·HCl, SiCl₄, ^tBuOH, AcOAc y NH₃ acuoso, fueron utilizados en la síntesis de materias primas; mientras que, los reactivos organometálicos AlMe₃, AlEt₃, Al^tBu₃, GaMe₃, ZnMe₂ y ZnEt₂, se utilizaron en la síntesis de metalosilicatos. Todos los reactivos anteriormente mencionados fueron adquiridos de Sigma-Aldrich y Strem. La caracterización por RMN se realizó utilizando benceno deuterado como disolvente. Éste fue secado con una aleación Na/K, posteriormente fue destilado y desgasificado antes de usar. Los espectros de RMN ¹H, ¹³C, ²⁷Al y ²⁹Si fueron medidos en los espectrómetros Bruker Advance III, 300 MHz o Varian Inova 500 MHz. Los espectros de RMN ¹H fueron referenciados respecto a los hidrógenos residuales del solvente deuterado; mientras que los espectros RMN ¹³C se referenciaron acorde la señal del disolvente. Los espectros de RMN ²⁷Al y ²⁹Si se referenciaron a AlCl₃ y TMS, respectivamente, como estándares externos. Las mediciones de espectrometría de masas por impacto electrónico (EM-IE) fueron llevadas a cabo en un equipo Shimadzu GCMS-QP2010 Plus utilizando inserción directa en un rango de $m/z = 20 - 1090$. El análisis elemental (C, N, y H) se realizó en un analizador Elemental vario MICRO cube. Los puntos de fusión fueron medidos en un aparato Büchi B-540. La determinación estructural realizada por difracción de rayos X de monocristal (DRX de monocristal) se realizó en un difractómetro Bruker APEX DUO equipado con detector CCD Apex II a 100 K. Los datos se colectaron empleando un escaneado en el ángulo omega (ω) integrado las imágenes con SAINT. La corrección por absorción de multi-scan fue realizada con SADABS. Las estructuras de los compuestos obtenidos fueron resueltas por métodos directos (SHELXT) y refinadas utilizando el método de los cuadrados mínimos de matriz completa F^2 con SHELXL, utilizando ShelXle GUI. Los factores ponderados R_1 y ωR_2 y todos los indicadores de bondad de ajuste están basados en F^2 . Todos los átomos no hidrogenoides fueron refinados anisotrópicamente. Los átomos de hidrógeno para los enlaces C—H fueron colocados en posiciones idealizadas y refinadas con U_{iso} respecto al átomo de carbono.

2.3.2 SINTESIS DE MATERIAS PRIMAS

Los compuestos $\text{Si}(\text{OAc})_4$, $\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{OH})_2$, LH (L= $\text{HC}[\text{CMeNAr}]_2^-$; Ar= 2,6- $\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$), LAiH_2 , HL^1 , H_2L^2 y H_2L^3 se utilizaron como materias primas para el desarrollo del proyecto. Estos compuestos fueron sintetizados acorde la metodología reportada.^[130,132,136-138] En el Esquema 2.2 se muestra la ruta sintética para la obtención de los compuestos HL^1 y H_2L^2 .



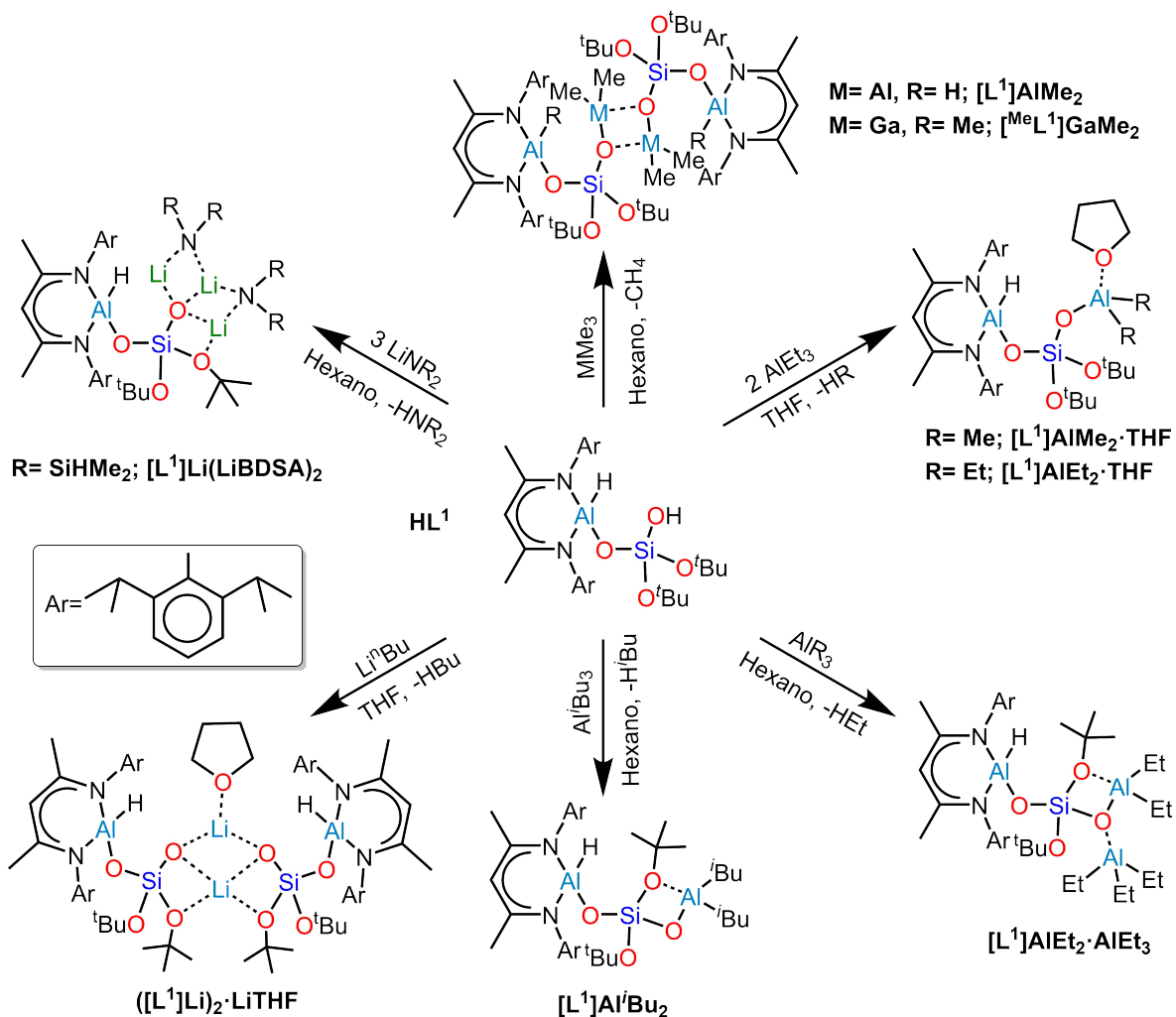
Esquema 2.2 Ruta sintética de los compuestos $\text{Si}(\text{OAc})_4$, $\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{OH})_2$, LH, LAiH_2 , HL^1 , H_2L^2 y H_2L^3

2.3.3 PRECURSORES METÁLICOS

Los reactivos organometálicos AlMe_3 , AlEt_3 , Al^iBu_3 , GaMe_3 , ZnMe_2 y ZnEt_2 se utilizaron como soluciones 1M en hexano. La utilización de los reactivos GaMe_3 , ZnMe_2 y ZnEt_2 en la experimentación realizada se explica en la sección 3.1.2.1.1. Mientras que, en la sección 3.1.1.2 se expone el empleo de los reactivos Li^iBu , y LiBDSA . Acorde a lo reportado, los compuestos AlMe_3 y AlEt_3 forman un dímero ($\text{R}_2\text{Al}(\mu\text{-R})_2\text{AlR}_2$; R= Me, Et). a través de un enlace de 3c-2e entre los átomos de aluminio y un átomo de carbono. Hay y Smith determinaron el equilibrio monómero-dímero existente de AlMe_3 y AlEt_3 en estado puro y en solventes alifáticos a través de estudios termodinámicos, estableciendo que la concentración en solventes alifáticos del dímero de AlMe_3 y AlEt_3 es aproximada al 99.995 y 97 % respectivamente.^[139-141] Por otra parte, para los compuestos Al^iBu_3 , GaMe_3 , ZnMe_2 y ZnEt_2 se reporta su existencia en forma monomérica en estado puro.^[139,142-144] Por otra parte, Li^iBu forma hexámeros en disolventes alifáticos o tetrámeros y dímeros en disolventes coordinantes como THF;^[145] mientras que, para el compuesto LiBDSA se reporta su estructura como el trímero $\text{Li}_3(\mu\text{-N}(\text{SiHMe}_2)_2)_3$ en estado puro.^[146,147] Esta información deberá tenerse en consideración para discusiones posteriores.

2.3.4 SÍNTESIS DE METALOSILICATOS A PARTIR DEL LIGANTE HL¹

Los compuestos obtenidos a partir de HL¹ se muestran en el Esquema 2.3. Deberá recordarse que el comportamiento propuesto para este compuesto sería similar al de un grupo silanol aislado en la superficie de sílice. Esto permitirá obtener compuestos isoestructurales a los planteados en el Esquema 2.1.



Esquema 2.3 Metalosilicatos obtenidos a partir de HL¹

2.3.4.1 SÍNTESIS DE [L¹]AlMe₂ Y [L¹]GaMe₂

El compuesto HL¹ (0.5g, 0.77 mmol) se disolvió en hexano (15 mL), la solución del respectivo precursor organometálico (1M, 0.77 mL, 0.77 mmol) se adicionó gota a gota a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se mantuvo bajo agitación vigorosa por 2 h. Finalizado el tiempo de reacción, el disolvente y los productos

volátiles fueron removidos bajo presión reducida. Debido a su baja solubilidad, fueron purificados a través de lavados con hexano, tolueno o THF. Para cristalizar los compuestos, se realizó una nueva reacción a través de un proceso de difusión utilizando el sistema mostrado en la Figura A.1. En este sistema, un matraz contiene la solución del ligante HL¹ (0.3g, 0.46 mmol) en tolueno (15 mL) y en el matraz restante estaba la solución del precursor organometálico (1M, 0.46 mL, 0.46 mmol) en 15 mL de hexano. Los cristales se obtuvieron después de 72 h para [L¹]AlMe₂ y 24 h para [L¹]GaMe₂.

2.3.4.2 SÍNTESIS DE [L¹]AlEt₂·AlEt₃

El compuesto HL¹ (0.50 g, 0.77 mmol) se disolvió en hexano (15 mL). La solución de AlEt₃ (1M, 1.54 mmol, 1.54 mL) se adicionó gota a gota a temperatura ambiente a través de una cánula. La mezcla de reacción se mantuvo bajo agitación vigorosa por 2 h. El producto obtenido se purificó mediante un lavado a baja temperatura utilizando una mezcla 1:1 hexano/pentano. Los cristales de este compuesto se obtuvieron a través de una solución saturada en hexano a -36 °C.

2.3.4.2.1 CARACTERIZACIÓN DE [L¹]AlEt₂·AlEt₃

¹H NMR (300.53 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 0.27 (q, 10H, Al-CH₂-CH₃), 1.01 (s, 18H, OC(CH₃)₃), 1.08 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 1.10 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 1.40 (s, 6H, CCH₃), 1.44 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 1.45 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 1.54 (t, 15H, ³J_{HH} = 8.1 Hz, AlCH₂-CH₃), 3.17 (sept, 2H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 3.30 (sept, 2H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 4.88 (s, 1H, γ-H), 7.05-7.18 (m, 6H, Ar-H).

2.3.4.3 SÍNTESIS GENERAL DE [L¹]AlMe₂·THF Y [L¹]AlEt₂·thf

El compuesto HL¹ (0.50 g, 0.77 mmol) se disolvió en hexano (15 mL). La solución del respectivo precursor organometálico (0.77 mL, 0.77 mmol) se adicionó a 15 mL de THF. Esta última solución se adicionó gota a gota a través de una cánula a la solución del ligante. La mezcla de reacción se mantuvo bajo agitación vigorosa por 2 h. Finalizado el tiempo de reacción, el disolvente y productos volátiles fueron removidos bajo presión reducida. Los productos fueron purificados a través de una precipitación en pentano frío y un posterior filtrado. Los cristales de estos compuestos se obtuvieron desde de una solución saturada en hexano a -36°C.

2.3.4.3.1 CARACTERIZACIÓN DE [L¹]AlMe₂·THF

¹H NMR (300.53 MHz, C₆D₆): δ (ppm) -0.48 (s, 6H, AlCH₃), 1.17 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 1.19 (s, 18H, OC(CH₃)₃), 1.19 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 1.27 (quin., 4H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, O-CH₂-CH₂), 1.48 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 1.52 (s, 6H, CCH₃), 1.63 (d,

6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CHCH_3), 3.45 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.48 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.62 (t, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2$), 4.93 (s, 1H, $\gamma\text{-H}$). 7.08 – 7.22 (m, 6H, Ar-H).

2.3.4.3.2 CARACTERIZACIÓN DE $[\text{L}^1]\text{AlEt}_2\cdot\text{THF}$

^1H NMR (300.53 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 0.16 (q, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, $\text{Al-CH}_2\text{-CH}_3$), 1.18 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CHCH_3), 1.19 (s, 18H, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 1.19 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CHCH_3), 1.27 (quin., 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.41 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, $\text{Al-CH}_2\text{-CH}_3$), 1.48 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CHCH_3), 1.52 (s, 6H, CCH_3), 1.61 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CHCH_3), 3.42 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.47 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.69 (t, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2$), 4.93 (s, 1H, $\gamma\text{-H}$). 7.11 – 7.21 (m, 6H, Ar-H).

2.3.4.4 SÍNTESIS DE $[\text{L}^1]\text{Al}^i\text{Bu}_2$

El compuesto HL^1 (0.50 g, 0.77 mmol) se disolvió en hexano (15 mL). La solución de Al^iBu_3 (0.77 mmol, 0.77 mL) se adicionó gota a gota a temperatura ambiente a través de una cánula. La mezcla de reacción se mantuvo bajo agitación vigorosa por 2 h. El producto obtenido se purificó mediante un lavado con pentano a baja temperatura. Los cristales de este compuesto se obtuvieron a través de una solución saturada en hexano a -36 °C.

2.3.4.4.1 CARACTERIZACIÓN DE $[\text{L}^1]\text{Al}^i\text{Bu}_2$

^1H NMR (300.53 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 0.28 (d, 4H, $\text{Al-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.06 (s, 18H, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 1.13 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CHCH_3), 1.14 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CHCH_3), 1.28 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{Al-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.48 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CHCH_3), 1.5 (s, 6H, CCH_3), 1.58 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CHCH_3), 2.23 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{Al-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.31 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.37 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.89 (s, 1H, $\gamma\text{-H}$), 7.07–7.19 (m, 6H, Ar-H).

2.3.4.5 SÍNTESIS DE $[\text{L}^1]\text{Li}\cdot\text{thf}$

El compuesto HL^1 (0.50 g, 0.77 mmol) se disolvió en THF (15 mL). La solución de Li^nBu (2.50 M, 0.31 mL) se adicionó gota a gota a baja temperatura a través de una cánula. La mezcla de reacción se mantuvo bajo agitación vigorosa por 4 h. El producto obtenido se purificó mediante un lavado con hexano a su temperatura de a baja temperatura. Los cristales de este compuesto se obtuvieron a través de una solución saturada en 1:1 THF/hexano a -36 °C.

2.3.4.5.1 CARACTERIZACIÓN DE $[L^1]Li \cdot thf$

1H NMR (300.53 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 1.15 (s, 18H, $OC(CH_3)_3$), 1.17 (d, 6H, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, $CHCH_3$), 1.27 (d, 6H, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, $CHCH_3$), 1.54 (s, 6H, CCH_3), 1.59 (d, 6H, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, $CHCH_3$), 1.61 (d, 6H, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, $CHCH_3$), 3.45 (sept, 2H, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 3.50 (sept, 2H, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 3.58 (t, 2H, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, $O-CH_2-CH_2$), 4.90 (s, 1H, $\gamma-H$), 7.19–7.29 (m, 6H, $Ar-H$)

2.3.4.6 SÍNTESIS DE $[L^1]Li \cdot (LiBDSA)_2$

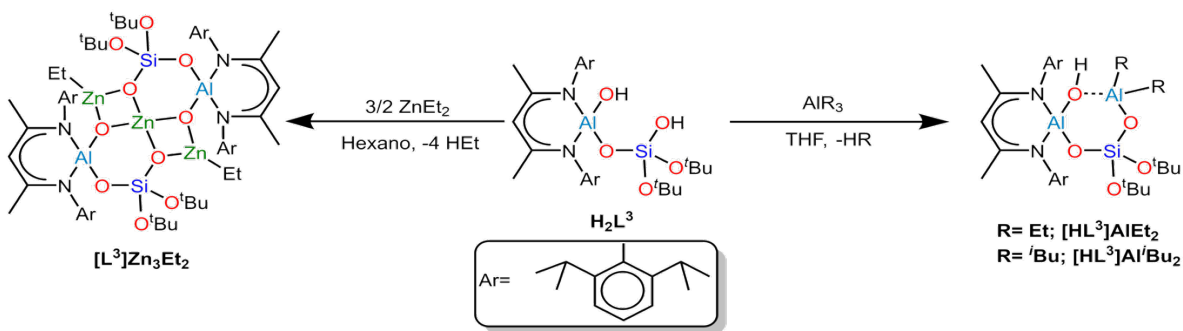
El compuesto HL^1 (0.5 g, 0.77 mmol) se disolvió en hexano (15 mL). Se preparó una solución de LiBDSA (0.32 g, 2.31 mmol) en hexano (15 mL) esta solución se adiciono gota a gota, a través de cánula a baja temperatura a la solución de HL^1 . La mezcla de reacción se mantuvo bajo agitación vigorosa por 4 h. El producto obtenido se purificó a través de un lavado con hexano frío a su temperatura de a baja temperatura. Los cristales de este compuesto fueron obtenidos a través de una solución saturada en hexano a $-36^\circ C$.

2.3.4.6.1 CARACTERIZACIÓN DE $[L^1]Li \cdot (LiBDSA)_2$

1H NMR (300.53 MHz, C_6D_6): 0.44 (d, 6H, $^3J_{HH} = 2.8$ Hz, $SiH(CH_3)_2$), 0.49 (s, 3H, $SiCH_3$), 1.17 (s, 18H, $OC(CH_3)_3$), 1.23 (d, 6H, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, $CHCH_3$), 1.25 (d, 6H, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, $CHCH_3$), 1.55 (d, 6H, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, $CHCH_3$), 1.55 (s, 6H, CCH_3), 1.62 (d, 6H, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, $CHCH_3$), 3.44 (sept, 2H, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 4.93 (s, 1H, $\gamma-H$), 5.13 (sept, 2H, $^3J_{HH} = 2.8$ Hz, $SiH(CH_3)_2$), 6.98–7.35 (m, 6H, $Ar-H$).

2.3.5 METALOSILICATOS OBTENIDOS A PARTIR DEL LIGANTE H_2L^3

En el Esquema 2.4 se muestran las pruebas realizadas a partir de H_2L^3 . En la sección 3.1.1.4 se explica la utilización de H_2L^3 en el desarrollo experimental del proyecto. La reactividad de $AlMe_3$ y $ZnMe_2$ frente a H_2L^3 no se abordó, debido a que estas pruebas ya han sido reportadas.^[133]



Esquema 2.4 Metalosilicatos obtenidos a partir de H_2L^3

2.3.5.1 SÍNTESIS GENERAL DE $[\text{HL}^3]\text{AlEt}_2\cdot\text{thf}$ Y $[\text{L}^3]\text{Al}^i\text{Bu}_2$

El ligante H_2L^3 (0.5 g, 0.68 mmol) se disolvió en hexano (15 mL), la solución del respectivo precursor organometálico (0.68 mL) se adicionó a 15 mL de THF. Esta última se adicionó gota a gota a través de una cánula a la solución del ligante. La mezcla de reacción se mantuvo bajo agitación vigorosa por 2 h. Finalizado el tiempo de reacción, el disolvente y productos volátiles fueron removidos bajo presión reducida. La cristalización de estos compuestos se realizó a partir de una solución saturada en hexano a -36°C .

2.3.5.1.1 CARACTERIZACIÓN DE $[\text{L}^3]\text{AlEt}_2$

^1H NMR (300.53 MHz, C_6D_6): 0.16 (q, $^3J_{\text{HH}} = 8.1\text{Hz}$, 2H, Al- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 0.80 (s, 1H, AlOH), 1.09 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, CHCH_3), 1.13 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, CHCH_3), 1.17 (s, 9H, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 1.17 (quin., 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 1.36 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, CHCH_3), 1.36 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.1\text{ Hz}$, 6H, Al- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1.46 (s, 9H, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 1.56 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, CHCH_3), 1.57 (s, 6H, CCH_3), 1.68 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, CHCH_3), 1.76 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, CHCH_3), 3.14 (q, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$, 2H, O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 3.32 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.39 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.58 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 3.74 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.84 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 5.00 (s, 1H, $\gamma\text{-H}$), 6.90-7.30 (m, 6H, Ar-H).

2.3.5.1.2 CARACTERIZACIÓN DE $[\text{L}^3]\text{Al}^i\text{Bu}_2$

^1H NMR (300.53 MHz, C_6D_6): 0.16 (q, $^3J_{\text{HH}} = 8.1\text{Hz}$, 2H, Al- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 0.80 (s, 1H, AlOH), 1.09 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, CHCH_3), 1.13 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, CHCH_3), 1.17 (s, 9H, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 1.17 (quin., 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 1.36 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, CHCH_3), 1.36 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, 6H, Al- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1.46 (s, 9H, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 1.56 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, CHCH_3), 1.57 (s, 6H, CCH_3), 1.68 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, CHCH_3), 1.76 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, CHCH_3), 3.14 (q, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$, 2H, Al- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 3.32 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.39 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.58 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 3.74 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.84 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 5.00 (s, 1H, $\gamma\text{-H}$), 6.90-7.30 (m, 6H, Ar-H).

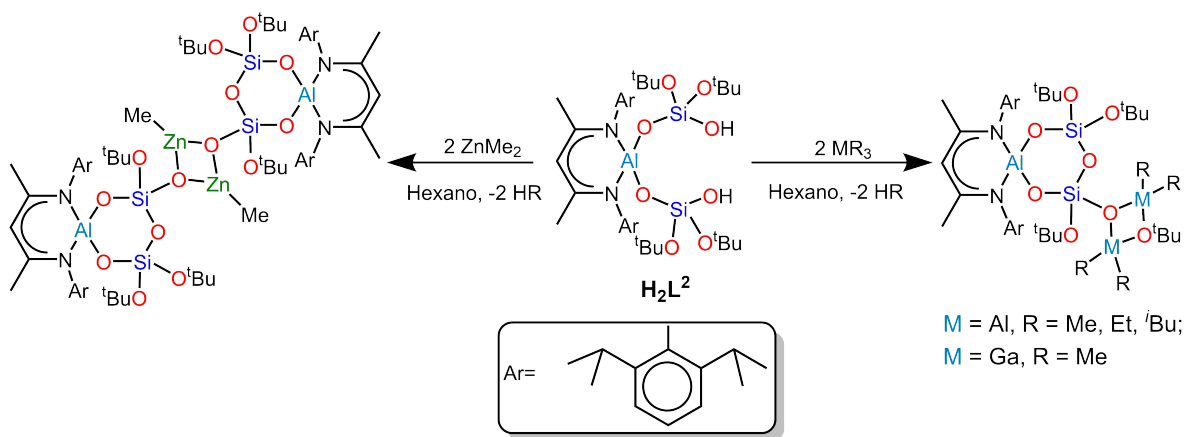
2.3.5.2 SÍNTESIS DE $[\text{HL}^3]\text{AlEt}_2\cdot\text{THF}$ Y $[\text{L}^3]\text{Al}^i\text{Bu}_2$

El ligante H_2L^3 (0.5 g, 0.68 mmol) se disolvió en tolueno (15 mL), la solución de ZnEt_2 (0.68 mL) se adicionó a 15 mL de tolueno. Esta última se adicionó gota a gota a través de una cánula a la solución del ligante. La mezcla de reacción se mantuvo bajo agitación vigorosa por 4 h. Finalizado el tiempo de reacción, el disolvente y productos volátiles fueron removidos bajo presión reducida. La

cristalización de este compuesto se realizó a partir de una solución saturada en tolueno a $-36\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.3.6 SÍNTESIS DE METALOSILICATOS A PARTIR DEL LIGANTE H_2L^2

Los compuestos obtenidos a partir de H_2L^2 se muestran en el Esquema 3.1. A modo de recordatorio, debe mencionarse que el comportamiento propuesto para este compuesto es similar al de un grupo silanol vecinal en la superficie de sílice. Esto permitiría la obtención de compuestos isoestructurales a los presentados en el Esquema 2.1.



Esquema 2.5 Metalosilicatos obtenidos a partir de H_2L^2 .

2.3.6.1 SÍNTESIS GENERAL DE LOS COMPUESTOS $\text{LAl}\{\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{O}\}[\text{OSi}\{(\mu_3\text{-O})(\text{MR}_2)_2(\mu\text{-O}^t\text{Bu})\}(\text{O}^t\text{Bu})]$ ($\text{L} = \text{HC}[\text{CMeNAr}]^2-$; $\text{Ar} = 2,6\text{-iPr}_2\text{-C}_6\text{H}_3$; $\text{M} = \text{Al}$, $\text{R} = \text{Me}$, ($[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Me}_2$); Et ($[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Et}_2$), tBu ($[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{tBu}_2$); $\text{M} = \text{Ga}$, $\text{R} = \text{Me}$ ($[\text{*L}^2]\text{Ga}_2\text{Me}_2$))

El compuesto H_2L^2 (0.50 g, 0.58 mmol) se disolvió en hexano (15 mL). La solución del respectivo precursor organometálico (1.16 mL, 1.16 mmol) se adicionó gota a gota a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se mantuvo bajo una agitación vigorosa por 2 h. Finalizado el tiempo de reacción el disolvente y productos volátiles fueron removidos bajo presión reducida. La cristalización de estos compuestos se realizó a partir de una solución saturada en hexano a $-36\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.3.6.1.1 CARACTERIZACIÓN DE $\text{LAl}\{\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{O}\}[\text{OSi}\{(\mu_3\text{-O})(\text{AlMe}_2)_2(\mu\text{-O}^t\text{Bu})\}(\text{O}^t\text{Bu})]$

La purificación de este compuesto se realizó lavando el crudo de reacción obtenido con hexano frío y un posterior filtrado. Rendimiento: 0.46 g, 81 %; p.f. $168\text{ }^{\circ}\text{C}$ (dec). Análisis elemental (%) Calculado para: $\text{C}_{52}\text{H}_{96}\text{Al}_3\text{N}_2\text{O}_8\text{Si}_2$ ($2 \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_{14}$; 1014.44

g mol⁻¹): C 61.57, H 9.54, N 2.76; encontrado: C 61.03, H 9.04, N 2.69. ¹H NMR (300.53 MHz, C₆D₆): δ (ppm) -0.23 (s, 6H, AlCH₃), -0.20 (s, 6H, AlCH₃), 1.03 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 1.05 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.08 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 1.17 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 1.23 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.28 (s, 9H, CCH₃), 1.30 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 1.38 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.39 (s, 3H, CCH₃), 1.46 (s, 3H, C(CH₃)₃), 1.57 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 1.58 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 1.60 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 1.795 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 3.22 (sept, 1H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 3.30 (sept, 1H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 3.42 (sept, 1H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 3.54 (sept, 1H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 4.87 (s, 1H, γ-H), 7.03 – 7.26 (m, 6H, Ar-H); ¹³C{¹H} (75.48 MHz, C₆D₆): δ (ppm): -5.9, -4.5 (AlCH₃), 24.2, 24.3 (CH₃), 24.4, 24.6, 24.6, 24.7, 25.3, 25.3, 26.6 (CH(CH₃)₂), 28.2, 28.3, 28.5, 29.0 (CH(CH₃)₂), 31.5, 31.6, 31.7, 31.7(C(CH₃)₃), 72.6, 72.8, 74.1, 74.3 (C(CH₃)₃), 98.6 (γ-C), 124.0, 124.9, 125.7, 127.8, 128.0, 140.8, 141.5, 143.4, 145.2, 145.2, 145.6, (C de Ar), 172.4, 173 (C=N); ²⁷Al NMR (78.21 MHz): δ (ppm) 62.9 b.a.; ²⁹Si NMR (59.63 MHz): δ (ppm) -95.4 (SiO₄), -90.9 (O₃Si(μ-O)Al₂). EI-MS: *m/z* (%) 956.6 (0.14) [M–Me]⁺

2.3.6.1.2 CARACTERIZACIÓN DE LAI{OSi(O^tBu)₂O}[OSi{(μ₃-O)(AlEt₂)₂(μ-O^tBu)}(O^tBu)]

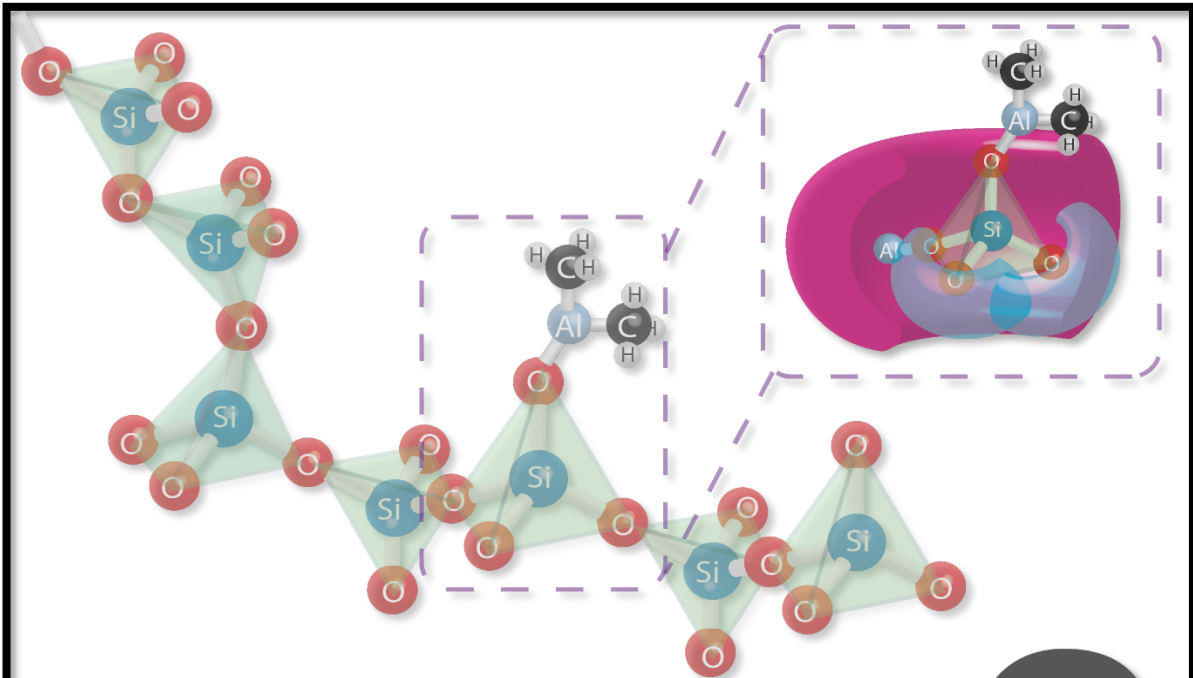
La purificación de este compuesto se realizó disolviendo el crudo de reacción en una mezcla 1:1 hexano/pentano a baja temperatura y un posterior filtrado. Rendimiento: 0.37 g, 62 %; p.f. 152 °C (dec). Análisis elemental (%) calculado para: C₅₃H₉₇Al₃N₂O₈Si₂, (Desolvatado **3**; 1027.46 g mol⁻¹) C 61.96, H 9.52, N 2.73; encontrado: C 62.65, H 9.71, N 2.77; ¹H NMR (300.53 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 0.10 – 0.60 (m, 8H, Al–CH₂–CH₃), 1.02 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 1.09 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 1.12 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.23 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.275 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 1.36 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 1.37 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.39 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.40 – 1.51 (m, 12H, Al–CH₂–CH₃; 6H, CCH₃), 1.54 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 1.55 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 1.58 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 1.855 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 3.23 (sept, 1H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 3.30 (sept, 1H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 3.43 (sept, 1H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 3.61 (sept, 1H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 4.83 (s, 1H, γ-H), 7.08 – 7.26 (m, 6H, Ar-H); ¹³C{¹H} (75.48 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 2.5, 2.6 (AlCH₂CH₃), 9.6, 9.7 (AlCH₂CH₃), 24.1, 24.2 (CH₃), 24.4, 24.5, 24.6, 25.2, 25.2, 26.9 (CH(CH₃)₂), 28.2, 28.3, 29.0, 29.1 (CH(CH₃)₂), 31.3, 31.5, 31.6, 31.9(C(CH₃)₃), 72.4, 72.8, 73.7, 74.2 (C(CH₃)₃), 98.8 (γ-C), 123.9, 124.7, 124.8, 125.8, 127.8, 127.9, 141.2, 141.6, 143.1, 145.1, 145.2, 145.7 (C de Ar), 172.5, 173.1 (C=N); ²⁷Al NMR (78.21 MHz): δ (ppm) 60.9 b.a.; ²⁹Si NMR (59.63 MHz): δ (ppm) -96.6 (SiO₄), -91.4 (O₃Si(μ-O)Al₂). EI-MS: *m/z* (%) 998.6 (0.23) [M–Et]⁺.

2.3.6.1.3 CARACTERIZACIÓN DE LAI{OSi(O^tBu)₂O}[OSi{(μ₃-O)(AlⁱBu)₂(μ-O^tBu))}(O^tBu)]

La purificación de este compuesto se realizó a través de la recristalización de una solución de hexano. Rendimiento: 0.21 g, 32 %; p.f. 138 °C (dec). Análisis elemental (%) Calc. para C₆₁H₁₁₃N₂O₈Al₃Si₂ (1139.68 g mol⁻¹): C 64.29, H 9.99, N 2.45; found: C 60.75, H 9.67, N 2.34; ¹H NMR (300.53 MHz, C₆D₆): 0.25 – 0.60 (b.a., 8H, Al-CH₂-CH(CH₃)₃), 0.94 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 1.04 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 1.17 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.26 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.33 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.47 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.84 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃); 2.14 – 2.4 (b.a. m, 4H, Al-CH₂-CH(CH₃)₃), 3.12 (sept, 1H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 3.25 (sept, 1H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 3.50 (sept, 1H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 3.60 (sept, 1H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 4.94 (s, 1H, γ-H), 7.06 – 7.28 (m, 6H, Ar-H); ¹³C{¹H} (75.48 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 22.4 – 30.5 (Al-CH₂-CH(CH₃)₂, Al-CH₂-CH(CH₃)₂, Al-CH₂-CH(CH₃)₂, CH₃, CH(CH₃)₂, CH(CH₃)₂, 31.3, 31.9, 32.1, 32.2(C(CH₃)₃), 72.2, 72.7, 74.3, 74.3 (α(CH₃)₃), 98.9 (γ-C), 123.6, 124.6, 125.0, 126.0, 127.9, 128.2, 141.0, 141.4, 142.6, 145.0, 145.1, 145.7 (C de Ar), 172.3, 173.1 (C=N); ²⁷Al NMR (78.21 MHz): δ (ppm) 60.0 b.a.; ²⁹Si NMR (59.63 MHz): δ (ppm) -96.9 (SiO₄), -92.2 (O₃Si(μ-O)Al₂).

2.3.6.1.4 CARACTERIZACIÓN DE LAI{OSi(O^tBu)₂O}[OSi{(μ₃-O)(GaMe)₂(μ-O^tBu))}(O^tBu)]

La purificación de este compuesto se realizó a través de la recristalización de una solución de hexano. Rendimiento: 0.25 g (40 %); p.f. 161 °C (dec). Análisis elemental (%) Calculado para: C₄₉H₈₉N₂O₈AlGa₂Si₂, (Desolvatado 5; 1099.58 g mol⁻¹): C 53.52, H 8.16, N 2.55; encontrado: C 52.74, H 8.25, N 2.51; ¹H NMR (300.53 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 0.21 (s, 6H, GaCH₃), 0.24 (s, 6H, GaCH₃), 1.04 (s, 9H, CCH₃), 1.05 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 1.09 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 1.18 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 1.22 (s, 9H, CCH₃), 1.24 (s, 9H, CHCH₃), 1.30 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 1.40 (s, 3H, CCH₃), 1.41 (s, 3H, CCH₃), 1.47 (s, 3H, CCH₃), 1.59 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 1.61 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 1.61 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 1.76 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 3.23 (sept, 1H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 3.34 (sept, 1H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 3.43 (sept, 1H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 3.55 (sept, 1H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 4.88 (s, 1H, γ-H), 7.07 – 7.24 (m, 6H, Ar-H); ¹³C{¹H} (75.48 MHz, C₆D₆): δ (ppm) -1.1, 0.0 (GaCH₃), 24.2, 24.4 (CH₃), 24.4, 24.6, 24.6, 24.7, 25.3, 25.3, 26.6 (CH(CH₃)₂) 28.2, 28.3, 28.5, 29.0 (CH(CH₃)₂), 31.5, 31.6, 31.7, 31.7(C(CH₃)₃), 72.2, 72.5, 73.1, 73.1 (α(CH₃)₃), 98.6 (γ-C), 124.0, 124.8, 124.9, 125.6, 127.9, 141.0, 141.6, 143.4, 145.2, 145.3, 145.5, (C de Ar), 172.2, 172.8 (C=N); ²⁷Al NMR (78.21 MHz): δ (ppm) 58.0 b.a.; ²⁹Si NMR (59.63 MHz): δ (ppm) -95.4 (SiO₄), -89.7 (O₃Si(μ-O)Al₂).



Sección 3

- **Discusión de resultados**

3.1 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1.1 METALOSILICATOS OBTENIDOS A PARTIR DEL LIGANTE HL¹

3.1.1.1 METALOSILICATOS OBTENIDOS A PARTIR DE PRECURSORES ORGANOMETÁLICOS AlMe₃, AlEt₃ AlⁱBu₃ Y GaMe₃.

La reacción entre HL¹ y un equivalente de AlMe₃ condujo rápidamente a la formación de un precipitado blanco. Este producto demostró ser insoluble en pentano, hexano, benceno, tolueno, éter etílico y THF. La insolubilidad del producto obtenido permitió purificarlo a temperatura ambiente, a través de lavados con los disolventes mencionados. Sin embargo, no fue posible analizarlo por RMN y EM. Con el objetivo de disminuir la velocidad de reacción y lograr aislar el compuesto obtenido, se disminuyó la temperatura de reacción y la velocidad de adición de la solución de AlMe₃. No obstante, a pesar de realizar la reacción a la temperatura de fusión de hexano (− 95 °C), la reacción presentó el mismo comportamiento. Para superar estos problemas, se modificó la metodología de la reacción, realizándola a través de un proceso de difusión, con la ayuda del sistema expuesto en la sección de anexos (Figura A.1). En esta metodología se aprovechó la alta volatilidad de AlMe₃ para disminuir significativamente la velocidad de reacción. En función de esta metodología, se obtuvieron cristales en la interfase de la solución del ligante. A partir de éstos cristales, se determinó la estructura del producto obtenido ([L¹]AlMe₂), a través del análisis de DRX de monocristal (Figura 3.1).

El compuesto [L¹]AlMe₂ es un dímero formado por la interacción donador-aceptor entre el átomo de aluminio del fragmento AlMe₂, con el átomo de oxígeno desprotonado del grupo Si—OH, de la molécula de HL¹ adyacente. Para determinar si el compuesto obtenido de la reacción en solución (precipitado insoluble) es aquel obtenido por el proceso de difusión (cristales), se realizó el análisis elemental del precipitado obtenido (Tabla 3.1). Los porcentajes de H, C y N mostrados en el análisis elemental del precipitado, concuerda con los porcentajes teóricos para la estructura del compuesto [L¹]AlMe₂. Las discrepancias observadas en el contenido de carbono en el análisis elemental de este y de todos los compuestos estudiados por esta técnica en este trabajo, se justifican por la formación de carburo de silicio SiC y carburo de aluminio Al₄C₃ durante el proceso de pirólisis.^[148,149]

Tabla 3.1 Comparativo del análisis elemental del compuesto $[L^1]AlMe_2$ obtenido por adición o difusión de $AlMe_3$

	% Calculado	% Experimental
Reacción de adición	3.95 % N, 66.07 % C, 9.38 % H	3.90 % N, 64.86 % C, 9.22 % H

La reacción entre HL^1 y un equivalente de $GaMe_3$ procedió similar a la reacción de HL^1 con $AlMe_3$. Obteniéndose un precipitado insoluble al finalizar la adición de $GaMe_3$. Para la obtención de cristales del compuesto formado ($[L^1]GaMe_2$) se utilizó el sistema de difusión utilizado en las pruebas con $AlMe_3$ (Figura A.1). El análisis de DRX de monocristal, de los cristales obtenidos del proceso de difusión, reveló que el compuesto $[L^1]GaMe_2$ es isoestructural al $[L^1]AlMe_2$. Sin embargo, en este se observa la sustitución del grupo hidruro (H^-) por un grupo hidroxilo ($-OH$), atribuido a una hidrólisis no deliberada. La hidrólisis de $[L^1]GaMe_2$ conduce a la formación de un anillo heterometálico de seis miembros $AlSiO_3Ga$ en su estructura, observado anteriormente en reacciones de $GaMe_3$ con H_2L^3 .^[133] La prueba de difusión se repitió dos ocasiones más para corroborar si la hidrólisis estuvo relacionada con una mala manipulación del sistema. Sin embargo, los análisis de DRX de monocristal realizados a los cristales obtenidos de estas pruebas arrojaron resultados similares. A partir de estos estudios, la mayor cantidad observada de H^- enlazado al átomo de aluminio fue de 10 %.

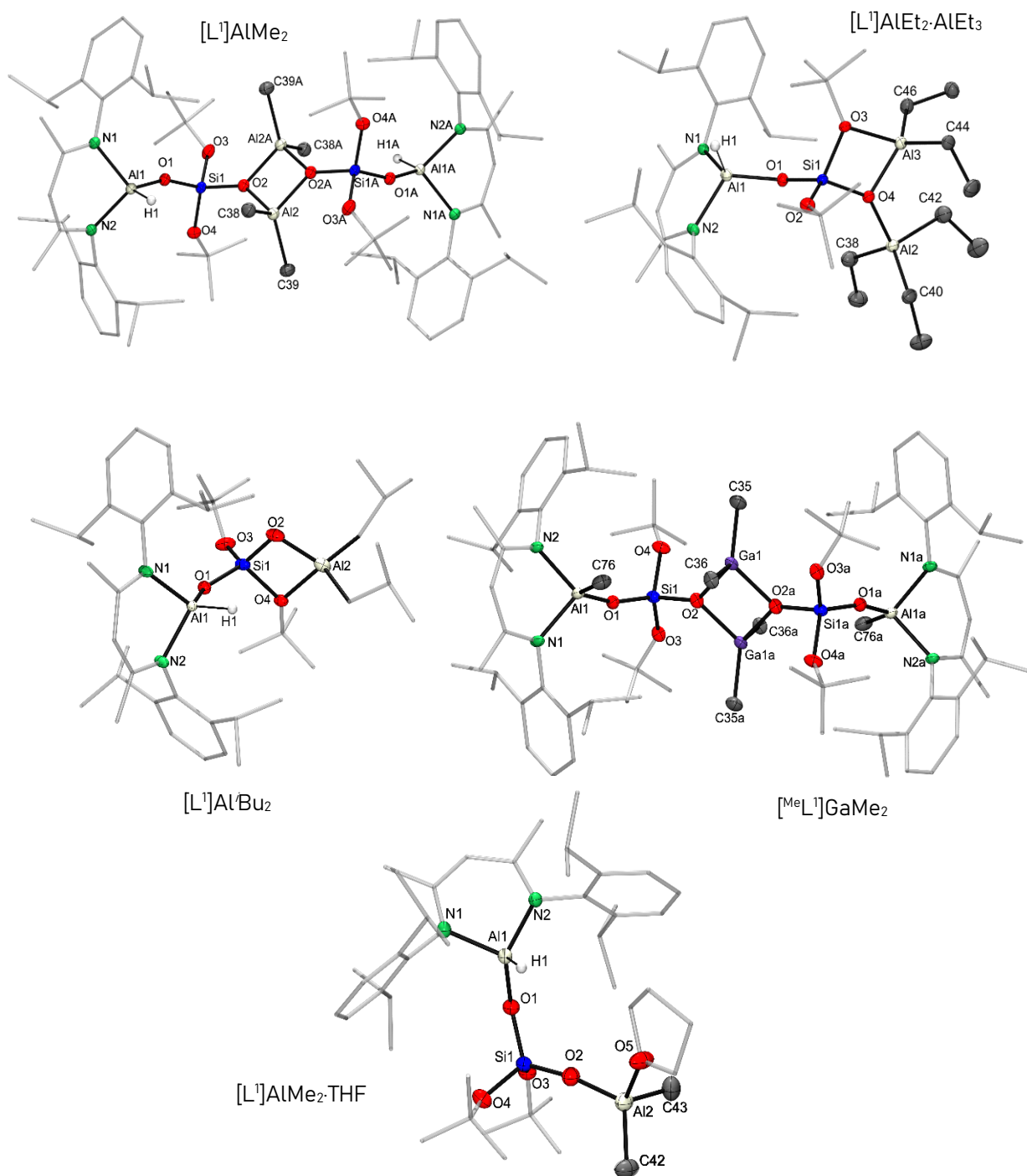


Figura 3.1 Estructura molecular de $[L^1]AlMe_2$, $[^tL^1]GaMe_2$, $[L^1]AlEt_2 \cdot AlEt_3$, $[L^1]AlMe_2 \cdot THF$ y $[L^1]Al^tBu_2$.

En el espectro de RMN de ^1H del crudo de la reacción entre HL^1 y un equivalente de AlEt_3 , se observó la formación de dos compuestos, mezclados con HL^1 libre (Figura 3.2 (b)). Los compuestos obtenidos presentaron diferentes solubilidades en hexano permitiendo separarlos a través de un lavado con este disolvente a baja temperatura. En el espectro de RMN de ^1H del sólido obtenido del filtrado, se observa una señal a campos altos, atribuida al grupo metileno enlazado al átomo de aluminio ($\text{Al}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $\delta = 0.27$ ppm, *q*, 10H), así como la correspondiente señal del grupo metilo de la cadena alifática ($\text{Al}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $\delta = 1.54$ ppm, *t*, 15H). Por otra parte, se observa una señal para el grupo $\text{O}^t\text{Bu}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$, $\delta = 1.01$ ppm, *s*, 18H), dos señales de los grupos ^iPr enlazados a fenilo ($\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2$, $\delta = 3.17$ y 3.30 ppm, *sept.*, 2H), y la correspondiente señal del esqueleto β -dicetimidato 4.88 (s, 1H, γ -H) (Figura 3.2 (c)). Este compuesto se cristalizó a partir de una solución saturada en hexano a -36 °C. A partir de los cristales obtenidos, se determinó la estructura molecular de este compuesto por medio del análisis de DRX de monocristal. En la Figura 3.1, (a) se muestra la estructura del compuesto obtenido ($[\text{L}^1]\text{AlEt}_2\cdot\text{AlEt}_3$).

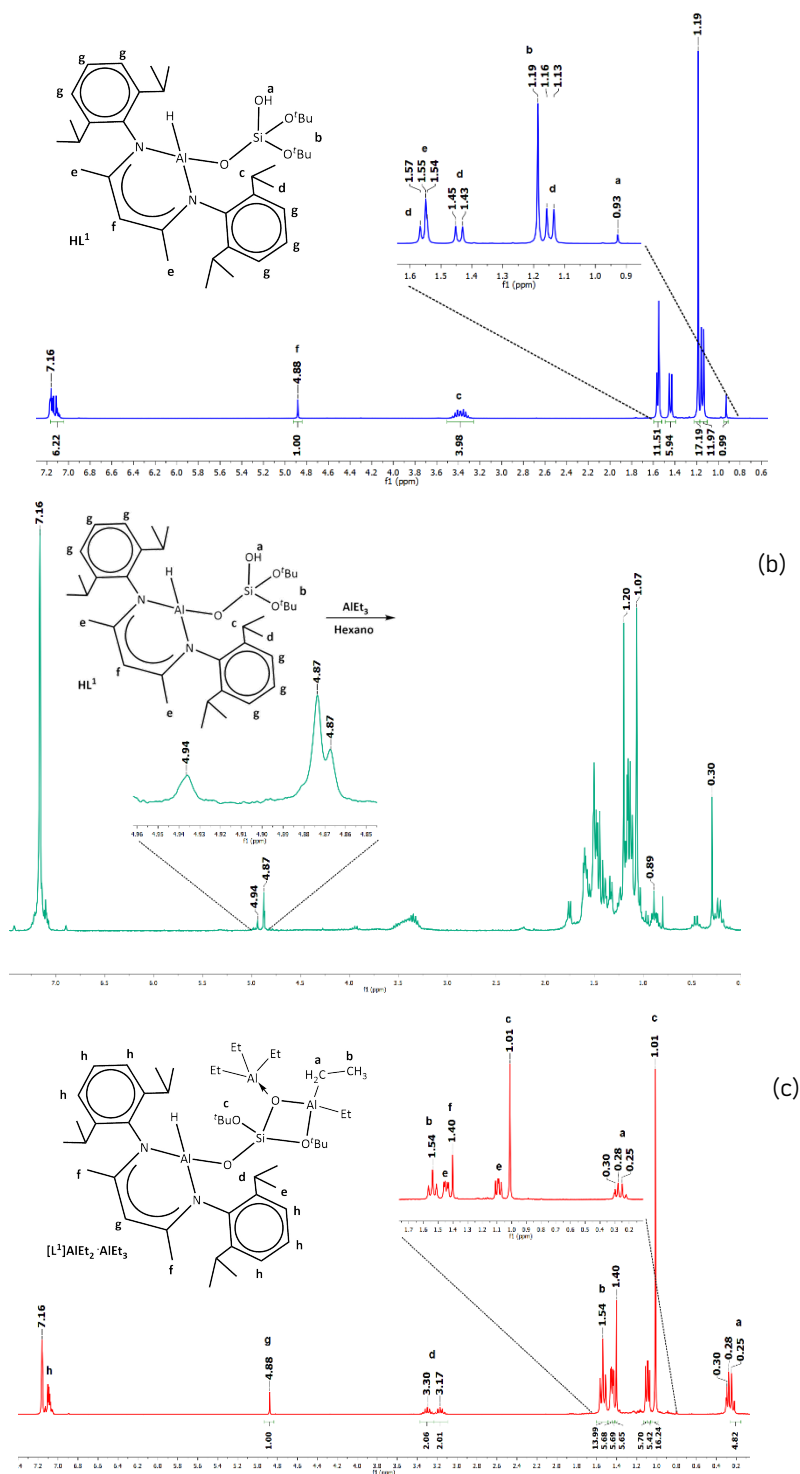


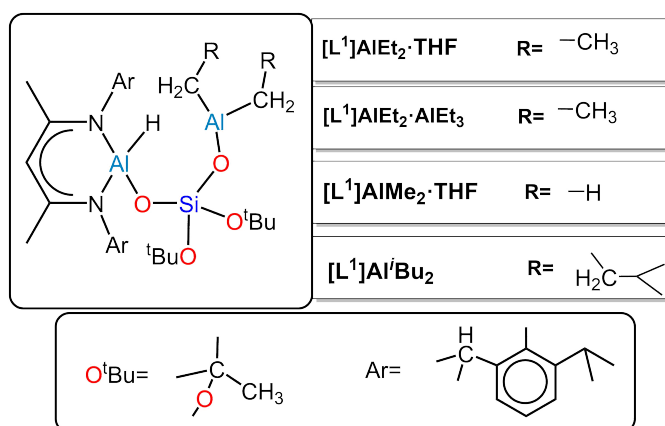
Figura 3.2 comparativo entre los espectros realizados a las pruebas

La estructura de $[L^1]AlEt_2-AlEt_3$ revela la coordinación bidentada del ligante HL^1 al átomo de aluminio del fragmento $AlEt_2$, a través del átomo de oxígeno del grupo Si—OH desprotonado y el átomo de oxígeno de un grupo O^tBu. Aunado a esto, se observa la formación de un aducto entre una molécula de $AlEt_3$ y el átomo del oxígeno desprotonado. La estructura de $[L^1]AlEt_2-AlEt_3$ explica los valores observados para las integrales de las señales de los grupos Et enlazados al átomo de aluminio.

Los espectros de RMN de 1H obtenidos en la caracterización de $[L^1]AlEt_2-AlEt_3$, (Figura 3.2) demostraron que este producto es el mayoritario en la reacción entre HL^1 y un equivalente de $AlEt_3$. A partir de lo observado en la caracterización de DRX de monocristal y RMN de 1H , la estequiometría de la reacción se ajustó empleando dos equivalentes de $AlEt_3$. Esto condujo a la formación exclusiva de $[L^1]AlEt_2-AlEt_3$ con un rendimiento de 90 %. La formación de este compuesto se explica por la naturaleza del reactivo organometálico. Como se mencionó en la sección 2.3.3, este se presenta como el dímero $Et_2Al(\mu-Et)_2AlEt_2$. Por lo tanto, este reacciona directamente con HL^1 formando una molécula de etano y $[L^1]AlEt_2-AlEt_3$; lo cual justifica la presencia de HL^1 libre. El tercer compuesto observado en el espectro de RMN de 1H del producto antes de ajustar la estequiometría se sugiere como producto de la reacción estequiométrica entre HL^1 y $AlEt_3$. Debido a la disminución de la cantidad de $AlEt_3$ en el medio de reacción como consecuencia de la formación de $[L^1]AlEt_2-AlEt_3$. No obstante, los intentos de aislar este intermediario, resultaron infructuosos debido a su alta solubilidad e inestabilidad.

El compuesto $[L^1]Al^iBu_2$ (Figura 3.1) es obtenido de la reacción equimolar entre Al^iBu_3 y HL^1 . Este compuesto presenta una solubilidad mayor en hexano y pentano que $[L^1]AlMe_2$ y $[L^1]AlEt_2-AlEt_3$. Por ello, se purificó a través de un lavado y posterior filtrado con pentano, a baja temperatura. El compuesto $[L^1]Al^iBu_2$ se cristalizó a partir de una solución saturada de este disolvente, a una temperatura de $-36\text{ }^\circ\text{C}$. En el espectro de RMN de 1H de $[L^1]Al^iBu_2$ (Tabla 3.2 y Figura A.8) se observa una señal para los grupos O^tBu ($\delta = 1.06\text{ ppm}$, *s*, 18H) y las señales correspondientes a los grupos isobutilo enlazados al aluminio ($Al-CH_2-CH-$, $\delta = 0.28\text{ ppm}$, *d*, 4H; $CH_2-CH(CH_3)$, $\delta = 1.28\text{ ppm}$, *d*, 12H; $CH-(CH_3)_2$ $\delta = 2.23\text{ ppm}$, *sept*, 2H). La estructura determinada por DRX de monocristal de $[L^1]Al^iBu_2$ se muestra en la Figura 3.1, (b). En ella se observa que este compuesto es un monómero (en comparación con $[L^1]AlMe_2$) donde el átomo de aluminio del fragmento Al^iBu_2 está enlazado al grupo Si—O desprotonado y coordinado al átomo de oxígeno de un grupo O^tBu de la unidad silicato de HL^1 .

Tabla 3.2 Señales características de RMN de ^1H de los compuestos $[\text{L}^1]\text{AlEt}_2\text{-AlEt}_3$, $[\text{L}^1]\text{Al}^t\text{Bu}_2$, $[\text{L}^1]\text{AlMe}_2\text{-THF}$ y $[\text{L}^1]\text{AlEt}_2\text{-THF}$



Señal	$[\text{L}^1]\text{AlEt}_2\text{-AlEt}_3$	$[\text{L}^1]\text{Al}^t\text{Bu}_2$	$[\text{L}^1]\text{AlMe}_2\text{-THF}$	$[\text{L}^1]\text{AlEt}_2\text{-THF}$
$\text{Al}-\text{CH}_2-\text{R}$	0.27	0.28	-0.48	0.16
^tBu	1.01	1.06	1.19	1.19
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	3.17 y 3.30	3.31 y 3.37	3.44 y 3.48	3.42 y 3.47
$\gamma\text{-H}$	4.88	4.89	4.93	4.93
THF			1.27 y 3.62	1.27 y 3.69

La influencia del impedimento estérico del reactivo organometálico en la estructura del metalosilicato obtenido, se observa al comparar los compuestos $[\text{L}^1]\text{AlMe}_2$, $[\text{L}^1]\text{AlEt}_2\text{-AlEt}_3$ y $[\text{L}^1]\text{Al}^t\text{Bu}_2$. Derivado de la caracterización de $[\text{L}^1]\text{AlEt}_2\text{-AlEt}_3$, se evaluó la posibilidad de obtener metalosilicatos isoestructurales, a partir de AlMe_3 , GaMe_3 y Al^tBu_3 . Para ello, se realizaron reacciones entre HL^1 y dos equivalentes del correspondiente reactivo organometálico. La reacción de dos equivalentes de Al^tBu_3 resultó en la descomposición de HL^1 , observándose principalmente la presencia de Nac-Nac en el espectro de RMN de ^1H del crudo de esta reacción. Esto se explica por la alta reactividad que exhibe Al^tBu_3 en comparación con AlMe_3 y AlEt_3 frente a silicatos.^[90, 150] Por otra parte, la reacción en solución de dos equivalentes de AlMe_3 forma rápidamente un precipitado insoluble

identificado como $[L^1]AlMe_2$. La tendencia a la formación de $[L^1]AlMe_2$ se explica por la combinación de factores como: la metodología realizada, (adición de la solución del reactivo a la solución del ligante) y la naturaleza de $AlMe_3$ (su estructura de dímero y bajo impedimento estérico de los grupos Me, en comparación con los grupos Et e t Bu). Esto se traduce en una interacción directa del dímero Al_2Me_6 con las moléculas de HL^1 , propiciando con ello la formación de $[L^1]AlMe_2$.

Los intentos de demostrar la posibilidad de obtener un compuesto isoestructural a $[L^1]AlEt_2AlEt_3$ a través del empleo de $AlMe_3$ y $GaMe_3$, llevaron al diseño de una reacción de HL^1 frente a estos reactivos, a través del proceso de difusión utilizado en la obtención de $[L^1]AlMe_2$. Para llevar esto a cabo, se utilizó una solución con tres equivalentes del precursor organometálico. A partir de esta metodología y de $GaMe_3$ como reactivo, se obtuvieron cristales del compuesto $[Me^1L^1]GaMe_2$. El análisis de DRX de monocristal de este, demuestra que es un dímero formado por la interacción donador-aceptor entre el átomo de galio del fragmento $GaMe_2$, con el átomo de oxígeno desprotonado del grupo Si—OH, de la molécula de HL^1 adyacente, al igual que $[L^1]AlMe_2$. Aunado a esto, el grupo 1H en la estructura de HL^1 se reemplazó en su totalidad por un grupo Me del reactivo organometálico. La formación del enlace Al—Me se atribuye a una reacción de intercambio entre el grupo 1Me del reactivo y 1H del ligante. Reacciones de intercambio entre estos grupos se han reportado para alquilos de aluminio y galio como $LiAlH_4$ y $LiGaH_4$ en presencia de hidruros del respectivo metal.^[151-154]

Los compuestos $AlMe_3$ y $AlEt_3$ existen como los dímeros $R_2Al(\mu-R)_2AlR_2$; (R= Me, Et) en disolventes alifáticos como hexano (Sección 2.3.3). Por este motivo, se modificó la metodología de síntesis de $[L^1]AlMe_2$ y $[L^1]AlEt_2AlEt_3$, empleando THF como disolvente de reacción. Su selección se basa en su capacidad como agente coordinante, para disociar los dímeros e inducir la formación de los respectivos monómeros $AlR_3 \cdot THF$ (R= Me y Et).^[155] Estos monómeros propiciarían la interacción equimolar entre HL^1 y el reactivo organometálico. Para llevar a cabo las reacciones, la solución 1 M de AlR_3 (R= Me y Et) se mezcló en THF, dejándola reposar durante 15 minutos, antes de adicionarla al ligante. La reacción estequiométrica entre HL^1 y $AlMe_3$ utilizando THF como disolvente de reacción permitió la obtención de $[L^1]AlMe_2 \cdot THF$, el cual es un compuesto soluble. En el espectro de RMN de 1H de este compuesto (Figura A.9) se observa una relación 1:2 entre el esqueleto orgánico β -dicetimidato ($\delta = 4.93$ ppm, *s*, 1H) y los grupos Me enlazados al átomo de aluminio ($\delta = -0.48$ ppm, *s*, Al-CH₃, 6H). Además, se observa una señal para los grupos O^tBu ($\delta = 1.19$ ppm, *s*, 18H) y señales correspondientes a una molécula de THF coordinada al fragmento $AlMe_2$ (THF, $\delta = 1.27$ ppm, *m*, 4H, CH₂-CH₂-CH₂ y $\delta = 3.62$ ppm, *t*, 4H, O-CH₂-CH₂). Este compuesto y los subproductos de la reacción exhibieron una alta solubilidad en disolventes alifáticos, por lo que no pudieron ser separados

satisfactoriamente. Esto se demuestra en el espectro de RMN de ^1H (Figura A.9), donde se observa la presencia de diferentes señales para el protón y del esqueleto orgánico β -dicetimidato. Sin embargo, $[\text{L}^1]\text{AlMe}_2\cdot\text{THF}$ es el producto mayoritario (Figura A.9). A pesar de la alta solubilidad de $[\text{L}^1]\text{AlMe}_2\cdot\text{THF}$, este se cristalizó a partir de una solución saturada de hexano a $-36\text{ }^\circ\text{C}$. La estructura molecular de este compuesto (Figura 3.1) corrobora la coordinación de una molécula de THF al fragmento AlMe_2 , impidiendo la formación del dímero $[\text{L}^1]\text{AlMe}_2$. De igual manera, esta metodología condujo a la formación directa de $[\text{L}^1]\text{AlEt}_2\cdot\text{THF}$, a partir de AlEt_3 . El espectro de RMN ^1H de $[\text{L}^1]\text{AlEt}_2\cdot\text{THF}$ (Figura A.11) exhibe un patrón similar al observado para $[\text{L}^1]\text{AlMe}_2\cdot\text{THF}$, con proporción de 1:2 entre el esqueleto orgánico β -dicetimidato ($\delta = 4.93\text{ ppm}$, *s*, 1H) y los grupos Et enlazados al átomo de aluminio ($\delta = 0.16\text{ ppm}$, *q*, 4H, $\text{Al}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ y $\delta = 1.41\text{ ppm}$, *t*, 6H, $\text{Al}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), una señal para ambos grupos O^tBu ($\delta = 1.17\text{ ppm}$, *s*, 18H) y las señales correspondientes a una molécula de THF coordinada al fragmento AlEt_2 (THF, $\delta = 1.27\text{ ppm}$, *m*, 4H, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ y $\delta = 3.69\text{ ppm}$, *t*, 4H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$). A pesar de que no se logró determinar la estructura molecular de este compuesto, se sugiere que es isoestructural a $[\text{L}^1]\text{AlMe}_2\cdot\text{THF}$. En el espectro de RMN de ^1H de $[\text{L}^1]\text{AlMe}_2\cdot\text{THF}$, $[\text{L}^1]\text{AlEt}_2\cdot\text{THF}$, $[\text{L}^1]\text{AlEt}_2\cdot\text{AlEt}_3$ y $[\text{L}^1]\text{Al}^t\text{Bu}_2$ se observa una única señal para los grupos O^tBu presentes en su estructura, a pesar de que en estado sólido estos presentan ambientes magnéticos diferentes, al coordinar al átomo de aluminio del fragmento AlR_2 . Este comportamiento se atribuye a un equilibrio de coordinación-descoordinación de estos grupos sobre el átomo de aluminio, el cuál es más rápido que la escala de tiempo de RMN

En la Tabla 3.3 se muestran algunas distancias y ángulos de enlace importantes para los compuestos $[\text{L}^1]\text{AlMe}_2$, $[\text{Me}^1\text{L}^1]\text{GaMe}_2$, $[\text{L}^1]\text{AlEt}_2\cdot\text{AlEt}_3$, $[\text{L}^1]\text{AlMe}_2\cdot\text{THF}$ y $[\text{L}^1]\text{Al}^t\text{Bu}_2$. Los compuestos $[\text{L}^1]\text{AlMe}_2$, $[\text{L}^1]\text{AlEt}_2\cdot\text{AlEt}_3$ y $[\text{Me}^1\text{L}^1]\text{GaMe}_2$, cristalizan en un sistema triclinico P_1 con cuatro y dos moléculas en la celda unitaria, respectivamente. Por otra parte, $[\text{L}^1]\text{AlMe}_2\cdot\text{THF}$ y $[\text{L}^1]\text{Al}^t\text{Bu}_2$ cristalizaron en un sistema monoclinico con grupo espacial $P2_1/c$, con cuatro moléculas en su celda unidad.

Tabla 3.3 Ángulos y distancia de enlace seleccionadas para los compuestos [L¹]AlMe₂, [MeL¹]GaMe₂, [L¹]AlEt₂·AlEt₃, [L¹]AlMe₂·THF y [L¹]AlⁱBu₂.

Distancias de enlace					
	[L ¹]AlMe ₂	[MeL ¹]GaMe ₂	[L ¹]AlEt ₂ ·AlEt ₃	[L ¹]AlMe ₂ ·THF	[L ¹]Al ⁱ Bu ₂
(L)Al–O	1.614(2)	1.717(1)	1.750(1)	1.703(1)	1.725(2)
Al–N	1.913(1)- 1.924(1)	1.929(1) 1.930(1)	1.894(1) 1.897(1)	1.910(1) 1.920(1)	1.903(2) 1.917(2)
Al–C		1.955(1)			
Si–O(ALL)	1.595(1)	1.598(1)	1.588(1)	1.612(1)	1.604(2)
Si–O(M)	1.6574(9)	1.632(1)	1.651(1)	1.597(1)	1.600(2)
Si–O(^t Bu)	1.6152(9) 1.6240(9)	1.616(1) 1.641(3)	1.592(1) 1.707(1)	1.635(1) 1.635(1)	1.614(2) 1.721(2)
M–C*	1.944(1) 1.951(1)	1.974(7) 1.965(4)	1.974(2) 1.978(1) 1.980(2) 1.989(2)	1.963(3) 1.965(2)	1.963(2) 1.976(2)
M–O(Si)	1.8651(9) 1.868(9)	1.971(1) 1.974(1)	1.856(1) 1.912(1)	1.723(1)	1.788(2)
M–O(^t Bu)			1.962(1)		1.952(2)
M–O(THF)				1.910(1)	
Ángulos de enlace					
N–Al–N	95.48(1)	95.31(5)	97.01(2)	95.80(6)	96.09(8)
C–Al–O		116.90(7)			
(L)Al–O–Si	159.70(3)	158.88(8)	136.71(3)	148.21(8)	138.0(1)
AlO–Si–OM	112.52(1)	113.92(6)	115.47(1)	111.78(7)	113.32(8)
Bu ^o –Si–O ^t Bu	113.94(1)	112.8(1)	113.23(7)	106.18(7)	105.95(8)
M–O–M	96.95(5)	96.26(5)			
Si–O–M	122.33(6)	123.58(6)	100.72(5)	162.0(1)	99.92(8)
Si–O(^t Bu)–M			94.76(1)		89.76(6)
O–M–O ^t Bu			75.79(4)		78.86(7)
O–M–C	114.62(2) 115.30(2)	103.0(1) 104.6(1)	(AlEt ₂) 118.51(1) 115.49(3) (AlEt ₃) 105.39(4) 108.33(2) 100.13(1)	115.35(9) 118.23(9)	114.81(9) 119.1(1)
C–M–C	116.33(1)	130.04(2)	(AlEt ₂) 119.27(7) (AlEt ₃) 111.68(8) 117.73(4) 111.78(3)	115.30(1)	117.7(1)
thf(O)–M–C				101.68(8) 103.9(1)	

El anillo de cuatro miembros M₂O₂ (M= Al y Ga) que forman los dímeros [L¹]AlMe₂, y [MeL¹]GaMe₂ es planar en ambos compuestos. La distancia de los enlaces entre el átomo de oxígeno punteante y el átomo metálico (Si)O–M(Me₂) son para Al: 1.865(9) y 1.868(9) Å, y para Ga: 1.971 y 1.973 Å. Este comportamiento se ha reportado en metalosilicatos constituidos por este mismo anillo en su estructura, los cuales se sintetizaron a partir de: Ø₂MeSiOH,^[156] (^tBuO)₃SiOH^[157] y (c-

$C_5H_9)_7Si_7O_9(OSiMe\emptyset_2)(OH)_2$ ^[158] en reacciones con $AlMe_3$, presentando una distancia de enlace aproximada a 1.86 Å y metalosilicatos sintetizados a partir de: \emptyset_3SiOH ^[159], $(tBuO)_3SiOH$ ^[160] y $(c-C_5H_9)_7Si_8O_{12}(OH)$ ^[161] en reacciones con $GaMe_3$, teniendo una distancia de enlace aproximada a 1.97 Å. El átomo de aluminio del fragmento $[L^1]$ en $[Me^1L^1]GaMe_2$ presenta una elongación de sus enlaces N—Al y una geometría más cercana al tetraedro ideal, producto de la formación del enlace Al—Me. Esto en comparación con los ángulos y distancia de enlace N—Al del átomo de aluminio en $[L^1]AlMe$ (Tabla 3.3). El átomo de silicio en las unidades silicato de estos compuestos presenta una geometría tetraédrica distorsionada con un promedio en sus ángulos de enlace de ~113 °. La diferencia entre la distancia del enlace Si—O(Ga) (1.632 Å) y Si—O(Al) (1.657(1) Å) se atribuye a la mayor electronegatividad del átomo de galio, respecto al de aluminio.

El compuesto $[L^1]AlEt_2 \cdot AlEt_3$ es el primer metalosilicato molecular estable, que presenta una molécula de aquil derivado de aluminio coordinado de manera terminal a una unidad silicato. Este asemeja a algunas de las especies hipotéticas, (Figura 1.4 (d) y (g)) formadas de la interacción de AlR_3 o materiales tipo MAO con la superficie de sílice, propuestas por Scott.^[87] El anillo de cuatro miembros $AlSiO_2$ formado por la coordinación del ligante desprotonado y un grupo O^tBu al átomo de aluminio del fragmento $AlEt_2$ es planar. La diferencia entre las distancias de enlace $Bu^tO-AlEt_2$ (1.962 Å) y $O-Al$ (1.856 Å) se explica por la naturaleza de la interacción. Mientras el enlace $O-Al$ es un enlace covalente, el enlace $Bu^tO \rightarrow AlEt_2$ corresponde a una interacción donador-aceptor. La distancia de enlace de este último es la más grande observada en metalosilicatos moleculares para una interacción $Si-O^tBu-AlR$ (R= grupo alquilo) sintetizados a partir de $\emptyset_2MeSiOH$,^[156] $(tBuO)_3SiOH$ ^[157] y $(c-C_5H_9)_7Si_7O_9(OSiMe\emptyset_2)(OH)_2$ ^[158]. La molécula de $AlEt_3$ que forma el aducto presenta la distancia de enlace Al—O más larga en la estructura. El átomo de aluminio en $AlEt_3$ presenta un índice tetraedralidad de 95.24 % (Acorde al índice de tetraedralidad de Höpfl^[162]). Concluyendo que presenta una geometría tetraédrica cercana a la idealidad. Mientras que el átomo de aluminio del fragmento $AlEt_2$ sufre la mayor distorsión en su geometría como consecuencia del ángulo agudo $O-Al-O^tBu$ (75.79 °). Por otra parte, en el compuesto $[L^1]Al^tBu_2$ el átomo de aluminio del fragmento Al^tBu_2 presenta una geometría tetraédrica distorsionada como producto de la coordinación de un grupo O^tBu $O-M-O^tBu$ (75.79 °). Este ángulo es ligeramente mayor al observado en $[L^1]AlEt_2 \cdot AlEt_3$, producto de la diferencia en el impedimento estérico del sustituyente alquílico. El anillo $AlSiO_2$ presente en $[L^1]Al^tBu_2$ es planar, similar a lo observado en $[L^1]AlEt_2 \cdot AlEt_3$

El compuesto $[L^1]AlMe_2 \cdot THF$ es el primer metalosilicato molecular, sintetizado a partir de un tri alquil derivado de aluminio y analizado por DRX de monocristal, que contiene un grupo $Si-O-AlMe_2$ terminal. Este contrasta con el

metalosilicato expuesto en la sección 1.1.7.1, Figura 1.4 (a), propuesto por Duchateau. Donde este último únicamente es sugerido como posible monómero, formado por la adición de disolvente coordinante al seno de la reacción discutida, sin presentar alguna evidencia de su existencia. En el compuesto $[L^1]AlMe_2 \cdot THF$ el átomo de aluminio del fragmento $AlMe_2$ presenta un índice de tetraedralidad del 79.28 % al coordinársele la molécula de THF, donde la distancia de enlace de la interacción donador-aceptor entre el átomo de aluminio y el átomo de oxígeno de la molécula de THF tiene un valor de 1.910 Å, formando un ángulo $(THF)O-Al-O(Si)$ con un valor de 98.15 °. Los enlaces $Si-O(AlMe_2)$ (1.596 Å) y $Me_2Al-O(Si)$ (1.723 Å) de $[L^1]AlMe_2 \cdot THF$ presentan la menor distancia de enlace entre todos los compuestos expuestos en esta sección. Esto es producto de factores como, el bajo impedimento del sustituyente alquílico que permite el máximo acercamiento entre los átomos y menor efecto inductivo.

3.1.1.2 METALOSILICATOS OBTENIDOS A PARTIR DE Li^nBu Y $LiBDSA$.

En la sección 1.1.9 se mencionó la susceptibilidad de los compuestos HL^1 y H_2L^2 ante agentes próticos o precursores metálicos que puedan formarlos durante la reacción de protonólisis con halogenuros, alcóxidos o hidróxidos metálicos, etc. En este aspecto el uso de sales de litio de los compuestos HL^1 y H_2L^2 , permite diseñar reacciones de metátesis con los precursores metálicos descritos. Con ello se formarían sales de litio como subproducto de reacción ($LiCl$, $LiOR$, o $LiOH$), evitándose así la descomposición del ligante empleado durante la reacción. Por estos motivos, se describen los detalles en el estudio de la reactividad de HL^1 y H_2L^2 con Li^nBu , y $LiBDSA$ como agentes desprotonantes.

El producto obtenido de la reacción estequiométrica entre HL^1 y Li^nBu se cristalizó en hexano a -36 °C. El análisis de DRX de monocristal de este compuesto demostró que durante la cristalización ocurrió la sustitución total de los átomos de hidruro por grupos OH^- . Esto atribuido a una hidrólisis no premeditada. La estructura obtenida es un dímero, formado por la unión de dos fragmentos de HL^3 mediante un anillo de cuatro miembros Li_2O_2 , reportado anteriormente.^[133] Para superar este problema y basado en lo observado en la síntesis de $[L_1]AlMe_2 \cdot THF$ y $[L_1]AlEt_2 \cdot THF$ la solución de Li^nBu se disolvió en THF antes de adicionarse a HL^1 . A partir de esta metodología, se buscó disminuir la reactividad de la sal de litio, a través de la saturación de la esfera de coordinación del átomo de litio por parte de las moléculas de THF presentes y evitar su interacción con moléculas de agua presentes en el seno de la reacción.

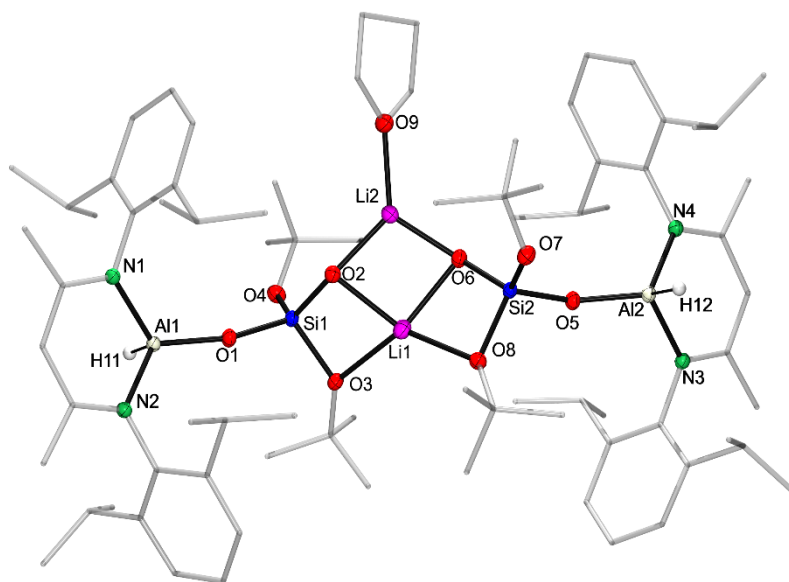


Figura 3.3 Estructura molecular de $([L^1]_2Li)Li \cdot THF$

El compuesto $([L^1]_2Li)Li \cdot THF$ (Figura 3.3) es obtenido a partir de la reacción estequiométrica entre HL^1 y Li^tBu , empleando THF como disolvente. Su estructura está integrada por dos fragmentos del ligante HL^1 desprotonado, coordinados a dos diferentes átomos de litio. Uno de éstos exhibe un número de coordinación de cuatro al interactuar con dos grupos O^tBu y los dos átomos de oxígeno de los grupos $Si-OH$ desprotonados; mientras que, el segundo átomo de litio presenta un número de coordinación de tres al coordinarse a dos átomos de oxígeno de los grupos $Si-OH$ desprotonados y a una molécula de THF. Este compuesto se purificó a través de un lavado y posterior filtrado en hexano frío. En el espectro de RMN de 1H del producto purificado, se observa la desaparición de la señal correspondiente a $Si-OH$ ($\delta = 0.92$ ppm) en HL^1 . Además, de cambios en los desplazamientos de las señales correspondientes al fragmento orgánico, de los grupos O^tBu y la presencia de THF (Figura A.11). Este compuesto cristalizó en un sistema cristalino $P\bar{1}$ con dos moléculas dentro de la celda unidad. El átomo de litio con número de coordinación de tres presenta una geometría trigonal plana, donde el ángulo $O-Li-O$ de menor tamaño (104.3°) es formado entre los átomos de oxígeno de los grupos silanol desprotonados. Estos enlaces $Li-O$ son similares, teniendo una distancia promedio de 1.815 \AA ; mientras que, el enlace más largo corresponde al formado con el átomo de oxígeno de la molécula de THF (1.930 \AA). La distancia promedio de los enlaces $Li-O$ que involucra el segundo átomo de litio es 0.157 \AA mayor. Esto es resultado de su geometría con número de coordinación de cuatro. El modo de coordinación de este átomo reduce el ángulo de enlace $(Si)O-Li-O(Si)$ del átomo de litio tricoordinado. El compuesto $([L^1]_2Li)Li \cdot THF$ está integrado por tres anillos planares

de cuatro miembros, dos anillos LiSiO_2 y un anillo Li_2O_2 . El ángulo $\text{O}-\text{Li}-\text{O}$ más agudo observado (87.4°) se forma a partir de la coordinación del grupo O^tBu al átomo de litio tetracoordinado. La distancia de los enlaces $\text{Li}-\text{O}^t\text{Bu}$ es 0.207 \AA mayor que la distancia del enlace $\text{Li}-\text{O}(\text{Si})$, debido al mayor carácter covalente de este último. Los átomos de silicio presentan una geometría tetraédrica distorsionada con un valor promedio de sus ángulos de $\sim 111.9^\circ$

Tabla 3.4 Ángulos y distancias de enlace seleccionadas para los compuestos $([\text{L}^1]_2\text{Li}(\text{Li}-\text{THF}))$ $([\text{L}^1]_2\text{Li}(\text{LiBDSA})_2)$

Distancias de enlace				
	$([\text{L}^1]_2\text{Li})_2\text{Li}-\text{THF}$			$[\text{L}^1]_2\text{Li}(\text{LiBDSA})_2$
(L)Al-O	1.708(1)		(L)Al-O	1.709(1)
Al-N	1.906(1)		Al-N	1.881(1)
	1.912(1)			1.891(1)
Si-O(Al)	1.608(1)		Si-O(Al)	1.610(1)
Si-O(^tBu)	1.651(1)		Si-O(^tBu)	1.624(1)
	1.685(1)			1.669(1)
Si-O(Li)	1.579(1)		Si-O(Li)	1.605(1)
Li-O(Si)	No. C. 3	1.811(3)	Li-O ^tBu	1.898(2)
		1.818(3)		
Li-O ^tBu	No. C. 4	1.954(3)	Li-O	1.869(2)
		1.971(3)		1.945(2)
Li-O(THF)	2.161(3)	2.190(3)	Li-N	2.000(2)
				1.930(3)
				2.011(2)
				2.043(2)
				1.977(2)
Ángulos de enlace $^\circ$				
N-Al-N	95.47(5)		N-Al-N	97.36(4)
(L)Al-O-Si	151.41(7)		(L)Al-O-Si	134.70(5)
AlO-Si-OM	116.16(6)		AlO-Si-OM	115.68(4)
Bu t O-Si-O ^tBu	107.71(6)		Bu t O-Si-O ^tBu	111.02(4)
Si-O(^tBu)-Li	87.38(3)		Si-O(^tBu)-Li	91.55(7)
Si-O-Li	97.28(9)		Si-O-Li	123.21(8)
				156.44(7)
				89.86(7)
Li-O-Li	81.2(1) 80.6(1)		Li-O-Li	74.51(8)
				80.01(9)
O-Li-O	93.7(1) 104.3(1)		O-Li-O(^tBu)	79.42(8)
O-Li-O ^tBu	74.6(1)		Li-N-Li	72.88(9) 75.27(8)
			O-Li-N	103.8(1) 100.89(9) 105.3(1) 105.7(1)

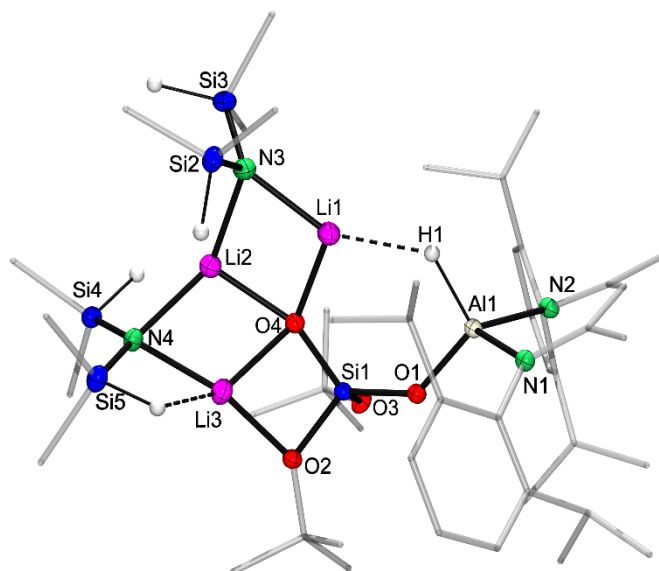


Figura 3.4 Estructura molecular de $[L^1]Li(LiBDSA)_2$

La reacción estequiométrica entre LiBDSA con HL^1 se realizó únicamente utilizando hexano como disolvente. El producto obtenido de la reacción estequiométrica ($[L_1]Li(LiBDSA)_2$) se purificó a través de un lavado con hexano y posterior filtrado a temperatura ambiente. A partir de esto se aislaron dos productos, donde el compuesto filtrado demostró ser HL^1 remanente de la reacción; mientras que el producto formado fue identificado como $[L_1]Li(LiBDSA)_2$. Este se cristalizó a partir de una solución saturada hexano/tolueno. En la Figura 3.34 se expone la estructura molecular de este compuesto. En ella se observa la desprotonación del grupo Si—OH y la coordinación de dos moléculas de LiBDSA a la unidad O—Li. El átomo de litio de una de ellas está coordinado a un grupo O^tBu y al átomo de oxígeno desprotonado; mientras que la otra molécula se coordina al átomo de oxígeno desprotonado y a un átomo de nitrógeno de la sal de LiBDSA adyacente. El tercer átomo de litio se encuentra coordinado a los dos átomos de nitrógenos de los aniones de BDSA⁻ y al átomo de oxígeno desprotonado. Este compuesto cristaliza en un sistema cristalino monoclinico con grupo espacial $P2_1/c$, con cuatro moléculas en la celda unitaria. La formación de este compuesto está justificada por la naturaleza de la sal LiBDSA. Esta forma un trímero en estado sólido o en solventes alifáticos como hexano (Sección 2.3.3). A partir de esto se deduce que, una de las moléculas del trímero reaccionó en la desprotonación del grupo silanol, mientras que las moléculas restantes se coordinaron a la estructura del compuesto formado. El átomo de oxígeno desprotonado (O4) presenta un número de coordinación de cuatro, al coordinarse a los tres átomos de litio. Los enlaces Li—O(Si) presentan distancias de enlace: 1.869, 1.945 y 2.00 Å. El enlace Li—O más largo observado es entre Li3—O2. Este se forma de la coordinación de un

grupo O^tBu a uno de los átomos de litio, producto de esto, el enlace Si—O^tBu(Li) se elonga 0.045 Å en comparación con el enlace Si—O^tBu sin coordinar. La coordinación de dos átomos de oxígeno a este átomo de litio reduce el enlace Li—N (1.977), en comparación con las distancias Li—N (con valor promedio de ~2.027 Å) del átomo de litio coordinado a los dos átomos de nitrógeno del fragmento BDSA. Esto se explica por la diferencia de electronegatividad entre el átomo de nitrógeno y oxígeno. El átomo de litio restante presenta una interacción agóstica con el hidruro enlazado a aluminio. La distancia de esta interacción es de 2.1 Å, siendo similar a la reportada en compuestos sintetizados a partir de LiⁿBu y LiAlH₄ en reacciones con hidruros o alquil derivados de aluminio. ^[163–165] Esta interacción modifica la geometría del átomo de aluminio del esqueleto β-dicetimidato, modificando su ángulo N—Al—N (97.36°) y acercando su geometría a la del tetraedro ideal. Esto en comparación con el átomo de aluminio en ([L¹]₂Li) Li·THF (N—Al—N, 95.47). El compuesto [L¹]Li(LiBDSA)₂ está integrado por tres anillos adyacentes planares de cuatro miembros. Estos comparten dos de sus vértices con el átomo de oxígeno desprotonado y alguno de los átomos de litio presentes (LiSiO₂ y dos anillos Li₂NO). Los ángulos más agudos son aquellos formados entre los átomos de nitrógeno y litio, teniendo un valor promedio de 74.1°. El anillo de seis miembros AlSiO₂LiH presenta una desviación de su planaridad de 0.431 Å, donde su ángulo de menor tamaño es (Si)O—Li—H.

Los resultados obtenidos por el análisis de DRX de monocristal y RMN de ¹H del crudo de la reacción estequiométrica, permitieron ajustar la estequiometría de la reacción al empleo de tres equivalentes de LiBDSA frente a HL¹. Esto condujo directamente a la formación de [L¹]Li(LiBDSA)₂. El espectro de RMN de ¹H de [L¹]Li(LiBDSA)₂ se muestra en la Figura A.12. En el se observa la desaparición de la señal Si—OH (δ = 0.92 ppm), la aparición de una señal septuplete (δ = 5.13 ppm, 2 H) y dos señales dobles (δ = 0.44 ppm, 6H y 0.49 ppm, 6H) correspondientes a los fragmentos SiHMe₂ presentes en la molécula. Este compuesto se purificó a través de un lavado y posterior filtrado con una mezcla 1:1 hexano y pentano. Al comparar los espectros del crudo de la reacción entre tres equivalentes de LiBDSA frente a HL¹ y el compuesto purificado, se observa el decremento de la señal en δ = 0.49 ppm y un decremento en la señal δ = 5.13 ppm, tomando su integral un aproximado a 1H. Este comportamiento se atribuye a la descoordinación de una de las moléculas de LiBDSA durante el proceso de purificación. Desafortunadamente, la estructura de este nuevo compuesto no pudo ser estudiado a profundidad.

3.1.1.3 METALOSILICATOS OBTENIDOS A PARTIR DE $ZnMe_2$ Y $ZnEt_2$.

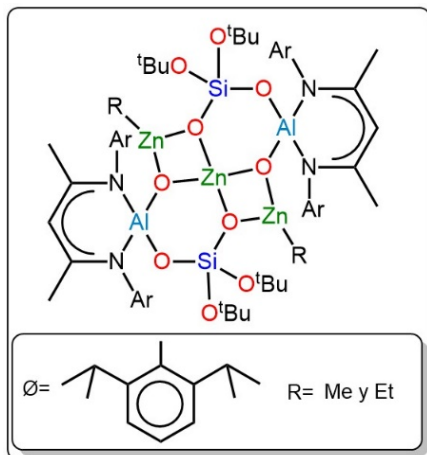


Figura 3.5 Estructura general de los compuestos obtenidos de las reacciones entre $ZnMe_2$ y $ZnEt_2$ con HL^1

El empleo de $ZnMe_2$ y $ZnEt_2$ en reacciones frente a HL^1 condujo a la formación de diversos compuestos para cada prueba realizada. Las reacciones se realizaron utilizando hexano o THF como disolvente. Para cada disolvente, se realizaron reacciones con estequiometrías 1:1 y 1:2 entre HL^1 y el reactivo. En los espectros de RMN de 1H de los crudos de reacción de cada una de las pruebas descritas, se observa la presencia de al menos cinco compuestos. Entre estos, se identificaron las señales de los protones gamma pertenecientes a Nac-Nac y HL^1 . Ninguno de estos compuestos pudo ser separado a través de lavados con disolventes, debido a la similitud en sus solubilidades. Los intentos de purificarlos por cristalización se llevaron a cabo utilizando una

solución saturada en hexano a $-38\text{ }^\circ\text{C}$ resultando en la formación de pocos cristales. El análisis de DRX de monocristal de los cristales obtenidos de estas pruebas, demostró la formación de compuestos isoestructurales a partir de ambos reactivos (Figura 3.5). Con la hidrólisis total del grupo hidruro (H^-) por hidroxilo (OH^-) convirtiendo HL^1 a H_2L^3 . La estructura de estos compuestos se forma por la coordinación de dos unidades de HL^1 hidrolizado a un átomo de zinc y la coordinación de dos fragmentos ZnR ($R= Me$ y Et) a los átomos de oxígeno desprotonados, formando una unidad espirocíclica centrosimétrica de dos anillos de cuatro miembros Zn_2O_2 (Figura 3.5). El compuesto obtenido a partir de $ZnMe_2$, fue reportado como producto de la reacción entre H_2L^3 y $ZnMe_2$,^[133] mientras que, el compuesto obtenido a partir de $ZnEt_2$ se discutirá en la sección 3.1.1.4

3.1.1.4 METALOSILICATOS OBTENIDOS A PARTIR DEL LIGANTE H_2L^3

En las secciones anteriores se demostró la susceptibilidad de HL^1 a reacciones de hidrólisis la cuál conduce, en el mejor de los casos, a la sustitución del grupo hidruro por hidroxilo. Esto resulta en la obtención de metalosilicatos con núcleo inorgánico formado por un anillo heterometálico de seis miembros $AlSiO_3M$ en su estructura. La hidrólisis controlada de HL^1 permite la completa sustitución del grupo hidruro por hidroxilo, dando paso a la formación del alumosilicato H_2L^3 (Esquema 2.2).^[135] Acorde a lo reportado, cuando se empleó H_2L^3 como ligante frente a tetrakis alquilamiduros de elementos del grupo 4, este condujo a la formación de metalosilicatos integrados por el anillo inorgánico descrito $AlSiO_3M$.^[129] Este anillo

es análogo al observado en las pruebas con GaMe_3 , ZnR_2 ($\text{R} = \text{Me}$ y Et) y Li^tBu . Por estos motivos, el compuesto H_2L^3 se incluyó en el desarrollo experimental, como ligante en reacciones frente a AlEt_3 , Al^iBu_3 y ZnEt_2 . Esto se realizó con la siguiente premisa: "Los compuestos obtenidos a partir de H_2L^3 servirían, como punto de referencia, para la correcta interpretación de los resultados obtenidos de la caracterización de metalosilicatos sintetizados a partir de HL^1 . Esto permitiría determinar, por ejemplo, si los espectros de RMN ^1H obtenidos corresponden realmente a la estructura observada en el análisis de DRX de monocristal o se hidrolizan durante la cristalización." Las reacciones entre H_2L^3 y los reactivos AlEt_3 , Al^iBu_3 y ZnEt_2 se realizaron, en primera instancia, bajo las condiciones de reacción utilizadas entre estos reactivos y HL^1 . Posteriormente, estas condiciones de reacción se ajustaron a lo observado durante la experimentación.

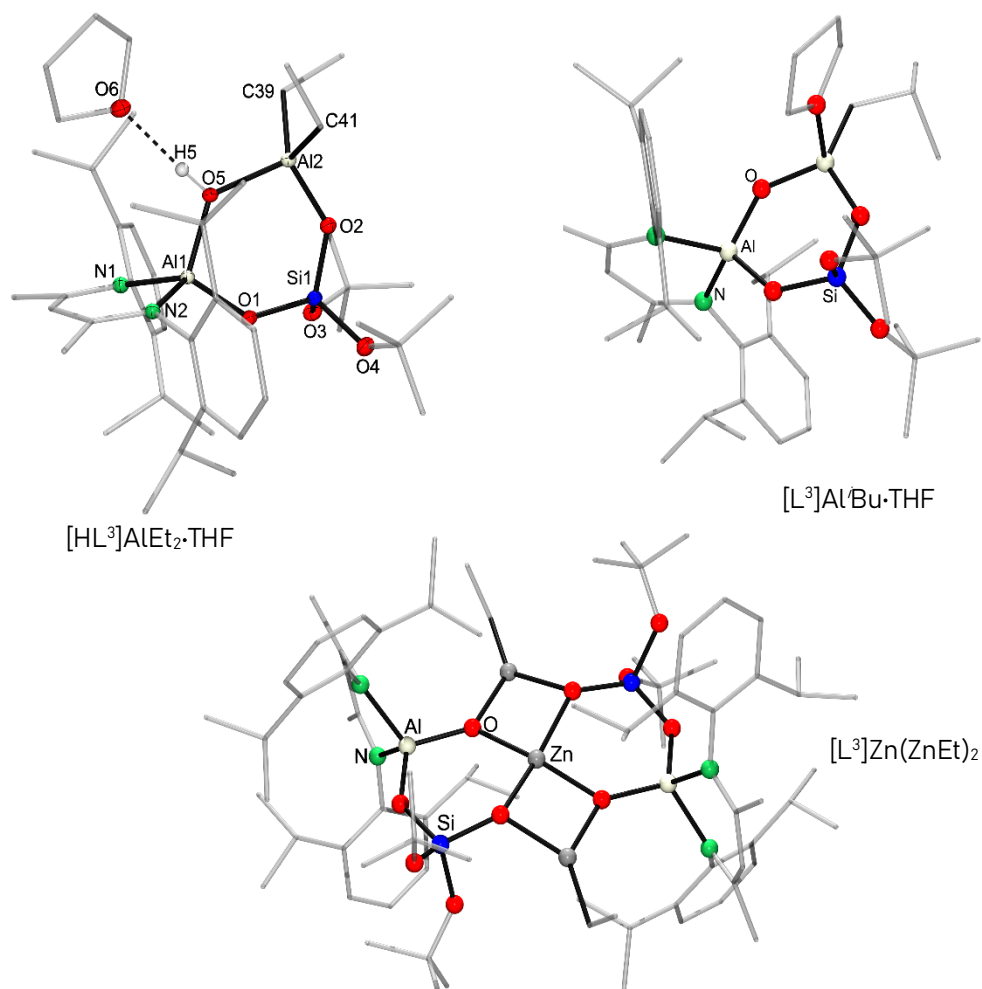


Figura 3.6 Estructura molecular de $[\text{HL}^3]\text{AlEt}_2 \cdot \text{THF}$ y modelo de conectividad de $[\text{L}^3]\text{Al}^i\text{Bu} \cdot \text{THF}$ y $[\text{L}^3]\text{Zn}(\text{ZnEt})_2$

Los compuestos $[\text{HL}^3]\text{AlEt}_2\cdot\text{THF}$ y $[\text{L}^3]\text{Al}^i\text{Bu}_2\cdot\text{THF}$ (Figura 3.6) se obtuvieron a partir de la reacción estequiométrica entre H_2L^3 y los reactivos organometálicos, utilizando THF como disolvente. Estos compuestos contienen un anillo inorgánico de seis miembros Al_2SiO_3 con por un puente $\text{Al}-\text{OH}-\text{Al}$ en $[\text{L}^3]\text{AlEt}_2\cdot\text{THF}$ y completamente covalente en $[\text{L}^3]\text{Al}^i\text{Bu}\cdot\text{THF}$, formado por la desprotonación de ambos grupos $-\text{OH}$. En $[\text{HL}^3]\text{AlEt}_2\cdot\text{THF}$ se observa la coordinación de una molécula de THF al grupo $\text{Al}-\text{OH}$ a través de un puente de hidrógeno; mientras que en $[\text{L}^3]\text{Al}^i\text{Bu}\cdot\text{THF}$ la molécula está coordinada al átomo de aluminio del fragmento Al^iBu . En la metodología de síntesis de $[\text{L}^3]\text{Al}^i\text{Bu}\cdot\text{THF}$, se utilizó inicialmente hexano como disolvente de reacción (asemejando a las condiciones de reacción utilizadas en la síntesis de $[\text{L}^1]\text{Al}^i\text{Bu}_2$). No obstante, los crudos de las reacciones en este disolvente mostraban la formación de múltiples compuestos que no pudieron ser aislados entre sí e inclusive se observó la descomposición total del ligante H_2L^3 . Por este motivo, se modificó la metodología de síntesis utilizando THF en lugar de hexano.

El compuesto $[\text{L}^3]\text{AlEt}_2\cdot\text{THF}$ se cristalizó a partir de una mezcla 1:1 hexano/THF a $-36\text{ }^\circ\text{C}$. A partir de los cristales obtenidos se determinó la estructura de este compuesto por DRX de monocristal. Este compuesto cristaliza en un sistema monoclinico $\text{P}2_{1/c}$ con dos moléculas por celda unitaria. El átomo de aluminio del fragmento AlEt_2 presenta una geometría tetraédrica cercana a la idealidad, donde su ángulo de menor tamaño es formado entre el átomo de oxígeno desprotonado y el grupo $\text{Al}-\text{OH}$ coordinado ($(\text{Si})\text{O}-\text{Al}(\text{Et}_2)-\text{OH}$, 101.9 °). La diferencia en la distancia del enlace $\text{Al}-\text{O}$ entre éstos (0.112 \AA), está dada por la naturaleza donador-aceptor de este último. El anillo de seis miembros Al_2SiO_3 presenta una desviación de su planaridad $\Delta = 0.205\text{ \AA}$. La molécula de THF se coordina al grupo $\text{Al}-\text{OH}$ a través de un puente de hidrogeno formando un ángulo $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}(\text{THF})$ de 174 ° . Acorde al ángulo formado y distancia $\text{O}\cdots\text{O}$ este corresponde a un puente de hidrogeno fuerte.^[166,167] El compuesto $[\text{L}^3]\text{Al}^i\text{Bu}\cdot\text{THF}$ se cristalizó a partir de una solución saturada de hexano a $-36\text{ }^\circ\text{C}$. Desafortunadamente los cristales obtenidos no presentaron la calidad necesaria para determinar adecuadamente su estructura a través del análisis de DRX de monocristal. A pesar de ello, a partir de la información recopilada de este análisis se logró crear un modelo de conectividad de los átomos presentes en su estructura, corroborando la desprotonación de ambos grupos $-\text{OH}$ del H_2L^3 . Este compuesto presenta un núcleo inorgánico similar al observado en reacciones entre H_2L^3 y 3.3 equivalentes de AlMe_3 ,^[133] Figura A.2.A partir de la comparación entre $[\text{HL}^3]\text{AlEt}_2\cdot\text{THF}$ y $[\text{L}^3]\text{Al}^i\text{Bu}\cdot\text{THF}$ se observa una vez más una reactividad mayor de Al^iBu_3 en sistemas tipo silicato (sección 3.1.1). En los espectros de RMN de ^1H de $[\text{HL}^3]\text{AlEt}_2\cdot\text{THF}$ y $[\text{L}^3]\text{Al}^i\text{Bu}\cdot\text{THF}$ se observa la desaparición de la señal correspondiente a $\text{Si}-\text{OH}$ ($\delta = 2.72\text{ ppm}$, 1H). Aunado a esto existe la desaparición de la señal $\text{Al}-\text{OH}$ ($\delta = 0.98\text{ ppm}$, 1H) en $[\text{L}^3]\text{Al}^i\text{Bu}\cdot\text{THF}$ mientras que al coordinar al fragmento AlEt_2 en $[\text{HL}^3]\text{AlEt}_2\cdot\text{THF}$ su desplazamiento cambia a $\delta = 0.80$

ppm. Para ambos compuestos, se observan las señales correspondientes para la molécula de THF. Aunado a esto, las señales para los grupos alquilo presentes en los espectros de estos compuestos concuerdan con lo determinado en estado sólido (R= Et: Al-CH₂-CH₃, δ = 0.16 y 3.13 ppm, 4 H y R= ^tBu: Al-CH₂-CH(CH₃)₂ 0.24 ppm, 2 H, Al-CH₂-CH(CH₃)₂, δ = 2.06 ppm, 1 H), 1.36 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 1.36 (t, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 6H, Al-CH₂-CH₃).

La síntesis de ([L³]Zn)(ZnEt)₂ se realizó empleando 1.5 equivalentes de ZnEt₂ frente a H₂L³ en tolueno como disolvente. Este compuesto se cristalizó a partir de una solución saturada en este disolvente a -36 °C. El compuesto obtenido se purificó a través de un lavado y posterior filtrado con hexano con un rendimiento de 82 %. Este compuesto está integrado por una unidad espirocíclica formada por la desprotonación de los grupos Si-OH y Al-OH de dos moléculas de H₃L³. Estas se enlazan a un átomo de zinc central, donde los átomos de oxígeno desprotonados se coordinan a su vez a un fragmento ZnEt, formando dos anillos de cuatro miembros Zn₂O₂ y produciendo una ligera distorsión del núcleo inorgánico. Los anillos de seis miembros presentan una desviación promedio de planaridad de ~0.536 Å. Aunado a esto, los anillos Zn₂O₂ presentan una desviación promedio de ~0.255 Å. Los enlaces Zn-O(Si) tienen una distancia promedio de 2.018 Å; mientras que los enlaces Zn-O(Al) 1.970 Å. Estas distancias de enlace son similares a lo reportado para metalosilicatos sintetizados a partir de silanoles (Me₃Si)₂SiOH y ^tPr₃SiOH^[168,169] o siloxanos O[SiO₂(OH)]₂^[170]

Tabla 3.5 Ángulos y distancias de enlace seleccionadas para los compuestos $[\text{HL}^3]\text{AlEt}_2\cdot\text{THF}$

Distancias de enlace	
	$[\text{HL}^3]\text{AlEt}_2\cdot\text{THF}$
(L)Al-OH	1.791(1)
Al-N	1.884(1) 1.890(1)
Si-O(Al)	1.695(3)
Si-O(^t Bu)	1.636(2) 1.631(1)
Si-O(AlEt ₂)	1.604(1)
Et ₂ Al-O(Si)	1.740(1)
Al-OH	1.903(1)
Al-C	1.980(1) 1.980(1)
Ángulos de enlace °	
N-Al-N	98.36(5)
(L)Al-O-Si	136.0(1)
Al-O(H)-AlEt ₂	128.40(3)
AlO-Si-OAlEt ₂	109.69(7)
Bu ^t O-Si-O ^t Bu	105.3(1)
Si-O-AlEt ₂	135.96(4)
O-Al(Et ₂)-OH	101.90(3)
C-Al-C	110.5(1)

La información de la síntesis y de caracterización de $[\text{HL}^3]\text{AlEt}_2\cdot\text{THF}$ y $[\text{L}^3]\text{Al}^t\text{Bu}\cdot\text{THF}$, expuesta en esta sección, sirvió como punto de referencia para concluir que estos compuestos no guardan ninguna relación (en solución) con lo determinado para $[\text{L}^1]\text{AlEt}_2\cdot\text{THF}$ y $[\text{L}^1]\text{Al}^t\text{Bu}_2$. Al comparar la información obtenida de los experimentos de RMN de ¹H realizados a estos compuestos, se demuestra que existen diferencias significativas entre sus estructuras. Mientras que, la síntesis dirigida y determinación de la estructura de $([\text{L}^3]\text{Zn})(\text{ZnMe})_2$ permitió identificar y estudiar uno de los múltiples compuestos obtenidos en las reacciones de HL¹ frente a ZnEt₂.

3.1.1.5 RESUMEN DE REACTIVIDAD DE HL¹

Los resultados expuestos en las secciones 3.1.1 – 3.1.4 demuestran la influencia de la naturaleza del precursor organometálico, la presencia de disolventes coordinantes y la estequiometría de la reacción a la estructura del metalosilicato obtenido. Estos compuestos son producto de una reacción de protonólisis entre el HL¹ y los reactivos de estudio. Los compuestos [L₁]AlMe₂, [L₁]AlEt₂·AlEt₃, [L₁]AlMe₂·THF, [L₁]AlEt₂·THF y [L₁]AlⁱBu₂ representan los primeros ejemplos de metalosilicatos con grupos Si–O–AlR₂ terminales, asemejando con ello, a las especies formadas mediante la inmovilización de alquilos de aluminio en la superficie de sílice sugeridas por Scott y Coperet.^[87, 90] Por lo tanto la reactividad exhibida por HL¹ asemeja la sugerida para un grupo silanol aislado en la superficie de sílice. Este comportamiento fue exhibido a la par, en la síntesis del [L¹]Zr(NEt₂)₃ (Anexo). La estructura de este compuesto asemeja a lo reportado para metalosilicatos formados durante la inmovilización del reactivo Zr(NEt₂)₄ en la superficie de sílice. La metodología de síntesis, así como la estructura molecular de este compuesto se expone en la sección de anexos, **Figura A.3**. El átomo de aluminio del fragmento AlR₂ (R= Me, Et y ⁱBu) de cada uno de los compuestos obtenidos, presenta una geometría tetraédrica al coordinar al ligante desprotonado y uno de los grupos OⁱBu de la unidad silicato o una molécula del disolvente coordinante empleado. Esto como consecuencia de la alta acidez de Lewis del átomo de aluminio. En todos los metalosilicatos sintetizados a partir de trialquil derivados de aluminio y galio, se observa que los átomos metálicos o de silicio involucrados presentan geometrías tetraédricas, asemejando con ello, la concatenación observada en aluminio y galosilicatos. Una complicación de esta investigación es la gran tendencia de HL¹ a reacciones de hidrólisis no premeditadas. Estas conducen a la formación de metalosilicatos integrados por un anillo inorgánico de seis miembros o a la descomposición total del ligante. Sin embargo, gracias al uso de H₂L³ permitió concluir que la hidrólisis de HL¹ a H₂L³ a ocurre durante la cristalización.

3.1.2 METALOSILICATOS OBTENIDOS A PARTIR DE H_2L^2

Después de investigar la reactividad de HL^1 como modelo de un grupo silanol aislado, se estudió a H_2L^2 como modelo de grupos silanoles vecinales. Los resultados obtenidos de esta experimentación se abordan en esta sección.

3.1.2.1 METALOSILICATOS OBTENIDOS A PARTIR DE PRECURSORES ORGANOMETÁLICOS DEL GRUPO 13 ($AlMe_3$, $AlEt_3$, Al^iBu_3 Y $GaMe_3$).

En primera instancia, se realizó la reacción estequiométrica entre H_2L^2 y $AlMe_3$, observándose la rápida liberación de burbujas. El espectro de RMN 1H del crudo de esta reacción mostró la transformación incompleta de H_2L^2 . Esto quedó demostrado por la presencia de señales correspondientes al ligante y señales atribuidas a un compuesto formado durante la reacción en proporción aproximada de 1:1. El compuesto formado exhibió mayor solubilidad en disolventes alifáticos como hexano o pentano, en comparación con H_2L^2 . Aprovechando esta propiedad, el producto y el ligante se separaron a través de un lavado con hexano a baja temperatura. El espectro de RMN de 1H del compuesto purificado mostró un patrón interesante. Tomando como referencia la señal del protón y del esqueleto orgánico ($\delta = 4.87$ ppm), se observan señales a campos altos asignadas a grupos Me enlazados al átomo de aluminio ($\delta = -0.23$, 6H y -0.20 , 6H ppm), cuatro señales diferentes para los grupos O^iBu enlazados a los átomos de silicio ($\delta = 1.05$, 1.23, 1.28 y 1.38 ppm) y cuatro señales distintas para los protones metino de los grupos iPr enlazados a fenilos ($\delta = 3.22$, 3.30, 3.42 y 3.54 ppm). Debido a que todos los átomos de hidrógeno del compuesto mostraron diferentes ambientes magnéticos, se infirió que este presenta una estructura asimétrica. El espectro de RMN de 1H del compuesto obtenido se muestra en la Figura 3.8 (c)

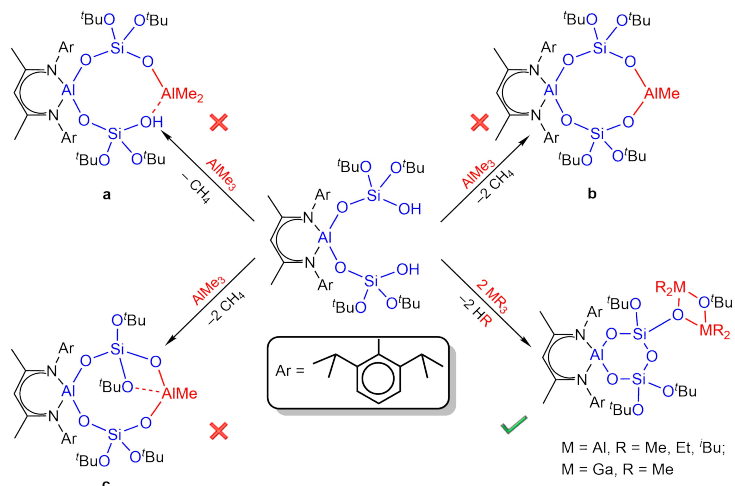


Figura 3.7 Posibles especies de la reacción de H_2L^2 con $AlMe_3$ (a – c) y metalosilicatos formados a partir de la reacción de H_2L^2 con $AlMe_3$, $AlEt_3$, Al^iBu_3 y $GaMe_3$.

Los compuestos mostrados en la Figura 3.7 (a – c) se sugirieron como posibles resultados de la interacción de un equivalente de $AlMe_3$ con H_2L^2 . El compuesto hipotético (a) contiene un anillo inorgánico de ocho miembros, formado por la desprotonación de un grupo silanol y la coordinación del silanol restante al átomo de aluminio. Por otra parte, se esperaría que el precursor organometálico reaccione

con ambos grupos Si–OH presentes en H_2L^2 , dando paso a la formación de un compuesto con la estructura de (b). La estructura de este compuesto sería similar a la reportada para metalosilicatos obtenidos a partir de la reacción de H_2L^2 con tetrakis dialquil amiduros de Ti, Zr y Hf.^[130,132] Finalmente, para el compuesto hipotético (c) se sugiere que el átomo de aluminio puede presentar una geometría tetraédrica. Esto sería el resultado de la reacción del precursor organometálico con los dos grupos Si–OH y la coordinación de uno de los grupos O^tBu al átomo de aluminio, como consecuencia de su alta acidez de Lewis. La explicación de la formación de los compuestos a – c está fundamentada en el intento de entender el espectro de RMN de 1H del compuesto obtenido de la reacción de un equivalente de $AlMe_3$ y H_2L^2 . En los espectros de RMN de 1H de los posibles compuestos a y c podrían observarse 4 señales para los grupos O^tBu con diferentes ambientes magnéticos. Mostrando un patrón similar al observado. Sin embargo, estas especies exhibirían solamente una señal a campos altos para los grupos Me enlazados a aluminio. Mientras que, la especie b queda descartada debido a su simetría y, menor cantidad de grupos metilo enlazados al átomo de aluminio.

El compuesto obtenido se cristalizó a partir de una solución saturada, empleando hexano como disolvente, a una temperatura de $-36\text{ }^\circ\text{C}$. A partir de los cristales se determinó la estructura del compuesto a través de DRX de monocristal (Figura 3.9, $[*L^2]Al_2Me_2$). La estructura de $[*L^2]Al_2Me_2$ está integrada por un anillo aluminosilicato de seis miembros $AlSi_2O_3$ y un anillo alumoxano de cuatro miembros Al_2O_2 formado por la migración de un grupo O^tBu. (Figura 3.9). La visualización de su estructura en estado sólido permitió entender el patrón

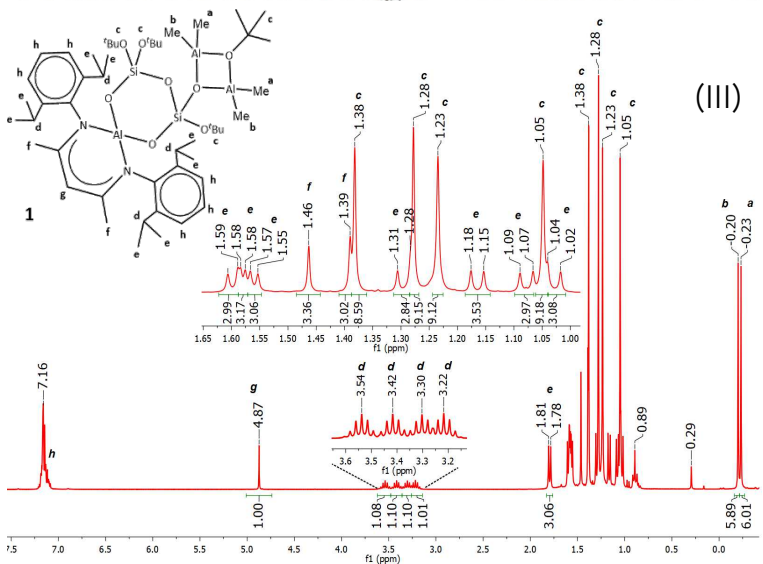
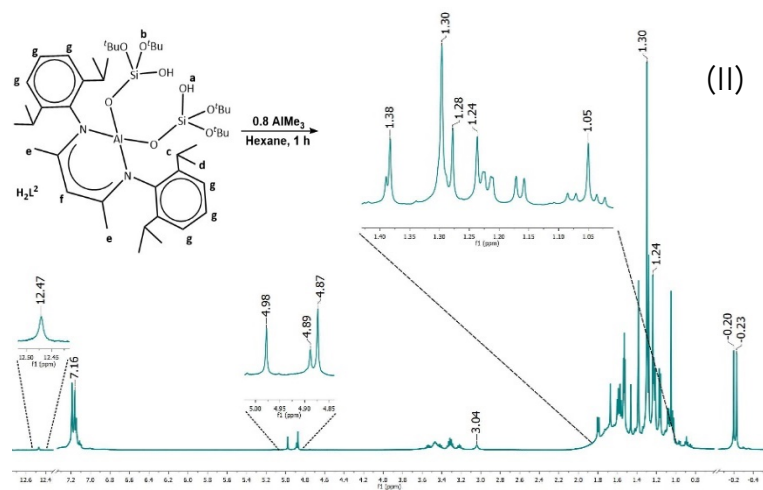
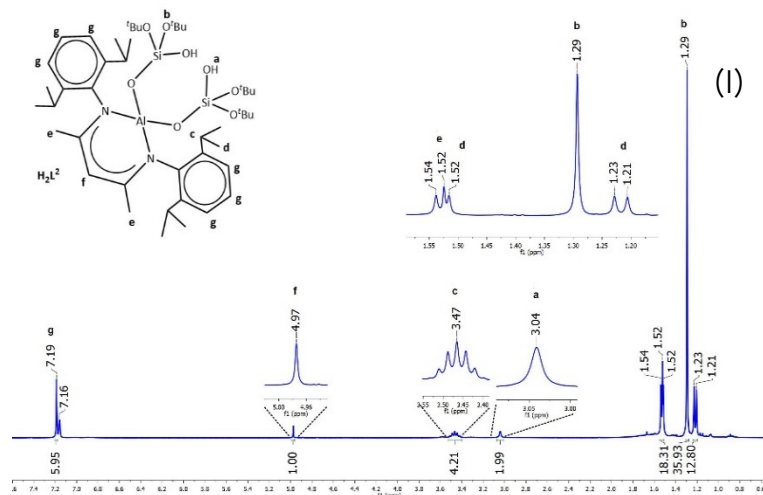


Figura 3.8 Espectros de RMN ^1H del Ligante H_2L^2 (I), Crudo de la reacción de H_2L^2 con 0.8 equivalentes de AlMe_3 (II) y el compuesto de $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Me}_2$ (III)

observado en los experimentos de RMN de ^1H en solución, corroborándose la baja simetría de su estructura, causada por la transposición completa del ligante. Este comportamiento es particularmente interesante; debido a que la formación de anillos pequeños como Si_3O_3 y Al_2O_2 se encuentra desfavorecida acorde a las reglas de Dempsey y Löwenstein.^[171,172] Estas reglas especifican que en compuestos y materiales tipo aluminosilicato, la intercalación $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-$ estará favorecida sobre la formación de conectividades $-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-$ y $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$.

La estequiometría de la reacción se ajustó al empleo de dos equivalentes de AlMe_3 , resultando en la formación de $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Me}_2$, con un rendimiento de 89 % después de ser lavado y filtrado con hexano frío. A partir de estos resultados, las reacciones entre H_2L^2 y AlEt_3 o Al^iBu_3 se realizaron empleando dos equivalentes del precursor organometálico y las mismas condiciones de reacción utilizadas en la síntesis de $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Me}_2$. A partir del empleo de AlEt_3 se obtuvo

$[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Et}_2$ (62 %) y con Al^iBu_3 el compuesto $[\text{*L}^2]\text{Al}_2^i\text{Bu}_2$ (32 %). Los espectros de RMN de ^1H de $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Et}_2$ y $[\text{*L}^2]\text{Al}_2^i\text{Bu}_2$ presentaron un patrón similar al espectro de RMN de ^1H de $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Me}_2$ (Figura A.18). Se observan señales a campos altos correspondientes a los protones de los grupos alquilo enlazados a los átomos de aluminio, cuatro señales diferentes para los grupos O^iBu y cuatro señales diferentes para los metilos de los grupos ^iPr (Tabla 3.6).

En la síntesis de los compuestos $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Me}_2$, $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Et}_2$ y $[\text{*L}^2]\text{Al}_2^i\text{Bu}_2$ se observa que no existe influencia alguna del impedimento estérico del reactivo organometálico en su formación; tal y como se observó en la síntesis de los metalosilicatos a partir de reacciones entre estos reactivos y HL^1 (sección 3.1.1.1). Por estos motivos, se plantearon las siguientes preguntas: ¿Podría influir la acidez del átomo metálico en la estructura de estos compuestos? ¿Puede influir el número de oxidación del átomo metálico en la obtención de compuestos isoestructurales? Para aclarar estas interrogantes, se seleccionaron reactivos organometálicos análogos a AlMe_3 que permitieran evaluar los parámetros propuestos. Por estos motivos, se incorporaron al desarrollo experimental los reactivos organometálicos GaMe_3 , ZnMe_2 y ZnEt_2 . Dentro de esta sección únicamente se hablará de las pruebas realizadas empleando GaMe_3 . La reacción de H_2L^2 con dos equivalentes de GaMe_3 condujo a la formación del compuesto $[\text{*L}^2]\text{Ga}_2\text{Me}_2$ con un rendimiento de 40 %, después de ser purificado con pentano frío. El espectro de RMN de ^1H del compuesto **4** presenta un patrón casi idéntico al observado para el compuesto $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Me}_2$ (Figura A.28 y Tabla 3.6).

Para demostrar que la formación de los compuestos $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Me}_2$, $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Et}_2$, $[\text{*L}^2]\text{Al}_2^i\text{Bu}_2$ y $[\text{*L}^2]\text{Ga}_2\text{Me}_2$ está favorecida a pesar de la estequiometría utilizada, se realizaron reacciones empleando 0.8 equivalentes de los respectivos precursores organometálicos frente a H_2L^2 . En la Figura 3.8 se muestra un comparativo entre el espectro de RMN de ^1H de H_2L^2 (I), el crudo de reacción de 0.8 equivalentes de AlMe_3 frente a H_2L^2 (II) y el espectro de $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Me}_2$ (III). En el espectro de RMN de ^1H de la reacción de 0.8 equivalentes de AlMe_3 frente a H_2L^2 (Figura 3.8 (II)) se observa la presencia de $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Me}_2$ ($\delta = 4.87$ ppm), ligante H_2L^2 remanente ($\delta = 4.97$ ppm) y Nac-Nac ($\delta = 4.89$, s, $\gamma\text{-H}$). La presencia de Nac-Nac se atribuye a la descomposición del ligante y el metalosilicato durante la reacción. El mismo comportamiento se observó también en las pruebas realizadas utilizando Al^iBu_3 y GaMe_3 . Los espectros de RMN de ^1H de las pruebas realizadas entre H_2L^2 y 0.8 equivalentes de Al^iBu_3 y GaMe_3 se muestran en el Figura A.22 - 23. Corroborando que la formación de los metalosilicatos $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Me}_2$, $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Et}_2$, $[\text{*L}^2]\text{Al}_2^i\text{Bu}_2$ y $[\text{*L}^2]\text{Ga}_2\text{Me}_2$ está favorecida a pesar del impedimento estérico del reactivo, el empleo de 0.8 equivalentes de este o la acidez del átomo metálico.

En la Tabla 3.3 se muestran las señales más representativas, observadas en los experimentos de RMN para los núcleos ^1H , ^{13}C , ^{27}Al y ^{29}Si de los compuestos $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Me}_2$, $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Et}_2$, $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Bu}_2$ y $[\text{*L}^2]\text{Ga}_2\text{Me}_2$. Las señales observadas a campos altos en los espectros de RMN de ^1H de corresponden a los átomos de hidrógeno de los grupos Me o metileno ($-\text{CH}_2-$) enlazados al átomo metálico. Estas señales se presentan en $\delta = -0.23 - 0.6$ ppm para los compuestos $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Me}_2$, $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Et}_2$ y $[\text{*L}^2]\text{Ga}_2\text{Me}_2$ Mientras que, las señales correspondientes a los grupos $t\text{Bu}$ enlazados a Al ($[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Bu}_2$) no pueden ser asignadas correctamente debido a que se observan como una señal ancha en el intervalo de $\delta = 0.25 - 0.6$ ppm (Figura A.20). Esto se atribuye al movimiento dinámico que presenta este sustituyente en solución, en comparación con los grupos Me y Et. Las señales de los grupos $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ y $-\text{CH}(\gamma)$ del esqueleto orgánico β -dicetimidato exhiben el mismo patrón para estos compuestos. Para los grupos $O^t\text{Bu}$ se observan cuatro diferentes señales tipo singulete en el intervalo de $\delta = 1.04 - 1.47$ ppm. Mientras que, los protones para el metino del grupo $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ se observan cuatro señales diferentes tipo septuplete en el intervalo $\delta = 3.12 - 3.61$ ppm. Finalmente, las señales pertenecientes a $\gamma\text{-H}$ aparecen en el intervalo $\delta = -4.87 - 4.94$ ppm.

Tabla 3.6 Señales representativas de RMN para los núcleos ^1H , ^{13}C , ^{27}Al , ^{29}Si de los compuestos $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Me}_2$, $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Et}_2$, $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Bu}_2$ y $[\text{*L}^2]\text{Ga}_2\text{Me}_2$

$[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Me}_2$ M = Al, R = -CH ₃
$[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Et}_2$ M = Al, R = -CH ₂
$[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Bu}_2$ M = Al, R = H ₂ C(CH ₃) ₂
$[\text{*L}^2]\text{Ga}_2\text{Me}_2$ M = Ga, R = -CH ₃

$\text{tBu} =$

$\text{Ar} =$

Señal	^{27}Al			
	$[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Me}_2$	$[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Et}_2$	$[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Bu}_2$	$[\text{*L}^2]\text{Ga}_2\text{Me}_2$
Al	78.2	60.9	60	58

Señal	^{29}Si			
	$[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Me}_2$	$[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Et}_2$	$[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Bu}_2$	$[\text{*L}^2]\text{Ga}_2\text{Me}_2$
Si(1)	-95.4	-96.6	-96.9	-95.4
Si(2)	-90.9	-91.4	-92.2	-89.7

Señal	^1H				^{13}C			
	$[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Me}_2$	$[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Et}_2$	$[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Bu}_2$	$[\text{*L}^2]\text{Ga}_2\text{Me}_2$	$[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Me}_2$	$[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Et}_2$	$[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Bu}_2$	$[\text{*L}^2]\text{Ga}_2\text{Me}_2$
R	-0.23	0.10 - 0.6	0.25 - 0.60	0.21	-5.9	2.5	22.4 - 30.5	-1.1
	-0.20			0.24	-4.5	2.6		0.0
tBu	1.23	1.12	1.17	1.04	72.6	72.4	72.2	72.2
	1.28	1.23	1.26	1.22	72.8	72.8	72.7	72.5
	1.38	1.37	1.33	1.24	74.1	73.7	74.3	73.1
	1.39	1.39	1.47	1.41	74.3	74.2	74.3	73.1
Ar	3.22	3.23	3.12	3.23	28.2	28.2	31.3	28.2
	3.30	3.30	3.25	3.24	28.3	28.3	31.9	28.3
	3.42	3.43	3.50	3.34	28.5	29.0	32.1	28.5
	3.54	3.61	3.60	3.55	29.0	29.1	32.2	29.0
γ	4.87	4.83	4.94	4.88	98.6	98.8	98.9	98.6

Los espectros de RMN de ^{13}C de $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Me}_2$, $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Et}_2$, $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Bu}_2$ y $[\text{*L}^2]\text{Ga}_2\text{Me}_2$ exhiben un patrón similar a lo descrito en los espectros de RMN de ^1H . En ellos se observan las señales a campos altos para los átomos de carbono enlazados al átomo metálico ($\delta = -1.1 - 2.6$ ppm), cuatro señales diferentes para los átomos de los grupos $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ y $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ($\delta = 72.6 - 74.3$ ppm) y las respectivas señales del carbono γ del esqueleto orgánico ($\delta = 98.6 - 98.9$ ppm). Los espectros

de RMN de ^{13}C y ^1H demuestran la baja simetría de las estructuras de $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Me}_2$, $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Et}_2$, $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Bu}_2$ y $[\text{*L}^2]\text{Ga}_2\text{Me}_2$ se mantiene también en solución.

En los espectros de RMN de ^{29}Si de $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Me}_2$, $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Et}_2$, $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Bu}_2$ y $[\text{*L}^2]\text{Ga}_2\text{Me}_2$ se observa una señal para cada átomo de silicio, Figura A.33-35 y Tabla 3.6. Acorde a lo reportado,^[173,174] la señal observada en el intervalo $\delta = -96.9 - -95.4$ ppm corresponde al átomo de silicio enlazado a los grupos O^tBu , mientras que las señales observadas en el intervalo $\delta = -89.7 - -92.2$ ppm, se atribuyen al átomo de silicio adyacente a la unidad M_2O_2 . Esta diferencia en el desplazamiento de las señales del átomo de silicio, es consecuencia de la mayor atracción de densidad electrónica por el átomo de oxígeno enlazado a los dos átomos metálicos, generando una desprotección de la densidad electrónica del mismo, al compararlo con el átomo de silicio enlazado a dos grupos O^tBu . Por otra parte, en los espectros de RMN de ^{27}Al para $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Me}_2$, $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Et}_2$, $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Bu}_2$ y $[\text{*L}^2]\text{Ga}_2\text{Me}_2$ se observa una única señal ancha en el Intervalo $\delta = 58 - 78.2$ ppm. Estos desplazamientos corresponden a lo reportado para átomos de aluminio con una geometría tetraédrica^[164]. El ensanchamiento en estas señales es producto del efecto cuadrupolar del spin $5/2$ del átomo de aluminio.

Las estructuras moleculares de los compuestos $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Me}_2$, $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Et}_2$, $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Bu}_2$ y $[\text{*L}^2]\text{Ga}_2\text{Me}_2$ se muestran en la **Figura 3.9**. Estas son isoestructurales, estando integradas por un anillo inorgánico de seis miembros AlSi_2O_3 , formado por la ciclización intermolecular de las dos unidades silanol; mientras que, el anillo inorgánico de cuatro miembros M_2O_2 ($\text{M} = \text{Al}$ y Ga) se estabiliza por la migración de un grupo O^tBu entre los dos átomos metálicos. En el anillo M_2O_2 los átomos metálicos y de oxígeno se encuentran interactuando a través de un enlace del tipo $3\text{c}-4\text{e}$. Algunos compuestos con una estructura integrada por este anillo han sido reportados de reacciones de reactivos organometálicos y halogenuros de aluminio y galio con alcóxidos.^[158-161] Por otra parte, el anillo de seis miembros AlSi_2O_3 es similar a los presentes en materiales tipo silicato. Los compuestos que presentan este anillo en su estructura son escasos y se limitan a aquellos obtenidos en reacciones de siloxanos o ciclosiloxanos con reactivos organometálicos de aluminio.^[111-114] Sin embargo, los compuestos aquí expuestos son los primeros en presentar la combinación de estos dos anillos en su estructura, conectados a través de un solo átomo puenteante.

Las estructuras de los compuestos $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Me}_2$, $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Et}_2$, $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Bu}_2$ y $[\text{*L}^2]\text{Ga}_2\text{Me}_2$ contienen un átomo de silicio quiral ($\text{Si}_{(2)}$). La formación de ambos enantiómeros está confirmada por el hecho de que estos compuestos cristalizan en grupos espaciales centrosimétricos ($\text{P}\bar{1}$, $\text{P}2_{1/n}$, $\text{P}2_{1/c}$ y $\text{P}\bar{1}$, respectivamente); por lo tanto, ambos isómeros están presentes en una relación 1:1 dentro del cristal. Los

anillos AlSi_2O_3 en los compuestos $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Me}_2$, $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Bu}_2$ y $[\text{*L}^2]\text{Ga}_2\text{Me}_2$ son cercanos a la planaridad; mientras que, el compuesto $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Et}_2$, presenta la desviación más alta de la planaridad ($\Delta = 0.55 \text{ \AA}$) con una conformación tipo bote. El anillo de cuatro miembros M_2O_2 es esencialmente planar para los compuestos $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Me}_2$, $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Et}_2$ y $[\text{*L}^2]\text{Ga}_2\text{Me}_2$, presentando $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Bu}_2$ la mayor distorsión ($\Delta = 0.36 \text{ \AA}$). Esto se atribuye al mayor impedimento estérico de los grupos 'Bu, en comparación con el que proporcionan los grupos Me y Et. Por otra parte, los átomos de silicio de las unidades SiO_4^{4-} en $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Me}_2$, $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Et}_2$, $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Bu}_2$ y $[\text{*L}^2]\text{Ga}_2\text{Me}_2$ muestran una geometría tetraédrica ligeramente distorsionada ($107.6(1)$ – $110.2(1)^\circ$), Tabla 3.7.

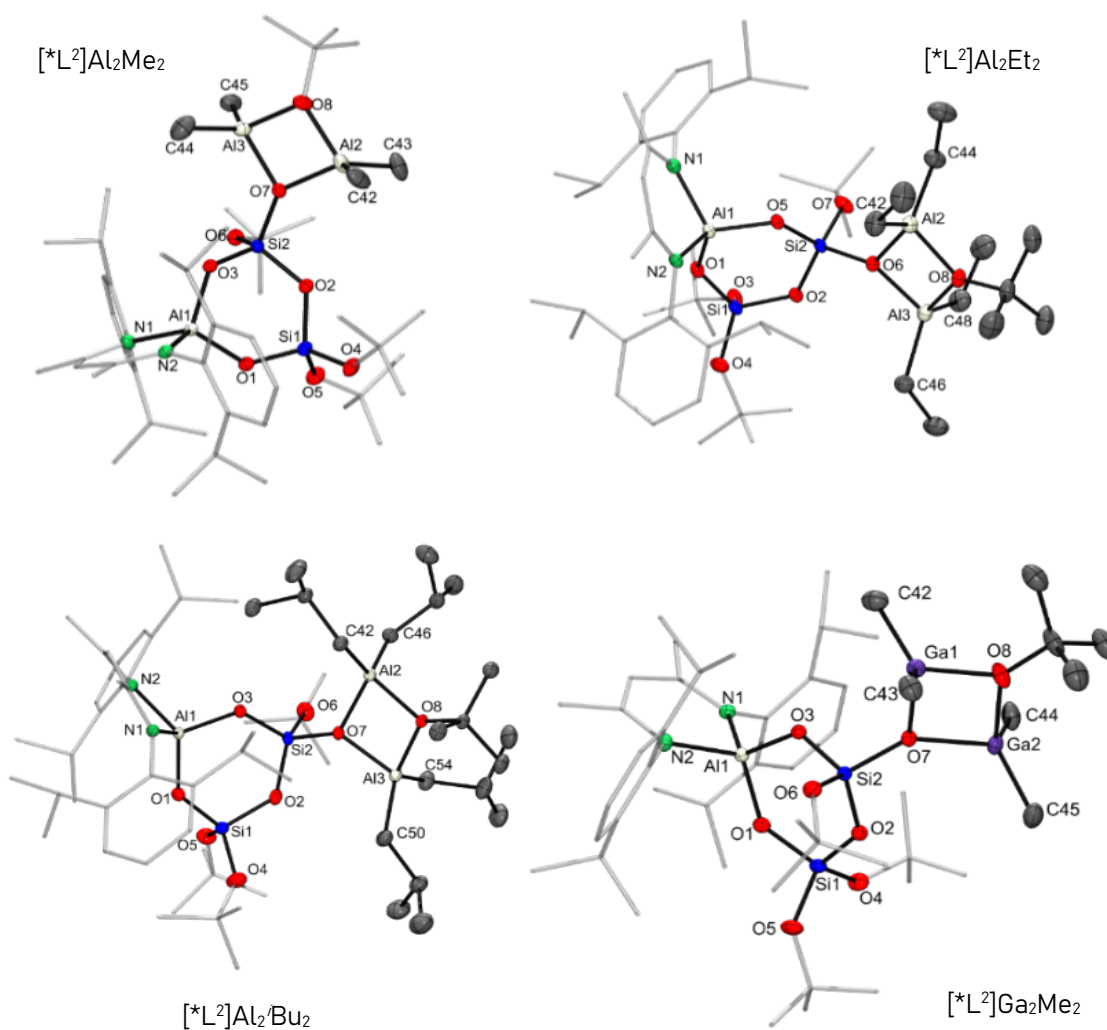


Figura 3.9 Estructura molecular de $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Me}_2$, $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Et}_2$, $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Bu}_2$ y $[\text{*L}^2]\text{Ga}_2\text{Me}_2$

Tabla 3.7 Ángulos y distancias de enlace seleccionadas para los compuestos $[\ast L^2]Al_2Me_2$, $[\ast L^2]Al_2Et_2$, $[\ast L^2]Al_2Bu_2$ y $[\ast L^2]Ga_2Me_2$

Distancias de enlace				
	$[\ast L^2]Al_2Me_2$	$[\ast L^2]Al_2Et_2$	$[\ast L^2]Al_2Bu_2$	$[\ast L^2]Ga_2Me_2$
	M = Al	M = Al	M = Al	M = Ga
(L)Al–O	1.741(2)	1.740(1)	1.734(1)	1.737(1)
Al–N	1.890(2) 1.899(2)	1.889(1) 1.901(1)	1.888(1) 1.917(1)	1.898(1) 1.904(1)
Si–O(Al)	1.607(1)	1.607(1)	1.602(1)	1.613(1)
Si–O(M)	1.658(2)	1.654(1)	1.656(1)	1.638(1)
Si–O('Bu)	1.619(2)	1.612(1)	1.614(1)	1.629(1)
Si–O(Si)	1.632(2)	1.648(1)	1.621(1)	1.649(1)
M–C*	1.938(3)– 1.954(3)	1.959(2)– 1.970(2)	1.970(2)– 1.978(2)	1.951(2)– 1.959(2)
M–O('Bu)	1.825(4) 1.857(4)	1.854(1) 1.850(1)	1.860(1) 1.858(1)	1.926(1) 1.952(1)
M–O(Si)	1.869(2) 1.859(2)	1.876(1) 1.861(1)	1.867(1) 1.865(1)	1.978(9) 1.968(1)
Ángulos de enlace				
N–Al–N	96.9(1)	97.0(1)	96.5(1)	96.9(1)
(Si)O–Al–O(Si)	104.1(1)	105.5(1)	105.4(1)	104.4(1)
(L)Al–O–Si	126.4(1)	128.5(1)	130.5(1)	126.9(1)
M–O–Si	137.5(1) 125.7(1)	132.9(1) 126.7(1)	129.2(1) 129.6(1)	138.5(1) 123.3(1)
O–Si–O*	107.6(1) 110.2(1)	108.4(1) 109.9(1)	108.2(1) 110.1(1)	107.9(1) 109.4(1)
Si–O–Si	128.6(1)	130.0(1)	132.0(1)	130.0(1)
M–O(Si)–M	96.7(1)	97.7(1)	96.8(1)	98.2(1)
M–O('Bu)–M	98.2(2)	98.9(1)	97.3(1)	100.5(1)
(Si)O–M–C*	110.4(1)– 116.9(1)	111.1(1)– 114.5(1)	106.4(1)– 118.8(1)	107.8(1)– 114.3(1)
('Bu)O–M–C*	108.0(1)– 115.0(1)	111.1(1)– 114.2(1)	110.5(1)– 114.2(2)	106.8(1)– 114.3(1)
(Si)O–M–O('Bu)	82.2(1) 82.8(1)	81.7(1) 81.2(1)	82.0(1) 81.8(1)	80.8(1) 80.4(1)
C–M–C	117.2(1) 117.5(1)	119.1(1) 117.9(1)	118.4(1) 121.6(1)	124.8(1) 125.1(1)

En la Tabla 3.7 se muestran distancias y ángulos seleccionados para los compuestos $[\ast L^2]M_2R_2$ (M= Al, R= Me, Et e 'Bu; Ga, R= Me). La distancia de los enlaces Si–O se encuentran dentro del rango estándar (1.602(1) a 1.659(2) Å). La distancia de enlace Si–O más larga, involucra al átomo de oxígeno puenteante a los dos átomos metálicos del anillo M_2O_2 . Esto causa una elongación de ~0.04 Å respecto a

las distancias de los enlaces Si—O'Bu. Esto es atribuido a la abstracción de la densidad electrónica por parte de los dos átomos metálicos. El impedimento estérico del sustituyente R modifica la geometría del átomo metálico en el anillo de cuatro miembros M_2O_2 M= Al y Ga reduciendo el valor de los ángulos $M-O(Si)-M$ y $M-O(Bu)-M$ (Tabla 3.7). Las distancias de los enlaces Si—O(Al), Si—O(Si) en el anillo $AlSi_2O_3$ de los compuestos obtenidos a partir de trialquil derivados de aluminio presentan valores similares. Demostrando que no existe influencia del fragmento $(AlR_2)(\mu-O'Bu)(\mu-O)(AlR_2)$. Mientras que, las variaciones más largas en estos enlaces se observan en el compuesto derivado de $GaMe_3$, debido a las diferencias en las propiedades electrónicas del átomo de galio, respecto a aluminio.

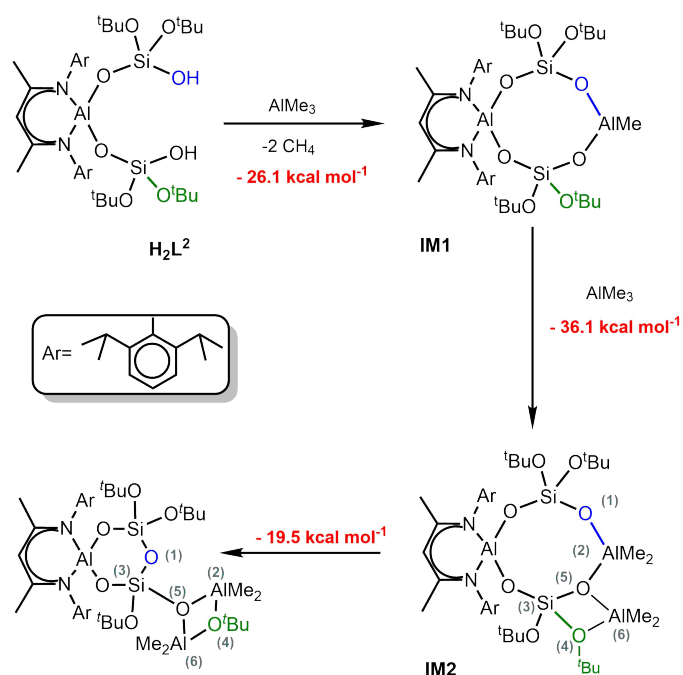
Los compuestos $[*L^2]Al_2Me_2$ y $[*L^2]Al_2Et_2$, se purificaron a través de un lavado y posterior filtrado con hexano frío; sin embargo, esta metodología no pudo aplicarse en la purificación de los compuestos $[*L^2]Al_2Bu_2$ y $[*L^2]Ga_2Me_2$, debido a su alta solubilidad que estos últimos presentaron en disolventes alifáticos. Por este motivo, los compuestos $[*L^2]Al_2Bu_2$ y $[*L^2]Ga_2Me_2$ se purificaron a través de una recristalización en una mezcla 1:1 de Hexano/pentano a $-36\text{ }^\circ\text{C}$. Esto causó la disminución en los rendimientos de reacción (Sección 2.3.6.1.4). En el análisis elemental de los metalosilicatos obtenidos a partir de H_2L^2 se observan discrepancias mayores al 2 % en los porcentajes observados de carbono, respecto a los porcentajes teóricos. Esta variación es similar a lo informado para los metalosilicatos obtenidos a partir de HL^1 (sección 3.1.1) y de igual manera se atribuye a la formación de carburo de silicio SiC y carburo de aluminio Al_4C_3 durante el proceso de pirólisis. Los compuestos descritos en esta sección se pueden almacenar, bajo atmósfera inerte y a temperatura ambiente, por períodos mayores a 30 días. Este dato es importante al comprar esta estabilidad con la de otros metalosilicatos obtenidos a partir de reactivos organometálicos de aluminio. Por ejemplo, el aluminosilicato $Al[OSi(O'Bu)_3]_3$ descompone rápidamente en estado sólido y a temperatura ambiente, por lo que necesita ser almacenado bajo atmósfera inerte a $-40\text{ }^\circ\text{C}$.^[175]

3.1.2.1.1 FORMACIÓN DE LOS COMPUESTOS $[*L^2]Al_2Me_2$, $[*L^2]Al_2Et_2$, $[*L^2]Al_2Bu_2$ Y $[*L^2]Ga_2Me_2$

En la sección 3.1.2.1 se mencionó que, basándose en la estructura del ligante H_2L^2 , se esperaba la formación de compuestos integrados por un anillo inorgánico de ocho miembros $Al_2Si_2O_4$ al reaccionar con $AlMe_3$ (Figura 3.7). Sin embargo, los experimentos de RMN de 1H , ^{13}C , ^{27}Al , ^{29}Si y DRX de monocristal demostraron que la estructura de $[*L^2]Al_2Me_2$ fue completamente diferente. A partir de la metodología descrita en la sección 3.1.2.1, se determinó que la estequiometría de la reacción, el

impedimento estérico del precursor organometálico o la acidez del átomo metálico involucrado no tiene influencia alguna en la formación de los compuestos.

Para entender la formación de los compuestos $[\ast L^2]Al_2Me_2$, $[\ast L^2]Al_2Et_2$, $[\ast L^2]Al_2^tBu_2$ y $[\ast L^2]Ga_2Me_2$ se propuso un mecanismo de reacción basado en la formación de dos intermediarios **IM1** y **IM2** (Esquema 3.1). El intermediario **IM1** se forma directamente entre la reacción de ambos grupos Si—OH de H_2L^2 y un equivalente de $AlMe_3$. Este tendría la estructura de uno de los compuestos hipotéticos (Esquema 3.6). Para explicar la formación de $[\ast L^2]Al_2Me_2$, se propone que **IM1** reacciona inmediatamente con otro equivalente de $AlMe_3$, para dar paso al intermediario **IM2**. Este se forma a partir de la transferencia del grupo metilo entre los átomos de aluminio. La migración de grupos alquilo ha sido reportada para compuestos homometálicos similares y en compuestos tipo MAO.^[133]



Esquema 3.1 Diagrama energético de la formación de $[\ast L^2]Al_2Me_2$.

compuestos acorde a la relación Si:Al empleada. El compuesto **c** contiene en su estructura la misma unidad $\kappa^3\mu_2$ propuesta para **IM2**. En ella, el grupo $O-Si(O^tBu)_2(O)$ está coordinado a dos unidades MMe_2 ($M = Al, Ga$), lo cual tiene como consecuencia la elongación del enlace $Si-O^tBu$ a $\sim 1.70 \text{ \AA}$ (la distancia de enlace estándar es $1.63 - 1.64 \text{ \AA}$), convirtiéndolo en enlace tipo "puente", mientras que, el enlace $Si-O^tBu$ (sin coordinar) del mismo átomo de silicio, presenta una reducción en su distancia a $1.59 - 1.61 \text{ \AA}$. Por lo tanto, el mismo efecto se puede esperar en **IM2** para los enlaces $Si_{(3)}-O_{(4)}$ y $Si_{(3)}-O_{(5)}$, (Esquema 3.1).

Una de las unidades silicato en el intermediario **IM2** presenta una coordinación $\kappa^3\mu_2$ a los dos fragmentos $AlMe_2$ (Esquema 3.1, b). Este mismo modo de coordinación se ha reportado para metilalumoxanos obtenidos a partir de H_2L^3 .^[133] Posteriormente una transposición del compuesto **IM2** resulta en la formación de $[\ast L^2]M_2R_2$ ($M = Al, R = Me, Et$ e tBu ; $M = Ga, R = Me$). En el compuesto H_2L^3 , una de las unidades $O-Si(O^tBu)(OH)$ presentes en H_2L^2 está reemplazada por un grupo OH . Las reacciones entre H_2L^3 y $AlMe_3$, presentados en la Figura A.2 producen diferentes

El compuesto H_2L^2 tiene una estructura más flexible, en comparación con la de H_2L^3 . Esto implica que el oxígeno desprotonado $O_{(1)}$ podría atacar al átomo de silicio de la segunda unidad silicato $O_{(1)} \rightarrow Si_{(3)}$. El átomo de silicio $Si_{(3)}$ se encuentra electrónicamente menos saturado, como consecuencia de la coordinación $\kappa^3\mu_2$ de los dos átomos de aluminio a la unidad silicato. Esto distorsionaría el ángulo O–Si–O, volviéndolo más agudo ($\sim 89^\circ$, acorde a lo reportado para H_2L^3).^[133] Aunado a esto, el puente Al–(O^tBu)–Al es isolobal con la unidad del grupo hidroxilo Al–OH–Al, que estabiliza los puentes alumosilicatos. La combinación de todos estos factores sería la fuerza motriz de la transposición que conduce a la migración del grupo puenteante (O^tBu) y la formación del nucleó bicíclico inorgánico de los compuestos $[*L^2]Al_2Me_2$, $[*L^2]Al_2Et_2$, $[*L^2]Al_2^tBu_2$ y $[*L^2]Ga_2Me_2$.

El empleo de hexano como disolvente de reacción es una consideración importante en la formación de metalosilicatos a partir de H_2L^2 . Como se mencionó en la sección 2.3.3 los resultados indican que $AlMe_3$ existe en forma del dímero $Me_2Al(\mu-Me)_2AlMe_2$ en un 99.995 %. Sin embargo, se planteó como posibilidad el hecho de que los átomos de oxígeno de las unidades silicato de H_2L^2 , garantizarían disociar el dímero y generar una significativa cantidad de $AlMe_3$ en forma monomérica. Por estos motivos, y en un intento de aislar **IM1** o algún otro derivado, se realizó una reacción entre H_2L^2 con 0.8 equivalentes de $AlMe_3$, con un tiempo de reacción a 1 h (Sección 3.1.2.1.1), esto con el objetivo de tener un exceso del ligante en el seno de la reacción y conducir a la disociación del dímero Al_2Me_6 . Por otra parte, los reactivos Al^tBu_3 y $GaMe_3$ existen como monómeros en solución, aprovechando esta característica se realizaron reacciones entre H_2L^2 con 0.8 equivalentes del reactivo organometálico y con 1 h como tiempo de reacción, en un intento de obtener algún compuesto isoestructural a **IM1** o **IM2** a partir de ellos. Sin embargo, los resultados obtenidos fueron similares a lo observado en la síntesis de $[*L^2]Al_2Me_2$. En los espectros del producto obtenido de estas reacciones se observaron señales del protón γ para la prueba con Al^tBu_3 ($\delta = 4.97, 4.89$ y 4.94 ppm) y $GaMe_3$ ($\delta = 4.97, 4.89$ and 4.88 ppm), correspondientes a $[*L^2]Al_2^tBu_2$, $[*L^2]Ga_2Me_2$, H_2L^2 y **Nac-Nac**. No obstante, en ambos casos se observa una señal pequeña a ($\delta = 4.75$ (reacción con Al^tBu_3) o 4.94 ppm (reacción con $GaMe_3$), respectivamente (Figura A.23 y 23). Las cuales podrían pertenecer a alguno de los correspondientes intermediarios **IM1** o **IM2**, pero debido a la solubilidad y sensibilidad de todos estos compuestos, no fue posible aislarlos o identificarlos inequívocamente.

Debido a que los intermediarios **IM1** y **IM2** no fueron identificados a través de metodologías experimentales, se realizaron cálculos teóricos, utilizando la teoría funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) para determinar la termoquímica de las reacciones involucradas en el mecanismo propuesto. El

análisis energético de las reacciones se llevó a cabo considerando la energía vibracional de punto-cero más la energía total electrónica en fase gas, calculando con ello las diferencias energéticas de $\Sigma(E_{\text{productos}}) - \Sigma(E_{\text{reactantes}})$. Estos resultados se muestran en rojo, en el Esquema 3.1. Los cálculos confirman que la formación de **IM1** a partir de H_2L^2 y AlMe_3 y **IM2** a partir de **IM1** y AlMe_3 son ambos exergónicos (-26.1 y -36.1 kcal mol $^{-1}$) debido a la liberación de metano. Sin embargo, la reacción de AlMe_3 con **IM1** es 10 kcal mol $^{-1}$ más exergónica que la reacción con H_2L^2 , lo que implica que esta reacción es preferida. Esto explica por qué **IM1** no puede ser observado en la mezcla de reacción. Finalmente, la transposición de **IM2** a $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Me}_2$ también es exergónica. Considerando que este paso no genera subproductos, no existe un cambio entrópico. Por lo tanto, se deduce que **IM2** no es estable bajo las condiciones de reacción. El resultado de los cálculos es congruente acorde las observaciones experimentales, relevando que la transposición debería constar de un proceso de al menos dos pasos. Primero la disociación del enlace $\text{O}_{(1)}-\text{Al}_{(2)}$ es concertada con la formación del enlace $\text{O}_{(1)}-\text{Si}_{(3)}$, formando la unidad AlSi_2O_3 . El siguiente paso es la formación del anillo Al_2O_2 por la migración del grupo $\text{O}_{(4)}/\text{Bu}$ a través de la rotación del enlace $\text{O}_{(5)}-\text{Al}_{(6)}$ y la formación del enlace $\text{Al}_{(2)}-\text{O}_{(4)}$.

3.1.2.1.2 EMPLEO DE THF EN LA SÍNTESIS DE $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Me}_2$

En otro intento de confirmar la formación **IM1** y **IM2** se modificó la metodología de síntesis de $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Me}_2$, utilizando THF como disolvente. Esto se propuso con el objetivo de disociar el dímero $\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2$ y al monómero $\text{AlMe}_3\cdot\text{THF}$.^[155] Este monómero permitiría la interacción equimolar entre AlMe_3 y H_2L^2 , tal y como se observó en la síntesis de los compuestos $[\text{L}^1]\text{AlR}_2\cdot\text{THF}$ (R= Me y Et). Por lo tanto, la solución 1 M de AlMe_3 se disolvió en THF, 15 minutos antes de realizar su adición a la solución del ligante (Sección 3.1.1.1).

El espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción estequiométrica, utilizando THF como disolvente y un tiempo de reacción de 1 h muestra la formación de un producto diferente a $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Me}_2$ ($\gamma\text{-H}$, $\delta = 4.93$ ppm) (Figura 3.10). En el espectro se observa únicamente una señal tipo singulete a campos altos ($\delta = -0.59$ ppm, 3 H) atribuida a un grupo $\text{Al}-\text{Me}$, al referenciarlo con el protón γ del esqueleto orgánico tipo β -dicetimidato. Debido a la sobreposición de señales en el intervalo $\delta = 1.00 - 1.80$ ppm, no es posible diferenciar aquellas correspondientes a los fragmentos orgánicos del ligante. De igual manera, no se distingue alguna señal intensa para los grupos O^tBu enlazados a silicio. En el intervalo $\delta = 3.10 - 3.90$ ppm, aparecen un conjunto de señales anchas traslapadas entre sí, en este intervalo son observadas las señales correspondientes a los grupos ^iPr enlazados a fenilo. También, debe notarse la presencia de Nac-Nac como producto de la descomposición del metalosilicato formado o de H_2L^2 . Acorde al espectro de RMN de ^1H , se sugirieron

dos posibles estructuras para el compuesto obtenido. En ambos casos, una molécula de THF se encuentra coordinada al átomo de aluminio del fragmento AlMe (Figura 3.10 a y b). La estructura del compuesto obtenido podría estar conformada por un anillo inorgánico de ocho miembros $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_4$ **a** o como se muestra para **b**, un grupo O^tBu coordinaría al átomo de aluminio, con un número de coordinación de cinco. La flexibilidad del compuesto **a** o la coordinación-descoordinación de los grupos O^tBu sobre el átomo de aluminio en la estructura **b** explicarían las señales anchas observadas en el intervalo $\delta = 1.00 - 1.80$ ppm. Desafortunadamente, la alta solubilidad e inestabilidad del producto obtenido impidió separarlo de Nac-Nac, grasa de silicona, inclusive cristalizarlo.

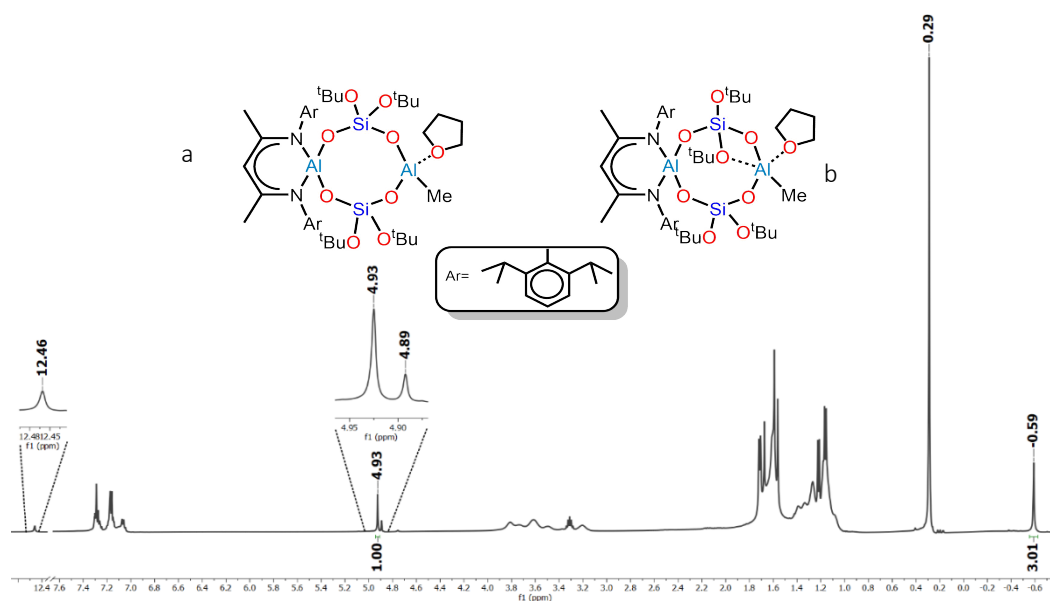
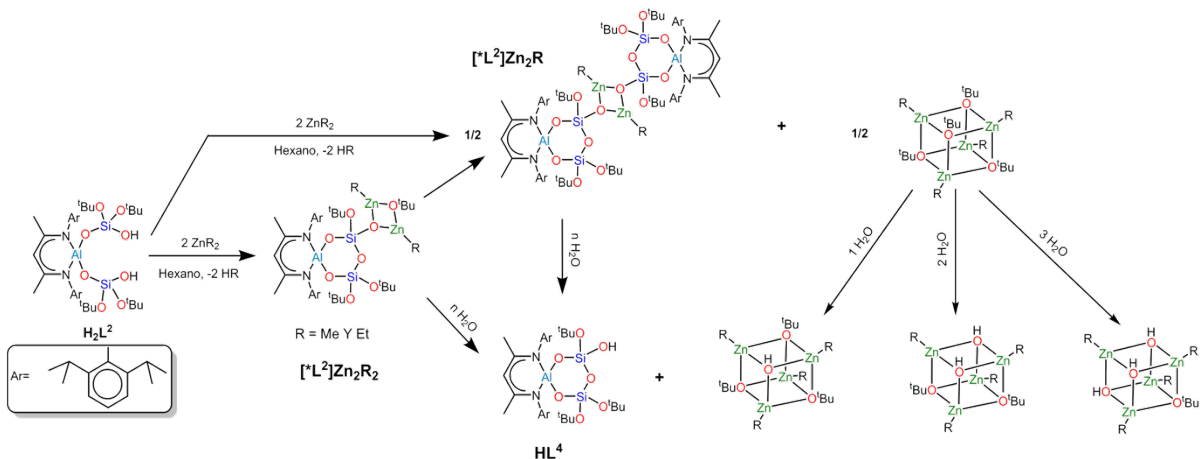


Figura 3.10 Espectro RMN ¹H del crudo de reacción entre H_2L^2 y AlMe_3 en THF como disolvente de reacción $[\text{*L}^2]\text{ZnMe}$.

3.1.2.2 METALOSILICATOS OBTENIDOS A PARTIR DE $ZnMe_2$ Y $ZnEt_2$.

Posteriormente a las pruebas realizadas con los trialquil derivados de aluminio se decidió continuar con el estudio del efecto del metal utilizando $ZnMe_2$ y $ZnEt_2$. Para cada precursor organometálico se realizaron dos reacciones, en hexano con estequiometría $ZnR_2:H_2L^2$ de 2:1 y tiempos de reacción de 4 o 16 h. A continuación se describen los resultados obtenidos.



*Esquema 3.2 Síntesis $[*L^2]Zn_2R_2$ y $[*L^2]ZnR$ y posibles subproductos de reacción*

El espectro de RMN de 1H del crudo de la reacción entre H_2L^2 y $ZnMe_2$ de 4 h exhibe un patrón similar al espectro de RMN de 1H del $[*L^2]Al_2Me_2$. Se observa una señal a campos altos, atribuida a un grupo $ZnMe$ ($\delta = -0.11$ ppm, 3H) por cada equivalente del ligante H_2L^2 , cuatro señales diferentes para los grupos O^tBu ($\delta = 1.11, 1.26, 1.33$ y 1.43 ppm) y la respectiva señal del protón gamma del esqueleto orgánico ($\gamma-H$, $\delta = 4.95$ ppm), entre otras señales (Figura A.39). Esto indica que $ZnMe_2$ causa la misma transposición del ligante H_2L^2 que los trialquil derivados de aluminio. Sin embargo, para un producto $[*L^2]Zn_2Me_2$ equivalente al $[*L^2]Al_2Me_2$, deberíamos observar una proporción 1:6 entre la señal del protón gamma y la señal para los protones del grupo $ZnMe$. Por otra parte, el espectro de RMN de 1H de la reacción de 16 h entre $ZnMe_2$ y H_2L^2 , exhibe únicamente dos señales atribuibles a los grupos O^tBu ($\delta = 1.21$ y 1.32 ppm), tres señales para el protón gamma del ligante β -dicetiminato ($\gamma-H$, $\delta = 4.94, 5.00$ y 5.10 ppm) y múltiples señales a campos altos (Figura A.40), lo cual implica la formación de al menos tres compuestos diferentes.

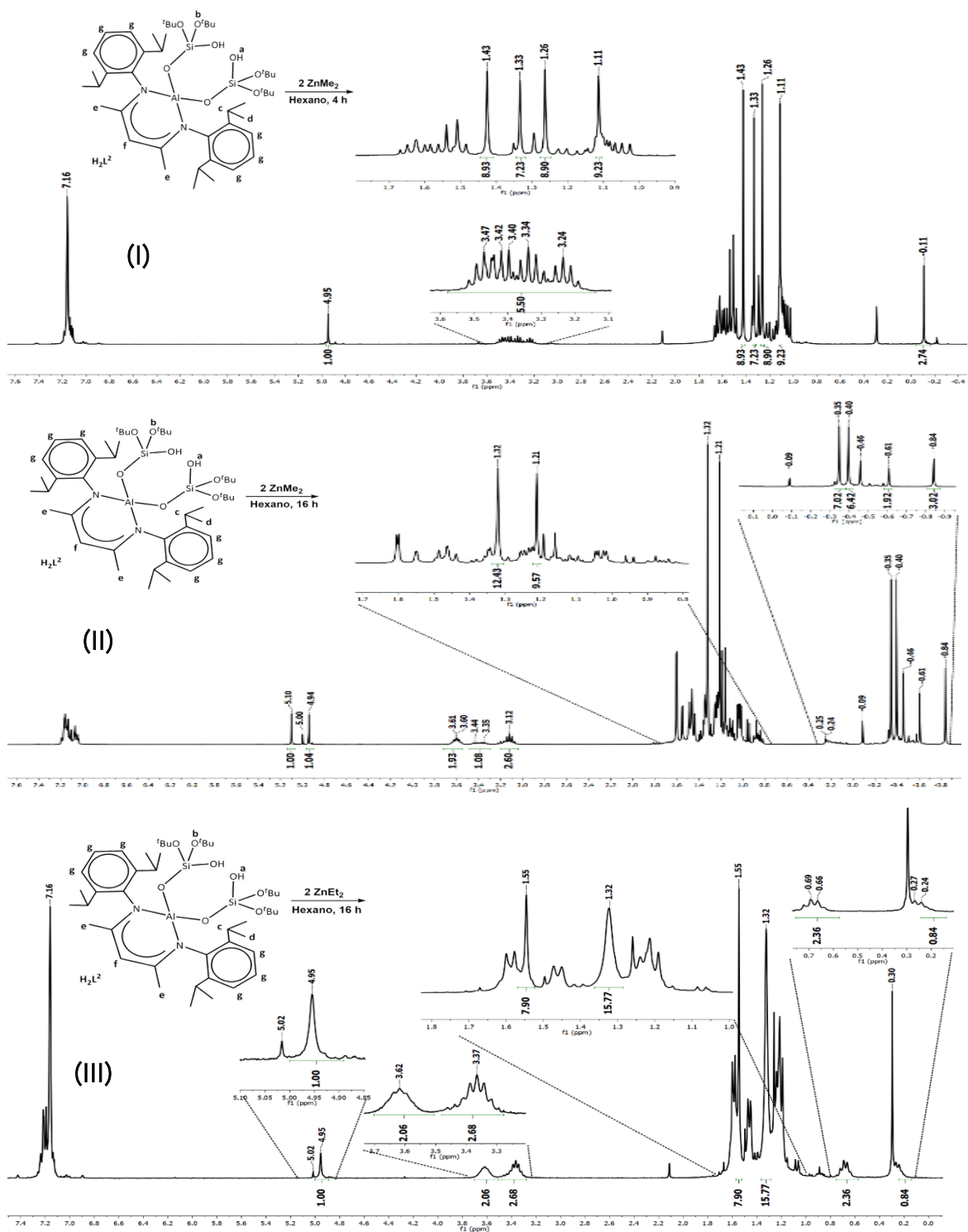


Figura 3.11 Espectro de RMN de 1H de la prueba entre H_2L^2 y $ZnMe_2$ con tiempo de reacción de 4 h (I) y 16 h (II) y Espectro de RMN de 1H de la prueba entre H_2L^2 y $ZnEt_2$ con tiempo de reacción de 16 h (III)

Los espectros de RMN de ^1H de las reacciones realizadas entre H_2L^2 y ZnEt_2 con tiempos de reacción de 4 y 16 h exhiben el mismo patrón. En estos espectros se observan dos señales a campos altos ($\delta = 0.26$ y 0.67 ppm, cada uno para 2H) para el grupo metileno del fragmento ZnEt , únicamente dos señales para los grupos O^tBu ($\delta = 1.32$ ppm, 18 H y 1.55 ppm, 9 H) y la correspondiente señal del protón gama del esqueleto orgánico ($\gamma\text{-H} = 4.96$, 1H). El patrón de estos espectros concuerda con el observado para el producto de la reacción de 16 h entre H_2L^2 y ZnMe_2 . El cambio en los espectros y la presencia de únicamente dos señales para los grupos O^tBu , se puede explicar si tomamos en cuenta que la reacción procede en ausencia de disolventes de coordinación. Eso resultaría en dos unidades ZnMe coordinadas al mismo grupo Si-O desprotonado y al mismo grupo ^tBuO . Sin embargo, se ha reportado, que en presencia de alcoholes, ZnR_2 tiende a formar estructuras tetraméricas de $[\text{Zn}(\text{OR}')\text{R}]_4$. Por lo tanto, se propone, que en el primer paso de la reacción de ZnMe_2 o ZnEt_2 con H_2L^2 es la formación de los compuestos $[\text{*L}^2]\text{Zn}_2\text{R}_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$; Esquema 3.2). Estos compuestos no son estables y eliminan $[\text{Zn}(\text{O}^t\text{Bu})\text{R}]_4$, en el cual los átomos de zinc pueden tener el número de coordinación de cuatro y son probablemente más estables. Esto causa la pérdida de un grupo O^tBu y explica los espectros obtenidos, los cuales se pueden atribuir al producto y compuesto $[\text{*L}^2]\text{ZnEt}$ (Esquema 2.1). El hecho que en el caso de ZnEt_2 , ambas reacciones producen directamente el $[\text{*L}^2]\text{ZnEt}$ se explica por la menor estabilidad del enlace Zn-Et , y con ello mayor reactividad, en comparación con el enlace Zn-Me .^[176]

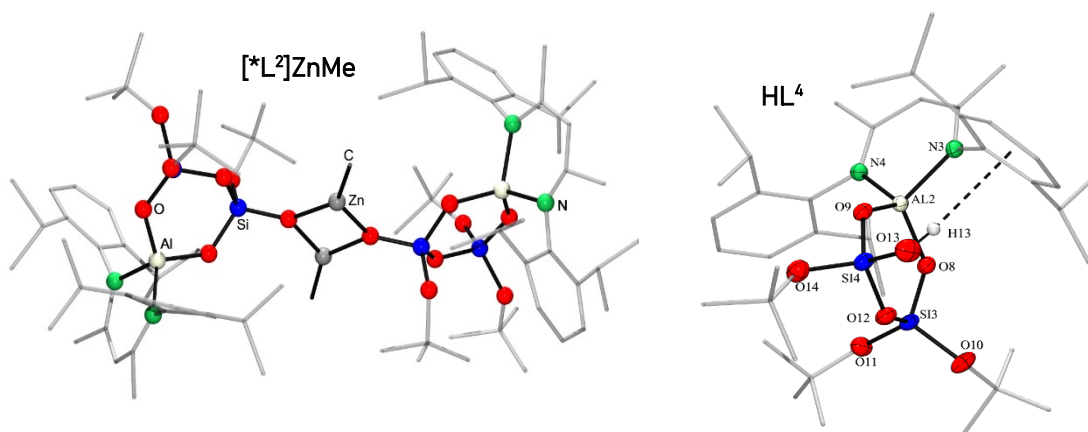


Figura 3.12 Estructura molecular de HL^4 y modelo de conectividad de $[\text{*L}^2]\text{ZnMe}$

El crudo de la reacción de 4 h entre ZnMe_2 y H_2L^2 se dejó cristalizar en hexano a -36 °C obteniendo cristales incoloros. Aunque los datos del obtenidos por DRX de monocristal no presentan la calidad necesaria para poder refinar completamente la estructura, y por lo tanto poder discutir las distancias y ángulos de enlace, tuvieron suficiente calidad para poder determinar un modelo de conectividad del compuesto $[\text{*L}^2]\text{ZnMe}$ (Error! Reference source not found.).

$[\text{*L}^2]\text{ZnMe}$ es un dímero y contiene un anillo AlSi_2O_3 de seis miembros conectado mediante un enlace Si-O a un anillo de cuatro miembros Zn_2O_2 . Se puede describir como un dímero formado por la interacción donador-aceptor entre el átomo de zinc del fragmento ZnMe de una molécula, con el átomo de oxígeno desprotonado de la molécula adyacente del $[\text{*L}^2]^-$. También se puede visualizar como un análogo del compuesto $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Me}_2$, donde el grupo O^tBu migrado está reemplazado por otro anión $[\text{*L}^2]^-$ (Figura 3.10).

La cristalización de los productos obtenidos de la reacción de 16 h entre ZnMe_2 y H_2L^2 produjo cristales de H^*L^2 (Error! Reference source not found.), generado mediante la hidrólisis de $[\text{*L}^2]\text{Zn}_2\text{Me}_2$ o $[\text{*L}^2]\text{ZnMe}$ (Esquema 2.1). Esta encausa la eliminación del anillo Zn_2O_2 y la formación del grupo Si-OH . El compuesto HL^4 cristaliza un sistema cristalino triclinico con grupo espacial $\text{P}\bar{1}$ con una molécula en la celda unidad. El anillo AlSi_2O_3 es esencialmente planar y el grupo Si-OH presenta una interacción $\text{OH}\cdots\pi$ con uno de los grupos $\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$. Debido a la presencia de este grupo silanol, HL^4 serviría como ligante para la síntesis de metalosilicatos moleculares, con estructuras análogas a aquellas sugeridas de la interacción del precursor metálico con un grupo silanol aislado de la superficie de sílice, con una mayor similitud electrónica a la superficie de sílice que HL^1 . La formación de HL^4 indica una hidrólisis serendípica durante la cristalización. La hidrólisis ocurrió hasta después de la formación de $[\text{*L}^2]\text{ZnMe}$ y $[\text{Zn}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Me}]_4$. Adicionalmente, se ha informado que la hidrólisis de $[\text{Zn}(\text{O}^t\text{Bu})\text{R}]_4$ ($\text{R} = \text{Me}$ y Et) conduce a la formación de diferentes tetrámeros hidroxiterbutoxi-alquilzinc, en relación con los equivalentes de agua con los que reaccionaron (esquema 3.2).^[177,178] La formación de estas especies durante la reacción de 16 h entre ZnMe_2 y H_2L^2 explicaría la gran cantidad de señales observadas en el espectro de resonancia del crudo de reacción.

3.1.3 RESUMEN DE REACTIVIDAD DE H_2L^2

En las secciones 3.2.1 – 3.2.3 se expusieron los resultados obtenidos a partir de las reacciones realizadas entre H_2L^2 y diferentes reactivos organometálicos. Como tendencia general se observa la ciclación de los grupos silanol del ligante, la cual produce un anillo tipo silicato $AlSi_2O_3$. Además, en la estructura de los metalosilicatos $[*L^2]Al_2Me_2$, $[*L^2]Al_2Et_2$, $[*L^2]Al_2Bu_2$, $[*L^2]Ga_2Me_2$ y $[*L^2]ZnMe$ se observa la formación del anillo de cuatro miembros M_2O_2 (M= Al, Ga y Zn). Los resultados obtenidos demostraron que, mientras el disolvente de reacción sea alifático, no existe influencia de: la acidez o estado de oxidación del átomo metálico, del impedimento estérico del reactivo organometálico ni de la estequiometría o tiempo de reacción, a la estructura final del metalosilicato. A partir de cálculos de química computacional, se demostró que la transformación del ligante es consecuencia de la coordinación de dos equivalentes del reactivo a su estructura, lo cual distorsiona la misma, propiciando la ciclación. Esto corrobora la capacidad coordinativa de los grupos silanol y O^tBu presentes en H_2L^2 , así como la flexibilidad de su estructura.

Sección 4

- Conclusiones
- Perspectivas

4.1 CONCLUSIONES

En este trabajo se propuso corroborar, si los compuestos HL^1 y H_2L^2 permiten la obtención de metalosilicatos moleculares los cuales pueden emular la estructura propuesta de las especies formadas durante la inmovilización de alquil derivados de aluminio sobre la superficie de sílice (**sección 1.1.4.1**). Las conclusiones que a continuación se muestran derivan de los resultados discutidos en la **sección 3**. En la Figura 4. 1 se hace un comparativo general entre los metalosilicatos soportados sobre sílice y algunos compuestos obtenidos en este trabajo.

1. Los compuestos $[L^1]AlMe_2$, $[L^1]GaMe_2$, $[L^1]AlEt_2 \cdot AlEt_3$, $[L^1]Al^iBu_2$, $[L^1]AlMe_2 \cdot THF$, $[L^1]AlEt_2 \cdot THF$ contienen en su estructura el grupo Si–O–Al(R). La estructura de estos compuestos es semejante a aquellas que propusieron Scott y Coperet^[87, 90] para las especies formadas durante la inmovilización de alquil derivados de aluminio sobre la superficie de sílice. Por lo tanto, se concluye que el compuesto HL^1 y los metalosilicatos derivados de él, son excelentes modelos a nivel molecular de un grupo silanol aislado y de metalosilicatos que puedan formarse de la interacción de los precursores metálicos de estudio con éste. Además, se trata de primeros compuestos con grupos Si–O–AlR terminales
2. Los compuestos obtenidos a partir de H_2L^2 no exhiben la conectividad propuesta Si–O–Al(R). En la sección 3.1.2 se demostró y explicó la tendencia de H_2L^2 de formar compuestos con núcleos inorgánicos integrados por los anillos de seis miembros ($AlSi_2O_3$) y de cuatro miembros M_2O_4 (Al, Ga y Zn). Este comportamiento no concuerda con lo observado para reacciones de H_2L^2 frente a tetrakis(dialquilamidos) de metales del grupo 4, donde se reportó la formación de compuestos con la conectividad propuesta.^[130,132] Como conclusión, el compuesto H_2L^2 no actúa en presencia de ácidos de Lewis MR_2 (R= alquilo) como grupos silanol vecinales presente en la superficie de sílice. Sin embargo, la formación de los compuestos $[*L^2]Al_2Me_2$, $[*L^2]Al_2Et_2$, $[*L^2]Al_2^iBu_2$ y $[*L^2]Ga_2Me_2$ representa a nivel molecular una excepción a las reglas de Dempsey y Löwenstein,^[171,172] resultando importante para la química de alumosilicatos.
3. Los resultados presentados en la **sección 3** manifiestan la influencia del impedimento estérico del precursor metálico utilizado, así como la presencia de disolventes coordinantes en el seno de la reacción a la estructura del metalosilicato obtenido. Sin embargo, todos los metalosilicatos derivados de $AlMe_3$, $AlEt_3$, Al^iBu_3 y $GaMe_3$, tienen en común que el átomo metálico (Al y Ga) tiene en el metalosilicato un número de coordinación de cuatro. Con base en esto, se concluye que el átomo metálico involucrado en los metalosilicatos

formados sobre la superficie de sílice (Al o Ga) a partir de estos reactivos, deben presentar como mínimo, un número de coordinación de cuatro. Esto sugiere que la formación de los metalosilicatos con el átomo de aluminio con un número de coordinación de tres en la superficie de sílice propuestos Bartman^[86] no son preferidos.

4. A pesar de no estar dentro de las perspectivas iniciales del proyecto, los intentos de obtener las respectivas sales de litio del compuesto **HL¹** demostraron la complejidad de estabilizar un compuesto monomérico con elementos con interacciones no direccionales como el átomo de litio. Este comportamiento es similar al observado para los elementos de tierras raras Dy, Er y Lu en las reacciones de ciclopentadienuros con **H₂L³**. A partir de esto, se concluye que el compuesto **HL¹** es un buen modelo de grupos silanol, debido a que exhibe una alta capacidad de coordinación por parte de sus grupos OtBu, así como Si—OH a los átomos metálicos.
5. Los compuestos **HL¹** y **H₂L²** permitieron la síntesis de metalosilicatos monoméricos, solubles (excepto **[L¹]AlMe₂** y **[L¹]GaMe₂**) y estables, bajo condiciones de atmósfera inerte, por tiempos prolongados. Con base en esto, se concluye que un alto impedimento estérico alrededor del átomo de silicio permite estabilizar el silanol contra polimerización y permite controlar la reactividad de los grupos Si—OH con los precursores metálicos organometálicos y estabilizar los metalosilicatos moleculares obtenidos.

4.2 PERSPECTIVAS

Durante el trabajo realizado se identificaron algunas áreas de oportunidad que permitirían completar el proyecto desarrollado, expuestas a continuación.

Reacciones de hidrólisis

La susceptibilidad del compuesto HL^1 y de los metalosilicatos obtenidos a partir de él a reacciones de hidrólisis se atribuye a la presencia del grupo hidruro (H^-) enlazado a Al. Por este motivo, se propone la síntesis de compuestos que asemejen la estructura de HL^1 , sin la presencia del átomo de aluminio. Al eliminar el átomo de aluminio del HL^1 , se especula que los compuestos tipo silanol obtenidos serán estables a condiciones atmosféricas tal como $HOSi(O^tBu)_3$ facilitando su uso (Figura 4.1).

Impedimento estérico del ligante

La mayoría de los metalosilicatos obtenidos en el presente proyecto se presentan como compuestos monoméricos, a excepción de los compuestos $[L^1]AlMe_2$ y $[L^1]GaMe_2$. Para impedir la asociación de estas o futuros compuestos, se propone incrementar el impedimento estérico alrededor del átomo de silicio en la estructura de los compuestos HL^1 y H_2L^2 . Esto se lograría reemplazando el tert-butanol por otros alcoholes durante la síntesis del respectivo silanodiol. (Figura 4. 1)

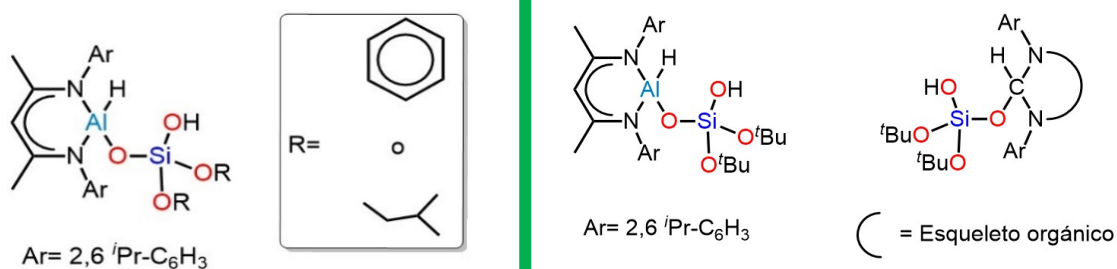


Figura 4.1 Modificación del sustituyente R en HL^1 y sustitución propuesta del átomo de aluminio en la estructura de HL^1

5 REFERENCIAS

- 1 *Catalytic Process Technology*, National Academies Press, Washington, D.C., 2000.
- 2 K. H. J. Buschow, Ed., *Encyclopedia of materials: science and technology*, Elsevier, Amsterdam ; New York, 2001.
- 3 A. Zecchina, S. Bordiga and E. Groppo, in *Selective Nanocatalysts and Nanoscience*, eds. A. Zecchina, S. Bordiga and E. Groppo, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2011, pp. 1–27.
- 4 Y.-R. Luo, *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*, CRC Press, 1st edn., 2007.
- 5 M. Boudart, *Top Catal*, 1994, **1**, 405–414.
- 6 H. Liu, *Ammonia Synthesis Catalysts: Innovation and Practice*, WORLD SCIENTIFIC / CHEMICAL INDUSTRY PRESS, CHINA, 2013.
- 7 A. Finiels, F. Fajula and V. Hulea, *Catal. Sci. Technol.*, 2014, **4**, 2412–2426.
- 8 K. S. Suslick and D. J. Casadonte, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 3459–3461.
- 9 Y. Preger, T. W. Root and S. S. Stahl, *ACS Omega*, 2018, **3**, 6091–6096.
- 10 Q. Liu and Z. Zhang, *Catal. Sci. Technol.*, 2019, **9**, 4821–4834.
- 11 W. Mägerlein, C. Dreisbach, H. Hugl, M. K. Tse, M. Klawonn, S. Bhor and M. Beller, *Catalysis Today*, 2007, **121**, 140–150.
- 12 M. Manßen and L. L. Schafer, *Chem. Soc. Rev.*, 2020, **49**, 6947–6994.
- 13 J. W. Bullard and A. W. Searcy, *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, **80**, 2395–2400.
- 14 E. Redzic, T. Garoff, C. C. Mardare, M. List, G. Hesser, L. Mayrhofer, A. W. Hassel and C. Paulik, *Iran Polym J*, 2016, **25**, 321–337.
- 15 J. C. Chadwick, in *Tailor-Made Polymers*, eds. J. R. Severn and J. C. Chadwick, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2008, pp. 151–169.
- 16 N. M. Rodriguez, M.-S. Kim and R. T. K. Baker, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 13108–13111.
- 17 K. P. De Jong and J. W. Geus, *Catalysis Reviews*, 2000, **42**, 481–510.
- 18 I. Martin-Gullon, J. Vera, J. A. Conesa, J. L. González and C. Merino, *Carbon*, 2006, **44**, 1572–1580.
- 19 P. R. Shukla, S. Wang, H. Sun, H. M. Ang and M. Tadé, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, **100**, 529–534.
- 20 A. Onda, T. Ochi and K. Yanagisawa, *Top Catal*, 2009, **52**, 801–807.
- 21 C. Liang, Z. Li and S. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 3696–3717.

- 22 F. Su, J. Zeng, X. Bao, Y. Yu, J. Y. Lee and X. S. Zhao, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 3960–3967.
- 23 J. Weitkamp and L. Puppe, *Catalysis and zeolites: fundamentals and applications*, Springer, Berlin, 2010.
- 24 B. Yilmaz and U. Müller, *Top Catal*, 2009, **52**, 888–895.
- 25 S. Navalon, M. Alvaro and H. Garcia, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, **99**, 1–26.
- 26 E. L. Margelefsky, R. K. Zeidan and M. E. Davis, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 1118.
- 27 G. Ertl, *Handbook of heterogeneous catalysis.*, 2008.
- 28 M. C. Sacchi, D. Zucchi, I. Tritto, P. Locatelli and T. Dall’Occo, *Macromol. Rapid Commun.*, 1995, **16**, 581–590.
- 29 Y. Ren, B. Yue, M. Gu and H. He, *Materials*, 2010, **3**, 764–785.
- 30 B. Kraeutler and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 4317–4318.
- 31 T. Fröschl, U. Hörmann, P. Kubiak, G. Kučerová, M. Pfanzelt, C. K. Weiss, R. J. Behm, N. Hüsing, U. Kaiser, K. Landfester and M. Wohlfahrt-Mehrens, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 5313.
- 32 S. Bagheri, N. Muid Julkapli and S. Bee Abd Hamid, *The Scientific World Journal*, 2014, **2014**, 1–21.
- 33 F. Rascón, R. Wischert and C. Copéret, *Chem. Sci.*, 2011, **2**, 1449.
- 34 M. Trueba and S. P. Trasatti, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, **2005**, 3393–3403.
- 35 G. Gonçalves, M. K. Lenzi, O. A. A. Santos and L. M. M. Jorge, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006, **352**, 3697–3704.
- 36 S. Polarz, J. Strunk, V. Ischenko, M. W. E. van den Berg, O. Hinrichsen, M. Muhler and M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 2965–2969.
- 37 A. C. Alba-Rubio, J. Santamaría-González, J. M. Mérida-Robles, R. Moreno-Tost, D. Martín-Alonso, A. Jiménez-López and P. Maireles-Torres, *Catalysis Today*, 2010, **149**, 281–287.
- 38 M. Behrens, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 12022–12024.
- 39 D. Kumar, V. B. Reddy, B. G. Mishra, R. K. Rana, M. N. Nadagouda and R. S. Varma, *Tetrahedron*, 2007, **63**, 3093–3097.
- 40 N. M. Julkapli and S. Bagheri, *Reviews in Inorganic Chemistry*, 2016, **36**, 1–41.
- 41 J. K. Bartley, C. Xu, R. Lloyd, D. I. Enache, D. W. Knight and G. J. Hutchings, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, **128**, 31–38.
- 42 Y. Zhao, H. Sohn, B. Hu, J. Niklas, O. G. Poluektov, J. Tian, M. Delferro and A. S. Hock, *ACS Omega*, 2018, **3**, 11117–11127.
- 43 K. Tanabe, *Materials Chemistry and Physics*, 1985, **13**, 347–364.

- 44 F. M. Wako, A. S. Reshad, M. S. Bhalerao and V. V. Goud, *Industrial Crops and Products*, 2018, **118**, 282–289.
- 45 M. S. Silberberg, *Principles of general chemistry*, McGraw-Hill Higher Education, Boston, 2007.
- 46 T. Kandemir, M. E. Schuster, A. Senyshyn, M. Behrens and R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 12723–12726.
- 47 N. Rahimi and R. Karimzadeh, *Applied Catalysis A: General*, 2011, **398**, 1–17.
- 48 J. Teržan, M. Huš, B. Likozar and P. Djinović, *ACS Catal.*, 2020, **10**, 13415–13436.
- 49 J. C. Mol, *Catalysis Today*, 1999, **51**, 289–299.
- 50 T. J. Pullukat and R. E. Hoff, *Catalysis Reviews*, 1999, **41**, 389–428.
- 51 L. L. Böhm, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 5010–5030.
- 52 Y. V. Kissin, *Alkene polymerization reactions with transition metal catalysts*, Elsevier, Amsterdam; Boston, 2008.
- 53 A. Shamiri, M. Chakrabarti, S. Jahan, M. Hussain, W. Kaminsky, P. Aravind and W. Yehye, *Materials*, 2014, **7**, 5069–5108.
- 54 E. Y.-X. Chen and T. J. Marks, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 1391–1434.
- 55 J. Severn, Ed., *Tailor-Made Polymers: via Immobilization of Alpha-Olefin Polymerization Catalyst*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- 56 W. Kaminsky, *Macromolecules*, 2012, **45**, 3289–3297.
- 57 H. Winter, W. Schnuchel and H. Sinn, *Macromol. Symp.*, 1995, **97**, 119–125.
- 58 H. S. Zijlstra and S. Harder, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2015, **2015**, n/a–n/a.
- 59 F. Forlini, Z.-Q. Fan, I. Tritto, P. Locatelli and M. C. Sacchi, *Macromol. Chem. Phys.*, 1997, **198**, 2397–2408.
- 60 W. M. Alley, I. K. Hamdemir, K. A. Johnson and R. G. Finke, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2010, **315**, 1–27.
- 61 S. Singh, R. Kumar, H. D. Setiabudi, S. Nanda and D.-V. N. Vo, *Applied Catalysis A: General*, 2018, **559**, 57–74.
- 62 S. Bhattacharyya, G. Lelong and M.-L. Saboungi, *Journal of Experimental Nanoscience*, 2006, **1**, 375–395.
- 63 K.-C. Park, D.-J. Yim and S.-K. Ihm, *Catalysis Today*, 2002, **74**, 281–290.
- 64 L. F. Giraldo, B. L. López, L. Pérez, S. Urrego, L. Sierra and M. Mesa, *Macromol. Symp.*, 2007, **258**, 129–141.
- 65 E. F. Vansant, P. van der Voort and K. C. Vrancken, *Characterization and chemical modification of the*

- silica surface*, Elsevier, Amsterdam ; New York, 1995.
- 66 S. P. Naik, S. P. Elangovan, T. Okubo and I. Sokolov, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 11168–11173.
- 67 S. Ek, *Thermochimica Acta*, 2001, **379**, 201–212.
- 68 M. Holík and B. Matějková, *Journal of Chromatography A*, 1981, **213**, 33–39.
- 69 J. Erkelens and B. G. Linsen, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1969, **29**, 464–468.
- 70 M. L. Hair, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1975, **19**, 299–309.
- 71 P. Jal, *Talanta*, 2004, **62**, 1005–1028.
- 72 F. Kunc, V. Balhara, Y. Sun, M. Daroszewska, Z. J. Jakubek, M. Hill, A. Brinkmann and L. J. Johnston, *Analyst*, 2019, **144**, 5589–5599.
- 73 L. T. Zhuravlev, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2000, **173**, 1–38.
- 74 L. T. Zhuravlev, *Langmuir*, 1987, **3**, 316–318.
- 75 R. Ojeda-López, I. J. Pérez-Hermosillo, J. Marcos Esparza-Schulz, A. Cervantes-Uribe and A. Domínguez-Ortiz, *Adsorption*, 2015, **21**, 659–669.
- 76 A. Jentys, K. Kleestorfer and H. Vinek, *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, **27**, 321–328.
- 77 M. K. Samantaray, E. Pump, A. Bendjeriou-Sedjerari, V. D'Elia, J. D. A. Pelletier, M. Guidotti, R. Psaro and J.-M. Basset, *Chem. Soc. Rev.*, 2018, **47**, 8403–8437.
- 78 D. Gajan and C. Copéret, *New J. Chem.*, 2011, **35**, 2403.
- 79 B. J. O'Neill, D. H. K. Jackson, J. Lee, C. Canlas, P. C. Stair, C. L. Marshall, J. W. Elam, T. F. Kuech, J. A. Dumesic and G. W. Huber, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 1804–1825.
- 80 P. Serp, P. Kalck and R. Feurer, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3085–3128.
- 81 T. Maschmeyer, F. Rey, G. Sankar and J. M. Thomas, *Nature*, 1995, **378**, 159–162.
- 82 A. Zecchina, S. Bordiga and E. Groppo, in *Selective Nanocatalysts and Nanoscience*, eds. A. Zecchina, S. Bordiga and E. Groppo, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2011, pp. 1–27.
- 83 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.
- 84 I. E. Wachs, *Catalysis Today*, 2005, **100**, 79–94.
- 85 V. A. Zakharov, I. I. Zakharov and V. N. Panchenko, in *Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization*, eds. R. Blom, A. Follestad, E. Rytter, M. Tilset and M. Ystenes, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2001, pp. 63–71.

- 86 M. E. Bartram, T. A. Michalske and J. W. Rogers, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 4453–4463.
- 87 S. L. Scott, T. L. Church, D. H. Nguyen, E. A. Mader and J. Moran, *Top Catal*, 2005, **34**, 109–120.
- 88 J. Li, J. A. DiVerdi and G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 17093–17101.
- 89 T. Tao and G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 3118–3126.
- 90 R. N. Kerber, A. Kermagoret, E. Callens, P. Florian, D. Massiot, A. Lesage, C. Copéret, F. Delbecq, X. Rozanska and P. Sautet, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 6767–6775.
- 91 A. Zecchina, S. Bordiga and E. Groppo, Eds., *Selective Nanocatalysts and Nanoscience: Concepts for Heterogeneous and Homogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2011.
- 92 R. H. Baney, Maki. Itoh, Akihito. Sakakibara and Toshio. Suzuki, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 1409–1430.
- 93 J. F. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 4317–4324.
- 94 D. P. Fasce, R. J. J. Williams, F. Méchin, J. P. Pascault, M. F. Llauro and R. Pétiaud, *Macromolecules*, 1999, **32**, 4757–4763.
- 95 F. J. Feher and D. A. Newman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 1931–1936.
- 96 F. J. Feher, T. A. Budzichowski, R. L. Blanski, K. J. Weller and J. W. Ziller, *Organometallics*, 1991, **10**, 2526–2528.
- 97 J. D. Lichtenhan, N. Q. Vu, J. A. Carter, J. W. Gilman and F. J. Feher, *Macromolecules*, 1993, **26**, 2141–2142.
- 98 C. Hartmann-Thompson, Ed., *Applications of polyhedral oligomeric silsesquioxanes*, Springer, Dordrecht, 2011.
- 99 A. Purkayastha and J. B. Baruah, *Appl. Organometal. Chem.*, 2004, **18**, 166–175.
- 100 P. D. Lickiss, A. D. Redhouse, R. J. Thompson, W. A. Stańczyk and K. Różga, *Journal of Organometallic Chemistry*, 1993, **453**, 13–16.
- 101 V. Chandrasekhar, R. Boomishankar and S. Nagendran, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 5847–5910.
- 102 J. Pérez-Pérez, U. Hernández-Balderas, D. Martínez-Otero and V. Jancik, *New J. Chem.*, 2019, **43**, 18525–18533.
- 103 P. D. Lickiss, in *Advances in Inorganic Chemistry*, Elsevier, 1995, vol. 42, pp. 147–262.
- 104 M. Jeon, J. Han and J. Park, *ACS Catal.*, 2012, **2**, 1539–1549.
- 105 R. Pietschnig and S. Spirk, *Coordination Chemistry Reviews*, 2016, **323**, 87–106.
- 106 R. Murugavel, V. Chandrasekhar and H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.*, 1996, **29**, 183–189.

- 107 F. J. Feher, T. A. Budzichowski and K. J. Weller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 7288–7289.
- 108 M. D. Jones, M. G. Davidson, C. G. Keir, A. J. Wooles, M. F. Mahon and D. C. Apperley, *Dalton Trans.*, 2008, 3655.
- 109 R. Duchateau, R. J. Harmsen, H. C. L. Abbenhuis, R. A. van Santen and A. Meetsma, 6.
- 110 M. D. Skowronska-Ptasinska, R. Duchateau, R. A. van Santen and G. P. A. Yap, *Organometallics*, 2001, **20**, 3519–3530.
- 111 M. Veith, H. Hreleva-Carparrotti and V. Huch, *Journal of Organometallic Chemistry*, 2007, **692**, 2784–2788.
- 112 M. Veith, M. Jarczyk and V. Huch, 4.
- 113 M. Veith, F. Şahin, A. Rammo and V. Huch, *Comptes Rendus Chimie*, 2009, **12**, 1181–1188.
- 114 M. Veith, D. Kolano, T. Kirs and V. Huch, *Journal of Organometallic Chemistry*, 2010, **695**, 1074–1079.
- 115 M. Bonamico and G. Dessy, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 291.
- 116 N. Dettenrieder, H. M. Dietrich, C. Maichle-Mössmer and R. Anwander, *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 13189–13200.
- 117 K. L. Fajdala and T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 10133–10134.
- 118 *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 8354.
- 119 E. Le Roux, Y. Liang, K. W. Törnroos, F. Nief and R. Anwander, *Organometallics*, 2012, **31**, 6526–6537.
- 120 M. Bonamico and G. Dessy, *J. Chem. Soc., A*, 1967, 1786.
- 121 C. Rennekamp, H. Wessel, H. W. Roesky, P. Müller, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, I. Usón and A. R. Barron, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 5235–5240.
- 122 C. N. McMahon, S. G. Bott, L. B. Alemany, H. W. Roesky and A. R. Barron, *Organometallics*, 1999, **18**, 5395–5408.
- 123 M. H. Chisholm, J. C. Huffman and J. L. Wesemann, *Polyhedron*, 1991, **10**, 1367–1372.
- 124 A. W. Apblett and A. R. Barron, *Organometallics*, 1990, **9**, 2137–2141.
- 125 Rolf. Mulhaupt, Joseph. Calabrese and S. D. Ittel, *Organometallics*, 1991, **10**, 3403–3406.
- 126 J. Kouvetakis, C. Ritter and T. L. Groy, *Acta Crystallogr C Cryst Struct Commun*, 2000, **56**, e564–e564.
- 127 S. J. Obrey, S. G. Bott and A. R. Barron, *Organometallics*, 2001, **20**, 5119–5124.
- 128 A. Voigt, R. Murugavel, U. Ritter and H. W. Roesky, *Journal of Organometallic Chemistry*, 1996, **521**, 279–286.
- 129 M. L. Montero, I. Usón and H. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1994, **33**, 2103–2104.

- 130 R. Huerta-Lavorie, D. Solis-Ibarra, D. V. Báez-Rodríguez, M. Reyes-Lezama, M. de las Nieves Zavala-Segovia and V. Jancik, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 6934–6943.
- 131 V. Jancik, F. Rascón-Cruz, R. Cea-Olivares and R. A. Toscano, *Chem. Commun.*, 2007, 4528.
- 132 R. Huerta-Lavorie, F. Rascón-Cruz, D. Solis-Ibarra, N. Zavala-Segovia and V. Jancik, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2011, **2011**, 4795–4799.
- 133 J. García-Ríos, R. F. Hernández-Campos, F. Rascón-Cruz, V. A. Moreno-Martínez, R. Huerta-Lavorie, M.-Á. Velázquez-Carmona, R. Cea-Olivares, D. Martínez-Otero and V. Jancik, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 99722–99731.
- 134 R. Huerta-Lavorie, D. V. Báez-Rodríguez, J. García-Ríos, E. Martínez-Vollbert, D. Martínez-Otero and V. Jancik, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 6069–6078.
- 135 A. O. Bouh, G. L. Rice and S. L. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 7201–7210.
- 136 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.
- 137 M. Stender, R. J. Wright, B. E. Eichler, J. Prust, M. M. Olmstead, H. W. Roesky and P. P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 3465–3469.
- 138 B. Twamley, N. J. Hardman and P. P. Power, *Acta Crystallogr E Struct Rep Online*, 2001, **57**, m227–m228.
- 139 M. B. Smith, *Journal of Organometallic Chemistry*, 1972, **46**, 31–49.
- 140 A. W. Laubengayer and W. F. Gilliam, *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 477–479.
- 141 M. B. Smith, *J. Phys. Chem.*, 1967, **71**, 364–370.
- 142 J. Bacsá, F. Hanke, S. Hindley, R. Odedra, G. R. Darling, A. C. Jones and A. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 11685–11687.
- 143 G. A. Atiya, A. S. Grady, D. K. Russell and T. A. Claxton, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 1991, **47**, 467–476.
- 144 S. Kvisle and E. Rytter, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 1984, **40**, 939–951.
- 145 O. Tai, R. Hopson and P. G. Williard, *Org. Lett.*, 2017, **19**, 3966–3969.
- 146 A. M. Sapse, E. Kaufmann, P. v. R. Schleyer and R. Gleiter, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 1569–1574.
- 147 B. Y. Kimura and T. L. Brown, *Journal of Organometallic Chemistry*, 1971, **26**, 57–67.
- 148 In *Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevier, 1983, vol. 15, pp. 275–411.

- 149 Y. A. Gawargious and A. M. G. Macdonald, *Analytica Chimica Acta*, 1962, **27**, 119–130.
- 150 A. Kermagoret, R. N. Kerber, M. P. Conley, E. Callens, P. Florian, D. Massiot, C. Copéret, F. Delbecq, X. Rozanska and P. Sautet, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 12681.
- 151 E. C. Ashby and A. B. Goel, *Inorg. Chem.*, 1981, **20**, 1096–1101.
- 152 A. H. Cowley, F. P. Gabbaie, D. A. Atwood, C. J. Carrano, L. M. Mokry and M. R. Bond, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 1559–1560.
- 153 A. H. Cowley, F. P. Gabbaï, H. S. Isom and A. Decken, *Journal of Organometallic Chemistry*, 1995, **500**, 81–88.
- 154 E. W. Abel, F. G. A. Stone, and Chemical society (GB), *Organometallic chemistry. Volume 05, Volume 05*, The Chemical Society, London, 1976.
- 155 L. Brieger, A. Hermann, C. Unkelbach and C. Strohmam, *Acta Crystallogr E Cryst Commun*, 2018, **74**, 267–270.
- 156 A. W. Apblett and A. R. Barron, *Organometallics*, 1990, **9**, 2137–2141.
- 157 E. Le Roux, Y. Liang, K. W. Törnroos, F. Nief and R. Anwander, *Organometallics*, 2012, **31**, 6526–6537.
- 158 M. D. Skowronska-Ptasinska, R. Duchateau, R. A. van Santen and G. P. A. Yap, *Organometallics*, 2001, **20**, 3519–3530.
- 159 Z. A. Taha, E. W. Deguns, S. Chattopadhyay and S. L. Scott, *Organometallics*, 2006, **25**, 1891–1899.
- 160 K. Samedov, Y. Aksu and M. Driess, *ChemPlusChem*, 2012, **77**, 663–674.
- 161 R. Duchateau, T. W. Dijkstra, R. A. van Santen and G. P. A. Yap, *Chem. Eur. J.*, 2004, **10**, 3979–3990.
- 162 H. Höpfl, *Journal of Organometallic Chemistry*, 1999, **581**, 129–149.
- 163 M. Khandelwal, D. R. Powell and R. J. Wehmschulte, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2011, **2011**, 521–526.
- 164 V. A. Pollard, S. A. Orr, R. McLellan, A. R. Kennedy, E. Hevia and R. E. Mulvey, *Chem. Commun.*, 2018, **54**, 1233–1236.
- 165 J. C. Fettinger, P. A. Gray, C. E. Melton and P. P. Power, *Organometallics*, 2014, **33**, 6232–6240.
- 166 A. C. Legon and D. J. Millen, *Chem. Soc. Rev.*, 1987, **16**, 467.
- 167 M. Hasegawa and H. Noda, *Nature*, 1975, **254**, 212–212.
- 168 C. Krempner, H. Reinke and K. Weichert, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, **2007**, 1067–1071.
- 169 M. Driess, K. Merz and S. Rell, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2000, **6**.
- 170 K. Merz, H.-M. Hu, S. Rell and M. Driess, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, **2003**, 51–53.

- 171 E. Dempsey, G. H. Kuehl and D. H. Olson, *J. Phys. Chem.*, 1969, **73**, 387–390.
- 172
- 173 L. Mafra, J. A. Vidal-Moya and T. Blasco, in *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Elsevier, 2012, vol. 77, pp. 259–351.
- 174 G. Engelhardt and H. Koller, in *Solid-State NMR II*, ed. B. Blümich, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1994, vol. 31, pp. 1–29.
- 175 M. Valla, D. Stadler, V. Mougel and C. Copéret, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 1124–1127.
- 176 A. Haaland, J. C. Green, G. S. McGrady, A. J. Downs, E. Gullo, M. J. Lyall, J. Timberlake, A. V. Tutukin, H. V. Volden and K.-A. Østby, *Dalton Trans.*, 2003, 4356–4366.
- 177 S. C. Moratti and J. Simpson, *Acta Crystallogr E Struct Rep Online*, 2007, **63**, m2444–m2444.
- 178 A. D. Bond, D. J. Linton and A. E. H. Wheatley, *Acta Crystallogr E Struct Rep Online*, 2001, **57**, m298–m300.

6 ANEXOS

Información de soporte

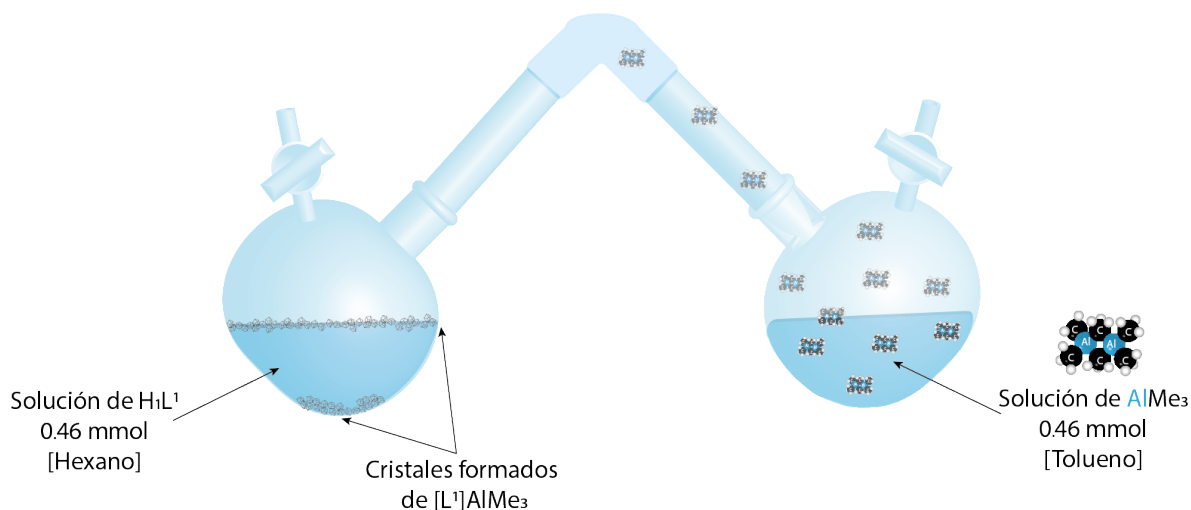


Figura A.1 Sistema de difusión utilizado en la obtención de cristales de $[L^1]AlMe_3$

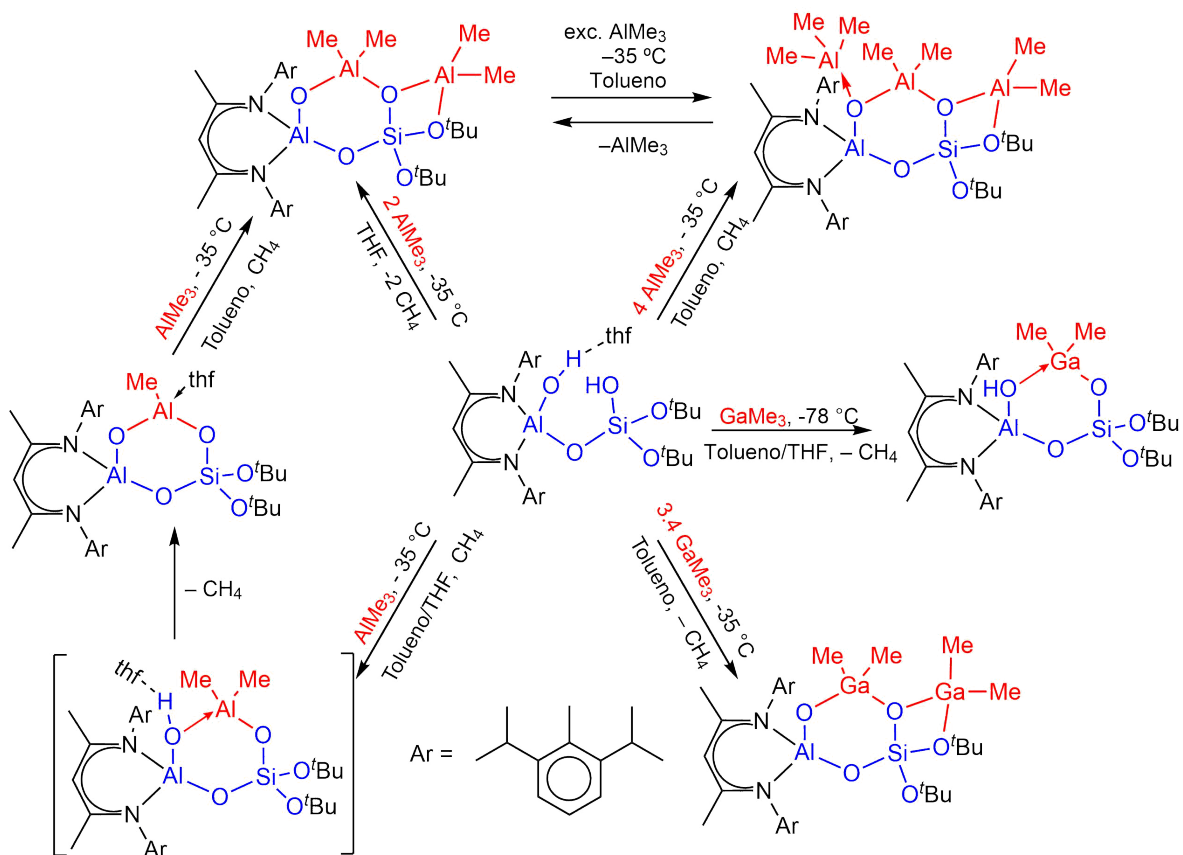


Figura A.2 Compuestos tipo MAO obtenidos a partir de reacciones $AlMe_3$ y $GaMe_3$ con H_2L^3

Síntesis de $[L^1]ZnEt_3$

El compuesto HL^1 (0.5 g, 0.77 mmol) se disolvió en hexano (15 mL). El reactivo $Zr(NEt_2)_4$ (0.77 mmol, 0.30 g) se disolvió en 15 mL de THF. La solución de reactivo se adicionó gota a gota a temperatura ambiente a través de una cánula. La mezcla de reacción se mantuvo bajo agitación vigorosa por 4 h. El producto obtenido se purificó mediante un lavado y posterior filtrado con hexano a baja temperatura. Los cristales de este compuesto se obtuvieron a través de una solución saturada 1:1 hexano/THF a $-36^\circ C$.

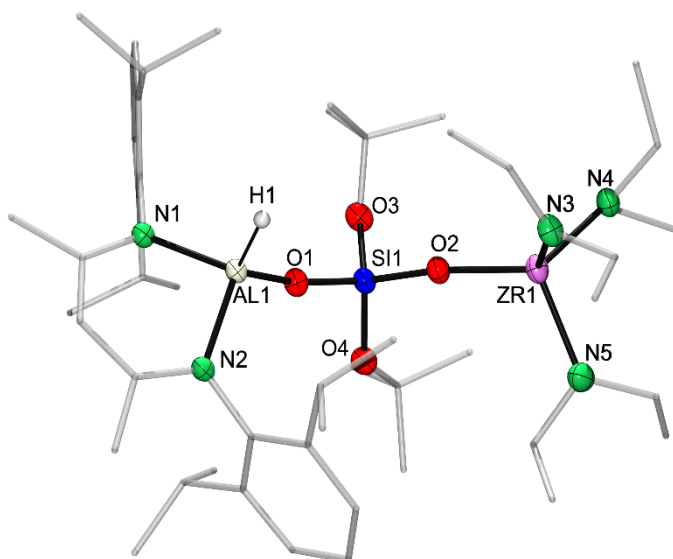


Figura A.3 Estructura molecular de $[L^1]ZnEt_3$

Información de soporte para materias primas

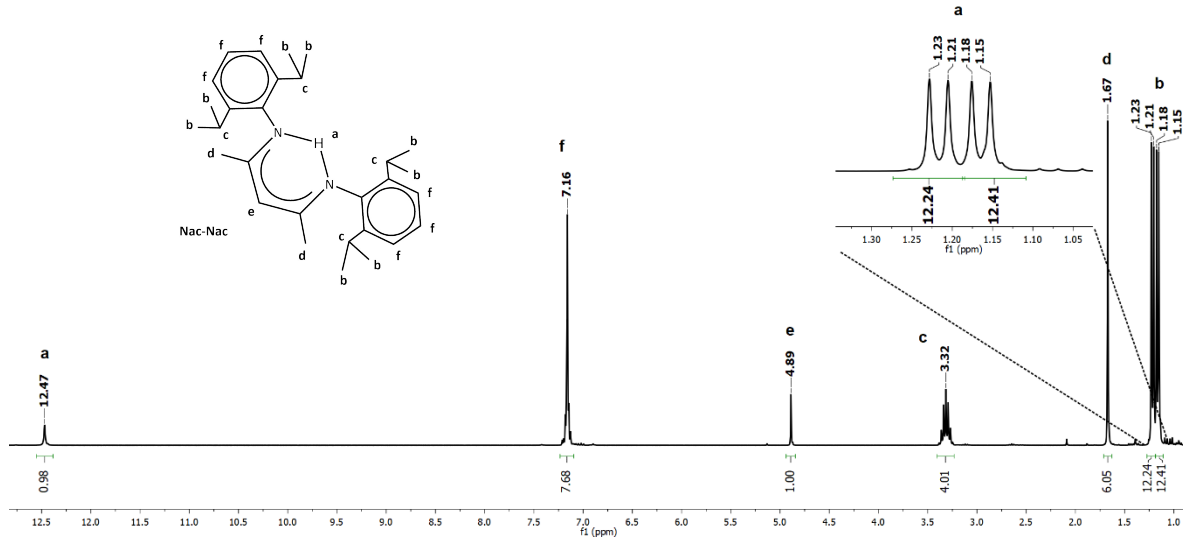


Figura A.4 Espectro de RMN de ¹H de Nac-Nac

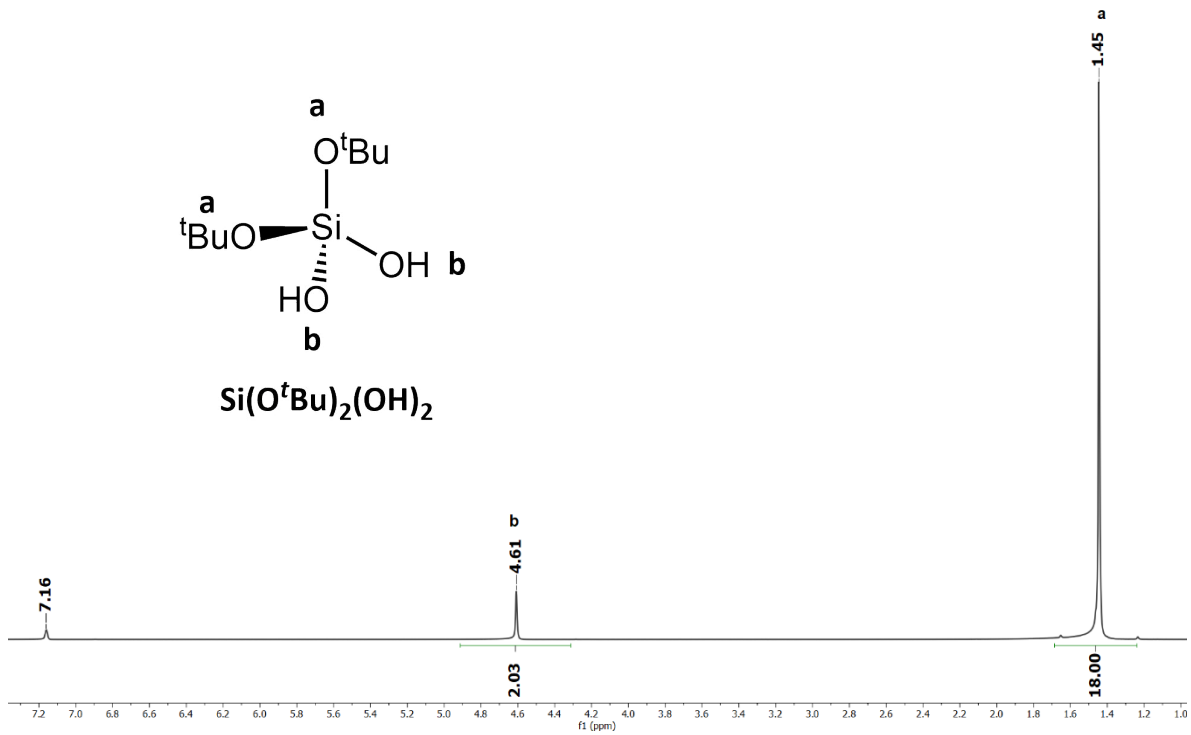


Figura A.5 Espectro de RMN de ¹H de Si(O^tBu)₂(OH)₂

Información de soporte para los compuestos obtenidos a partir de HL¹

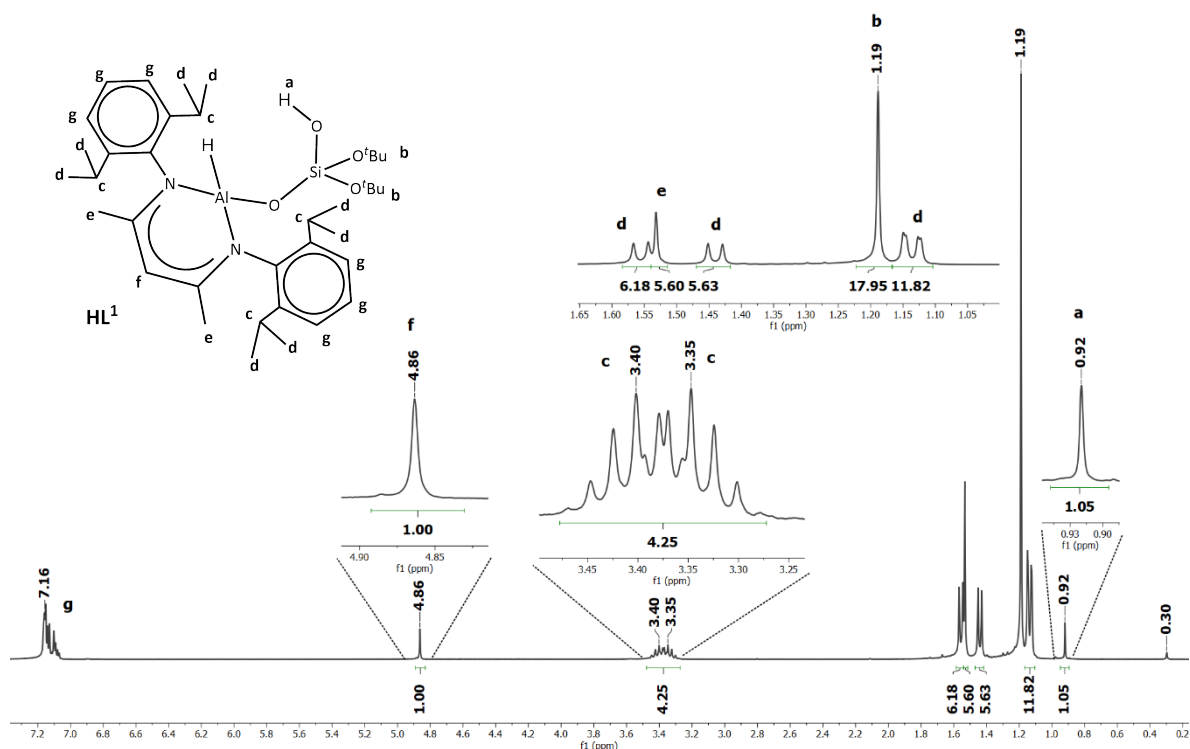


Figura A.6 Espectro de RMN de ¹H de HL¹

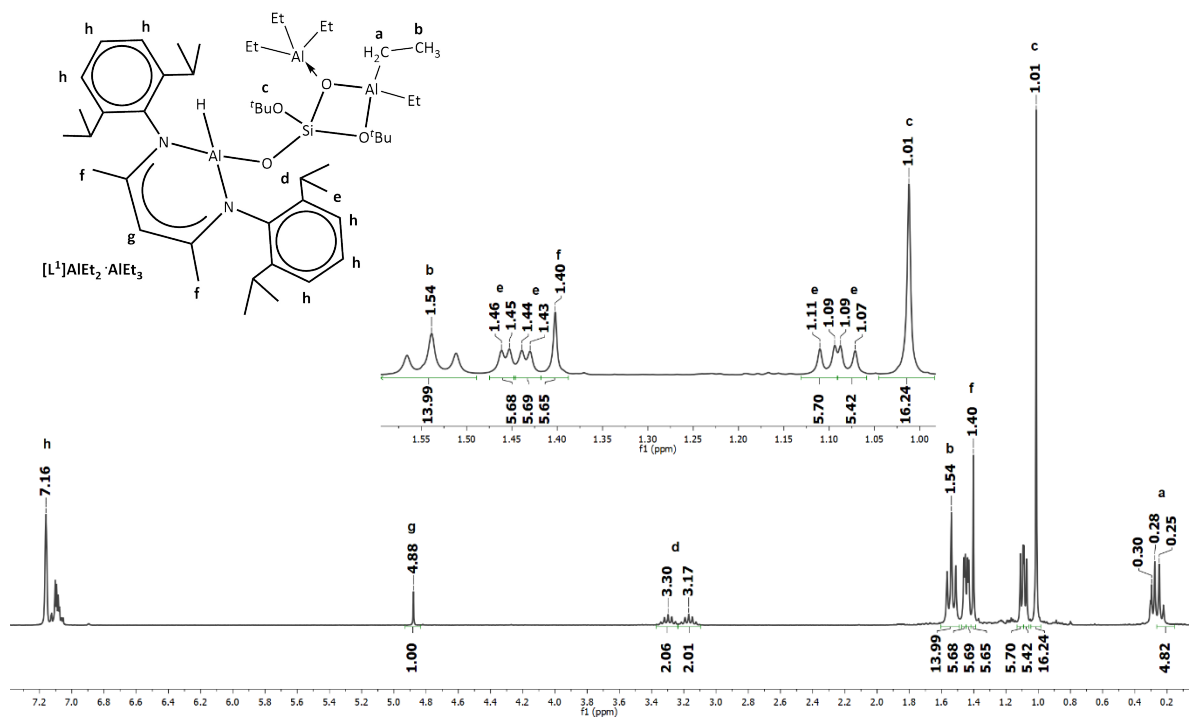


Figura A.7 Espectro de RMN de ¹H de [L¹]AlEt₂·AlEt₃

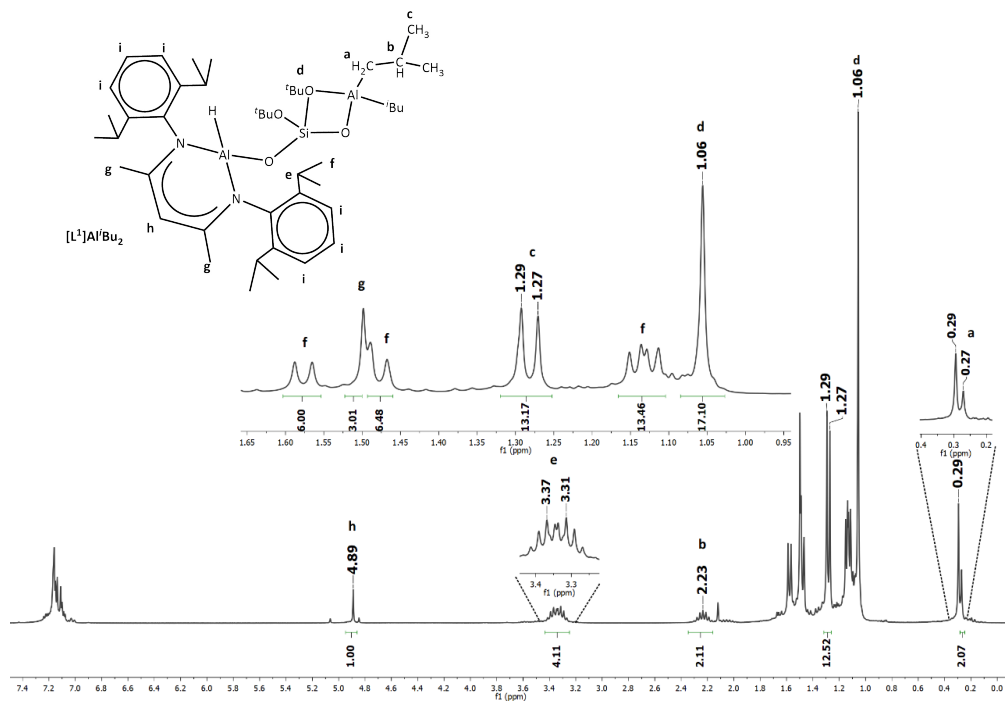


Figura A.8 Espectro de RMN de 1H de $[L^1]Al^iBu_2$

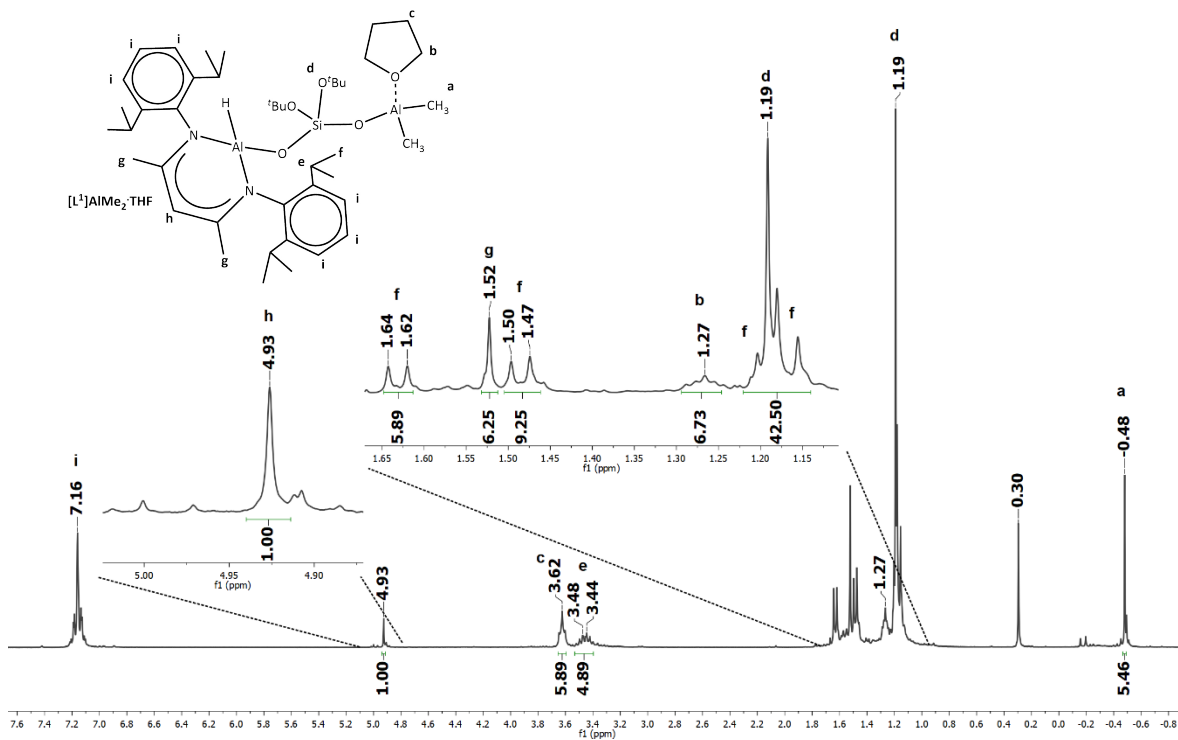


Figura A.9 Espectro de RMN de 1H de $[L^1]AlMe_2 \cdot THF$

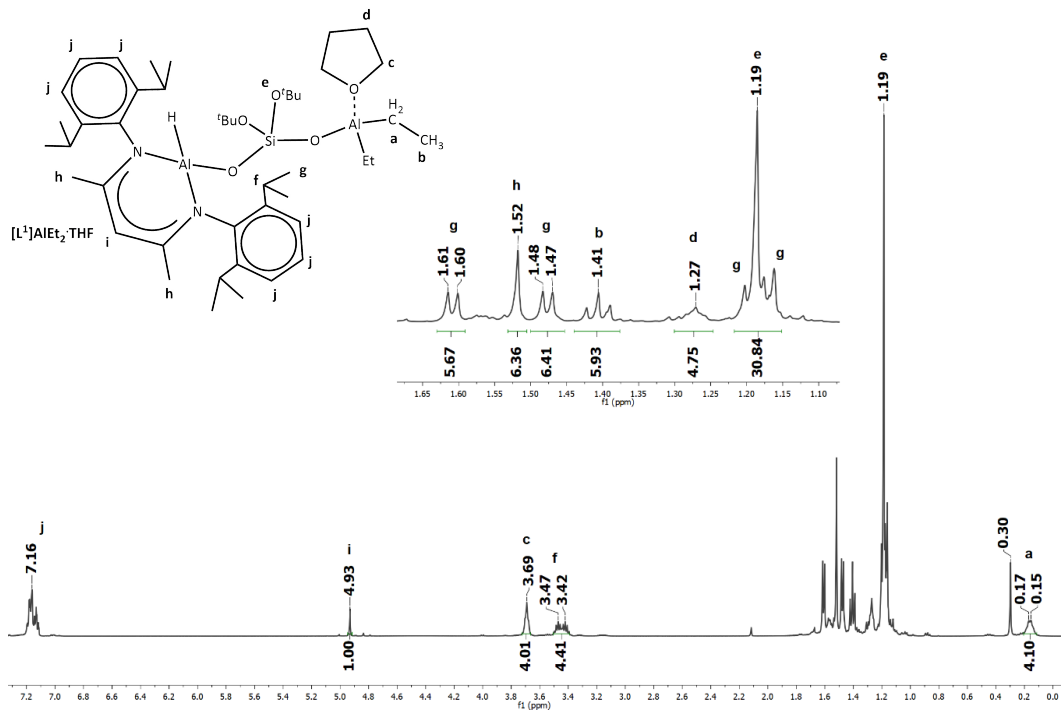


Figura A.10 Espectro de RMN de 1H de $[L^1]AlEt_2 \cdot THF$

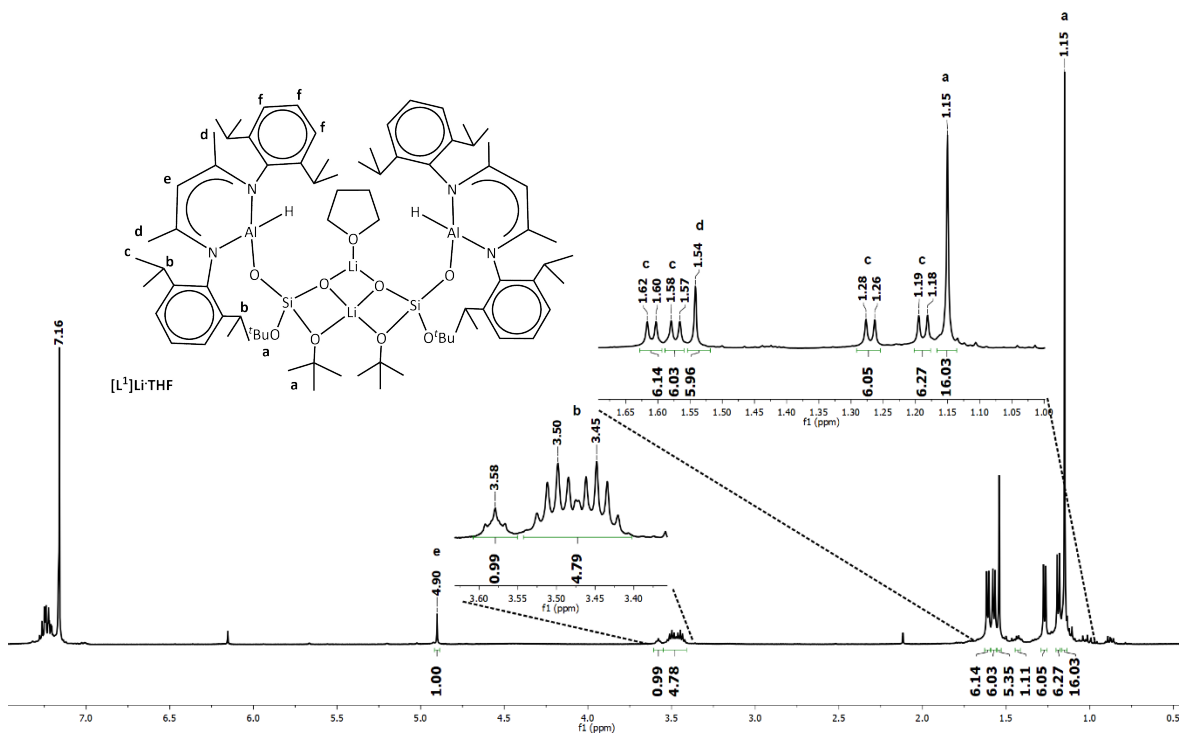


Figura A.11 Espectro de RMN de 1H de $([L^1]_2Li) \cdot Li \cdot THF$

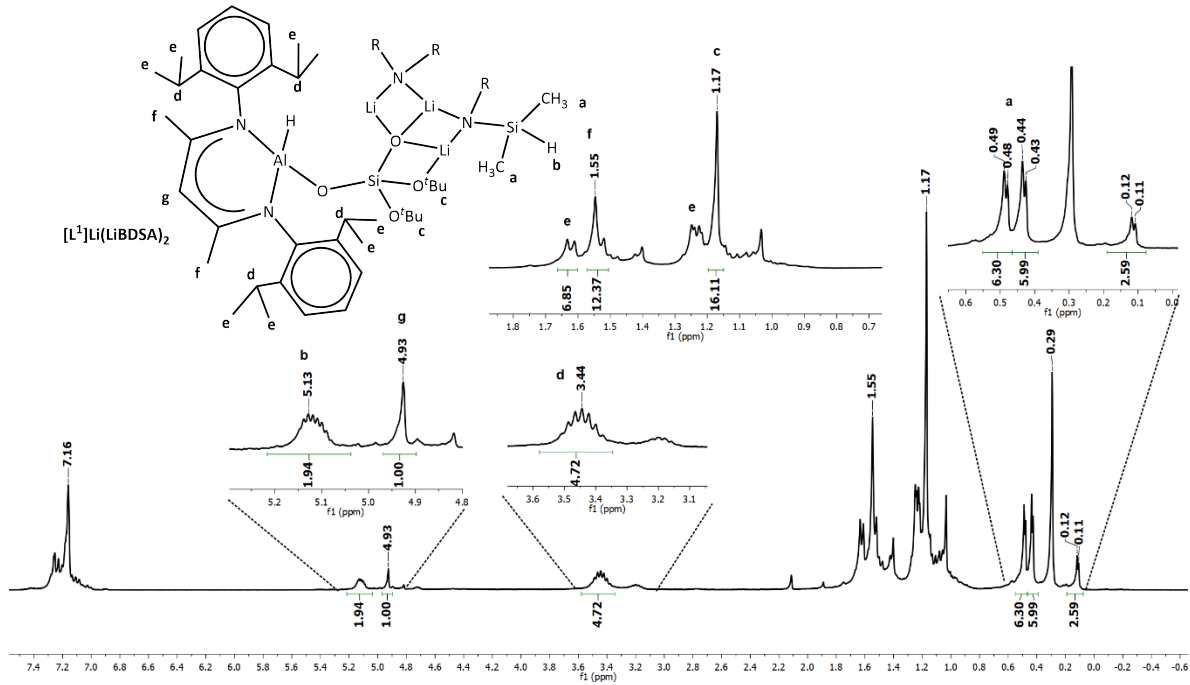


Figura A.12 Espectro de RMN de ^1H de $[\text{L}^1]\text{Li}(\text{LiBDSA})_2$

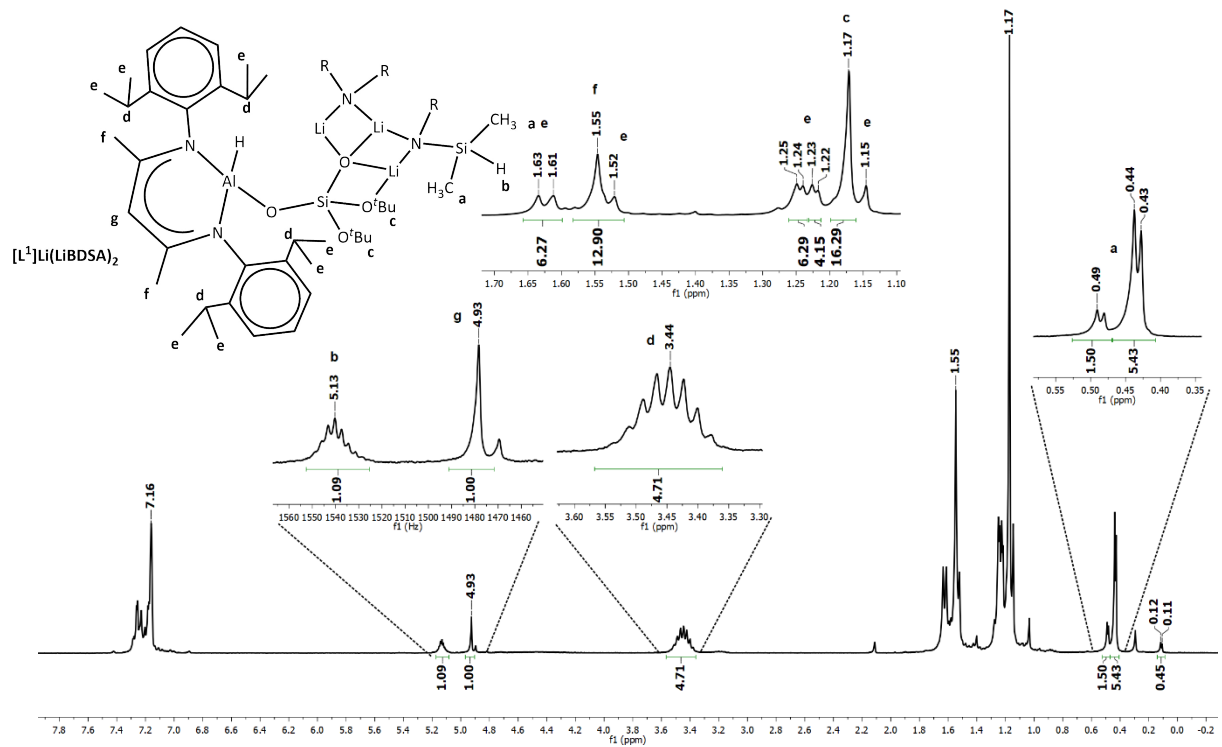


Figura A.13 Espectro de RMN de ^1H de $[\text{L}^1]\text{Li}(\text{LiBDSA})_2$ purificado con hexano

Tabla A.1 Datos cristalinos y detalles de refinamiento de las estructuras de $[L^1]AlMe_2$, $[^{Me}L^1]GaMe_2$, $[L^1]AlEt_2 \cdot AlEt_3$, $[L^1]AlMe_2 \cdot THF$ y $[L^1]Al^tBu_2$

	$[L^1]AlMe_2 \cdot 0.5hexano$	$[^{Me}L^1]GaMe_2$	$[L^1]Al_2Et_2 \cdot Al_2Et_2$	$[L^1]AlMe_2 \cdot THF$	$[L^1]Al^tBu_2$
Formula molecular	$C_{39}H_{66}Al_2N_2O_{4.09}Si$	$C_{80}H_{136}Al_2Ga_2N_4O_8 Si_2$	$C_{47}H_{84}Al_3N_2O_4Si$	$C_{43}H_{74}Al_2N_2O_5Si$	$C_{45}H_{78}Al_2N_2O_4Si$
M_r , $g\ mol^{-1}$	710.44	1531.50	850.19	781.09	793.14
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
T , K	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
$\lambda/\text{Å}$	0.71073	0.71073	0.71073	1.54178	0.71073
a , Å	12.0777(5)	12.1432(8)	12.29666(4)	12.32140(10)	19.9111(11)
b , Å	18.7627(7)	18.7240(13)	12.29566(5)	22.3122(3)	18.6765(11)
c , Å	18.9533(7)	19.05888(13)	17.61516(6)	17.4685(2)	26.2276(15)
α , °	85.7706(7)	86.4860(10)	79.4926(8)	90	90
β , °	77.9355(7)	79.6520(10)	81.4087	103.0190(10)	95.0946
γ , °	81.9011(7)	84.2550(10)	81.9011(7)	90	90
V , Å ³	4153.9(3)	4237.3(5)	4153.9(3)	4678.95(9)	9714.7(10)
Z	4	2	2	4	8
D_c , $g\ cm^{-3}$	1.136	1.200	1.118	1.109	1.085
$\mu(MoK\alpha)$, mm^{-1}	0.138	0.737	0.139	1.128	0.124
$F(000)$	1547	1648	930	1704	3472
Tamaño de cristal/ mm^3	0.636 x 0.398 x 0.118	0.310 x 0.290 x 0.220	0.192 x 0.135 x 0.117	0.240 x 0.200 x 0.200	0.327 x 0.277 x 0.271
Rango θ ,	1.1097 a 28.282	1.087 a 30.508	1.180 a 27.522	3.266 a 71.968	1.027 a 27.539
Refl. Colectadas	81039	97384	11597	69341	22369
Refl. únicas (R_{int})	20603 (0.0223)	25864 (0.0243)	11597 (0.0441)	9144 (0.0459)	22369 (0.0498)
Datos / restr. / par.	20603/613/1070	25864/13/1138	11597/99/577	9144/220/539	22369/0/1063
GoF sobre F^2	1.019	1.035	1.068	1.038	0.945
R_1^a, wR_2^b ($I > 2\sigma(I)$)	0.0377, 0.1012	0.0393, 0.1074	0.0441, 0.1193	0.0437, 0.1178	0.0632, 0.1681
R_1^a, wR_2^b (datos totales)	0.0459, 0.1069	0.0505, 0.1155	0.0562, 0.1277	0.0537, 0.1249	0.0879, 0.1823
Residuales, $e \cdot \text{Å}^{-3}$	0.386 / -0.332	1.464 / -0.604	0.963 / -0.472	0.626 / -0.362	1.078 / -0.541

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

Información de soporte para los compuestos obtenidos a partir de H_2L^3

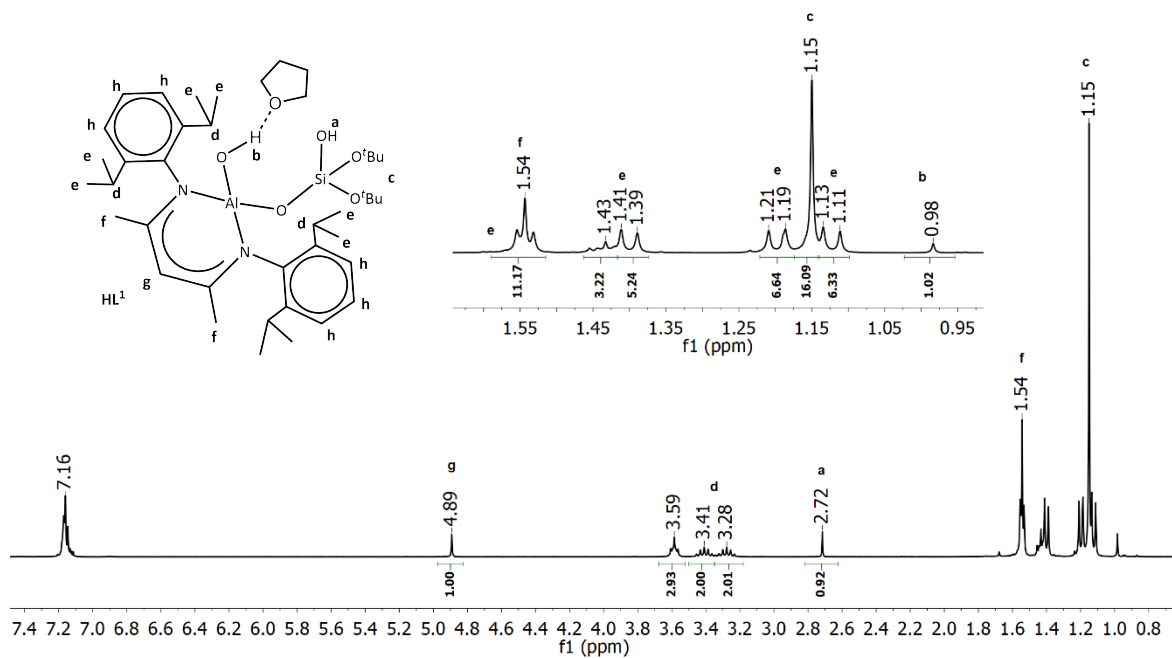


Figura A.14 Espectro de RMN de 1H de H_2L^3

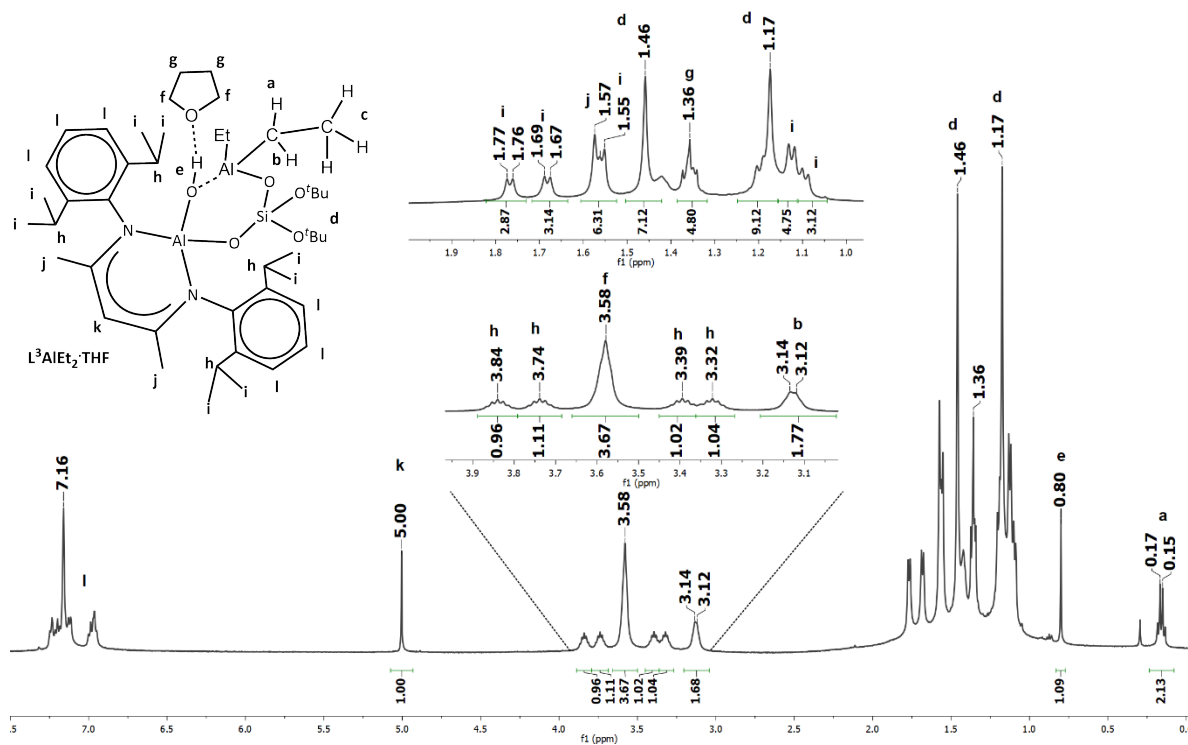


Figura A.15 Espectro de RMN de 1H de $[L^3]AlEt \cdot THF$

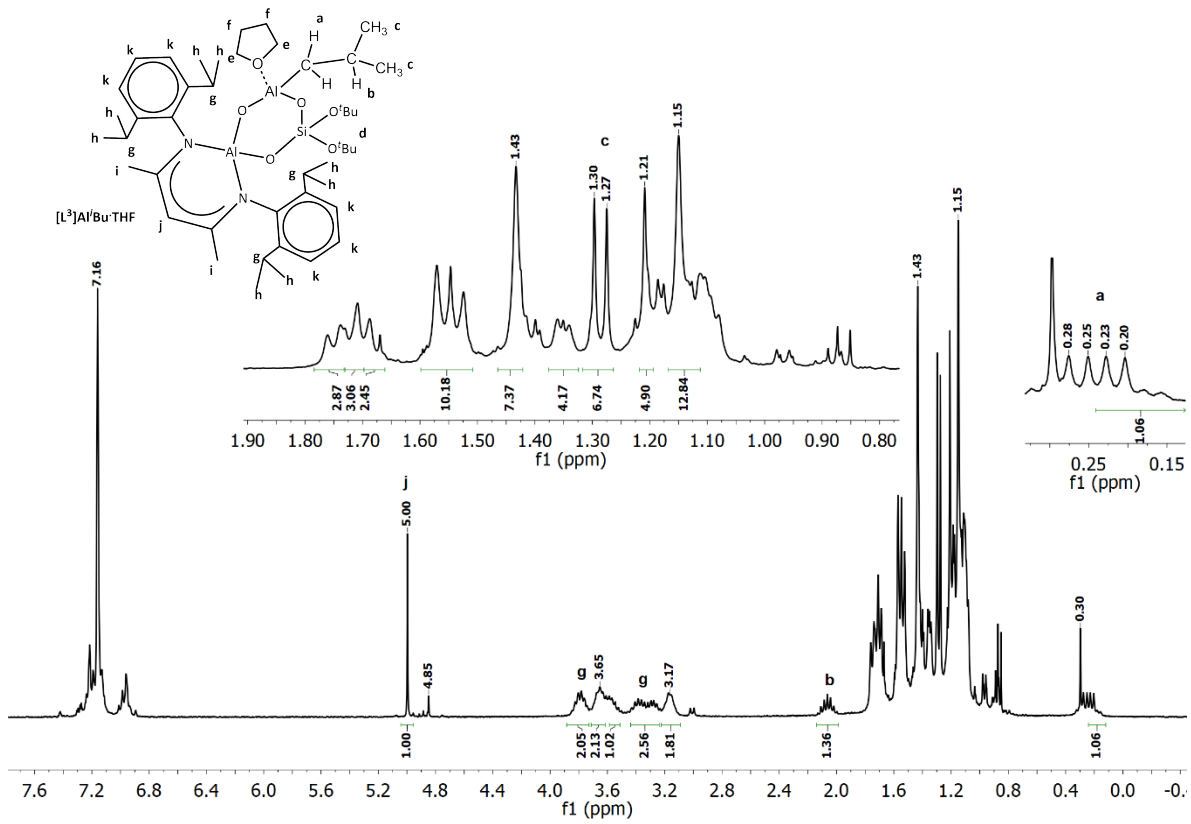


Figura A.16 Espectro de RMN de ¹H de [L³]Al^tBu-THF

Información de soporte para los compuestos obtenidos a partir de H_2L^2

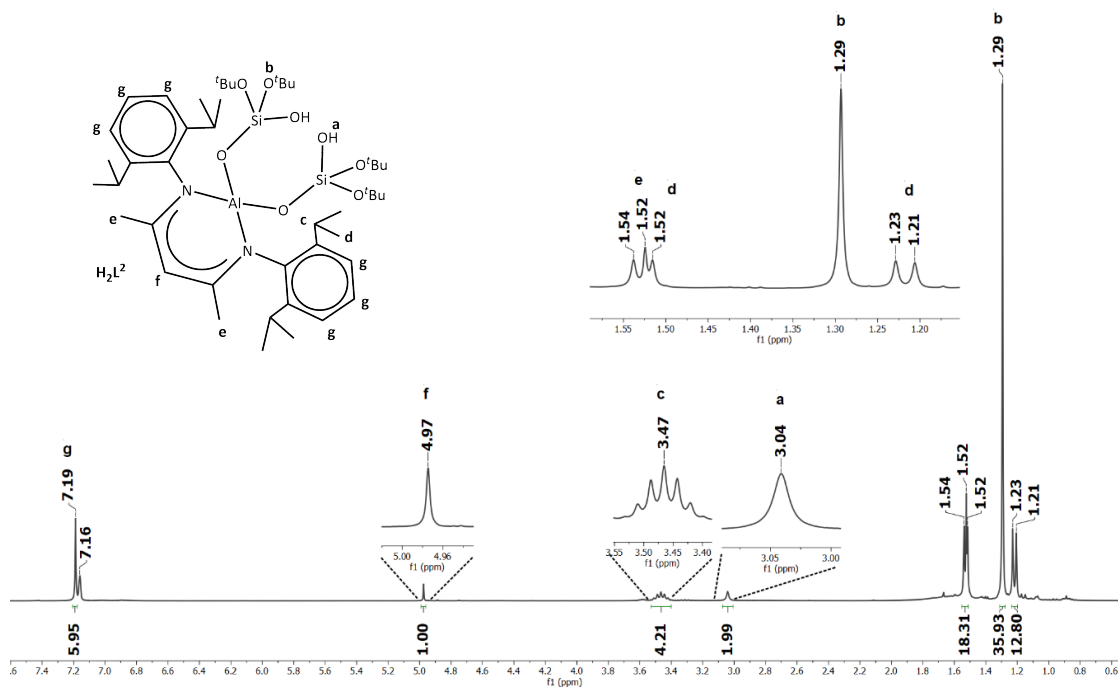


Figura A.17 Espectro de RMN de 1H de H_2L^2

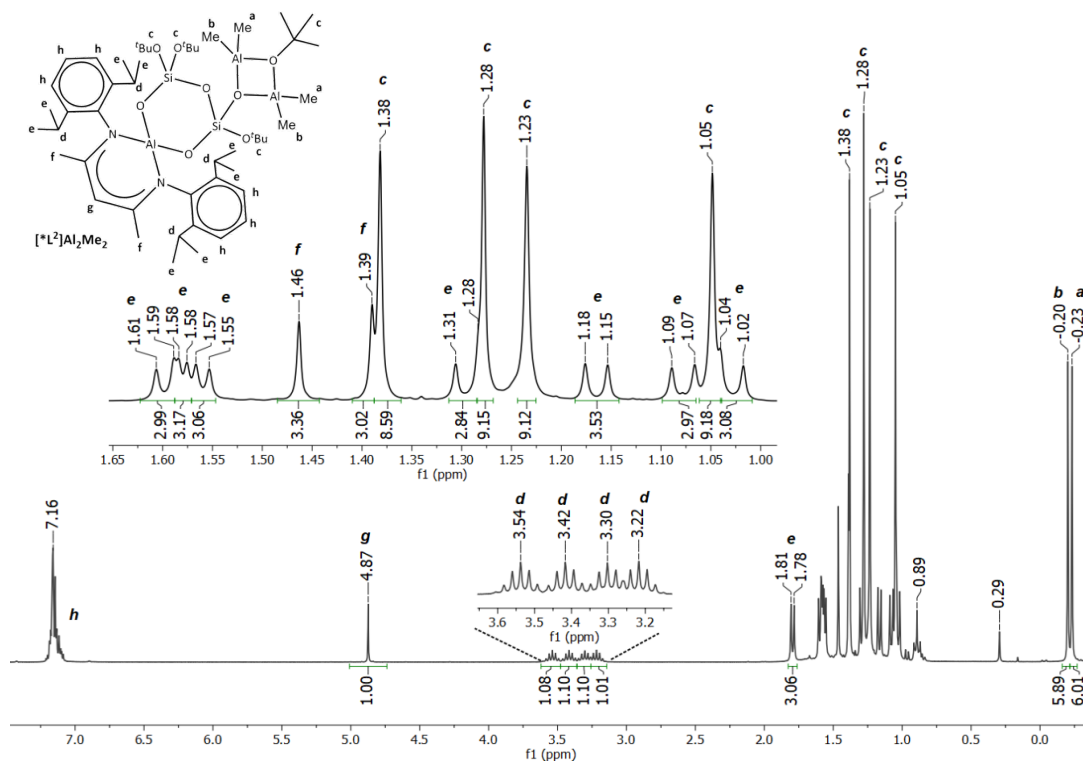


Figura A.18 Espectro de RMN de 1H de $[*L^2]Al_2Me_2$

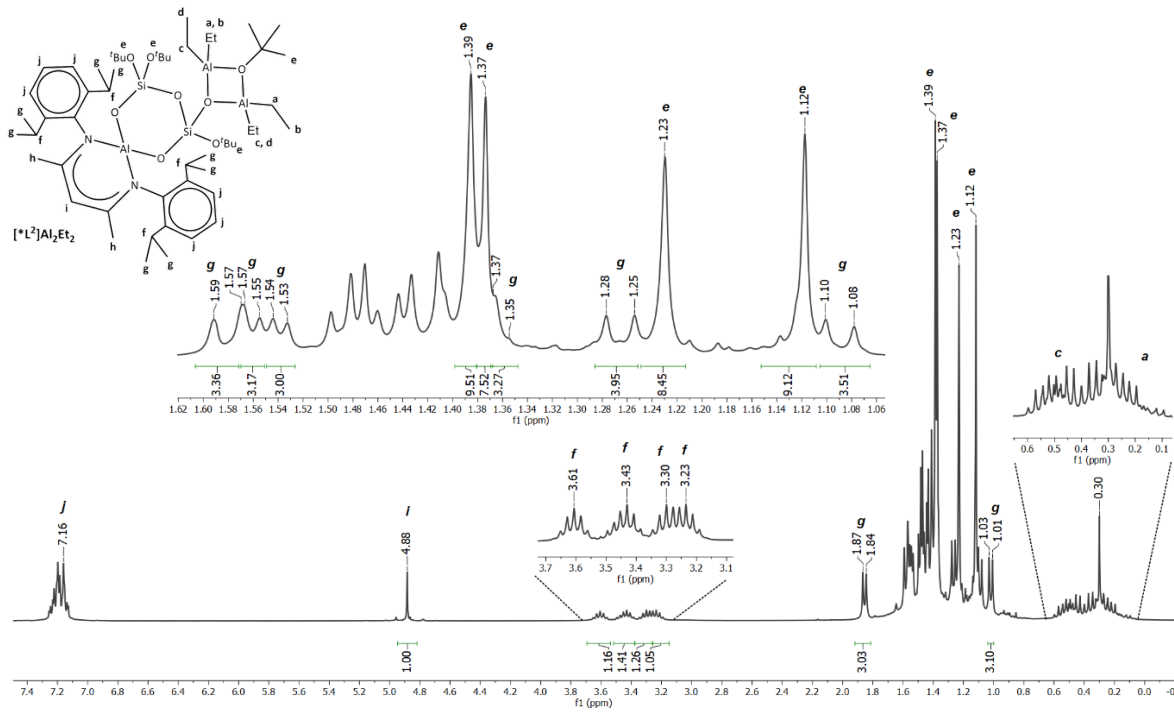


Figura A.19 Espectro de RMN de ^1H de $[\text{L}^2]\text{Al}_2\text{Et}_2$

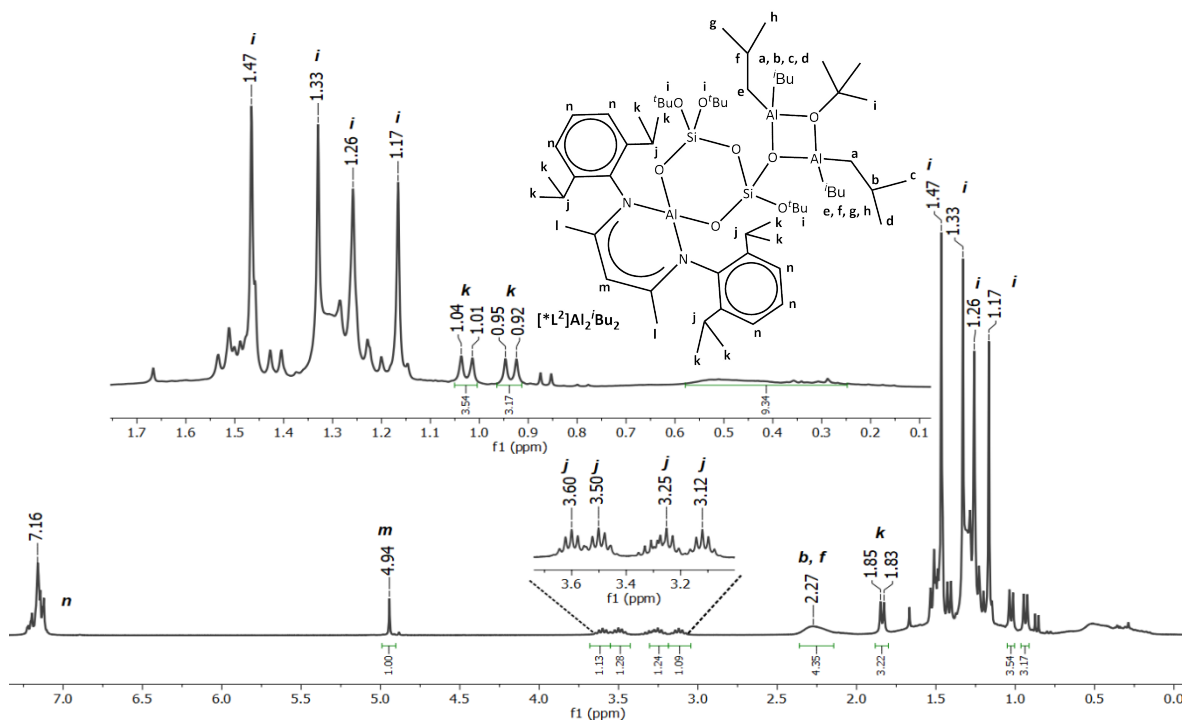


Figura A.20 Espectro de RMN de ^1H de $[\text{L}^2]\text{Al}_2\text{iBu}_2$

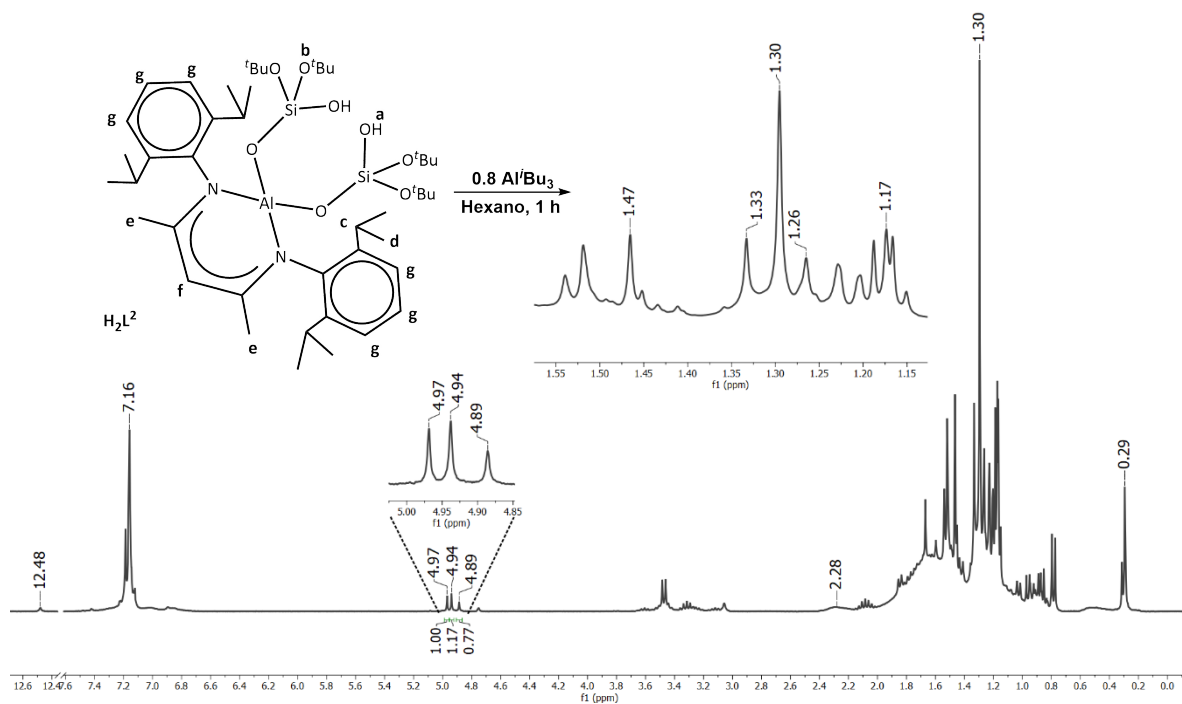


Figura A.23 Reacción entre 0.8 equivalentes de Al^iBu_3 y H_2L^2

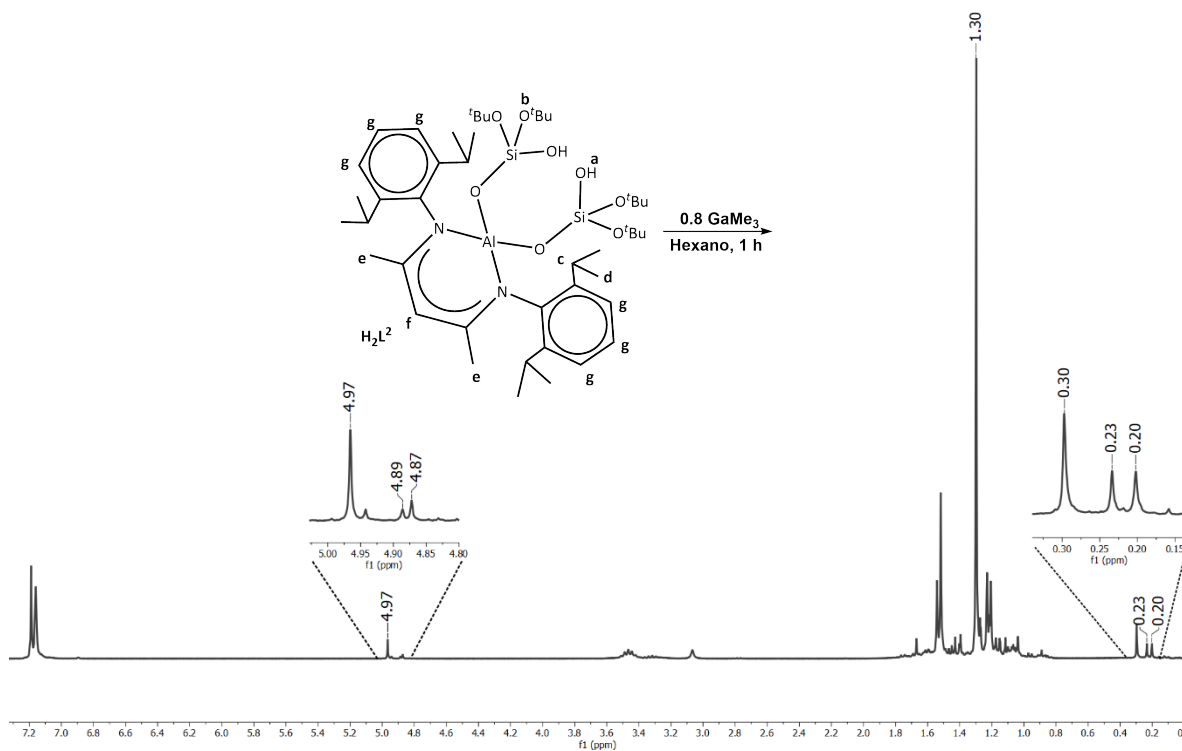


Figura A.24 Reacción entre 0.8 equivalentes de GaMe_3 y H_2L^2

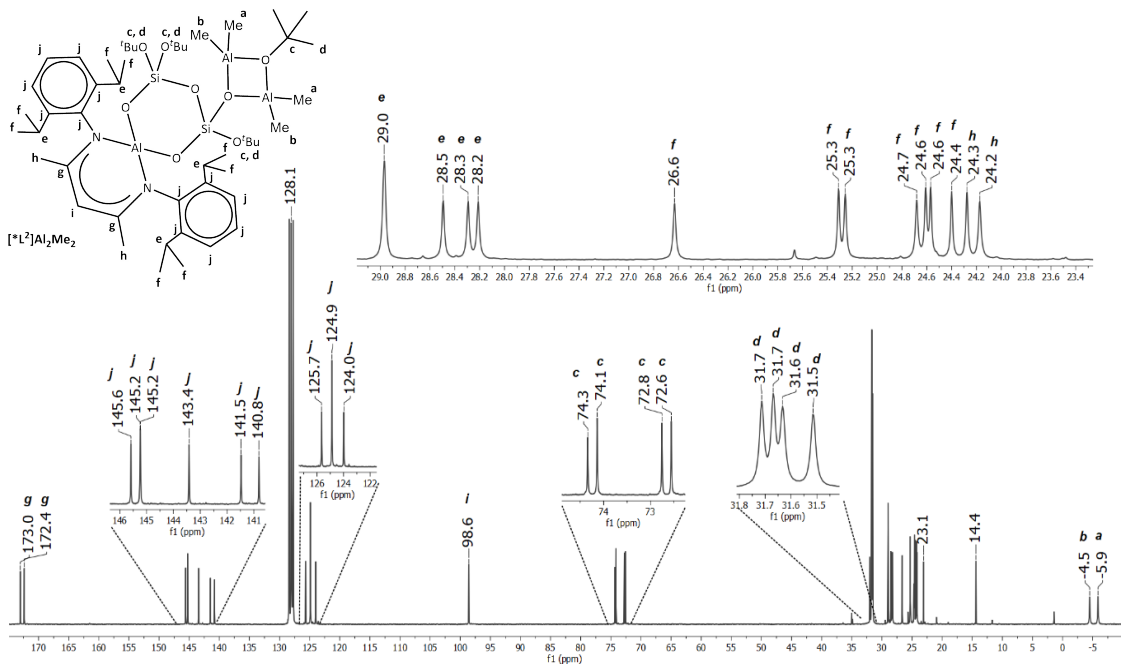


Figura A.25 Espectro de RMN de ^{13}C de $[\text{L}^*]\text{Al}_2\text{Me}_2$

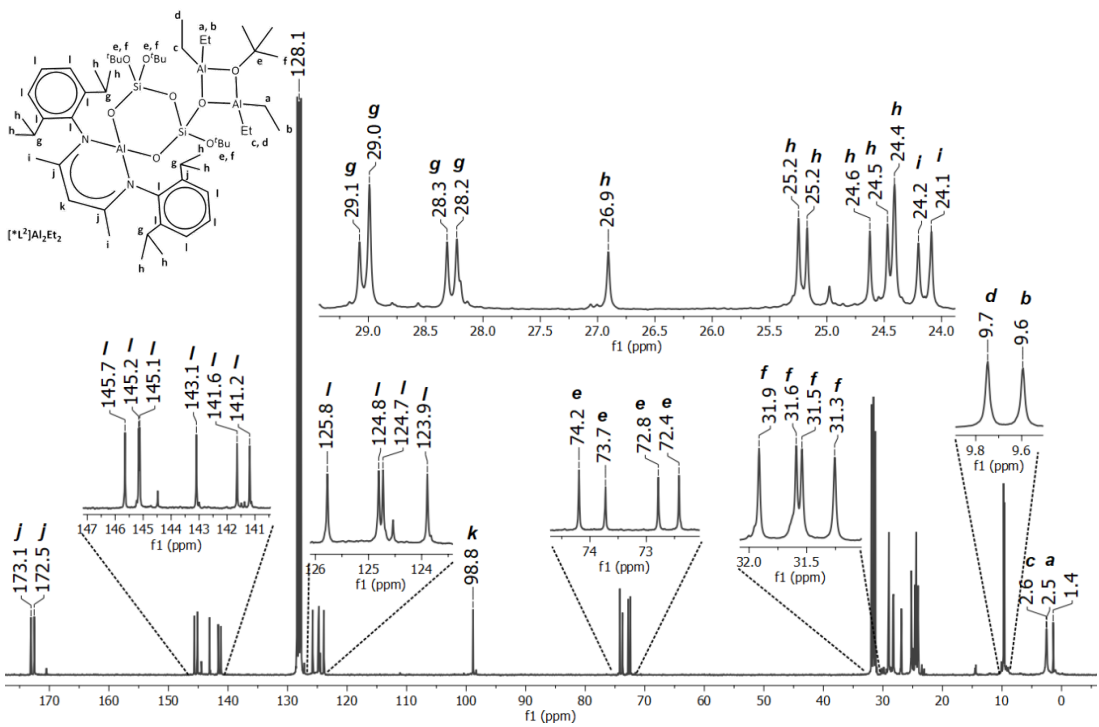


Figura A.26 Espectro de RMN de ^{13}C de $[\text{L}^*]\text{Al}_2\text{Et}_2$

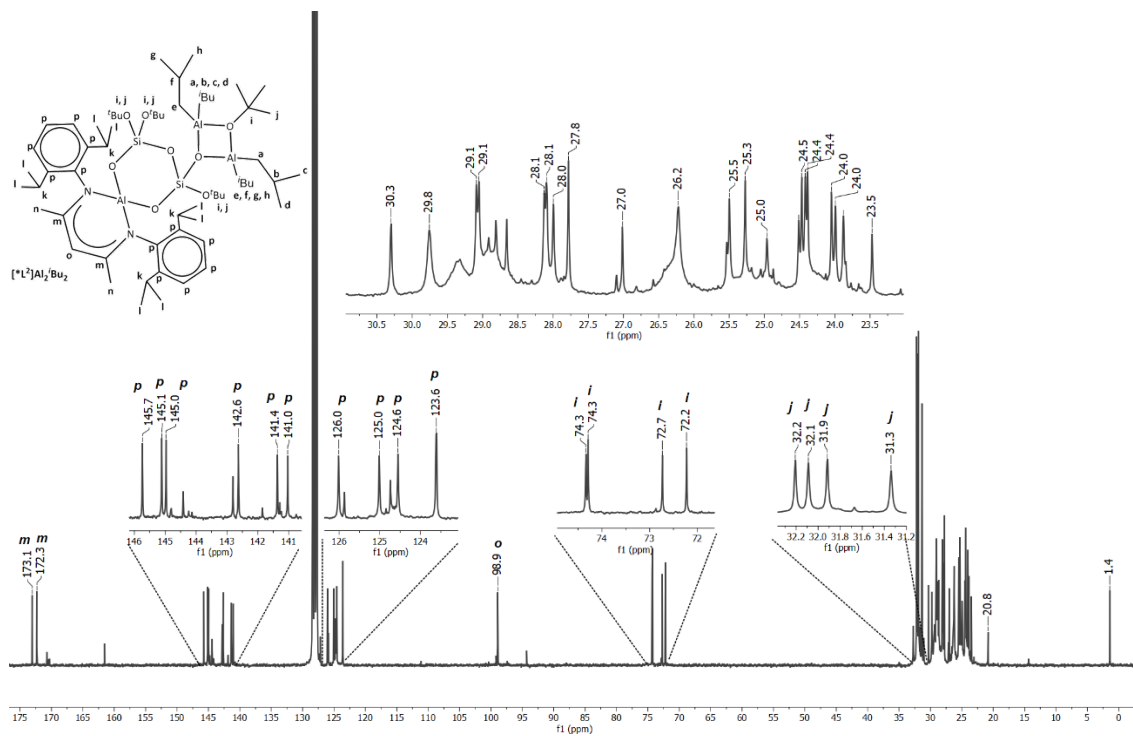


Figura A.27 Espectro de RMN de ^{13}C de $[*L^2]Al_2Bu_2$

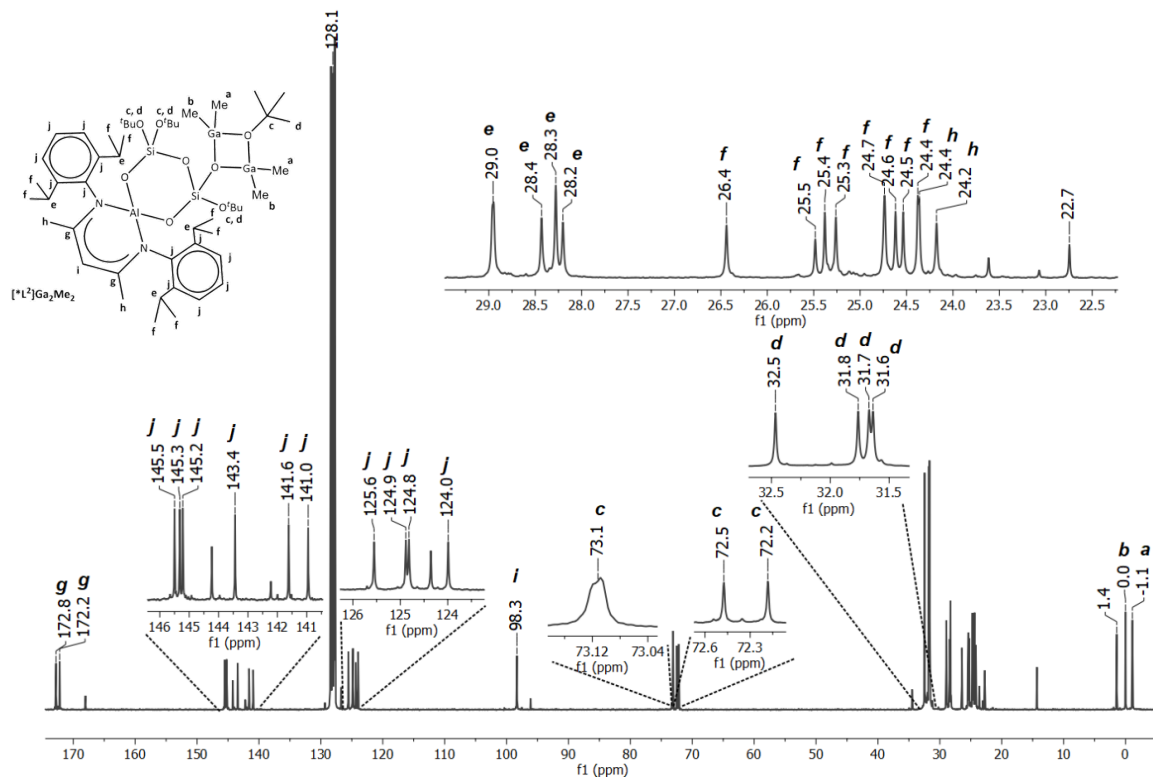


Figura A.28 Espectro de RMN de ^{13}C de $[*L^2]Ga_2Me_2$

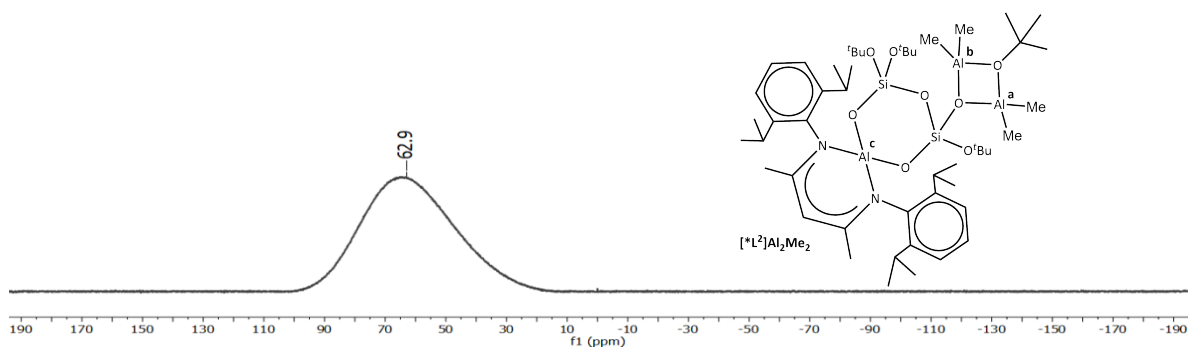


Figura A.29 Espectro de RMN de ^{27}Al de $[\text{L}^*]_2\text{Al}_2\text{Me}_2$

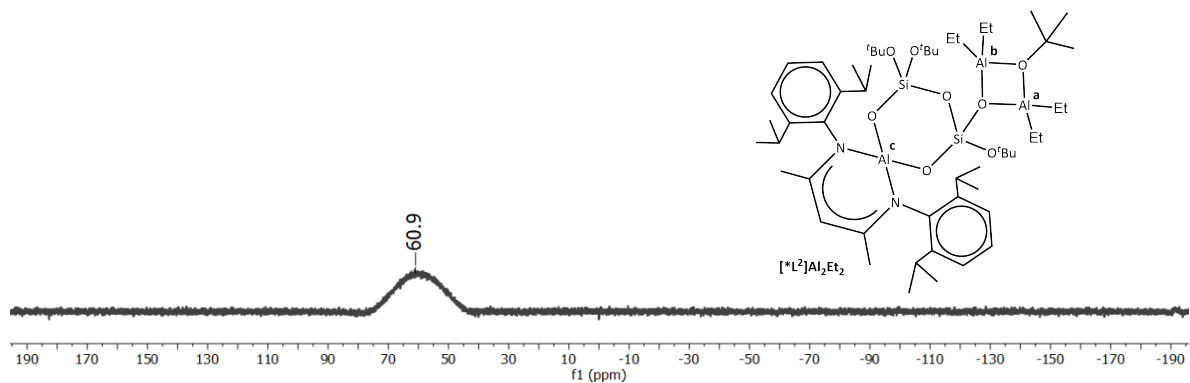


Figura A.30 Espectro de RMN de ^{27}Al de $[\text{L}^*]_2\text{Al}_2\text{Et}_2$

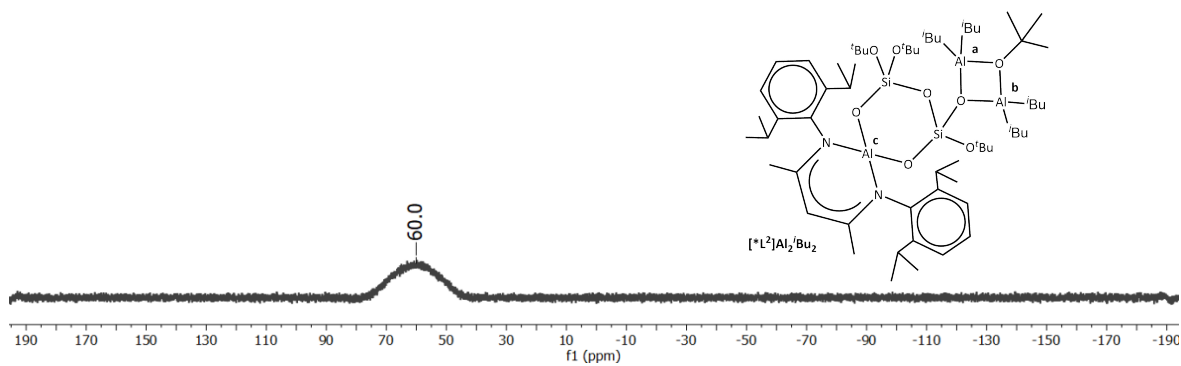


Figura A.31 Espectro de RMN de ^{27}Al de $[\text{L}^*]_2\text{Al}_2\text{iBu}_2$

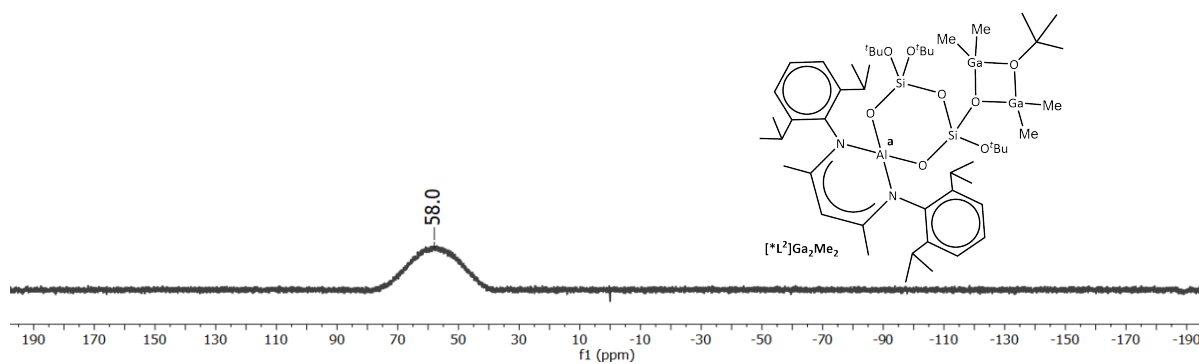


Figura A.32 Espectro de RMN de ^{27}Al de $[\text{L}^*]_2\text{Ga}_2\text{Me}_2$

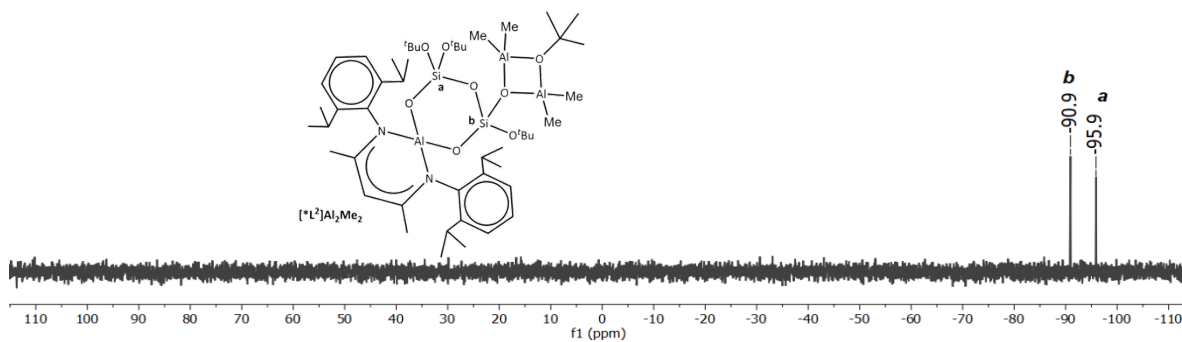


Figura A.34 Espectro de RMN de ^{29}Si de $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Me}_2$

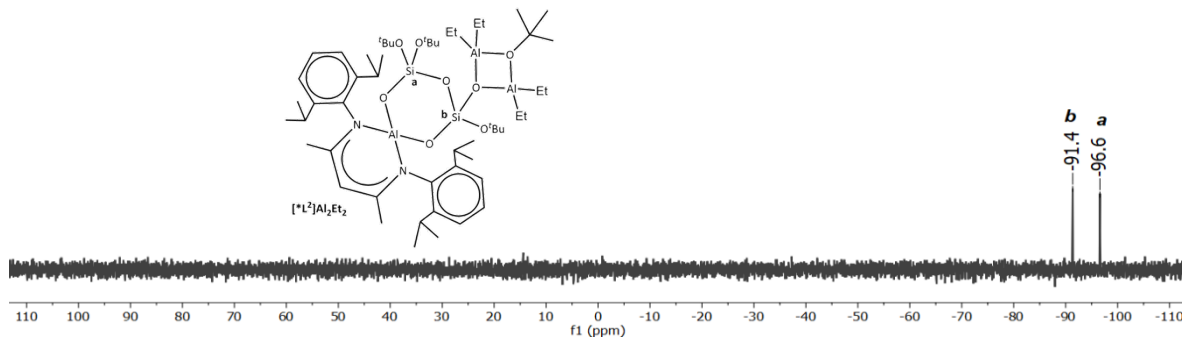


Figura A.33 Espectro de RMN de ^{29}Si de $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{Et}_2$

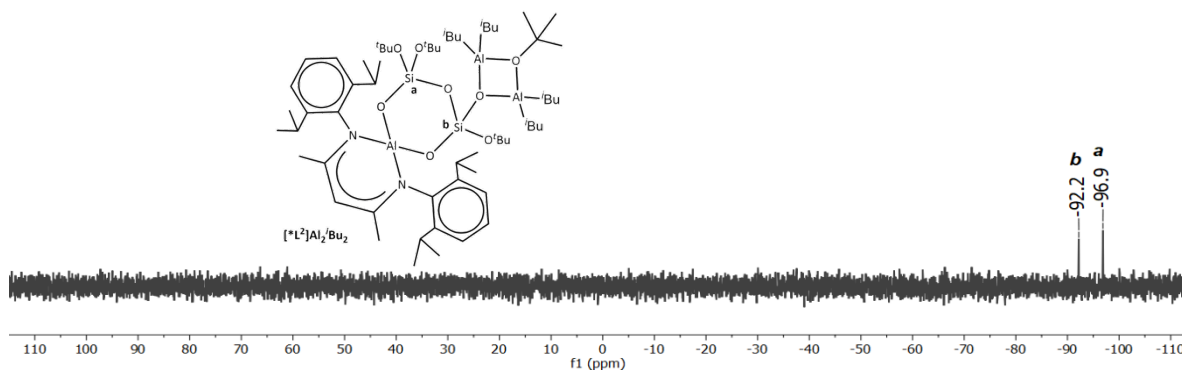


Figura A.35 Espectro de RMN de ^{29}Si de $[\text{*L}^2]\text{Al}_2\text{iBu}_2$

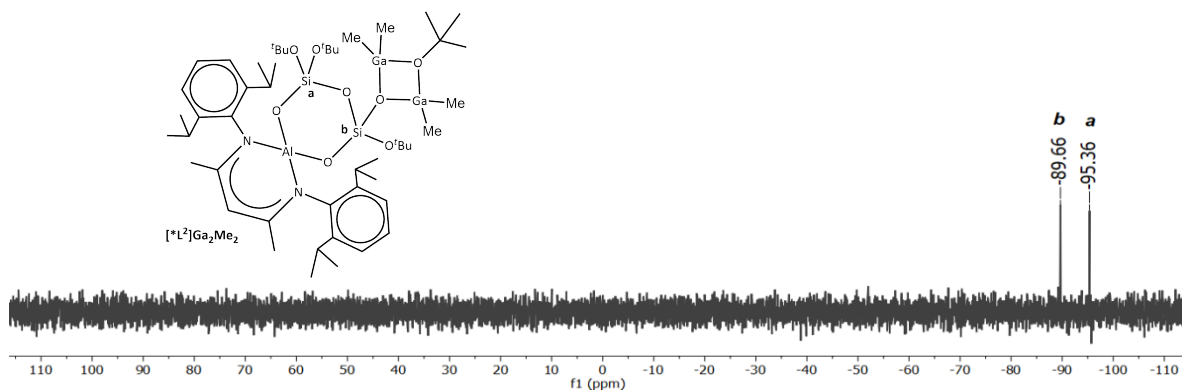


Figura A.36 Espectro de RMN de ^{29}Si de $[\text{*L}^2]\text{Ga}_2\text{Me}_2$



Figura A.37 Espectro de masas de $[*L^2]Al_2Me_2$

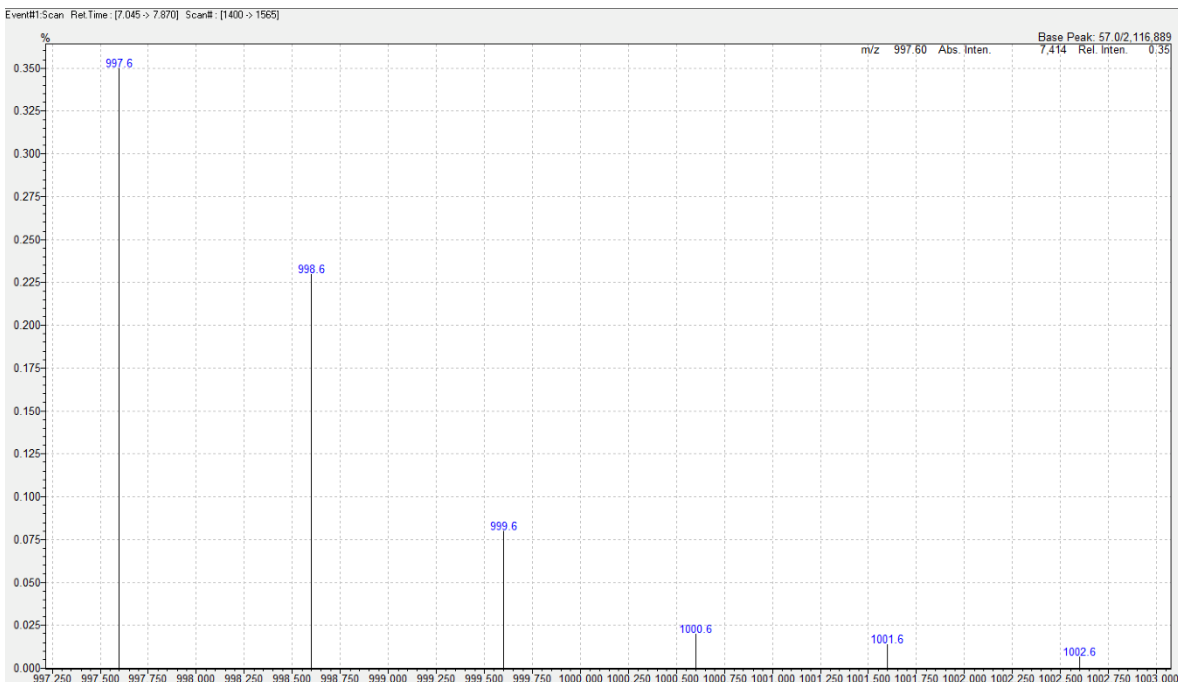


Figura A.38 Espectro de masas de $[*L^2]Al_2Et_2$

Tabla A. 2 Datos cristalinos y detalles de refinamiento de las estructuras de $[*L^2]Al_2Me_2$, $[*L^2]Al_2Et_2$, $[*L^2]Al_2Bu_2$ y $[*L^2]Ga_2Me_2$

	$[*L^2]Al_2Me_2$ 0.5hexano	$[*L^2]Al_2Et_2$ Hexano	$[*L^2]Al_2Bu_2$	$[*L^2]Ga_2Me_2$ 0.5hexano	HL ⁴
Formula molecular	C ₅₂ H ₉₆ Al ₃ N ₂ O ₈ Si ₂	C ₅₉ H ₁₁₁ Al ₃ N ₂ O ₈ Si ₂	C ₆₁ H ₁₁₃ Al ₃ N ₂ O ₈ Si ₂	C ₅₂ H ₉₆ AlGa ₂ N ₂ O ₈ Si ₂	C ₄₁ H ₆₉ AlN ₂ O ₇ Si ₂
<i>M_r</i>, gmol⁻¹	1014.42	1113.61	1139.65	1099.90	785.14
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$ (no. 2)	$P2_1/n$ (no. 14, Variación)	$P2_1/c$ (no. 14)	$P\bar{1}$ (no. 2)	$P\bar{1}$ (no. 2)
<i>T</i>, K	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
$\lambda/\text{Å}$	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	1.54178
<i>a</i>, Å	13.1244(12)	14.3284(4)	13.1248(4)	13.1582(4)	15.0015(3)
<i>b</i>, Å	13.8202(12)	19.4962(5)	14.9265(4)	13.7882(4)	16.7811(3)
<i>c</i>, Å	17.7304(16)	23.7383(6)	35.6201(10)	17.7696(6)	18.1411(3)
α, °	75.723(2)	90	90	75.4176(6)	90.8227(13)
β, °	79.098(2)	96.5471(6)	93.4461(7)	79.3994(6)	91.1427(11)
γ, °	79.382(2)	90	90	79.3595(6)	97.2208(11)
<i>V</i>, Å³	3028.2(5)	6588.0(3)	6965.6(3)	3034.20(16)	4529.10(14)
<i>Z</i>	2	4	4	2	4
<i>D_c</i>, g cm⁻³	1.113	1.123	1.087	1.204	1.151
$\mu(\text{MoK}\alpha)$, mm⁻¹	0.150	0.143	0.137	0.989	1.269
<i>F</i>(000)	1106	2440	2496	1178	1704
Tamaño de cristal/mm³	0.424 x 0.413 x 0.204	0.370 x 0.347 x 0.292	0.541 x 0.496 x 0.384	0.277 x 0.143 x 0.112	0.205 x 0.101 x 0.061
Rango θ	1.199 a 27.583	1.753 a 27.446	1.554 a 27.446	1.591 a 27.446	2.436 to 70.069
Refl. Colectadas	14012	108445	75902	61557	77150
Refl. únicas (<i>R_{int}</i>)	14012 (0.0418)	15056 (0.0329)	15899 (0.0346)	13838 (0.0263)	16771 (0.04774)
Datos / restr. / par.	14012/515/756	15056/516/807	15899/1501/1062	13838/1315/905	16771/1699/1366
GoF sobre <i>F</i>²	1.090	1.032	1.025	1.033	1.012
<i>R₁</i>^a <i>wR₂</i>^b (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0479, 0.1256	0.0396, 0.1032	0.0409, 0.0998	0.0271, 0.0696	0.0414, 0.1027
<i>R₁</i>^a <i>wR₂</i>^b (datos totales)	0.0602, 0.1341	0.0484, 0.1092	0.0490, 0.1048	0.0334, 0.0726	0.0558, 0.1115
Residuales, e-Å⁻³	0.389 / -0.339	0.932 / -0.533	0.740 / -0.478	0.576 / -0.633	0.577 / -0.515

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

Tabla A.3 Distancia de enlace y ángulos selectos para compuestos $[*L^2]Al_2Me_2$, $[*L^2]Al_2Et_2$, $[*L^2]Al_2Bu_2$ y $[*L^2]Ga_2Me_2$

	$[*L^2]Al_2Me_2$ 0.5hexano	$[*L^2]Al_2Et_2$ Hexano	$[*L^2]Al_2Bu_2$	$[*L^2]Ga_2Me_2$ 0.5hexano
	M = Al	M = Al	M = Al	M = Ga
(L)Al-O	1.741(2)	1.740(1)	1.734(1)	1.737(1)
Al-N	1.890(2)	1.889(1)	1.888(1)	1.898(1)
	1.899(2)	1.901(1)	1.917(1)	1.904(1)
Si-O(Al)	1.607(1)	1.607(1)	1.602(1)	1.613(1)
Si-O(M)	1.658(2)	1.654(1)	1.656(1)	1.638(1)
Si-O('Bu)	1.619(2)	1.612(1)	1.614(1)	1.629(1)
Si-O(Si)	1.632(2)	1.648(1)	1.621(1)	1.649(1)
M-C*	1.938(3)- 1.954(3)	1.959(2)- 1.970(2)	1.970(2)- 1.978(2)	1.951(2)- 1.959(2)
M-O('Bu)	1.825(4)	1.854(1)	1.860(1)	1.926(1)
	1.857(4)	1.850(1)	1.858(1)	1.952(1)
M-O(Si)	1.869(2)	1.876(1)	1.867(1)	1.978(9)
	1.859(2)	1.861(1)	1.865(1)	1.968(1)
N-Al-N	96.9(1)	97.0(1)	96.5(1)	96.9(1)
(Si)O-Al-O(Si)	104.1(1)	105.5(1)	105.4(1)	104.4(1)
(L)Al-O-Si	126.4(1)	128.5(1)	130.5(1)	126.9(1)
M-O-Si	137.5(1)	132.9(1)	129.2(1)	138.5(1)
	125.7(1)	126.7(1)	129.6(1)	123.3(1)
O-Si-O*	107.6(1)	108.4(1)	108.2(1)	107.9(1)
	110.2(1)	109.9(1)	110.1(1)	109.4(1)
Si-O-Si	128.6(1)	130.0(1)	132.0(1)	130.0(1)
M-O(Si)-M	96.7(1)	97.7(1)	96.8(1)	98.2(1)
M-O('Bu)-M	98.2(2)	98.9(1)	97.3(1)	100.5(1)
(Si)O-M-C*	110.4(1)-116.9(1)	111.1(1)-114.5(1)	106.4(1)-118.8(1)	107.8(1)- 114.3(1)
('Bu)O-M-C*	108.0(1)- 115.0(1)	111.1(1)-114.2(1)	110.5(1)-114.2(2)	106.8(1)- 114.3(1)
(Si)O-M-O('Bu)	82.2(1)	81.7(1)	82.0(1)	80.8(1)
	82.8(1)	81.2(1)	81.8(1)	80.4(1)
C-M-C	117.2(1)	119.1(1)	118.4(1)	124.8(1)
	117.5(1)	117.9(1)	121.6(1)	125.1(1)

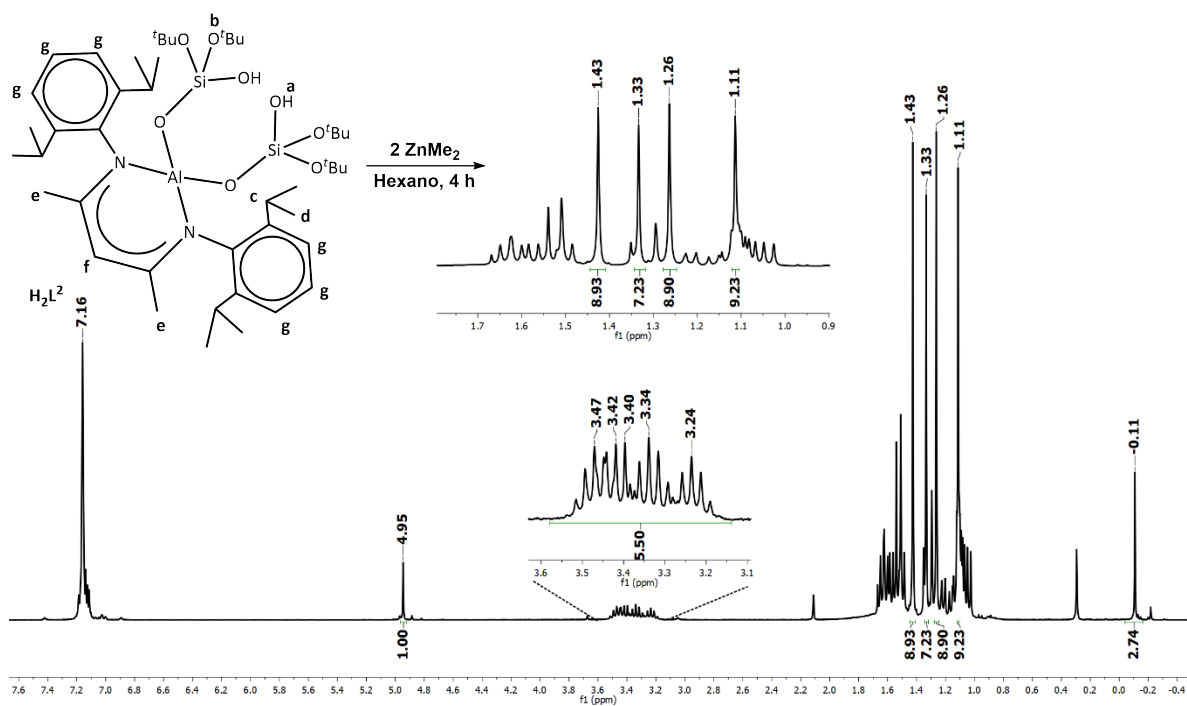


Figura A.39 Espectro del crudo de reacción de H_2L^2 y dos equivalentes de ZnMe_2 durante 4 h

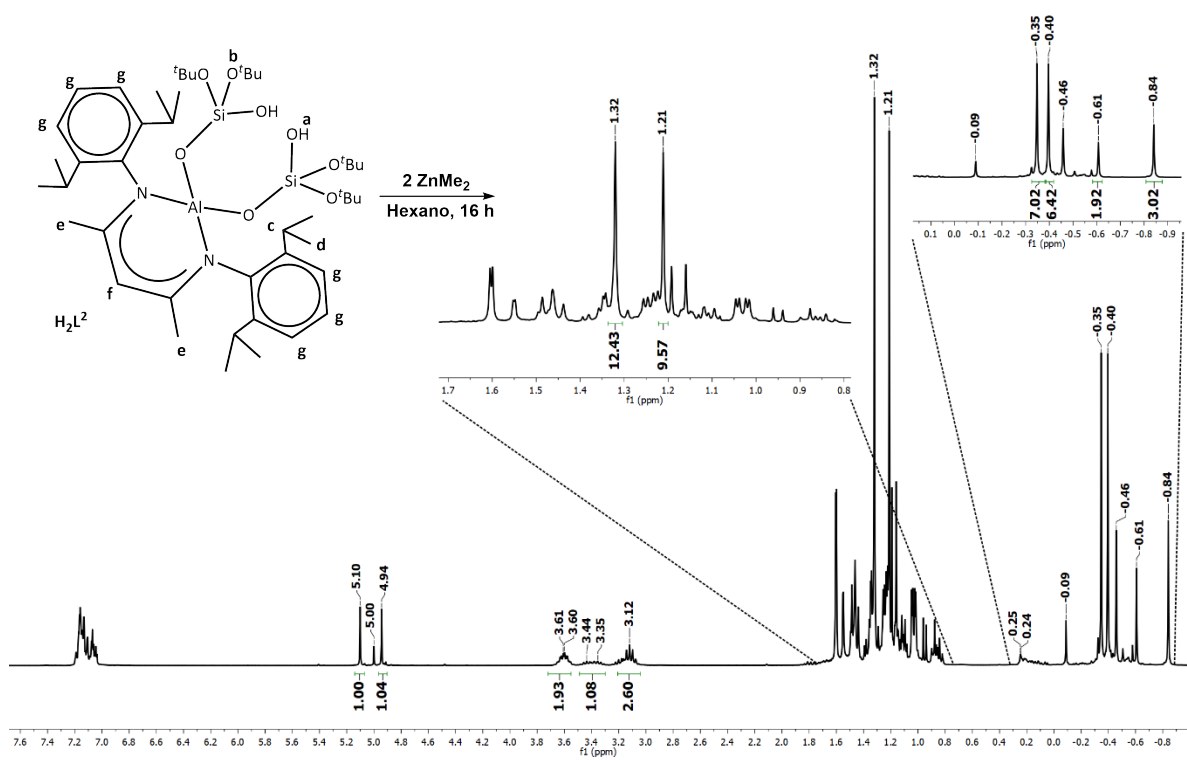


Figura A.40 Espectro del crudo de reacción de H_2L^2 y dos equivalentes de ZnMe_2 durante 16 h

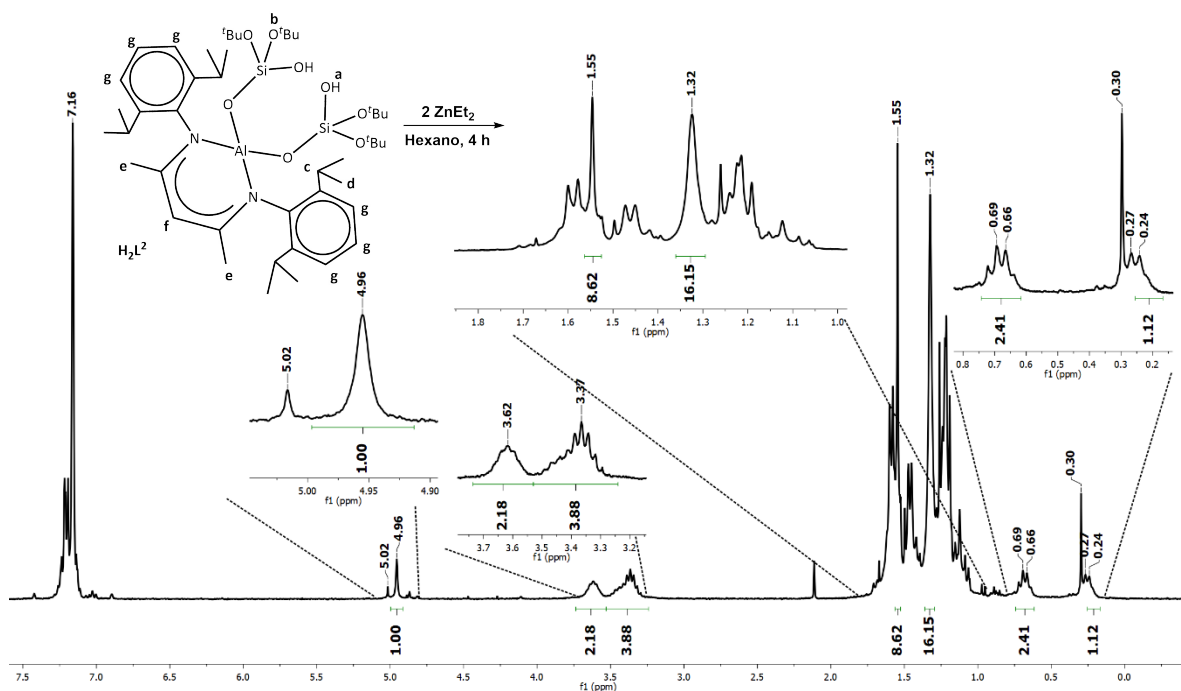


Figura A.41 Espectro del crudo de reacción de H_2L^2 y dos equivalentes de ZnEt_2 durante 4 h.

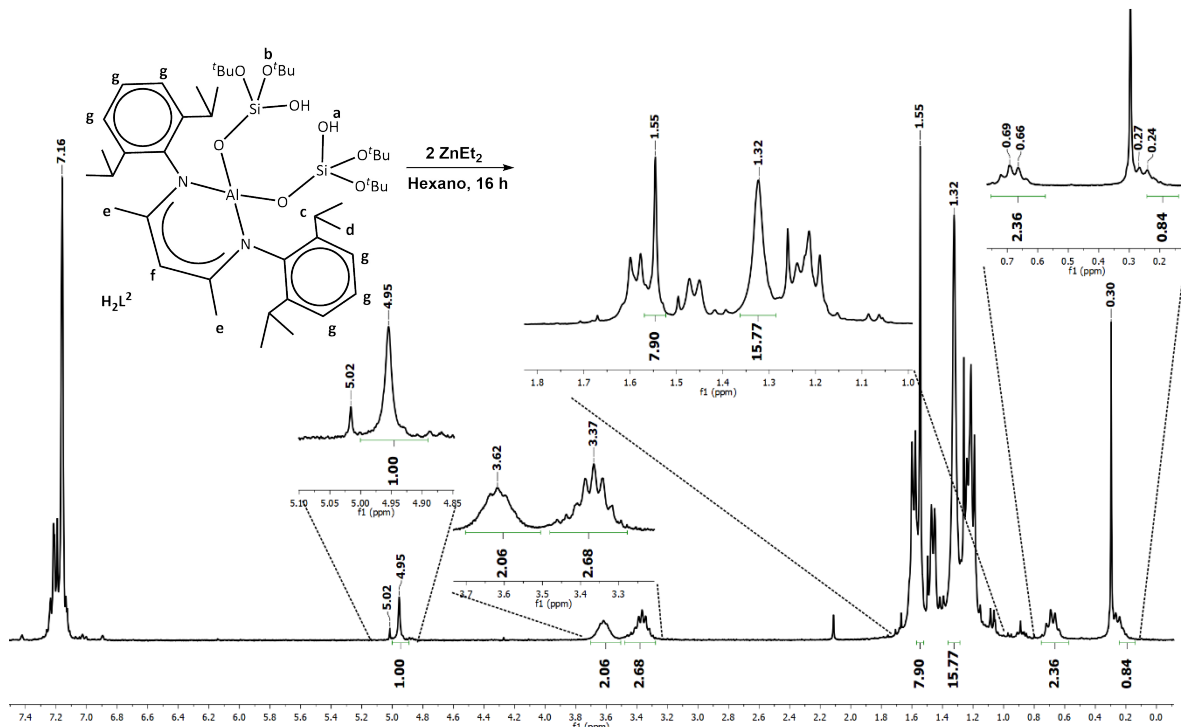


Figura A.42 Espectro del crudo de reacción de H_2L^2 y dos equivalentes de ZnEt_2 durante 16 h.

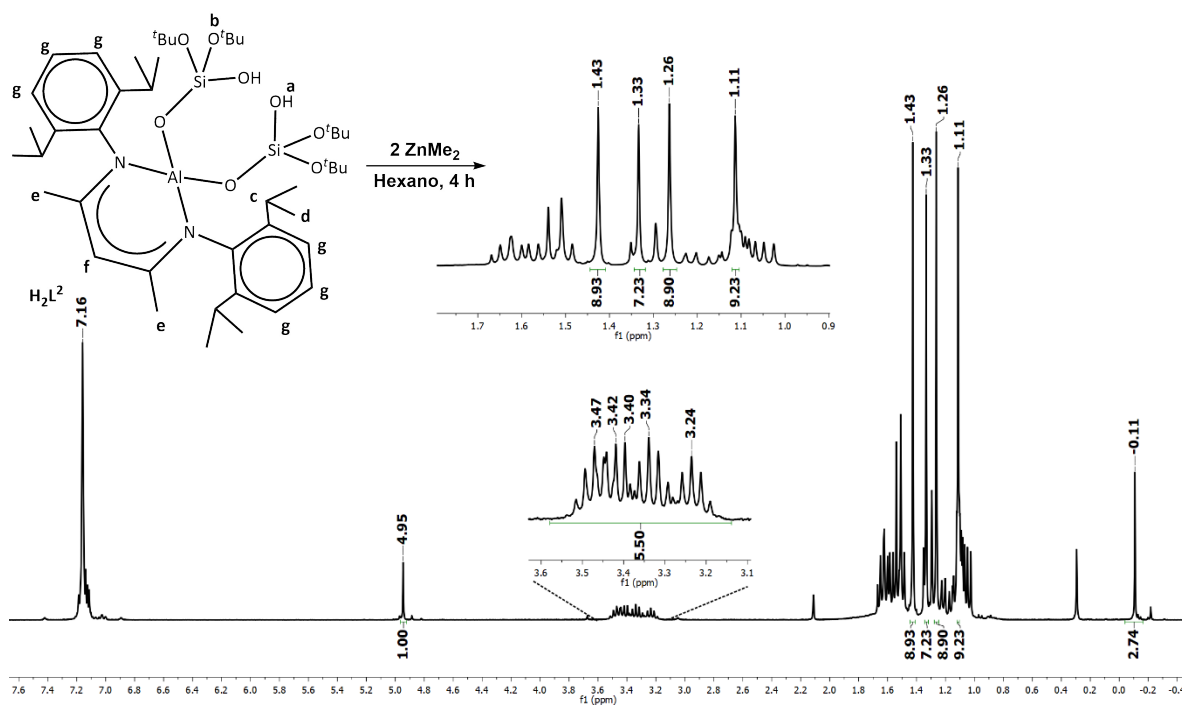


Figura A.43 Espectro del crudo de reacción de H_2L^2 y dos equivalentes de ZnMe_2 durante 4 h

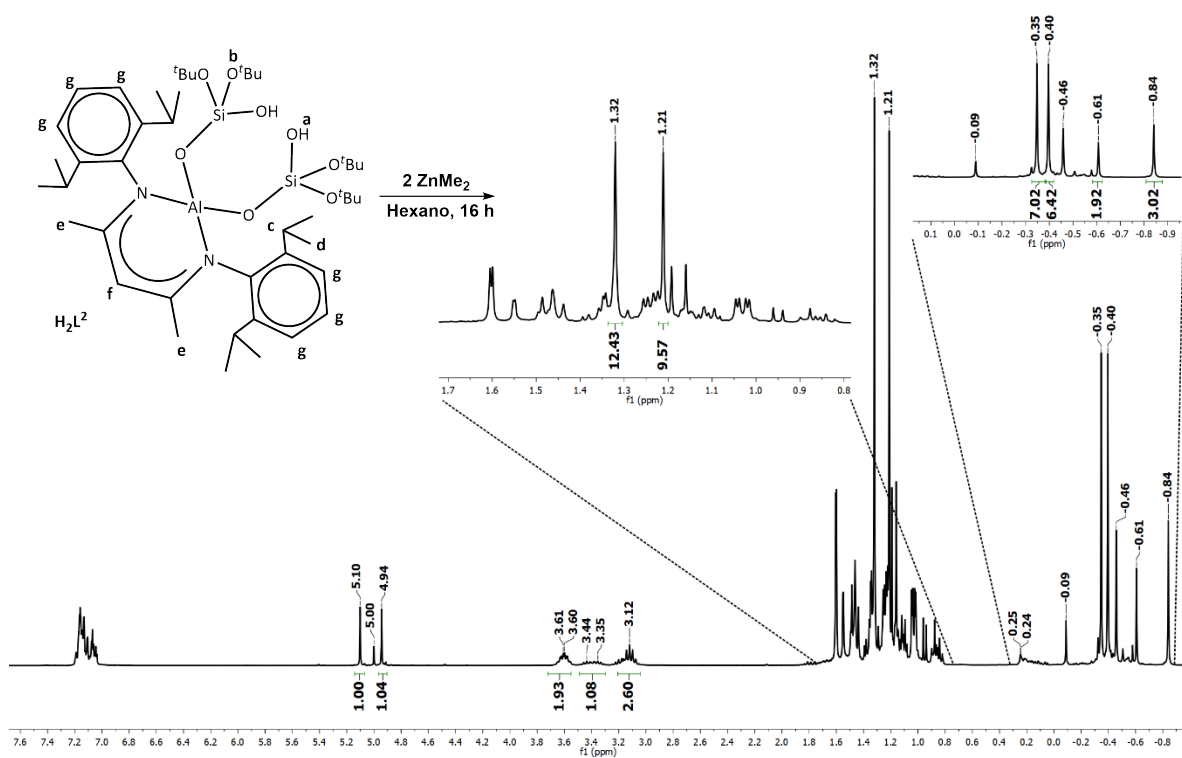


Figura A.44 Espectro del crudo de reacción de H_2L^2 y dos equivalentes de ZnMe_2 durante 4 h

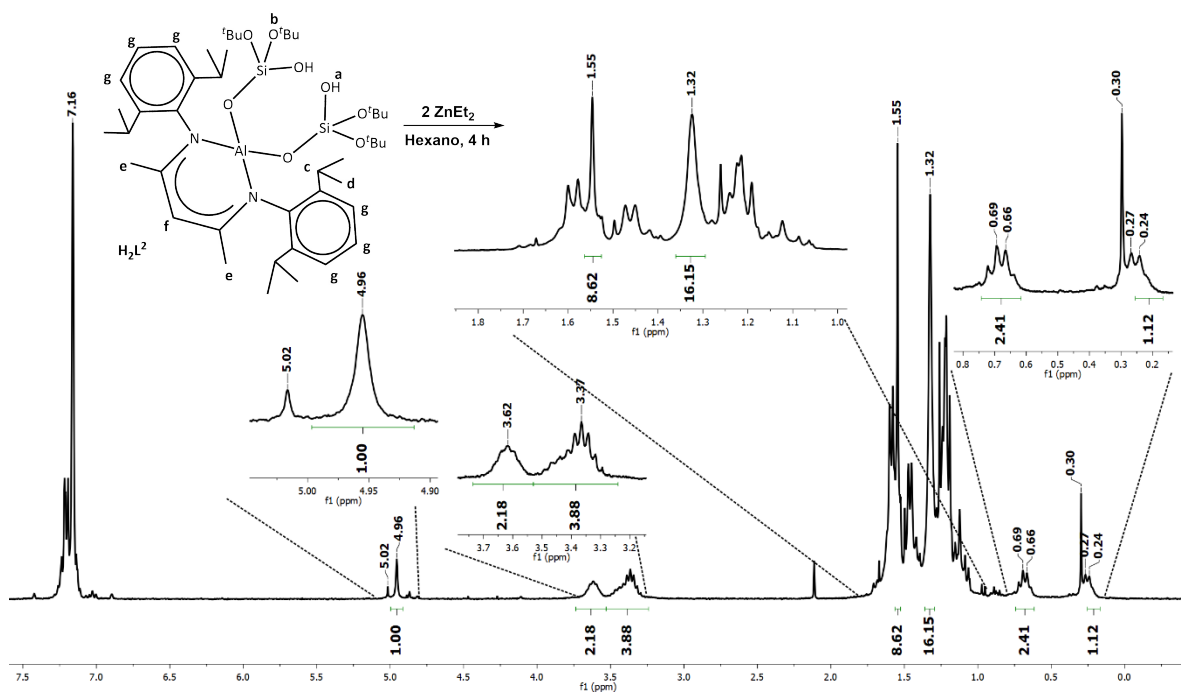


Figura A.45 Espectro del crudo de reacción de H_2L^2 y dos equivalentes de $ZnEt_2$ durante 4 h.

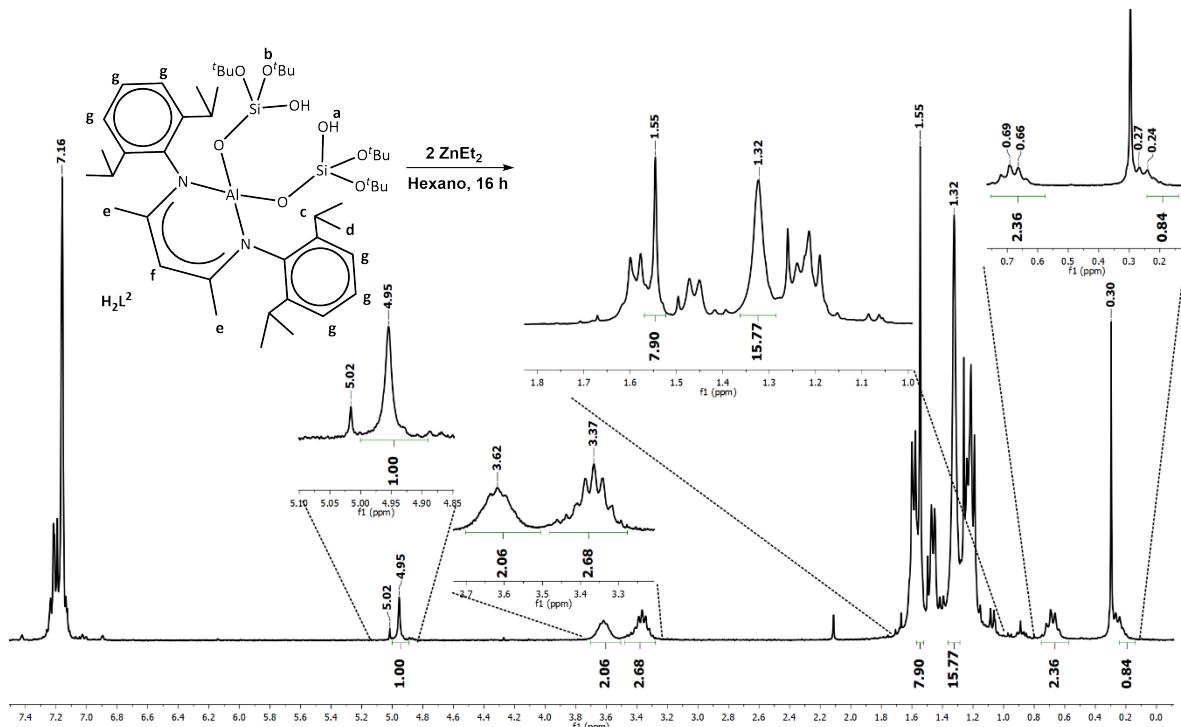


Figura A.46 Espectro del crudo de reacción de H_2L^2 y dos equivalentes de $ZnEt_2$ durante 16 h.

Aluminum-Triggered Condensation of Vicinal Silicate Groups into a Bicyclic Alumosilicate

Víctor Augusto Moreno-Martínez, Diego Martínez-Otero, Brandon Meza-González, Fernando Cortéz-Guzmán, and Vojtech Jancik*

Cite This: *Inorg. Chem.* 2020, 59, 6849–6856

Read Online

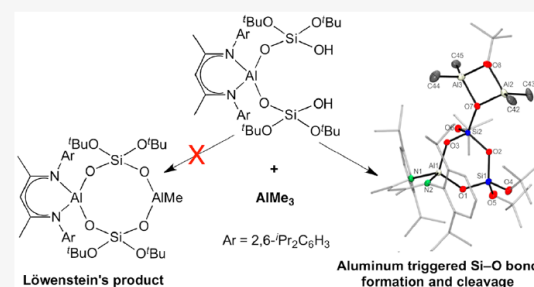
ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: The molecular alumosilicates $\text{ALL}\{\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{O}\}\text{[OSi}\{\mu_3\text{-O}(\text{MR})_2(\mu\text{-O}^t\text{Bu})\}(\text{O}^t\text{Bu})\text{]}$ ($\text{L} = \text{HC}[\text{CMeNAr}]_2^-$, where $\text{M} = \text{Al}$, $\text{R} = \text{Me}$ (2), Et (3), and ^tBu (4) and $\text{M} = \text{Ga}$, $\text{R} = \text{Me}$ (5)) were obtained from the reaction of $\text{ALL}\{\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{OH})\}_2$ (1) with 1 or 2 equiv of the respective organometallic precursor. These compounds have a central bicyclic inorganic core formed by a six-membered AlSi_2O_3 alumosilicate ring with a Si-O-Si unit connected via a Si-O bond to a four-membered Al_2O_2 alumoxane ring. These compounds are formed even though 1 is specifically designed to yield 4R alumosilicate rings that would obey the Löwenstein's and Dempsey's rules about concatenation between silicon and aluminum tetrahedra in alumosilicates. We propose a mechanism for this rearrangement, based on the experimental evidence and density functional theory calculations, that involves a $\kappa^3\mu_2$ coordination of a silicate unit to two AlMe_2 groups, which weakens one Si-O bond and explains how aluminum atoms can cleave Si-O bonds. Furthermore, formation of the products experimentally confirms the theory that Al-O-Al groups can exist in alumosilicates if the oxygen atom belongs to an OH moiety.



INTRODUCTION

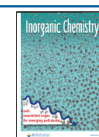
Many minerals present in nature, including zeolites, can be classified as alumosilicates, whose structures contain tetrahedral SiO_4 and AlO_4^- units connected by oxygen atoms. The main problem in elucidating their structure is identifying the exact distribution of the aluminum atoms in the framework, especially in the case of their low abundance and high symmetry of the framework.¹ The distribution of the aluminum atoms in the framework depends on the $\text{Si}:\text{Al}$ ratio in the material and is responsible for the catalytic properties and efficiency of the alumosilicates because the presence of aluminum increases the Bronsted acidity of the material.² Currently, Löwenstein's and Dempsey's rules are used to explain the concatenation nature of the SiO_4 and AlO_4^- units.³ Löwenstein's rule for "aluminum avoidance" states that the concatenation of AlO_4^- tetrahedra via Al-O-Al bridges is not permitted,^{3a} and Dempsey's rule states that the number of Al-O-Si-O-Al linkages in the framework should be kept to a minimum, separating the aluminum atoms with as many SiO_4 tetrahedra as possible.^{3b} Furthermore, theoretical calculations validate this postulate, demonstrating that the thermodynamic stability of the alumosilicate unit is favored instead of a concurrent presence of the Al-O-Al and Si-O-Si bridges.^{4a} Likewise, Larin^{4b} and Tossell^{4c} used computational methods to demonstrate that alternating silicon and

aluminum tetrahedra provide structural stability. However, several theoretical studies predicted that, under certain conditions, the Al-O-Al unit could be stabilized within the alumosilicate framework, and particularly if the bridging oxygen atom belongs to an OH group, bring stability to the framework.⁵

The structures and properties of alumosilicate materials have been extensively studied, and the synthesis of molecular analogues emerges from the need to understand the structures, properties, and activities of different types of silicates and alumosilicates, such as zeolites, silica-supported single-site catalysts, and other related materials.⁶ The isolation of such species is important because their solubility allows characterization by common spectroscopic techniques, making it possible to gain a deeper understanding of the properties of such alumosilicate materials. Therefore, it is not surprising that a large number of molecular alumosiloxanes or alumosilsesquioxanes have been synthesized by employing organo-

Received: January 21, 2020

Published: April 27, 2020



butoxide groups (O^tBu; δ = 1.05, 1.23, 1.28, and 1.39 ppm) and two signals at high field (δ = -0.23 and -0.20 ppm) belonging to the methyl groups bonded to aluminum. In addition, the ²⁹Si NMR spectrum contains two signals (δ = -90.9 and -95.4 ppm) corresponding to two silicon atoms with different silicate environments.

As mentioned previously, on the basis of the geometry and design of compound **1**, one can expect the formation of an eight-membered 4R Al₂Si₂O₄ ring when it is reacted with AlMe₃ (Scheme 1). However, the observed ¹H NMR pattern of **2** is not compatible with any of the three proposed products (Scheme 1, a–c) because of either the number of expected signals or different intensities.

The true nature of **2** was determined by single-crystal X-ray diffraction, using suitable crystals grown from hexane at -33 °C (Figure 1). The molecular structure of compound **2** revealed an intramolecular cyclization of the two silicate moieties forming an AlSi₂O₃ ring connected via a Si–O bond to an Al₂O₂ alumoxane ring. This cyclization process is accompanied by migration of an O^tBu group, which is newly bridging the two AlMe₂ units (Scheme 1). The formation of such small rings in aluminosilicates is not favored, and such reactivity of **1** is particularly intriguing because the hypothetical products (Scheme 1, a–c) that would obey Löwenstein's and Dempsey's rules at a molecular level are obviously not preferred or at least not stable under the reaction conditions. In this regard, it is noteworthy that the related aluminosilicate Al[OSi(O^tBu)₃]₃ decomposes rapidly in the solid state at ambient temperature and needs to be stored at -40 °C.¹³ However, variation of the reaction temperature and conditions did not lead to the isolation of other products. Therefore, in order to evaluate if this reactivity is exclusive to AlMe₃ or whether it depends on either the steric bulk of the organic group R in AlR₃, the stoichiometry, or the Lewis acidity of the metal, **1** was further reacted with AlMe₃, AlEt₃, Al^tBu₃, and GaMe₃ using an adjusted stoichiometry of 1:2 (Scheme 1). In this regard, it has been reported that the reaction between the Salen(^tBu)AlR [Salen(^tBu) = N,N'-ethylenbis(3,5-di-*tert*-butylsilylideneimine)]; R = Me, Et, ^tBu] complexes and Ph₃SiOH gave in all three cases the Salen(^tBu)AlOSiPh₃ species independently of the steric bulk of the R substituent.¹⁴

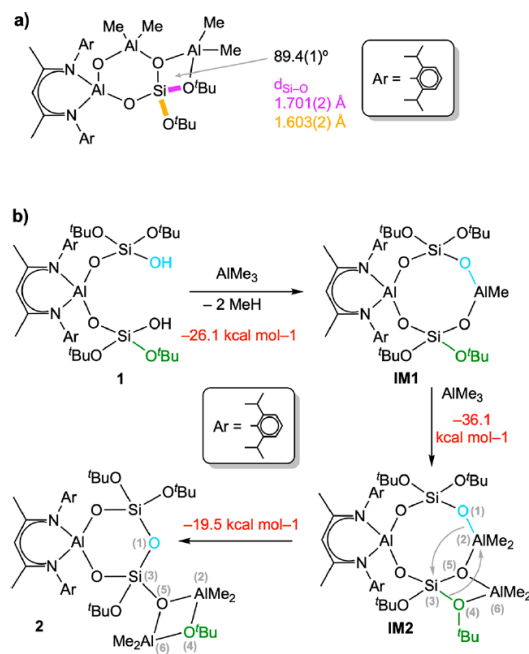
In all cases, the same reactivity was observed, as confirmed by ¹H NMR spectroscopy and X-ray diffraction analysis of the obtained compounds **2–5** (Figure 1 and Table S1). The resulting structures contain a chiral silicon atom, and the formation of both enantiomers is confirmed by the fact that **2–5** crystallize in centrosymmetric space groups and, therefore, both isomers are present in the same crystal in a 1:1 ratio. The AlSi₂O₃ rings in **2**, **4**, and **5** are nearly planar, while compound **3** presents the highest deviation from planarity (Δ = 0.55 Å) with a boat conformation.¹⁵ The four-membered M₂O₂ rings are essentially planar, with **4** having the highest distortion (Δ = 0.36 Å).¹⁵ This distortion can be ascribed to the higher steric bulk of the ^tBu groups. While the SiO₄ units in **2–5** show only slight distortion from a perfect tetrahedron [107.6(1)–110.2(1)°], the participation of the aluminum or gallium atoms in the M₂O₂ four-membered ring causes deformation of the tetrahedral angles around the metal from 80.4(1)° (O–Ga–O angle in **5**) to 125.1(1)° (C–Ga–C angle in **5**). Importantly, the Si–O bond lengths for compounds **2–5** are in the usual range of 1.602(1)–1.659(2) Å, where the longest

ones were observed for the oxygen atom bound to the two M metal atoms in the four-membered ring (Table S2).

The ¹H NMR spectra of compounds **3–5** exhibit patterns identical with that of **2**, except peaks belonging to the aluminum-bound R groups. The four signals for the O^tBu groups are observed in the range of δ = 1.04–1.47 ppm. In addition, high-field signals corresponding to two different kinds of aluminum-bound alkyl groups are observed. On the other hand, the ²⁹Si NMR spectra of **2–5** are also similar containing a signal in the range of δ = -89.7 to -92.7 ppm corresponding to the Si(O^tBu)₂ unit,¹⁶ while the signal for the chiral silicon atom bonded to the alumoxane unit is observed between δ = -95.4 and -100.0 ppm.¹⁷

Compounds **2–5** exhibit the same pattern of reactivity, leading to identical structure types. For this reason, it can be concluded that the steric impediment or acidity of the metal atom of the organometallic precursor does not have an important influence on their formation. We propose that the reaction can proceed via the formation of two key intermediates, IM1 and IM2 (Scheme 2b). IM1 would form directly between **1** and 1 equiv of AlMe₃, which reacts with both Si–OH groups and represents the expected product. To explain the observed reactivity, IM1 would need to react immediately with another 1 equiv of AlMe₃, forming IM2 by a methyl group transfer from one aluminum atom to another. Importantly, we have observed such methyl group migration

Scheme 2. (a) Example of a Molecular Model of a “Real” MAO Taken from Reference 18a, with the Same Aluminosilicate Unit as That Proposed for IM2, with Bond Length and Angle Values Important for the Explication of the Formation of **2–5**, and (b) Suggested Mechanism for the Formation of **2**^a



^aThermochemistry values (ΔH_{298}) for the reactions are depicted in red, and the gray numbers in parentheses are used in the DFT Calculations section.

previously, making this step feasible (Scheme S2).¹⁸ Although the reaction was performed in hexane where it is estimated that 99.995% of AlMe_3 exists as a $\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2$ dimer, the presence of the silicate oxygen atoms of **1** guarantees that a significant quantity or all of AlMe_3 will be monomeric because of its coordination to the silicate moiety prior to the reaction.¹⁹ In an attempt to isolate **IM1** or its derivative, we have performed a reaction between **1** and 0.8 equiv of AlMe_3 ; however, in the region of the γ proton of the ligand **L** in ¹H NMR, only the remaining **1** ($\delta = 4.97$ ppm), the product **2** ($\delta = 4.87$ ppm), and **LH** ($\delta = 4.89$ ppm, formed by the decomposition of **1**) were observed (Figure S6). The same results were also obtained in the case of Al^iBu_3 ($\delta = 4.97, 4.89$, and 4.94 ppm) and GaMe_3 ($\delta = 4.97, 4.89$, and 4.88 ppm), respectively (Figures S7 and S8). However, in both cases, a small peak at $\delta = 4.75$ ppm (reaction with Al^iBu_3) or 4.94 ppm (reaction with GaMe_3), respectively, was present, which could eventually belong to either of the corresponding **IM1** or **IM2**, but because of the solubility and sensitivity of all of the compounds, we could not isolate or identify these compounds properly. Therefore, we made another attempt and allowed **1** to react with 0.8 equiv of AlMe_3 in tetrahydrofuran (THF) to (a) ensure that all AlMe_3 is monomeric during the reaction and (b) see if we could stabilize **IM1** by coordinating the $\text{Al}(\text{Me})$ atom with a THF molecule. Such stabilization was informed by us previously for related species $\text{AlL}\{\text{O-AlMe}(\text{THF})\}\{\text{OSi}(\text{O}^i\text{Bu})_2(\mu\text{-O})\}$ (Scheme S2).¹⁸ In this case, a mixture of **LH** ($\delta = 4.89$ ppm) and a new product with $\delta = 4.93$ ppm for the proton γ was obtained (Figure S9). Importantly, the ¹H NMR spectrum of the crude product contains a singlet at $\delta = -0.59$ ppm with an integral corresponding to one Al-Me group per 1 equiv of **L**, indicating that it could be **IM1**·THF. Unfortunately, its solubility is very similar to that of **LH**, and it is not stable enough to allow purification and characterization. Furthermore, the incomplete conversion of **1** and formation of **2** when substoichiometric proportions of **1**: AlMe_3 are used indicate that **IM1** is more reactive than **1** and will scavenge the organometallic reagent before it can react with **1**. In this regard, **IM2**, and especially the $\kappa^3\mu_2$ coordination of one of the silicate units to the two AlMe_2 moieties, is key to the formation of compounds **2**–**5**. We have previously reported such coordination for a related alumosilicate complex $\text{AlL}(\text{OH})\{\text{OSi}(\text{O}^i\text{Bu})_2(\text{OH})\}$ (**L** = $\text{HC}[\text{CMeNAr}]_2^-$, where **Ar** = $2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$), where one of the $\text{O-Si}(\text{O}^i\text{Bu})(\text{OH})$ substituents present in **1** is replaced by an OH group (Scheme S2).^{18b} Its reaction with different amounts of trimethylaluminum led to the formation of several species with different Si:Al proportions that represent unprecedented molecular models for the sequence of conversion of “pure” to “real” methylalumoxane (MAO) and a rare case of “free” AlMe_3 coordinated to an Al-O-Al alumoxane unit (Scheme S2).^{18b} It is worth noting that these compounds contained the same $\kappa^3\mu_2\text{-OSi}(\text{O}^i\text{Bu})_2(\text{O})$ groups coordinated to two MMe_2 (**M** = **Al**, **Ga**) units, and such coordination led to significant elongation of the $\text{Si-O}^i\text{Bu}$ bond length to ~ 1.70 Å (the normal Si-O bond length for an uncoordinated O^iBu group is $1.63\text{--}1.64$ Å), converting it nearly into a bridging group, while the Si-O bond length for the uncoordinated $\text{Si-O}^i\text{Bu}$ group contracted to $1.59\text{--}1.61$ Å (Scheme 2a).^{18b} Therefore, one can expect a similar effect on the Si-O bond lengths in **IM2**. However, the higher flexibility of **1** compared to $\text{AlL}(\text{OH})\{\text{OSi}(\text{O}^i\text{Bu})_2(\text{OH})\}$ means that the oxygen atom from the deprotonated Si-OH group in **IM2** (depicted as cyan in

Scheme 2b) can attack the second silicate unit that is more electron-depleted because of its coordination to three aluminum atoms, causing an intramolecular rearrangement accompanied by the migration of the “bridging” O^iBu group (depicted as dark green in Scheme 2b) and the formation of the bicyclic inorganic core observed in compounds **2**–**5**. The driving force for this rearrangement is relief of the strain of the Si3 silicate unit (Scheme 2b) present due to $\kappa^3\mu_2$ coordination of the unit to two aluminum atoms, which creates a very acute O-Si-O angle of $\sim 89^\circ$. Furthermore, the bridging $\text{Al-O}^i\text{Bu-Al}$ group is isolobal with a bridging hydroxo group in the Al-OH-Al unit that is proposed to stabilize such a bridge in alumosilicates.⁵

Because neither **IM1** nor **IM2** was unambiguously identified, DFT calculations were performed in order to determine the thermochemistry of the reactions involved in the proposed mechanism. Energetic analysis of the reactions was carried out considering a zero-point vibrational energy plus a total electronic energy in all gas-phase calculations, computing energetic differences as $\sum(E_{\text{products}}) - \sum(E_{\text{reactants}})$. The results are shown in red in Scheme 2b. The calculations confirm that the formations of **IM1** from **1** and AlMe_3 and **IM2** from **IM1** and AlMe_3 are both exergonic ($\Delta H_{298} = -26.1$ and -36.1 kcal mol^{-1}) because of the liberation of methane. However, upon comparison, the reaction of AlMe_3 with **IM1** is 10 kcal mol^{-1} more exergonic than its reaction with **1** and therefore preferable, explaining why **IM1** cannot be observed. Finally, the rearrangement of **IM2** to **2** is also exergonic, and because there are no byproducts, there is no change in entropy. Therefore, **IM2** is also not stable under the reaction conditions. These results are in agreement with our experimental observations. Furthermore, the calculations revealed that this rearrangement must be a two-step process. Gray labels in Scheme 2b identify the numbers of each atom involved in this process. First, O1-Al2 bond dissociation is concerted with formation of the O1-Si3 bond, forming the AlSi_2O_3 six-membered ring motif accompanied by a rupture of the Si3-O4 bond. The next step is formation of the Al_2O_2 ring by migration of the O^iBu group through O5-Al6 bond rotation and formation of the Al2-O4 bond. Scheme 2b shows the most probable reaction pathway for the formation of **2**, and because Al^iBu_3 and GaMe_3 are mostly monomeric in solution because of their higher steric bulk or lower Lewis acidity,²⁰ respectively, the stepwise substitution reaction mechanism via **IM1** is also expected in their cases.

CONCLUSIONS

Although compound **1** was designed to yield alumosilicate 4R rings that obey Löwenstein's and Dempsey's rules about concatenation of SiO_4 and AlO_4^- units in alumosilicates, its reaction with AlMe_3 and other aluminum and gallium organometallics results in a simultaneous condensation and rupture of the Si-O bond and the formation of compounds with a bicyclic inorganic core. This rearrangement can be explained as a function of $\kappa^3\mu_2$ coordination of the silicate unit to two AlMe_2 moieties, which weakens one $\text{Si-O}^i\text{Bu}$ bond, and the flexibility of the ring in this intermediate, which allows an intramolecular nucleophilic attack between the two silicate units and the migration of an O^iBu group, giving the resulting products. Although it was not possible to isolate this intermediate, its formation is supported by previous results and by DFT calculations. Finally, the proposed mechanism explains how aluminum atoms can cleave the Si-O bond, and

formation of the products also confirms a theory^{5,12} that Al–O–Al groups can exist in aluminosilicates if the oxygen atom belongs to an OH group.

EXPERIMENTAL SECTION

General Considerations. All manipulations described below were performed under a dried nitrogen atmosphere using Schlenk and glovebox techniques. The solvents were purchased from Aldrich and dried before use with an MBraun Solvent Purification System using Grubs' type columns. Neat AlR₃ (R = Me, Et, ^tBu) were purchased from Aldrich, and GaMe₃ was purchased from Strem and used as a 1 M solution in hexanes. The aluminosilicate **1** was prepared according to literature procedures.¹⁰ C₆D₆ was distilled from Na/K alloy and degassed before use. ¹H, ¹³C, ²⁷Al, and ²⁹Si NMR spectra for compounds **2–5** were recorded on either a Bruker Avance III 300 MHz or a Varian Inova 500 MHz spectrometer. ¹H NMR spectra were referenced to residual hydrogen atoms from the deuterated solvent, while ¹³C NMR spectra were referenced to the solvent signal. The ²⁷Al and ²⁹Si NMR spectra are referenced to external standards AlCl₃ and tetramethylsilane, respectively. The ¹H, ¹³C, ²⁷Al, and ²⁹Si NMR spectra for compounds **2–5** can be found in Figures S2–S21. ¹H and ¹³C NMR spectra of **4** show wide signals derived from a dynamic phenomenon of the ^tBu groups bonded to Al; therefore, some signals cannot be assigned correctly. However, the full ¹H NMR spectrum is depicted in Figure S4. Electron-impact mass spectrometry (EI-MS) measurements were carried on a Shimadzu GCMS-QP2010 Plus spectrometer using direct insertion in the detection range of *m/z* 20–1090. Elemental analyses (C, N, and H) were performed using an Elementar Vario MICRO cube analyzer. Melting points were measured on a Büchi B-540 apparatus.

General Synthesis of 2–5. Compound **1** (0.50 g, 0.58 mmol) was dissolved in hexane (15 mL), and the solution of the corresponding organometallic reagent (1 M in hexane, 1.16 mL, 1.16 mmol) was slowly added at room temperature (20 °C). The reaction mixture was kept under vigorous stirring for 2 h, and after this time, the solvent and remaining volatile products were removed under reduced pressure. Compound **2** was purified by rinsing with thawing hexane (81% yield), while the purification of **3** was carried out by dissolving it in a 1:1 hexane/pentane mixture and then precipitating it at low temperature (62% yield). Compounds **4** and **5** could be purified only by recrystallization from a saturated hexane solution, diminishing their isolated yields to only 32 and 40%, respectively. Elemental analysis of **2** and **3** was performed using these purified products, while for **4** and **5**, the obtained single crystals were employed. Although the samples were pure as judged by ¹H NMR spectrometry, several of the values are outside the usual range or accepted error of 0.4%. One reason for the higher than normal percent difference is that compounds **2**, **3**, and **5** crystallize with solvating hexane molecules, and especially in the case of compounds **2** and **3**, almost all of the experimental values lie between those for the solvated and desolvated samples. Although the hydrogen and nitrogen contents of compounds **4** and **5** (desolvated) agree rather well, the carbon content for both is several percentages lower than expected. One possible explanation is that in this case difficult to pyrolyze aluminum or silicon carbides are formed, lowering the carbon content.²¹ Furthermore, compounds **4** and **5** are the most sensitive ones in this study, and even if the samples for elemental analysis are prepared inside a glovebox, they are finally weighed under air and, therefore, partial decomposition cannot be excluded. In the following section, the theoretical values for both solvated and desolvated forms are given for an easier comparison.

Preparation of Al{OSi(O^tBu)₂O}{OSi[(μ₃-O)(AlMe₂)₂(μ-O^tBu)](O^tBu)} (2). Yield: 0.46 g, 81%. Mp: 168 °C (dec). Elem anal. Calcd for 2·0.5C₆H₁₄, C₅₂H₉₆Al₃N₂O₈Si₂ (1014.44 g mol⁻¹): C, 61.57; H, 9.54; N, 2.76. Calcd for desolvated **2**, C₄₉H₈₉N₂O₈Al₃Si₂ (971.36 g mol⁻¹): C, 60.59; H, 9.23; N, 2.88. Found: C, 61.03; H, 9.04; N, 2.69. ¹H NMR (300.53 MHz, C₆D₆): δ -0.23 (s, 6H, AlCH₃), -0.20 (s, 6H, AlCH₃), 1.03 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 1.05 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.08 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 1.17 (d,

3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 1.23 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.28 (s, 9H, CCH₃), 1.30 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 1.38 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.39 (s, 3H, CCH₃), 1.46 (s, 3H, C(CH₃)₃), 1.57 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 1.58 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 1.60 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 1.80 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 3.22 (sept, 1H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 3.30 (sept, 1H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 3.42 (sept, 1H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 3.54 (sept, 1H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 4.87 (s, 1H, γ-H), 7.03–7.26 ppm (m, 6H, ArH). ¹³C{¹H} NMR (75.48 MHz, C₆D₆): δ -5.9, -4.5 (AlCH₃), 24.2, 24.3 (CH₃), 24.4, 24.6, 24.6, 24.7, 25.3, 25.3, 26.6 (CH(CH₃)₂), 28.2, 28.3, 28.5, 29.0 (CH(CH₃)₂), 31.5, 31.6, 31.7, 31.7 (C(CH₃)₃), 72.6, 72.8, 74.1, 74.3 (C(CH₃)₃), 98.6 (γ-C), 124.0, 124.9, 125.7, 127.8, 128.0, 140.8, 141.5, 143.4, 145.2, 145.2, 145.6 (C of Ar), 172.4, 173 ppm (C=N). ²⁷Al NMR (78.21 MHz): δ 62.9 ppm (br). ²⁹Si NMR (59.63 MHz): δ -95.4 (SiO₄), -90.9 ppm (O₃Si(μ-O)Al₂). EI-MS: *m/z* 956.6 (0.14%; [M - Me]⁺).

Preparation of Al{OSi(O^tBu)₂O}{OSi[(μ₃-O)(AlEt₂)₂(μ-O^tBu)](O^tBu)} (3). Yield: 0.37 g, 62%. Mp: 152 °C (dec). Elem anal. Calcd for 3·C₆H₁₄, C₅₉H₁₁₁N₂O₈Al₃Si₂ (1113.64 g mol⁻¹): C, 63.63; H, 10.05; N, 2.52. Calcd for desolvated **3**, C₅₃H₉₇Al₃N₂O₈Si₂ (1027.46 g mol⁻¹): C, 61.95; H, 9.52; N, 2.73. Found: C, 62.65; H, 9.71; N, 2.77. ¹H NMR (300.53 MHz, C₆D₆): δ 0.1–0.6 (m, 8H, AlCH₂CH₃), 1.02 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 1.09 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 1.12 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.23 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.275 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 1.36 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 1.37 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.39 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.40–1.51 (m, 12H, AlCH₂CH₃; 6H, CCH₃), 1.54 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 1.55 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 1.58 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 1.86 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 3.23 (sept, 1H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 3.30 (sept, 1H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 3.43 (sept, 1H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 3.61 (sept, 1H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 4.83 (s, 1H, γ-H), 7.08–7.26 ppm (m, 6H, ArH). ¹³C{¹H} NMR (75.48 MHz, C₆D₆): δ 2.5, 2.6 (AlCH₂CH₃), 9.6, 9.7 (AlCH₂CH₃), 24.1, 24.2 (CH₃), 24.4, 24.5, 24.6, 25.2, 25.2, 26.9 (CH(CH₃)₂), 28.2, 28.3, 29.0, 29.1 (CH(CH₃)₂), 31.3, 31.5, 31.6, 31.9 (C(CH₃)₃), 72.4, 72.8, 73.7, 74.2 (C(CH₃)₃), 98.8 (γ-C), 123.9, 124.7, 124.8, 125.8, 127.8, 127.9, 141.2, 141.6, 143.1, 145.1, 145.2, 145.7 (C of Ar), 172.5, 173.1 ppm (C=N). ²⁷Al NMR (78.21 MHz): δ 60.9 ppm (br). ²⁹Si NMR (59.63 MHz): δ -96.6 (SiO₄), -91.4 ppm (O₃Si(μ-O)Al₂). EI-MS: *m/z* 998.6 (0.23%; [M - Et]⁺).

Preparation of Al{OSi(O^tBu)₂O}{OSi[(μ₃-O)(Al^tBu)₂(μ-O^tBu)](O^tBu)} (4). Yield: 0.21 g, 32%. Mp: 138 °C (dec). Elem anal. Calcd for 4, C₆₁H₁₁₃N₂O₈Al₃Si₂ (1139.68 g mol⁻¹): C, 64.29; H, 9.99; N, 2.46. Found: C, 60.75; H, 9.67; N, 2.34. ¹H NMR (300.53 MHz, C₆D₆): δ 0.25–0.60 (br, 8H, AlCH₂CH(CH₃)₂), 0.94 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 1.04 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 1.17 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.26 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.33 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.47 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.84 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 2.14–2.4 (br m, 4H, AlCH₂CH(CH₃)₂), 3.12 (sept, 1H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 3.25 (sept, 1H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 3.50 (sept, 1H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 3.60 (sept, 1H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 4.94 (s, 1H, γ-H), 7.06–7.28 ppm (m, 6H, ArH). ¹³C{¹H} NMR (75.48 MHz, C₆D₆): δ 22.4–30.5 (AlCH₂CH(CH₃)₂, AlCH₂CH(CH₃)₂, AlCH₂CH(CH₃)₂, CH₃, CH(CH₃)₂, CH(CH₃)₂), 31.3, 31.9, 32.1, 32.2 (C(CH₃)₃), 72.2, 72.7, 74.3, 74.3 (C(CH₃)₃), 98.9 (γ-C), 123.6, 124.6, 125.0, 126.0, 127.9, 128.2, 141.0, 141.4, 142.6, 145.0, 145.1, 145.7 (C of Ar), 172.3, 173.1 ppm (C=N). ²⁷Al NMR (78.21 MHz): δ 60.0 ppm (br). ²⁹Si NMR (59.63 MHz): δ -96.9 (SiO₄), -92.2 ppm (O₃Si(μ-O)Al₂).

Preparation of Al{OSi(O^tBu)₂O}{OSi[(μ₃-O)(GaMe₂)₂(μ-O^tBu)](O^tBu)} (5). Yield: 0.25 g (40%). Mp: 161 °C (dec). Elem anal. Calcd for 5·0.5C₆H₁₄, C₅₂H₉₆N₂O₈AlGa₂Si₂ (1099.93 g mol⁻¹): C, 56.78; H, 8.80; N, 2.55. Calcd for desolvated **5**, C₄₉H₈₉N₂O₈AlGa₂Si₂ (1056.84 g mol⁻¹): C, 55.69; H, 8.49; N, 2.65. Found: C, 52.74; H, 8.25; N, 2.51. ¹H NMR (300.53 MHz, C₆D₆): δ 0.21 (s, 6H, GaCH₃), 0.24 (s, 6H, GaCH₃), 1.04 (s, 9H, CCH₃), 1.05 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 1.09 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 1.18 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 1.22 (s, 9H, CCH₃), 1.24 (s, 9H, CCH₃), 1.30 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃), 1.40 (s, 3H, CCH₃), 1.41 (s, 3H, CCH₃), 1.47 (s, 3H, CCH₃), 1.59 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CHCH₃),

1.61 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CHCH_3), 1.61 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CHCH_3), 1.76 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CHCH_3), 3.23 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.34 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.43 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.55 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.88 (s, 1H, $\gamma\text{-H}$), 7.07–7.24 ppm (m, 6H, ArH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.48 MHz, C_6D_6): δ -1.1, 0.0 (GaCH_3), 24.2, 24.4 (CH_3), 24.4, 24.6, 24.6, 24.7, 25.3, 25.3, 26.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.2, 28.3, 28.5, 29.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.5, 31.6, 31.7, 31.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 72.2, 72.5, 73.1, 73.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 98.6 ($\gamma\text{-C}$), 124.0, 124.8, 124.9, 125.6, 127.9, 141.0, 141.6, 143.4, 145.2, 145.3, 145.5 (C of Ar), 172.2, 172.8 ppm (C=N). ^{27}Al NMR (78.21 MHz): δ 58.0 ppm (br). ^{29}Si NMR (59.63 MHz): δ -95.4 (SiO_4), -89.7 ppm ($\text{O}_3\text{Si}(\mu\text{-O})\text{Al}_2$).

X-ray Crystallography. Crystals of compounds 2–5 suitable for single-crystal X-ray diffraction were obtained from saturated solutions in hexane at -35 °C inside a glovebox. Single crystals were mounted on a Bruker APEX DUO diffractometer equipped with an Apex II CCD detector at 100 K. Frames were collected using ω scans and integrated with SAINT.²² Multiscan absorption correction (SADABS)²² was applied. The structures were solved by direct methods (SHELXT)²³ and refined using full-matrix least squares on F^2 with SHELXL²⁴ using the ShelXle GUI.²⁵ Weighted R factors, wR and all goodness-of-fit indicators, are based on F^2 . All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The hydrogen atoms of the C–H bonds were placed in idealized positions and refined with U_{iso} tied to the parent atom. Compound 2 was solved as a nonmerohedral twin with a 81.5/18.5 ratio between domains. The disordered groups and solvent molecules (2, hexane on an inversion center and $1 \times \text{O}^t\text{Bu}$; 3, hexane disordered over three positions; 4, $3 \times \text{O}^t\text{Bu}$, $2 \times {}^i\text{Bu}$ and $2 \times {}^i\text{Pr}$; 5, hexane on an inversion center, $3 \times \text{O}^t\text{Bu}$ and $2,6\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) were refined using geometry (SADI and SAME) and U_{ij} restraints (SIMU and RIGU) implemented in SHELXL.²⁴ Furthermore, the higher degree of disorder in compounds 2 and 5 required the use of additional geometry DFIX and U_{ij} (EADP and ISOR) constraints and restraints to stabilize the final model.

The molecular graphics were prepared using GRETEP, POV-RAY, and GIMP.²⁶ CCDC 1977476–1977479 contain the supplementary crystallographic data for this paper.

DFT Calculations. Optimized structures were obtained using the QUICKSTEP algorithm, as implemented in CP2K 6.1 code.²⁷ The LBFGS [LBFGS] optimizer was used for the quantum-mechanical subsystem with orbital transformation applied.²⁸ The Perdew–Burke–Erzerhof exchange–correlation functional,²⁹ MOLOPT basis set (double- ζ -optimized basis set),³⁰ and corresponding GTH pseudopotentials³¹ for atoms were employed. Furthermore, long-range interactions were included through a semiempirical dispersion-corrected D3 approach.³² Finally, for each molecule, the plane-wave density cutoff (1000 Ry) and relative cutoff (100 Ry) were calibrated, assuring the reliability of the calculations.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.0c00224>.

Synthesis schemes, ^1H , ^{13}C , ^{27}Al , and ^{29}Si NMR spectra, EI-MS spectra, molecular structure of 5, tables of crystal data and structure refinement details and selected bond lengths and angles for compounds 2–5, and atomic coordinates of the DFT-optimized geometries for compounds 1 and 2 and IM1 and IM2 (PDF)

Accession Codes

CCDC 1977476–1977479 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, or by emailing data_request@ccdc.cam.ac.uk, or by contacting The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Vojtech Jancik – Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Química, Ciudad Universitaria, Ciudad de México 04510, México; Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Toluca, Estado de México C.P. 50200, México; orcid.org/0000-0002-1007-1764; Email: vjancik@unam.mx

Authors

Víctor Augusto Moreno-Martínez – Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Química, Ciudad Universitaria, Ciudad de México 04510, México; Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Toluca, Estado de México C.P. 50200, México

Diego Martínez-Otero – Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Química, Ciudad Universitaria, Ciudad de México 04510, México; Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Toluca, Estado de México C.P. 50200, México

Brandon Meza-González – Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Química, Ciudad Universitaria, Ciudad de México 04510, México

Fernando Cortéz-Guzmán – Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Química, Ciudad Universitaria, Ciudad de México 04510, México; Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Toluca, Estado de México C.P. 50200, México; orcid.org/0000-0002-6716-1621

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00224>

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

N. Zavala-Segovia, L. Triana-Cruz, C. Martínez-Soto, and A. Núñez-Pineda are acknowledged for their technical assistance. This work was supported by the Dirección General de Asuntos del Personal Académico from the UNAM (PAPIIT Grant IN206218) and CONACyT (Grants 285054 and 2328). We thank DGTIC-UNAM for the supercomputer time (Grants LANCAD-UNAM-DGTIC-194 and LANCAD-UNAM-DGTIC-372). V.A.M.-M. is grateful to CONACyT for his Ph.D. fellowship (308325).

■ REFERENCES

- (1) Van Hooff, J. H. C.; Roelofs, J. W. Techniques of Zeolite Characterization. *Studies in surface science and catalysis*; Elsevier, 1991; Vol. 58, Chapter 7, pp 241–283.
- (2) (a) Szostak, R. Techniques of Zeolite Characterization. *Molecular Sieves: Principles of synthesis and identification*; Springer, 1989; Vol. 2, Chapter 1, pp 1–45. (b) Yokoi, T.; Mochizuki, H.; Namba, S.; Kondo, J. N.; Tatsumi, T. Control of the Al Distribution in the Framework of ZSM-5 Zeolite and Its Evaluation by Solid-State NMR Technique and Catalytic Properties. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 15303–15315. (c) Muraoka, K.; Chaikittisilp, W.; Okubo, T. Energy Analysis of Aluminosilicate Zeolites with Comprehensive Ranges of Framework Topologies, Chemical Compositions, and Aluminum Distributions. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6184–6193. (d) Dědeček, J.; Sobalík, Z.; Wichterlová, B. Siting and Distribution of Framework Aluminium Atoms in Silicon-Rich Zeolites and Impact on Catalysis. *Catal. Rev.: Sci. Eng.* **2012**, *54*, 135–223. (e) Dědeček, J.; Tabor, E.; Sklenak, S. Tuning the Aluminum Distribution in Zeolites to Increase

- Their Performance in Acid-Catalyzed Reactions. *ChemSusChem* **2019**, *12*, 556–576. (f) Wang, S.; Wang, P.; Qin, Z.; Chen, Y.; Dong, M.; Li, J.; Zhang, K.; Liu, P.; Wang, J.; Fan, W. Relation of Catalytic Performance to the Aluminum Siting of Acidic Zeolites in the Conversion of Methanol to Olefins, Viewed via a Comparison between ZSM-5 and ZSM-11. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 5485–5505.
- (3) (a) Loewenstein, W. The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates. *Am. Mineral.* **1954**, *39*, 92–96. (b) Dempsey, E.; Kuehl, G. H.; Olson, D. H. Variation of the Lattice Parameter with Aluminum Content in Synthetic Sodium Faujasites. Evidence for Ordering of the Framework Ions. *J. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 387–390.
- (4) (a) Pelmenschikov, A. G.; Paukshtis, E. A.; Edisherashvili, M. O.; Zhidomirov, G. M. On the Loewenstein rule and mechanism of zeolite dealumination. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7051–7055. (b) Larin, A. V. The Loewenstein rule: The increase in electron kinetic energy as the reason for instability of Al–O–Al linkage in aluminosilicate zeolites. *Phys. Chem. Miner.* **2013**, *40*, 771–780. (c) Tossell, J. A. A theoretical study of the molecular basis of the Al avoidance rule and of the spectral characteristics of Al–O–Al linkages. *Am. Mineral.* **1993**, *78*, 911–920.
- (5) (a) Hunger, M.; Anderson, M. W.; Ojo, A.; Pfeifer, H. Study of the Geometry and Location of the Bridging OH Groups in Aluminosilicate and Silicoaluminophosphate Type Zeolites Using ¹H MAS NMR Sideband Analysis and CP/MAS NMR. *Microporous Mater.* **1993**, *1*, 17–32. (b) Schroeder, K. P.; Sauer, J. Preferred Stability of Aluminum-Oxygen-Silicon-Oxygen-Aluminum Linkages in High-Silica Zeolite Catalysts: Theoretical Predictions Contrary to Dempsey's Rule. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6579–6581.
- (6) Copéret, C.; Comas-Vives, A.; Conley, M. P.; Estes, D. P.; Fedorov, A.; Mougél, V.; Nagae, H.; Núñez-Zarur, F.; Zhizhko, P. A. Surface organometallic and coordination chemistry toward single-site heterogeneous catalysts: Strategies, methods, structures, and activities. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 323–421.
- (7) (a) Wang, X.; Li, J.; Chen, S.; Liu, W.; Ye, Q.; Zhu, H. Aryl(silyl)amino group stabilized hydridosilane diols: Synthesis and characterization and use for preparation of aluminohydrido-siloxanes. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 6709–6717. (b) Ritter, U.; Winkhofer, N.; Murugavel, R.; Voigt, A.; Stalke, D.; Roesky, H. W. Cubic group 13 heterosiloxanes with four Co₃(CO)₉ C cluster units as substituents: Novel soluble model compounds for synthetic zeolites showing catalytic activity in hydroformylation reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8580–8587. (c) Veith, M.; Sahin, F.; Rammo, A.; Huch, V. New types of aluminosiloxanes by the reaction of the bicyclic compound Al₂[(OPh₂Si)₂O]₃·2Et₂O with water in the presence of donor ligands – A status report. *C. R. Chim.* **2009**, *12*, 1181–1188. (d) Li, Y.; Wang, J.; Wu, Y.; Zhu, H.; Samuel, P. P.; Roesky, H. W. Synthesis of metallasiloxanes of group 13–15 and their application in catalysis. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 13715. (e) Klemp, A.; Hatop, H.; Roesky, H. W.; Schmidt, H.-G.; Noltemeyer, M. The influence of bulky ligands in the synthesis of aluminosiloxanes: X-ray crystal structures of a sterically hindered silanetriol RSi(OH)₃ and the aluminosiloxanes [RSiO₃Al·THF]₄ and [RSi(OH)₂]₂AlC(SiMe₃)₃·3THF (R = (2,6-*i*-Pr₂C₆H₃)N(SiMe₂-*i*-Pr)). *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5832–5836. (f) Skowronska-Ptasinska, M. D.; Duchateau, R.; van Santen, R. A.; Yap, G. P. A. Methyl Aluminosiloxanes, models for Lewis acidic silica-grafted methyl aluminum species. *Organometallics* **2001**, *20*, 3519–3530. (g) Gun'ko, Y. K.; Reilly, R.; Kessler, V. G. A convenient route to anionic and cyclic aluminosiloxanes: Crystal structures of [PyH][Al{OSiPh₂(OSiPh₂)₂O}]₂ and the first twelve-membered organic aluminosilicate Al₂Si₄O₆ ring. *New J. Chem.* **2001**, *25*, 528–530. (h) Chandrasekhar, V.; Murugavel, R.; Voigt, A.; Roesky, H. W.; Schmidt, H.-G.; Noltemeyer, M. Cyclic and polyhedral aluminosiloxanes with Al₂Si₂O₄, Al₃Si₂O₆, and Al₄Si₄O₁₂ frameworks: X-ray crystal structures of [(2,4,6-Me₃C₆H₂)N(SiMe₃)-Si(OAlBu-*i*)(OAl(Bu-*i*))₂O]₂ and [(2,6-Me₂C₆H₃)N(SiMe₃)SiO₃Al-C₆H₄O₂]₄. *Organometallics* **1996**, *15*, 918–922. (i) Montero, M. L.; Usón, I.; Roesky, H. W. Soluble organic derivatives of aluminosilicates with Al₂Si₂O₄ and Al₄Si₂O₆ frameworks. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2103–2104. (j) Montero, M. L.; Voigt, A.; Teichert, M.; Usón, I.; Roesky, H. W. Soluble aluminosilicates with frameworks of minerals. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2504–2506.
- (8) González-Gallardo, S.; Jancik, V.; Delgado-Robles, A. A.; Moya-Cabrera, M. Cyclic aluminosiloxanes and aluminosilicates: Exemplifying the Loewenstein rule at the molecular level. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4226–4228.
- (9) Cordischi, D.; Mele, A.; Somogyi, A. 1012. Reactions of aluminum chloride with dimethylsiloxanes. *J. Chem. Soc.* **1964**, 5281.
- (10) Huerta-Lavorie, R.; Solis-Ibarra, D.; Báez-Rodríguez, D. V.; Reyes-Lezama, M.; de las Nieves Zavala-Segovia, M.; Jancik, V. Heterometallic aluminosilicates with M(O–Si–O)₂M' and [M(O–Si–O)₂]₂M' cores (M = Al, Ga; M' = Ti, Zr, Hf). *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6934–6943.
- (11) Bellussi, G.; Carati, A.; Di Paola, E.; Millini, R.; Parker, W. O.; Rizzo, C.; Zanardi, S. Crystalline hybrid organic–inorganic aluminosilicates. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *113*, 252–260.
- (12) Fletcher, R. E.; Ling, S.; Slater, B. Violations of Löwenstein's Rule in Zeolites. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 7483–7491.
- (13) Lugmair, C. G.; Fajdala, K. L.; Tilley, T. D. New Tris(*tert*-butoxy)siloxy complexes of aluminum and their transformation to homogeneous aluminosilicate materials via low-temperature thermolytic pathways. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 888–898.
- (14) Atwood, D. A.; Hill, M. S.; Jegier, J. A.; Rutherford, D. The Use of Five-Coordinate Aluminum Alkyls to Prepare Molecules Containing a Single Al–O–Si Linkage. *Organometallics* **1997**, *16*, 2659–2664.
- (15) The deviation was calculated using *Mercury*, where a plane was determined by four (Si1, O1, Al3, and O3) or three (Al2, O7, and Al3) atoms for the six- and four-membered rings, respectively, and the distance of the farthest atom to the plane was measured and is given. Macrae, C. F.; Sovago, I.; Cottrell, S. J.; Galek, P. T. A.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Platings, M.; Shields, G. P.; Stevens, J. S.; Towler, M.; Wood, P. A. *Mercury 4.0: From Visualization to Analysis, Design and Prediction*. *J. Appl. Crystallogr.* **2020**, *53*, 226–235.
- (16) (a) Valla, M.; Stadler, D.; Mougél, V.; Copéret, C. Switching on the metathesis activity of Re oxo alkylidene surface sites through a Tailor-made silica-alumina support. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 1124–1127. (b) Le Roux, E.; Liang, Y.; Törnroos, K. W.; Nief, F.; Anwander, R. Heterogenization of lanthanum and neodymium monophosphacyclopentadienyl Bis(Tetramethylaluminate) complexes onto periodic mesoporous silica SBA-15. *Organometallics* **2012**, *31*, 6526–6537. (c) Dombrowski, J. P.; Johnson, G. R.; Bell, A. T.; Tilley, T. D. Ga[OSi(O^{*t*}Bu)₃]₃·THF, a thermolytic molecular precursor for high surface area gallium-containing silica materials of controlled dispersion and stoichiometry. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 11025–11034.
- (17) Mafra, L.; Vidal-Moya, J. A.; Blasco, T. Structural characterization of zeolites by advanced solid-state NMR spectroscopic methods. *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **2012**, *77*, 259–351.
- (18) (a) García-Ríos, J.; Hernández-Campos, R. F.; Rascón-Cruz, F.; Moreno-Martínez, V. A.; Huerta-Lavorie, R.; Velázquez-Carmona, M.-Á.; Cea-Olivares, R.; Martínez-Otero, D.; Jancik, V. Homo- and heteroalumoxane silicates. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 99722–99731. (b) García-Ríos, J.; Hernández-Campos, R. F.; Rascón-Cruz, F.; Huerta-Lavorie, R.; Martínez-Otero, D.; Jancik, V. Inorganic heterocycles based on aluminosilicate-sulfide ligand. *Polyhedron* **2015**, *97*, 202–207.
- (19) (a) Smith, M. B. Monomer-Dimer Equilibria of Liquid Aluminum Alkyls. I. Triethylaluminum. *J. Phys. Chem.* **1967**, *71* (2), 364–370. (b) Hay, J. N.; Hooper, P. G.; Robb, J. C. Monomer-Dimer Equilibria of Triethylaluminum. *J. Organomet. Chem.* **1971**, *28* (2), 193–204. (c) Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; Bochmann, M. *Advanced Inorganic Chemistry*; Wiley: New York, 1999; Vol. 6, pp 193–197.
- (20) Laubengayer, A. W.; Gilliam, W. F. The alkyls of the third group elements. Vapor phase studies of the Alkyls of Aluminum, Gallium and Indium. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 477–479.

- (21) (a) *Quantitative Organische Mikroanalyse*; Springer: Vienna, Austria, 1958. (b) Gawargious, Y. A.; Macdonald, A. M. G. The Determination of Carbon and Hydrogen in Organic Compounds Containing Metals and Metalloids. *Anal. Chim. Acta* **1962**, *27*, 119–130.
- (22) SAINT and SADABS; Bruker AXS Inc.: Madison, WI, 2007.
- (23) Sheldrick, G. M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, *71*, 3–8.
- (24) Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3–8.
- (25) Hübschle, C. B.; Sheldrick, G. M.; Dittrich, B. ShelXle: A Qt graphical user interface for SHELXL. *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.
- (26) (a) LMGP—Suite of Programs for the interpretation of X-ray Experiments; Laugier, J., Bochu, B., Eds.; ENSP/Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique: Saint Martin d'Hères, France, <http://www.inpg.fr/LMGP> and <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgrp/>. (b) Persistence of Vision Raytracer, version 3.6; Persistence of Vision Pty. Ltd., 2004; <http://www.povray.org>. (c) GIMP 2.8: The GNU Image Manipulation Program, <http://www.gimp.org>.
- (27) VandeVondele, J.; Krack, M.; Mohamed, F.; Parrinello, M.; Chassaing, T.; Hutter, J. Quickstep: Fast and accurate density functional calculations using a mixed gaussian and plane waves approach. *Comput. Phys. Commun.* **2005**, *167*, 103–128.
- (28) Byrd, R. H.; Lu, P.; Nocedal, J.; Zhu, C. A limited memory algorithm for bound constrained optimization. *SIAM J. Sci. Comput.* **1995**, *16*, 1190–1208.
- (29) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- (30) VandeVondele, J.; Hutter, J. Gaussian basis sets for accurate calculations on molecular systems in gas and condensed phases. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 114105.
- (31) Goedecker, S.; Teter, M.; Hutter, J. Separable dual-space gaussian pseudopotentials. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1996**, *54*, 1703–1710.
- (32) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A consistent and accurate *Ab Initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.