



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

**Aluminosilicatos Solubles, Estables y Reactivos:
Precursores de Sistemas Heterobimetálicos**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. Luis Fernando Rascón Cruz



TUTOR: Dr. Raymundo Cea Olivares

AÑO 2009



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.

Fernando Rascón Cruz

**Aluminosilicatos Solubles, Estables y Reactivos:
Precursores de Sistemas Heterobimetálicos**

Jurado asignado

Dra. Laura Gasque Silva

Presidenta

Dra. Érika Martin Arrieta

Secretaria

Dr. Noé Zúñiga Villarreal

Vocal

Dr. Herbert Höpfl Bachner

Primer Suplente

Dra. Elizabeth Gómez Pérez

Segunda Suplente

Resumen

El objetivo de este trabajo consiste en la síntesis de aluminosilicatos moleculares a partir de precursores adecuados de aluminio y silicio, con el fin de usarlos como metaloligantes en la obtención de aluminosilicatos heterobimetálicos moleculares. El trabajo está dividido en cuatro partes (**A – D**). Comienza con la Síntesis de Aluminosilicatos (**A**), preparados a partir del derivado β -dicetiminato de aluminio(III) ($\text{LAl}(\text{SH})_2$, $\text{L} = [\{(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NC}(\text{Me})\}_2\text{CH}]^-$) y el alcoxisilanol ($^t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$, obteniéndose aluminosilicatos bifuncionales que contienen grupos funcionales Al–EH (E = S (**1**), O(**2**)) y Si–OH. Posteriormente, se llevó a cabo la modificación de dichos sistemas aluminosilicato con diversos grupos funcionales (**B**), de donde se obtuvo una familia de aluminosilicatos monofuncionales que contienen grupos funcionales Al–H (**3**), –SH (**4**) y –OH (**5**). A continuación, se aborda la obtención de Sistemas Heterobimetálicos a partir de los aluminosilicatos **1** y **2** con reactivos organometálicos selectos, obteniendo así aluminosilicatos solubles que contienen Li, Al, Ga y Zn (**6 – 11**) (**C**). De forma adicional al proyecto, es explorada la optimización de los sistemas heterobimetálicos para generar precursores moleculares libres de enlaces M–C, llevándose también a cabo tratamientos de termólisis y solvotermólisis, con el fin de investigar si los sistemas heterobimetálicos obtenidos dan lugar a óxidos metálicos mixtos (**D**). En suma, durante el proyecto se obtuvieron cinco metaloligantes aluminosilicato (**1 – 5**) y seis sistemas heterobimetálicos (Li: **6**, **7**; Al: **8**; Ga: **9**, **10** y Zn: **11**). Todos los compuestos fueron caracterizados por métodos espectroscópicos y se determinó su estructura por medio de difracción de rayos-X de monocristal.

Abstract

This work embarked on the preparation of molecular aluminosilicates from suitable aluminum and silicon precursors, in order to use them as metallaligands for the preparation of heterobimetallic molecular aluminosilicates. The dissertation is divided in for parts (**A** – **D**). It starts with the synthesis of aluminosilicates (**A**), starting from the beta-diketimate derivative $\text{LAl}(\text{SH})_2$ ($\text{L} = [\{(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NC}(\text{Me})\}_2\text{CH}]$) and the alcoxysilanol $(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$, thus affording bifunctional aluminosilicates bearing Al–EH (E = S(**1**), O(**2**)) and Si–OH functional groups. Subsequently, the modification of the environment at the aluminosilicate moiety was performed (**B**). This yielded to a new family of monofunctional aluminosilicates bearing Al–H (**3**), Al–SH (**4**) and Al–OH (**5**) groups. Then, the synthesis of heterobimetallic derivatives from the aforementioned metallaligands was investigated (**C**), leading to systems containing Li, Al, Ga and Zn (**6** – **11**). Finally, and as an additional study, the stability and reactivity towards hydrolytical agents was evaluated. After thermolytical/solvolytical treatment performed on the heterobimetallic derivatives, mixed-metal oxides were obtained. To sum up, in this project five molecular aluminosilicates (**1** – **5**) and six heterobimetallic derivatives (Li: **6**, **7**; Al: **8**; Ga: **9**, **10** and Zn: **11**) were obtained. All the mentioned compounds were structurally and spectroscopically characterized.

Índice

Resumen	v
Abstract	vi
Índice de figuras, esquemas y tablas	x
Abreviaturas y símbolos usados en este trabajo	xi
Declaratoria	xiii
Agradecimientos	xiv
1 Introducción	1
2 Antecedentes	
2.1 Aluminosilicatos: panorama y limitaciones	4
2.2 Aluminosilicatos moleculares: aproximaciones	5
2.3 Derivados de silanoles y siloxanos	
2.3.1 Silsesquioxanos: aluminosilicatos oligoméricos	6
2.3.2 Silanoles: el entorno ofrece control en la reactividad	7
2.4 Derivados β -dicetiminato de aluminio como precursores de sistemas heterobimetálicos	9
2.5 Síntesis de aluminosilicatos a partir de derivados β -dicetiminato de aluminio y silanoles voluminosos	11
3 Hipótesis	13
4 Objetivos	14
5 Resultados y Análisis	
A Síntesis de Aluminosilicatos Bifuncionales	
5.1 Preparación del aluminosilicato $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (1)	15
5.2 Obtención del aluminosilicato $\text{LAl}(\text{OH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2 \cdot \text{THF}$ (2) a partir de la hidrólisis controlada de 1	17
5.3 Descripción Molecular de los Aluminosilicatos 1 y 2	18
B Variación del Entorno Estérico: Síntesis de Aluminosilicatos Monofuncionales	
5.4 Síntesis del aluminosilicato-hidruro $\text{LAl}(\text{H})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ (3)	22
5.5 Reacción de inserción de Azufre en $\text{LAl}(\text{H})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ (3): Síntesis de $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ (4)	23
5.6 Hidrólisis de $\text{LAl}(\text{H})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ (3): Obtención de $\text{LAl}(\text{OH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ (5)	24
5.7 Descripción Molecular de los Aluminosilicatos Monofuncionales 3 – 5	26

C Preparación de Aluminosilicatos Heterobimetálicos	31
5.8 Aluminosilicatos heterobimetálicos con litio	31
5.8.1 Aluminosilicato-Sulfuro con Litio $\text{LAl}(\text{SLi})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OLi}\cdot\text{thf})(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (6)	32
5.8.2 Aluminosilicato con Litio $\text{LAl}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\mu\text{-O})\text{Li}(\text{O}^t\text{Bu})_2\cdot\text{THF}$ (7)	33
5.9 Sistemas Heterobimetálicos obtenidos a partir de Derivados Organometálicos MMe_n (M = Al, Ga, Zn)	37
5.9.1 Aluminogalosilicato-sulfuro $\text{LAl}(\mu\text{-O})(\mu\text{-S})(\text{MeGa}\cdot\text{thf})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (8)	38
5.9.2 Aluminosilicato $\text{LAl}(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2\cdot\text{THF}$ (9)	41
5.9.3 Aluminogalosilicato $\text{LAl}(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})(\text{GaMe}_2)(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (10)	45
5.9.4 Aluminozincosilicato $[\text{LAl}(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O})\text{Si}(\mu_3\text{-O})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2(\mu_4\text{-Zn})(\text{ZnMe})_2$ (11)	47
5.10 Reactividad de los Metaloligantes 4 y 5	52
D Exploración de la Reactividad ante Agentes Hidrolíticos y Pruebas de Descomposición Termolítica de 6 – 11	
5.11 Estabilidad y Reactividad de 6 – 11 ante Agentes Hidrolíticos selectos	53
5.12 Pruebas de Descomposición Térmica de 6 – 11	54
5.12.1 Ruta Termolítica Directa	55
5.12.2 Ruta Solvotérmica	57
5.13 Consideraciones finales	59
6 Conclusiones	61
7 Sección Experimental	
7.1 Consideraciones Generales	62
7.2 Determinaciones Experimentales	62
7.3 Reactivos de Partida	63
7.4 Síntesis de 1 – 11	
7.4.1 $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (1)	64
7.4.2 $\text{LAl}(\text{OH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2\cdot\text{THF}$ (2)	64
7.4.3 $\text{LAl}(\text{H})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ (3)	65
7.4.4 $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ (4)	66
7.4.5 $\text{LAl}(\text{OH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ (5)	66
7.4.6 $\text{LAl}(\text{SLi})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OLi}\cdot\text{thf})(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (6)	67
7.4.7 $[\text{LAl}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\mu\text{-O})\text{Li}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2\cdot\text{THF}$ (7)	67
7.4.8 $\text{LAl}(\mu\text{-O})(\mu\text{-S})(\text{MeGa}\cdot\text{thf})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (8)	68
7.4.9 $\text{LAl}(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2\cdot\text{THF}$ (9)	69

7.4.10 $\text{LAl}(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})(\text{GaMe}_2)(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (10)	69
7.4.11 $[\text{LAl}(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O})\text{Si}(\mu_3\text{-O})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2(\mu_4\text{-Zn})(\text{ZnMe})_2$ (11)	70
8 Tratamiento de Residuos	71
9 Datos Cristalográficos	
9.1 $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (1)	72
9.2 $\text{LAl}(\text{OH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2 \cdot \text{THF}$ (2)	73
9.3 $\text{LAl}(\text{H})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ (3)	74
9.4 $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ (4)	75
9.5 $\text{LAl}(\text{OH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ (5)	76
9.6 $\text{LAl}(\text{SLi})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OLi} \cdot \text{thf})(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (6)	77
9.8 $\text{LAl}(\mu\text{-O})(\mu\text{-S})(\text{MeGa} \cdot \text{thf})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (8)	78
9.9 $\text{LAl}(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2 \cdot \text{THF}$ (9)	79
9.10 $\text{LAl}(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})(\text{GaMe}_2)(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (10)	80
8.11 $[\text{LAl}(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O})\text{Si}(\mu_3\text{-O})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2(\mu_4\text{-Zn})(\text{ZnMe})_2$ (11)	81
9 Publicaciones derivadas de este trabajo	82
10 Referencias	83

Índice de figuras, esquemas y tablas.

Figuras	Pág.		
F 1	1	E 4	11
F 2	4	E 5	13
F 3	5	E 6	13
F 4	7	E 7	15
F 5	8	E 8	17
F 6	8	E 9	22
F 7	9	E 10	23
F 8	19	E 11	24
F 9	20	E 12	25
F 10	27	E 13	32
F 11	27	E 14	35
F 12	28	E 15	37
F 13	30	E 16	39
F 14	30	E 17	41
F 15	33	E 18	45
F 16	36	E 19	47
F 17	39	E 20	52
F 18	39	E 21	53
F 19	43		
F 20	46		
F 21	49		
F 22	55		
F 23	56		

Esquemas

E 1	3
E 2	10
E 3	11

Tablas

T 1	28
T 2	51
T 3	57

Abreviaturas y símbolos usados en este trabajo

AE	Análisis elemental
Ar	2,6- ⁱ Pr ₂ C ₆ H ₃ (2,6-di-isopropilfenilo)
arom.	Aromático
ATG	Análisis termogravimétrico
ⁿ Bu	Grupo <i>n</i> -butilo
^t Bu	Grupo <i>tert</i> -butilo
calc.	Calculado
Cp	Ciclopentadienilo
CVD	Deposición química de vapor
<i>d</i>	Señal doble
<i>d_n</i>	Número de átomos de deuterio por molécula
<i>db</i>	Señal débil
diox	Dioxano
δ	Desplazamiento químico
desc.	Descomposición
despl.	Desplazamiento
disoln.	Disolución
DRXP	Difracción de rayos-X de polvos
E	Oxígeno (O) o elemento calcógeno (S, Se, Te)
elong.	Elongación
equiv.	Equivalente(s)
EM-IE	Espectrometría de masas por impacto electrónico
<i>f</i>	Señal definida
Φ	Grupo fenilo
<i>hm</i>	Señal encimada (hombro)
HMDS	Hexametildisilazano
<i>i</i>	Señal intensa
IR	Espectroscopia infrarroja
ⁱ Pr	Grupo isopropilo
λ	Longitud de onda

L	Ligante [$\{(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NC}(\text{Me})\}_2\text{CH}\text{]}^-$
Ln	Metal lantánido
L^{Mes}	Ligante [$\{2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NC}(\text{Me})\}_2\text{CH}\text{]}^-$
<i>m</i>	Señal múltiple
$\tilde{\nu}$	Número de onda en espectroscopia infrarroja
μ	Puente
M	Metal
<i>M</i>	Concentración molar
M^+	Ion molecular
Me	Grupo metilo
<i>m/z</i>	Relación masa/carga
Pf.	Punto de fusión
ppm	Partes por millón
prom.	Promedio
ρ	Densidad
R, R', etc.	Sustituyente orgánico
Rend.	Rendimiento
refls.	Reflexiones
RNM	Resonancia nuclear magnética
<i>s</i>	Señal simple
<i>sa</i>	Señal ancha
SBU	Unidad secundaria de construcción
sept.	Septeto
SSP	Precursor de una sola fuente
THF	Tetrahidrofurano
thf	Tetrahidrofurano coordinado
TMS	Tetrametilsilano
<i>V</i>	Volumen
X	Elemento halógeno (F, Cl, Br, I)
Z	Grupo funcional -H, -OH, -SH
Z	Número de moléculas por celda unidad

Declaratoria

Este trabajo se realizó en los laboratorios 6 y 1-1 del Instituto de Química bajo la dirección del Dr. Raymundo Cea Olivares y en el laboratorio del Dr. Jiří Pinkas en la Facultad de Ciencias de la Universidad Masaryk en Brno, República Checa.

Los resultados de este trabajo fueron presentados en el Encuentro de Química Inorgánica EQI-2007, en la ciudad de Guanajuato, Gto. y en el International Conference on Coordination Chemistry ICC-38 – 2008, llevado a cabo en Jerusalén, Israel. También se presentó en los Simposios Internos (2007 y 2008) celebrados en el Instituto de Química. Todas las presentaciones fueron en la modalidad de cartel.

La investigación resultante de este trabajo es original, hasta la fecha se han publicado dos artículos derivados de esta investigación y ninguna parte de los resultados aquí presentados pertenece a otras tesis.

Agradecimientos

Agradezco al Dr. Raymundo Cea, por la guía y confianza recibidos desde el principio de mi carrera y hasta ahora. Muy en especial al Dr. Vojtěch Jančík, quien supervisó el proyecto continuamente y ofreció todo el apoyo necesario para que éste llegara a su fin. Por todas sus sugerencias, discusiones y la motivación recibida, su contribución a este trabajo es invaluable. También al Dr. Jiří Pinkas, por recibirme en la estancia realizada en su laboratorio en la Universidad Masaryk, así como por las discusiones y el apoyo recibido. Agradezco a la Dra. Mónica Moya por las discusiones y consejos que fueron decisivos para enriquecer y acotar el proyecto. Mi agradecimiento al Comité Tutelar por los consejos recibidos en el transcurso de este trabajo, así como a los miembros del Jurado de este examen, por sus observaciones y diligencia. A la Coordinación del Posgrado en Ciencias Químicas por el siempre eficiente apoyo recibido y las facilidades otorgadas. A los miembros de los laboratorios 6, 1-1 y C. Este trabajo no hubiera sido terminado sin el apoyo del personal técnico del Instituto de Química, por lo que agradezco a la M. en C. María de las Nieves Zavala Segovia por las determinaciones de espectros de RNM multinuclear, así como por el entrenamiento recibido en el manejo de algunos equipos. Al Dr. Rubén Alfredo Toscano, por la medición y determinación de las estructuras de rayos-X presentadas en esta tesis, también a la M. en C. Rocío Patiño por las determinaciones de IR. En general, a los técnicos académicos y personal administrativo del Instituto de Química que contribuyó y facilitó la realización de este trabajo. Mi agradecimiento especial al Mgr. Zdenek Moravec (Universidad Masaryk) por toda la ayuda recibida durante mi estancia en Brno.

Agradezco a CONACyT por la Beca de Doctorado otorgada, así como la Beca Mixta para realizar la estancia en la Universidad Masaryk de junio a noviembre de 2008. Asimismo, agradezco a UNAM-PAPIIT por el apoyo otorgado en la compra de reactivos y el financiamiento para acudir al congreso ICC-38. También al programa PAEP, por el apoyo económico para la compra de reactivos. Finalmente, agradezco a la Coordinación del Posgrado en Ciencias Químicas por el apoyo económico para presentar este trabajo en el congreso ICC-38 en Jerusalén, Israel.

Mi agradecimiento final a toda la gente que, directa o indirectamente, contribuyó para que esta tesis se encuentre ahora escrita.

Ciudad de México, Febrero 2009

*A mi familia, para quien
nos deja y los que llegarán.*

También a M y B.

By this art you may contemplate
the variation of the 23 letters...

The Anatomy of Melancholy,
Part. 2, sect. II, mem. IV.

J. L. Borges, *La Biblioteca de Babel*

We are products of editing, not authorship.

G. Wald

1 Introducción

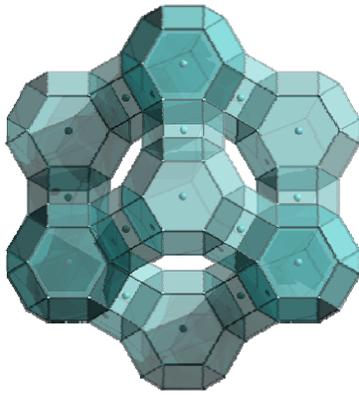


Figura 1. Estructura cristalina del mineral faujasita, cada lado representa un enlace Al–O–Si.

Los aluminosilicatos son minerales formados por oxígeno, aluminio y silicio, los tres elementos más abundantes en la corteza terrestre. Se encuentran distribuidos en una gran variedad de familias y composiciones.^[1] En particular, los aluminosilicatos tipo zeolita pertenecen a una familia de materiales microporosos con gran variedad estructural – los tectosilicatos–, cuya característica principal es que forman canales tridimensionales de muy diversas estructuras. Gracias a dicha variedad estructural y composición química, pueden utilizarse como mallas moleculares o agentes catalíticos. Por ejemplo, la faujasita (mostrada en la Figura 1), está compuesta de aluminio (o galio), oxígeno y silicio en una razón M/Si de 2.48 (M = Al, Ga). Este mineral microporoso (48 % de su volumen está vacío) se encuentra en la naturaleza y, entre otros usos, es ampliamente usado como catalizador en el craqueo (*cracking*) de las fracciones pesadas del petróleo, para dar lugar a otras más ligeras que puedan utilizarse en combustibles como las gasolinas. Por su parte, la zeolita sintética Y –que difiere de la faujasita sólo en el contenido de silicio– también es usada como soporte de paladio o platino en el craqueo asistido con hidrógeno (*hydrocracking*), para incrementar el contenido de fracciones aromáticas de los productos de refinación.^[2b,c] Ejemplos como el anterior abundan, ya que más de la mitad de los procesos de refinación del petróleo dependen de algún material tipo zeolita, sea ésa natural o sintética.^[3] En este sentido, se ha observado que la inclusión de otros elementos –tanto metales como no metales– en las zeolitas puede generar estructuras novedosas e incluso mejorar las propiedades catalíticas del material. Por ejemplo, la zeolita Y ha desplazado a la faujasita del mercado (Y posee una fórmula más rica en silicio), ya que es térmicamente más estable durante el craqueo, además de tener mejor selectividad.^[2c]

Debido a su uso masivo y de bajo costo, hasta la fecha se conoce una gran cantidad de estos materiales, tanto naturales como sintéticos. Sin embargo, es importante

destacar que existen aspectos que no han sido explorados a fondo. Lo anterior se refiere al aislamiento, caracterización estructural y estudios de reactividad de unidades moleculares simples de dichos minerales zeolíticos, esto es, la preparación de entidades moleculares que representen las unidades básicas de minerales como los aluminosilicatos.^[4] Las ventajas de obtener sistemas moleculares que representen la composición estructural de los minerales son claras, pues éstos pueden verse como representaciones de las unidades básicas que componen cualquier mineral (también conocidas como SBUs, de *Secondary Building Units*), con la ventaja de ser entidades discretas solubles, lo cual permite utilizarlas como modelos moleculares para estudiar las reacciones que suceden en la superficie de los minerales.^[5] Una ventaja más de aislar sistemas heterobimetálicos discretos es su utilización como precursores de una sola fuente (SSPs, de *Single Source Precursors*) en la obtención de materiales multimetálicos más regulares que los obtenidos por métodos tradicionales como sol-gel.^[6]

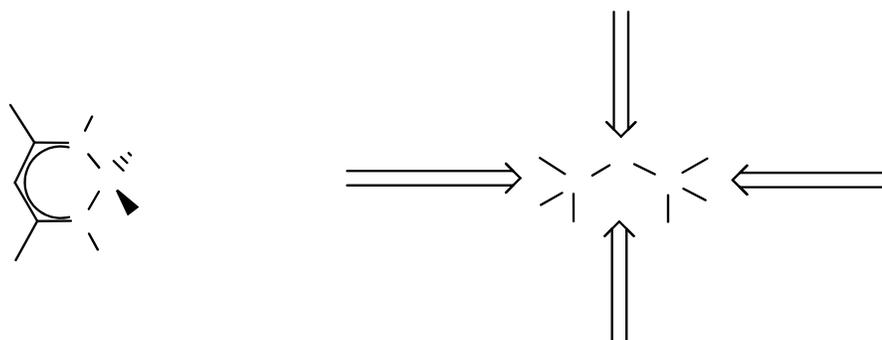
Partiendo de lo anterior, en este proyecto se propone la preparación de aluminosilicatos moleculares que sean reactivos, con el fin de conocer y sistematizar su reactividad, lo cual también puede dar acceso a derivados heterobimetálicos sin precedente.

En este trabajo se desarrolló una estrategia para sintetizar aluminosilicatos moleculares y reactivos, lo cual por sí mismo es un reto sintético importante, ya que hasta ahora se han obtenido un número limitado de ellos,^[14,21k,25] pero ninguno ha podido ser utilizado posteriormente como reactivo para transformaciones ulteriores. De este modo, el objetivo de la aproximación aquí presentada es obtener aluminosilicatos que contengan otros metales, esto es, utilizar dichos aluminosilicatos como metaloligantes en la obtención de sistemas heterobimetálicos. Conviene resaltar que existen unos cuantos ejemplos aislados de aluminosilicatos heterobimetálicos moleculares,^[21k,1,m] e interesantemente, éstos han recibido mucha atención debido a su diversidad estructural y propiedades catalíticas.^[21k,1,m] Desde aquí resulta claro el interés por obtener aluminosilicatos moleculares con grupos funcionales reactivos, ya que esto daría acceso a una química rica en posibilidades que aún no ha sido explorada.

A continuación se presenta la problemática de la preparación de aluminosilicatos heterobimetálicos, luego, se detallan las principales aproximaciones realizadas hasta la

fecha. Primero se describe la aproximación basada en derivados de silicio, principalmente la química de los silanoles, que da lugar a una gran variedad de silsesquioxanos y siloxanos. Posteriormente, se aborda la química de los derivados β -dicetiminato de aluminio y las ventajas que ésta ofrece en la obtención de sistemas heterobimetálicos. Al final se detalla la aproximación usada en este trabajo, donde a partir de alcoxisilanoles y derivados β -dicetiminato de aluminio es posible aislar aluminosilicatos moleculares solubles, reactivos y estables, que dan lugar a sistemas heterobimetálicos sin precedente.

En el Esquema 1 se resumen las principales aproximaciones para obtener compuestos que contienen enlaces Al–O–Si –la mayoría de ellos aluminosiloxanos– (desarrollada en los apartados 2.1, 2.3.1 y 2.3.2). También se incluye la aportación desarrollada en este trabajo (2.5), que como se verá, es la única que da lugar a aluminosilicatos heterobimetálicos de forma sistemática ante una variedad de precursores organometálicos.



Esquema 1. Rutas principales de obtención de sistemas que contienen enlaces Al–O–Si (Secciones 2.1, 2.3.1 y 2.3.2) y ruta desarrollada en este trabajo (2.5).

2 Antecedentes

“It’s a poor sort of memory that only works backwards”,
the Queen remarked.

L. Carroll, *Through the Looking Glass,
and What Alice Found There*, Cap. V

2.1 Aluminosilicatos: panorama y limitaciones

Desde un punto de vista sintético, la ruta ideal para preparar cualquier mineral que contuviera dos o más elementos distintos comenzaría con un óxido –o una mezcla de óxidos– y, luego de algunas manipulaciones químicas, disgregarlo en cúmulos de diversos tamaños, para después intercalar entre ellos grupos orgánicos, formando así óxidos e hidróxidos organometálicos discretos y solubles, para luego hacerlos reaccionar entre sí.^[5a] En la práctica esto es casi imposible, y más aún en el caso de los aluminosilicatos, donde la gran energía reticular en los óxidos de partida y a la química inaccesible de compuestos como $\text{Al}(\text{OH})_3$ o $\text{Si}(\text{OH})_4$ hace imposible cualquier reacción. Es así que existen sólo unos cuantos elementos para los cuales la estrategia de mezclar hidróxidos es posible.^[7] Por su parte, la ruta común para preparar aluminosilicatos tipo zeolita es el método sol-gel,^[8] el cual consiste en llevar a cabo la hidrólisis parcial de mezclas de alcóxidos (también pueden usarse óxidos) metálicos, $\text{M}(\text{OR})_n$ (M = metal, R = alquilo o arilo), para producir especies intermediarias que contengan grupos $-\text{OH}$ por medio de una hidrólisis inicial. Luego se lleva a cabo la condensación de los grupos hidroxilo y los grupos alcóxido residuales, para obtener finalmente óxidos metálicos hidratados que forman los materiales zeolíticos.^[9] Sin embargo, controlar la homogeneidad de la mezcla durante la preparación es muy complicado, principalmente a causa de las diferentes velocidades de hidrólisis de los alcóxidos y/o óxidos involucrados, incluso cuando se tiene sólo aluminio y silicio.^[8b,10] Aún más, la introducción de un tercer elemento para llegar a materiales multimetálicos afecta considerablemente la

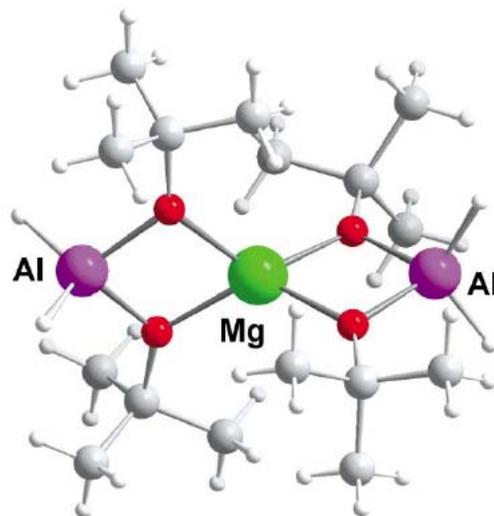


Figura 2. Estructura de rayos-X del precursor molecular (SSP) $\text{Mg}[(\text{tBuO})_2\text{AlH}_2]_2$ (Tomada de [6a]).

homogeneidad y genera materiales menos eficientes.^[8b] Considerando lo anterior, una de las alternativas más adecuadas es el uso de precursores de una sola fuente, que al incluir los elementos metálicos enlazados de manera específica y en las proporciones deseadas, puedan generar materiales heterobimetálicos regulares.^[6] Por ejemplo, el $Mg[(^iBuO)_2AlH_2]_2$ (Figura 2), luego de someterse a descomposición térmica, da lugar exclusivamente al óxido Mg_2AlO_4 con alta pureza, además de subproductos volátiles como isobuteno e hidrógeno.^[6a] De esta manera, los precursores multimetálicos de una sola fuente han servido para obtener materiales multimetálicos por métodos como depositación química de vapor (CVD), termólisis y solvólisis molecular directa, o sol-gel no hidrolítico, entre las principales.^[6a,11,12] Entre los precursores se incluyen alquil derivados, alcóxidos, hidróxidos, silanoles, acetatos o amidas, y la variedad de éstos se limita a la estabilidad y disponibilidad de los materiales de partida, que en el caso de aluminio y silicio es limitada.^[6a,12]

2.2 Aluminosilicatos Moleculares: Aproximaciones

Para lograr aislar representaciones moleculares de minerales aluminosilicato es crucial elegir precursores adecuados que puedan dar lugar a entidades suficientemente estables térmicamente, ya que existe un número importante de casos en los cuales la descomposición térmica vía autocondensación da lugar a agregados poliméricos amorfos con múltiples enlaces Si–O–Si, alto contenido de carbono o caracterizados de forma incompleta.^[13]

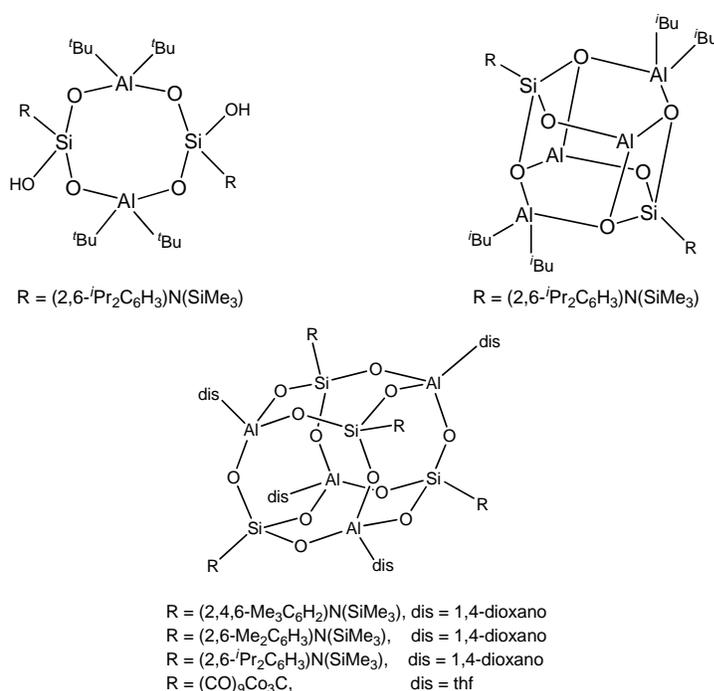


Figura 3. Ejemplos de Aluminosiloxanos obtenidos a partir de diversas especies AlR_3 y silanoles.

De manera general, la obtención de aluminosilicatos moleculares se ha visto limitada por la disponibilidad de los precursores tanto de aluminio como de silicio, ya que la gran tendencia a la autocondensación que éstos presentan dificulta su utilización.^[14] En este sentido, la mayoría de las contribuciones en el área corresponden a la síntesis de sistemas aluminosiloxano, partiendo de derivados $R_nSi(OH)_{4-n}$ ($R =$ alquilo, arilo, alcoxi, ariloxi; $n = 1 - 3$), los cuales han servido para obtener un número importante de estructuras poliédricas que contienen el fragmento Al–O–Si (por ejemplo, Figura 3), pero difieren de los aluminosilicatos porque cuentan con enlaces Si–C en lugar de Si–O, lo cual suele proveerlos de estabilidad hidrolítica, pero los hace inconvenientes como precursores de materiales, ya que debido a la estabilidad del enlace Si–C los materiales resultantes suelen estar contaminados con diversas especies carbonadas.^[15] A continuación se muestran las principales aproximaciones en la obtención de sistemas basados en silanoles, que da lugar a la química de los silsesquioxanos y siloxanos en la obtención de derivados que contienen otros metales. Después se tocará la química de los derivados β -dicetiminato de aluminio, de donde se desprende la aproximación de síntesis tratada en este trabajo.

2.3 Derivados de Silanoles y Siloxanos

2.3.1 Silsesquioxanos: aluminosiloxanos oligoméricos

Los trabajos en silsesquioxanos datan de 1946^[16] y son los más abundantes en el área. También conocidos como POSS (*Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes*), son agregados oligoméricos resultado de la policondensación de especies $RSi(OH)_3$ generadas *in situ*, normalmente a partir de derivados $RSiCl_3$ ($R =$ alquilo, arilo). Poseen la fórmula general $[RSiO_{3/2}]_{2n}$ y debido a su gran similitud con los aluminosilicatos y a su química más accesible, han sido ampliamente investigados como modelos moleculares y precursores en la síntesis de sistemas que contienen metales de prácticamente todos los grupos de la tabla periódica.^[17] En particular, existen algunos ejemplos de silsesquioxanos que contienen aluminio (Figura 4). Éstos han sido utilizados en una gran variedad de áreas, como en modelos moleculares de los sitios de aluminio en zeolitas o superficies de sílica donde se ha depositado alúmina, así como catalizadores en la aceleración de ciertas reacciones Diels-Alder.^[18] También se han usado como precursores de una sola fuente (SSPs) para obtener materiales microprosos basados en galosilicatos.^[18j] Sin embargo, a pesar de que los silsesquioxanos reproducen las unidades básicas de los materiales zeolíticos (mejor conocidos como

SBU, de *Secondary Building Units*), poseen relaciones Al:Si bajas, pues están constituidos en su mayoría por enlaces Si–O–Si, además, debido a la naturaleza de las reacciones de policondensación para prepararlos, normalmente se tiene poco control sobre el grado de asociación de los productos, lo cual puede llegar a dificultar su aislamiento.^[17,18] En particular, ningún aluminosiloxano conocido contiene aluminio y silicio combinados con otros metales dentro de su esqueleto.

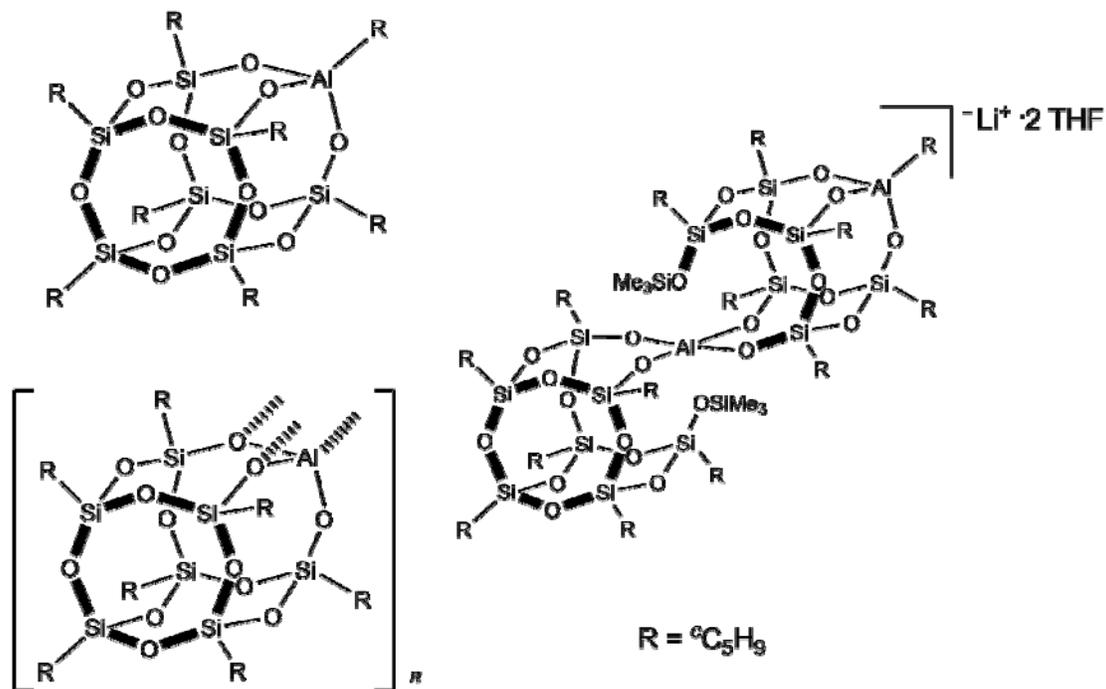


Figura 4. Ejemplos de silsesquioxanos que contienen aluminio.

2.3.2 Silanoles: el entorno ofrece mayor control en la reactividad

La otra aproximación para obtener sistemas heterobimetálicos que contengan aluminio y otros metales consiste en el desarrollo de silanoles resistentes a la condensación que puedan aislarse y utilizarse como reactivos, con el fin de tener acceso a una variedad en composición y estructural más rica que con los sistemas silsesquioxano.^[19] Debido a que su estabilidad depende del número de grupos –OH que posean, la utilización de grupos funcionales electroattractores muy voluminosos es crucial para estabilizarlos.^[19c] Hasta ahora se han aislado varios silanotrioles, de fórmula RSi(OH)₃ (por ejemplo, R = (2,4,6-Me₃C₆H₂)(SiMe₃)N–, (2,6-Me₂C₆H₃)(Me₃Si)N–, (2,6-ⁱPr₂C₆H₃)(Me₃Si)N–, Co₃(CO)₉C–, (2,4,6-^tBu₃-C₆H₂)O–, (2,6-ⁱPr₂-4-MeC₆H₃(Me₃Si)N–, ver Figuras 3 y 5).^[20] Con estos silanotrioles se ha obtenido una importante variedad de sistemas oligoméricos y poliédricos que, de manera análoga a los silsesquioxanos, reproducen los motivos principales presentes en las

zeolitas.^[19b,20,21] A partir de éstos, diversos sistemas heterobimetálicos han sido preparados, entre los cuales se hallan dos aluminosiloxanos heterobimetálicos con litio y sodio (Figura 5), que se aislaron como sales de fórmula $[M\cdot thf]_4\{[(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}(\text{SiO}_3)]_4(\text{AlH})_4\}$ ($M = \text{Li}, \text{Na}$).^[A21a]

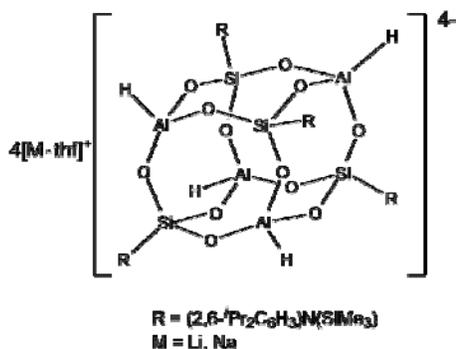


Figura 5. Aluminosiloxanos heterobimetálicos que reproducen los motivos básicos de las zeolitas ($D4R$ en este caso).

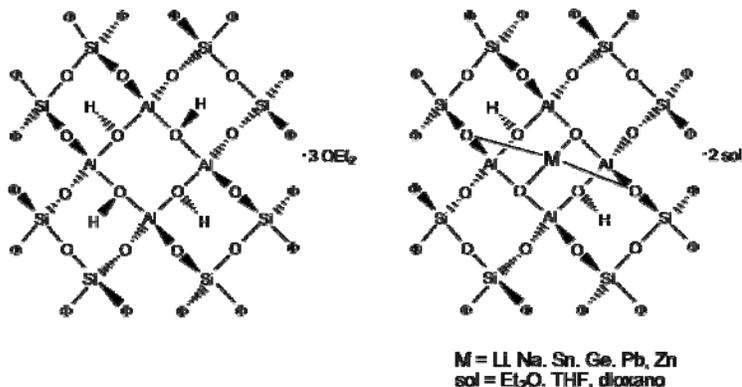


Figura 6. Oligoaluminosiloxano $[\Phi_2\text{SiO}]_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4\cdot 3 \text{ OEt}_2$ y sus derivados heterobimetálicos ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ge}, \text{Zn}, \text{Pb}$).

Además de los silanotrioles mencionados arriba, también se han utilizado silanodioles ($\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$, $\text{R} =$ alquilo, arilo, alcoxi, ariloxi) como reactivos para obtener aluminosiloxanos.^[22] El ejemplo más sobresaliente es el oligoaluminosiloxano $[\Phi_2\text{SiO}]_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4\cdot \text{OEt}_2$ (Figura 6),^[22a] obtenido a partir de $\Phi_2\text{Si}(\text{OH})_2$ y *ter*-butoxialano, con el cual se han obtenido sistemas heterobimetálicos con Li, Na Ge, Zn y Pb.^[23]

Finalmente, los mono-silanoles (R_3SiOH , $\text{R} =$ alquilo, arilo, alcoxi, ariloxi) son los más estables entre todos los mencionados y han sido utilizados para estudiar la cinética de la reacción de hidrólisis del enlace $\text{Si}-\text{OH}$.^[8,9,24] Particularmente, los alcoxisilanoles han sido utilizados en la obtención de sistemas moleculares aluminosilicato, por ejemplo $\text{Al}[\text{OSi}(\text{O}^i\text{Bu})_3]_3(\text{HO}^i\text{Pr})\cdot 1/2 [\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3]_4$ y $\{(\text{O}^i\text{Bu})_3\text{SiO}\}(\text{O}^i\text{Pr})(\mu\text{-O}^i\text{Pr})\text{Al}\}_2$, los cuales fueron utilizados como precursores de una sola fuente en la obtención de xerogeles aluminosilicato.^[14] Los compuestos más sobresalientes son los aluminosilicatos heterobimetálicos moleculares $[\text{Ln}\{\text{OSi}(\text{O}^i\text{Bu})_3\}(\text{AlMe}_4)_2(\text{AlMe}_3)]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$),^[21k] los únicos conocidos hasta ahora. Dichos compuestos fueron preparados para reproducir la actividad catalítica de una superficie de sílica donde se depositó $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$. El último ejemplo sobresaliente es la sal de tetrametilamonio $[\text{NMe}_4]_4[\text{H}_8\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{20}]\cdot 24 \text{ H}_2\text{O}$, que posee grupos terminales $-\text{OH}$ unidos a Al y Si, pero es una molécula insoluble en disolventes orgánicos y no existen reportes de su reactividad.^[25] Por lo tanto, no se conocen otros ejemplos de aluminosilicatos moleculares, contengan o no otros metales.

2.4 Derivados β -dicetiminato de aluminio como precursores de sistemas heterobimetálicos

Inicialmente, la estrategia para aislar precursores con grupos funcionales y reactivos que dieran lugar a especies heterobimetálicas (principalmente Al–OH) estuvo centrada en la hidrólisis controlada de entidades alquil- y arilaluminio, tomando en cuenta la reactividad del enlace Al–C ante diversos agentes hidrolíticos.^[4] Adicionalmente, un factor que multiplicó el interés por preparar este tipo de compuestos fue el descubrimiento de la actividad del metilalumoxano (MAO) como cocatalizador extremadamente activo en la polimerización de etileno y propileno, encontrado por Sinn y Kaminsky.^[26] Por tales motivos, lograron obtenerse una gran cantidad de alumoxanos – algunos de ellos heterobimetálicos–, casi todos con grupos hidroxilo puente,^[26,27] y sin la capacidad de controlar del número de grupos μ -OH formados por molécula. Adicionalmente, debido al poco control durante la autocondensación y variedad estructural de los sistemas que contienen silanoles, la síntesis de aluminosilicatos –y sistemas heterobimetálicos en general– es una tarea sumamente compleja si no se consideran otras alternativas.

Recientemente, se encontró que la utilización de precursores de aluminio basados en el ligante β -dicetiminato **L** (**L** = [$\{(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NC}(\text{Me})\}_2\text{CH}\}^-$), preparado por Feldman y colaboradores en 1997,^[28] es una alternativa eficaz para obtener sistemas heterobimetálicos. Durante los últimos años, Roesky y colaboradores lograron aislar especies de aluminio sin precedente que contienen enlaces Al–H, –EH (E = O, S, Se; Figura 7)^[29–33] altamente reactivos, los cuales a su vez han servido como materias primas en la síntesis de sistemas heterobimetálicos conteniendo diversos metales. Debido a que el ligante posee un entorno estérico demandante y se une fuertemente al metal, es posible

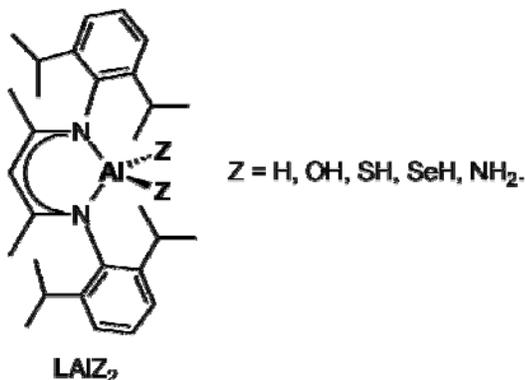
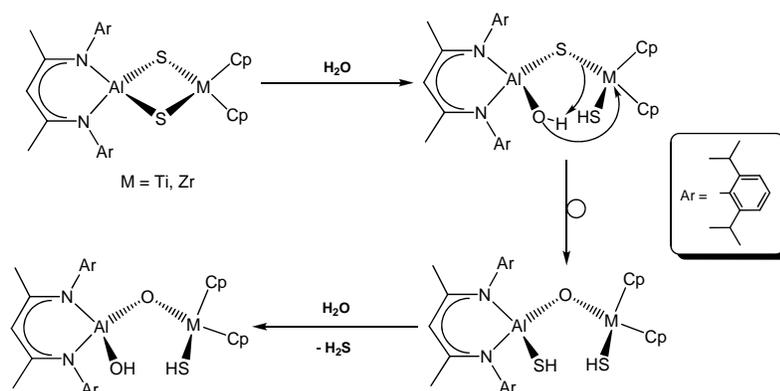


Figura 7. Derivados del ligante β -dicetiminato [$\{(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NC}(\text{Me})\}_2\text{CH}\}^-$ (**L**) con Al.

estabilizar especies inusuales de aluminio, como los hidróxidos $\text{LAl}(\text{OH})_2$ ^[30] y $\text{LAlMe}(\text{OH})$,^[31] además de los calcogenuros $\text{LAl}(\text{SH})_2$ ^[32] y $\text{LAl}(\text{SeH})_2$,^[33] obtenidos a partir del dihidruro LAlH_2 ,^[33] así como la diamida $\text{LAl}(\text{NH}_2)_2$,^[34] entre los ejemplos más sobresalientes. Asimismo, el uso de dichos derivados de aluminio como precursores de sistemas heterobimetálicos ha crecido rápidamente, debido a que algunos de ellos poseen actividad catalítica importante.^[26,35]

En cuanto a los hidróxidos, LAlMe(OH) es más estable que LAl(OH)_2 , probablemente debido al grupo metilo, que es una base menos dura comparada con el grupo hidroxilo. Tomando en cuenta lo anterior, se han obtenido diversos derivados heterobimetálicos de LAlMe(OH) , haciéndolo reaccionar con los derivados organozirconio Cp_2ZrMe_2 y $\text{Cp}_2\text{Zr(H)Cl}$, dando lugar a $\text{LAl(Me)(}\mu\text{-O)Zr(Me)Cp}_2$ y $\text{LAl(Me)(}\mu\text{-O)Zr(Cl)Cp}_2$,^[31a] reactivos que incluso han probado ser catalizadores muy eficientes en la polimerización de etileno, en presencia de MAO como cocatalizador.^[31b] Asimismo, también se han obtenido sistemas heterobimetálicos con aluminio y metales lantánidos, del tipo Al-O-Ln : $\text{LAl(Me)(}\mu\text{-O)(thf)LnCp}_2$ ($\text{Ln} = \text{Yb, Er, Dy}$), $\text{LAl(Me)(}\mu\text{-O)YbCp}_2$, $\text{LAl(Me)(}\mu\text{-OH)LnCp}_3$ ($\text{Ln} = \text{Er, Dy}$), y $\text{LAl(Me)(}\mu\text{-O)SmCp}_3$,^[36] algunos de los cuales resultaron ser catalizadores útiles en la polimerización de ϵ -caprolactona.^[35a,36] Además, durante los últimos dos años se reportaron algunos otros sistemas heterobimetálicos con titanio y zirconio, como el $[\text{LAl(Me)O}]_2\text{M(NMe}_2)_2$ ($\text{M} = \text{Ti, Zr}$),^[37] así como magnesio, $[\text{LAl(Me)O}]_2\text{Mg(thf)}_2$,^[38] en incluso el derivado sililado $\text{LAl(OSiMe}_3)\text{OH}$,^[39] obtenido a partir de AlCl_3 y LiOSiMe_3 , luego de una hidrólisis controlada. Es importante resaltar que una parte importante de los derivados heterobimetálicos descritos presentan actividad catalítica sobresaliente en procesos como la polimerización de olefinas o ϵ -caprolactona.^[35a,40]

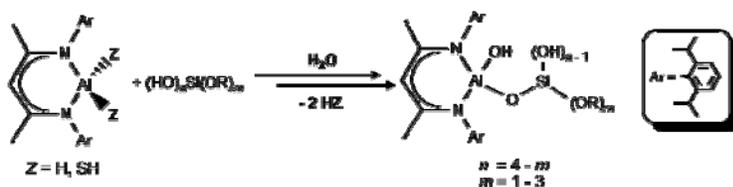
Por su parte, el bishidrosulfuro LAl(SH)_2 ha mostrado ser un excelente ligante en la preparación de sulfuros heterobi- y heterotrimetálicos de aluminio, como lo son $\{\text{LAl(SH)[SLi(thf)}_2]\}_2$, $\{\text{LAl}[(\text{SLi})_2(\text{thf})_3]\}_2 \cdot 2 \text{ THF}$ ^[41] y $\text{LAl}(\mu\text{-S)}_2\text{MCp}_2$ ($\text{M} = \text{Ti, Zr}$),^[42] $\text{LAl}(\mu\text{-S)}_2\text{SnR}_2$ ($\text{R} = \text{Me, } \Phi$) y $[\text{LAl}(\mu\text{-S)}_2]_2\text{Sn}$,^[43] además del cúmulo $\text{L}_2\text{Al}_2\text{Ge}_4\text{Li}_2\text{S}_7$.^[44] En particular, es importante resaltar la reacción de hidrólisis controlada en los derivados $\text{LAl}(\mu\text{-S)}_2\text{MCp}_2$, que conduce al rompimiento del anillo de cuatro miembros para la formación de los óxidos-hidróxidos-hidrosulfuros $[\text{LAl(OH)(}\mu\text{-O)M(SH)Cp}_2]$ ($\text{M} = \text{Ti, Zr}$)^[45] (Esquema 2).



Esquema 2. Hidrólisis controlada de los sulfuros heterobimetálicos $\text{LAl}(\mu\text{-S)}_2\text{MCp}_2$ ($\text{M} = \text{Zr, Ti}$).

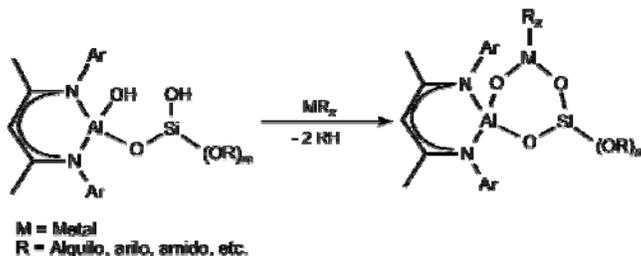
2.5 Síntesis de aluminosilicatos a partir de derivados β -dicetiminato de aluminio y silanoles voluminosos

En este trabajo, la estrategia de síntesis para aislar aluminosilicatos es la siguiente: con base en la reactividad de derivados β -dicetiminato de aluminio(III), como $\text{LAl}(\text{SH})_2$ o LAlH_2 , ante derivados que contienen grupos $-\text{OH}$, así como sus reacciones posteriores de hidrólisis controlada (Esquema 2),^[32,33,41-45] se consideró su utilización con alcoxisilanoles voluminosos como $(t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$ o $(t\text{BuO})_3\text{SiOH}$, considerando la formación de subproductos volátiles como H_2S o H_2 que desplacen el equilibrio y faciliten el aislamiento del aluminosilicato resultante. La reacción posterior de hidrólisis controlada daría lugar a sistemas aluminosilicato con grupos funcionales tanto $-\text{SH}$ como $-\text{OH}$ (Esquema 3).



Esquema 3. Reacción de obtención de aluminosilicatos moleculares a partir de derivados β -dicetiminato y alcoxisilanoles.

Finalmente, la síntesis de aluminosilicatos heterobimetálicos puede conseguirse al utilizar reactivos organometálicos adecuados, como alquilderivados, amidoderivados, etc., que tras la eliminación intermolecular de subproductos volátiles, den lugar a los correspondientes enlaces $\text{Al}-\text{O}-\text{M}$ y $\text{Si}-\text{O}-\text{M}$, formando principalmente sistemas anulares (ver Esquema 4).



Esquema 4. Obtención de sistemas heterobimetálicos a partir de metaloligantes aluminosilicato.

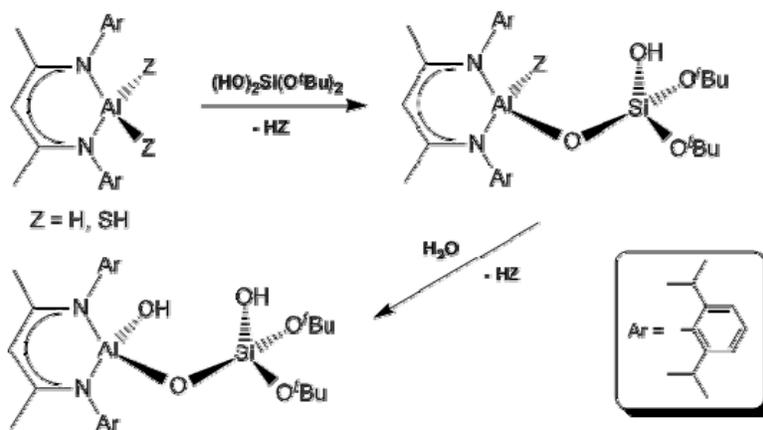
Es importante destacar que hasta la fecha no se conocen aluminosilicatos solubles que contengan grupos funcionales $-\text{H}$, $-\text{SH}$ u $-\text{OH}$ que además sean reactivos. Por lo tanto, tampoco se conocen derivados heterobimetálicos obtenidos a partir de aluminosilicatos. De esta manera, el tener acceso a aluminosilicatos que contengan grupos funcionales reactivos abre nuevos caminos para

generar sistemas heterobimetálicos novedosos, donde el reto principal es controlar la distribución de los metales para llegar a materiales regulares, lo que podría dar lugar a una nueva gama de precursores de una sola fuente (SSPs).

El estudio se acota a metales representativos selectos, tomando en cuenta las posibilidades de sistematización de la reactividad y entendimiento de la misma que ofrece la química de los bloques *s* y *p*.^[102] Además, existe una gran variedad de sistemas aluminosilicato que contienen dichos metales.^[2c,d,52]

3 Hipótesis

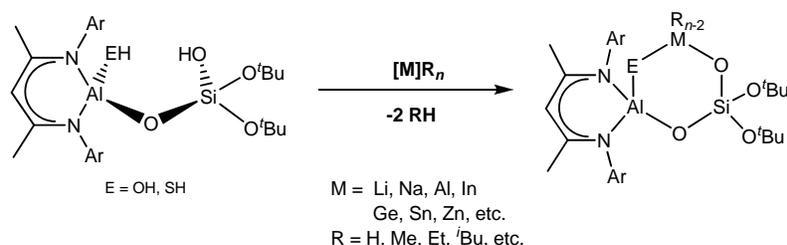
Es posible sintetizar aluminosilicatos moleculares mediante la reacción entre derivados β -dicetimidato de aluminio(III) y alcoxisilanoles, de donde la eliminación de subproductos gaseosos, aunada a la gran oxofilia del aluminio, darán lugar al esqueleto aluminosilicato, de donde se obtienen metaloligantes de tipo $(Z)Al-O-Si(OH)$ ($Z = H, SH$). Reacciones posteriores de hidrólisis controlada sobre el centro de aluminio pueden dar lugar a especies aluminosilicato con unidades $(HO)Al-O-Si(OH)$. En el Esquema 2 se muestran las dos reacciones.



Esquema 5

La modificación posterior del entorno estérico en el ligante puede ser determinante para aumentar la estabilidad y/o modular la reactividad de los grupos funcionales $Al-Z$ y $Si-OH$.

Una vez formados los metaloligantes, la síntesis de aluminosilicatos heterobimetálicos puede llevarse a cabo al aprovechar la reactividad de los centros $Al-EH$ ($E = S, O$) y $Si-OH$, de donde reacciones con derivados organometálicos de metales representativos selectos MR_n ($R = H$, alquilo, arilo, amido) pueden dar lugar a sistemas anulares $AlOSiOMO$, como se muestra en el esquema a continuación.



Esquema 6

4 Objetivos

Objetivo general

Desarrollar una estrategia sintética para obtener aluminosilicatos que sean solubles, reactivos y estables, con el fin de utilizarlos como metaloligantes ante derivados de metales representativos selectos en la obtención de sistemas heterobimetálicos novedosos. Lo anterior se traduce en contribuir en la sistematización de la química y diversidad estructural de los aluminosilicatos desde un punto de vista molecular, un enfoque poco explorado hasta ahora.

Objetivos particulares

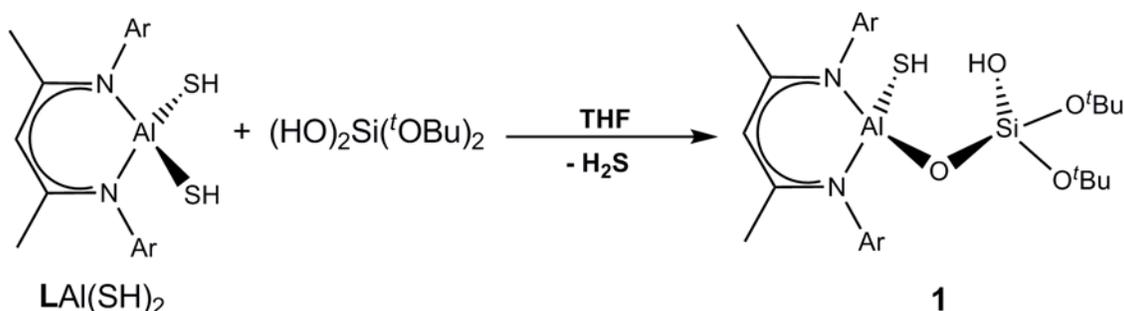
- i.* Sintetizar metaloligantes aluminosilicato con grupos funcionales Al-Z ($Z = \text{H, SH, OH}$) y Si-OH.
- ii.* Explorar la reactividad de dichos metaloligantes con precursores organometálicos que contengan metales representativos.

5 Resultados y Análisis

A Síntesis de Aluminosilicatos Bifuncionales

5.1 Preparación del aluminosilicato $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (**1**)

Tomando en cuenta los resultados obtenidos por Roesky y colaboradores en la obtención de sistemas $\text{M-O-M}'$ a partir de derivados como $\text{LAlMe}(\text{OH})$ ^[31,41-45] y $\text{LAl}(\text{SH})_2$ ^[32] con diversos derivados organometálicos, se consideró llevar a cabo la reacción entre el bis(hidrosulfuro) $\text{LAl}(\text{SH})_2$ y el silanodiol $(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$, de donde se obtuvo el aluminosilicato-hidrosulfuro **1** con rendimiento de 85 % (Esquema 7). El producto es un sólido blanco cristalino, que es estable bajo atmósfera inerte por tiempo indefinido.



Esquema 7. Obtención del metaloligante $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (**1**).

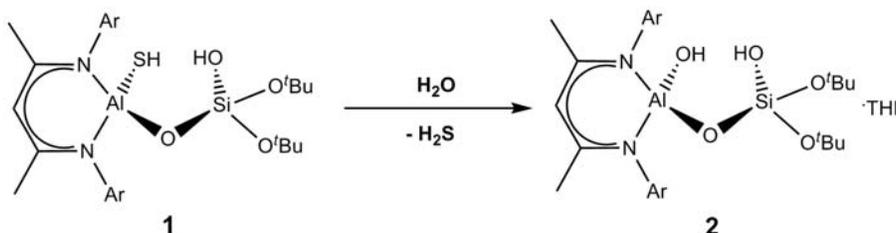
La reacción se lleva a cabo a baja temperatura y la fuerza motriz es la formación del enlace Al-O , altamente favorecido debido a la energía de enlace Al-O (511 kJmol^{-1}).^[11] También contribuye la formación del subproducto H_2S ($\Delta H_f^\circ = -39.7 \text{ kJ mol}^{-1}$),^[11] que escapa del medio de reacción y desplaza el equilibrio hacia la formación de **1**. El avance de la reacción fue seguido por medio de RNM ^1H , y a pesar de que la reacción inicia inmediatamente, ésta llega a su fin hasta 12 h después. Mediante IR se identificaron las señales correspondientes a los grupos funcionales $(\text{Al})\text{S-H}$ y $(\text{Si})\text{O-H}$, observadas en 2560 y 3462 cm^{-1} , respectivamente, mientras que en los reactivos de partida dichos grupos funcionales se encuentran en 2549 ($\text{LAl}(\text{SH})_2$)^[32] y 3333 cm^{-1} ($(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$).^[46] Podría pensarse que la reacción continúa con una segunda eliminación de H_2S , dando lugar a un anillo de cuatro miembros, sin embargo esto no sucede. De suceder dicha reacción, la tensión anular derivada de un anillo AlOSiO –cuyos enlaces fueran covalentes– sería muy grande, razón que justifica que hasta la fecha no se hallan observado dichos anillos. Otro factor importante es la

repulsión estérica entre el fragmento **L** y los grupos *tert*-butilo, y como se verá más adelante, ésta tiene una influencia clara tanto en la geometría como en la reactividad. Por su parte, el AE de **1** coincide con la composición mostrada en el título. En este sentido, es de resaltar el rendimiento y pureza obtenidos, que en buena medida se deben a lo favorecido de la reacción tras la formación de un producto único y la formación de un subproducto de reacción gaseoso, H₂S. Adicionalmente, por medio de EM-IE, se ubicó el ion molecular en 684 *m/z*, y éste corresponde a la fórmula **LAl(SH)(μ-O)Si(OH)(O^tBu)₂**. Adicionalmente, se identificó el fragmento correspondiente a la pérdida del grupo –SH, situado en 651 *m/z*. Asimismo, los valores 595 y 539 *m/z* son indicativos de la pérdida adicional de uno o dos grupos *tert*-butilo, respectivamente, mediante la eliminación de isobuteno, fenómeno observado previamente en moléculas que contienen grupos –O^tBu.^[14,15,47] En RNM ¹H se observa la señal correspondiente al hidrógeno del grupo –SH en –0.45 ppm, el cual se encuentra a campo más bajo que en el caso del hidrosulfuro de partida (δ –0.88 ppm),^[32] probablemente debido a la presencia de algún puente de hidrógeno intramolecular en el cual se encuentre involucrado el grupo –SH. Por otro lado, la señal que corresponde al protón del grupo Si–OH fue ubicada en 1.53 ppm. Adicionalmente, por RNM ¹H se identificaron las señales de los grupos *tert*-butilo y las correspondientes a los protones del ligante **L**, de donde puede apreciarse el efecto de sustitución asimétrica en el átomo de aluminio por el cambio de simetría de la molécula de *C*_{2v} a *C*_s, generándose dos septetos y cuatro dobletes, a diferencia de **LAl(SH)₂**, donde se halla un septeto y dos dobletes para los grupos ^tPr. Otra señal importante en la identificación del producto es la asociada al protón- γ (NC(H)CCNAI) del anillo β -dicetiminato, que para los derivados de aluminio aquí presentados se encuentra entre 4.70 y 5.15 ppm. Se observa siempre como una señal simple bien definida, y tiene un desplazamiento químico característico para cada derivado. En esta ocasión se encontró en 4.84 ppm. En lo que respecta a RNM ¹³C, fue posible identificar las señales correspondientes a todos los átomos de carbono en la molécula y, de forma similar a lo observado con el protón- γ , el carbono- γ se observa como una señal débil en.

Finalmente, es importante resaltar que **1** no tiene precedente, es el primer aluminosilicato que contiene también un grupo hidrosulfuro y –como se verá más adelante– es reactivo ante la reacción de hidrólisis y también ante derivados organometálicos selectos.

5.2 Síntesis del aluminosilicato $\text{LAl(OH)(}\mu\text{-O)Si(OH)(O}^t\text{Bu)}_2\cdot\text{THF}$ (**2**) a partir de la hidrólisis controlada de **1**

Aprovechando nuevamente la oxofilia del aluminio y la reactividad previamente observada en sistemas que contienen grupos hidrosulfuro,^[45] se llevó a cabo la reacción entre **1** y 1 equivalente de una disolución 1 M de H_2O en THF a $-173\text{ }^\circ\text{C}$, obteniéndose el aluminosilicato-hidróxido **2** (Esquema 8).



Esquema 8. Obtención del metaloligante $\text{LAl(OH)(}\mu\text{-O)Si(OH)(O}^t\text{Bu)}_2\cdot\text{THF}$ (**2**).

Como en el caso anterior, el avance de la reacción puede verificarse desde el principio, al liberarse H_2S como único subproducto formado. Nuevamente, la reacción procede gracias a la formación del enlace Al-O , para generar un hidróxido de aluminio. Aunque el producto se descompone en presencia de agua, cuando se encuentra puro es estable por tiempo indefinido. Asimismo, la ausencia del grupo hidrosulfuro puede confirmarse mediante IR, donde ahora se observan las señales de los enlaces AlO-H en 3541 cm^{-1} y SiO-H en 3357 cm^{-1} , ambos modos vibracionales de elongación-acortamiento. Por otro lado, el análisis de la EM-IE muestra el ion molecular en 668 m/z , así como pérdidas de uno de los grupos $-\text{OH}$ (651 m/z) –presumiblemente el unido al aluminio–, y finalmente las pérdidas de dos grupos isobuteno, previamente observadas en **1**. Por su parte, el análisis elemental difiere de la masa molecular obtenida por EM-IE, debido a que la fórmula contiene una molécula de THF que no se observó en el espectro EM-IE, siendo ésta entonces $\text{LAl(OH)(}\mu\text{-O)Si(OH)(O}^t\text{Bu)}_2\cdot\text{THF}$. En este sentido, mediante RNM ^1H siempre se observa una molécula de THF (1.40 y 3.56 ppm) por unidad de aluminosilicato, cuyo desplazamiento químico no difiere del THF residual, sin embargo, su integral es invariante aún luego de mantenerlo al vacío durante varias horas, lo cual sugiere que interactúa con **2** o se encuentra ocluido en la red cristalina. Adicionalmente, se identificaron ambos grupos hidroxilo, encontrados como señales simples en 0.95 (Al-OH) y 2.76 ppm (Si-OH). Nuevamente, de la misma manera que en **1**, se ubican los grupos *tert*-butilo y las resonancias correspondientes al ligante **L**, así como la multiplicidad característica de la presencia de átomos con entornos magnéticos diferentes unidos al centro de aluminio. Finalmente, la señal única asociada al protón- γ se encuentra en 4.86 ppm .

5.3 Descripción Molecular de los Aluminosilicatos **1** y **2**

Fue posible obtener monocristales adecuados de **1** y **2** para su determinación por rayos-X luego de recrystalizar los sólidos en una mezcla hexano/tolueno (**1**) y hexano/THF (**2**) a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. El compuesto **1** cristaliza en el grupo espacial romboédrico $R\bar{3}$, como un dímero centrosimétrico, formado por dos interacciones de hidrógeno ($\text{SiO}-\text{H}\cdots\text{O}^t\text{Bu}$, $2.14(2)\text{ \AA}$). Dentro de la unidad asimétrica se encuentra una molécula de **1** (Figura 8) y un tercio de una molécula de hexano altamente desordenada. A su vez, el fragmento $\text{Al}-\text{SH}$ está involucrado en una interacción de hidrógeno intramolecular con el átomo de oxígeno del segundo grupo *tert*-butilo como aceptor ($2.48(3)\text{ \AA}$). Por su parte, **2** (Figura 9) cristaliza en el grupo espacial monoclinico $P2_1/n$, donde también se encontró una molécula de THF con alto grado de desorden, sin embargo, su orientación y la dificultad para removerlo sugieren fuertemente la presencia de una interacción formal de hidrógeno entre el THF y el grupo hidroxilo del aluminio ($\text{AlO}-\text{H}\cdots\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$, $2.10(2)$, $2.13(2)\text{ \AA}$).

En el compuesto **2** también se observa una interacción intramolecular, en este caso sucede entre ambos grupos hidroxilo ($\text{SiO}-\text{H}\cdots\text{O}(\text{H})-\text{Al}$, $2.07(2)\text{ \AA}$). De este modo, la presencia de las interacciones de hidrógeno en **1** y **2** facilitan la explicación de las diferencias encontradas en IR y RNM ^1H , de donde resulta la $\text{SiO}-\text{H}\cdots\text{O}(\text{H})-\text{Al}$ de **2** la más fuerte (3357 cm^{-1}), seguida por la intermolecular $\text{SiO}-\text{H}\cdots\text{O}^t\text{Bu}$ de **1** (3452 cm^{-1}), y ambas resultan más débiles que la observada en $(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$ (3333 cm^{-1})^[46] que, como es de esperarse, son más fuertes que las presentes en **1** y **2**. Hay que destacar que las interacciones de hidrógeno encontradas no tienen precedente en la literatura y son los primeros modelos de la interacción entre los grupos funcionales $\text{Al}-\text{EH}$ ($\text{E} = \text{S}$ (**1**), O (**2**)) y $\text{Si}-\text{OH}$ dentro de la misma molécula. El único ejemplo de interacciones similares fueron observadas en el aluminosilicato $\text{Al}[\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_3(\text{HO}^i\text{Pr})\cdot\frac{1}{2}[\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3]_4$, que posee interacciones $\text{Al}(^t\text{Bu})\text{OH}\cdots\text{O}(^t\text{Bu})\text{Si}$ más débiles ($3.76(2)\text{ \AA}$).^[14] Además, **1** y **2** constituyen los primeros ejemplos de aluminosilicatos solubles y reactivos, además de estables ante la autocondensación, a pesar de poseer enlaces $-\text{OH}$. Lo anterior nos hace resaltar que se trata de compuestos donde existe un equilibrio brindado entre el efecto estérico y el entorno electrónico que confieren estabilidad suficiente a **1** y **2** para no descomponerse por autocondensación y además, como se verá en la Sección C, ser suficientemente reactivos. Estructuralmente hablando, el único compuesto similar a **1** y **2** es el $[\text{NMe}_4]_4[\text{H}_8\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{20}]\cdot 24\text{ H}_2\text{O}$, que contiene las mismas conectividades $(\text{HO})\text{Al}-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})$ y fue informado por Smolin en 1987.^[25] Dicho compuesto posee una estructura tipo $D4R$ (*i.e.* anillo

doble de cuatro lados) análoga a la presentada en la Figura 5. Sin embargo, no existen pruebas de su reactividad, además de ser insoluble en disolventes orgánicos.

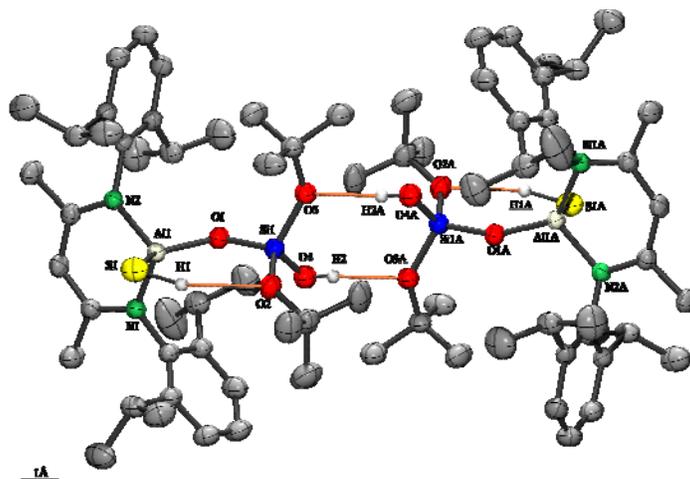


Figura 8. Estructura de rayos-X de **1**. Las elipsoides térmicas se muestran al 50 % de probabilidad. Sólo se muestran los átomos de hidrógeno involucrados en puentes de hidrógeno. Los átomos etiquetados con la letra A corresponden a la posición equivalente $\frac{5}{3} - x, \frac{1}{3} - y, \frac{4}{3} - z$. Distancias (Å) y ángulos (°) selectos: Al(1)–N(1) 1.891(2), Al(1)–N(2) 1.885(2), Al(1)–S(1) 2.222(1), Al(1)–O(1) 1.720(2), Si(1)–O(1) 1.591(2), Si(1)–O(2) 1.624(2), Si(1)–O(3) 1.637(2), Si(1)–O(4) 1.611(2), S(1)–H(1) 1.31(3), O(2)–H(3) 0.77(2); N(1)–Al(1)–N(2) 97.5(1), S(1)–Al(1)–O(1) 112.9(1), Al(1)–O(1)–Si(1) 146.5(1), O(1)–Si(1)–O(2) 106.3(1), O(1)–Si(1)–O(3) 112.9(1), O(1)–Si(1)–O(4) 109.3(1), O(2)–Si(1)–O(3) 110.6(1), O(2)–Si(1)–O(4) 112.7(1), O(3)–Si(1)–O(4) 105.2(1).

En la Tabla 1 (pág. 28) se muestran distancias y ángulos de enlace de los compuestos **1** – **5**. Al comparar los ángulos de enlace en **1** y **2** (Figuras 8 y 9), se encontró que Al-O-Si es el que sufre mayores cambios (**1**: 146.5(2), **2**: 136.8(2)°), presumiblemente debido al tipo de interacciones intra- e intermoleculares presentes en cada caso. De esta forma, el ángulo más agudo Al-O-Si corresponde a la interacción más fuerte (la intramolecular SiO–H···O(H)–Al, que es la más corta). Asimismo, la presencia de los puentes intermoleculares en el compuesto **1** contribuyen a generar un ángulo Al-O-Si más obtuso que el encontrado en **2**. Resalta también que **1** forme un dímero centrosimétrico y **2** no. Nuevamente, la presencia del fuerte puente de hidrógeno intramolecular en **2** podría ser el factor determinante que disminuye la disponibilidad de los grupos –OH para una posible interacción entre dos moléculas de **2**. En este sentido, la dirección de la interacción de hidrógeno –del (Si)O–H al OH(Al)– podría explicarse al comparar la acidez de Lewis y el entorno electrónico de cada centro, de donde resulta el silicio el más ácido (3+ de Al contra 4+ de Si, además de un entorno electrónico donde el silicio es claramente el más desfavorecido), lo cual tendría como consecuencia que el protón del grupo (Si)O–H sea el más ácido, y entonces se encuentre orientado hacia el oxígeno del aluminio, el cual –en comparación con el oxígeno unido al silicio– poseería densidad electrónica

suficiente para satisfacer la interacción de hidrógeno. Otra observación que coincide con la deficiencia electrónica en los átomos de oxígeno unidos al silicio, se encuentra al comparar en el compuesto **1** el número de interacciones de hidrógeno de los átomos unidos al silicio (tres: dos intermoleculares y una intramolecular) en comparación con los unidos al aluminio (una intramolecular).

En ambos aluminosilicatos la geometría del átomo de silicio es tetraédrica ligeramente distorsionada. En el átomo aluminio de cada metaloligante, la geometría también es tetraédrica distorsionada, pero se observa una mayor desviación del valor ideal de 109.5° , debido al ángulo N-Al-N (**1**: $97.5(1)$, **2**: $97.3(1)^\circ$), siendo ambos ángulos comparables a pesar de las claras diferencias estructurales visibles en el resto de la molécula, lo cual sugiere que el centro de aluminio no modifica sustancialmente su entorno electrónico, como ya se ha observado en estudios previos.^[30,48] En las Figuras 8 y 9 se muestran valores selectos de ángulos y distancias de enlace.

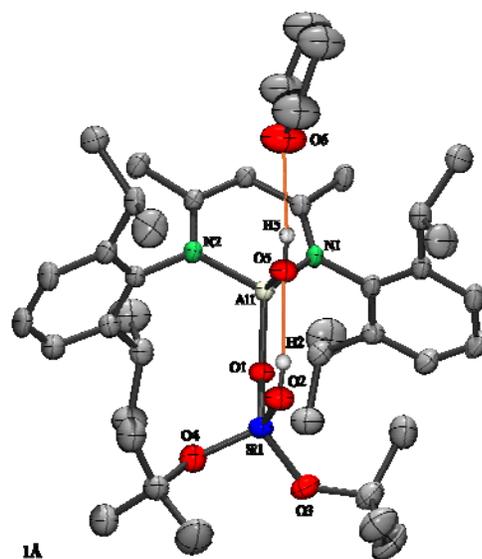


Figura 9. Estructura de rayos-X de **2**. Las elipsoides térmicas se muestran al 40 % de probabilidad. Sólo se muestra los átomos de hidrógeno involucrados en las interacciones intra- e intermoleculares. Distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) selectos: Al(1)–N(1) 1.891(3), Al(1)–N(2) 1.894(3), Al(1)–O(5) 1.715(3), Al(1)–O(1) 1.711(2), Si(1)–O(1) 1.602(2), Si(1)–O(2) 1.627(3), Si(1)–O(3) 1.623(3), Si(1)–O(4) 1.625(3), O(5)–H(5) 0.74(1), O(2)–H(2) 0.75(1); O(1)–Al(1)–O(5) $106.3(1)$, N(1)–Al(1)–N(2) $97.3(1)$, Al(1)–O(1)–Si(1) $132.8(1)$, O(1)–Si(1)–O(2) $110.4(1)$, O(1)–Si(1)–O(3) $112.5(1)$, O(1)–Si(1)–O(4) $106.7(1)$, O(2)–Si(1)–O(3) $109.8(1)$, O(2)–Si(1)–O(4) $112.2(2)$, O(3)–Si(1)–O(4) $105.2(1)$.

Las distancias Al–O(Si) presentes en **1** y **2** son semejantes entre sí (**1**: 1.720(2), **2**: 1.711(2) Å) y también con otros enlaces Al–OSi, como el presente en $[\text{NMe}_4]_4[\text{H}_8\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{20}] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ (1.701 Å prom.),^[25] y $\text{Al}[\text{OSi}(\text{O}^i\text{Bu})_3]_3(\text{HO}^i\text{Pr}) \cdot \frac{1}{2}[\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3]_4$ (1.704 Å prom.),^[14] aunque son ligeramente

más largas que las presentes en [$\{({}^t\text{BuO})_3\text{SiO}\}(\text{O}^i\text{Pr})(\mu\text{-O}^i\text{Pr})\text{Al}]_2$ (1.688 Å prom.)^[14] y a su vez, más cortas que las observadas en $[\text{Na}(\text{thf})]_4[\{\text{RN}(\text{SiMe}_3)\text{Si}(\mu\text{-O})_3\text{AlEt}\}_4]$ (R = 2,6- $^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) (1.764 Å prom.).^[21a] A pesar de tener conectividades distintas, las distancias de enlace Al–O(Si) (1.711(2) y Al–OH (1.715(2) Å) del compuesto **2** resultan iguales. Sin embargo, se encontró que existen varios ejemplos relacionados donde sucede lo mismo, como $\text{LAl}(\text{OH})_2$ (1.711 Å prom.)^[30] y $[\text{LAl}(\text{OH})]_2\text{O}$ (1.706 Å prom.),^[48] así como el alumoxano $[\text{L}^{\text{Mes}}\text{Al}(\text{OH})]_2\text{O}$ ($\text{L}^{\text{Mes}} = [\{2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NC}(\text{Me})\}_2\text{CH}]^-$) (Al–O(Al): 1.701(2); Al–O(H): 1.710(2)).^[49] Lo anterior puede adjudicarse a la tipo del enlace Al–O en esta familia de compuestos, que es de naturaleza considerablemente iónica,^[30] por lo que variaciones en el entorno electrónico no resultan determinantes en la distancia Al–O.

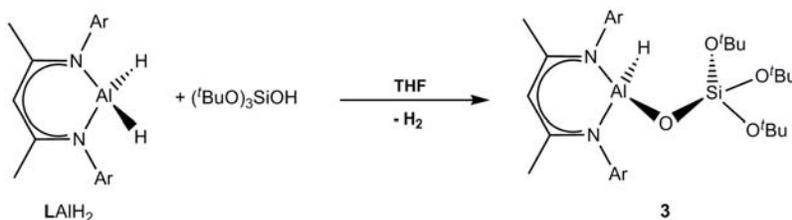
Por su parte, las distancias Si–O(Al) en **1** y **2** (1.591(2) Å y 1.602(2) Å) son comparables con las observadas en los aluminosilicatos $[\text{NMe}_4]_4[\text{H}_8\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{20}] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ (1.589 Å prom.),^[25] y $[\{({}^t\text{BuO})_3\text{SiO}\}(\text{O}^i\text{Pr})(\mu\text{-O}^i\text{Pr})\text{Al}]_2$ (1.590 Å prom.).^[14] En particular, la distancia Si–OH (1.627(2) Å) es ligeramente más larga que la Si–O(Al), y ésta es a su vez es semejante a otras distancias Si–OH observadas en diversos sistemas silsesquioxano.^[18]

B Variación del Entorno Estérico: Síntesis de Aluminosilicatos Monofuncionales

A partir de los resultados obtenidos con los ligantes bifuncionales, decidimos modificar el entorno estérico en el silanol, reemplazando el grupo $({}^t\text{BuO})_2(\text{HO})\text{Si}-$ por uno más voluminoso, el $({}^t\text{BuO})_3\text{Si}-$, con el fin de determinar la influencia del impedimento estérico en el grupo silicato sobre la estabilidad y reactividad del aluminosilicato resultante. En esta ocasión se utilizó el dihidruro LAlH_2 ,^[33] con el fin de evaluar la posibilidad de obtener aluminosilicatos que contuvieran enlaces Al–H. El alcoxisilanol utilizado fue el $({}^t\text{BuO})_3\text{SiOH}$, el cual ha sido usado profusamente como materia prima en la obtención de SSPs. No sólo se usó el LAlH_2 , También se realizaron pruebas con el $\text{LAl}(\text{SH})_2$, sin embargo, luego de realizar experimentos bajo diversas condiciones de reacción, no se llevó a cabo reacción alguna, salvo la autocondensación del silanol, que conduce a la descomposición del LAlH_2 .

5.3 Síntesis del aluminosilicato-hidruro $\text{LAl(H)(}\mu\text{-O)Si(O}^t\text{Bu)}_3$ (**3**)

Es conocida la reactividad de hidruros de aluminio $\text{R}_x\text{AlH}_{3-x}$ (R = alquil, alcoxi; $x = 1, 2$) ante reactivos de tipo R_3SiOH (R = alquil, alcoxi), donde los productos obtenidos con mayor frecuencia poseen enlaces $\mu\text{-OH}$ o son de naturaleza polimérica.^[50] De este modo, se utilizó el dihidruro LAlH_2 con un equivalente de $(^t\text{BuO})_3\text{SiOH}$ (Esquema 9), de donde se obtuvo un aluminosilicato-hidruro. La reacción se encuentra favorecida por la eliminación de hidrógeno y la formación del enlace Al-O , generándose el sistema aluminosilicato.



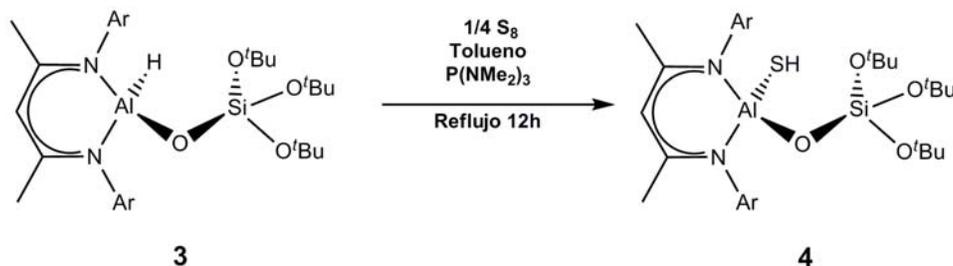
Esquema 9. Obtención del Aluminosilicato-Hidruro $\text{LAl(H)(}\mu\text{-O)Si(O}^t\text{Bu)}_3$ (**3**).

Luego del aislamiento del producto, que es un sólido blanco cristalino moderadamente estable al aire, es posible identificar por espectroscopia IR la señal correspondiente al enlace Al-H en 1827 cm^{-1} . Dicha banda puede asignarse al modo vibracional de elongación-acortamiento de dicho enlace y difiere de lo observado en el hidruro de partida, donde hay dos señales, 1832 y 1795 cm^{-1} .^[33] En EM-IE es posible asignar el ion molecular correspondiente a la fórmula $\text{LAl(H)(}\mu\text{-O)Si(O}^t\text{Bu)}_3$, situado en 708 m/z , así como las pérdidas de 56 m/z ($651, 635, 539$) atribuibles a la eliminación subsecuente de los tres grupos *tert*-butilo presentes en la molécula, fenómeno observado previamente en sistemas que contienen grupos O^tBu , y que corresponde a una eliminación análoga a la Arbusov.^[14,15,47] La masa molecular encontrada coincide con el AE efectuado. Por su parte, mediante RNM ^1H es posible identificar los desplazamientos químicos correspondientes al ligante L , así como los grupos O^tBu , cuyas integraciones corresponden a tres grupos ^tBu por cada unidad de L . Sin embargo, al igual que el LAlH_2 de partida, la señal correspondiente al hidruro (Al-H) no se encuentra.^[33] Actualmente, **3** constituye el primer ejemplo de un aluminosilicato-hidruro del que se tiene noticia, aunque existen diversos ejemplos de hidruros de aluminio y siloxialanos heterobimetálicos.^[50,51] Por su parte, los ejemplos más similares corresponden a siloxialanos como $(^t\text{BuMe}_2\text{SiO})_5\text{Al}_2\text{H}$,^[50a] $[\text{Me}_3\text{SiOAlH}_2]_n$,^[50h,i] $[(^t\text{BuO})(\text{Me}_3\text{SiO})\text{-AlH}]_2$,^[50i] $[\text{Me}_3\text{SiOAlHCl}]_2$ ^[50j] y $(\text{Me}_3\text{SiOAlH}_2)_2 \cdot 4\text{ BH}_3$,^[50k] todos ellos de estabilidad térmica baja y una alta tendencia a la autocondensación, a diferencia del aluminosilicato **3**, cuya estabilidad térmica e hidrolítica es

remarcable (estable bajo atmósfera inerte por encima de 200 °C). A su vez, ninguno de los siloxialanos mostrados arriba ha podido ser utilizado en reacciones subsecuentes, principalmente debido a su estabilidad y/o agregación. Finalmente, es importante resaltar que el sistema aluminosilicato-hidruro tampoco existe en la naturaleza.^[52] Además, puede asumirse que el impedimento estérico en **3** es tan significativo que evita su descomposición e incluso tiene consecuencias en su reactividad, como se detalla a continuación.

5.5 Reacción de inserción de Azufre en $\text{LAl(H)(}\mu\text{-O)Si(O}^t\text{Bu)}_3$ (**3**): Síntesis de $\text{LAl(SH)(}\mu\text{-O)Si(O}^t\text{Bu)}_3$ (**4**)

Se llevaron a cabo diversas reacciones para evaluar la posibilidad de utilizar **3** como reactivo de partida de otros aluminosilicatos con funcionalidades Al–EH (S, O). De manera análoga a la reactividad que exhibe el hidruro de partida LAlH_2 ,^[32,33] la reacción entre azufre elemental y **3** se lleva a cabo en presencia de $\text{P(NMe}_2)_3$ como catalizador, dada la capacidad de las fosfinas para activar calcógenos en estado elemental^[53] y, presumiblemente, de forma análoga al mecanismo propuesto para la inserción de azufre elemental de LAlH_2 a LAl(SH)_2 .^[32] Sin embargo, en este caso es necesario someter la reacción a un reflujo prolongado para asegurar la inserción de azufre en el enlace Al–H. Así, el único producto resultante es un aluminosilicato-hidrosulfuro (**4**), como se muestra en el Esquema 10. Cuando la reacción se lleva a cabo sin las horas de reflujo requeridas y en ausencia de la amida de fósforo, se obtienen diversos productos de reacción que no fueron identificados. Por su parte, el uso de la amida sin calentamiento conduce a conversiones incompletas de **3** en **4**.

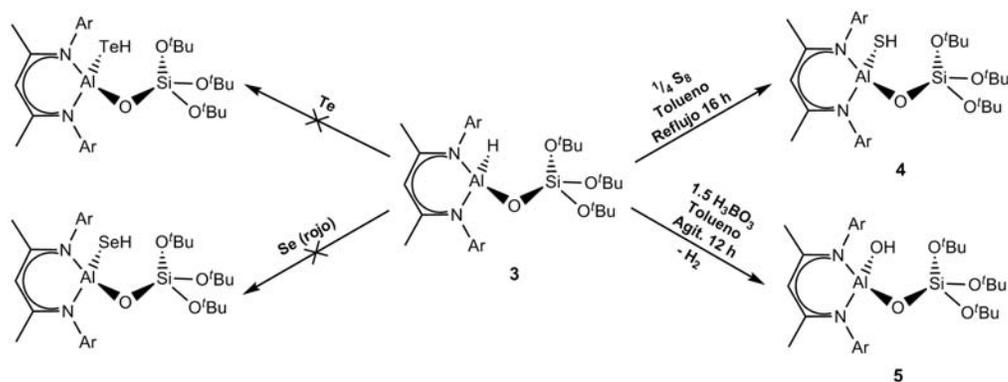


Esquema 10. Obtención del Aluminosilicato-Hidrosulfuro $\text{LAl(SH)(}\mu\text{-O)Si(O}^t\text{Bu)}_3$ (**4**).

En particular, si no se agrega la fosforamida a la reacción, la inserción no se lleva a cabo de forma completa, y se observan en RNM ^1H una gran cantidad de subproductos, de igual manera a lo observado con LAl(SH)_2 .^[32] Una vez aislado el producto, éste suele estar contaminado con residuos

de azufre elemental y $P(NMe_2)_3$, los cuales pueden ser eliminados por recristalización con una mezcla tolueno/hexano, o mediante lavados con $P(tBu)_3$ en hexano y posterior filtración en frío. Mediante IR se puede identificar la señal correspondiente a la elongación del enlace S–H ($\tilde{\nu}$ 2871 cm^{-1}). El AE (C, H y N) del producto purificado coincide con la fórmula $LAl(SH)(\mu-O)Si(O^tBu)_3$. En EM-IE se ubicó el ion molecular (740 m/z), que también coincide con la fórmula propuesta. Adicionalmente, al igual que en el aluminosilicato-hidruro de partida (**3**), se observan las pérdidas de 56 m/z (651, 595, 539 m/z) atribuibles a la eliminación de grupos tBu mediante su conversión a isobuteno. Por otra parte, mediante RNM 1H se verificó la presencia del grupo –SH (δ –0.29 ppm), el cual se encuentra a campo más alto que el bis(hidrosulfuro) $LAl(SH)_2$ (δ –0.88 ppm),^[32] situación que puede deberse a la interacción del grupo hidrosulfuro con los oxígenos próximos pertenecientes al sistema aluminosilicato. Al igual que en el hidruro de partida, se identificaron plenamente los grupos funcionales en la misma relación antes mencionada para **3**.

Finalmente, se probó la inserción al enlace Al–H de calcógenos más pesados, como selenio (rojo) y telurio elementales, bajo diversas condiciones de reacción y activadores, sin que esto diera resultado (ver Esquema 11). En el apartado de discusión cristalográfica se argumenta al respecto.

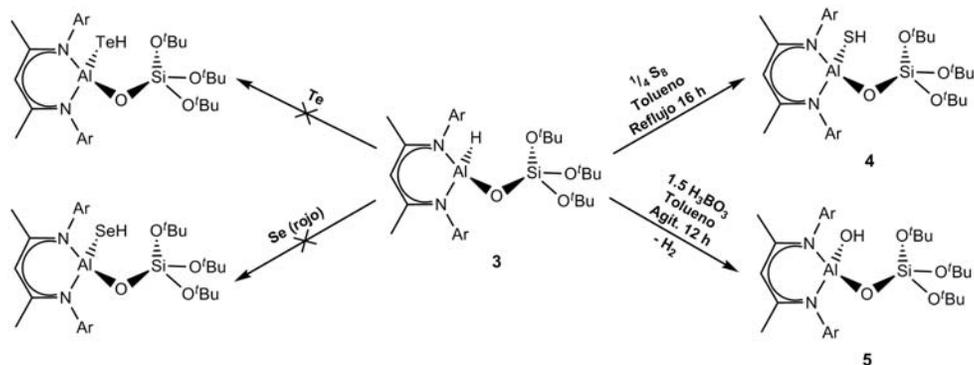


Esquema 11. Reactividad del aluminosilicato **3** ante la inserción de calcógenos y la hidrólisis controlada (**5**).

5.6 Hidrólisis de $LAl(H)(\mu-O)Si(O^tBu)_3$ (**3**): obtención de $LAl(OH)(\mu-O)Si(O^tBu)_3$ (**5**)

Existen ejemplos numerosos de reacciones de hidrólisis sobre hidruros de aluminio, donde frecuentemente se forman enlaces Al–OH que se asocian en sistemas complejos o poliméricos.^[51e–k] Sin embargo, compuestos como el alumoxano-hidruro e -hidrosulfuro [$L^{Mes}Al(Z)]O_2$ (L^{Mes} = 1,3,5- $Me_3C_6H_2$, Z = H, SH),^[49] que poseen un entorno estérico y electrónico comparable al de **3** y **4**, reaccionan con uno o dos equivalentes de H_2O y dan lugar a enlaces Al–OH. Sin embargo, la

hidrólisis de **3** con agua bajo diversas condiciones de tiempo y temperatura produce su descomposición. Al seguir la reacción por RNM ^1H siempre se observa la formación de LH, lo cual sugiere la escisión del enlace Al–N en primer lugar, situación contraria a lo observado en los hidruros de aluminio, donde el enlace Al–H es sumamente reactivo ante el agua y reacciona siempre en primer lugar.^[49,54] Hasta la fecha, no se tiene noticia de otro hidruro de aluminio cuya inercia hidrolítica sea comparable a la de **3**, que además es estable térmicamente por encima de los 200 °C e incluso moderadamente estable al aire. De igual manera, los intentos por obtener **5** a partir de la hidrólisis controlada de **4**, condujeron también a la descomposición del compuesto mediante la formación de LH. Sin embargo, la inercia de **3**, es sólo aparente, ya que es posible llevar a cabo la hidrólisis del enlace Al–H cuando se aprovecha la reacción de autocondensación lenta de ácido bórico en un medio de reacción desfavorable para éste. La reacción en tolueno de **3** con 1.5 equiv. de H_3BO_3 conduce a la hidrólisis controlada del enlace Al–H, dando lugar al aluminosilicato-hidróxido $\text{LAl}(\text{OH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ (**5**) en un rendimiento moderado (62 %, Esquema 12), obteniéndose como subproductos LH y **3** sin reaccionar. Las propiedades físicas de **3** y **5** son muy similares, lo que hizo imposible su purificación total, donde un porcentaje del hidruro (5–10 %) suele mantenerse constante, incluso después de recrystalizaciones subsecuentes.



Esquema 12. Obtención del aluminosilicato-hidróxido $\text{LAl}(\text{OH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ (**5**). Sólo la autocondensación de H_3BO_3 en tolueno da lugar a la formación del enlace Al–OH sin la descomposición completa de **3**.

La presencia del grupo Al–OH pudo verificarse por IR, donde se aprecia una señal ancha y débil en 3504 cm^{-1} , correspondiente al modo vibracional de elongación-acortamiento del enlace AlO–H. Debido a la pureza del compuesto, mediante AE no fue posible obtener la composición, aunque mediante EM-IE sí pudo encontrarse. El ion molecular fue hallado en 724 m/z y coincidió con la fórmula $\text{LAl}(\text{OH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_3$. Al igual que con **3** y **4**, también se observaron los valores

de m/z correspondientes a las pérdidas de grupos *tert*-butilo, que mediante eliminación se convierten en isobuteno. Por medio de RNM ^1H pudo identificarse el protón del grupo $-\text{OH}$, situado en δ 1.40 ppm, el cual se encuentra hacia campo más bajo que otros hidróxidos relacionados, como $[\text{LAl}(\text{OH})_2\text{O}]^{[30]}$ (δ -0.30 ppm), $\text{LAl}(\text{OH})_2^{[55]}$ (δ 0.20 ppm) o $\text{LAlMe}(\text{OH})^{[31]}$ (δ 0.50 ppm), presumiblemente debido al entorno electrónico alrededor de **5**, siendo una situación similar a la observada en el hidrosulfuro **4**. Los desplazamientos químicos pertenecientes a **L** y los grupos ^tBu se encuentran en valores semejantes a los compuestos **3** y **4**. No obstante, el desplazamiento químico del protón- γ es característico para cada compuesto (4.90, 5.33, 4.95). Adicionalmente, en los tres aluminosilicatos se verificó por RNM ^1H la sustitución asimétrica en el átomo de aluminio, debido al número de señales originadas dado el grupo de simetría C_s en la molécula, lo que resulta en dos septetos para los metinos de los grupos isopropilo de **L**, así como cuatro dobletes para los metilos que se encuentran unidos a éstos, a diferencia del grupo de simetría C_{2v} –al que pertenecen LAlH_2 y $\text{LAl}(\text{SH})_2$ – donde sólo se observa un septeto y dos dobletes para los mismos cuatro grupos ^iPr .

5.7 Descripción molecular de los aluminosilicatos monofuncionales **3** – **5**.

Se obtuvieron cristales de los tres compuestos por recristalización con tolueno/hexano (**3**) y tolueno/thf (**4**, **5**), las estructuras cristalinas se muestran en las Figuras 10 – 12. Los tres compuestos son isomorfos y cristalizan en el grupo espacial monoclinico $P2_1/c$, la celda unidad contiene una molécula (para mayores detalles del tratamiento de los datos y la refinación, consulte la Sección 9). El compuesto **5** no pudo cristalizarse puro, debido a que posee una solubilidad muy similar al aluminosilicato-hidruro de partida (**3**) e incluso co-cristaliza con éste, por lo que la estructura cristalina aquí presentada posee un 8 % de **3**. A diferencia de los aluminosilicatos bifuncionales **1** y **2**, ninguno de los monofuncionales ocluye o coordina disolvente, lo cual es un indicio de la saturación electrónica y estérica en los centros de aluminio y silicio. En la Tabla 1 (pág. 28) se muestran las principales distancias de enlace y ángulos de **1** – **5**.

De manera análoga a lo observado en los aluminosilicatos **1** y **2**, los grupos $-\text{SH}$ y $-\text{OH}$ de los aluminosilicatos monofuncionales forman interacciones de hidrógeno, en este caso con uno de los grupos O^tBu , de tipo $\text{AlE}-\text{H}\cdots\text{O}^t\text{Bu}$ (**4**: $\text{E} = \text{S}$, $2.43(3)$; **5**: $\text{E} = \text{O}$, $2.48(2)$ Å). La interacción de **4** es de la misma naturaleza a la observada en **1** ($2.48(3)$ Å) y ambas son semejantes, aunque el compuesto **4** presenta contactos con dos de los hidrógenos pertenecientes a los grupos isopropilo del ligante **L** (2.84 y 2.85 Å; $\Sigma r_{vdw} = 3.05$ Å,^[57] ver Figura 14).

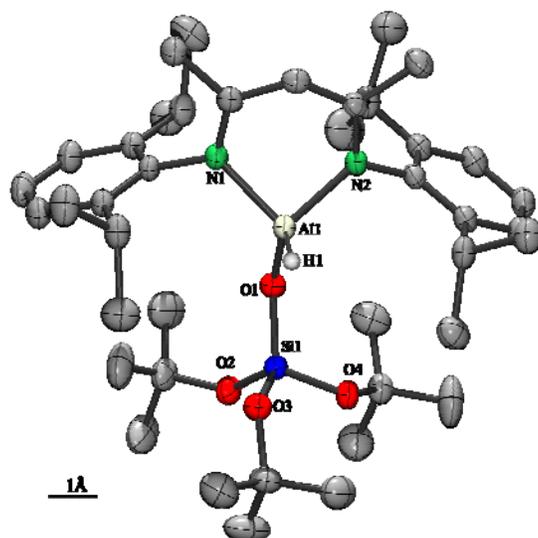


Figura 10. Estructura de rayos-X de **3**. Las elipsoides térmicas se muestran al 50 % de probabilidad. Distancias (Å) y ángulos (°) selectos: Al(1)–N(1) 1.908(2), Al(1)–N(2) 1.908(2), Al(1)–O(1) 1.715(2), Al(1)–H(1) 1.54(2), Si(1)–O(1) 1.599(2), Si(1)–O(2) 1.617(2), Si(1)–O(3) 1.624(2), Si(1)–O(4) 1.624(2), N(1)–Al(1)–N(2) 95.8(1), H–Al(1)–O(1) 115.7(9), Al(1)–O(1)–Si(1) 138.5(1), O(1)–Si(1)–O(3) 106.4(1), O(2)–Si(1)–O(4) 105.2(1), O(1)–Si(1)–O(2) 112.7(1), O(1)–Si(1)–O(4) 113.8(1), O(3)–Si(1)–O(4) 106.3(1).

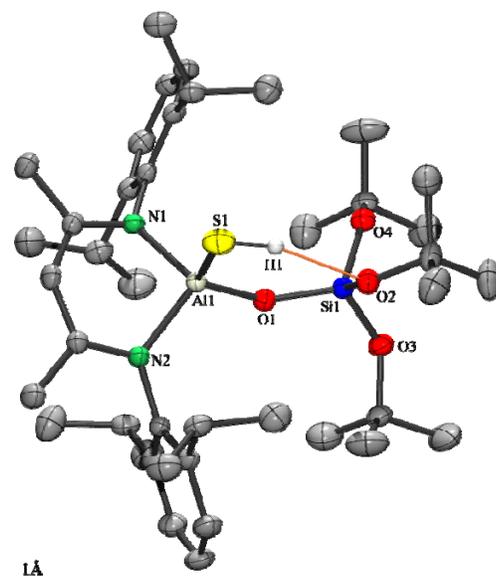


Figura 11. Estructura de rayos-X de **4**. Las elipsoides térmicas se muestran al 50 % de probabilidad. Se muestra también la interacción intramolecular de hidrógeno. Distancias (Å) y ángulos (°) selectos: Al(1)–N(1) 1.891(2), Al(1)–N(2) 1.885(2), Al(1)–O(1) 1.719(2), Al(1)–S(1) 2.222(1), S(1)–H(1) 1.11(3), Si(1)–O(1) 1.591(2), Si(1)–O(2) 1.624(2), Si(1)–O(3) 1.637(2), Si(1)–O(4) 1.611(2), N(1)–Al(1)–N(2) 97.4(1), S(1)–Al(1)–O(1) 112.8(7), Al(1)–O(1)–Si(1) 146.5(1), O(1)–Si(1)–O(2) 106.3(1), O(2)–Si(1)–O(4) 112.7(1), O(1)–Si(1)–O(4) 109.3(1), O(1)–Si(1)–O(3) 112.9(1), O(2)–Si(1)–O(3) 110.6(1), O(3)–Si(1)–O(4) 105.2(1).

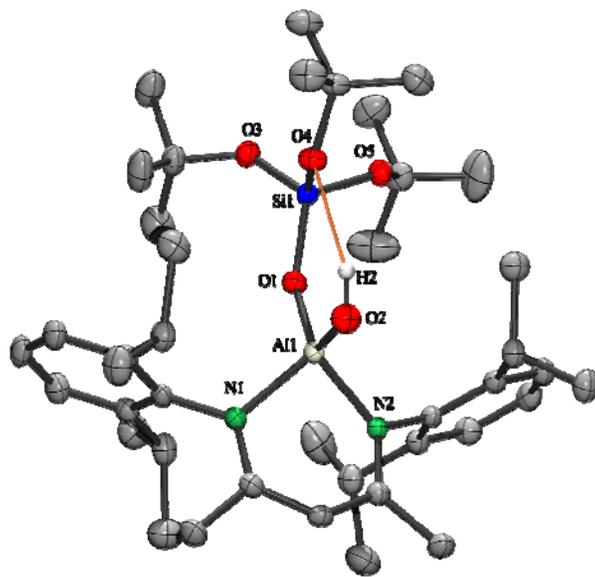


Figura 12. Estructura de rayos-X de **5**. Las elipsoides térmicas se muestran al 50 % de probabilidad. La interacción de hidrógeno Distancias (Å) y ángulos (°) selectos: Al(1)–N(1) 1.901(2), Al(1)–N(2) 1.901(2), Al(1)–O(1) 1.717(2), Al(1)–O(5) 1.706(2), O(5)–H(1) 0.84(1), Si(1)–O(1) 1.603(2), Si(1)–O(2) 1.630(2), Si(1)–O(3) 1.618(2), Si(1)–O(4) 1.623(1); N(1)–Al(1)–N(2) 97.5(1), O(1)–Al(1)–O(5) 114.2(1), Al(1)–O(1)–Si(1) 136.4(1), O(1)–Si(1)–O(2) 106.4(1), O(1)–Si(1)–O(3) 112.9(1), O(1)–Si(1)–O(4) 114.1(1), O(2)–Si(1)–O(3) 112.2(1), O(2)–Si(1)–O(4) 105.7(1), O(3)–Si(1)–O(4) 105.4(1).

Tabla 1. Distancias (Å) y ángulos (°) representativos de los compuestos **1** – **5**.

	1 · $\frac{1}{3}$ hexano ^a	2 ·THF ^b	3 ^c	4 ^a	5 ^b
Al(1)–Z	2.222(1)	1.715(3)	1.54(2)	2.225(1)	1.706(2)
Al(1)–O(1)	1.720(2)	1.711(2)	1.715(2)	1.706(2)	1.717(2)
Al(1)–N(1)	1.885(2)	1.891(3)	1.909(2)	1.899(2)	1.901(2)
Al(1)–N(2)	1.891(2)	1.894(3)	1.908(2)	1.903(2)	1.901(2)
Si(1)–O(1)	1.591(2)	1.602(2)	1.600(2)	1.604(2)	1.603(2)
Si(1)–O(2)	1.611(2)	1.627(3)	1.624(2)	1.629(2)	1.630(2)
Si(1)–O(3)	1.624(2)	1.623(3)	1.624(2)	1.620(2)	1.618(2)
Si(1)–O(4)	1.637(2)	1.625(3)	1.617(2)	1.616(2)	1.623(1)
Z–H(1)	1.31(3)	0.74(1)	–	1.11(3)	0.84(1)
O(2)–H(2)	0.77(2)	0.75(1)	–	–	–
N(2)–Al(1)–N(1)	97.5(1)	97.3(1)	95.8(1)	97.3(1)	96.3(1)
O(1)–Al(1)–Z	112.9(1)	106.3(1)	115.7(9)	114.6(1)	114.2(1)
Si(1)–O(1)–Al(1)	146.5(1)	132.8(1)	138.5(1)	140.6(1)	136.4(1)
O(1)–Si(1)–O(2)	109.3(1)	110.4(1)	106.4(1)	105.8(1)	106.4(1)
O(1)–Si(1)–O(3)	106.3(1)	112.5(1)	113.8(1)	103.5(1)	112.9(1)
O(1)–Si(1)–O(4)	112.9(1)	106.7(1)	112.7(1)	112.8(1)	114.1(1)
O(2)–Si(1)–O(3)	112.7(1)	109.8(1)	106.3(1)	106.5(1)	112.2(1)
O(2)–Si(1)–O(4)	105.2(1)	112.2(2)	112.4(1)	112.4(1)	105.7(1)
O(3)–Si(1)–O(4)	110.6(1)	105.2(1)	105.2(1)	105.8(1)	105.4(1)
Si(1)–O(2)–H(2)	123(3)	114(1)	–	–	–
Al(1)–Z–H(1)	92(1)	111(1)	–	99(2)	118(2)

^a Z = S(1), ^b Z = O(5), ^c Z = H(1)

Por su parte, la interacción AlO–H···OR de **5** (R = O^tBu) es notablemente más débil que la que presenta **2** (2.06(2) Å, R = H), lo cual se debe principalmente a la diferencia entre sustituyentes unidos al átomo de silicio. Por otro lado, El valor del ángulo Al–O–Si es donde se aprecian las mayores diferencias entre los compuestos, cuyos valores son 138.5(1) (**3**), 140.6(1) (**4**) y 136.4(1)° (**5**), que al reunirse con los de **1** y **2** (146.5(1) y 132.8(1)°, respectivamente) permiten notar que los ángulos más obtusos corresponden a **1** y **4**, ambos con enlaces Al–SH y puentes de hidrógeno de fuerza moderada.^[58] A continuación, el ángulo de **3**, que corresponde al grupo Al–H, donde no se tienen evidencias de interacciones de hidrógeno. Finalmente, los ángulos de **5** y **2** resultan ser los más agudos, debido presumiblemente a la intensidad del puente de hidrógeno (siendo más fuerte el puente (Si)O–H···O(H)Al de **2** que el Al–OH···O^tBu(Si) de **5**), que genera ángulos Al–O–Si cada vez más agudos. De este modo, la presencia del tercer grupo *tert*-butilo no representa un factor determinante en la variación del ángulo Al–O–Si, mientras que el grupo funcional Al–Z sí lo hace, situación previamente observada en **1** y **2**, en la cual también las interacciones intra- e intermoleculares parecen influir en los valores de los ángulos Al–O–Si. Además, lo anterior ratifica la flexibilidad del ángulo del esqueleto aluminosilicato (uno de los más flexibles entre los minerales),^[1,52] que en este caso varía hasta 13.7° tras el cambio de grupo Al–SH por Al–OH, a pesar del considerable impedimento estérico en la molécula, situación que influye claramente en la reactividad. Un efecto similar en el ángulo Al–O–Si se observó en [(ⁱPrOH)Al{(μ-O)Si(O^tBu)₃}]₃ co-cristalizado con [(ⁱPrO)₂Al(μ-OⁱPr)₂]₃Al,^[14] donde la interacción de hidrógeno entre una molécula de ⁱPrOH coordinado a un átomo de aluminio y un grupo O^tBu perteneciente a uno de los tres fragmentos (μ-O)Si(O^tBu)₃ de la molécula, genera un ángulo Al–O–Si de 141.3(2)°, mientras que los ángulos que forma con los otros dos grupos restantes –no involucrados en la interacción– son significativamente más obtusos: 158.8(2) y 159.2(2)°.

No obstante, el efecto del tercer sustituyente *tert*-butilo no pasa desapercibido en el análisis de los ángulos, ya que el O–Al–Z (**3**: Z = H, 115.7(9); **4**, Z = SH, 114.6(1); **5**: Z = OH, 114.2(1)°) sufre variaciones mínimas de no más de un grado ante cambios de sustituyente, lo cual es contrario a lo observado en **1** y **2** (**1**: Z = SH, 112.9(1); **2**: Z = OH, 106.3(1)°, respectivamente), donde la ausencia de dicho grupo funcional origina una diferencia de 6.9°, lo cual implica mayor espacio disponible para formar enlaces con otros átomos. En este sentido, la pronunciada restricción de espacio alrededor del enlace Al–Z en **3** – **5** ayuda a explicar la inercia química (descrita en la Sección **5.10**) observada en los aluminosilicatos monofuncionales.

La geometría en todos los centros de aluminio y silicio es tetraédrica distorsionada y al comparar entre sí **1** – **5**, se encontraron variaciones poco significativas. En particular, el ángulo N–Al–N es comparable en todos los compuestos, pero alcanza el valor más bajo en el hidruro **3** (95.8(1)°), probablemente debido al volumen mínimo del sustituyente –H. Las distancias Al–OSi en **3** – **5** son comparables con las distancias previamente observadas en **1** y **2** (ver Tabla 1, pág. 28). Asimismo, las distancias Al–EH (**4**: 2.225(1) Å, E = S; **5**: 1.706(2) Å, E = O) no son significativamente diferentes en comparación con las registradas en los aluminosilicatos **1** y **2**. Del mismo modo, las distancias Si–O(Al), son comparables a las observadas en **1** y **2**. También son comparables entre sí las distancias Si–O^tBu, que van desde 1.600(2) hasta 1.630(2) Å.

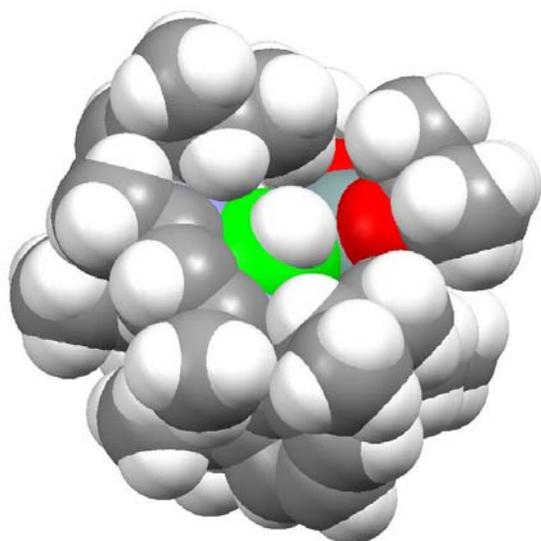


Figura 13. Estructura de rayos-X de **3** considerando los radios de van der Waals. Nótese la cavidad formada por los grupos funcionales periféricos, situación que limita su reactividad considerablemente.

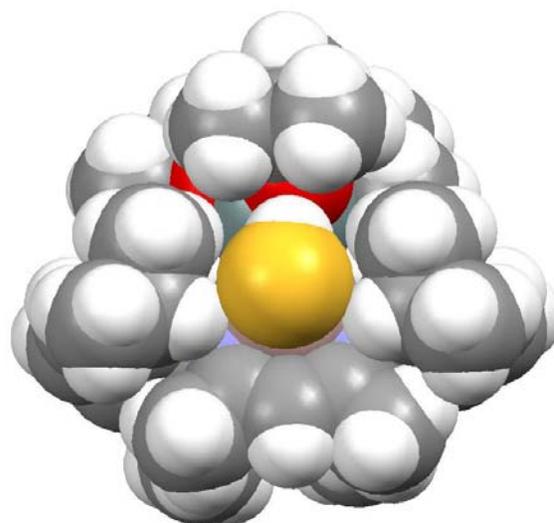


Figura 14. Estructura de rayos-X con ocupación de espacio de **4**. El espacio disponible para el grupo –SH es limitado y se presentan dos contactos con hidrógenos vecinos ${}^t\text{PrC}_6\text{H}_3(\text{Me}_2)\text{C–H}\cdots\text{SH}$, lo cual podría ser una causa de su inercia química.

En la Figura 11 se muestra la estructura cristalina del compuesto **3** considerando los radios de van der Waals. Puede apreciarse cómo el ligante **L** unido al aluminio y los grupos *tert*-butilo crean una especie de cavidad hidrofóbica, la cual mantiene protegido al hidruro unido al aluminio, limitando así su reactividad. De la misma manera, en la Figura 14 se muestra el hidrosulfuro **4** con los radios de van der Waals, donde se hacen evidentes los contactos entre los protones de los grupos isopropilo del ligante **L** y el átomo de azufre, situación que ayuda a explicar la baja reactividad registrada, incluso cuando se trata de un grupo funcional reactivo.^[32,41–45] Con base en lo anterior, la posibilidad de preparar un aluminosilicato-calcogenuro con selenio y/o telurio

puede considerarse, aunque el espacio para albergar dicho calcogenuro parecería insuficiente, pues si éste fuera isomorfo al aluminosilicato-hidrosulfuro **4**, generaría contactos ${}^i\text{PrC}_6\text{H}_3(\text{Me}_2)\text{C}-\text{H}\cdots\text{EH}$ de hasta 2.74 (Se) y 2.58 (Te) Å, lo cual podría impedir su existencia.^[1,57] Sin embargo, hay que considerar que los únicos hidroselenuros metálicos caracterizados estructuralmente contienen aluminio, $\text{LAl}(\text{SeH})_2$ y $[\text{LAl}(\text{SeH})]_2\text{Se}$,^[33] aunque su estabilidad es limitada. Por parte de los enlaces análogos con telurio, hasta la fecha no se conoce ningún enlace Al–TeH. En ambos casos las características del aluminosilicato-hidruro (**3**) podrían proveer un entorno suficientemente protegido para dar lugar a este tipo de enlaces en compuestos $\text{LAl}(\text{EH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ (E = Se, Te), por lo que conviene no descartar la posibilidad.

C Síntesis de Aluminosilicatos Heterobimetálicos

Una vez sintetizados los metaloligantes aluminosilicato **1** – **5**, la tarea siguiente fue explorar su reactividad ante metales representativos selectos. Decidimos comenzar por los aluminosilicatos bifuncionales **1** y **2**, para preparar derivados que contuvieran litio o metales alcalinos (Sección **5.8**), ya que éstos podrían ser reactivos de partida versátiles en la obtención de futuros derivados heterobimetálicos, teniendo en cuenta la reactividad de las sales de litio en reacciones de metátesis ante una gran variedad de halogenuros metálicos simples como GaCl_3 , InCl_3 , GeCl_2 , SnCl_2 , ZnCl_2 , etc. Una vez obtenidos los derivados que contenían litio (**6** y **7**), comenzamos a probar su reactividad ante derivados MX_n , sin embargo, éstos no dieron lugar a nuevos aluminosilicatos heterobimetálicos. Al final de la Sección **5.8** hay una descripción de las acciones realizadas al respecto. Otra aproximación realizada que no prosperó fue la utilización de amidas de galio, como la $({}^t\text{BuNH})_3\text{Ga}$ y boranos ($\text{H}_3\text{B}\cdot\text{thf}$ y $\text{HOB}\Phi_2$), donde no se registró reacción alguna.

De manera paralela, realizamos reacciones con derivados organometálicos MMe_n (M = Al, Ga, In, Zn), ya que es bien conocida la reactividad de entidades que contienen enlaces –OH ante reactivos organometálicos^[59] (Secciones **5.9** y **5.10**). Los resultados se muestran a continuación.

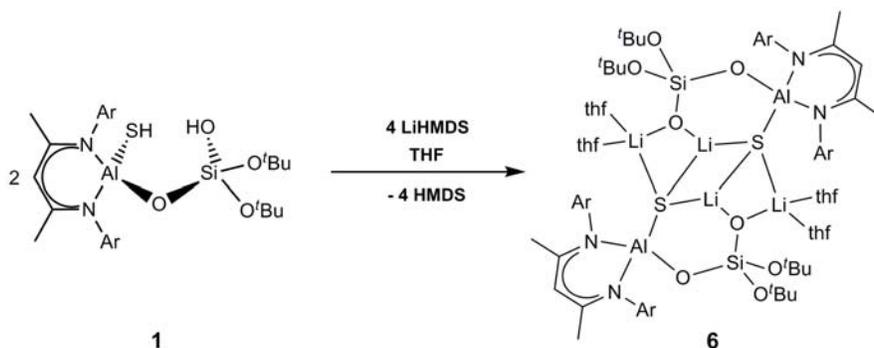
5.8 Aluminosilicatos heterobimetálicos con litio

Se exploró la reactividad de los metaloligantes bifuncionales **1** y **2**, tomando en cuenta la reactividad de los protones Al–EH y Si–OH (E = S (**1**), O (**2**)) en reacciones con derivados organometálicos de tipo MHMDS (M = Li, Na, K), LiR (R = Me, ${}^n\text{Bu}$, ${}^t\text{Bu}$). Luego de la eliminación del disilazano o

alcano correspondiente, se forma el derivado heterobimetálico de litio. Se obtuvieron dos derivados, a partir de **1** se preparó $\text{LAl}(\text{SLi})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OLi}\cdot 2\text{thf})(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (**6**), mientras que a partir de **2** se obtuvo $\text{LAl}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\mu\text{-O})\text{Li}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2\cdot\text{THF}$ (**7**).

5.8.1 Aluminosilicato-sulfuro con litio $\text{LAl}(\text{SLi})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OLi}\cdot 2\text{thf})(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (**6**)

Cuando se lleva a cabo la reacción entre **1** y dos equivalentes de LiHMDS , se consigue sustituir ambos protones por átomos de litio para formar **6** (Esquema 13). El producto se aísla fácilmente luego de su precipitación inmediata en tolueno –a diferencia de **1**, que es soluble– y la posterior eliminación al vacío del HMDS formado. El producto es un sólido blanco ligeramente volátil y el rendimiento es de 90%



Esquema 13. Obtención del aluminosilicato heterobimetálico con litio $[\text{LAl}(\text{SLi})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OLi}\cdot 2\text{thf})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$ (**6**).

Es posible verificar la ausencia de las señales características de los grupos S–H y O–H, tanto por IR como por RNM ^1H . Asimismo, se observan dos moléculas de THF por unidad de ligante y una serie de desplazamientos químicos que coinciden con la estructura molecular pero son claramente distinguibles a los del compuesto de partida (**1**). Además, por medio de RNM ^7Li es posible ubicar una señal simple en δ 4.16 ppm, indicativa de la presencia de dicho metal en el compuesto, lo cual también hace suponer que en disolución –a diferencia de lo observado posteriormente en estado sólido– existe un solo entorno de coordinación para los cationes litio. Esta diferencia en la agregación es común en compuestos organolitio y sus derivados, debido principalmente a la gran tendencia a la autoasociación que posee el litio. Por su parte, el análisis elemental coincide con la fórmula $\text{LAl}(\text{SLi})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OLi}\cdot 2\text{thf})(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (**6**), sin embargo, por medio de EM-IE no es posible observar el ion molecular ni partes identificables del mismo. En este caso, esto puede deberse a la descomposición térmica temprana del compuesto, así como a la existencia de autoasociación,

además del carácter iónico del compuesto.^[59] No obstante, se obtuvieron cristales adecuados a partir de una disolución concentrada del compuesto en THF y se determinó su estructura cristalina.

Mediante el análisis de rayos-X se encontró que **6** cristaliza como un dímero centrosimétrico cuya fórmula corresponde a $[\text{LAl}(\text{SLi})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OLi}\cdot 2\text{ thf})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$, pertenece al grupo espacial monoclinico $P2_1/n$. Posee media molécula en la unidad asimétrica, como se muestra en la Figura 15 (los detalles del tratamiento de los datos y la refinación de las estructuras cristalinas se encuentran en la Sección 9, mientras que las principales distancias y ángulos de **6**, **8** – **11** se enlistan en la Tabla 2, pág. 51). De acuerdo con lo observado en RNM ^1H , se confirmó que a cada unidad de ligante corresponden dos moléculas de THF. Por su parte, la sustitución de los protones de **1** por cationes de litio en **6** resulta en distancias Al–S(Li) (2.189(1) Å) y Si–O(Li) (1.593(1) Å) más cortas que Al–S(H) y Si–O(H) (2.222(1) y 1.611(2) Å, respectivamente). Además, la distancia de enlace Al–S(Li) es comparable a la observada en $[\text{LAl}(\text{SLi})_2(\text{thf})_2]_2\cdot 2\text{ THF}$ (2.173–2.186 Å)^[42] y algunos otros sistemas relacionados.^[60]

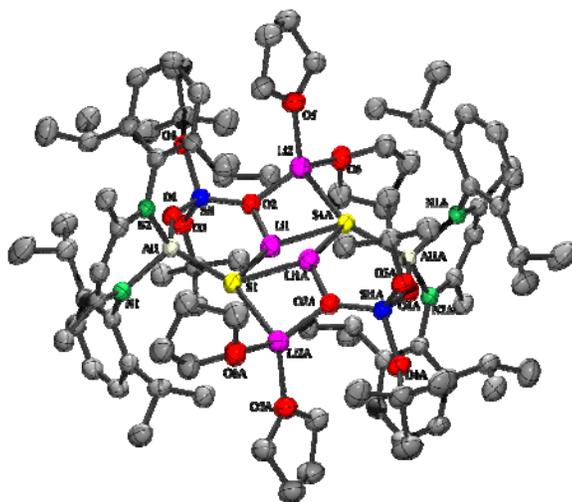


Figura 15. Estructura de rayos-X de **6**. Las elipsoides térmicas se muestran al 50 % de probabilidad. Las moléculas de THF –coordinado y de cristalización. Los átomos etiquetados con la letra A corresponden a la posición equivalente $2 - x, -y, 1 - z$. Distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) selectos: Al(1)–N(1) 1.949(2), Al(1)–N(2) 1.936(2), Al(1)–S(1) 2.189(1), Li(1)–S(1) 2.404(4), Li(1A)–S(1) 2.452(5), Li(2A)–S(1) 2.689(5), Li(1)–O(2) 1.832(5), Li(2)–O(2) 1.870(5), Al(1)–O(1) 1.719(2), Si(1)–O(1) 1.623(2), Si(1)–O(2) 1.593(2), Si(1)–O(3) 1.657(2), Si(1)–O(4) 1.651(2); S(1)–Al(1)–O(1) 116.1(1), Al(1)–O(1)–Si(1) 147.4(1), O(1)–Si(1)–O(2) 112.1(1), O(1)–Si(1)–O(3) 109.4(1), O(1)–Si(1)–O(4) 104.9(1), O(2)–Si(1)–O(3) 113.2(1), O(2)–Si(1)–O(4) 114.0(1), O(3)–Si(1)–O(4) 102.5(1), S(1)–Li(1)–O(2) 129.5(2), Al(1)–S(1)–Li(1) 92.0(1), Si(1)–O(2)–Li(1) 119.0(2).

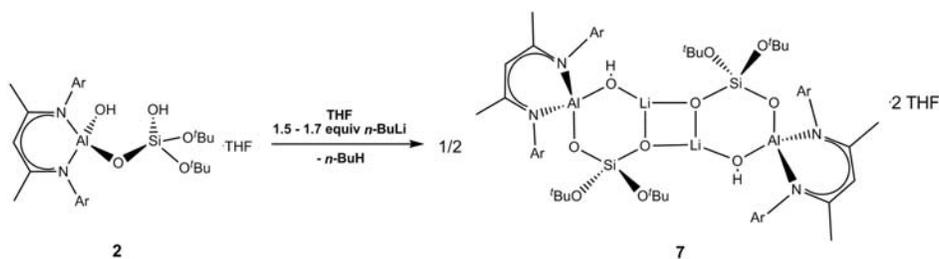
Otro efecto visible de la sustitución es la distorsión de los ángulos O–Si–O (102.5 – 114.0 $^\circ$), mayor a la observada en **1** (105.2 – 112.9 $^\circ$) e incluso en **2** (105.2 – 112.5 $^\circ$). Los dos átomos de litio en la molécula poseen diferentes entornos de coordinación, presumiblemente debido al impedimento

estérico en la molécula. El átomo de Li(1) se encuentra coordinado a dos átomos de azufre y uno de oxígeno, con una geometría trigonal distorsionada (no es completamente plano, la suma de los ángulos es 349°). Por otra parte, el átomo de Li(2) está coordinado a un átomo de oxígeno, uno de azufre y dos oxígenos provenientes de moléculas de THF, en una geometría tetraédrica distorsionada. El esqueleto inorgánico de **6** puede describirse mejor como dos anillos de 6 miembros casi planos (Si-O-Al-S-Li-O), conectados por las interacciones entre Li(1)–S(1A) y Li(1A)–S(1) (la suma de los ángulos es 716°, el valor teórico para un anillo de seis miembros es 720°), formando así un anillo de cuatro miembros S₂Li₂. Otros dos anillos de cuatro miembros Li-O-Li-S se forman por coordinación de otros dos átomos de litio (Li(2) y Li(2A)) a los átomos S(1) y O(2A) o S(1A) y O(2), respectivamente. Asimismo, las distancias de enlace S–Li son 2.689(5), 2.453(5) y 2.404(4) Å y se encuentran en el intervalo observado para compuestos que contienen dicho enlace.^[42,60] Por su parte, el ángulo Al-O-Si (147.4(1)°) es similar al presente en **1** (146.5(1)°), y ambos son similares a los observados en aluminosilicatos como [NMe₄]₄[H₈Al₄Si₄O₂₀]·24 H₂O^[25] (143.0° prom.) y [(^tBuO)₃SiO}(O^{*i*}Pr)(μ-O^{*i*}Pr)Al]₂ (147.2 y 149.8°),^[14] aunque más agudos que los presentes en Al[OSi(O^{*t*}Bu)₃]₃(HO^{*i*}Pr)·¹/₂[Al(O^{*i*}Pr)₃]₄ (158.8°).^[14]

5.8.2 Aluminosilicato con Litio [LAl(μ-OH)(μ-O)Si(μ-O)Li(O^{*t*}Bu)₂]₂·THF (**7**).

La reactividad del aluminosilicato **2** es distinta a la de **1**, debido a la presencia del grupo funcional Al–OH, que como consecuencia hizo muy difícil el aislamiento de cualquier sal doble de litio, a diferencia del grupo Al–SH de **1**, que resultó en la formación de **6** con buenos rendimientos. El uso de M[N(SiMe₃)₂] (M = Li, Na, K) en cualquier proporción, así como diversas condiciones, no conduce al aislamiento de algún producto análogo a **6**, lo cual puede adjudicarse a la acidez limitada del enlace Al–OH, discutida en la Sección 5.3, que además también ha sido observada en sistemas análogos que contienen el enlace Al–OH, como LAlMe(OH)^[31] o [L^{Mes}Al(OH)]₂O,^[49] así como una variedad importante de derivados organometálicos relacionados.^[54] Del mismo modo, la utilización de diversos agentes litiantes de tipo LiR (R = Me, ^{*n*}Bu y ^{*i*}Bu) bajo diversas relaciones estequiométricas siempre condujo en mayor o menor medida a la descomposición de **2** y mezclas de productos que no pudieron ser separados ni plenamente caracterizados. Sin embargo, cuando se utilizan entre 1.5 y 1.7 equivalentes de ^{*n*}BuLi, se obtiene un solo producto con rendimiento moderado, el cual –después de varios lavados con pentano para eliminar los residuos de LH, los remanentes insolubles de la descomposición de **2** y una cantidad limitada de **2** sin reaccionar–

conduce al aislamiento de **7**, un aluminosilicato heterobimetálico con litio, donde sólo el protón del grupo Si–OH es sustituido por un catión de litio (ver Esquema 14). El producto obtenido (**7**) es un sólido blanco microcristalino muy volátil e insoluble en tolueno, a diferencia de **2**, que es muy soluble. Mediante IR se puede notar la ausencia de la señal correspondiente al enlace SiO–H, a diferencia de la del grupo Al(O–H)Li, observada en 3709 cm⁻¹. En comparación con en el compuesto de partida **2**, la señal (Al)O–H se ubicó en 3541 cm⁻¹. Esta diferencia parece ser causada por la formación de la interacción donador-aceptor Al(μ-OH)Li.



Esquema 14. Obtención del sistema heterobimetálico con litio [LAl(μ-OH)Li(μ-O)Si(μ-O)(O^tBu)₂]₂·THF (**7**).

Lo anterior conduciría a un debilitamiento aún mayor del enlace AlO–H, por lo que la señal es más débil y ancha. La observación por medio de IR del debilitamiento del enlace AlO–H por la formación de enlaces puente está documentada en la literatura.^[60] Por otro lado, a pesar de que ninguna de las dos señales de los grupos –OH de **2** se observa en los experimentos de RNM ¹H en CDCl₃ (el disolvente en el cual se midió **7**, al ser éste insoluble en benceno y tolueno), es posible observar la señal correspondiente al enlace Al(O–H)Li, ubicada en 0.93 ppm. También pudo identificarse una molécula de THF por unidad de ligante, el cual puede ser eliminado cuando **7** se recrystaliza a partir de benceno o tolueno calentado a no más de 40 °C (de lo contrario **7** comienza a descomponerse). Adicionalmente, mediante RNM ⁷Li{¹H} se ubica una señal en δ 3.52 ppm, la cual es comparable a la observada en **6**, presumiblemente debido a que ambos entornos de coordinación son similares en disolución, situación que sugiere que tanto **6** como **7** se encuentran como monómeros. De manera análoga a lo ocurrido con el aluminosilicato heterobimetálico de litio **6**, la espectroscopia de masas no dio información útil para precisar la fórmula de **7**, sin embargo, el AE coincide con la fórmula [LAl(μ-OH)(μ-O)Si(μ-O)Li(O^tBu)₂]₂·THF.

Es posible obtener cristales prismáticos sumamente frágiles de **7** si se recrystaliza el compuesto de una disolución de THF/pentano. El análisis de rayos-X de **7** (Figura 16) muestra que la molécula crystaliza como un dímero centrosimétrico, de manera análoga a lo encontrado con el

compuesto **6**. La fórmula correspondiente es $[\text{LiAl}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\mu\text{-O})\text{Li}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2 \cdot \text{THF}$, y cristaliza en el grupo espacial $P\bar{1}$. Desafortunadamente, la calidad del cristal fue insuficiente para refinar satisfactoriamente la estructura y sólo se obtuvo un modelo ($R = 0.9$). No obstante, puede observarse que hay un átomo de litio por cada unidad de ligante, así como una molécula de THF que por su orientación, puede deducirse que interacciona con el grupo AlO-H . Los átomos de litio poseen geometría trigonal. Por su parte, la dimerización de **7** puede visualizarse como la fusión de dos anillos de seis miembros (O(H)-Al-O-Si-O-Li) por medio de dos de sus átomos (O(H) y Li), o tres anillos fusionados (dos de seis miembros, O(H)-Al-O-Si-O-Li y uno de cuatro, Li_2O_2). Dicha dimerización puede explicarse en términos de la tendencia a la autoasociación, un fenómeno común en compuestos organometálicos de litio y sus derivados.^[59,60] Anteriormente se han obtenido aluminosiloxanos con litio y sodio que se organizan en estructuras poliédricas,^[4,21a] pero en ningún caso la geometría corresponde a la encontrada en **6** ni en **7**, los cuales podrían considerarse anillos tipo 3 (tres átomos con geometría tetraédrica o cercana a la tetraédrica en el anillo) fusionados. Es interesante notar que existen muy pocos ejemplos de zeolitas que estén conformadas exclusivamente por anillos tipo 3,^[61,62a,d] lo cual se ha explicado en términos de la tensión anular producida por la proximidad de los centros metálicos contenidos en un anillo.^[62]

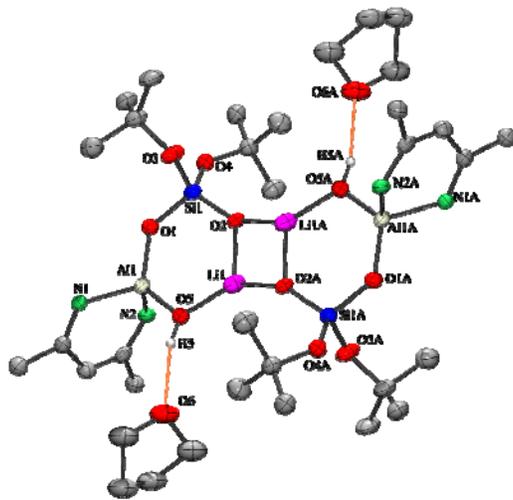
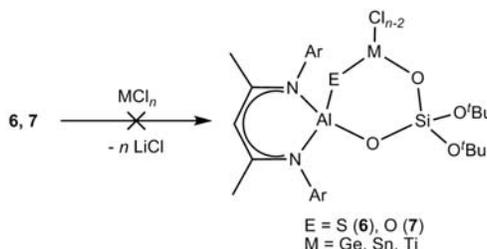


Figura 16. Estructura de rayos-X de **7**. Debido a la calidad de los datos fue imposible refinar la estructura satisfactoriamente, por lo que se muestra sólo el modelo de la misma. Cada molécula coordina una unidad de THF y además ésta se encuentra como un dímero centrosimétrico. Los grupos Ar fueron suprimidos para mejorar la visualización.

Conviene resaltar que a pesar de la clara tendencia de los aluminosiloxanos y siloxanos a reproducir los motivos básicos de las zeolitas,^[4,5,17] en este caso se obtienen arreglos distintos y sin precedente. Nuevamente puede asumirse que el factor estérico juega un papel muy importante en la posibilidad

de generar este tipo de asociaciones poliédricas, ya que desde el principio los metaloligantes aluminosilicatos aquí presentados son suficientemente estables ante la autocondensación, a diferencia de la mayoría de los sistemas relacionados descritos anteriormente.

Estudio de la reactividad en 6 y 7. Una vez caracterizados ambos derivados de litio, se llevaron a cabo reacciones con los halogenuros metálicos SnCl_2 , SnCl_4 , $\text{GeCl}_2 \cdot 2 \text{DIOX}$, así como $\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{THF}$ y Cp_2ZrCl_2 , con el fin de evaluar la reactividad con metales más oxofílicos. En ninguno de los casos fue posible aislar un producto. El más cercano fue el derivado de germanio con el ligante **1**, sin embargo, nunca fue posible separarlo del medio de reacción, además de sufrir descomposición lenta en disolución, lo que nos impidió caracterizarlo satisfactoriamente. En el Esquema 15 se muestran algunos ejemplos.



Esquema 15. Reactividad de los derivados heterobimetalógicos **6** y **7** ante halogenuros

De este modo, decidimos continuar con el uso de derivados organometálicos MMe_3 , como se detalla a continuación.

5.9 Sistemas Heterobimetalógicos obtenidos a partir de Derivados Organometálicos MMe_n ($M = \text{Al, Ga, Zn}$).

Los aluminosilicatos **1** y **2** también pueden reaccionar con derivados alquil metálicos, MMe_n ($M = \text{Al, Ga, Zn}$), donde nuevamente se aprovecha la acidez de los protones $-\text{SH}$ u $-\text{OH}$ para formar enlaces con el metal, luego de la eliminación de metano. A partir de los derivados de aluminio, galio y zinc se obtuvieron los sistemas multimetalógicos correspondientes, como se muestra a detalle a continuación.

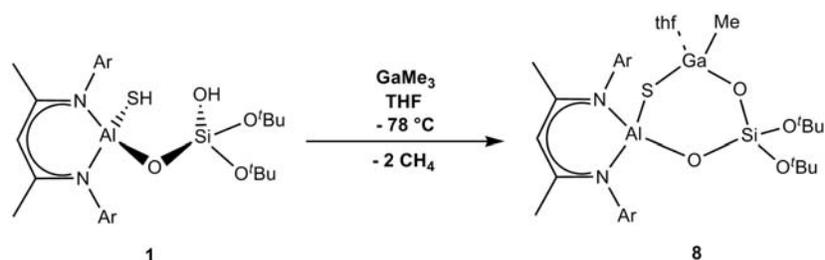
Partiendo de los resultados obtenidos con los derivados de litio **6** y **7**, consideramos que comenzar por **1** era aconsejable, ya que había presentado mejor reactividad ante derivados litiados, al necesitar bases menos duras para reaccionar. Sin embargo, luego de varios intentos con una

diversidad de derivados MMe_n , ($M = Al, In, Zn$), no obtuvimos resultados. De manera general, no se llevaba a cabo la reacción, y en el caso de $AlMe_3$, observamos la descomposición del compuesto **1** y la formación de varios subproductos que no fueron identificados. Lo anterior quizá se deba la fuerte oxofilia y pobre calcofilia (hacia azufre) presente en el aluminio en forma de $AlMe_3$, lo cual, tal como se observó, produciría una descomposición lenta del ligante **1**. Sin embargo, pudimos aislar un derivado más, el aluminogalosilicato **8**, como se muestra en la sección a continuación. Luego, se muestran todos los aluminosilicatos heterobimetálicos obtenidos a partir del metaloligante **2**.

Conviene resaltar que, tomando en cuenta que este proyecto se centra en la obtención de sistemas heterobimetálicos como precursores potenciales de óxidos, decidimos poner más atención en la química del metaloligante **2**, que contiene sólo grupos $-OH$.

5.9.1 Aluminogalosilicato-sulfuro $LaAl(\mu-O)(\mu-S)(MeGa\cdot thf)(\mu-O)Si(O^tBu)_2$ (**8**).

Además del heterobimetálico de litio **6**, éste fue el único otro compuesto preparado a partir del metaloligante **1**. La reacción entre **1** y un equivalente de $GaMe_3$ dio lugar al aluminogalosilicato **8** (Esquema 12). La reacción procede mediante la eliminación de dos equivalentes de metano, que al abandonar el medio de reacción desplazan el equilibrio hacia el producto. Luego del aislamiento, se obtiene un sólido blanco. El rendimiento de la reacción fue 80 %. Mediante IR y RNM 1H no se observaron las señales asociadas a los protones de los grupos funcionales $AlS-H$ ni $SiO-H$, lo que sugiere la sustitución de ambos, formándose así enlaces $E-Ga$ ($E = S, O$). Lo anterior se confirmó mediante RNM 1H , al identificarse una señal en $\delta -0.36$ ppm con integral igual a 3, lo que sugiere la presencia de un grupo metilo unido al metal, y por lo tanto la coordinación completa del galio hacia el esqueleto aluminosilicato. Además de las señales correspondientes al metaloligante, se encontró una molécula de THF por unidad de **9**. A pesar de que por EM-IE no fue posible identificar el ion molecular ni fragmentos de la molécula, sí se observa el patrón isotópico del galio en los picos de m/z mayores a 403, valor que corresponde al fragmento **LH** y representa con frecuencia el pico base en los compuestos aquí presentados. No obstante, por análisis elemental se confirmó la fórmula propuesta en el título, donde hay una molécula de THF por unidad de compuesto, presumiblemente coordinada al centro de galio, completando así su esfera de coordinación. Adicionalmente, se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos-X, a partir de una disolución de THF/hexano.



Esquema 16. Obtención del aluminogalosilicato-sulfuro $\text{LAl}(\mu\text{-O})(\mu\text{-S})(\text{MeGa}\cdot\text{thf})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (**8**).

La estructura de rayos-X de **8** se muestra en la Figura 17 (en la Tabla 2, pág. 51, se muestra una comparación con los demás compuestos preparados), ésta coincide con la fórmula $\text{LAl}(\mu\text{-O})(\mu\text{-S})(\text{MeGa}\cdot\text{thf})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2$, cristaliza en el sistema monoclinico y corresponde al grupo cristalino $P2_1/n$. Una sola molécula se encuentra en la unidad asimétrica y, así como se observó en AE, hay una molécula de THF en el compuesto, la cual presenta desorden moderado y se encuentra directamente coordinada al átomo de galio por medio de un enlace donador-aceptor (2.046(4) Å). El compuesto es un aluminogalosilicato-sulfuro, donde el galio forma parte de un anillo inorgánico de seis miembros GaSAIOSiO unido por enlaces covalentes.

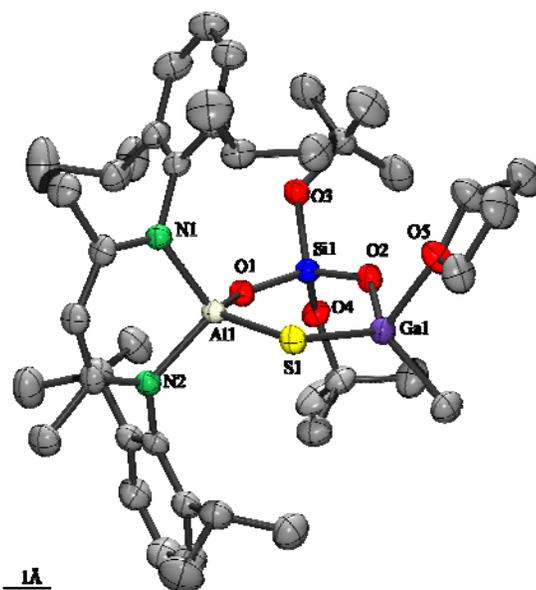


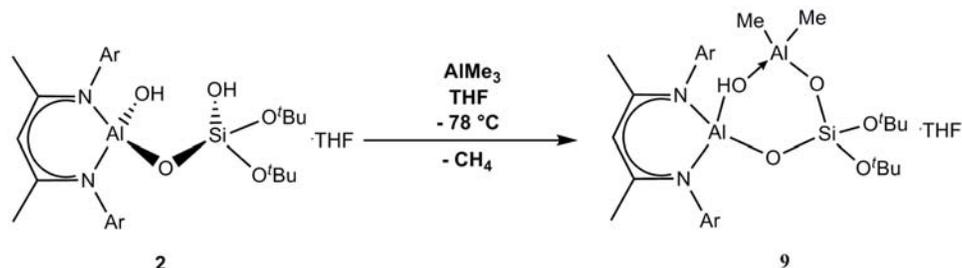
Figura 17. Estructura de rayos-X de **8**. Las elipsoides térmicas se muestran al 50 % de probabilidad. Distancias (Å) y ángulos (°) selectos: Ga(1)–O(2) 1.824(2), Ga(1)–C(38) 1.957(3), Ga(1)–O(5) 2.046(4), Ga(1)–S(1) 2.225(1), S(1)–Al(1) 2.212(2), Al(1)–O(1) 1.710(2), Al(1)–N(1) 1.909(2), Al(1)–N(2) 1.901(2), Si(1)–O(1) 1.604(2), Si(1)–O(2) 1.607(2), Si(1)–O(3) 1.630(2), Si(1)–O(4) 1.635(2). S(1)–Ga(1)–O(5) 113.9(3), C(38)–Ga(1)–O(5) 101.8(4), Al(1)–S(1)–Ga(1) 102.0(1), S(1)–Al(1)–O(1) 114.1(1), N(1)–Al(1)–N(2) 97.3(1), Al(1)–O(1)–Si(1) 139.0(1), O(1)–Si(1)–O(2) 111.9(8), O(3)–Si(1)–O(4) 103.7(1), Si(1)–O(2)–Ga(1) 103.4(1).

El sistema anular no es plano, la suma de los ángulos internos es 711.2° (720° es el valor para un anillo plano de seis miembros). La distancia Ga–S (2.225(1) Å) es semejante a la observada en otros sistemas anulares que contienen galio, como $[\text{Cu}_6\text{Ga}_8\text{Cl}_4\text{S}_{13}(\text{PPh}_3)_6]$ (2.245 Å prom.),^[66] $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CGa}(\mu_3\text{-S})]_4$ (2.377(2) Å prom.)^[67] y ligeramente más corta que la observada en $[(\text{tBu})\text{GaS}]_7$ (2.396(2) Å prom.).^[68] Por otra parte, la distancia Ga–O (1.824(1) Å) puede compararse con la observada en otros sistemas anulares de seis miembros, como los silsesquigaloxanos $[(\text{R})\text{N}(\text{SiO}_3)(\text{GaMe})(\text{GaMe}_2)]_2$ ($\text{R}_1 = (2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{Me}_3\text{Si})$, 1.824 Å prom. y $\text{R}_2 = (1,3,5\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)(\text{Me}_3\text{Si})$, 1.815 Å prom.)^[69] o el galofosfato $(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_n^{2+} n(\text{FGa}_5\text{O}_{18}\text{P}_4)^{2-}$, (1.843(2) Å).^[70] Por su parte, las distancias de enlace Al–O y Si–O no se modifican sustancialmente en comparación con las observadas en los metaloligantes de partida **1** y **2**. Todos los átomos que conforman el anillo poseen geometría tetraédrica distorsionada y son diferentes entre sí. El ángulo Al–O–Si es el más obtuso (138.9°) y Ga–S–Al, el menos (102.1°). En particular, la diferencia entre los ángulos Al–O–Si y Ga–O–Si (130.4°) merece atención (8.5°). Sin embargo, hay que tomar en cuenta que el ángulo Al–O–Si posee gran flexibilidad, como se ha observado anteriormente (compárese con el valor del ángulo Al–O–Si en **1**: $146.5(1)^\circ$). Lo anterior contrasta con la similitud entre los ángulos intranulares S–Ga–O y S–Al–O ($114.2(1)$ y $113.9(1)^\circ$, respectivamente), aunque la evidente limitación que impone el ligante **L** al centro de aluminio (compárese con S–Al–O de **1**: $112.9(1)^\circ$), impide hacer una comparación más clara. Más aún, N–Al–N tanto en **1** como en **8** son muy similares ($97.5(1)$, $97.3(1)^\circ$, respectivamente).

Existen diversos galosilicatos, galosiloxanos y galofosfatos moleculares, ninguno heterobimetálico,^[71] así como diversos compuestos heterobimetálicos con galio (Li, Na, K, Al, Ti, Zr y Mo).^[72] De ese modo, el compuesto **8** representa el primer aluminogalosilicato molecular caracterizado estructuralmente. Adicionalmente, la estructura molecular de **8**, que contiene al sistema aluminogalosilicato dentro de un mismo anillo también es inusual, ya que sólo se conocían sistemas heterobimetálicos con galio conformados por anillos fusionados. Lo anterior hace más evidentes las ventajas de partir de un metaloligante aluminosilicato, que otorga mayor control en la reactividad y formación de sistemas heterobimetálicos, lo cual no tenía precedente en la literatura.

5.9.2 Aluminosilicato $\text{LAl}(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH}\cdot\text{thf})(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (**9**).

La reacción entre **2** y 1 equivalente de AlMe_3 da lugar al sistema bimetalico **9**, con un rendimiento de 68 % (Esquema 17). La reacción procede gracias a la formación de otro fragmento aluminosilicato (Al-O-Si), adicional al ya existente en el metaloligante de partida.



Esquema 17. Obtención del aluminosilicato $\text{LAl}(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2\cdot\text{THF}$ (**9**).

El rendimiento de la reacción es el más bajo entre todos los demás sistemas heterobimetalicos (58 %). Lo anterior puede deberse a la reactividad compleja que presentan reactivos organometálicos como AlMe_3 ,^[54,63] en cuyas reacciones se forman frecuentemente diversos productos, que en este caso no pudieron ser identificados. Ciertamente, el aislamiento del producto fue más complicado y requirió pasos subsecuentes de recristalización en *n*-pentano para su purificación completa.

La conversión de **2** en **9** se verificó por IR, donde no se observó la señal correspondiente a la vibración de elongación del grupo SiO-H , lo cual es indicativo de la sustitución por otro elemento. Sin embargo, se observó la señal correspondiente al enlace $\text{Al}(\text{O-H})\text{Al}$,^[63a,b,64] ubicada en 3620 cm^{-1} . Por su parte, en el espectro de RNM ^1H se identificó una señal simple en 0.98 ppm, la cual también corresponde al protón del enlace puente $\text{Al}(\mu\text{-OH})\text{Al}$.^[63] Asimismo, en $\delta -0.38$ ppm se ubicó una señal simple con una integral igual a seis, lo cual indica la presencia de dos grupos metilo unidos al aluminio proveniente de AlMe_3 .

En la Figura 18 se muestra el espectro de RNM ^1H de **9** con asignación de señales. A diferencia de los demás espectros de los compuestos aquí presentados, los grupos *tert*-butilo poseen dos desplazamientos químicos distintos (1.28 y 1.56 ppm), así como seis señales dobles que corresponden a los grupos isopropilo del fragmento **L**, dos de ellas con integrales de 6 y cuatro más con integrales de 3 (normalmente se observan cuatro señales dobles que integran para 6 protones cuando la sustitución en el centro de aluminio es asimétrica, *i. e.* $\text{LAl}(\text{X})(\text{Y})$), así como tres septetos asignables a los metinos de los grupos isopropilo.

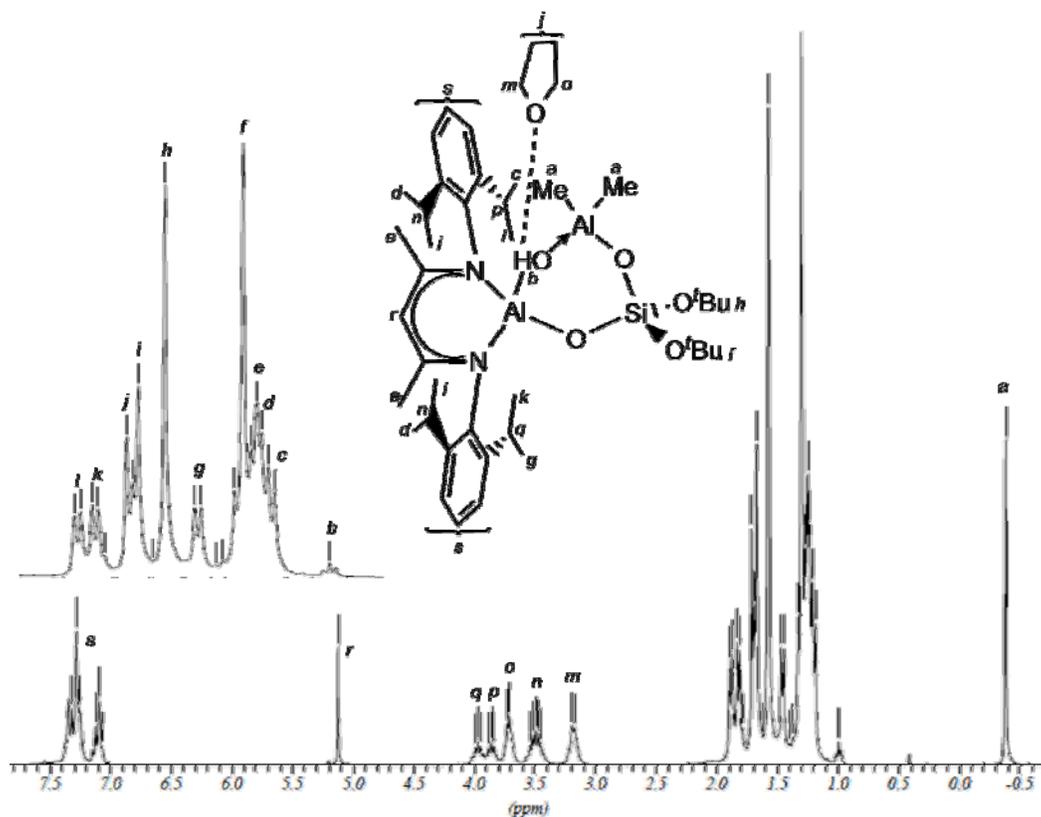


Figura 18. Espectro de RNM ^1H de **9** con asignación de señales.

Hay un total de cuatro protones metino distribuidos en los tres septetos. Los dos metinos magnéticamente equivalentes se ubicaron en 3.48 ppm y están unidos a 12 metilos ubicados en 1.22 y 1.65 ppm. Finalmente, los dos metinos inequivalentes situados en 3.84 y 3.95 ppm corresponden a los 4 grupos metilo restantes ubicados en 1.17, 1.43, 1.79 y 1.85 ppm. En el espectro de RNM ^1H también se ubica una molécula de THF por unidad de ligante. Dicha molécula también posee protones con entornos magnéticamente distinguibles (los metilenos vecinos al oxígeno se encuentran en 3.15 y 3.69 ppm), lo cual permite suponer que existe una interacción entre **9** y la molécula de THF, situación que en este caso genera entornos distintos para ambas moléculas. Lo anterior sugiere la existencia de un sistema anular con movimiento restringido que genera entornos magnéticos distintos. No obstante, el espectro de RNM ^{13}C es análogo a los demás sistemas heterobimetálicos mostrados en este trabajo. Desafortunadamente, en RNM ^{27}Al no se observaron señales para los dos núcleos de aluminio presentes en el anillo, situación que también se presentó en los demás compuestos, donde los espectros eran esencialmente silentes. Por su parte, la EM-IE del compuesto muestra sólo fragmentos de peso molecular bajo y no es posible identificar el ion molecular. Dicho comportamiento en EM-IE también es característico de derivados alumoxano y alumoxano-

hidróxido, presumiblemente debido a las reacciones de reorganización, eliminación y autocondensación de los fragmentos formados durante la descomposición por IE y otras técnicas de fragmentación e ionización.^[54,63a,b] Sin embargo, tanto el AE como la estructura obtenida por difracción de rayos-X coinciden con la fórmula $\text{LAl}(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2\cdot\text{THF}$. A partir de una disolución concentrada de pentano/THF fue posible obtener cristales adecuados para ser analizados por difracción de rayos-X.

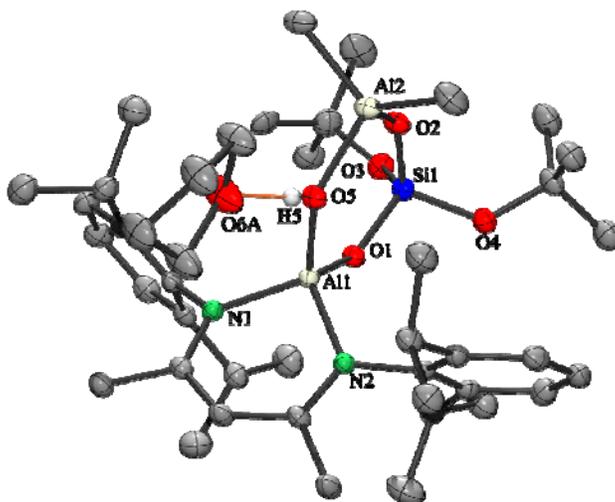


Figura 19. Estructura de rayos-X de **9**. Las elipsoides térmicas se muestran al 50 % de probabilidad. Distancias (Å) y ángulos (°) selectos: Al(1)–O(1) 1.700(1), Al(1)–O(5) 1.774(1), Al(1)–N(1) 1.882(2), Al(1)–N(2) 1.903(2), Al(2)–C(38) 1.968(2), Al(2)–C(39) 1.972(2), Al(2)–O(2) 1.740(1), Al(2)–O(5), 1.896(1), O(5)–H(5) 0.78(2), O(5)–H(5)···O(6A) 1.87(2), Si(1)–O(1) 1.623(1), Si(1)–O(2) 1.594(1), Si(1)–O(4) 1.632(1). O(1)–Al(1)–O(5) 106.0(1), N(1)–Al(1)–N(2) 97.3(1), Al(1)–O(5)–Al(2) 130.3(2), O(2)–Al(2)–O(5) 99.9(2), C(38)–Al(2)–C(39) 109.8(2), Si(1)–O(2)–Al(2) 137.7(2), O(2)–Si(1)–O(1) 109.9(2), O(3)–Si(1)–O(4) 104.8(2), Si(1)–O(1)–Al(1) 133.9(2).

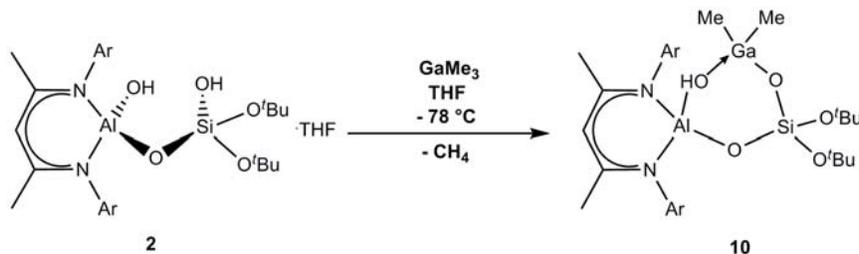
El compuesto **9** cristaliza en un sistema monoclinico que pertenece al grupo espacial $P2_1/n$, con una molécula en la unidad asimétrica. El sistema puede describirse como un aluminosilicato que forma un anillo de seis miembros Al-O-Si-O-Al-(H)O (ver Figura 19 y Tabla 2, pág. 51). A pesar de ser el anillo más plano de todos los presentados en este trabajo, es el que posee ángulos internos más distintos entre sí. En el compuesto se encuentran dos tipos de átomos de aluminio, el perteneciente al sistema aluminosilicato inicial y el proveniente de AlMe_3 , que conserva dos de los grupos metilo e indica que la desprotonación de **2** fue parcial. Al analizar las distancias de enlace en Al(2), se distingue que Al(2)–C(38) y Al(2)–C(39) son similares (1.972(2), 1.968(2) Å, respectivamente) y corresponden a enlaces covalentes.

La distancia Al(2)–O(5)H (1.896(2) Å) es más larga que las otras tres restantes Al(2)–O(2) (1.741(2) Å), Al(1)–O(1) (1.700(2) Å) y Al(1)–O(5) (1.770(2) Å), lo cual confirma que el enlace Al(2)⋯O(5) es de carácter donador-aceptor. Además, la orientación de la molécula de THF (hacia O(5)) refuerza lo propuesto anteriormente. Lo anterior ayuda a confirmar la existencia del enlace Al(μ -OH)Al y coincide con lo observado en IR y RNM ^1H . Por otro lado, el ángulo O(2)-Al(2)-O(5) (99.8(2)°) es el más agudo en el anillo de seis miembros (O(1)-Al(1)-O(2), 105.9(2)°; O(1)-Si-O(5), 109.9(2)°). Es importante resaltar que la regla de Löwenstein^[65] señala que en sistemas aluminosilicato, la formación de enlaces directos Al–O–Al no es preferida, y en su lugar, conectividades Al–O–Si son las que han de formarse. Lo anterior se justifica debido a que en general el esqueleto Al–O–Si se encuentra más favorecido termodinámicamente, además de poseer menos repulsión interelectrónica, ya que la unidad $[\text{SiO}_4]^{4-}$ disminuye dicho efecto, en comparación con la unidad $[\text{AlO}_4]^{5-}$, que al estar más cargada aumenta la repulsión. Esta regla puede extenderse a la mayoría de los sistemas moleculares,^[17,19,21] y en este caso podría ayudar a explicar la formación de un enlace covalente Al–OSi y uno donador-aceptor Al–O(H)Al, en lugar de dos enlaces covalentes. Asimismo, otro factor de consideración para explicar la formación de los enlaces Al–O(H) en lugar de Al–O es la acidez limitada del grupo Al–OH. Existen diversos ejemplos de su reactividad y la tendencia a formar enlaces donador-aceptor.^[19,21,63]

Por su parte, el anillo inorgánico es prácticamente plano y aunque los ángulos internos varían de 99.8 a 137.5° (la geometría de todos los átomos en el anillo es tetraédrica distorsionada), la suma de los mismos es de 717.9°, muy cercana al valor para un anillo plano de seis miembros (720°). Esta situación contrasta con otros sistemas de seis miembros basados en alumoxanos o aluminosiloxanos de tipo $\text{Al}_{3-x}\text{O}_3\text{Si}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$) donde la distorsión del anillo es pronunciada debido a la geometría presente en cada centro,^[17,19,63] además de observarse siempre dimerización, lo cual genera sistemas anulares generalmente no planos. En este caso, el impedimento estérico es la razón por la cual los anillos no se asocian, manteniendo un sistema anular discreto que sólo interactúa con una molécula de disolvente.

5.9.3 Aluminogalosilicato $\text{LAl}(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})(\text{GaMe}_2)(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (**10**).

El producto de la reacción entre **2** y 1 equivalente de GaMe_3 da lugar al aluminogalosilicato-hidróxido **10**, donde –de manera similar a lo observado en el compuesto análogo de aluminio (**9**)– se forma un anillo inorgánico de seis miembros y el galio posee una unión donador-aceptor y otra covalente (ver Esquema 18).



Esquema 18. Obtención del aluminogalosilicato $\text{LAl}(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})(\text{GaMe}_2)(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (**10**).

Como sucede con los compuestos previamente preparados, la formación del producto se lleva a cabo tras la eliminación de un equiv. de CH_4 , por lo que al conservarse dos grupos metilo unidos a galio, la unión es covalente sólo en uno de los enlaces dentro del anillo. El producto se aísla con un rendimiento de 68 %. Una vez más, mediante IR es posible distinguir la ausencia de la señal característica del grupo SiO-H (observada en $\tilde{\nu}$ 3357 cm^{-1} , respectivamente), así como la vibración del enlace $\text{Al}(\text{O-H})\text{Ga}$, en 3646 cm^{-1} . Asimismo, mediante RNM ^1H tampoco se observa la señal de dicho grupo $(\text{Si})\text{OH}$, mientras que la señal del enlace puente $\text{Al}(\mu\text{-OH})\text{Ga}$ se ubicó en 1.31 ppm. Además, en -0.79 ppm se encontró una señal simple que integra para seis protones, correspondiente a los grupos metilo unidos al galio, lo que nuevamente indica que el anillo presenta cinco enlaces covalentes y uno donador-aceptor. Finalmente, AE coincide con la fórmula del compuesto, que corresponde a la mostrada arriba. Sin embargo, al igual que lo sucedido con **8** y **9**, la técnica EM-IE no ofrece resultados que confirmen la fórmula del compuesto, aunque en todos los casos es posible observar diferencias de 56 m/z entre los picos más abundantes, los cuales corresponden a la eliminación de moléculas de isobuteno, fenómeno previamente observado tanto en los ligantes como en los sistemas heterobimetálicos.

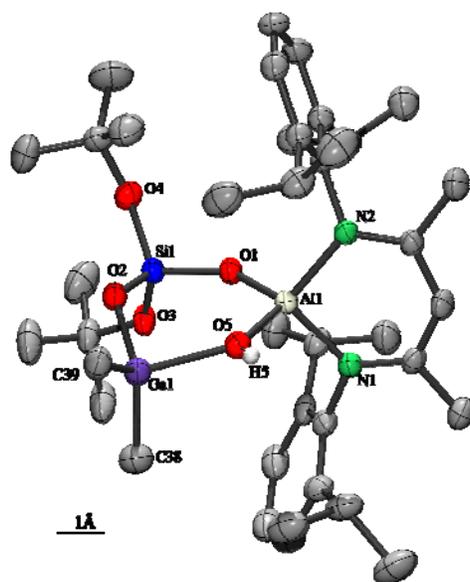


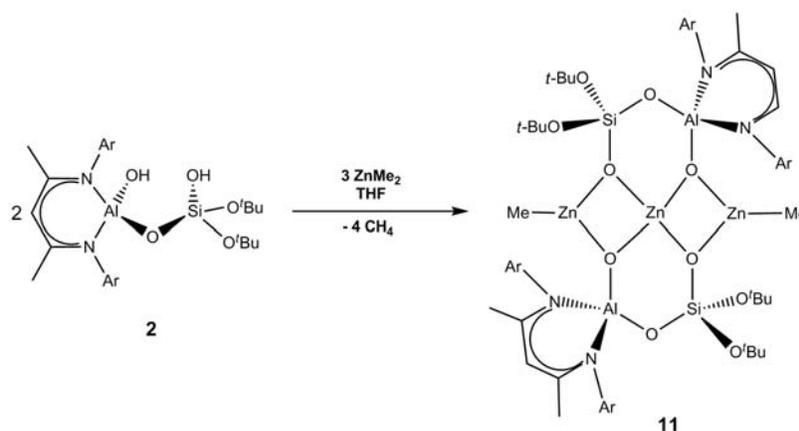
Figura 20. Estructura de rayos-X de **10**. Las elipsoides térmicas se muestran al 50 % de probabilidad. Distancias (Å) y ángulos (°) selectos: Ga(1)–O(2) 1.830(2), Ga(1)–O(5) 2.080(2), O(5)–H(5) 0.67(2), Ga(1)–C(38) 1.967(3), Ga(1)–C(39) 1.964(3), Al(1)–O(1) 1.694(2), Al(1)–O(5) 1.773(2), Al(1)–N(1) 1.893(2), Al(1)–N(2) 1.876(2), Si(1)–O(1) 1.618(2), Si(1)–O(2) 1.603(2), Si(1)–O(3) 1.627(2), Si(1)–O(4) 1.624(2), O(2)–Ga(1)–O(5) 97.1(1), C(38)–Ga(1)–C(39) 115.2(1), Ga(1)–O(5)–Al(1) 125.8(1), O(5)–Al(1)–O(1) 103.8(1), Al(1)–O(1)–Si(1) 139.1(1).

El compuesto **10** fue recristalizado a partir de una disolución de hexano/THF. Se obtuvieron monocristales adecuados para ser analizados por difracción de rayos-X. Se encontró que **10** cristaliza en el sistema triclinico y pertenece al grupo espacial $P\bar{1}$ (ver Figura 20 y Tabla 2), además de que se hay una molécula en la unidad asimétrica. Por otra parte, en los tres casos se encuentra una molécula en la unidad asimétrica. El compuesto **10** contiene un anillo inorgánico aluminogalosilicato-hidróxido y como el compuesto **8**, tampoco tiene precedente. Se trata de un anillo de seis miembros (H)OAlOSiOGa con una conformación similar a sobre. De la misma manera que en el compuesto **8**, las distancias de enlace M–CH₃ son similares y pueden ser consideradas como enlaces covalentes (1.965(3), 1.967(3) Å en este caso), mientras que las distancias M–O son distintas, lo que señala la diferencia entre los enlaces intra-anulares. La distancia Ga–O(2) es 1.830(2) Å y puede considerarse covalente, por otro lado, la Ga–O(5) es 2.080(2) Å, lo cual indica que posee un carácter predominantemente donador-aceptor. Por su parte, la distancia Ga–O(2) es ligeramente más corta que la distancia presente en $[\{\text{Me}_2\text{Ga}(\mu\text{-OH})\}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}]_2 \cdot 18\text{-C-6}$ (1.936(2) Å prom.)^[70d] o la observada en o (BDI)GaCl(OSiMe₃) (BDI = 2-(2,6-diisopropilfenilamino)-4-(2,6-diisopropilfenil-imino)-2-penteno) (1.789(2) Å).^[66] Asimismo, es semejante a la observada en algunos sistemas anulares que contienen enlaces Ga–O, como $\{\text{tBu}_2\text{Ga}[\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$

$C(CH_3)_2OH\}_2$ (1.801(2) Å prom.).^[70d] A pesar de la similitud entre los modos de enlace de los metalaciclos **9** y **10**, la conformación de los anillos es notablemente distinta. Mientras el anillo de **9** es prácticamente plano, el de **10** se encuentra notablemente distorsionado (la suma de ángulos internos en cada caso es **8**: 718°; **10**: 702°, el valor para anillo plano es 720°). Es así que el compuesto **10** contiene el anillo de seis miembros menos plano presentado en este trabajo. Aunque ambos ángulos (H)O-M-O (**9**: M = Al, 97.1(1)°; **10**: M = Ga, 99.9(1)°) son similares, principalmente debido a la presencia de un enlace donador-aceptor –debido a que en sistemas anulares, distancias de enlace mayores dan lugar a ángulos más agudos–, existen otras diferencias en los anillos que deben ser consideradas. Primero, al comparar el anillo de **10** con el de **9**, la diferencia más importante (11.9°) se encuentra entre el ángulo Ga-O-Si (125.8(1)°) y el Al(2)-O-Si (137.7(1)°), lo cual podría ser explicado al atribuirla a la gran flexibilidad del sistema aluminosilicato, que sería mayor a la del sistema galosilicato. Segundo, el ángulo Al-O-Si de **10** (139.1(1)°) resulta ser más obtuso que el observado en **9** (133.9(1)°), lo cual también podría considerarse una referencia a la mayor flexibilidad del esqueleto aluminosilicato, que en este caso puede ser sujeto de variaciones tales, dominadas principalmente por el impedimento estérico impuesto por los grupos funcionales del ligante. Y tercero, el ángulo Al-O(H)-Al en **9** (130.3(1)°), resulta ser más obtuso que el Al-O(H)-Ga de **10** (125.8(1)°), lo cual también coincidiría con la flexibilidad relativa de los esqueletos Al-O(H)-Al contra Al-O(H)-Ga, siendo nuevamente más rígidos los que contienen galio.^[63] La diferencia entre los ángulos puede entenderse en términos de la variación de la localización electrónica de los orbitales de Al contra Ga. Los orbitales de átomos más pesados son más difusos y poseen menor variación de ángulos de enlace, por lo que en este caso el galio limitaría la formación de esqueletos Al-O(H)-Ga con ángulos tan obtusos como los presentes en Al-O(H)-Al.

5.9.4 Aluminiozincosilicato [LAl(μ_3 -O)(μ -O)Si(μ_3 -O)(O^tBu)₂]₂(μ_4 -Zn)(ZnMe)₂ (11**)**

La reacción entre **2** y 1.5 equiv. de ZnMe₂ da lugar a un sistema heterobimetálico que contiene dos unidades de ligante por cada tres átomos de zinc (Esquema 19). La reacción procede de manera inmediata, aislándose un sólido cristalino de alto punto de fusión (>350 °C, el más alto de todos los compuestos aquí presentados), lo cual es consistente con su estabilidad hidrolítica, como se detalla en la Sección **D**.



Esquema 19. Síntesis del aluminosilicato $[\text{LAl}(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O})\text{Si}(\mu_3\text{-O})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2(\mu_4\text{-Zn})(\text{ZnMe})_2$ (**11**).

La pureza del producto se verificó mediante AE, y coincide con la fórmula mostrada arriba. La estructura del compuesto fue determinada mediante rayos-X, sin embargo, por medio de RNM ^1H se identificó una señal simple en $\delta -0.78$ ppm, equivalente a un grupo metilo por unidad de ligante (también en el espectro de ^{13}C se ubicó una señal en $\delta -15.47$ ppm). Por su parte, las señales asociadas al metaloligante se encontraron en las regiones observadas previamente. El protón- y carbono- γ fueron ubicados en 5.19 y 97.88 ppm, respectivamente, lo cual, junto con todas las demás señales de RNM, permiten suponer que las dos unidades de ligante asociadas por molécula poseen el mismo entorno en disolución. Hay que destacar que en ninguna de las determinaciones experimentales se observaron moléculas de disolvente. Mediante IR es posible determinar la sustitución de los grupos AlO-H y SiO-H , dada la ausencia de las señales características de estos grupos. En particular, a diferencia de los anillos que contienen enlaces $\text{Al}(\mu\text{-OH})\text{M}$ ($\text{M} = \text{Li}$ (**7**), Al (**9**), Ga (**10**)), en este caso no se observan dichas señales. Sin embargo, de manera similar a lo observado en los anillos hasta ahora mostrados, EM-IE no dio información sobre la masa molecular del compuesto ni se pudieron identificar fragmentos representativos de la estructura molecular, aunque conviene resaltar que en los valores de m/z de mayor intensidad en el espectro siempre se encontró el patrón isotópico de Zn , así como la diferencia de 56 m/z , correspondiente a la pérdida de isobuteno, característica de todos los compuestos presentados en este trabajo. Por otra parte, hay que destacar que llevar a cabo la reacción en otras condiciones y/o estequiometrías no da lugar a otros productos, siendo **11** el único observado. Finalmente, se determinó la estructura cristalina del aluminosilicato por difracción de rayos-X, luego de obtener cristales adecuados de una disolución saturada de tolueno/pentano.

La estructura cristalina de **11** se muestra en la Figura 21. Posee una celda monoclinica, pertenece al grupo espacial $P2_1$ y hay una molécula en la celda unidad. El compuesto **11** es distinto a los descritos anteriormente, en este caso dos unidades de ligante se enlazan a tres átomos de zinc, generando cuatro anillos inorgánicos fusionados. Se trata, pues, de dos anillos O-Al-O-Si-O-Zn – unidos por el átomo de zinc– y dos más Zn_2O_2 , uno por lado, formando así un sistema que posee un anillo principal completamente inorgánico de 12 miembros, cuyos enlaces M-O-M' presentan siempre elementos alternados (*i. e.* $M \neq M'$) unidos por medio de átomos de oxígeno. La disposición lineal tricéntrica de los átomos de Zn ha sido observada anteriormente,^[73] no obstante, el anillo heterobimetálico de 12 miembros –e incluso los dos anillos de seis miembros ahí contenidos– no tienen precedente en la literatura. Es, pues, el primer aluminosilicato con zinc del que se tiene noticia. Es importante destacar que algunos de los compuestos moleculares basados en zincosilicatos y zincosiloxanos han sido utilizados como SSPs en la obtención de nanopartículas o fases periódicas mixtas de ZnO y Zn_2SiO_4 .^[74–81] A pesar su aspecto dimérico, la molécula no posee planos, ejes ni centros de inversión, ya que la disposición de los ligantes periféricos no es simétrica, por lo que ninguno de los anillos que contiene es completamente plano, lo cual es contradictorio a la información encontrada en RNM 1H y ^{13}C , donde se observa un solo entorno magnético por unidad de ligante. Sin embargo, el ángulo Zn(2)-Zn(1)-Zn(3) es $179.1(1)^\circ$, muy cercano a 180° , lo cual ha sido observado en compuestos que poseen impedimento estérico considerable, como es el caso de $(C_6F_5)_2Zn_3(OCH^iPr_2)_4$, $(C_6F_5)_2Zn_3(OCH^iPr_2)_4$ ^[73] o $[\{(Me_3Si)_2SiO\}_2]_2Zn_3Me_2$.^[79] Existen dos entornos de coordinación distintos para los átomos de zinc: al centro, Zn(1), que posee una geometría más cercana a la cuadrada que a la tetraédrica. Los oxígenos *trans* poseen ángulos de O(2)-Zn(1)-O(7) $161.0(3)$ y O(5)-Zn(1)-O(10) $164.1(3)^\circ$, compárese con 109.5° , que es el valor del ángulo para geometrías tetraédricas. Por otro lado, los ángulos de los oxígenos *cis* son O(2)-Zn(1)-O(5) $98.9(3)$, O(2)-Zn(1)-O(10) $83.7(3)$, O(7)-Zn(1)-O(10) $99.3(3)$ y O(5)-Zn(1)-O(7) $83.3(3)^\circ$, compárese ahora con la suma de dichos ángulos, que es 365.2° , que es el valor de la suma para una geometría cuadrada es 360° . Por su parte, los átomos de zinc laterales (Zn(2) y Zn(3)), poseen geometrías cercanas a la trigonal. Por ejemplo, los ángulos O(10)-Zn(3)-C(76) $133.9(3)$, O(2)-Zn(3)-C(76) $138.9(3)$ y O(2)-Zn(3)-O(10) $89.0(3)^\circ$, suman 361.9° , el valor para una geometría trigonal es 360° . Aunque los ángulos mostrados difieren del valor ideal (120°), los sustituyentes están prácticamente en el mismo plano. En el caso de Zn(1), la distorsión evidente de la geometría tetraédrica –observada con relativa frecuencia en sistemas tricéntricos– podría ser causada por el

entorno estérico, pues se ha mostrado que mientras más voluminoso es dicho entorno, se reduce la libertad del zinc central para ganar estabilidad con una geometría tetraédrica.^[79,80] Asimismo, las geometrías trigonales también se han observado en los sistemas tricéntricos de zinc, y dicha situación también suele adjudicarse al impedimento estérico de los ligantes periféricos, lo que imposibilita la coordinación de moléculas de disolvente sobre los átomos de zinc.^[74]

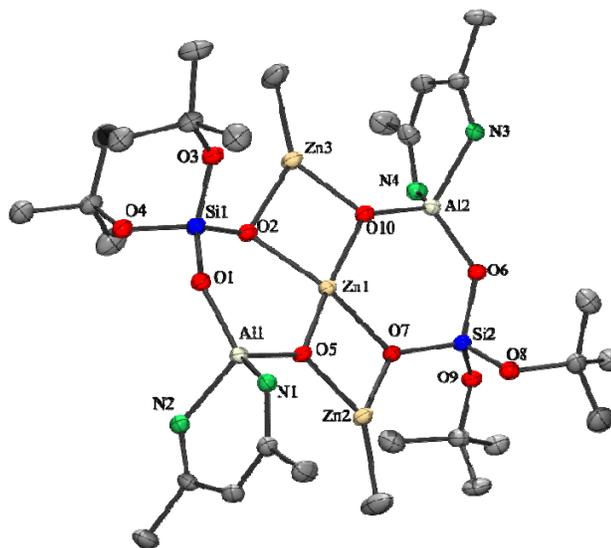


Figura 21. Estructura de rayos-X de **11**. Las elipsoides térmicas se muestran al 50 % de probabilidad. Los grupos 2,6- $\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ no se muestran. Distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) selectos: Zn(1)–O(2) 2.063(3), Zn(1)–O(5) 1.953(3), Zn(1)–O(7) 2.065(3), Zn(1)–O(10) 1.949(3), Zn(2)–O(5) 1.916(3), Zn(2)–O(7) 1.956(3), Zn(3)–O(2) 1.965(3), Zn(3)–O(10) 1.930(3), Zn(2)–C(75) 1.927(5), Zn(3)–C(76) 1.938(5), Zn(1)···Zn(2) 2.900(7), Zn(1)···Zn(3) 2.904(7), Al(1)–O(1) 1.718(3), Al(1)–O(5) 1.720(3), Al(1)–N(1) 1.903(3), Al(1)–N(2) 1.912(3), Si(1)–O(1) 1.603(3), Si(1)–O(2) 1.617(3), Si(1)–O(3) 1.634(3), Si(1)–O(4) 1.631(3). O(2)–Zn(1)–O(5) 98.9(1), O(2)–Zn(1)–O(10) 83.7(1), O(10)–Zn(1)–O(7) 99.3(1), O(2)–Zn(1)–O(7) 161.1(1), O(5)–Zn(1)–O(10) 164.1(1), O(7)–Zn(1)–O(5) 83.3(1), Zn(1)–O(5)–Zn(2) 97.1(1), Zn(1)–O(7)–Zn(2) 92.3(1), O(5)–Zn(2)–O(7) 87.3(1), O(5)–Zn(2)–C(75) 133.0(2), O(7)–Zn(2)–C(75) 139.5(2), Zn(1)–O(2)–Zn(3) 92.2(1), Zn(1)–O(10)–Zn(3) 96.9(1), O(2)–Zn(3)–O(10) 86.9(1), O(2)–Zn(3)–C(76) 139.0(2), O(10)–Zn(3)–C(76) 133.9(2), Zn(1)–O(2)–Si(1) 127.7(1), O(2)–Si(1)–O(1) 113.2(1), O(3)–Si(1)–O(4) 110.8(2), Si(1)–O(1)–Al(1) 134.0(2), O(1)–Al(1)–O(5) 109.8(1), N(1)–Al(1)–N(2) 95.4(1), Al(1)–O(5)–Zn(1) 129.1(2), Zn(2)–Zn(1)–Zn(3) 178.9(2). Las distancias del otro fragmento de ligante aluminosilicato son similares a las mostradas.

Por su parte, los átomos de aluminio y silicio poseen geometrías tetraédricas distorsionadas que resultan similares a las previamente observadas en los otros metalaciclos y el mismo metaloligante de partida (**2**). Finalmente, como se comentó anteriormente, los anillos OAlOSiOZn tampoco son planos (la suma de sus ángulos es 714° en promedio), y el ángulo Al–O–Si es, en promedio, 134° , valor parecido a los demás sistemas anulares hasta ahora analizados. Las distancias de enlace Zn(1)–O van de 1.953(3) a 2.065(3) Å, mientras que las Zn(2, 3)–O son ligeramente más cortas, encontrándose entre 1.916(3) y 1.965(3) Å. Las distancias internas Zn–O pueden

considerarse similares a las observadas en $[\{(Me_3Si)_2SiO\}_2]_2Zn_3Me_2$ (1.970(2) Å),^[79] $[(^iPr_3SiO)_4Zn_3Me_2]$ (1.971(2) Å),^[76] $[(\Phi_3SiO)_4Zn_3Me_2]$ (1.953(3) Å)^[81] e incluso $[(OSi\Phi_2OSi\Phi_2O)(OSi\Phi_2)OZn_3Me_2 \cdot THF]_2$ (1.950(2) Å).^[81] Las distancias Zn–O externas también son más cortas en los compuestos arriba mencionados. De este modo, los enlaces Zn(1)–O pueden considerarse más débiles que los Zn(2)–O y Zn(3)–O, de donde es claro que la interacción con cuatro átomos de oxígeno conduce a enlaces Zn–O más débiles. Por su parte, las distancias Zn–C (1.926(2), 1.938(2) Å) se pueden comparar con las observadas en $[\{(Me_3Si)_2SiO\}_2]_2Zn_3Me_2$ (1.923(2) Å), $[(^iPr_3SiO)_4Zn_3Me_2]$ (1.930(2) Å) y $[(\Phi_3SiO)_4Zn_3Me_2]$ (1.921(2) Å).^[79] Las distancias entre los centros de zinc son 2.900(3) y 2.904(3) Å, y pueden ser consideradas no enlazantes, ya que la suma de los radios de van der Waals de zinc(II) es 2.8 Å.^[1,57] Hasta ahora, en ningún sistema tricéntrico lineal o aproximadamente lineal de los arriba mencionados se ha considerado la posibilidad de interacciones enlazantes.^[73–81] Sin embargo, se han propuesto interacciones enlazantes débiles Zn···Zn en sistemas cúbicos multicéntricos, como el $[Zn_4(thf)_4(MeZn)_4(O_3SiR)_4]$ (R = 2,6-ⁱPr₂C₆H₃N(SiMe₃)),^[82] cuyas distancias (2.881(1), 2.977(1), 2.950(1) Å) resultan similares a las encontradas en **11**. Por su parte, las demás distancias, Al–O y Si–O son semejantes a las observadas previamente en los sistemas anulares **6** – **10**. En la Tabla 2 se muestran distancias y ángulos selectos de los sistemas heterobimetálicos preparados.

Tabla 2. Distancias (Å) y ángulos (°) representativos de los compuestos **6**, **8** – **11**.

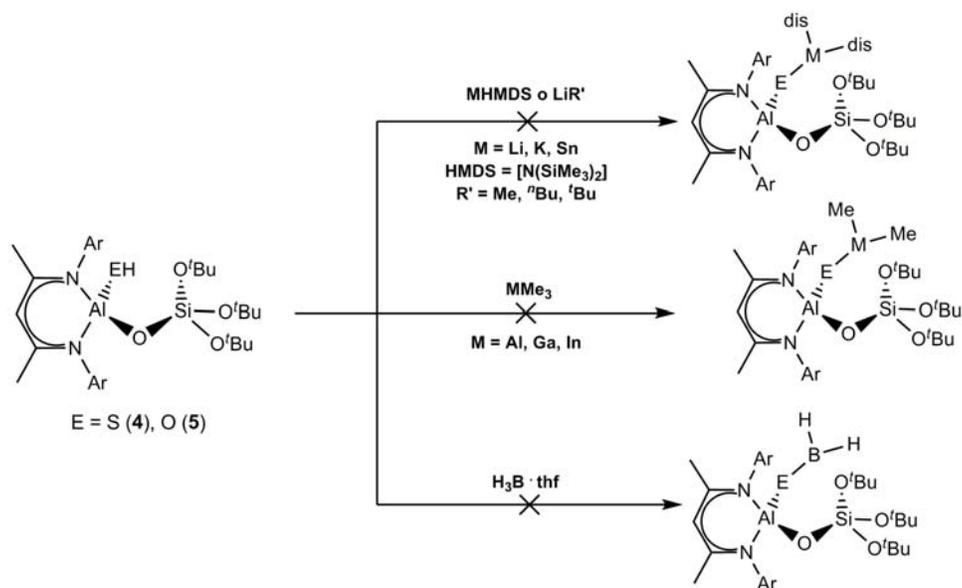
	6^a (M = Li)	8^a (M = Ga)	9^b (M = Al)	10^b (M = Ga)	11^c (M = Zn)
M–Z	2.404(4)	2.225(1)	1.896(1)	2.080(2)	2.063(3)
M–O(2)	1.832(5)	1.824(2)	1.740(1)	1.830(2)	1.953(3)
M–C(38)	-	1.957(3)	1.968(2)	1.967(3)	-
M–C(39)	-	-	1.972(2)	1.964(3)	-
Al(1)–Z	2.189(1)	2.212(2)	1.744(1)	1.773(2)	1.720(3)
Al(1)–O(1)	1.719(2)	1.710(2)	1.700(1)	1.694(2)	1.718(3)
Si(1)–O(1)	1.623(2)	1.604(2)	1.623(1)	1.618(2)	1.603(3)
Si(1)–O(2)	1.593(2)	1.607(2)	1.594(1)	1.603(2)	1.617(3)
Z–H(1)	-	-	0.78(2)	0.67(2)	-
Z–M–O(2)	129.5(2)	113.9(1)	99.9(2)	97.1(2)	98.9(1)
M–Z–Al(1)	92.0(1)	102.0(1)	130.3(2)	125.8(1)	129.1(1)
Z–Al(1)–O(1)	116.1(1)	114.1(1)	106.0(1)	103.8(1)	109.8(2)
Al(1)–O(1)–Si(1)	147.4(1)	139.0(1)	133.9(2)	139.1(1)	134.0(2)
O(1)–Si(1)–O(2)	112.2(1)	111.9(8)	109.9(2)	110.3(1)	113.2(1)
Si(1)–O(2)–M	-	103.4(1)	137.7(2)	125.8(1)	127.7(1)
N(2)–Al(1)–N(1)	-	97.3(1)	97.3(1)	96.8(1)	95.4(1)
O(3)–Si(1)–O(4)	102.5(1)	103.7(1)	104.8(2)	106.7(1)	110.8(1)
Al(1)–Z–H(1)	-	-	116.1(3)	121.4(1)	-

^a Z = S(1), ^b Z = O(5)H, ^c Z = O(5)

Como se ha mencionado durante el análisis de resultados, todos los anillos de seis miembros formados reproducen el motivo de anillo tipo 3, al contener tres átomos tetraédricos unidos por átomos de oxígeno (**6 – 10**). Por su parte, el compuesto **11** reproduce el motivo *espiro-5*.

5.10 Reactividad de los metaloligantes aluminosilicato **4** y **5**.

El tratamiento de **4** y **5** con una variedad de agentes como $M[N(\text{SiMe}_3)_2]_n$ ($M = \text{Li, K, Sn}$), $\text{R}'\text{Li}$ ($\text{R}' = \text{Me, }^n\text{Bu, }^t\text{Bu}$) y MMe_3 ($M = \text{Al, Ga, In}$), con el fin de remover el protón para generar sistemas heterobimetálicos, dio siempre dos tipos de resultados: los derivados $M[N(\text{SiMe}_3)_2]_n$ y MMe_3 no reaccionaron y los alquil litio promovieron la descomposición de **4** y **5**, en medida coincidente con la fuerza básica del grupo alquiluro. Las reacciones se detallan en el Esquema 20. Aunque se tiene noticia de la desprotonación de grupos $\text{Al-SH}^{[41,56]}$ y $\text{Al-OH}^{[37e]}$ con los reactivos mencionados arriba, la diferencia en este caso puede deberse nuevamente al gran impedimento estérico alrededor de los grupos $-\text{EH}-$ previamente discutido en la Sección , así como el entorno rico en electrones, que impide que la reacción se lleve a cabo. Adicionalmente, la acidez limitada de los protones AlO-H está documentada,^[4,5] siendo posible retirar el protón sólo con reactivos organolitio fuertes.^[37e] Sin embargo, en este caso, de la misma manera que durante la hidrólisis directa con disoluciones de agua, la reacción siempre condujo a la descomposición del aluminosilicato, al estar más disponible el enlace Al-N que los AlE-H .



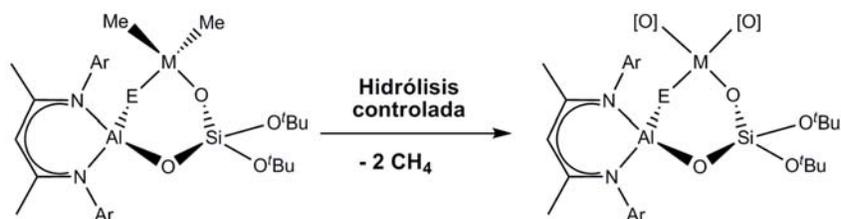
Esquema 20. Reactividad de **4** y **5** ante diversos reactivos organometálicos y borano.

Por otra parte, cuando se lleva a cabo la reacción con $H_3B \cdot thf$ o derivados organometálicos de tipo MMe_3 ($M = Al, Ga, In$), tampoco se produce reacción alguna y se recupera **4** o **5** sin reaccionar. En este caso, la inercia podría estar causada por la insuficiencia de espacio disponible para coordinar el metal, tomando en cuenta que ninguno de los aluminosilicatos monofuncionales interactúa con disolvente alguno ni en estado sólido ni en disolución. Evidentemente, el gran impedimento estérico ejercido por los grupos tBu y el ligante **L**, aunado al entorno rico en electrones provisto por el anillo β -dicetiminato genera una disminución importante en la reactividad de los tres aluminosilicatos monofuncionales.

D Exploración de la Reactividad ante Agentes Hidrolíticos y Pruebas de Descomposición Termolítica de **6** – **11**.

5.11 Estabilidad y Reactividad de **6** – **11** ante Agentes Hidrolíticos selectos.

Antes de considerar la descomposición de los aluminosilicatos heterobimetálicos preparados, se llevó a cabo un estudio de su estabilidad y reactividad ante agentes hidrolíticos, con el fin de optimizar los precursores moleculares y establecer las mejores condiciones de descomposición de los mismos que daría lugar a los óxidos mixtos correspondientes. En principio, se busca sustituir los grupos metilo por OR' ($R' = H, \text{alquilo, arilo}$), generando así un entorno más favorable para su tratamiento térmico, ya que mientras menos enlaces $M-R$ se tengan, el contenido de carbono y los derivados de éste disminuyen (Esquema 21), lo cual genera materiales más eficientes. De esa manera, se llevaron a cabo reacciones de hidrólisis con una variedad de reactivos: H_2O , $tPrOH$, $tBuOH$ y $(tBuO)_3SiOH$.



Esquema 21. Propuesta de hidrólisis controlada de los sistemas heterobimetálicos **6** – **11**.

En general, la reactividad de los sistemas heterobimetálicos (**6** – **11**) ante H_2O siempre dio lugar a la escisión de los enlaces $E-M-O$ ($E = O, OH, S; M = Li, Al, Ga, Zn$), obteniéndose principalmente los ligantes **1** ó **2** como subproductos de reacción. Cuando se utilizaban relaciones estequiométricas

de H₂O superiores a 1:1, se obtenía el ligante LH y, en menor medida, otros productos que no pudieron ser separados ni identificados. Lo anterior ofrece una idea de la inercia ante la hidrólisis de los enlaces M-CH₃ en los derivados heterobimetálicos, donde a pesar de encontrarse sistemas anulares conteniendo enlaces más débiles –como en los compuestos **9** y **10**– las reacciones de hidrólisis siempre conducen a la escisión del enlace Al-N, un fenómeno previamente observado en la hidrólisis del aluminosilicato-hidruro **3**. De manera similar, la estabilidad térmica de todos los derivados (**1** – **11**) también apunta hacia la inercia química, ya que todos son estables a temperaturas superiores a 150 °C y pueden mantenerse en disolución (tolueno, THF, benceno) por periodos prolongados de tiempo sin observarse descomposición.

Los resultados obtenidos sugirieron que era necesario recurrir a agentes hidrolíticos más suaves, como los alcoholes ^tPrOH y ^tBuOH. De ese modo, las reacciones con ^tBuOH procedían sólo a temperaturas superiores a 50 °C, aunque la conversión no era completa. Por lo tanto, en la mayoría de los casos no fue posible aislar productos únicos, probablemente debido una vez más a la reactividad de los enlaces M-CH₃. En este sentido, se ha encontrado que en presencia de agentes hidrolíticos, las reacciones de escisión del enlace M-CH₃ compiten con la hidrólisis de los enlaces M-O y M-OH, generando un número indeterminado de productos que no pueden ser separados del medio de reacción. Dicha tendencia se ha observado en los sistemas que contienen enlaces tanto M-O como M-R (R = alquilo),^[83-84] e incluso en zeolitas, donde la reactividad de los enlaces M-O-M parece ser responsable de la desactivación de los catalizadores^[84,85] y en la formación de materiales poco homogéneos durante el proceso sol-gel.^[86-87]

Finalmente, las reacciones entre el silanol (^tBuO)₃SiOH y los reactivos **6** – **11** no dieron lugar a ningún producto, incluso después de varias horas de reflujo en tolueno, donde lo único que se observa por medio de RNM ¹H es la descomposición lenta de los reactivos.

5.12 Pruebas de Descomposición Térmica de **6** – **11**

Se estudió la descomposición de los sistemas heterobimetálicos mediante dos rutas generales: 1. Termolítica, donde se sometió el precursor molecular al tratamiento térmico directo y, 2. Solvotérmica, donde el precursor se suspendió o disolvió en algún disolvente de alto punto de ebullición (tetraglima o tolueno), y se calentó a reflujo hasta observar la precipitación de los óxidos resultantes. A continuación se describe el procedimiento general y los resultados obtenidos en cada caso.

5.12.1 Ruta Termolítica Directa

Primero, se utilizó Análisis Termogravimétrico (ATG) para estudiar el cambio en la masa durante la descomposición. Los compuestos heterobimetálicos fueron sometidos a programas de calentamiento diversos y a una temperatura tope de hasta 1100 °C, donde la formación de fases cristalinas aluminosilicato es común.^[14] El diagrama ATG de una muestra de **11** se presenta en la Figura 22.

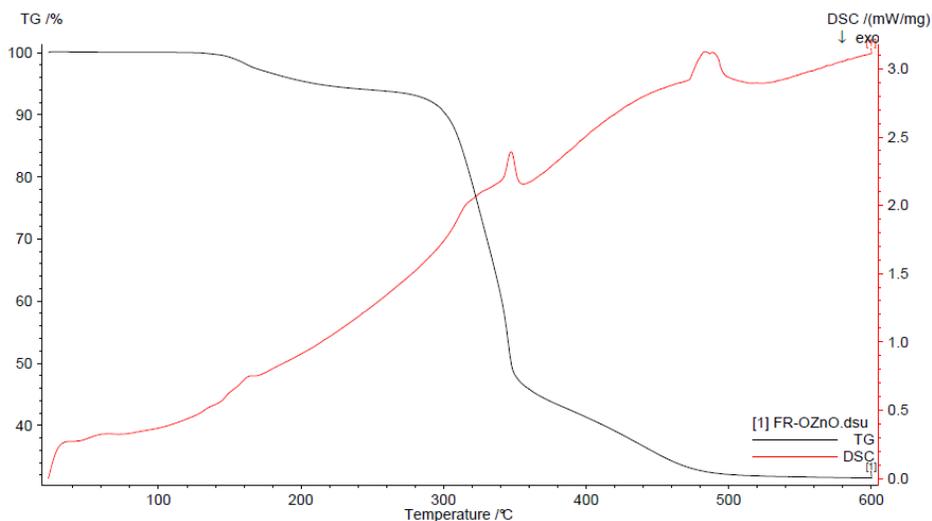


Figura 22. Descomposición termolítica directa de **11**.

En todos los casos, la pérdida de masa total se aproxima al valor del porcentaje equivalente del óxido mixto (consulte la Tabla 3, pág. 57), sin embargo, existen algunas diferencias notables entre ellos, ya que unos poseen composiciones en masa más próximas al valor calculado que otros. Por ejemplo, el compuesto **11**, cuya fórmula determinada por análisis elemental es $C_{76}H_{124}Al_2N_4O_{10}Si_2Zn_3$, de la cual, el residuo inorgánico remanente corresponde a $Al_2Si_2O_{10}Zn_3$, y equivale al 29.9 % del total (el observado fue 31.5 %). Por otra parte, es notorio que la descomposición termolítica de los complejos heterobimetálicos se lleva a cabo en un intervalo de temperaturas mayor al deseado para precursores de una sola fuente,^[6a,14,47h] el cual, a su vez, es característico de fragmentos orgánicos que presentan una combustión lenta en ausencia de oxígeno,^[14,47] presumiblemente debido al fragmento que contiene el ligante β -dicetiminato. Además, el porcentaje ligeramente mayor de masa residual también sugiere que existen residuos de carbono que van del 0.40 (**7**) a 1.41 % (**11**), lo cual es claramente visible en las muestras mismas, que luego de ser termolizadas tienen un aspecto carbonizado. Por otro lado, mediante FT-IR (pastilla de KBr) es posible distinguir algunas señales adjudicables a grupos $-OH$ en sólidos que contienen silicatos

y/o aluminatos (ca. 3500 cm^{-1}), así como señales características de grupos hidrocarbonados y aromáticos (ca. $2800, 3000\text{ cm}^{-1}$, respectivamente).^[64]

Después del tratamiento térmico, las muestras fueron analizadas mediante difracción de rayos-X de polvos (DRXP), de donde es posible verificar si se obtuvieron fases cristalinas de óxidos después del tratamiento térmico. Nuevamente, la mayoría de las muestras analizadas (todas menos **7** y **8**) dieron lugar a sólidos amorfos, con la excepción de dos de los compuestos analizados. A pesar de ser un tratamiento notablemente desfavorable para los compuestos heterobimetálicos, el compuesto **7** sí dio lugar a fases cristalinas. En el diagrama de ATG (Figura 23) se observa una curva de descomposición continua y rápida, lo cual da una idea clara de una descomposición mucho más directa.

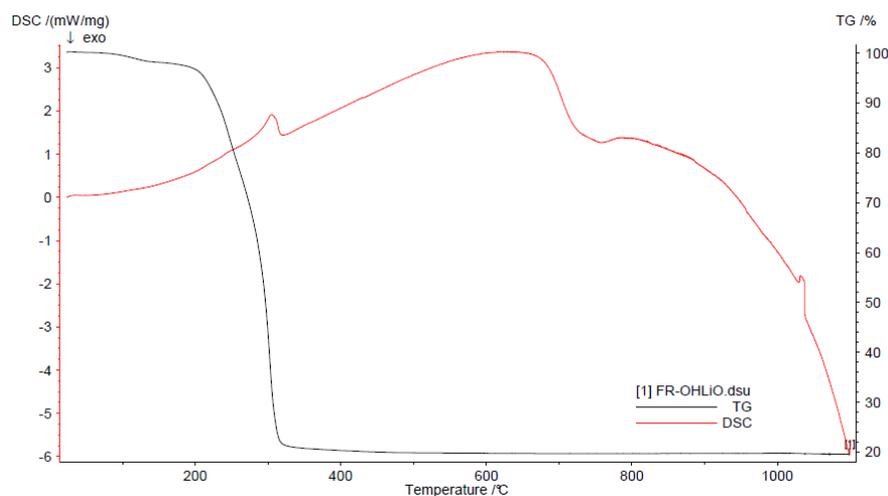


Figura 23. Descomposición termolítica directa de **7**.

Asimismo, el residuo de la descomposición corresponde de manera más cercana a la composición (que no la fórmula) de óxidos inorgánicos esperada (calc. con base en AlLiO_6Si : 21.16 %; encontrado: 20.76 %), lo cual permite suponer que la cantidad de residuos carbonados es inferior a las demás muestras analizadas. Por su parte, mediante DRXP fue posible identificar el aluminosilicato sillimanita (cuya fórmula es Al_2SiO_5), además de una señal intensa proveniente de material amorfo que se habría formado durante la descomposición, sin embargo, no se identificaron óxidos cuyas fórmulas contuvieran litio. De este modo, se asume que los sólidos aislados poseen una fórmula que no coincide con la composición esperada, ya que una parte de dicha composición forma parte de fases amorfas, como se verificó por medio de DRXP.

De manera análoga a lo observado en **7**, luego de la termólisis directa, el compuesto **9** también da lugar a fases cristalinas, donde en este caso se obtiene mullita ($\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{13}$). También es posible distinguir la presencia de material amorfo en el espectro de DRXP. Es interesante notar que en este caso la composición esperada, dada la fórmula conocida y su remanente inorgánico (Al_2SiO_6 , correspondiente al 23.15 % en peso; encontrado: 23.95 %), no corresponde con la encontrada ($\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{13}$). Tanto en **7** como **9**, es posible que la fase obtenida haya sido la más estable, y que el restante –ausente en la fórmula– se encuentre como fase amorfa, situación que sucede con frecuencia durante la preparación de óxidos mixtos.^[8] Los demás compuestos sólo dieron lugar a materiales amorfos.

Finalmente, se estudió la descomposición en presencia de O_2 de los precursores moleculares **1**, **2**, **7**, **9** y **11**, con el fin de compararla con los resultados obtenidos previamente. El resultado siempre fue materiales completamente amorfos cuya masa final tampoco guardaba relación con el valor calculado.

Tabla 3. Tratamiento termolítico directo sobre los ligantes (**1** y **2**) y sistemas heterobimetálicos (**6** – **11**).

	1	2	6	7
Int. descomp. (°C)	187 – 281	143 – 262	180 – 269	246 – 310
% Calculado	17.38	20.38	26.62	19.59
% Encontrado	16.68	16.40	28.45	20.09
Comp. esperada	AlO_4Si	AlO_6Si	$\text{AlLi}_2\text{O}_6\text{Si}$	AlLiO_6Si

	8	9	11
Int. descomp. (°C)	189 – 296	155 – 281	342 – 475
% Calculado	26.23	23.15	29.90
% Encontrado	28.39	23.95	30.51
Comp. esperada	AlGaO_6Si	$\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{13}$	$\text{Al}_2\text{O}_{10}\text{Si}_2\text{Zn}_3$

Los óxidos obtenidos, sillimanita y mullita, han sido ampliamente estudiados tanto como soportes de catalizadores como catalizadores en una variedad importante de procesos.^[88–92] En este caso, es necesario optimizar las condiciones de la termólisis y llevar a cabo una caracterización más completa para conocer la composición exacta del material, así como su morfología.

5.12.2 Ruta Solvotérmica

Para el proceso de descomposición se utilizaron dos disolventes de alto punto de ebullición: tetraglima y tolueno. El procedimiento consiste en suspender/disolver el compuesto en una cantidad pequeña de disolvente (aprox. 0.2 g en 4 mL), para después someterlo a calentamiento hasta el punto

de ebullición durante periodos de 2 a 72 h, según el avance de la descomposición. En general, fue necesario utilizar periodos largos de calentamiento para lograr la descomposición completa de las muestras. Una vez que la precipitación era evidente, el tubo de reacción era centrifugado y decantado, para ser después lavado con acetona; finalmente, el sólido remanente se mantiene a 200 °C al vacío durante 6 horas y se determina la masa obtenida. En particular, el tratamiento con tetraglima sólo da resultados con el compuesto **11**, ya que en todos los demás casos no es posible precipitar la mezcla de óxidos producto de la solvotermólisis y, dadas las características del disolvente, aislar de él la mezcla de óxidos es muy complicado. Debido a lo anterior, el tolueno fue utilizado con regularidad. Una vez aislado el sólido, éste es analizado por DRXP, con el fin de comparar el efecto del tratamiento térmico (hasta 1100 °C) en la composición del sólido.

En este procedimiento, la información relacionada con pérdida de masa obtenida por ATG no da resultados útiles, ya que las variaciones son menos significativas y están principalmente relacionadas con el grado de solvatación de la mezcla de óxidos obtenida. Sin embargo, se encontró que, en general, los óxidos obtenidos poseían un contenido evidentemente menor de carbono –tanto antes como después del ATG–, gracias a la solvólisis realizada. Todos los compuestos fueron analizados, obteniéndose fases cristalinas sólo en el caso de **11**. Los resultados se muestran a continuación.

El tratamiento solvotérmico con tolueno y/o tetraglima del compuesto **11** da lugar a dos fases distintas, Zn_2SiO_4 (zincita) y ZnO (willemita). Sin embargo, luego del tratamiento térmico hasta 800 °C, sólo se observa la fase cristalina de willemita. Lo anterior puede estar relacionado con la formación de ZnO y SiO_2 amorfos, por efecto del tratamiento térmico. Por su parte, ambos óxidos han sido también estudiados ampliamente en su papel como soportes y catalizadores.^[88–90,93] También se estudió la descomposición en un experimento abierto al aire, y mediante la evaporación del tolueno remanente, se siguió el procedimiento descrito arriba. De manera similar a lo sucedido con el estudio de termólisis directa, se obtuvieron sólo materiales amorfos, lo cual deja ver que protegerlo de la atmósfera es decisivo para la formación de las fases cristalinas. Es interesante distinguir que no se observa aluminio en las fases cristalinas obtenidas por solvotermólisis, lo cual podría estar relacionado con la posible formación de especies de aluminio derivadas del ligante β -dicetiminato, solubles en los disolventes utilizados. Finalmente, con el fin de estudiar los productos de descomposición durante la solvotermólisis, se repitió el experimento con **11**, en un tubo de RNM sellado y desgasificado, usando ferroceno como estándar interno. El experimento de RNM 1H en

tolueno-*d*₈, calentado a reflujo durante 72 h, muestra la presencia de isobuteno, pero sobre todo, ligante libre (LH), el cual resiste la solvólisis y no se descompone en la disolución. No se observaron otros subproductos, lo cual coincide con lo observado previamente en las pruebas de reactividad, donde la escisión del enlace Al–N siempre sucede.

Conviene resaltar que aunque este estudio es complementario y de carácter exploratorio, se encontró que sí es posible obtener óxidos mixtos a partir de algunos de los sistemas heterobimetálicos preparados **6** – **11**. Por lo tanto, es necesario llevar a cabo más pruebas para optimizar el proceso y caracterizar a profundidad (RNM-MAS, morfología, acidez relativa, homogeneidad, porosidad, etc.) los materiales obtenidos.

5.13 Consideraciones finales

Reactividad comparada de los metaloligantes 1 – 5. Los metaloligantes bifuncionales **1** y **2** resultaron ser los más reactivos ante una variedad de compuestos organometálicos, formando sistemas anulares diversos. Es importante resaltar que **2** presenta mayor reactividad ante los derivados organometálicos MMe_n utilizados ($M = Al, Ga, Zn$), ya que con **1** sólo fue posible aislar un derivado con galio (**8**). Lo anterior podría deberse a la debilidad del enlace Al–S, que no favorece la existencia de los enlaces Al–S–M en sistemas que contienen oxígeno,^[45] en el caso del compuesto **8**, que de por sí no es suficientemente estable (al parecer intercambia lentamente el azufre por oxígeno y promueve la ruptura de los enlaces Ga–S de **8** para dar lugar nuevamente a **1**, como se encontró al estudiar su reactividad ante la hidrólisis). Entonces, su aislamiento pudo verse favorecido por la gran calcofilia del galio, que ayudaría a estabilizar el enlace Al–S y evitar la eliminación de azufre del anillo.

Sin embargo, los derivados obtenidos a partir de **2** (**7**, **9** – **10**) no forman enlaces exclusivamente covalentes, dando lugar a interacciones donador-aceptor $Al(\mu-OH)M$, que son consideradas más débiles y menos convenientes en la síntesis de precursores de una sola fuente.

En términos de los resultados obtenidos, puede considerarse que la reactividad de los metaloligantes **1** y **2** depende fuertemente de dos factores: la calcofilia del metal entrante y la basicidad del alquiluro involucrado. En primer lugar, los metales utilizados no serían capaces de estabilizar el enlace Al–S dentro del anillo, evitando así la salida del azufre de éste, salvo en el caso de litio (**6**) y galio (**8**), metales más calcofílicos. Lo anterior explicaría el no haber obtenido más sistemas anulares a partir de **1**. En segundo término, la naturaleza de los enlaces en los compuestos **7**

(Li), **9** (Al) y **10** (Ga), –que forman uniones $\text{Al}(\mu\text{-OH})\text{M}$ y Si-O-M- puede justificarse en términos de la acidez limitada del protón $(\text{Al})\text{O-H}$ en comparación con el $(\text{Si})\text{O-H}$, que es notablemente más ácido y forma entonces enlaces covalentes con los metales entrantes. En este sentido, la utilización de bases más fuertes (por ejemplo, amiduros) y metales más oxofílicos favorecería la formación de enlaces covalentes Al-O-M .

6 Conclusiones

En esta tesis se presentó una estrategia novedosa para generar aluminosilicatos moleculares solubles, reactivos y estables (mono- y bifuncionales) que actúan como metaloligantes y reaccionan en condiciones moderadas con derivados organometálicos diversos, para dar lugar a aluminosilicatos heterobimetálicos que presentan diversidad estructural y de enlace.

En primer lugar, se demostró que es posible obtener enlaces Al–O–Si con buen rendimiento a partir de derivados β -dicetiminato de aluminio como $\text{LAl}(\text{SH})_2$ y LAlH_2 y los alcoxisilanoles $(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$ y $(^t\text{BuO})_3\text{SiOH}$, mediante la eliminación de subproductos volátiles. Los compuestos obtenidos (**1** – **5**) son los primeros ejemplos de aluminosilicatos solubles que además contienen grupos funcionales Al–Z (Z = H, SH, OH) y Si–OH, además de ser estables ante la autocondensación por tiempo indefinido (Parte **A**).

Por otro lado, se mostró que la modificación del entorno estérico en el metaloligante tiene consecuencias claras en su reactividad, cuyo ejemplo más claro es el aluminosilicato-hidruro (**3**), que posee una reactividad distinta a los demás hidruros de aluminio conocidos e incluso es moderadamente estable al aire (Parte **B**).

Una vez obtenidos los metaloligantes, se mostró que éstos son reactivos y pueden dar lugar a aluminosilicatos heterobimetálicos con una variedad de metales representativos. Así, a partir de los metaloligantes **1** y **2** se obtuvieron derivados aluminosilicato que contienen Li, Al, Ga y Zn (**6** – **11**, Parte **C**). Los compuestos obtenidos poseen una diversidad estructural que difiere de las previamente observadas para sistemas que contienen enlaces Al–O–Si, ya que forman anillos de 4, 6 y 12 miembros, presumiblemente debido al gran impedimento estérico presente en el metaloligante. En particular, los anillos reproducen los motivos de *anillo-2*, *3*, *6* y *espiro-5* presentes en las zeolitas.

De forma complementaria a esta tesis, luego de explorar la reactividad de los compuestos **6** – **11** ante diversos agentes hidrolíticos (Parte **D**), con el fin de evaluar su estabilidad térmica e hidrolítica, se observó que las transformaciones de grupos M–CH₃ a M–O no están favorecidas.

Finalmente, se mostró que los compuestos **7**, **9** y **11** dan lugar a óxidos mixtos por las rutas termolítica y solvotérmica. Sin embargo, en ningún caso se obtuvieron óxidos que contuvieran los tres metales involucrados. Los resultados obtenidos ofrecen un punto de partida importante en la obtención de más sistemas heterobimetálicos con otros elementos, de donde se desprenden diversas posibilidades en química de materiales, catálisis y modelaje molecular.

7 Sección Experimental

7.1 Consideraciones generales

Las manipulaciones experimentales se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno mediante el uso de técnicas Schlenk^[88] y caja de guantes, manteniendo en esta última niveles de O₂ y H₂O por debajo de 0.1 ppm. El material de vidrio se mantuvo en la estufa al menos 24 h a 140 °C antes de ser ensamblado y evacuado a alto vacío. De igual modo, el material de plástico se calentó a 70 °C previo a su utilización. Los disolventes fueron mantenidos en presencia de diversos reactivos e indicadores –mostrados aquí entre paréntesis– a reflujo durante al menos 2 h, para luego ser destilados y almacenados en botellas que contenían malla molecular tipo A3 con indicador de humedad. Benceno, tolueno y thf (dispersión de sodio en parafina y benzofenona), pentano, hexano y éter etílico (aleación Na/K y benzofenona), diclorometano, cloroformo y piridina (CaH₂). El *ter*-butanol fue destilado luego de haberse hecho reaccionar con sodio (*ca.* 1 % en peso). Los disolventes deuterados fueron secados como sigue: C₆D₆ fue mantenido en agitación en presencia de aleación Na/K para luego ser destilado con una línea Schwalelok. Por su parte, el CDCl₃ fue puesto en contacto con P₂O₅ y agitado durante 5 minutos, para luego ser filtrado.^[95]

7.2 Determinaciones experimentales

Los puntos de fusión fueron medidos en un aparato Mel-Temp II y no están corregidos. Los espectros de FT-IR fueron medidos en un espectrómetro Bruker Tensor-27, preparando pastillas de KBr o CsI, y medidos en los intervalos que la ventana del disolvente sólido permite. Los espectros de RNM fueron determinados en espectrómetros Jeol Eclipse 300 y Bruker Avance 300, los núcleos ¹H y ¹³C fueron referenciados utilizando las señales residuales del disolvente deuterado, mientras que para ⁷Li se usó una disolución 1 M de LiCl en D₂O y para ²⁷Al otra de AlCl₃·6 H₂O 1 M en D₂O. Las determinaciones de EM-IE se llevaron a cabo en un espectrómetro Jeol JMS-AX505HA acoplado a masas, con un programa de calentamiento de 20 °C/min, de 60 a 400 °C, potencia de 70 eV, e intervalo de 40–1000 *m/z*. Asimismo, los estudios de AE fueron realizados utilizando un aparato Exeter Analytical CE-440 C/H/N. Las determinaciones por ATG/DSC fueron llevadas a cabo en un analizador termogravimétrico marca Netzsch modelo TG-449 F3 Jupiter, con programas de calentamiento de 5 y 10 °C/min, e intervalos de temperatura de hasta 1100 °C. Todos los

experimentos de ATG se llevaron a cabo bajo atmósfera de N₂, salvo en los casos donde se indica otro tratamiento. Los experimentos de rayos-X de polvos fueron realizados en un difractómetro de polvos marca STADI P, con un detector PSD.

Descomposición en tubo cerrado de 11 y su seguimiento por RNM ¹H. En la caja de guantes, se pesaron en un tubo de RNM 11 (9 mg, 5.76 μmol) y ferroceno resublimado (6 mg, 0.32 μmol) y se disolvieron en 0.8 mL de tolueno-*d*₈. El tubo fue congelado y evacuado tres veces, para después ser sellado a la flama. Después, fue sometido a calentamiento mediante un baño de aceite a 180 °C hasta que la descomposición fue evidente (72 h) Los compuestos solubles formados tras la descomposición solvolítica fueron determinados usando como estándar el ferroceno agregado. Los productos mayoritarios encontrados fueron: H₂C=CMe₂ (0.57 mg, 10.33 μmol), LH (4.25 mg, 10.2 μmol).

Las estructuras de rayos-X fueron determinadas a -100 °C en un difractómetro Bruker-APEX. La fuente de radiación fue MoK α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Las estructuras fueron resueltas mediante métodos directos (SHELXS-97)^[96] y los datos fueron refinados por matrices de cuadrados mínimos F^2 .^[97] Los átomos de hidrógeno de enlaces C-H fueron colocados en posiciones idealizadas, mientras que los átomos de hidrógeno en enlaces OH y SH fueron localizados a partir de la diferencias en el mapa de densidad electrónica, y fueron refinados isotrópicamente utilizando restricciones de distancia (SADI) cuando fue necesario. En los otros casos donde se presentó desorden, éste fue trabajado utilizando restricciones de distancia o de valores U_{ij} (SAME, SIMU, DELU, FLAT, EADP). La suma de las ocupaciones se controló utilizando el comando SUMP dentro del programa SHELXL. Los datos suplementarios conteniendo la información cristalográfica de las estructuras 1 – 5 pueden ser obtenidos del sitio web <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html> o de la Base de Datos Cristalográfica de Cambridge (CCDC): 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK; fax: (+44)1223-336-033; o a la dirección de correo deposit@ccdc.cam.ac.uk.

7.3 Reactivos de partida

Los reactivos NH₃ (Infra), S₈ (Fluka), LiAlH₄, LiHMDS, *n*-BuLi (disoluciones 1.6 y 2.5 M en hexano y/o ciclohexano), H₃BO₃, H₃B·thf (disoln. 1 M en tolueno), BCl₃ (disoln. 1 M en tolueno), P(NMe₂)₃, Te, Ti(NMe₂)₄ y ZnMe₂ (disoln. 2 M en tolueno) (Aldrich), se utilizaron tal cual fueron recibidos. Por otro lado, se prepararon disoluciones 1 M en tolueno de los reactivos AlMe₃, GaMe₃ e

InMe₃ (Aldrich) a partir de los compuestos puros. Los reactivos selenio rojo elemental,^[98] (tBuO)₂Si(OH)₂,^[99] (tBuO)₃SiOH,^[100] H₃Al·NMe₃,^[101] LH,^[28a] LAIH₂^[33] y LAl(SH)₂^[32] fueron preparados de acuerdo con los procedimientos detallados en la literatura.

7.4 Síntesis de los compuestos 1 – 11

7.4.1 LAl(SH)(μ-O)Si(OH)(O^tBu)₂ (1). En un matraz Schlenk de 100 mL se agregaron LAl(SH)₂ (2.00 g, 3.92 mmol) y (tBuO)₂Si(OH)₂ (0.82 g, 3.92 mmol) recién sublimado. El matraz se enfrió a –173 °C y se agregó lentamente THF (40 mL) a una velocidad tal, que el disolvente solidificó durante la adición. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación y se dejó alcanzar temperatura ambiente. Después de 16 h de agitación se obtuvo una disolución incolora y se extrajo el disolvente. El sólido remanente fue lavado con hexano y filtrado a –78 °C para dar lugar a un sólido blanco. Se obtuvieron cristales romboédricos luego de recrystalizar **1** en una mezcla de hexano/tolueno. Rend. 2.28 g (85 %). Pf. 152 °C (desc.). AE (%) calc. para C₃₇H₆₁AlN₂O₄SSi (685.03 g·mol⁻¹): C 64.87, H 8.98, N 4.09; enc.: C 64.8, H 9.1, N 4.0. IR (CsI): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 3462 (ν OH), 2560 (ν SH). RNM ¹H (300.53 MHz, C₆D₆, 20 °C, TMS): δ (ppm) –0.45 (*s*, 1 H, SH), 1.05 (*d*, 6 H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 1.12 (*s*, 18 H, C(CH₃)₃), 1.13 (*d*, 6 H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 1.18 (*d*, 6 H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 1.51 (*s*, 6 H, CH₃), 1.53 (*s*, 1 H, OH), 1.53 (*d*, 6 H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 3.37 (sept., 2 H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 3.60 (sept., 2 H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 4.84 (*s*, 1 H, γ-CH), 7.14–7.15 (*m*, 6 H, H arom.); RNM ¹³C{¹H} (75.57 MHz, C₆D₆, 20 °C, TMS): δ (ppm) 23.3, 24.0, 24.6, 24.8 (CH(CH₃)₂), 27.0, 28.0 (CH(CH₃)₂), 28.9 (CH₃), 31.2 (C(CH₃)₃), 71.4 (C(CH₃)₃), 97.8 (γ-C), 124.1, 124.5, 125.0, 139.4, 144.0, 145.3 (C arom.), 170.8 (C=N); RNM ²⁹Si{¹H} (29.94 MHz, C₆D₆, 20 °C, TMS): δ (ppm) –111. EM-IE: (*m/z*) 684 [*M*]⁺, 651 [*M* – SH]⁺, 595 [*M* – SH – C₄H₈]⁺, 539 [*M* – SH – 2 C₄H₈]⁺, 523 [*M* – SH – C₄H₈ – O^tBu + H]⁺.

7.4.2 LAl(OH)(μ-O)Si(OH)(O^tBu)₂·THF (2). Una disolución de **1** (1.00 g, 1.46 mmol) en 20 mL de THF fue mantenida a –173 °C con un baño de nitrógeno. Mientras, se agregó lentamente una disolución de H₂O en thf (1.46 mL, 1.46 mmol). La mezcla de reacción se mantuvo en agitación y se dejó alcanzar temperatura ambiente. La disolución incolora resultante fue mantenida por 16 h más, para luego extraer al vacío todo el disolvente. El sólido remanente fue suspendido en hexano y filtrado a –78 °C, para dar lugar a un sólido blanco del cual pudieron obtenerse cristales prismáticos luego de recrystalizarlo en una mezcla de thf/hexano o tolueno/hexano a –30 °C. Rend. 0.81 (75 %).

Pf. 134 °C (desc.). AE calc. para $C_{41}H_{69}AlN_2O_6Si$ (741.08 g·mol⁻¹): C 66.45, H 9.38, N 3.78; encontrado: C 66.5, H 9.3, N 3.9. IR (CsI): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 3541 (ν (Al)OH), 3357 (ν (Si)OH). RNM ¹H (300.53 MHz, C₆D₆, 20 °C, TMS): δ (ppm) 0.95 (*s*, 1 H, Al–OH), 1.10 (*d*, 6 H, ³*J*_{H–H} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 1.13 (*s*, 18 H, C(CH₃)₃), 1.17 (*d*, 6 H, ³*J*_{H–H} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 1.38 (*d*, 6 H, ³*J*_{H–H} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 1.40 (*m*, 4 H, (O(CH₂CH₂)₂)), 1.51 (*s*, 6 H, CH₃), 1.53 (*d*, 6 H, ³*J*_{H–H} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 2.76 (*s*, 1 H, Si–OH), 3.25 (sept., 2 H, ³*J*_{H–H} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 3.37 (sept., 2 H, ³*J*_{H–H} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 3.56 (*m*, 4 H, (O(CH₂CH₂)₂)), 4.86 (*s*, 1 H, γ -CH), 7.00–7.20 (*m*, 6 H, *H* arom.); RNM ¹³C{¹H} (75.57 MHz, C₆D₆, 20 °C, TMS, ppm): δ = 22.9, 23.2, 24.2, 24.4 (CH(CH₃)₂), 25.6 (O(CH₂CH₂)₂), 27.8 (CH₃), 28.4, 28.7 (CH(CH₃)₂), 31.8 (C(CH₃)₃), 67.6 (O(CH₂CH₂)₂), 71.1 (C(CH₃)₃), 96.8 (γ -C), 124.2, 124.4, 127.2, 139.5, 144.0, 144.6 (C arom.), 170.6 (C=N); RNM ²⁹Si{¹H} (29.94 MHz, C₆D₆, 20 °C, TMS, ppm): δ = -111. EM-IE: (*m/z*) 668 [*M* – THF]⁺, 651 [*M* – THF – OH]⁺, 612 [*M* – THF – C₄H₈]⁺, 595 [*M* – THF – O^tBu]⁺, 539 [*M* – THF – O^tBu – C₄H₈]⁺, 523 [*M* – THF – 2 O^tBu + H]⁺.

7.4.3 LAI(H)(μ -O)Si(O^tBu)₃ (3). A una mezcla de LAIH₂ (3.89 g, 8.74 mmol) y (tBuO)₃SiOH (2.82 g, 10.68 mmol) se agregó tolueno (40 mL) a -78 °C. La reacción alcanzó temperatura ambiente y se mantuvo en agitación durante 12 h más. Posteriormente, el disolvente fue extraído al vacío y el sólido remanente fue lavado con hexano (2 × 10 mL), para ser filtrado a -78 °C. Se obtuvieron cristales del compuesto al disolver una fracción en una mezcla tolueno/hexano. Rend. 4.98 g (80 %). Pf. 201 °C (desc.). AE (%) calc. para $C_{41}H_{69}AlN_2O_4Si$ (709.06): C 69.45, H 9.81, N 3.95; encontrado: C 69.26, H 9.63, N 4.03. IR (CsI): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 3063 *db*, 2967 *mi*, 1821 *f* (ν Al–H), 1523 *mi*, 1439 *hm*, 1388 *mi*, 1319 *f*, 1254 *f*, 1197 *f*, 1058 *mi*, 1030 *hm*, 938 *sa*, 877 *sa*, 830 *sa*, 804 *sa*, 766 *sa*, 706 *f*, 667 *f*, 595 *sa*, 534 *sa*, 510 *hm*, 485 *sa*, 456 *hm*, 389 *sa*, 357 *hm*, 285 *sa*. RNM ¹H (300.53 MHz, C₆D₆, 20 °C, TMS): δ (ppm) 1.13 (*d*, ³*J*_{H–H} = 6.8 Hz, 6 H, CHMe₂), 1.14 (*d*, ³*J*_{H–H} = 6.8 Hz, 6 H, CHMe₂), 1.17 (*s*, 27 H, ^tBu), 1.48 (*d*, ³*J*_{H–H} = 6.8 Hz, 6 H, CHMe₂), 1.52 (*s*, 6 H, Me), 1.54 (*d*, ³*J*_{H–H} = 6.8 Hz, 6 H, CHMe₂), 3.34 (sept., ³*J*_{H–H} = 6.8 Hz, 2 H, CHMe₂), 3.44 (sept., ³*J*_{H–H} = 6.8 Hz, 2 H, CHMe₂), 4.90 (*s*, 1 H, γ -H), 7.11–7.15 (*m*, 6 H, *H* arom.); RNM ¹³C{¹H} (75.57 MHz, C₆D₆, 20 °C, TMS) δ (ppm) 23.4 (Me), 24.1, 24.5, 25.2, 25.9 (CHMe₂), 28.2 (CHMe₂), 31.5 (CMe₃), 71.3 (CMe₃), 96.7 (γ -C), 124.4, 127.0, 140.7, 143.7, 144.4 (C arom.), 170.4 (C=N). ²⁹Si NMR (29.94 MHz, C₆D₆, 20 °C, TMS): δ (ppm) -106. EI-MS: (*m/z*) 708 [*M*]⁺, 651 [*M* – C₄H₈ – H]⁺, 595 [*M* – 2 C₄H₈ – H]⁺, 539 [*M* – 3 C₄H₈ – H]⁺, 523 [*M* – 3 C₄H₈ – O – H]⁺.

7.4.4 $\text{LaI}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ (4**).** Una mezcla de **3** (2.02 g, 2.84 mmol) y azufre elemental (0.182 g, 5.69 mmol) se disolvió en 20 mL de tolueno. Después de agregarse $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ (0.03 mL, 0.02 mmol), el azufre se disolvió completamente y la reacción se calentó a reflujo durante 12 h. Pasado el tiempo se dejó enfriar y el disolvente se extrajo al vacío. Para remover el exceso de azufre usado en la síntesis, el producto crudo fue recristalizado de una mezcla tolueno/hexano, obteniéndose cristales prismáticos incoloros. Rend. 1.68 g (81 %). Pf. 205 °C (desc.). AE calc. para $\text{C}_{41}\text{H}_{69}\text{AlN}_2\text{O}_4\text{SSi}$ (741.13): C 66.44, H 9.38, N 3.78; encontrado: C 66.23, H 9.19, N 3.77. IR (CsI): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 285 *sa*, 335 *sa*, 393 *sa*, 472 *f*, 545 *hm*, 643 *sa*, 706 *f*, 767 *sa*, 804 *sa*, 832 *sa*, 880 *sa*, 937 *sa*, 1057 *f*, 1195 *f*, 1251 *f*, 1319 *f*, 1385 *f*, 1438 *f*, 1523 *f*, 2571 *sa* (*v* SH), 2871 *sa*, 2929 *hm*, 2970 *f*, 3063 *sa*. RNM ^1H (300.53 MHz, CDCl_3 , 20 °C, TMS): δ (ppm) -0.29 (*s*, 1 H, SH), 0.90 (*s*, 27 H, *t*Bu), 1.06 (*d*, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 6 H, CHMe_2), 1.23 (*d*, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 6 H, CHMe_2), 1.31 (*d*, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 6 H, CHMe_2), 1.33 (*d*, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 6 H, CHMe_2), 1.78 (*s*, 6 H, Me), 3.19 (sept., $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 2 H, CHMe_2), 3.72 (sept., $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 2 H, CHMe_2), 5.33 (*s*, 1 H, $\gamma\text{-H}$), 7.12 – 7.22 (*m*, 6 H, H arom.). RNM ^{13}C (75.57 MHz, CDCl_3 , 20 °C, TMS): δ (ppm), 24.1 (Me), 24.4, 24.9, 27.3, 27.9, (CHMe_2), 28.9 (CHMe_2), 31.3 (CMe_3), 71.5 (CMe_3), 98.6 ($\gamma\text{-C}$), 123.9, 125.0, 127.0, 140.4, 143.2, 145.6 (C arom.), 171.6 (C=N). RNM ^{27}Al (78.30 MHz, CDCl_3 , 20 °C, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$): δ (ppm) 72. RNM ^{29}Si (29.94 MHz, CDCl_3 , 20 °C, TMS): δ (ppm) -115. EM-IE: (*m/z*) 740 [*M*] $^+$, 707 [*M* – SH] $^+$, 651 [*M* – C_4H_8 – SH] $^+$, 595 [*M* – 2 C_4H_8 – SH] $^+$, 539 [*M* – 3 C_4H_8 – SH] $^+$, 523 [*M* – 3 C_4H_8 – O – SH] $^+$.

7.4.5 $\text{LaI}(\text{OH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ (5**).** En un matraz se mezclaron **3** (0.97 g, 1.36 mmol) y ácido bórico anhidro (0.086 g, 1.40 mmol), y se agregó tolueno (25 mL). La mezcla de reacción se agitó durante 12 h. La reacción termina cuando la suspensión inicial se convierte en una disolución ligeramente verde. Después de remover todo el disolvente al vacío, se agregó hexano y la mezcla fue filtrada. El producto fue disuelto en una mezcla tolueno/thf y almacenado a -20 °C durante 24 h. Se obtuvieron cristales prismáticos incoloros que fueron lavados con thf frío y secados al vacío. Rend. 0.61 (62 %), Pf. 206–209 °C (desc.). Debido a la pureza de la muestra, no se llevó a cabo el análisis elemental. IR (CsI): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 315 *sa*, 383 *sa*, 445 *sa*, 572 *f*, 613 *sa*, 653 *hm*, 709 *sa*, 750 *f*, 813 *sa*, 859 *sa*, 929 *sa*, 1019 *f*, 1195 *f*, 1215 *f*, 1258 *f*, 1297 *f*, 1412 *f*, 1545 *f*, 2919 *f*, 2860 *sa*, 3059 *sa*, 3504 *sa* (*v* OH). RNM ^1H (300.53 MHz, C_6D_6 , 20 °C, TMS): δ (ppm) 1.09 (*d*, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 6 H, CHMe_2), 1.12 (*s*, 27 H, *t*Bu), 1.25 (*d*, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 6 H, CHMe_2), 1.40 (*s*, 1 H, OH), 1.43 (*d*, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 6 H, CHMe_2), 1.51 (*d*, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 6 H, CHMe_2), 1.52 (*s*, 6 H, Me), 3.24 (sept., $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 2 H,

*CHMe*₂), 3.93 (sept., ³*J*_{H-H} = 6.8 Hz, 2 H, *CHMe*₂), 4.95 (*s*, 1 H, *γ-H*), 7.00 – 7.19 (*m*, 6 H, *H* arom.). EM-IE: (*m/z*) 724 [*M*]⁺, 707 [*M* – OH]⁺, 651 [*M* – C₄H₈ – OH]⁺, 595 [*M* – 2 C₄H₈ – OH]⁺, 539 [*M* – 3 C₄H₈ – OH]⁺.

7.4.6 [LAl(SLi)(μ -O)Si(OLi·2thf)(O^tBu)₂]₂ (6). Se agregó en un matraz Schlenk **1** (1.00 g, 1.45 mmol) y LiHMDS (0.44 g, 2.96 mmol), para después, en agitación constante, agregar THF (25 mL) a –78 °C. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación por dos horas más luego de alcanzar temperatura ambiente. Después, el disolvente fue extraído al vacío. El sólido remanente fue lavado con hexano y filtrado. La recristalización con THF caliente dio lugar a cristales de **6** con forma de prisma. Rend. 1.11 g (90 %). Pf. 212 °C (desc.). AE (%) calc. para C₉₀H₁₅₀Al₂Li₄N₄O₁₂S₂Si₂ (1682.22 g·mol⁻¹): C 64.26, H 8.99, N 3.33; encontrado: C 64.1, H 8.9, N 3.3. RNM ¹H (300.53 MHz, CDCl₃, 20 °C, TMS): δ (ppm) 0.81 (*s*, 18 H, C(CH₃)₃), 1.04 (*d*, 6 H, ³*J*_{H-H} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 1.05 (*d*, 6 H, ³*J*_{H-H} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 1.15 (*d*, 6 H, ³*J*_{H-H} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 1.31 (*d*, 6 H, ³*J*_{H-H} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 1.69 (*s*, 6 H, CH₃), 1.85 (*m*, 8 H, (O(CH₂CH₂)₂)), 3.28 (sept., 2 H, ³*J*_{H-H} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 3.75 (*m*, 8 H, (O(CH₂CH₂)₂)), 4.38 (sept., 2 H, ³*J*_{H-H} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 5.23 (*s*, 1 H, *γ-CH*), 7.00–7.30 (*m*, 6 H, *H* arom.); RNM ¹³C{¹H} (75.57 MHz, CDCl₃, 20 °C, TMS): δ (ppm) 23.7, 23.7, 23.9, 24.8 (CH(CH₃)₂), 25.6 (O(CH₂CH₂)₂), 27.1 (CH₃), 28.5, 28.6 (CH(CH₃)₂), 30.9 (C(CH₃)₃), 68.0 (O(CH₂CH₂)₂), 71.3 (C(CH₃)₃), 98.7 (*γ-C*), 123.7, 124.4, 126.2, 141.2, 144.0, 145.3 (*C* arom.), 169.8 (C=N); RNM ⁷Li{¹H} (116.80 MHz, CDCl₃, 20 °C, TMS): δ (ppm) 4.16; RNM ²⁹Si{¹H} (29.94 MHz, CDCl₃, 20 °C, TMS): δ (ppm) –110.

7.4.7 [LAl(μ -OH)(μ -O)Si(μ -O)Li(O^tBu)₂]₂·THF (7). A una disolución de **2** (1.96 g, 2.64 mmol) en THF (35 mL) mantenida a –173 °C y en agitación, se agregaron lentamente 1.7 equiv. de ⁿBuLi 2.5 M (1.05 mL, 4.48 mmol) y el enfriamiento se mantuvo quince minutos más. Después, la reacción se dejó alcanzar temperatura ambiente y se mantuvo en agitación por una hora. Entonces el disolvente fue extraído al vacío y el sólido remanente se lavó y filtró con hexano (2 × 10 mL) para eliminar el exceso de ⁿBuLi y LH. Posteriormente, con el fin de eliminar los residuos de **2** sin reaccionar, se suspendió en tolueno, manteniéndose en agitación durante 30 minutos, y se filtró a 40 °C. Se obtiene un sólido blanco volátil, del cual pueden obtenerse cristales prismáticos sumamente quebradizos al recristalizarlo en una mezcla pentano/thf mantenida a –20 °C. Rend. 1.32 g (67 %). Pf. 210–212 °C (desc.) AE calc. para C₄₁H₆₈AlLiN₂O₆Si (747 g·mol⁻¹): C 65.81, H 9.33, N 3.67; encontrado: C

65.92, H 9.18, N 3.75. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 490 *db*, 535 *dbf*, 551 *dbf*, 696 *if*, 735 *dbf*, 760 *dbf*, 939 *dbf*, 1015 *mi*, 1180 *dbf*, 1202 *if*, 1256 *db*, 1356 *if*, 1441 *if*, 1527 *if*, 2871 *dbf*, 2966 *if*, 3061 *dbf*, 3474 *dbf*, 3709 *dbf* (Al(O-H)Li). RNM ¹H (300.53 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ (ppm) 0.73 (*s*, 18 H, ^tBu), 0.93 (*s*, 1 H, μ -OH), 1.04 (*d*, 6 H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, CHMe₂), 1.12 (*d*, 6 H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, CHMe₂), 1.15 (*d*, 6 H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, CHMe₂) 1.32 (*d*, 6 H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, CHMe₂), 1.71 (*s*, 6 H, Me), 1.84 (*m*, 4 H O(CH₂CH₂)₂) 3.06, 3.09 (2 sept. sobrepuestos, 4 H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, HCMe₂), 3.47 (*m*, 4 H, O(CH₂CH₂)₂), 5.16 (*s*, 1 H, γ -H), 7.11–7.25 (*m*, 6 H, H arom.); RNM ¹³C{¹H} (75.57 MHz, CDCl₃, 20 °C) δ (ppm) 23.63, 24.01, 24.31, 24.72 (HCCH₃), 26.44 (OCH₂CH₂)₂, 28.04, 28.85 (CHMe₂), 31.24 (MeCN), 68.53 (OCH₂CH₂)₂, 72.39 (CCH₃), 96.55 (γ -C), 124.10, 124.20, 126.90, 139.76, 143.94, 144.54 (C arom.), 171.12 (C=N); RNM ⁷Li{¹H} (116.80 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ (ppm) 3.52; ²⁹Si{¹H} (29.94 MHz, CDCl₃, 20 °C, TMS): δ (ppm) -112.

7.4.8 LAl(μ -O)(μ -S)(MeGa^thf)(μ -O)Si(O^tBu)₂ (8). A una disolución de **1** (2.00 g, 2.92 mmol) en THF (30 mL) a -173 °C en agitación, se agregó una disolución de GaMe₃ 1 M en tolueno (3 mL, 3 mmol) por medio de una cánula. La reacción se dejó alcanzar temperatura ambiente y se mantuvo en agitación por 8 h más. Después se extrajo el disolvente al vacío y se lavó con hexano (10 mL), para después filtrarse en frío (-78 °C). Se obtuvieron cristales prismáticos luego de recristalizar el sólido obtenido con una mezcla hexano/THF almacenada en el refrigerador a -20 °C. Rend. 1.95 g (80 %). Pf. 245 °C. (desc.) AE (%) calc. para C₄₃H₇₄AlGa₂N₂O₅SSi (838.4 g·mol⁻¹): C 60.39, H 8.73, N 3.28; encontrado: C 61.9, H 8.71, N 3.54. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 404 *dbf*, 537 *dbf*, 701 *dbf*, 800 *dbf*, 934 *dbf*, 1023 *if*, 1051 *ihm*, 1191 *if*, 1250 *if*, 1318 *if*, 1389 *if*, 1533 *if*, 2872 *if*, 2932 *ihm*, 2967 *if*, 3063 *dbf*, 3646 *dbf*, 3736 *dbf*. RNM ¹H (300.53 MHz, C₆D₆, 20 °C, TMS): δ (ppm) -0.30 (*s*, 3 H, GaMe), 1.12 (*d*, 6 H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, CHMe₂), 1.16 (*d*, 6 H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, CHMe₂), 1.20 (*d*, 6 H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, CHMe₂), 1.31 (*s*, 1 H, μ -OH), 1.39 (*d*, 6 H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, CHMe₂), 1.79 (*s*, 6 H, Me), 1.99 (*m*, 4 H O(CH₂CH₂)₂) 3.02, 3.29 (2 sept. sobrepuestos, 4 H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, HCMe₂), 3.37 (*m*, 4 H O(CH₂CH₂)₂), 5.06 (*s*, 1 H, γ -H), 7.09–7.25 (*m*, 6 H, H arom.); RNM ¹³C{¹H} (75.57 MHz, C₆D₆, 20 °C, TMS) δ (ppm) -2.98 (GaMe₂), 22.63, 24.20, 24.43, 24.69 (CHMe₂), 26.34 (OCH₂CH₂)₂, 27.04, 29.89 (CHCH₃), 31.25 (MeCN), 69.78 (OCH₂CH₂)₂, 72.45 (CCH₃), 91.45 (γ -C), 123.12, 125.78, 128.93, 139.76, 144.96, 146.58 (C arom.), 172.34 (C=N); ²⁹Si{¹H} (29.94 MHz, C₆D₆, 20 °C, TMS): δ (ppm) -114.

7.4.9 $\text{LAl}(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2\cdot\text{THF}$ (9). A una disolución de **2** (2.24 g, 3.23 mmol) en THF (40 mL) a $-173\text{ }^\circ\text{C}$ en agitación, se agregó una disolución de AlMe_3 1 M en tolueno (3.3 mL, 3.3 mmol) por medio de una cánula. La reacción se dejó alcanzar temperatura ambiente y se mantuvo en agitación por 8 h más. Después se extrajo el disolvente al vacío y se lavó con pentano (10 mL). Se volvió a extraer el pentano y se agregó hexano (15 mL), para filtrarse en frío ($-78\text{ }^\circ\text{C}$). Se obtuvieron cristales prismáticos luego de recrystalizar el sólido obtenido con una mezcla pentano/THF almacenada en el refrigerador a $-20\text{ }^\circ\text{C}$. Rend. 1.49 g (58 %). Pf. $245\text{ }^\circ\text{C}$. (desc.) AE (%) calc. para $\text{C}_{43}\text{H}_{74}\text{Al}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{Si}$ ($797.12\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 64.79, H 9.36, N 3.51; encontrado: C 63.51, H 9.18, N 3.29. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 460 *dbf*, 482 *dbf*, 636 *dbf*, 695 *dbf*, 732 *dbf*, 866 *if*, 902 *if*, 991 *if*, 1000 *if*, 1021 *if*, 1045 *if*, 1194 *if*, 1323 *if*, 1360 *if*, 1402 *isa*, 1538 *if*, 2868 *if*, 2968 *isa*, 3620 *dbf* (Al(O–H)Al). RNM ^1H (300.53 MHz, CDCl_3 , $20\text{ }^\circ\text{C}$): δ (ppm) -0.38 (*s*, 6 H, AlMe_2), 0.98 (*s*, 1 H, $\mu\text{-OH}$) 1.17 (*d*, 3 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8\text{ Hz}$, MeCHMe), 1.22 (*d*, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8\text{ Hz}$, HCHMe_2), 1.23 (*s*, 6 H, Me), 1.28 (*s*, 9 H, ^tBu), 1.43 (*d*, 3 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8\text{ Hz}$, MeCHMe), 1.56 (*s*, 9 H, ^tBu), 1.65 (*d*, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8\text{ Hz}$, CHMe_2), 1.69 (*m*, 4 H, $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2$), 1.79 (*d*, 3 H, MeCHMe), 1.85 (*d*, 3 H, MeCHMe), 3.15 (*m*, 2 H, $(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)$), 3.48 (*sept.*, 2 H, CHMe_2), 3.69 (*m*, 2 H, $(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)$), 3.84 (*sept.*, 1 H, CHMe_2), 3.95 (*sept.*, 1 H, CHMe_2), 5.11 (*s*, 1 H, $\gamma\text{-H}$), $7.05\text{--}7.11$, $7.24\text{--}7.35$ (*m*, 8 H, H arom.); RNM $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.57 MHz, CDCl_3 , $20\text{ }^\circ\text{C}$, TMS): δ (ppm) -3.90 (AlMe_2), 25.49 (Me), 24.50 , 24.75 , 25.36 , 25.55 , 25.71 , 26.08 (HCHMe_2), 25.91 ($(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2$), 28.79 , 29.35 (CHMe_2), 32.23 , 32.66 (CMe_3), 70.65 ($(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2$), 71.14 , 71.78 (CMe_3), 97.62 ($\gamma\text{-C}$), 124.55 , 124.79 , 124.84 , 125.65 , 127.05 , 128.02 (C arom.), 170.79 (C=N); RNM $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (29.94 MHz, C_6D_6 , $20\text{ }^\circ\text{C}$, TMS): δ (ppm) -113 . EM-IE: (*m/z*) 613 [$\text{M} - \text{THF} - 2\text{ C}_4\text{H}_8$] $^+$ No se encontró el ion molecular.

7.4.10 $\text{LAl}(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})(\text{GaMe}_2)(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (10). A una disolución de **2** (1.00 g, 1.34 mmol) en THF (30 mL) a $-173\text{ }^\circ\text{C}$ en agitación, se agregó una disolución de GaMe_3 1 M en tolueno (1.4 mL, 1.4 mmol) por medio de una cánula. La reacción se dejó alcanzar temperatura ambiente y se mantuvo en agitación por 12 h más. Después se extrajo el disolvente al vacío y se lavó con hexano (10 mL), para después filtrarse en frío ($-78\text{ }^\circ\text{C}$). Se obtuvieron cristales prismáticos luego de recrystalizar el sólido obtenido con una mezcla hexano/THF almacenada en el refrigerador a $-20\text{ }^\circ\text{C}$. Rend. g (78 %). Pf. $245\text{ }^\circ\text{C}$. (desc.) AE (%) calc. para $\text{C}_{40}\text{H}_{72}\text{AlGa}\text{N}_2\text{O}_6\text{Si}$ ($800.4\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 59.99, H 9.07, N 3.50; encontrado: C 60.1, H 9.2, N 3.54. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 460 *dbf*, 482 *dbf*, 636 *dbf*,

695 *dbf*, 732 *dbf*, 866 *if*, 902 *if*, 991 *if*, 1000 *if*, 1021 *if*, 1045 *if*, 1194 *if*, 1323 *if*, 1360 *if*, 1402 *isa*, 1538 *if*, 2868 *if*, 2968 *isa*. RNM ^1H (300.53 MHz, C_6D_6 , 20 °C): δ (ppm) -0.16 (*s*, 6 H, GaMe_2), 1.04 (*d*, 6 H $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, CHMe_2), 1.07 (*d*, 6 H $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, CHMe_2), 1.26 (*s*, 18 H, $t\text{Bu}$), 1.29 (*d*, 6 H $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, CHMe_2), 1.45 (*s*, 6 H, *Me*), 1.66 (*d*, 6 H $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, CHMe_2), 2.80 (*sept.*, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, HCMe_2), 3.28 (*sept.*, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, HCMe_2), 4.88 (*s*, 1 H, $\gamma\text{-H}$), 7.16–7.19 (*m*, 6 H, *H* arom.); RNM $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.57 MHz, C_6D_6 , 20 °C) δ (ppm) -2.74 (GaMe), 23.81, 24.19, 24.81, 25.13 (CHMe_2), 25.70 (*Me*), 28.03, 29.27 (CHCH_3), 31.74 (CMe_3), 70.50 (CMe_3), 97.87 ($\gamma\text{-C}$), 124.61, 125.24, 127.98, 128.31, 139.60, 143.52, 144.6 (*C* arom.), 172.38 (C=N); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (29.94 MHz, C_6D_6 , 20 °C): δ (ppm) -119 .

7.4.11 [LAl($\mu_3\text{-O}$)($\mu\text{-O}$)Si($\mu_3\text{-O}$)(O^tBu) $_2$] $_2$ ($\mu_4\text{-Zn}$)(ZnMe) $_2$ (11). En un matraz se disolvió **2** (1.57 g, 2.11 mmol) en tolueno (35 mL) y se mantuvo en agitación y a -78 °C. Luego se agregó lentamente una disolución 2 M de ZnMe_2 (2.1 mL, 4.23 mmol) por medio de una cánula. La mezcla de reacción se dejó alcanzar temperatura ambiente y se dejó en agitación por 12 h más, para después realizar la extracción del disolvente al vacío. El sólido remanente fue lavado con hexano (2×8 mL) y filtrado en frío. El producto final es un sólido blanco que puede ser recristalizado de una mezcla tolueno/pentano a -20 °C, obteniéndose cristales prismáticos incoloros. Rend. 1.46 g (88 %). Pf. >350 °C. AE calc. para $\text{C}_{76}\text{H}_{124}\text{Al}_2\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Si}_2\text{Zn}_3$ (1560.12 g $\cdot\text{mol}^{-1}$): C 58.51, H 8.01, N 3.59; encontrado: C 59.26, H 8.31, N 3.54. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 452 *dbf*, 512 *dbf*, 557 *dbf*, 689 *dbf*, 760 *dbf*, 823 *if*, 930 *if*, 1016 *if*, 1044 *if*, 1194 *if*, 1253 *if*, 1319 *if*, 1391 *isa*, 1537 *if*, 2870 *dbf*, 2928 *hm*, 2965 *isa*, 3062 *dbsa*. RNM ^1H (300.53 MHz, CDCl_3 , 20 °C, TMS): δ (ppm) -0.78 (*s*, 6 H, ZnMe), 0.92 (*s*, 36 H, $t\text{Bu}$), 1.01 (*d*, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, HCMe_2), 1.12 (*d*, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, HCMe_2), 1.14 (*d*, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, HCMe_2), 1.37 (*d*, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, HCMe_2), 1.67 (*s*, 6 H, *Me*), 3.14 (*sept.*, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, HCMe_2), 3.27 (*sept.*, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, HCMe_2), 5.19 (*s*, 1 H, $\gamma\text{-H}$), 7.13–7.26 (*m*, 8 H, *H* arom.); RNM $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.57 MHz, CDCl_3 , 20 °C, TMS): δ (ppm) -15.47 (ZnMe), 23.57, 23.64, 23.84, 24.51 (HCMe_2), 27.72 (*Me*), 28.43, 28.74 (HCMe_2), 31.71 (CMe_3), 70.30 (CMe_3), 97.88 ($\gamma\text{-C}$), 140.95, 143.44, 144.54 (*C* arom.), 170.50 (C=N); RNM $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (29.94 MHz, CDCl_3 , 20 °C, TMS): δ (ppm) -116 .

8 Tratamiento de Residuos

1. Los disolventes utilizados fueron filtrados y recuperados en dos categorías diferentes: halogenados y no halogenados, para luego ser almacenados y confinados.
2. Un procedimiento análogo a 1. se llevó a cabo para los disolventes deuterados.
3. Reactivos como MOH (M = Na, K), P₂O₅, CaH₂, NaH, LiAlH₄ fueron hidrolizados y, según el caso, desechados como residuos ácidos o básicos.
4. El Sodio y Potasio elementales fueron recuperados para su posterior utilización o hidrolizados cuidadosamente con etanol y luego agua, para luego ser desechados.
5. Disolventes como etanol y acetona –utilizados para reacciones a baja temperatura– fueron recuperados y utilizados en el baño básico o para la limpieza del material de laboratorio.
6. El baño ácido fue neutralizado utilizando Na₂CO₃, para ser después desechado por el drenaje.
7. El baño ácido fue almacenado y confinado con los residuos de bases fuertes.

9 Datos cristalográficos

9.1 Datos cristalográficos y detalles de la refinación de la estructura cristalina de $\text{LaI}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (1).

Fórmula	$\text{C}_{37}\text{H}_{61}\text{AlN}_2\text{O}_4\text{SSi}, \frac{1}{3}(\text{C}_6\text{H}_{14})$
Masa molecular	713.73
Sistema cristalino	Hexagonal
Grupo espacial	$R\bar{3}$
Temperatura (K)	173(2)
λ (Å)	0.71073
a (Å)	31.536(5)
b (Å)	31.536(5)
c (Å)	22.246(4)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	120
V (Å ³)	19160(6)
Z	18
$\rho_{\text{calc.}}$ (g·cm ⁻³)	1.113
μ (mm ⁻¹)	0.162
$F(000)$	6996
Dimensiones del cristal (mm ³)	0.27 × 0.23 × 0.21
Intervalo de θ durante la recolección (°)	1.75 a 25.05
Intervalos de los índices	$-37 \leq h \leq 37$ $-32 \leq k \leq 37$ $-26 \leq l \leq 26$
No. de reflexiones recolectadas	34889
No. de refl. independientes (R_{int})	7499 (0.0859)
Cantidad de datos / restricciones / parámetros	7499 / 479 / 636
Bondad de ajuste para F^2	1.016
$R_1, {}^a wR_2^b$ ($I > 2\sigma(I)$)	0.0575, 0.1251
$R_1, {}^a wR_2^b$ (todos los datos)	0.0853, 0.1388
Pico diferencial mayor / hueco (e·Å ⁻³)	0.426 / -0.271

9.2 Datos cristalográficos y detalles de la refinación de la estructura cristalina de $\text{LaI}(\text{OH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2\cdot\text{thf}$ (2).

Fórmula	$\text{C}_{41}\text{H}_{69}\text{AlN}_2\text{O}_6\text{Si}$
Masa molecular	741.05
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$
Temperatura (K)	173(2)
λ (Å)	0.71073
a (Å)	9.504(1)
b (Å)	22.740(2)
c (Å)	20.130(2)
α (°)	90
β (°)	90.87(2)
γ (°)	90
V (Å ³)	4350.0(7)
Z	4
$\rho_{\text{calc.}}$ (g·cm ⁻³)	1.132
μ (mm ⁻¹)	0.118
$F(000)$	1616
Dimensiones del cristal (mm ³)	0.29 × 0.28 × 0.13
Intervalo de θ durante la recolección (°)	2.02 a 25.00
Intervalo de los índices	$-11 \leq h \leq 11$ $-27 \leq k \leq 27$ $-23 \leq l \leq 23$
No. de reflexiones recolectadas	55277
No. de refl. independientes (R_{int})	7629 (0.0945)
Cantidad de datos / restricciones / parámetros	7629 / 197 / 529
Bondad de ajuste para F^2	1.038
$R_1,^a wR_2^b (I > 2\sigma(I))$	0.0651, 0.1700
$R_1,^a wR_2^b$ (todos los datos)	0.0852, 0.1846
Pico diferencial mayor / hueco (e·Å ⁻³)	0.443 / -0.387

9.3 Datos cristalográficos y detalles de la refinación de la estructura cristalina de $\text{LAl(H)(}\mu\text{-O)Si(O'Bu)}_3$ (3).

Fórmula	$\text{C}_{41}\text{H}_{69}\text{AlN}_2\text{O}_4\text{Si}$
Masa molecular	709.05
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
Temperatura (K)	173(2)
λ (Å)	0.71073
a (Å)	12.061(2)
b (Å)	19.621(3)
c (Å)	18.028(3)
α (°)	90
β (°)	90.40(2)
γ (°)	90
V (Å ³)	4266(1)
Z	4
$\rho_{\text{calc.}}$ (g·cm ⁻³)	1.104
μ (mm ⁻¹)	0.115
$F(000)$	1552
Dimensiones del cristal (mm ³)	0.28 × 0.25 × 0.24
Intervalo de θ durante la recolección (°)	1.69 a 25.00
Intervalo de los índices	$-14 \leq h \leq 14$ $-23 \leq k \leq 23$ $-21 \leq l \leq 21$
No. de reflexiones recolectadas	44647
No. de refl. independientes (R_{int})	7485 (0.0794)
Cantidad de datos / restricciones / parámetros	7485 / 0 / 467
Bondad de ajuste para F^2	1.058
$R_1,^a wR_2^b$ ($I > 2\sigma(I)$)	0.0591, 0.1232
$R_1,^a wR_2^b$ (todos los datos)	0.0861, 0.1368
Pico diferencial mayor / hueco (e·Å ⁻³)	0.352 / -0.224

9.4 Datos cristalográficos y detalles de la refinación de la estructura cristalina de $\text{LaI}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ (4).

Fórmula	$\text{C}_{37}\text{H}_{61}\text{AlN}_2\text{O}_4\text{SSi}, \frac{1}{3}(\text{C}_6\text{H}_{14})$
Masa molecular	713.73
Sistema cristalino	Hexagonal
Grupo espacial	$R\bar{3}$
Temperatura (K)	173(2)
λ (Å)	0.71073
a (Å)	31.536(5)
b (Å)	31.536(5)
c (Å)	22.246(4)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	120
V (Å ³)	19160(6)
Z	18
$\rho_{\text{calc.}}$ (g·cm ⁻³)	1.113
μ (mm ⁻¹)	0.162
$F(000)$	6996
Dimensiones del cristal (mm ³)	0.27 × 0.23 × 0.21
Intervalo de θ durante la recolección (°)	1.75 a 25.05
Intervalos de los índices	$-37 \leq h \leq 37$ $-32 \leq k \leq 37$ $-26 \leq l \leq 26$
No. de reflexiones recolectadas	34889
No. de refl. independientes (R_{int})	7499 (0.0859)
Cantidad de datos / restricciones / parámetros	7499 / 479 / 636
Bondad de ajuste para F^2	1.016
$R1,^a wR2^b$ ($I > 2\sigma(I)$)	0.0575, 0.1251
$R1,^a wR2^b$ (todos los datos)	0.0853, 0.1388
Pico diferencial mayor / hueco (e·Å ⁻³)	0.426 / -0.271

9.5 Datos cristalográficos y detalles de la refinación de la estructura cristalina de $\text{LaI}(\text{OH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ (5).

Fórmula	$\text{C}_{41}\text{H}_{69}\text{AlN}_2\text{O}_{4.92}\text{Si}$
Masa molecular	723.77
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
Temperatura (K)	173(2)
λ (Å)	0.71073
A (Å)	12.061(2)
B (Å)	19.651(3)
C (Å)	18.008(3)
α (°)	90
β (°)	90.24(2)
γ (°)	90
V (Å ³)	4268(1)
Z	4
$\rho_{\text{calc.}}$ (g·cm ⁻³)	1.126
μ (mm ⁻¹)	0.117
$F(000)$	1581
Dimensiones del cristal (mm ³)	0.32 × 0.28 × 0.08
Intervalo de θ durante la recolección (°)	1.69 a 25.03
Intervalos de los índices	$-14 \leq h \leq 14$ $-23 \leq k \leq 23$ $-21 \leq l \leq 21$
No. de reflexiones recolectadas	44646
No. de refl. independientes (R_{int})	7520 (0.0598)
Cantidad de datos / restricciones / parámetros	7520 / 143 / 520
Bondad de ajuste para F^2	1.027
$R_1,^a wR_2^b$ ($I > 2\sigma(I)$)	0.0519, 0.1244
$R_1,^a wR_2^b$ (todos los datos)	0.0694, 0.1343
Pico diferencial mayor / hueco (e·Å ⁻³)	0.363 / -0.238

9.6 Datos cristalográficos y detalles de la refinación de la estructura cristalina de
[LAl(SLi)(μ -O)Si(OLi·2thf)(O^tBu)₂]₂ (6).

Fórmula	C ₉₀ H ₁₅₀ Al ₂ N ₄ O ₁₂ S ₂ Si ₂ , C ₄ H ₈ O
Masa molecular	1754.26
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Temperatura (K)	173(2)
λ (Å)	0.71073
<i>a</i> (Å)	13.248(2)
<i>b</i> (Å)	23.568(4)
<i>c</i> (Å)	16.509(2)
α (°)	90
β (°)	100.91(3)
γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	5061(1)
<i>Z</i>	18
$\rho_{\text{calc.}}$ (g·cm ⁻³)	1.151
μ (mm ⁻¹)	0.151
<i>F</i> (000)	1904
Dimensiones del cristal (mm ³)	0.23 × 0.21 × 0.14
Intervalo de θ durante la recolección (°)	1.52 a 25.38
Intervalo de los índices	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -28 ≤ <i>k</i> ≤ 28 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
No. de reflexiones recolectadas	39473
No. de refl. independientes (<i>R</i> _{int})	9260 (0.0852)
Cantidad de datos / restricciones / parámetros	7499 / 479 / 679
Bondad de ajuste para <i>F</i> ²	1.016
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0539, 0.1251
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (todos los datos)	0.0853, 0.1388
Pico diferencial mayor / hueco (e·Å ⁻³)	0.426 / -0.271

9.8 Datos cristalográficos y detalles de la refinación de la estructura cristalina de **$\text{LaAl}(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OtBu})_2\cdot\text{THF}$ (8).**

Fórmula	$\text{C}_{39}\text{H}_{66}\text{Al}_2\text{N}_2\text{O}_5\text{Si}, \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
Masa molecular	797.09
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$
Temperatura (K)	100(2)
λ (Å)	0.71073
a (Å)	11.569(1)
b (Å)	23.280(2)
c (Å)	17.560(2)
α (°)	90
β (°)	95.63(1)
γ (°)	90
V (Å ³)	4707(1)
Z	4
$\rho_{\text{calc.}}$ (g·cm ⁻³)	1.125
μ (mm ⁻¹)	0.131
$F(000)$	1736
Dimensiones del cristal (mm ³)	0.44 × 0.34 × 0.34
Intervalo de θ durante la recolección (°)	1.75 a 25.02
Intervalos de los índices	$-13 \leq h \leq 13$ $-27 \leq k \leq 27$ $-20 \leq l \leq 20$
No. de reflexiones recolectadas	31013
No. de refl. independientes (R_{int})	8269 (0.0499)
Cantidad de datos / restricciones / parámetros	8269 / 449 / 597
Bondad de ajuste para F^2	1.027
$R_1,^a wR_2^b$ ($I > 2\sigma(I)$)	0.0470, 0.1053
$R_1,^a wR_2^b$ (todos los datos)	0.0630, 0.1135
Pico diferencial mayor / hueco (e·Å ⁻³)	0.474 / -0.286

9.9 Datos cristalográficos y detalles de la refinación de la estructura cristalina

$\text{LaAl}(\mu\text{-O})(\mu\text{-S})(\text{MeGa}\cdot\text{thf})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (9)

Fórmula	$\text{C}_{42}\text{H}_{70}\text{AlGaN}_2\text{O}_5\text{SSi}, \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
Masa molecular	911.95
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$
Temperatura (K)	173(2)
λ (Å)	0.71073
a (Å)	12.984(2)
b (Å)	17.168(3)
c (Å)	22.622(3)
α (°)	90
β (°)	98.60(2)
γ (°)	90
V (Å ³)	4986(1)
Z	4
$\rho_{\text{calc.}}$ (g·cm ⁻³)	1.215
μ (mm ⁻¹)	0.681
$F(000)$	1960
Dimensiones del cristal (mm ³)	0.40 × 0.26 × 0.18
Intervalo de θ durante la recolección (°)	1.82 a 25.37
Intervalos de los índices	$-15 \leq h \leq 15$ $-20 \leq k \leq 20$ $-27 \leq l \leq 27$
No. de reflexiones recolectadas	31033
No. de refl. independientes (R_{int})	9129 (0.0505)
Cantidad de datos / restricciones / parámetros	9129 / 485 / 635
Bondad de ajuste para F^2	1.027
$R_1,^a wR_2^b$ ($I > 2\sigma(I)$)	0.0426, 0.1006
$R_1,^a wR_2^b$ (todos los datos)	0.0559, 0.1075
Pico diferencial mayor / hueco (e·Å ⁻³)	0.504 / -0.238

9.10 Datos cristalográficos y detalles de la refinación de la estructura cristalina
 $\text{LaAl}(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})(\text{GaMe}_2)(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (10)

Fórmula	$\text{C}_{39}\text{H}_{66}\text{AlGaN}_2\text{O}_5\text{Si}$
Masa molecular	767.73
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Temperatura (K)	173(2)
λ (Å)	0.71073
a (Å)	10.899(2)
b (Å)	12.289(3)
c (Å)	19.083(3)
α (°)	71.71(3)
β (°)	88.35(3)
γ (°)	63.76(2)
V (Å ³)	2159(1)
Z	2
$\rho_{\text{calc.}}$ (g·cm ⁻³)	1.181
μ (mm ⁻¹)	0.726
$F(000)$	824
Dimensiones del cristal (mm ³)	0.31 × 0.22 × 0.09
Intervalo de θ durante la recolección (°)	1.91 a 25.38
Intervalos de los índices	$-13 \leq h \leq 13$ $-14 \leq k \leq 14$ $-22 \leq l \leq 22$
No. de reflexiones recolectadas	23551
No. de refl. independientes (R_{int})	7883 (0.0603)
Cantidad de datos / restricciones / parámetros	7883 / 0 / 463
Bondad de ajuste para F^2	1.012
$R_1,^a wR_2^b$ ($I > 2\sigma(I)$)	0.0503, 0.1101
$R_1,^a wR_2^b$ (todos los datos)	0.0722, 0.1199
Pico diferencial mayor / hueco (e·Å ⁻³)	0.453 / -0.279

9.11 Datos cristalográficos y detalles de la refinación de la estructura cristalina
[LAl(μ_3 -O)(μ -O)Si(μ_3 -O)(O^tBu)₂]₂(μ_4 -Zn)(ZnMe)₂ (11)

Fórmula	C ₇₆ H ₁₂₄ Al ₂ N ₄ O ₁₀ Si ₂ Zn ₃ , 0.69(C ₄ H ₈ O)
Masa molecular	1609.79
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> ₂₁
Temperatura (K)	173(2)
λ (Å)	0.71073
<i>a</i> (Å)	12.348(1)
<i>b</i> (Å)	22.490(2)
<i>c</i> (Å)	16.843(2)
α (°)	90
β (°)	110.51(2)
γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	4381(1)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{calc.}}$ (g·cm ⁻³)	1.220
μ (mm ⁻¹)	0.916
<i>F</i> (000)	1719
Dimensiones del cristal (mm ³)	0.33 × 0.13 × 0.13
Intervalo de θ durante la recolección (°)	1.58 a 25.36
Intervalos de los índices	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -27 ≤ <i>k</i> ≤ 27 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
No. de reflexiones recolectadas	48084
No. de refl. independientes (<i>R</i> _{int})	15961 (0.0647)
Cantidad de datos / restricciones / parámetros	15961 / 409 / 1071
Bondad de ajuste para <i>F</i> ²	0.992
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0458, 0.0946
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (todos los datos)	0.0622, 0.1017
Pico diferencial mayor / hueco (e·Å ⁻³)	0.477 / -0.293

^a $R_1 = \Sigma||F_o| - |F_c||/\Sigma|F_o|.$

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

10 Publicaciones derivadas de este trabajo

1. Soluble, Reactive and Stable – Unique Aluminosilicate Ligands and a Heterobimetallic Derivative
[LAl(SLi)(μ -O)Si(OLi·2 thf)(O^tBu)₂]₂, V. Jancik, F. Rascón-Cruz, R. Cea-Olivares, R. A. Toscano, *Chem. Commun.*, **2007**, 4528–4530.
2. Solubilizing Molecular Aluminosilicates, F. Rascón Cruz, R. Huerta-Lavorie, V. Jancik, R. Cea-Olivares, R. A. Toscano, *Dalton Trans.* **2009**, 1195–1200.

Soluble, reactive and stable – unique aluminosilicate ligands and a heterobimetallic derivative $[\text{LAl}(\text{SLi})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OLi}\cdot 2\text{thf})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2 \dagger \ddagger$

Vojtech Jancik, Fernando Rascón-Cruz, Raymundo Cea-Olivares* and Rubén A. Toscano

Received (in Berkeley, CA, USA) 30th May 2007, Accepted 17th August 2007

First published as an Advance Article on the web 10th September 2007

DOI: 10.1039/b707895a

The heterobimetallic aluminosilicate $[\text{LAl}(\text{SLi})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OLi}\cdot 2\text{thf})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$ was prepared from the $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2$ ($\text{L} = [\text{HC}\{\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})\}_2]^-$, $\text{Ar} = 2,6\text{-di-}^i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) ligand, which can also be hydrolyzed to $\text{LAl}(\text{OH}\cdot\text{thf})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2$ – leading to the first aluminosilicate–dihydroxide soluble in organic solvents.

Many heterobimetallic aluminosilicate systems can be found in natural minerals such as almandine – $\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$, pyrope – $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$, and spodumene – $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ and some are known to have catalytic properties.¹ However, there is only a handful of structurally characterized molecular heterobimetallic aluminosilicate systems reported in the literature.² Thus, molecular heterometallic aluminosilicates are highly important as models for catalytic systems and as secondary building units (SBU). In 1995 Roesky and co-workers published the synthesis of $[\text{M}(\text{thf})_4\text{-}\{\text{RN}(\text{SiMe}_3)\text{Si}(\mu\text{-O})_3\text{AlEt}\}_4]$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$).^{2a} Kim and co-workers investigated the adsorption of several hydrocarbons, H_2S , elemental halogens and nitric oxides on aluminosilicate monocrystals saturated with different metals (Ca, Mg, Co, Cd, Ag, Pd *etc.*).^{2e,f} A lanthanum containing aluminosilicate was prepared by the reaction of $[\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3]$ with $(^t\text{BuO})_3\text{SiOH}$ as a model for a fixation of the Ln–Al polymerization catalyst on a silica surface.²ⁱ A few other heterobimetallic aluminosilicate have been published containing Cu, Mg or Li.² Heterobimetallic oligoalumosiloxanes based on $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8\{\text{Al}(\text{O})\text{OH}\}_4]$, which contain either Li, Na, Ge, Pb, Sn or Zn have been prepared recently by Veith *et al.*^{2b-d} The tetramethylammonium salt of the aluminum silicate cubane $[\text{NMe}_4]_4[\text{H}_8\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{20}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ was reported as the only structurally characterized aluminosilicate containing functional groups on both, aluminum as well as the silicon center, but is not soluble in organic solvents.³ The synthesis of organic solvent-soluble aluminosilicate ligands is important mainly due to their facile characterization, as well as to their applications as homogeneous catalysts²ⁱ and molecular models.⁴ So far, there is no report on molecular aluminosilicate ligands soluble in organic solvents of formula $\text{HE-Al-O-Si}(\text{OR})_2\text{-EH}$ ($\text{E} = \text{O}$ or S).

Herein we report on a facile synthesis of a unique aluminosilicate–hydroxide–hydrogensulfide ligand $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2$ ($\text{L} = [\text{HC}\{\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})\}_2]^-$, $\text{Ar} = 2,6\text{-di-}^i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) (**1**)

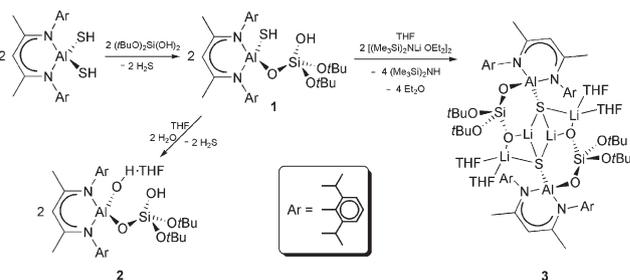
Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, 04510, México D.F., México. E-mail: cea@servidor.unam.mx; Fax: +52 555 616 2217; Tel: +52 555 622 4420

$\dagger \text{L} = [\text{HC}\{\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})\}_2]^-$, $\text{Ar} = 2,6\text{-di-}^i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$.

\ddagger Electronic supplementary information (ESI) available: Experimental data for **1–3** and further crystallographic details. See DOI: 10.1039/b707895a

from $\text{LAl}(\text{SH})_2$ ⁵ and $(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$ ⁶ in 85% yield. Furthermore, the SH group on the Al center can be easily converted into an OH moiety in a reaction with one equivalent of water to give the aluminosilicate–dihydroxide ligand $\text{LAl}(\text{OH}\cdot\text{thf})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (**2**) in a 75% yield. Moreover, metallaligand **1** and $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}\cdot\text{OEt}_2]_2$ were successfully used in the preparation of the unprecedented heterobimetallic aluminosilicate–sulfide $[\text{LAl}(\text{SLi})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OLi}\cdot 2\text{thf})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$ (**3**) with 90% yield (Scheme 1).

It can be anticipated that compound **1** should not be stable undergoing self-condensation upon elimination of a second molecule of H_2S . Nevertheless, it has been shown recently, that the easy hydrolysis of $\text{LAl}(\mu\text{-S})\text{MCP}_2$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$)⁷ leads to the unique heterobimetallic hydroxide–oxide–hydrogensulfides $\text{LAl}(\text{OH})(\mu\text{-O})\text{M}(\text{SH})\text{Cp}_2$.⁸ Moreover, the difficulties in the preparation of the Al_2O_2 ring containing species $\text{LAl}(\mu\text{-O})_2\text{Al}$ ⁹ and its easy hydrolysis into the corresponding dihydroxide $[\text{LAl}(\text{OH})_2]_2\text{O}$ ¹⁰ demonstrate, that the ring formation is not favored in the case where the aluminum center is being shielded by the bulky β -diketiminato ligand. The driving force for this transformation is the oxophilicity of aluminum and a high ring strain in the parent compounds. Thus, compound **1** is stable and can be stored for several weeks at ambient temperature when protected from humidity, supporting the above conclusions. In comparison, compound **2** starts to decompose within a few days even when stored under an inert atmosphere in a glove-box, when trace impurities are present. Therefore, thorough purification of **2** is necessary, if it should be stored for a longer time. ¹H NMR spectroscopy revealed the free ligand to be the only soluble organic product of this decomposition. A similar observation was reported in the case of $\text{LAl}(\text{OH})_2$.¹¹ The composition of compounds **1–3** was estimated by multinuclear NMR spectroscopy, EI-MS spectrometry and confirmed by an X-ray diffraction experiment. The proton of the SH moiety in **1** resonates at $\delta -0.45$ ppm, whereas the signal for the Si–OH moiety was found at $\delta 1.53$ ppm. The valence vibrations of these moieties can be found at $\tilde{\nu}$ 2560 (SH) and 3462 (OH) cm^{-1} , respectively. The Al–OH moiety in **2**



Scheme 1 Preparation of compounds **1–3**.

resonates at δ 0.95 ppm in ^1H NMR, which is significantly shifted downfield compared to $[\text{LAl}(\text{OH})_2]_2\text{O}^{9,10}$ (δ -0.30 ppm), $\text{LAl}(\text{OH})_2^{11}$ (δ 0.20 ppm), $\text{LAl}(\text{OH})(\mu\text{-O})\text{ZrCp}_2(\text{SH})^8$ (δ 0.36 ppm) and $\text{LAlMe}(\text{OH})^{12}$ (δ 0.50 ppm), but comparable to that of $\text{LAl}(\text{OH})(\mu\text{-O})\text{TiCp}_2(\text{SH})^8$ (δ 1.07 ppm). The substitution of the Al-SH moiety by an Al-OH group decreases the shielding of the proton from the Si-OH moiety in **2**, which resonance was found at δ 2.76 ppm. These signals are essentially silent in the case of **3**, confirming the total substitution of the acidic protons in **1** by lithium atoms.

Single crystals of compounds **1-3** were obtained from saturated hexane-toluene (**1** and **2**) and THF (**3**) solutions at -30 °C. Compound **1** crystallizes in a rhombohedral space group $R\bar{3}$ as a centrosymmetric dimer formed by hydrogen bonds ($\text{SiO}-\text{H}\cdots\text{O}'\text{Bu}$ 2.14(2) Å) with one molecule of **1** and one third of a molecule of a highly disordered hexane in the asymmetric unit (Fig. 1).

The Al-SH moiety is involved in an intermolecular hydrogen bond with the oxygen atom from the free $\text{O}'\text{Bu}$ group as acceptor, $\text{AlS}-\text{H}\cdots\text{O}'\text{Bu}$ 2.48(3). Compounds **2** and **3** crystallize in the monoclinic space group $P2_1/n$, as a pseudomerohedral twin with one molecule and a highly disordered THF molecule in the asymmetric unit (**2**), and half of the molecule in the asymmetric unit (**3**), respectively (Fig. 2 and 3). The Si-OH group in **2** is engaged in a hydrogen bond with the Al-OH moiety, whereas the proton from the Al-OH group is obviously interacting with the THF molecule. Even if the THF molecule is disordered over two positions, their orientation and the difficulties in removing the THF under vacuum confirm the presence of a hydrogen bond ($\text{OH}\cdots\text{O}$ 2.10, 2.13 Å). The Al-O(Si) bond lengths are in all three compounds (1.720 (**1**), 1.711 (**2**) and 1.719 Å (**3**)) comparable to each other and to the endocyclic Al-O bond lengths in $[\text{NMe}_4]_4[\text{H}_8\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{20}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (av. 1.701 Å),³ $\text{Al}[\text{OSi}(\text{O}'\text{Bu})_3]_3\text{-(HO}'\text{Pr})\cdot \frac{1}{2}[\text{Al}(\text{O}'\text{Pr})_3]_4$ (av. 1.704 Å),¹³ but they are longer than those of $[\{(\text{tBuO})_3\text{SiO}\}(\text{tPrO})(\mu\text{-O}'\text{Pr})\text{Al}]_2$ (av. 1.688 Å)¹³ and shorter than the endocyclic Al-O bond lengths in $[\text{Na}(\text{thf})_4\text{-}[\{\text{RN}(\text{SiMe}_3)\text{Si}(\mu\text{-O})_3\text{AlEt}\}_4]]$ ($\text{R} = 2,6\text{-di-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) (av. 1.764 Å).^{2a}

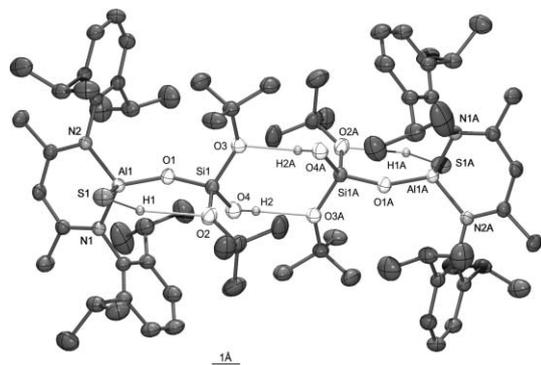


Fig. 1 Thermal ellipsoid plot of **1** at 50% level. Carbon-bound hydrogen atoms and solvating hexane are omitted for clarity. Selected bond lengths (Å) and angles (°): Al(1)-N(1) 1.891(2), Al(1)-N(2) 1.885(2), Al(1)-S(1) 2.222(1), Al(1)-O(1) 1.720(2), Si(1)-O(1) 1.591(2), Si(1)-O(2) 1.624(2), Si(1)-O(3) 1.637(2), Si(1)-O(4) 1.611(2), S(1)-H(1) 1.31(3), O(2)-H(3) 0.77(2); N(1)-Al(1)-N(2) 97.5(1), S(1)-Al(1)-O(1) 112.9(1), Al(1)-O(1)-Si(1) 146.5(1), O(1)-Si(1)-O(2) 106.3(1), O(1)-Si(1)-O(3) 112.9(1), O(1)-Si(1)-O(4) 109.3(1), O(2)-Si(1)-O(3) 110.6(1), O(2)-Si(1)-O(4) 112.7(1), O(3)-Si(1)-O(4) 105.2(1).

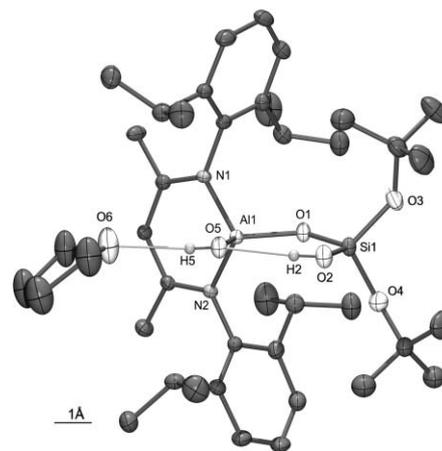


Fig. 2 Thermal ellipsoid plot of **2** at 40% level. Carbon-bound hydrogen atoms and two other positions of the coordinated THF are omitted for clarity. Selected bond lengths (Å) and angles (°): Al(1)-N(1) 1.891(3), Al(1)-N(2) 1.894(3), Al(1)-O(5) 1.715(3), Al(1)-O(1) 1.711(2), Si(1)-O(1) 1.602(2), Si(1)-O(2) 1.627(3), Si(1)-O(3) 1.623(3), Si(1)-O(4) 1.625(3), O(5)-H(5) 0.74(1), O(2)-H(2) 0.75(1); O(1)-Al(1)-O(5) 106.3(1), N(1)-Al(1)-N(2) 97.3(1), Al(1)-O(1)-Si(1) 132.8(1), O(1)-Si(1)-O(2) 110.4(1), O(1)-Si(1)-O(3) 112.5(1), O(1)-Si(1)-O(4) 106.7(1), O(2)-Si(1)-O(3) 109.8(1), O(2)-Si(1)-O(4) 112.2(2), O(3)-Si(1)-O(4) 105.2(1).

The Al-O(H) bond length in **2** at 1.715 Å is comparable to the Al-O(Si) distances in **1-3**, Al-O(H) in $\text{LAl}(\text{OH})_2$ (1.711 and 1.706 Å),^{11,14} and in the alumoxane $[\text{LAl}(\mu\text{-O})_2\text{O}]^{9,10}$ but significantly shorter than the terminal Al-O in $[\text{NMe}_4]_4\text{-}[\text{H}_8\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{20}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (av. 1.783 Å)³ and the Al-($\mu\text{-OH}$) in $[\text{Ph}_2\text{SiO}]_8[\text{Al}(\text{O})\text{H}]_4\cdot(\text{NC}_5\text{H}_5)_4$ (1.769).^{2b}

The Si-O(Al) bond lengths in **1** (1.591 Å) and **2** (1.602 Å) can be compared to those in $\text{Al}[\text{OSi}(\text{O}'\text{Bu})_3]_3(\text{HO}'\text{Pr})\cdot \frac{1}{2}[\text{Al}(\text{O}'\text{Pr})_3]_4$ (av. 1.589 Å)¹³ and in $[\{(\text{tBuO})_3\text{SiO}\}(\text{tPrO})(\mu\text{-O}'\text{Pr})\text{Al}]_2$ (av. 1.590 Å),¹³

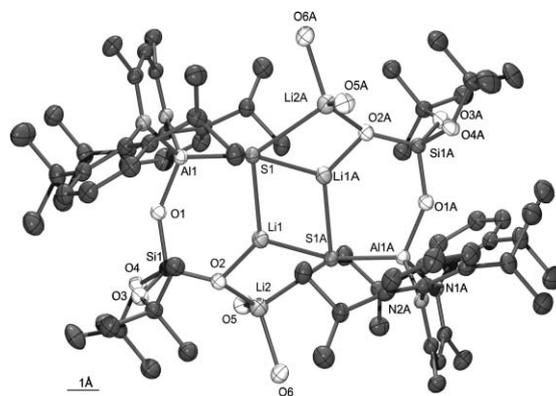


Fig. 3 Thermal ellipsoid plot of **3** at 40% level. Carbon-bound hydrogen atoms, carbon atoms of the coordinated THF and solvating THF are omitted for clarity. The atoms labeled with an additional "A" letter are at equivalent position $2-x, -y, 1-z$. Selected bond lengths (Å) and angles (°): Al(1)-N(1) 1.949(2), Al(1)-N(2) 1.936(2), Al(1)-S(1) 2.189(1), Li(1)-S(1) 2.404(4), Li(1A)-S(1) 2.452(5), Li(2A)-S(1) 2.689(5), Li(1)-O(2) 1.832(5), Li(2)-O(2) 1.870(5), Al(1)-O(1) 1.719(2), Si(1)-O(1) 1.623(2), Si(1)-O(2) 1.593(2), Si(1)-O(3) 1.657(2), Si(1)-O(4) 1.651(2); S(1)-Al(1)-O(1) 116.1(1), Al(1)-O(1)-Si(1) 147.4(1), O(1)-Si(1)-O(2) 112.1(1), O(1)-Si(1)-O(3) 109.4(1), O(1)-Si(1)-O(4) 104.9(1), O(2)-Si(1)-O(3) 113.2(1), O(2)-Si(1)-O(4) 114.0(1), O(3)-Si(1)-O(4) 102.5(1), S(1)-Li(1)-O(2) 129.5(2), Al(1)-S(1)-Li(1) 92.0(1), Si(1)-O(2)-Li(1) 119.0(2).

but are significantly shorter than in **3** (1.623 Å) and the Si–O(H) bond lengths in **1** (1.624 Å) and **2** (1.627 Å). The substitution of the Si–O(H) and Al–S(H) protons in **1** by the lithium cations results in a short Si–O(Li) (1.593 Å) and Al–S(Li) (2.189 Å) bond lengths in **3** (compare to the Al–S bond length 2.222 Å in **1**). However, the Al–S bond length in **3** is comparable to those in [LaLi(SLi)₂(thf)₂]₂·2THF (2.173–2.186 Å).⁷ Other effects of the substitution is the greater distortion of the O–Si–O angles in the SiO₄ tetrahedron in **3** (102.5–114.0°) compared to **1** (105.2–112.9°) and **2** (105.2–112.5°). The two lithium atoms in **3** have different coordination environments due to the steric bulk of the ligand **1**. The Li(1) is coordinated only to two sulfur atoms and one oxygen atom arranged in a nearly planar environment (sum of the angles is 349°), whereas Li(2) is coordinated to one oxygen atom, one sulfur atom and two THF molecules and has a distorted tetrahedral geometry. The inorganic core in **3** is best described as a centrosymmetric 12-membered ring (Si–O–Al–S–Li–O)₂ capped by the two remaining Li atoms (Li(1) and Li(1A)) to form two nearly planar six-membered rings (Si–O–Al–S–Li–O) (sum of the angles is 716°, the theoretical value for a six-membered ring is 720°) separated from each other by three four-membered rings (two Li–O–Li–S and one S₂Li₂). The S–Li bond lengths in **3** (2.689, 2.453 and 2.404 Å) are in the range observed for similar species (2.327–2.964 Å). The Al–O–Si angles in **1** (146.5°) and **3** (147.4°) are similar to those in [NMe₄][H₈Al₄Si₄O₂₀]₂·24H₂O (av. 143.0°)³ and [(^tBuO)₃SiO}{ⁱPrO}(μ-OⁱPr)Al]₂ (147.2 and 149.8°),¹³ but more obtuse than that in **2** (132.8°) and more acute than the corresponding Al–O–Si angle in Al[OSi(O^tBu)₃]₃(HOⁱPr)·½[Al(OⁱPr)₃]₄ (158.8°).¹³

In summary, we have isolated and characterized unique molecular aluminosilicates LaI(EH)(μ-O)Si(OH)(O^tBu)₂ (E = S, O), containing functional groups on both the aluminum as well as the silicon center. These compounds show great potential for the preparation of heterometallic aluminosilicates as was demonstrated by the synthesis of the dilithium salt [LaI(SLi)(μ-O)Si(OLi·2thf)(O^tBu)₂]. Currently, the studies on the reactivity of **1–3** are subject of the ongoing research.

Notes and references

§ *Crystal data*: **1**·½hexane: C₃₉H_{65.66}AlN₂O₄SSi, *M* = 713.73, colorless prism, 0.27 × 0.23 × 0.21 mm³, rhombohedral–hexagonal setting, *R*3̄, *Z* = 18, *a* = *b* = 31.536(5), *c* = 22.246(4) Å, *V* = 19160(6) Å³, *D*_c = 1.113 Mg m⁻³, μ(Mo–Kα) = 0.162 mm⁻¹, 34889 measured reflections, 7499 independent (*R*_{int} = 0.0859), 636 parameters, *R*₁ = 0.0575 for 5435 reflections with *I* > 2σ(*I*) and *wR*₂ = 0.1388 for all data. CCDC 628448. **2**: C₄₁H₆₉AlN₂O₆Si, *M* = 741.05, colorless block, 0.29 × 0.28 × 0.13 mm³, monoclinic, *P*2₁/*n*, *Z* = 4, *a* = 9.504(1), *b* = 22.740(2), *c* = 20.130(2) Å, β = 90.87(2)°, *V* = 4350(1) Å³, *D*_c = 1.132 Mg m⁻³, μ(Mo–Kα) = 0.118 mm⁻¹, 55277 measured reflections, 7629 independent (*R*_{int} = 0.0945), 529 parameters, *R*₁ = 0.0651 for 5747 reflections with *I* > 2σ(*I*), *wR*₂ = 0.1846 for all data.

CCDC 628449. **3**: C₉₄H₁₅₈Al₂Li₄N₄O₁₃S₂Si₂, *M* = 1754.26, monoclinic, space group *P*2₁/*n*, *Z* = 2, *a* = 13.248(2), *b* = 23.568(4), *c* = 16.509(2) Å, β = 100.91(3)°, *V* = 5061(1) Å³, *D*_c = 1.151 Mg m⁻³, μ(Mo–Kα) = 0.151 mm⁻¹, 39473 measured reflections, 9260 independent (*R*_{int} = 0.0852), 679 parameters, *R*₁ = 0.0539 for 6312 reflections with *I* > 2σ(*I*), *wR*₂ = 0.1304 for all data. CCDC 628450. For crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/b707895a

- (a) For a web-atlas of minerals see: <http://webmineral.com/>; (b) J. V. Smith, *Chem. Rev.*, 1988, **88**, 149–182; (c) Z.-M. Cui, Q. Liu, W.-G. Song and L.-J. Wan, *Angew. Chem.*, 2006, **118**, 6662–6665, (*Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45**, 6512–6515); (d) J. F. Haw, W. G. Song, D. M. Marcus and J. B. Nicholas, *Acc. Chem. Res.*, 2003, **36**, 317–326; (e) J.-P. Lange and V. Otten, *J. Catal.*, 2006, **238**, 6–12.
- (a) M. L. Montero, A. Voight, M. Teichert, I. Usón and H. W. Roesky, *Angew. Chem.*, 1995, **107**, 2761–2763, (*Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1995, **34**, 2504–2506); (b) M. Veith, M. Jarczyk and V. Huch, *Angew. Chem.*, 1998, **110**, 109–112, (*Angew. Chem., Int. Ed.*, 1998, **37**, 105–108); (c) M. Veith, H. Hreleva, M. Gasthauer, A. Rammo and V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2006, **632**, 985–991; (d) M. Veith, H. Hreleva-Carparrotti and V. Huch, *J. Organomet. Chem.*, 2007, **692**, 2784–2788; (e) S. B. Jang, M. S. Jeong, Y. Kim and K. Seff, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 3091–3096; (f) G. H. Jeong, Y. Kim and K. Seff, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2006, **93**, 12–22, and references therein; (g) C. Sirio, O. Poncelet, L. G. Hubert-Pfalzgraf, J. C. Daran and J. Vassissermann, *Polyhedron*, 1992, **11**, 177–184; (h) C.-C. Chang, M.-C. Liao, T.-H. Chang, S.-M. Peng and G.-H. Lee, *Angew. Chem.*, 2005, **117**, 7584–7586, (*Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 7418–7420); (i) A. Fischbach, M. G. Klimpel, M. Widenmeyer, E. Herdtweck, W. Scherer and R. Anwänder, *Angew. Chem.*, 2004, **116**, 2284–2289, (*Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 2234–2239).
- Y. I. Smolin, Y. F. Shepelev, A. S. Ershov and D. Khobbel, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1987, **297**, 1377–1380.
- R. Duchateau, R. J. Harmsen, H. C. L. Abbenhuis, R. A. van Santen, A. Meetsma, S. K.-H. Thiele and M. Kranenburg, *Chem.–Eur. J.*, 1999, **5**, 3130–3135.
- V. Jancik, Y. Peng, H. W. Roesky, J. Li, D. Neculai, A. M. Neculai and R. Herbst-Irmer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 1452–1453.
- J. Beckmann, D. Dakternieks, A. Duthie, M. L. Larchin and E. R. T. Tiekink, *Appl. Organomet. Chem.*, 2003, **17**, 52–62.
- V. Jancik, H. W. Roesky, D. Neculai, A. M. Neculai and R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem.*, 2004, **116**, 6318–6322, (*Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 6192–6196).
- V. Jancik and H. W. Roesky, *Angew. Chem.*, 2005, **117**, 6170–6172, (*Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 6016–6018).
- H. Zhu, J. Chai, V. Jancik, H. W. Roesky, W. A. Merrill and P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 10170–10171.
- G. Bai, H. W. Roesky, J. Li, M. Noltemeyer and H.-G. Schmidt, *Angew. Chem.*, 2003, **115**, 5660–5664, (*Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, **42**, 5502–5506).
- V. Jancik, L. W. Pineda, J. Pinkas, H. W. Roesky, D. Neculai, A. M. Neculai and R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem.*, 2004, **116**, 2194–2197, (*Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 2142–2145).
- H. W. Roesky, G. Bai, V. Jancik and S. Singh, 2004, *Int. Pat.*, WO2005090373, 2005.
- C. G. Lugmair, K. L. Fajdala and T. D. Tilley, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 888–898.
- (a) G. Bai, Y. Peng, H. W. Roesky, J. Li, H.-G. Schmidt and M. Noltemeyer, *Angew. Chem.*, 2003, **115**, 1164–1167, (*Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, **42**, 1132–1135).

Solubilizing functionalized molecular aluminosilicates†

Fernando Rascón-Cruz, Raúl Huerta-Lavorie, Vojtech Jancik,* Rubén Alfredo Toscano and Raymundo Cea-Olivares*

Received 2nd September 2008, Accepted 27th October 2008

First published as an Advance Article on the web 8th January 2009

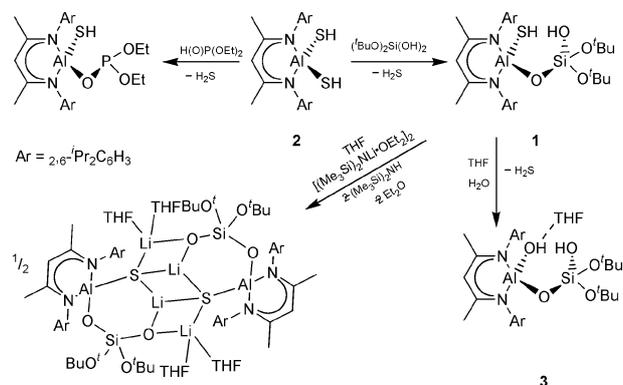
DOI: 10.1039/b815291h

Molecular aluminosilicate $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (**1** ($\text{L} = [\text{HC}\{\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})\}_2]^-$, $\text{Ar} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) has been prepared from $\text{LAl}(\text{SH})_2$ (**2**) and $(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$ in high yield. When reacted with one equiv. of water, the unique aluminosilicate containing two terminal hydroxy groups $\text{LAl}(\text{OH}\cdot\text{THF})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (**3**) can be isolated. However, when **2** is reacted with the bulkier silanol $(^t\text{BuO})_3\text{SiOH}$, no reaction is observed. The desired $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ (**6**) can be prepared in a two-step synthesis between LAlH_2 (**4**) and $(^t\text{BuO})_3\text{SiOH}$ giving first $\text{LAl}(\text{H})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ (**5**), which reacts further with elemental sulfur to give **6** as the only product. Direct hydrolysis of **6** was conducted to obtain $\text{LAl}(\text{OH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ (**7**), however, such hydrolysis always resulted in a complete decomposition of the starting material. Therefore we used boric acid, which condenses in non-polar solvents and slowly evolve water, to hydrolyze **6** to **7** under mild conditions. Compounds **1**, **3** and **5–7** have been characterized by single-crystal X-ray diffraction.

Introduction

Aluminosilicates are widely found as natural minerals, and build up an important family of zeolitic materials.¹ They are useful as drying agents and as heterogeneous catalysts in a myriad of industrial processes.² Consequently, the development of molecular aluminosilicate compounds is a promising source of molecular models for catalytic materials, and secondary building units (SBU) for heterobimetallic systems, since current methods of synthesis are not able to tune precisely element distribution in the final material.³ Molecular aluminosilicates offer advantages against the abundant aluminosiloxane-based systems,⁴ because they obviously represent a more realistic approach as molecular models for zeolitic materials. In addition, thermal decomposition of Si–O based systems is cleaner than that of Si–C ones, leading to low carbon content materials.⁵

Recently, we have reported the preparation of aluminum silicate and phosphite precursors $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (**1**) ($\text{L} = [\text{HC}\{\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})\}_2]^-$, $\text{Ar} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) and $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2$ from $\text{LAl}(\text{SH})_2$ (**2**) and $(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$ or $\text{HP}(\text{O})(\text{OEt})_2$, respectively, together with the corresponding lithium salts $[\text{LAl}(\text{SLi})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OLi}\cdot 2\text{THF})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$ and $[\text{LAl}(\text{SLi})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2]_2$.^{6,7} The controlled hydrolysis of **1** led to a molecular aluminosilicate-hydroxide $\text{LAl}(\text{OH}\cdot\text{THF})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (**3**) (Scheme 1). It is known that the compound $\text{LAl}(\text{OH})_2$ is labile and decomposes easily, but the presence of an Al–($\mu\text{-O}$)–M (M = metal) bridge can stabilize the terminal OH group attached to the aluminum atom.⁸ In compound **3**, such an hydroxy group is coordinated to a THF molecule, while acting



Scheme 1 Preparation of compounds **1**, **3**, $\text{L}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2$ and $[\text{LAl}(\text{SLi})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OLi}\cdot 2\text{THF})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$.

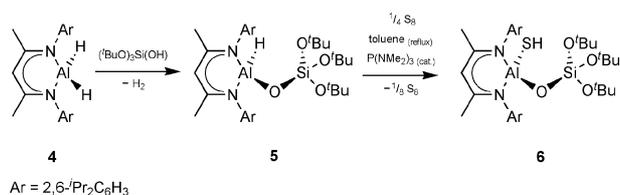
as an acceptor for the proton from the OH group on the silicon atom. Although compound **3** is stable, trace amounts of impurities can cause its decomposition if stored for longer periods of time. Very few examples are known, where the proton from a terminal Al–OH moiety is involved in an intramolecular hydrogen bond.⁹

Results and discussion

We decided to investigate the possibility of replacing the $(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OH})$ group with a bulkier homologue $(^t\text{BuO})_3\text{Si}$ in order to determine the influence of the steric bulk of the silicate group on the stability and reactivity of the resulting products. In contrast with the facile synthesis of **1** from $\text{LAl}(\text{SH})_2$ (**2**)¹⁰ and $(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$, no reaction was observed between **2** and $(^t\text{BuO})_3\text{SiOH}$, even under harsh conditions as reflux in toluene for six hours. However, the desired $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ (**6**) was obtained in a two-step synthesis starting from LAlH_2 (**4**)¹¹ and one equiv. of tri-*tert*-butoxysilanol $(^t\text{BuO})_3\text{SiOH}$. This reaction led to the unprecedented aluminosilicate-hydride $\text{LAl}(\text{H})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ (**5**) in 80% yield (Scheme 2). In this case, the product is formed

Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, 04510, México, D. F. Mexico. E-mail: vjancik@servidor.unam.mx, cea@servidor.unam.mx; Fax: +52 555 616 2217; Tel: +52 555 622 4435

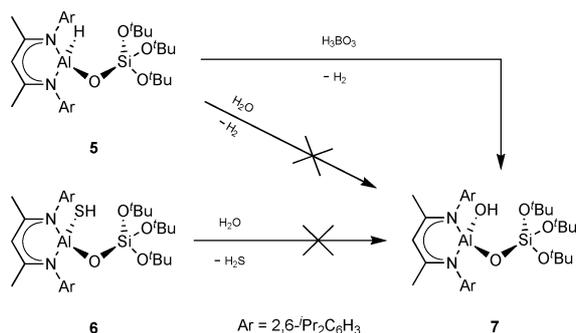
† CCDC reference numbers 628448 (**1**), 628449 (**3**) and 700777–700779 (**5–7**). For crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/b815291h



Scheme 2 Preparation of compounds **5** and **6**.

through an intermolecular elimination of H₂ and formation of an Al–O bond, to generate the aluminosilicate backbone.

In the next step—conversion of **5** into **6**—harsh conditions were needed. Reflux in toluene for 16 h of a mixture of **5**, two equiv. of elemental sulfur and a catalytic amount of hexamethylphosphoramide, resulted in the formation of **6** as the only product in good yield (80%) (see Scheme 2). On the other hand, all our efforts to convert **5** or **6** into LAl(OH)(μ-O)Si(O^{*t*}Bu)₃ (**7**) by a direct reaction with water—in a similar manner as the transformation of **1** to **3** occurs—always led to the decomposition of the starting material, although such reactivity has been observed before in related aluminum compounds.¹² To our surprise, N–Al bonds were more sensitive to the hydrolysis than the Al–H moiety, even when aluminum hydrides are usually considered to be very reactive towards hydrolytic reagents. In this case, steric hindrance provided by the bulky ligand **L** and the three *tert*-butoxy groups, as well as the electron rich ambient at the hydride surroundings may be responsible for the apparent hydride inertness. To overcome this difficulty, slow evolution of water through the auto-condensation of boric acid in toluene was used in the successful conversion of **5** to **7** (Scheme 3) in discrete yield (62%).



Scheme 3 Preparation of compound **7**.

For **7**, the free β-diketiminato ligand and **5** were found to be the main impurities. Thus, rinsing the crude product with pentane and recrystallization from a toluene–THF mixture led to single crystals containing the product and a persistent, yet small amount of **5** (ca. 8%). Due to the isomorphous nature of **5** and **7**, it is not possible to separate these two compounds by crystallization.

Compounds **1**, **3** and **5–7** were isolated as crystalline and stable solids. The formation of the products was confirmed by MS-EI, where the parent ions were observed at *m/z* 684 (**1**), 668 (**3**), 708 (**5**), 740 (**6**) and 724 (**7**). In addition, the [M – X]⁺ fragment was observed at *m/z* 651 in compounds **1** ([M – SH]⁺) and **3** ([M – OH]⁺), whereas for **6** ([M – SH]⁺) and **7** ([M – OH]⁺), it was observed at *m/z* 707. Moreover, subsequent losses of *m/z* 56 were present in all compounds, and were assigned to isobutene elimination, a common loss in compounds containing

tert-butoxy moieties.¹³ Absorption of the (Al)S–H moiety was found at $\tilde{\nu} = 2560$ for **1**, and 2571 cm⁻¹ for **6**, respectively; whereas the characteristic band for a vibration of (Al)O–H group was found in at $\tilde{\nu} = 3541$ (**3**) and 3504 (**7**) cm⁻¹ in the IR spectra. The Al–H stretching vibration in **5** absorbs at $\tilde{\nu} = 1821$ cm⁻¹. Finally, absorption of the (Si)O–H group was found at $\tilde{\nu} = 3462$ (**1**) and 3357 cm⁻¹ (**3**). The presence of two different substituents on the aluminum center in **1**, **3** and **5–7** was confirmed also by the presence of signals corresponding to the symmetry C_s (two septets and four doublets) instead of only one septet and two doublets for the isopropyl groups observed for compound **2** with a C_{2v} symmetry in the ¹H NMR spectra. The Al–SH protons exhibited singlet signals at $\delta = -0.45$ and -0.29 ppm, for **1** and **6**, respectively, and are shifted downfield in comparison to **2** (-0.88 ppm).¹⁰ Corresponding signals for Al–OH were found at $\delta = 0.95$ for **3**, and 1.40 ppm for **7**, which are comparable to that found in LAl(OH)(μ-O)Ti(SH)Cp₂⁸ ($\delta = 1.07$ ppm), and considerably shifted downfield when compared to [LAl(OH)]₂O¹³ ($\delta = -0.30$ ppm), LAl(OH)₂¹⁴ ($\delta = 0.20$ ppm), and LAlMe(OH)¹⁵ (0.50 ppm). The latter may be explained by the steric bulk of the *tert*-butoxy group which shields the OH moieties and also by the fact, that in both compounds, the protons from the OH moieties are involved in a hydrogen bond. Likewise, Si–OH chemical shifts vary considerably between **1** ($\delta = 1.53$ ppm) and **3** ($\delta = 2.79$ ppm), presumably upon substitution of the Al–SH by Al–OH group and thus different hydrogen bonding pattern. In addition, the base peak of all compounds belonged to a singlet signal that integrated either for 18 (**1**, **3**) or 27 (**5–7**) protons, corresponding to the *tert*-butoxy groups bonded to the silicon atom. Finally, a set of resonances associated to protons of the β-diketiminato ligand was also found in all the compounds prepared. All compounds are soluble in common organic solvents such as toluene, THF, CH₂Cl₂ and partially soluble in hexane. All compounds are stable at ambient temperature in the solid state, but decomposed at higher temperatures (especially during melting). We have also observed partial decomposition of the compounds in solution at low concentrations, even if freshly dried solvents are used.

Molecular description of compounds **1**, **3** and **5–7**

Single crystals of all compounds were obtained either from saturated hexane–toluene (**1**, **3** and **5**) or toluene–THF (**6** and **7**) solutions at -30 °C. Compound **1** crystallizes in the rhombohedral space group $R\bar{3}$ with one molecule of **1** and one third of a highly disordered hexane molecule in the asymmetric unit, whereas compound **3** crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/n$ with one THF molecule in the asymmetric unit, and finally the isomorphous compounds **5–7** crystallize in the monoclinic space group $P2_1/c$ with one molecule in the asymmetric unit, respectively (Table 1). Further crystal data for compounds **1** and **3** can be found elsewhere.⁶ We were not able to crystallize clean **7**, therefore crystal data of compound **7** contaminated by 8% of the starting material **5** were used in the discussion (Fig. 1).

The X-ray analysis confirmed the presence of terminal Al–SH (compounds **1** and **6**) and Al–OH (compounds **3** and **7**) moieties and a terminal hydride in compound **5**. In all cases, the protons from the SH and OH moieties are part of an intra or intermolecular hydrogen bond. Thus in **1**, **6** and **7** the proton of the Al–EH moiety is involved in an intramolecular Al–E–H ··· O^{*t*}Bu hydrogen bond

Table 1 Crystal data and structure refinement for compounds **5–7**

	5	6	7
Formula	C ₄₁ H ₆₉ AlN ₂ O ₄ Si	C ₄₁ H ₆₉ AlN ₂ O ₄ SSi	C ₄₁ H ₆₉ AlN ₂ O _{4.92} Si
FW	709.05	741.11	723.77
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> /Å	12.061(2)	12.068(2)	12.061(2)
<i>b</i> /Å	19.621(3)	19.698(3)	19.651(3)
<i>c</i> /Å	18.028(3)	18.023(2)	18.008(3)
β /°	90.40(2)	90.72(2)	90.24(2)
<i>V</i> /Å ³	4266(1)	4284(1)	4268(1)
<i>Z</i>	4	4	4
Size/mm ³	0.28 × 0.25 × 0.24	0.26 × 0.24 × 0.15	0.32 × 0.28 × 0.08
ρ_{calcd} /g cm ⁻³	1.104	1.149	1.126
μ /mm ⁻¹	0.115	0.164	0.117
<i>F</i> (000)	1552	1616	1581
θ range/°	1.69–25.00	1.53–25.37	1.69–25.03
Index ranges	–14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 –23 ≤ <i>k</i> ≤ 23 –21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	–14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 –23 ≤ <i>k</i> ≤ 23 –21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	–14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 –23 ≤ <i>k</i> ≤ 23 –21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
No. of reflections collected	44 647	34 989	44 646
No. of independent reflections (<i>R</i> _{int})	7485 (0.0794)	7829 (0.0812)	7520 (0.0598)
Data/restraints/parameters	7485/0/467	7829/0/476	7520/140/517
GOF on <i>F</i> ²	1.058	1.008	1.027
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0591, 0.1232	0.0578, 0.1241	0.0519, 0.1245
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (all data)	0.0861, 0.1368	0.0889, 0.1396	0.0694, 0.1343
Largest diffraction peak/hole (e Å ⁻³)	0.352/–0.224	0.437/–0.261	0.363/–0.238

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

with the oxygen atom from one free O'Bu group as acceptor (**1**, E = S, 2.48(3); **6**, E = S, 2.43(3); **7**, E = O, 2.48(2) Å). The proton of the Si–OH hydroxy group in **1** forms an intermolecular hydrogen bridge to the free O'Bu group of another molecule of **1** forming a centrosymmetric dimer, whereas in compound **3**, it is part of a hydrogen bridge SiO–H...O(H)Al (2.06(2) Å). Finally, the proton from the Al–OH group in **3** is obviously interacting with the THF molecule located partially in between the ⁱPr groups of the ligand **L**. In spite of the disorder over two positions present in the THF molecule, their orientations and the difficulties in removing the THF under vacuum confirm the presence of the AlO–H...OC₄H₈ (2.10(2), 2.13(1) Å) hydrogen bond.

The analysis of the values for the Al–O–Si angle revealed, that the presence of an extra O'Bu group in compounds **5–7** does not have a determining effect over its size, but that it is rather influenced by the group attached to the aluminum center. Thus, the largest values for the Al–O–Si angles correspond to the presence of the Al–SH moiety in the molecules of **1** 146.5(1)° and **6** (140.6(1)°), followed by the angle in **5** 138.5(1)° containing the Al–H moiety, whereas the presence of the Al–OH group results in both cases in the smallest values (136.4(1)° in **7** to 132.8(1)° in **3**). This can be explained by the presence of the strong hydrogen bonds Si–OH...OH–Al in **3** and Al–OH...O'BuSi in **7**, which diminish the values for the Al–O–Si angles. A similar effect of an intramolecular hydrogen bond on the size of the Al–O–Si angle has been observed in [(ⁱPrOH)Al{(μ-O)Si(O'Bu)₃}₃] cocrystallized with [(ⁱPrO)₂Al(μ-O'Pr)₂]₃Al.¹⁶ In this compound, the presence of a hydrogen bond between the OH proton of the coordinated isopropanol and the oxygen atom from one of the three O'Bu groups of one of the three (μ-O)Si(O'Bu)₃ moieties, reduces the value of the corresponding Al–O–Si angle to 141.3(1)°, whereas the other two angles in the same molecule are significantly more

obtuse: 158.7(2) and 159.2(2)°. In compounds **1**, **3** and **5–7**, the aluminum and silicon centers have a distorted tetrahedral geometry, where the silicon environment in all compounds features lower degree of distortion. In case of aluminum, the N1–Al1–N2 angle has always the largest deviation from the ideal value of 109.5° (the observed values are in the range of 95.8(1)° in **5**, to 97.5(1)° in **1**). While the first number is significantly smaller than in the parent compound **4** (96.4(1)°), the second is comparable to that in **2** (97.3(1)°). This demonstrates that the substituents attached to the aluminum center do not have the determining effect on the size of the N–Al–N angle. In both **3** and **7**, the Al–(μ-O) bond length is comparable to the Al–OH, while there is a significant difference between the Si–(μ-O) and Si–OH bond lengths in **1** and **3**, as the latter are 0.02 Å (**1**) and 0.025 Å (**3**) longer. For better comparison, selected bonds and angles for compounds **1**, **3** and **5–7** are listed in Table 2.

From the space filling diagram of compound **5** (Fig. 2), it can be seen that the three *tert*-butoxy groups bound to the silicon atom, as well as the isopropyl moieties from the β-diketiminato ligand generate a hydrophobic shell that surrounds the Al–H unit and limits considerably its reactivity, as we suggested previously. Moreover, the silicon-bonded *tert*-butoxy groups offer an interesting advantage, due to isobutene elimination upon heating treatment, and could lead to carbon-free materials after suitable treatment.^{5c,17}

Experimental

General comments

All experiments were performed under an inert atmosphere of nitrogen using standard Schlenk techniques and a MBraun

Table 2 Crystal data and structure refinement for compounds **1**, **3** and **5–7**

	1 ·1/3hexane ^a	3 ·THF ^b	5 ^c	6 ^a	7 ^b
Al(1)–X	2.222(1)	1.715(3)	1.54(2)	2.225(1)	1.706(2)
Al(1)–O(1)	1.720(2)	1.711(2)	1.715(2)	1.706(2)	1.717(2)
Al(1)–N(1)	1.885(2)	1.891(3)	1.908(2)	1.899(2)	1.901(2)
Al(1)–N(2)	1.891(2)	1.894(3)	1.908(2)	1.903(2)	1.901(2)
Si(1)–O(1)	1.591(2)	1.602(2)	1.600(2)	1.604(2)	1.603(2)
Si(1)–O(2)	1.611(2)	1.627(3)	1.617(2)	1.629(2)	1.623(1)
Si(1)–O(3)	1.624(2)	1.623(3)	1.624(2)	1.616(2)	1.618(2)
Si(1)–O(4)	1.637(2)	1.625(3)	1.624(2)	1.620(2)	1.630(2)
X–H(z)	1.31(3)	0.74(1)	—	1.11(3)	0.84(1)
(Si)O(x)–H(2)	0.77(2)	0.75(1)	—	—	—
N(1)–Al(1)–N(2)	97.5(1)	97.3(1)	95.8(1)	97.3(1)	96.3(1)
O(1)–Al(1)–X	112.9(1)	106.3(1)	115.7(9)	114.6(1)	114.2(1)
Al(1)–O(1)–Si(1)	146.5(1)	132.8(1)	138.5(1)	140.6(1)	136.4(1)
O(1)–Si(1)–O(2)	109.3(1)	110.4(1)	112.7(1)	105.8(1)	114.1(1)
O(1)–Si(1)–O(3)	106.3(1)	112.5(1)	106.4(1)	112.8(1)	112.9(1)
O(1)–Si(1)–O(4)	112.9(1)	106.7(1)	113.8(1)	113.5(1)	106.4(1)
O(2)–Si(1)–O(3)	112.7(1)	109.8(1)	112.4(1)	112.4(1)	105.4(1)
O(2)–Si(1)–O(4)	105.2(1)	112.2(2)	105.2(1)	106.5(1)	105.7(1)
O(3)–Si(1)–O(4)	110.6(1)	105.2(1)	106.3(1)	105.8(1)	112.2(1)
Si(1)–O(x)–H(2)	123(3)	114(1)	—	—	—
Al(1)–X–H(z)	92(1)	111(1)	—	99(2)	118(2)

^a X = S(1), z = 1. ^b X = O(5), z = 5. ^c X = H(1); for **1** x = 4, for **3** x = 2.

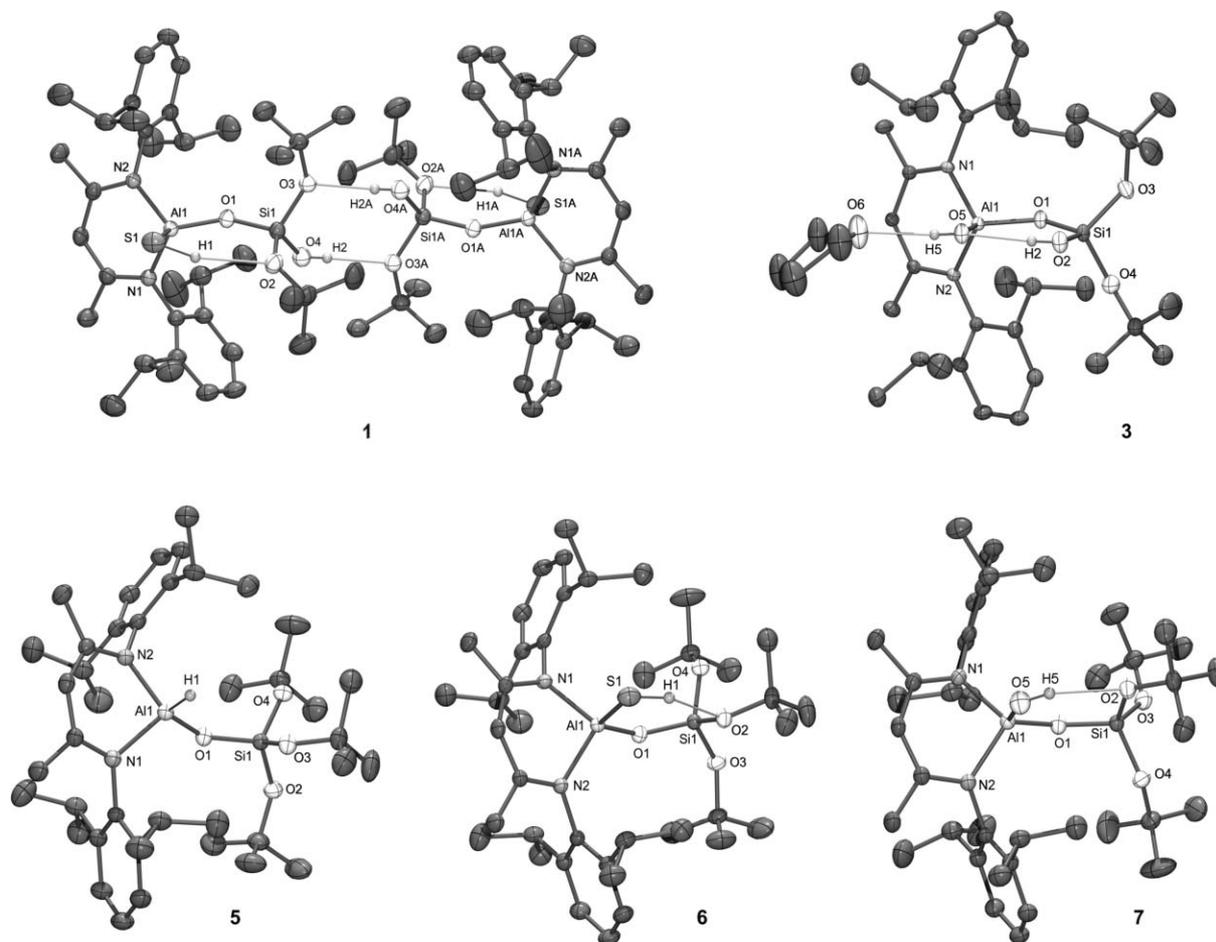


Fig. 1 POV-Ray drawing of the molecular structures of compounds **1**, **3** and **5–7**. Thermal ellipsoids at 50% probability. All carbon-bound hydrogen atoms, and solvating hexane molecule (in **1**) have been omitted for clarity. Only the major position of disordered groups is shown: THF in **3** and 'Bu in **1** and **7**. The hydridic hydrogen atom of **5** in the crystal of **7** could not be localized due to its low content (8%).

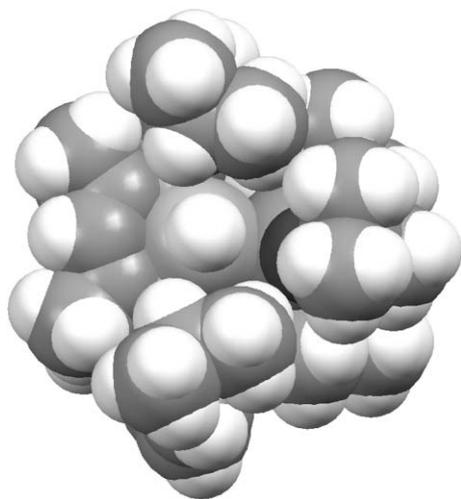


Fig. 2 Space filling plot of **5** showing the Al–H proton surrounded by two 'Pr, one 'Bu group and the carbon backbone of the ligand.

Unilab glove box. The solvents were purified according to the conventional procedures and were freshly distilled prior to use. Commercially available chemicals were purchased from Aldrich or Fluka and used as received. ('BuO)₃SiOH,¹⁸ ('BuO)₂Si(OH)₂,¹⁸ LAI(SH)₂ (**2**)¹⁰ and LAIH₂ (**4**)¹¹ were prepared according to literature procedures. Elemental analyses (C, N and H) were performed using an CE-440 Exeter Analytical instrument. ¹H, ¹³C, ²⁷Al and ²⁹Si NMR spectra were recorded on a Jeol Eclipse 300 MHz spectrometer. Benzene-d₆ was dried using Na–K alloy and distilled *in vacuo*. Chloroform-d was stirred with phosphorous pentoxide and filtered prior to use. IR spectra were recorded from 4000–250 cm⁻¹ on a Bruker Tensor 27 FT-IR instrument with all samples being pressed into CsI disks. Mass spectra (EI-MS) were measured on a JMS-AX505HA spectrometer. Melting points were measured in sealed glass capillary tubes.

Preparation of LAI(EH)(μ-O)Si(OH)(O'Bu)₂ (E = S (1**), O (**3**)).** The preparation of compounds **1** and **3** has been described previously.⁶

Preparation of LAI(H)(μ-O)Si(O'Bu)₃ (5**).** Toluene (40 mL) was added to the mixture of freshly sublimed ('BuO)₃SiOH (2.82 g, 10.68 mmol) and **2** (3.89 g, 8.74 mmol) at –78 °C. After the addition was complete, the reaction mixture was allowed to warm to ambient temperature and stirred overnight. The solvent was removed *in vacuo* and the remaining white solid was washed with hexanes (2 × 10 mL) and filtered off. Yield: 4.98 g (80.4%). mp: 201 °C. EI-MS: *m/z* 708 [M]⁺, 651 [M – C₄H₈ – H]⁺, 595 [M – 2 C₄H₈ – H]⁺, 539 [M – 3 C₄H₈ – H]⁺, 523 [M – 3 C₄H₈ – O – H]⁺. ¹H NMR (300.53 MHz, C₆D₆, 20 °C, TMS) δ/ppm: 7.15–7.11 (m, 6 H, Ar–H), 4.90 (s, 1 H, γ-H), 3.44 (sept, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 2 H, CHMe₂), 3.34 (sept, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 2 H, CHMe₂), 1.54 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 6 H, CHMe₂), 1.52 (s, 6 H, Me), 1.48 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 6 H, CHMe₂), 1.17 (s, 27 H, 'Bu) 1.14 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 6 H, CHMe₂), 1.13 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 6 H, CHMe₂). ¹³C NMR (75.57 MHz, C₆D₆, 20 °C, TMS) δ/ppm: 170.4 (CN), 144.4, 143.7, 140.7, 127.0, 124.4 (Ar), 96.7 (γ-C), 71.3 (CMe₃), 31.5 (CMe₃), 28.2 (CHMe₂), 25.9, 25.2, 24.5, 24.1 (CHMe₂), 23.4 ppm (Me). ²⁷Al

NMR (78.30 MHz, C₆D₆, 25 °C, AlCl₃·6H₂O): no shifts observed. ²⁹Si NMR (29.94 MHz, C₆D₆, 20 °C, TMS) δ/ppm: –106. IR (CsI disc) $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 3063 w, 2967 vs, 1821 s (v, Al–H), 1523 vs, 1439 sh, 1388 vs, 1319 s, 1254 s, 1197 s, 1058 vs, 1030 sh, 938 vw, 877 w, 830 w, 804 s, 766 w, 706 s, 667 s, 595 vw, 534 vw, 510 sh, 485 w, 456 sh, 389 w, 357 sh, 285 vw. Anal. calcd for C₄₁H₆₉AlN₂O₄Si (709.06): C 69.45, H 9.81, N 3.95. Found: C 69.26, H 9.63, N 4.03%.

Preparation of LAI(SH)(μ-O)Si(O'Bu)₃ (6**).** Toluene (20 mL) was added to a mixture of **5** (2.02 g, 2.84 mmol) and sulfur (0.182 g, 5.69 mmol), and after complete dissolution of the sulfur, P(NMe₂)₃ (0.03 mL, 0.02 mmol) was added. The reaction mixture was heated at reflux for 12 h, and then allowed to cool to ambient temperature. The volatiles were removed *in vacuo*. To remove the excess of sulfur used in the synthesis, the crude product was recrystallized from a toluene–hexane mixture (1 : 1) as large colourless crystals. Yield: 1.68 g (80.7%). mp: 205–206 °C (dec.). EI-MS *m/z*: 740 [M]⁺, 707 [M – SH]⁺, 651 [M – C₄H₈ – SH]⁺, 595 [M – 2 C₄H₈ – SH]⁺, 539 [M – 3 C₄H₈ – SH]⁺, 523 [M – 3 C₄H₈ – O – SH]⁺. ¹H NMR (300.53 MHz, CDCl₃, 20 °C, TMS) δ/ppm: 7.22–7.12 (m, 6 H, Ar–H), 5.33 (s, 1 H, γ-H), 3.72 (sept, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 2H, CHMe₂), 3.19 (sept, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 2H, CHMe₂), 1.78 (s, 6 H, Me), 1.33 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 6H, CHMe₂), 1.31 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 6H, CHMe₂), 1.23 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 6H, CHMe₂), 1.06 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 6H, CHMe₂), 0.90 (s, 27H, 'Bu), –0.29 (s, 1 H, SH). ¹³C NMR (75.57 MHz, CDCl₃, 20 °C, TMS) δ/ppm: 171.6 (CN), 145.6, 143.2, 140.4, 127.0, 125.0, 123.9 (Ar), 98.6 (γ-C), 71.5 (CMe₃), 31.3 (CMe₃), 28.9 (CHMe₂), 27.9, 27.3, 24.9, 24.4 (CHMe₂), 24.1 (Me). ²⁷Al NMR (78.30 MHz, CDCl₃, 20 °C, AlCl₃·6H₂O) δ/ppm: 72. ²⁹Si NMR (29.94 MHz, CDCl₃, 20 °C, TMS) δ/ppm: –115. IR (CsI disc) $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 3063 w, 2970 s, 2929 sh, 2871 w, 2571 vw (v, S–H), 1523 s, 1438 s, 1385 s, 1319 s, 1251 s, 1195 s, 1057 vs, 937 w, 880 w, 832 w, 804 w, 767 w, 706 s, 643 w, 545 sh, 472 s, 393 w, 335 w, 285 w. Anal. calcd for C₄₁H₆₉AlN₂O₄SSi (741.13): C 66.44, H 9.38, N 3.78. Found: C 66.23, H 9.19, N 3.77%.

Preparation of LAI(OH)(μ-O)Si(O'Bu)₃ (7**).** A mixture of **5** (0.97 g, 1.36 mmol) and anhydrous boric acid (0.086 g, 1.40 mmol) was set in a flask, and toluene (25 mL) was added *via* cannula. The reaction mixture was stirred for 12 h. The reaction finishes when the initial suspension becomes a slightly green solution. After removing all volatiles, hexanes were added and the mixture was filtered off. The product was redissolved in a mixture toluene–THF (1 : 1, 6 mL) and stored at –20 °C overnight. The resulting colourless prismatic crystals were filtered off, washed with cold THF and dried *in vacuo*. Yield: 0.61 g (62%), mp: 205–206 °C (dec.). EI-MS *m/z*: 724 [M]⁺, 707 [M – OH]⁺, 651 [M – C₄H₈ – OH]⁺, 595 [M – 2 C₄H₈ – OH]⁺, 539 [M – 3 C₄H₈ – OH]⁺. ¹H NMR (300.53 MHz, C₆D₆, 20 °C, TMS) δ/ppm: 7.19–7.00 (m, 6 H, Ar–H), 4.95 (s, 1 H, γ-H), 3.93 (sept, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 2H, CHMe₂), 3.24 (sept, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 2H, CHMe₂), 1.52 (s, 6 H, Me), 1.51 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 6 H, CHMe₂), 1.43 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 6H, CHMe₂), 1.40 (s, 1H, OH), 1.25 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 6H, CHMe₂), 1.12 (s, 27H, 'Bu), 1.09 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 6H, CHMe₂). IR (CsI disc) $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 3504 w (v, O–H), 3059 w, 2919 s, 2860 w, 1545 s, 1412 s, 1297 s, 1258 s, 1215 s, 1195 s, 1019 s, 929 w, 859 w,

813 w, 750 s, 709 w, 653 sh, 613 w, 572 s, 445 w, 383 w, 315 w. Due to the purity of the sample, elemental analysis was not performed.

X-Ray structure determination

Crystals were mounted on Nylon loops and rapidly placed in a stream of cold nitrogen. Diffraction data were collected on a Bruker-APEX three-circle diffractometer using MoK α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) at $-100 \text{ }^\circ\text{C}$. Structures were solved by direct methods (SHELXS-97)¹⁹ and refined against all data by full-matrix least-squares on F^2 .²⁰ The hydrogen atoms of C–H bonds were placed in idealized positions, whereas the hydrogen atoms from the OH and SH moieties were localized from the difference electron density map and their position was refined with U_{iso} tight to the parent atom with distance restraints (SADI) when applicable. The disordered hexane (in the crystal of **1**) and THF (in the crystal of **3**) molecules as well as the disordered 'Bu moieties (in the crystals of **1** and **7**) were refined using geometry and distance restraints (SAME, SADI) together with the restraints for the U_{ij} values (SIMU, DELU). The twin law for **3** was determined as 1 0 0 0 -1 0 0 0 -1 and the ratio of the twin domains was refined to 85 : 15. The hexane content in the crystal of **1** was refined to two hexane molecules per a cavity centered around the $\bar{3}$ axis. Thus, there is 1/3 of hexane in the asymmetric unit, which is disordered over three independent positions (18 for the whole cavity and two hexane molecules). The sum of the occupancies was controlled using the SUMP command implemented in the in SHELXL program. The hydridic hydrogen atom of **5** in the crystal of **7** could not be localized due to its low content (8%), but it is included in the sum and moiety formulas.

Conclusions

To summarize, we have prepared five unique soluble functionalized molecular aluminosilicates. The compounds prepared are stable even at $150 \text{ }^\circ\text{C}$ in the solid state, and do not suffer self-condensation, although they contain reactive Al–EH (E = O, S) and Si–OH functional groups. Compounds **1**, **3** and **5–7** are promising starting materials for the preparation of soluble molecular heterobimetallic aluminosilicates. Preparation of such compounds is a subject of an ongoing research.

Acknowledgements

We are grateful for financial support from UNAM PAPIIT (grant IN205108). F. R. and R. H. L. thank CONACyT for their doctoral fellowships.

References

- (a) J. V. Smith, *Chem. Rev.*, 1988, **88**, 149; (b) Ch. Baelechner, W. M. Meier and D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, Elsevier, Amsterdam, 2001.
- (a) S. Bhatia, *Zeolite Catalysis: Principles and Applications*, CRC Press, U. S. A., 1990; (b) R. Szostak, *Molecular Sieves*, Thomson Science, England, 2nd edn, 1998.
- (a) C. Brinker and G. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Boston, MA, USA, 1990; (b) C. J. Brinker, *J. Non-Cryst. Solids*, 1988, **100**, 31; (c) H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*, 1988, **100**, 51; (d) U. Schubert, N. Hüsing and A. Lorenz, *Chem. Mater.*, 1995, **7**, 2010; (e) U. Schubert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1996, 3343; (f) R. J. P. Corriu and D. Leclercq, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1996, **35**, 1420.
- For a survey on the chemistry of aluminosiloxanes see: R. Duchateau, R. J. Harmsen, H. C. L. Abbenhuis, R. A. van Santen, A. Meetsma, S. K.-H. Thiele and M. Kranenburg, *Chem.–Eur. J.*, 1999, **5**, 3130.
- (a) P. D. Lickiss, *Adv. Inorg. Chem.*, 1995, **42**, 147; (b) F. J. Feher and T. A. Budzichowski, *Polyhedron*, 1995, **14**, 3239; (c) R. Murugavel, A. Voigt, M. G. Walawalkar and H. W. Roesky, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 2205; (d) R. Murugavel, V. Chandrasekhar and H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.*, 1996, **29**, 183; (e) M. Veith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 2405.
- V. Jancik, F. Rascón-Cruz, R. Cea-Olivares and R. A. Toscano, *Chem. Commun.*, 2007, 4528.
- A. P. Gómora-Figueroa, V. Jancik, R. Cea-Olivares and R. A. Toscano, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 10749.
- V. Jancik and H. W. Roesky, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 6016.
- We have found only one example of such compound: S. S. Kumar, S. Singh, H. W. Roesky and J. Magull, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 1199.
- V. Jancik, Y. Peng, H. W. Roesky, J. Li, D. Neculai, A. M. Neculai and R. Herbst-Irmer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 1452.
- C. Cui, H. W. Roesky, H. Hao, H.-G. Schmidt and M. Noltemeyer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, **39**, 1815.
- (a) Y. Peng, G. Bai, H. Fan, D. Vidovic, H. W. Roesky and J. Magull, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 1217; (b) S. González-Gallardo, V. Jancik, R. Cea-Olivares, R. A. Toscano and M. Moya-Cabrera, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 2895.
- (a) G. Bai, Y. Peng, H. W. Roesky, J. Li and H.-G. Schmidt, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, **42**, 1132; (b) H. Zhu, J. Chai, V. Jancik, H. W. Roesky, W. A. Merrill and P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 10170.
- (a) V. Jancik, L. W. Pineda, J. Pinkas, H. W. Roesky, D. Neculai, A. M. Neculai and R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 2142; (b) G. Bai, H. W. Roesky, J. Li, M. Noltemeyer and H.-G. Schmidt, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, **42**, 5502.
- (a) H. W. Roesky, G. Bai, V. Jancik, and S. Singh, *World Pat.* 2005090373, 2005; (b) G. Bai, S. Singh, H. W. Roesky, M. Noltemeyer and H.-G. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 3449.
- C. G. Lugmair, K. L. Furdala and T. D. Tilley, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 888.
- For example see: (a) K. L. Furdala, A. G. Oliver, F. J. Hollander and T. D. Tilley, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 1140; (b) K. L. Furdala and T. D. Tilley, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 1035.
- J. Beckmann, D. Dakternieks, A. Duthie, M. L. Larchin and E. R. T. Tiekink, *Appl. Organomet. Chem.*, 2003, **17**, 52.
- G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Program for solution of crystal structures*, University of Göttingen, Germany, 1997.
- G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for refinement of crystal structures*, University of Göttingen, Germany, 1997.

10 Referencias

- [1] N. Wiberg, A. F. Holleman, E. Wiberg, *Inorganic Chemistry* (Trad. de la 101.^a ed. en alemán), Academic Press: San Diego, E. U. A., **2001**, 872ff.
- [2] a) J. V. Smith, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 149–182. b) Ch. Baelocher, W. M. Meier, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, Elsevier, Amsterdam, **2001**. c) R. Szostak, *Molecular Sieves*, Segunda Edición, Thomson Science: Inglaterra, **1998**. d) S. Bhatia, *Zeolite Catalysis: Principles and Applications*, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 1990.
- [3] a) J. F. Haw, W. Song, D. M. Marcus, J. B. Nicholas, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 317–326. b) S. Bhatia, *Zeolite Catalysis: Principles and Applications*, Segunda edición, CRC Press: E. U. A. **1990**, 5–10.
- [4] H. W. Roesky, S. Singh, V. Jancik, V. Chandrasekhar, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 969–981.
- [5] a) H. W. Roesky, I. Haiduc, N. Hosmane, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 2579–2595. b) R. Murugavel, M. G. Walawalkar, M. Dan, H. W. Roesky, C. N. R. Rao, *Acc. Chem. Res.*, **2004**, 37, 763–774.
- [6] Veá, por ejemplo: a) M. Veith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2405–2412. b) K. L. Fajdala, A. G. Oliver, F. J. Hollander, T. D. Tilley, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 1140–1150.
- [7] Tres ejemplos sobresalientes son: a) W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 169–188. b) W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 500, 149–173; c) W. A. Herrmann, J. G. Kuchler, K. J. Felixberger, E. Herdtweck, W. Wagner, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 394–396.
- [8] a) L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 33–72. b) C. Brinker, G. Scherer (Eds.), *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press: E. U. A., **1990**.
- [9] Consulte, por ejemplo: J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, **1988**, 100, 162–168.
- [10] a) C. J. Brinker, *J. Non-Cryst. Solids*, **1988**, 100, 31–50. b) H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*, **1988**, 100, 51–64. c) U. Schubert, N. Hüsing, A. Lorenz, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 2010–2027.
- [11] a) H. O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapor Deposition*, Noyes Publications, E. U. A., **1992**. b) T. T. Kodas, M. J. Hamden-Smith, *The Chemistry of Metal CVD*, John Wiley & Sons: Alemania, **1994**.
- [12] Referencias selectas sobre SSPs: a) L. G. Hubert-Pfalzgraf, *New J. Chem.* **1987**, 11, 663. b) A. H. Cowley, R. A. Jones, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1208–1215. c) R. C. Mehrotra, *J. Non-Cryst. Solids*, **1990**, 121, 1–6. d) A. W. Apblett, A. C. Warren, A. R. Barron, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 167–182. e) A. Apblett, A. C. Warren, A. R. Barron, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 167. f) C. D. Chandler, C. Roger, M. J. Hampden-Smith, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1205. g) D. C. Bradley, *Polyhedron*, **1994**, 13, 1111. h) C. K. Narula, A. Varshney, U. Riaz, *Chem. Vap. Deposition*, **1996**, 2, 13. i) A. Altherr, H. Wolfgang, M. Veith, *Chem. Vap. Deposition*, **1999**, 5, 87. j) L. Fajdala, A. G. Oliver, F. J. Hollander, T. D. Tilley, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 1140–1150.

-
- [13] (4) *a*) J. C. Pouxviel, J. P. Boilot, A. Dager, L. Huber, *Better Ceramics Through Chemistry* (C. J. Brinker, D. E. Clark, R. Ulrich, Eds.), Materials Research Society Symposia Proceedings Vol. 73, Elsevier: Nueva York, **1986**, 269. *b*) J. C. Pouxviel, J. P. Boilot, O. Poncelet, L. G. Hubert-Pfalzgraf, A. Lecomte, A. Dager, J. C. Beloeil, *J. Non-Cryst. Solids*, **1987**, *93*, 277. *c*) J. C. Pouxviel, J. P. Boilot, *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics* (J. D. Mackenzie, D. R. Ulrich, Eds.), Wiley: New York, **1988**, 197. *d*) F. Chaput, A. Lecomte, A. Dager, J. P. Boilot, *Chem. Mater.* **1989**, *1*, 199.
- [14] C. G. Lugmair, K. L. Furdala, T. D. Tilley, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 888 y las referencias incluidas.
- [15] K. W. Terry, T. D. Tilley, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 1001.
- [16] D. W. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 356.
- [17] R. W. J. M. Hanssen, R. A. van Santen, H. C. L. Abbenhuis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 675, Refs. 29–125.
- [18] *a*) R. Duchateau, R. J. Harmsen, H. C. L. Abbenhuis, R. A. van Santen, A. Meetsma, S. K. Thiele, M. Kranenburg, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3130–3135. *b*) M. D. Skowronska-Ptaskinska, R. Duchateau, R. A. van Santen, G. P. A. Yap, *Organometallics*, **2001**, *20*, 3519–3530. [115] M. D. Skowronska-Ptaskinska, R. Duchateau, R. A. van Santen, G. P. A. Yap, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 133–137. *c*) F. T. Edelmann, K. Gun, S. Giessman, F. Olbrich, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 210–211. *d*) F. J. Feher, T. A. Budzichowski, K. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 153–163. *e*) F. J. Feher, K. Weller, *Organometallics* **1990**, *9*, 2638–2640. *f*) F. J. Feher, K. Weller, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9686–9688. *g*) H. C. L. Abbenhuis, H. W. van Herwijnen, R. A. van Santen, *Chem. Commun.* **1996**, 1941–1942. *h*) F. J. Feher, T. A. Budzichowski, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4082–4086. *i*) N. Maxim, H. C. L. Abbenhuis, P. C. M. M. Magusin, R. A. van Santen, *Chin. J. Chem.* **2001**, *19*, 30–39. *j*) K. Wada, K. Yamada, T. Kondo, T. Mitsudo, *Chem. Lett.* **2001**, 12–13. *k*) F. J. Feher, T. A. Budzichowski, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5100–5105.
- [19] Consulte, por ejemplo: *a*) R. Murugavel, M. Bhattacharjee, H. W. Roesky, *Appl. Organomet. Chem.* **1999**, *13*, 227–243. *b*) H. W. Roesky, G. Anantharaman, V. Chandrasekhar, V. Jancik, S. Singh, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4106–4114. *c*) H. W. Roesky, S. Singh, V. Chandrasekhar, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 969–981.
- [20] Para una descripción más detallada de los silanotrioles caracterizados estructuralmente, consulte: *a*) P. D. Lickiss, P. D. *The Chemistry of Organosilicon Compounds* (Z. Rappoport, Y. Apeloig, Eds.) Wiley: Nueva York, **2001**, Vol. 3, Cap. 12 (Polysilanols), 695–744. *b*) P. D. Lickiss, *Adv. Inorg. Chem.* **1995**, *42*, 147. *c*) M. R. Mason, J. M. Smith, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4971–4984. *d*) C. Schnitter, H. W. Roesky, H.-G. Schimdt, C. Roepken, E. Parisini, G. M. Sheldrick, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1783–1792. *e*) J. Storre, A. Klemp, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, R.

Fleischer, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7505–7513. f) H. Ishida, J. L. Koenig, K. C. Gardner, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 5748. g) N. H. Buttrus, R. I. Damja, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, P. D. Lickiss, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1385. h) S. S. Al-Juaid, N. H. Buttrus, R. I. Damja, Y. Derouiche, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, P. D. Lickiss, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *371*, 287. k) C. E. F. Rickard, W. R. Roper, D. M. Salter, L. J. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9682. l) G. Cerveau, R. J. P. Corriu, B. Dabien, J. Le Bideau, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 4533. m) N. Winkhofer, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, W. T. Robinson, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 599. n) A. Klemp, H. Hatop, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5832. o) N. Winkhofer, A. Voigt, H. Dorn, H. W. Roesky, A. Steiner, D. Stalke, M. Noltemeyer, A. Reller, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1352. p) P. Jutzi, G. Strassburger, M. Schneider, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Organometallics*, **1996**, *15*, 2842. q) P. Jutzi, M. Schneider, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Organometallics*, **1997**, *16*, 5377. r) M. Schneider, B. Neumann, H.-G. Stammler, P. Jutzi, *Monatsh. Chem.* **1999**, *130*, 33. s) U. Ritter, N. Winkhofer, H.-G. Schmidt, H. W. Roesky, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 524. t) D. Seyferth, M. O. Nestle, A. T. Wehman, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7417. u) R. Murugavel, Chandrasekhar, A. Voigt, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Organometallics*, **1995**, *14*, 5298.

[21] Ejemplos sobresalientes pueden encontrarse en: a) M. L. Montero, A. Voigt, M. Teichert, I. Usón, H. W. Roesky, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2504–2506. b) V. Chandrasekhar, R. Murugavel, A. Voigt, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Organometallics*, **1996**, *15*, 918–922. c) A. Klemp, H. Hatop, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5832–5836. d) F. J. Feher, K. J. Weller, *Organometallics*, **1990**, *9*, 2638–2640. e) R. Duchateau, R. J. Harmsen, H. C. L. Abbenhuis, R. A. van Santen, A. Meetsma, S. K. Thiele, M. Kranenburg, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3130–3135. f) M. D. Skowronska-Ptaskinska, R. Duchateau, R. A. van Santen, G. P. A. Yap, *Organometallics*, **2001**, *20*, 3519–3530. g) M. D. Skowronska-Ptaskinska, R. Duchateau, R. A. van Santen, G. P. A. Yap, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 133–137. h) F. T. Edelmann, K. Gun, S. Giessman, F. Olbrich, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 210–211. i) N. Maxim, P. C. M. M. Magusin, P. J. Kooyman, J. H. M. C. van Wolput, R. A. van Santen, H. C. L. Abbenhuis, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2958–2964. j) R. Duchateau, G. Gerritsen, R. A. van Santen, G. P. Yap, *Organometallics*, **2003**, *22*, 100–110. k) A. Fischbach, M. G. Klimpel, M. Widenmeyer, E. Herdtweck, W. Scherer, R. Anwender, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *43*, 2234–2239. l) S. B. Jang, M. S. Jeong, Y. Kim, K. Seff, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 3091–3096. m) G. H. Jeong, Y. Kim, K. Seff, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2006**, 12–22.

[22] Consulte, por ejemplo: a) M. Veith, M. Jarczyk, V. Huch, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 117. b) M. Veith, M. Jarczyk, V. Huch, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 105–108. c) M. Veith, H. Hreleva, M.

-
- Gasthauer, A. Rammo, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 985. d) M. Veith, H. Hreleva-Carparrotti, V. Huch, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 2784.
- [23] a) M. Veith, H. Hreleva, M. Gasthauer, A. Rammo, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 985–991. b) M. Veith, H. Smail, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2867–2872. c) M. Veith, H. Hreleva-Carparrotti, V. Huch, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 2784–2788.
- [24] C. J. Brinker, *J. Non-Cryst. Solids*, **1988**, 100, 31.
- [25] Y. I. Smolin, Y. F. Shepelev, A. S. Ershov, D. Khobbel, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **1987**, 297, 1377–1380.
- [26] H. Sinn, W. Kaminsky, W. Ziegler, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 18, 99–149 y las referencias incluidas.
- [27] Consulte, por ejemplo: a) M. R. Mason, J. M. Smith, S. G. Bott, A. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4971–4984; b) C. Schnitter, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, C. Roepken, E. Parisini, G. M. Sheldrick, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1783–1792; c) J. Storre, A. Klemp, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, R. Fleischer, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7505–7513.
- [28] a) J. Feldman, S. J. McLain, A. Parthasarathy, W. J. Marshall, C. J. Calabrese, S. D. Arthur, *Organometallics*, **1997**, 16, 1514–1516. Una revisión de la química de los derivados de ligantes β -dicetiminato puede encontrarse en b) L. Bourget-Merle, M. F. Lappert, J. R. Severn, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3031–3065.
- [29] Para una visión general de avances recientes en la química de Al(III) con derivados β -dicetiminato puede consultarse: H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 7284–7293 y las referencias incluidas.
- [30] G. Bai, Y. Peng, H. W. Roesky, J. Li, H.-G. Schmidt, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, 42, 1132–1135.
- [31] a) G. Bai, S. Singh, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3449–3455. b) H. W. Roesky, G. Bai, V. Jancik, S. Singh, *Pat. Eur. PCT/EP*, 2005/002741, **2005**, *Clasif. Int. Pat.* C07F17/00.
- [32] V. Jancik, Y. Peng, H. W. Roesky, J. Li, D. Neculai, A. Neculai, R. Herbst-Irmer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1452–1453.
- [33] C. Cui, H. W. Roesky, H. Hao, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 1815–1817.
- [34] V. Jancik, L. W. Pineda, J. Pinkas, H. W. Roesky, D. Neculai, A. M. Neculai, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 2142–2145.
- [35] a) S. Singh, H. W. Roesky, *Dalton Trans.* **2007**, 1360–1370. b) H. G. Alt, A. Köppl, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1205–1221. c) V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 283–315. d) C. J. Harlan, S.

-
- G. Bott, A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6465–6474. e) E. Giannetti, G. M. Nicoletti, R. Mazzocchi, R. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1985**, *23*, 2117–2133.
- [36] J. Chai, V. Jancik, S. Singh, H. Zhu, C. He, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, N. S. Hosmane, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7521–7528.
- [37] a) P. M. Gurubasavaraj, S. K. Mandal, H. W. Roesky, R. B. Oswald, A. Pal, M. Noltemeyer, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1056–1061. Otros sistemas heterobimetálicos con aluminio relacionados son: b) S. K. Mandal, P. M. Gurubasavaraj, H. W. Roesky, R. B. Oswald, J. Magull, A. Ringe, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4599–4604. c) Y. Yang, T. Schulz, M. John, Z. Yang, V. M. Jiménez-Pérez, H. W. Roesky, P. M. Gurubasavaraj, D. Stalke, H. Ye, *Organometallics*, **2008**, *27*, 769–777. d) Y. Yang, P. M. Gurubasavaraj, H. Ye, Z. Zhang, H. W. Roesky, P. G. Jones, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1455–1461. e) G. B. Nikiforov, H. W. Roesky, P. G. Jones, R. B. Oswald, M. Noltemeyer, *Dalton Trans.* **2007**, 4149–4159.
- [38] S. Nembenna, H. W. Roesky, S. K. Mandal, R. B. Oswald, A. Pal, R. Herbst-Irmer, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13056–13057.
- [39] Y. Yang, T. Schulz, M. John, Z. Yang, V. M. Jiménez-Pérez, H. W. Roesky, P. M. Gurubasavaraj, D. Stalke, H. Ye, *Organometallics*, **2008**, *27*, 769–777.
- [40] G. B. Nikiforov, H. W. Roesky, T. Schulz, D. Stalke, M. Witt, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6435–6443.
- [41] V. Jancik, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5556–5558.
- [42] V. Jancik, H. W. Roesky, D. Neculai, A. M. Neculai, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 6192–6196.
- [43] Z. Yang, X. Ma, V. Jancik, Z. Zhang, H. W. Roesky, J. Magull, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, R. Ceal-Olivares, R. A. Toscano, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3312–3315.
- [44] Z. Yang, X. Ma, R. B. Oswald, H. W. Roesky, C. Cui, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 2277–2280.
- [45] V. Jancik, H. W. Roesky, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 6016–6018.
- [46] J. Beckmann, D. Dakternieks, A. Duthie, M. L. Larchin, E. R. T. Tiekink, *Appl. Organomet. Chem.* **2002**, *17*, 52–62.
- [47] Derivados *ter*-butoxisiloxi- han sido ampliamente usados debido a la fácil eliminación de isobuteno por tratamiento térmico a temperaturas bajas (<200 °C). Algunos ejemplos pueden encontrarse en: a) A. K. McMullen, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3772. b) A. K. McMullen, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2228. c) K. W. Terry, P. K. Gantzel, T. D. Tilley, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 1290. d) K. W. Terry, P. K. Gantzel, T. D. Tilley, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5402. e) J. L. Male, H. G. Niessen, A. T. Bell, T. D. Tilley, *J. Catal.* **2000**,

-
- 194, 431. f) J. W. Kriesel, T. D. Tilley, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1081. g) K. L. Furdala, T. D. Tilley, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1817. h) Furdala, K. L.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10133.
- [48] V. Jančík, *Synthesis, Structural Studies and Reactivity of Monomeric Organo Aluminum and Gallium Amides, Hydrogensulfides and Hydroxides Using N-Heterocyclic Carbene: Precursor for Heterobimetallic Systems*, Tesis de Doctorado, Universidad Georg-August, Alemania, **2004**.
- [49] S. González-Gallardo, V. Jancik, R. Cea-Olivares, R. A. Toscano, M. Moya-Cabrera, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 2895–2898.
- [50] Ejemplos representativos de aluminosiloxialanos pueden consultarse en: a) M. Veith, O. Schütt, J. Blin, S. Becker, J. Frères, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 138–146. b) M. Veith, J. Frères, V. Huch, M. Zimmer, *Organometallics* **2006**, *25*, 1875–1880. c) H. Nöth, A. Schlegel, J. Knizek, H. Schwenk, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 2640. d) H. Nöth, H. Suchy, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, *358*, 44. e) G. I. Nikonov, L. G. Kuzmina, J. A. Howard, *Dalton Trans.* **2002**, 3037. f) E. B. Lobkovskii, A. I. Sizov, B. M. Bulychev, I. V. Sokolova, G. L. Soloveichik, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *319*, 69. g) C. H. McMahon, S. J. Obrey, A. Keys, S. G. Bott, A. R. Barron, *Dalton Trans.* **2000**, 2151. h) H. Nöth, A. Schlegel, J. Knizek, I. Krossing, W. Ponikwar, T. Seifert, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2191. i) C. B. Roberts, D. D. Toner, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2361. j) H. Schmidbaur, F. Schindler, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 952. k) P. Bissinger, P. Mikulcik, J. Riede, A. Schier, H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *446*, 37.
- [51] a) M. Veith, P. König, A. Rammo, V. Huch, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5968. b) E. B. Lobkovskii, G. L. Soloveichik, A. B. Erofeev, B. M. Bulichev, V. K. Belskii, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *235*, 151. c) V. K. Belskii, A. B. Erofeev, B. M. Bulychev, G. L. Soloveichik, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *265*, 123. d) E. B. Lobkovskii, G. L. Soloveichik, B. M. Bulychev, R. G. Gerr, T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *270*, 45. e) Y. Peng, H. Hao, V. Jancik, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, J. Magull, *Dalton Trans.* **2004**, 3548. f) A. G. Avent, C. Eaborn, I. B. Gorrell, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3971. g) H. Nöth, A. Schlegel, J. Knizek, I. Krossing, W. Ponikwar, T. Seifert, *Chem.-Eur. J.* **1998**, *4*, 2191. h) A. I. Sizov, T. M. Zvukova, A. A. Gorkovskii, Z. A. Starikova, B. M. Bulychev, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. (Russ. Chem. Bull.)*, **2004**, 2082. i) M. Veith, A. Altherr, H. Wolfanger, *Chem. Vap. Deposition* **1999**, *5*, 87. j) H. Nöth, A. Schlegel, S. R. Lima, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1793. k) T. Sokolova, A. I. Sizov, B. M. Bulychev, E. A. Rozova, V. K. Belsky, G. L. Soloveichik, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *388*, 11. l) P. Bissinger, P. Mikulcik, J. Riede, A. Schier, H. Schmidbaur *J. Organomet. Chem.* **1993**, *446*, 37.
- [52] ICSD – Inorganic Crystal Structure Database: <http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html/> Para un atlas de minerales en línea, consulte: <http://webmineral.com/>

-
- [53] a) M. L. Steigerwald, C. R. Sprinkle, *Organometallics* **1988**, *7*, 245. b) L.-B. Han, F. Mirzaei, M. Tanaka, *Organometallics* **2000**, *19*, 722. c) N. Kuhn, G. Henkel, H. Schumann, R. Fröhlich, *Z. Naturforsch.* **1990**, *45b*, 1010.
- [54] a) S. I. Ishida, *J. Polym. Sci.* **1962**, *62*, 1–14. b) A. Storr, K. Jones, A. W. Laubengayer, *Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3173–3177. c) K. Ziegler, F. Krupp, K. Weyer, W. Larbig, *Liebigs Ann. Chem.* **1960**, *629*, 251–256. d) N. Ueyama, T. Araki, H. Tani, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2218–2225. e) J. L. Atwood, D. Hrcir, R. Priester, R. D. Rogers, *Organometallics* **1983**, *2*, 985–989. f) R. J. Wehmschulte, P. P. Power, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8387–8388. g) W. Zheng, N. C. Mösch-Zanetti, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, M. Hewitt, M.; Schmidt, H.-G.; Schneider, T. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 4276–4278. h) W. Zheng, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, *Organometallics* **2001**, *20*, 1033–1035. i) H. W. Roesky, M. Walawalkar, M. G.; Murugavel, R. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 201–211. j) Y. Peng, G. Bai, H. Fan, D. Vidovic, H. W. Roesky, J. Magull, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1217–1219.
- [55] a) V. Jancik, L. W. Pineda, J. Pinkas, H. W. Roesky, D. Neculai, A. M. Neculai, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 2142. b) G. Bai, H. W. Roesky, J. Li, M. Noltemeyer and H.-G. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 5502.
- [56] J. Knizek, H. Nöth, A. Schlegel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 181.
- [57] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, Cuarta Edición, Academic Press: E. U. A. **1993**, 579ff.
- [58] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press: E. U. A. **1997**.
- [59] C. Elschenbroich, *Organometallics*, Tercera edición, Wiley-VCH: E. U. A. **2006**, 38ff.
- [60] a) M. Aslam, R. A. Bartlett, E. Block, M. M. Olmstead, P. P. Power, G. E. Sigel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1674–1675. b) M. Niemeyer, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7264–7272. c) A. Gebauer, J. A. R. Schmidt, J. Arnold, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3424–3427. d) F. Pauer, P. P. Power, *Lithium Chemistry: A Theoretical and Experimental Overview*, (Eds.: A. M. Sapse, P. v. R. Schleyer), Wiley: Nueva York, **1995**, Cap. 9, 295–392. e) S. Chadwick, U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Organometallics* **1997**, *16*, 5792–5803. f) W.-Y. Chen, C. Eaborn, I. B. Gorrell, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 2313–2317. g) S. C. Lee, J. Li, J. C. Mitchell, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4333–4338. h) K. Tatsumi, Y. Inoue, H. Kawaguchi, M. Kohsaka, A. Nakamura, R. E. Cramer, W. Van Doorne, G. J. Taogoshi, P. N. Richmann, *Organometallics* **1993**, *12*, 352–364. i) H. Kawaguchi, K. Tatsumi, R. E. Cramer, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4391–4395. j) J. Knizek, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *613*, 168–187; k) J. Francis, S. G. Bott, A. R. Barron *J. Organomet. Chem.* **2000**, *597*, 29–37.
- [61] X. Bu, P. Feng, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 11204–11205.

-
- [62] a) Brunner, G. O.; Meier, W. M. *Nature* **1989**, *337*, 146-147. b) M. J. Annen, M. E. Davis, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, J. L. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1175–1176. c) C. Rohrig, H. Gies, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 63–65. d) T. E. Gier, X. Bu, P. Feng, G. D. Stucky, *Nature* **1998**, *395*, 154–157.
- [63] a) M. R. Mason, J. M. Smith, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4971. b) C. J. Harlan, M. R. Mason, A. R. Barron, *Organometallics* **1994**, *13*, 2957. c) C. C. Landry, C. J. Harlan, S. G. Bott, A. R. Barron, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1201.
- [64] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, Tercera Edición, Wiley: Nueva York, E. U. A. **2001**, 107ff.
- [65] a) W. Löwenstein, *J. Am. Mineral.* **1954**, *39*, 92–97. Una extensión de la regla para esqueletos ricos en aluminio puede hallarse en b) S. E. Dann, P. J. Mead, M. T. Weller, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1427.
- [66] J. Olkowska-Oetzel, D. Fenske, P. Scheer, A. Eichhofer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 415.
- [67] a) C. Schnitter, A. Klemp, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, C. Ropken, R. Herbst-Irmer, M. Noltemeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 2033.
- [68] M. B. Power, J. W. Ziller, A. R. Barron, *Organometallics* **1992**, *11*, 2783.
- [69] A. Voigt, R. Murugavel, E. Parisini, H. W. Roesky, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 748.
- [70] a) W. Ziemkowska, R. Anulewicz-Ostrowska, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2056. Otras distancias comparables y representativas son: b) A. Voigt, R. Murugavel, E. Parisini, H. W. Roesky, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 748. c) R. Murugavel, M. G. Walawalkar, G. Prabusankar, P. Davis, *Organometallics* **2001**, *20*, 2639. d) P. D. Croucher, A. Drljaca, S. Papadopoulos, C. L. Raston, *Chem. Commun.* **1999**, 153–154.
- [71] a) G. Linti, S. Coban, A. Rodig, N. Sandholzer *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1329.
- [72] a) G. Linti, S. Coban, A. Rodig, N. Sandholzer *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1329. b) M. G. Walawalkar, R. Murugavel, H. W. Roesky, I. Uson, R. Kraetzner *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 473. c) A. A. Naiini, V. Young, Y. Han, M. Akinc, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3781.
- [73] M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, H. Yin, H. Zhen, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4777–4785.
- [74] M. Driess, K. Merz, S. Rell, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2517–2522.
- [75] A. Roy, S. Polarz, S. Rabe, B. Rellinghaus, H. Zähres, F. E. Kruis, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1565–1575.
- [76] K. Su, T. D. Tilley, M. J. Sailor, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3459–3468.
- [77] A. Fina, H. C. L. Abbenhuis, D. Tabuani, A. Frache, G. Camino, *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, *91*, 1064–1070.

-
- [78] J. Hambrock, M. Rabe, K. Merz, A. Birkner, A. Wohlfart, R. A. Fischer, M. Driess, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1731–1736.
- [79] C. Krempner, H. Reinke, K. Weichert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1067–1071.
- [80] K. Merz, S. Block, R. Schoenen, M. Driess, *Dalton Trans.* **2003**, 3365–3369.
- [81] K. Merz, H. M. Hu, S. Rell, M. Driess, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 51–53.
- [82] G. Anantharaman, H. W. Roesky, J. Magull, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1226–1229.
- [83] a) R. Fandos, A. Otero, A. Rodríguez, M. J. Ruíz, P. Terreros, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2884–2887. b) R. Fandos, B. Gallego, A. Otero, A. Rodríguez, M. J. Ruíz, P. Terreros, *Dalton Trans.* **2007**, 871–877.
- [84] G. Deo, A. M. Turek, I. E. Wachs, D. R. Ce. Huybrechts, P. A. Jacobs, *Zeolites*, **1993**, *13*, 365.
- [85] X. Gao, S. R. Bare, J. L. G. Fierro, M. A. Bañares, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 5653.
- [86] D. Hoebbel, M. Nacken, H. Schmidt, V. Huch, M. Veith, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 171.
- [87] F.-Q. Liu, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Organometallics* **1992**, *11*, 2965.
- [88] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Segunda edición, Wiley-VCH, Nueva York, E. U. A. **2008**.
- [89] C. N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, Segunda edición, Krieger Pub. Company, E. U. A. **1997**.
- [90] R. L. Augustine, *Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist*, CRC Press, E. U. A. **1995**.
- [91] Consulte, por ejemplo: a) B. M. Choudary, M. L. Kantam, K. V. Ramprasad, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, **2003**, JP 2003286230 c) I. A. Lepakhin, *Energ. Vysokotemp. Teplotekhnol. Protsessov*, **1982**, 80-2. d) I. M. Kolesnikov, V. A. Tulupov, V. M. Bokov, V. M. USSR. Trudy - Moskovskii Institut Neftekhimicheskoi i Gazovoi Promyshlennosti im. I. M. Gubkina (1974), 109 61-5.
- [92] Vea, por ejemplo: a) I. Takahiko. *U.S. Pat. Appl. Publ.* US 2008241465, **2008**. b) K. S. Kramer, J. A. Cowfer, *U.S. Pat. Appl. Publ.* US 2007112235, **2007**. c) L. Liang, J. Li, H. Lin, G. F. Guo, M. S. He, *Mat. Sci. & Eng. A*, **2007**, *1-2*, 154-157.
- [93] Revise, por ejemplo: K. Breuer, J. H. Teles, D. Demuth, H. Hibst, A. Schäfer, S. Brode, H. Domgörgen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1401–1406. b) S. A. I. Barri, D. Young, *Eur. Pat. Appl.* EP 124998, **1984**. c) K. Shibata, T. Kiyoura, J. Kitagawa, T. Sumiyoshi, K. Tanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1973**, *46*, 2985. d) A. Matsuoka, J.-B. Kim, T. Inui, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2000**, *35-36*, 89-98.
- [94] D. F. Shriver, M. A. Dredzon, *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, Segunda Edición, Wiley: E. U. A. **1986**.
- [95] W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, Quinta Edición, Butterworth-Heinemann: E. U. A. **2003**.

-
- [96] SHELXS-97, *Program for Structure Solution*: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, 1990, **A46**, 467.
- [97] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, Göttingen, 1997.
- [98] D. A. Bucklet, *U. S. Pat.*, **1977**, 4,007,255
- [99] C. S. Miner Jr., L. A. Bryan, R. P. Holysz Jr., G. W. Pedlow Jr., *Ind. Eng. Chem.* **1947**, 39, 1368–1371. La preparación de su precursor se encuentra en: G. W. Pedlow Jr., G. Wesley, *U. S. Pat.*, **1951**, 2,566,957
- [100] I. Kijima, T. Yamamoto, Y. Abe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, 44, 3193–3196. La preparación de su precursor se encuentra en: G. W. Pedlow Jr., G. Wesley, *U. S. Pat.*, **1951**, 2,566,957.
- [101] a) R. A. Kovar, J. Callaway, *Inorg. Synth.* **1977**, 17, 36–42. b) G. J. Brendel, *U. S. Pat.* **1969**, 3,479,382.
- [102] D. M. P. Mingos, *Essential Trends in Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, E. U. A. **1998**.
- [103] J. L. Borges, *Obras Completas*, Primera edición, Emecé Editores, Buenos Aires, Argentina, **2005**. p. 499.
- [104] L. Carroll, *Alice's Adventures in Wonderland, and Through the Looking Glass and What Alice Found There, The Centenary Edition*, Penguin Books Ltd., Londres, Inglaterra, **1998**, p. 172.