



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Preparación de lantanoaluminosilicatos moleculares

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Kimberly Thompson Montero



TUTOR: Dr. Vojtech Jancik

2011



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.

A mi mamá
Con todo mi cariño

Agradecimientos

Agradezco a la UNAM, al Instituto de Química y al Posgrado en Ciencias Químicas por ser las instituciones que me han formado y a las cuales pertenezco orgullosamente.

Al CONACyT por el apoyo financiero recibido durante mis estudios de maestría con número de becario 24063.

A DGAPA–UNAM (Proyecto PAPIIT IN 211919) y a CONACYT (Proyecto 79531) por el financiamiento otorgado que permitió realizar esta investigación.

A los miembros del jurado asignado para la revisión de esta tesis.

Presidente Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens

Vocal Dra. Elizabeth Chavira Martínez

Vocal Dra. Martha Elena Sosa Torres

Vocal Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez

Secretario Dr. José Ivan Castillo Pérez

Al Dr. Vojtech Jancik por permitirme ser parte de un proyecto tan interesante y sobre todo por el apoyo y conocimiento que he recibido de él a lo largo de este tiempo.

A la Dra. Mónica Moya Cabrera por su ayuda en este proyecto.

A la Dra. Marisol Reyes y a M. en C. Ma. De las Nieves Zavala que como técnicas del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM – UNAM me han apoyado a lo largo de este proyecto en las técnicas de caracterización de compuestos.

Parte de este trabajo se presentó en:

Simposio Interno del Instituto de Química 2010, bajo el nombre de *Síntesis de aluminosilicatos heterobimetálicos con metales lantánidos*, en la modalidad de cartel.

Encuentro de Química Inorgánica 2011 en Guadalajara, Jalisco bajo el nombre de *Preparación de lantanoaluminosilicatos moleculares*, bajo la modalidad de cartel.

Este trabajo se realizó en el Instituto de Química de la UNAM y en el Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM – UNAM, bajo la asesoría del Dr. Vojtech Jancik.

ÍNDICE

Abreviaturas	7
Resumen	9
1 Introducción	10
2 Antecedentes	12
2.1 Aluminosilicatos	12
2.1.1 Aluminosilicatos moleculares	13
2.1.1 Aluminosilicatos heterobimetálicos	15
2.2 Lantánidos	17
2.2.1 Precursores organolantánidos	19
2.3 Silanoles	21
3 Hipótesis	25
4 Objetivos	26
4.1 Objetivo general	26
4.2 Objetivos particulares	26
5 Parte Experimental	27
5.0 Procedimientos Generales	27
5.1 Reacciones de $[\text{LnCp}_2(\mu\text{-OH}\cdot\text{thf})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2 + \text{AlMe}_3$ (Método General) ..	28
5.1.1 Bandas de IR de $[\text{YCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$ (1)	30
5.1.2 Bandas de IR de $[\text{CeCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$ (2)	30
5.1.3 Bandas de IR de $[\text{PrCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$ (3)	30
5.1.4 Bandas de IR de $[\text{NdCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$ (4)	30
5.1.5 Bandas de IR de $[\text{SmCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$ (5)	31
5.1.6 Bandas de IR de $[\text{GdCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$ (6)	31
5.1.7 Bandas de IR de $[\text{TbCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$ (7)	31

5.1.8 Bandas de IR de $[\text{DyCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$ (8)	31
5.1.9 Bandas de IR de $[\text{ErCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$ (9)	32
5.1.10 Bandas de IR de $[\text{YbCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$ (10)	32
6 Discusión y resultados	33
6.1 Caracterización de los compuestos	
$[\text{LnCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$	34
.....	
6.1.1 Caracterización de $[\text{YCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$ (1)	35
6.1.2 Caracterización de $[\text{CeCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$ (2)	40
6.1.3 Caracterización de $[\text{PrCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$ (3)	41
6.1.4 Caracterización de $[\text{NdCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$ (4)	44
6.1.5 Caracterización de $[\text{SmCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$ (5)	48
6.1.6 Caracterización de $[\text{GdCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$ (6)	50
6.1.7 Caracterización de $[\text{TbCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$ (7)	53
6.1.8 Caracterización de $[\text{DyCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$ (8)	55
6.1.9 Caracterización de $[\text{ErCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$ (9)	58
6.1.10 Caracterización de $[\text{YbCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$ (10)	60
6.2 Comparación entre los compuestos 1-10	62
7 Conclusiones	69
8 Apéndice	70
9 Referencias	78

Abreviaturas

t Bu	Grupo <i>ter</i> -butilo
°C	Grados Celsius
Cp	Grupo ciclopentadienilo
Δ	Desviación media del plano
Φ	Grupo fenilo
FT-IR	Espectroscopia Infrarroja–Transformada de Fourier
g	Gramos
desc.	Descomposición
i Pr	Grupo isopropilo
λ	Longitud de onda
Ln	Metal lantánido
μ	Puente
M	Metal
M	Concentración molar
Me	Grupo metilo
Pf.	Punto de fusión
ρ	Densidad
R, R'	Sustituyente orgánico
Rend.	Rendimiento

refls.	Reflecciones
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
THF	Tetrahidrofurano
thf	Tetrahidrofurano coordinado
V	Volumen
Z	Número de moléculas por celda unidad
md	Banda de IR muy débil
d	Banda de IR débil
m	Banda de IR media
f	Banda de IR fuerte
mf	Banda de IR muy fuerte

Resumen

Durante este proyecto se desarrolló el método de síntesis de lantanoaluminosilicatos que pueden ser utilizados como modelos moleculares para estudiar las propiedades y reactividad de catalizadores con aluminio y lantánidos soportados en superficies de sílica. Al compararlos con los compuestos informados en la literatura se pueden apreciar varias diferencias significativas. Una de ellas es que los primeros tienen dos sustituyentes AlMe_4 unidos al centro lantánido mientras que en los compuestos obtenidos de este proyecto se encuentra la unidad Al-O-Si dos veces formando parte de un anillo de ocho miembros. La segunda consiste en que la síntesis de ambos compuestos difiere ya que durante este trabajo se partió de una reacción muy sencilla entre un lantanidosilicato y un alquilaluminio, en la que además se obtienen buenos rendimientos; en cambio los lantanoaluminosilicatos informados en la literatura se obtuvieron de una reacción entre un complejo de aluminio con lantánido y tristerbutoxisilanol.

Se sintetizaron aluminosilicatos heterobimetálicos con lantánidos como el segundo metal por las propiedades catalíticas que estos presentan y las pequeñas diferencias en cuanto a estructura y las propiedades que podrían presentar al variar los radios covalentes a lo largo de la serie. Asimismo, esto permite estudiar la relación entre el radio covalente y la reactividad.

Finalmente, se utilizó $(t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$ porque tiene dos grupos OH, lo que le permite unirse a más átomos. El resultado de la reacción entre el silanodiol y el organolantánido de partida fue un lantanidosilicato que contiene dos grupos OH libres cuyo átomo de hidrógeno es muy ácido y, por lo tanto, el átomo de oxígeno es capaz de unirse a otro átomo ácido como el aluminio. Además de esto, el silanol, que contiene grupos *ter*-butoxi para evitar su condensación, se puede obtener de forma muy sencilla siguiendo la metodología desarrollada por nuestro grupo de trabajo, lo que facilitó su uso.

1 Introducción

Los aluminosilicatos son minerales formados por oxígeno, aluminio y silicio, que son los tres elementos más abundantes en la corteza terrestre. Este tipo de compuestos se puede encontrar en una gran variedad de familias y composiciones.^[1] Los aluminosilicatos tipo zeolita pertenecen a una familia de materiales que son microporosos con una amplia variedad estructural. La principal característica de estos compuestos es que forman canales tridimensionales con una amplia variedad estructural y composición química lo que permite utilizarlos como mallas moleculares o agentes catalíticos. Por ejemplo, la faujasita (Figura 1) está compuesta de aluminio, oxígeno y silicio en una razón Al/Si de 2.48.

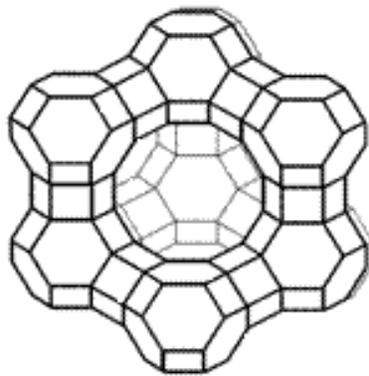


Figura 1. Estructura cristalina de la zeolita faujasita, con enlaces Si o Al–O–Si o Al.

Este mineral microporoso, en el cual el 48% de su volumen está vacío, se encuentra en la naturaleza y, entre otras aplicaciones, es ampliamente utilizado como catalizador en el craqueo de las fracciones pesadas del petróleo para producir otras más ligeras que puedan utilizarse en combustibles como las gasolinas. Otra zeolita utilizada en procesos industriales es la zeolita sintética Y, que difiere de la faujasita sólo en el contenido de silicio, y se utiliza como soporte de paladio o platino en el craqueo asistido con hidrógeno, para incrementar el contenido de fracciones aromáticas de los productos de refinación.^[2,3] Existe una

gran cantidad de ejemplos como el anterior, debido a que más de la mitad de los procesos de refinación del petróleo dependen de algún material tipo zeolita, sea natural o sintético.^[4] En este contexto, se ha observado que la inclusión de otros elementos en las zeolitas, sean metales o no metales, puede generar estructuras novedosas e incluso mejorar las propiedades catalíticas del material.

Aunque hasta la fecha se conoce una gran cantidad de estos materiales zeolíticos no se ha explorado a fondo su aislamiento, caracterización estructural ni estudios de reactividad de unidades moleculares, es decir que no se han preparado entidades moleculares que representen las unidades básicas de minerales como los aluminosilicatos.^[5] La principal ventaja de obtener sistemas moleculares que representen la composición estructural de los minerales es que pueden verse como representaciones de las unidades básicas que componen un mineral, siendo entidades discretas solubles que permiten ser utilizadas como modelos moleculares para estudiar las reacciones que suceden en la superficie de los minerales.^[6]

Con base en lo anterior, en este trabajo se realizó la preparación de aluminosilicatos heterobimetálicos moleculares con el fin de desarrollar un método de síntesis ya que hasta ahora se han obtenido un número limitado de ellos,^[7] entendiéndose por aluminosilicato heterobimetálico un aluminosilicato que contenga otro metal además del aluminio; en el caso de este trabajo un lantánido como segundo metal.

Cabe mencionar que los aluminosilicatos heterobimetálicos moleculares aislados han recibido mucha atención debido a su diversidad estructural y propiedades catalíticas. Por esto resulta de gran interés la obtención este tipo de compuestos que darían acceso a una química poco explorada con un gran número de posibilidades.

2 Antecedentes

2.1 Aluminosilicatos

En la naturaleza existe una gran cantidad de aluminosilicatos en forma de zeolitas, las cuales tienen una amplia gama de aplicaciones como catalizadores, soportes de catalizadores y materiales estructurales.^[8] Debido a esta razón, los aluminosilicatos son de alta importancia tecnológica. El desarrollo de propiedades químicas y físicas novedosas para estos materiales depende en gran medida del descubrimiento de rutas nuevas de síntesis ya que actualmente la obtención de aluminosilicatos moleculares se ha visto limitada por la disponibilidad de los precursores tanto de aluminio como de silicio, porque la gran tendencia a la autocondensación que éstos presentan dificulta su utilización^[9] y en consecuencia, su síntesis.

La ruta ideal para preparar aluminosilicatos 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.^[10] En la práctica esto es casi imposible, ya que la gran energía reticular en los óxidos de partida y la química inaccesible de compuestos como $\text{Al}(\text{OH})_3$ o $\text{Si}(\text{OH})_4$ hace poco probable cualquier reacción. La ruta común para preparar aluminosilicatos tipo zeolita es el método sol-gel,^[11,12] 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 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 materiales zeolíticos.^[13] 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 óxidos involucrados, incluso cuando se tiene sólo aluminio y silicio.^[12, 14-16]

2.1.1 Aluminosilicatos moleculares

En la literatura se ha informado un número reducido de ejemplos de aluminosilicatos moleculares usando diversos métodos de síntesis (Figura 2).

El aluminosilicato **I** con E = H se obtuvo a partir de LAlH_2 ($\text{L} = [\text{HC}\{\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})\}_2]^-$) y un equivalente de $(^t\text{BuO})_3\text{SiOH}$. Esta reacción se lleva a cabo gracias a la alta oxofilicidad del aluminio. Sin embargo, para sustituir el átomo de hidrógeno por un grupo SH es necesario utilizar condiciones más severas de reacción agregando dos equivalentes de azufre elemental y $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ en cantidad catalítica.^[17]

Al igual que el aluminosilicato **I** con E = H, **II** se sintetizó en condiciones cinéticas haciendo reaccionar un silanol (R_3SiOH) y trimetilaluminio en tolueno. Este compuesto se utiliza como activador de catalizadores de zirconio soportados en superficies de sílica gel. La estructura **II** observada en la Figura 2 se obtiene al hacer reaccionar el compuesto anterior con $[\text{Me}_2\text{NHPH}]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ en tolueno a 75 °C por 20 horas. Se utilizó el anión $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ debido a su capacidad de estabilizar cationes y su volumen para así controlar la reactividad del catalizador soportado en sílica que se obtiene a partir del aluminosilicato.^[18]

En el método de síntesis de los aluminosilicatos **III**, **IV** y **V** es necesario mantenerlos a reflujo por un par de horas en tolueno, hexano e isooctano respectivamente. Posteriormente se realiza una termólisis en tolueno para quitar la mayor cantidad de carbono e hidrógeno posible, obteniendo en todos los casos aluminosilicatos en forma de geles transparentes y con poco contenido de carbono. Se usa tolueno para disolver los compuestos para poder realizar esta termólisis a temperaturas bajas (110°C), de otra forma es necesario calcinar en

ciertas ocasiones para así poder eliminar el contenido de carbono e hidrógeno del producto.^[19, 6]

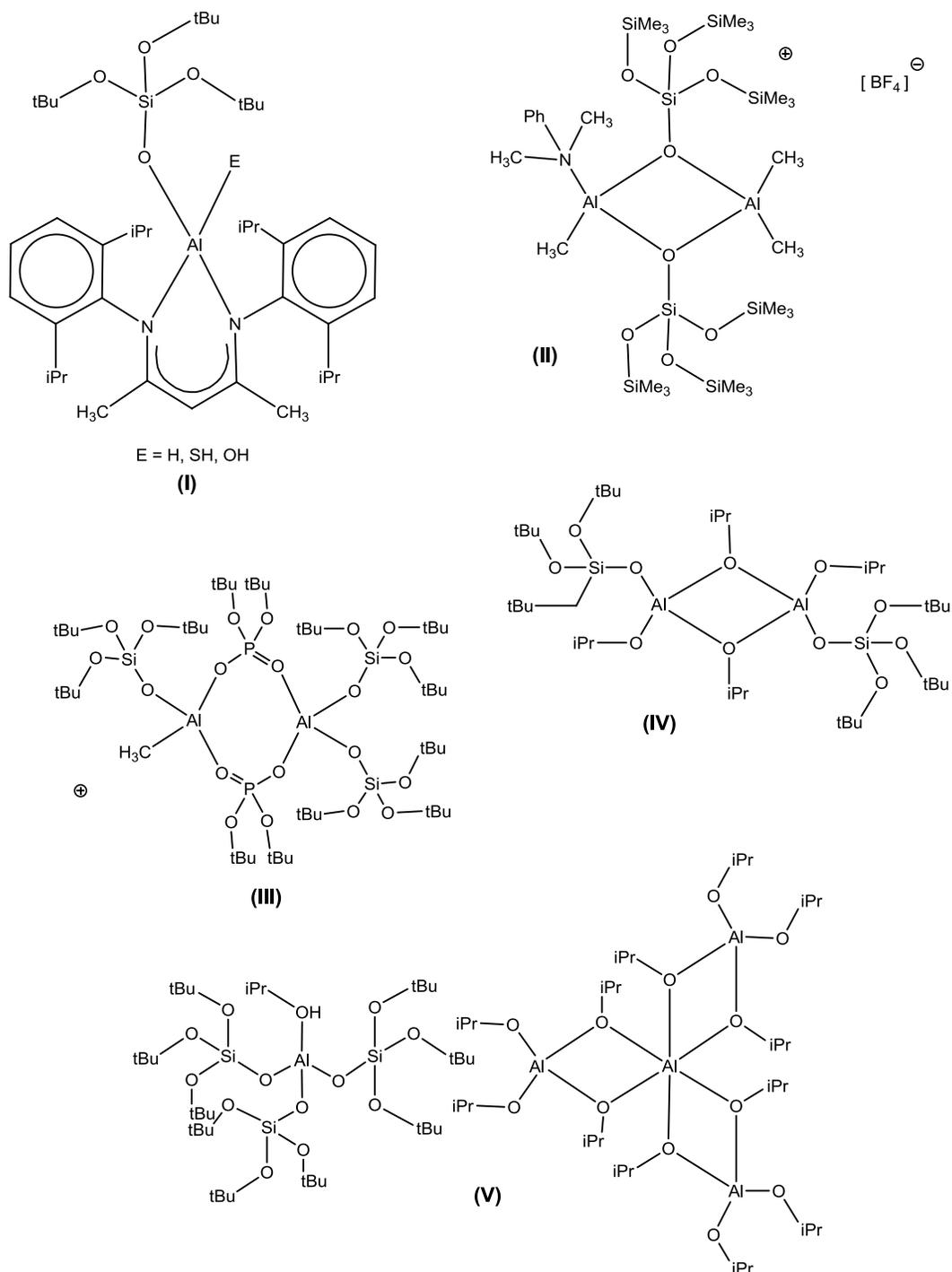


Figura 2. Ejemplo de aluminosilicatos moleculares I – V informados en la literatura.

2.1.2 Aluminosilicatos heterobimetálicos

La introducción de un tercer elemento a un aluminosilicato para llegar a materiales multimetálicos afecta considerablemente la homogeneidad y genera materiales menos eficientes,^[12] por lo cual existen pocos ejemplos informados en la literatura. Considerando lo anterior, una de las alternativas más adecuadas consiste en el uso de precursores de una sola fuente que, al incluir los elementos metálicos enlazados de manera específica y en las proporciones deseadas, pueden generar materiales heterobimetálicos regulares.^[20, 21]

Entre algunos precursores utilizados para estos fines se incluyen alquil derivados, alcóxidos, hidróxidos, silanoles, acetatos o amidas, y la variedad de estos se limita a la estabilidad y disponibilidad de los materiales de partida, que en el caso de aluminio y silicio es limitada.^[20-26]

Particularmente, los aluminosilicatos heterobimetálicos son sintetizados y estudiados por su posible uso en catálisis ya que la inserción de otro metal confiere a los aluminosilicatos propiedades que pueden ser controladas dependiendo del metal que se utilice (Figura 3).

Los polioxometalatos como el **VI** de la Figura 3 son usados como emuladores de catálisis, materiales y medicinas debido a que sus propiedades químicas (potenciales redox, acidez y solubilidad en diferentes medios) pueden cambiar ligeramente al cambiar los elementos y sus contraiones. Este polioxometalato con tungsteno fue informado por Mizuno y colaboradores obteniéndose a partir de la sal de potasio $K_8[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ en agua y a temperatura ambiente.^[27]

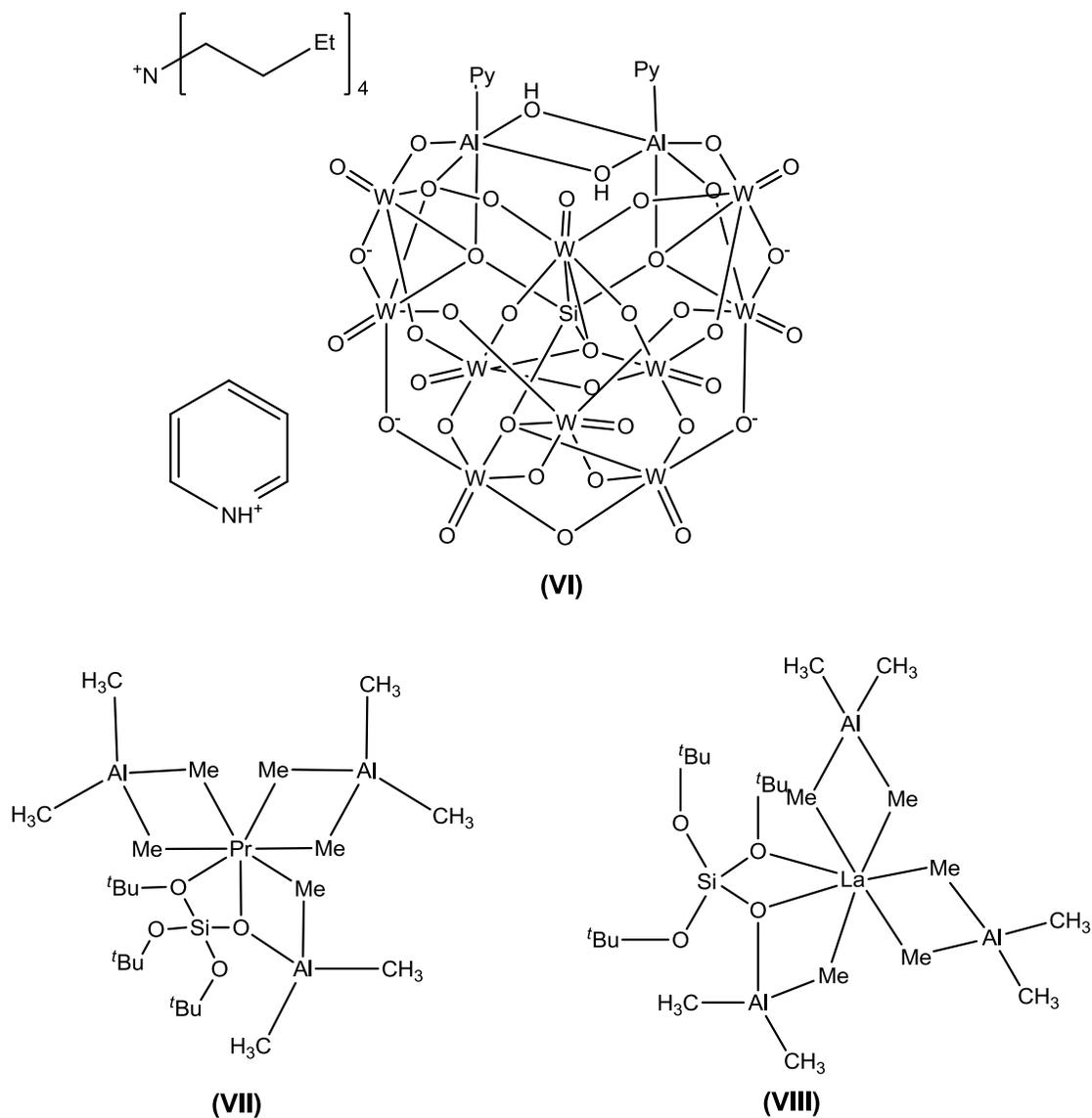


Figura 3. Estructuras de los aluminosilicatos heterobimetálicos **VI - VIII**.

Por otra parte, Anwender y colaboradores han trabajado en la obtención de lantanoaluminosilicatos que se utilizan como modelos de catalizadores soportados en sílica. De esta manera, se han sintetizado compuestos de neodimio con grupos alquilaluminio para estudiar la forma en la que se unen a estas superficies. Asimismo, se han sintetizado lantanoaluminosilicatos utilizando el silanol $(O^tBu)_3SiOH$ y complejos de tetraalquilaluminatos de lantánidos $Ln(AlR_4)_3$. El resultado fueron complejos heterolépticos que representan las primeras estructuras alquiladas que se han caracterizado de silanoles con tierras raras y

que son de gran utilidad porque son usadas como modelos moleculares de especies alquiladas enlazadas covalentemente a superficies de sílica. Las estructuras **VII** y **VIII** de la Figura 3 se han probado como iniciadores en la polimerización de isopreno, siendo el compuesto **VII** el que mejor conversión presenta en este proceso.^[28,29]

2.2 Lantánidos

El término “tierra rara”, el cual es frecuentemente usado para describir a los lantánidos, es impreciso, pues muchos de ellos son muy abundantes. Por ejemplo el cerio ocupa el lugar 26° de abundancia en la Tierra. Existen dos minerales ampliamente comerciales que son fuente de lantánidos: la monazita, un ortofosfato de lantánidos y la bastnasita, un fluorocarbonato. Los lantánidos más abundantes son cerio, lantano, neodimio y praseodimio.^[30]

Los metales lantánidos son los primeros elementos que presentan electrones de valencia en orbitales tipo f a los cuales se deben las dos principales características electrónicas que los diferencian de los metales de transición. La primera es la poca protección de la carga nuclear efectiva sobre los orbitales 5s y 5p y la segunda es la alta penetración en las capas electrónicas internas. También existe una característica energética que los diferencia y es que la alta estabilización del número de oxidación 3+ en todos los lantánidos hace que este sea el más común. Otra diferencia es que cuando un metal lantánido forma un enlace se considera que existe una contribución iónica mucho mayor que la observada para los metales transicionales por la cercanía de la parte radial del orbital f con los electrones del núcleo. Lo anterior tiene varias consecuencias en el comportamiento químico de los metales lantánidos y define en gran medida su reactividad. Una de ellas es que las geometrías de coordinación de los compuestos están determinadas esencialmente por factores estéricos de los ligantes y no por efectos de campo cristalino. Además, debido a la reducción del

coeficiente de mezclado entre los orbitales del centro metálico y del ligante no se ha encontrado evidencia de la formación de enlaces π y ningún enlace $M=O$ o $M\equiv N$ como en los metales de transición. Así, dada la gran dificultad para modular las propiedades de los compuestos lantánidos mediante el uso de ligantes, aunado a la poca variación en los números de oxidación, estos compuestos presentan una gran similitud en propiedades espectroscópicas y magnéticas.

A lo largo de la tabla periódica se encuentran contracciones atómicas, como los metales de la tercera serie de transición que presentan tamaños muy parecidos a los de la segunda serie. Esta característica también se presenta en el periodo 6, en donde el radio decrece a consecuencia de la contracción lantánida, esto se refleja en propiedades químicas análogas entre metales de un mismo grupo como es el caso de Zr y Hf, o Pd y Pt, entre otros. Sin embargo, la más notoria es la contracción lantánida a lo largo de la serie de estos elementos. Esta contracción se debe a la baja protección que producen los orbitales 4f, lo que genera un incremento en la carga nuclear efectiva sobre los orbitales 5s y 5p, resultando una reducción en el radio covalente conforme aumenta el número atómico.^[31] La contracción lantánida es muy sutil ya que para Ln^{3+} la reducción del radio iónico (r_i) de La a Lu es de 15% y la variación del r_i de un átomo a otro es 1%, lo que dificulta su purificación y la selectividad de las reacciones.^[32]

Hablando de su comportamiento químico, algunas generalidades de estos elementos son:

- 1) Su número de oxidación más común es 3+ (Ln^{3+}).
- 2) Presentan números de coordinación de 6 a 12, aunque se conocen número de coordinación de 2, 3 o 4.
- 3) Tienden a unirse a ligantes con átomos muy electronegativos o donadores duros, efecto que se refleja en altas entalpías de hidratación ($-\Delta H_{\text{hidr}}[Ln^{3+}] \sim 3278 - 3722 \text{ kJ/mol}$) y de halogenación ($-\Delta H[LnF_3] \sim 1732 - 1570 \text{ kJ/mol}$ que disminuyen a la par de la dureza del halógeno $-\Delta H[LnI_3] \sim 699 - 540 \text{ kJ/mol}$).^[33] Aunque los compuestos formados pueden presentar enlaces con cierto carácter covalente la contribución iónica tiende a ser dominante

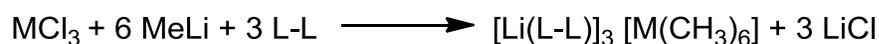
y provoca que las reacciones de intercambio de ligante sean generalmente rápidas.

El uso de la técnica de RMN para la caracterización de compuestos con metales lantánidos no se puede utilizar en algunas ocasiones debido a que el paramagnetismo de estos metales altera de forma significativa el campo magnético al que están expuestos los núcleos de una molécula en relación a un sistema diamagnético. Esto se debe a que la presencia de electrones desapareados modifica los niveles de energía y la relajación nuclear a causa de la interacción espín electrónico - núcleo resonante. Como consecuencia, los parámetros de RMN de los núcleos, desplazamiento químico y velocidades de relajación longitudinal y transversal, se ven afectados sustancialmente. Por ello, el uso de métodos espectroscópicos como infrarrojo (IR) y resonancia paramagnética electrónica (EPR), aunados a experimentos de análisis elemental son de gran importancia. Sin embargo, para realizar una caracterización estructural definitiva la difracción de rayos-X de monocristal ha sido una de las herramientas más útiles limitando en buena medida el estudio de los derivados lantánidos.^[34]

2.2.1 Precursores organolantánidos

La síntesis de compuestos organolantánidos ha sido un reto importante dada su oxofilia ($\Delta H(\text{Ln}-\text{O}) = 397 - 799 \text{ kJ/mol}$) y principalmente por las grandes entalpías de hidratación de los metales lantánidos por lo que no se conoce ningún derivado estable a condiciones atmosféricas como ocurre en los metales de transición. De este modo, es de suma importancia la síntesis de precursores anhidros y de alta pureza ya que la presencia de trazas de óxidos metálicos o compuestos parcialmente hidrolizados impiden la obtención de los productos deseados.^[35]

La reacción básica para obtener compuestos organolantánidos parte de una metátesis entre LnX_3 y distintos carbaniones de litio (LiR), sodio (NaR), potasio (KR) o mercurio (HgR_2). Cabe destacar que el uso de LnCl_3 en presencia de organolitiados no se considera la reacción ideal debido a que comúnmente se observa la coordinación de cloruro de litio (LiCl) en los productos obtenidos, lo que dificulta usar este tipo de compuestos para reacciones subsecuentes. Esto se puede observar en la síntesis de derivados alquílicos partiendo del LnCl_3 con distintos compuestos organolitiados^[36] (Esquema 1 y Figura 4).



L-L = tmeda o dme

M = Sc, Y y todos los lantánidos menos Eu

Esquema 1. Ejemplo de una reacción de derivados alquílicos a partir de tricloruro de lantánido.

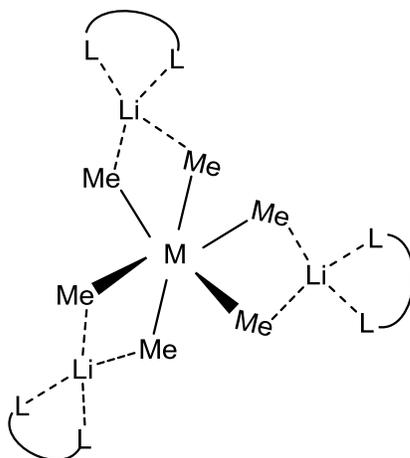


Figura 4. Estructura de $[\text{Li(L-L)}]_3[\text{M(CH}_3)_6]$.

Los derivados organolantánidos más estudiados son los ciclopentadienuros (LnCp_3) y los bis(trimetilsilil)metiluros $[\text{Ln}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$.

La reacción directa de LnCl_3 con $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ en éter da productos de inclusión de LiCl en moléculas como $[(\text{Et}_2\text{O})_3\text{Li}(\mu\text{-ClY}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_3)]$; esto puede evitarse usando un material de partida sin cloro, usando un disolvente como pentano que no se coordina a un alquil metal, y usando un ligante ariloxido voluminoso que no forme puentes entre el átomo de lantánido y el de litio. La ruta sintética es la siguiente.



$\text{Ln} = \text{Y, La, Pr, Nd, Sm, Er y Lu}$

Esquema 2. Ejemplo de una reacción de derivados alquílicos a partir de un arilóxido de lantánido.

Sin embargo, los derivados organolantánidos más usados son los ciclopentadienuros (LnCp_3). Su uso extensivo se debe a varias razones, la simplificación y estandarización en el método de síntesis, estabilidad y pureza de los productos obtenidos y además representa uno de los ligantes del que se pueden obtener compuestos con toda la serie de metales lantánidos en el mismo número de oxidación y con el mismo número de equivalentes sin ningún otro ligante o disolvente en la esfera de coordinación del centro metálico. Esto los hace candidatos ideales para su uso como precursores organolantánidos en el estudio y síntesis de derivados lantánidos con nuevos ligantes.

Además, el modo de enlace del centro metálico con los ligantes ciclopentadienilos permite observar una de las características más importantes y sutiles en la química de los metales lantánidos, la relación r_i vs reactividad química. Así, conforme se reduce el radio iónico, el número de coordinación del centro metálico es menor, lo que permite dividir la serie de los lantánidos en metales con tamaño grande (La-Nd), intermedio (Sm-Dy) y pequeño (Y, Ho-Lu). Esta clasificación ha permitido analizar la actividad catalítica observada en compuestos lantánidos.^{[29,37,}

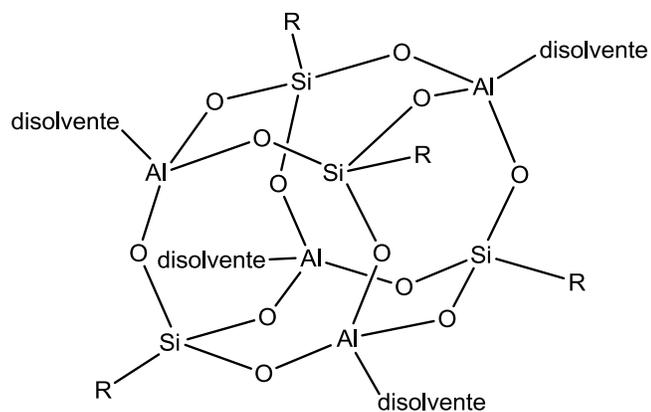
38]

Cabe mencionar, que dadas sus características químicas como número de oxidación y tamaño de radio covalente, los metales del grupo 3 escandio e itrio se asocian frecuentemente con la química de los lantánidos. La diferencia más grande entre los lantánidos y estos metales es la presencia de orbitales f ocupados en los lantánidos. Sin embargo, estos orbitales no se involucran en la formación de enlaces, además, ofrecen un pobre efecto pantalla. Debido a lo anterior, en este trabajo se considera la reactividad de itrio semejante a la de los lantánidos. Además, al ser diamagnético el compuesto obtenido con este elemento es el único posible de caracterizar mediante resonancia magnética nuclear.

2.3 Silanoles

Como se mencionó anteriormente, la obtención de aluminosilicatos moleculares se ha visto limitada por la disponibilidad de los precursores de aluminio y silicio. Respecto a los precursores de silicio, 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 contiene el fragmento Al–O–Si, 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.^[39]

Hasta ahora se han aislado varios silanotrioles de fórmula $RSi(OH)_3$ ($R = (2,4,6-Me_3C_6H_2)N(SiMe_3)$ (**IX**), $(2,6-Me_2C_6H_3)(Me_3Si)N-$ (**X**), $(2,6-Pr_2-C_6H_3)(Me_3Si)N-$ (**XI**), $Co_3(CO)_9C-$ (**XII**), $(2,4,6-tBu_3-C_6H_2)O-$ (**XIII**), $(2,6-Pr_2-4-Me-C_6H_3)(Me_3Si)N-$ (**XIV**))^[40-42] los cuales han probado ser útiles en la obtención de una gran cantidad de metalosiloxanos,^[43-49] (entre ellos aluminosiloxanos como **XV–XVII** (Figura 5)).^[50]



R = (2, 4, 6-Me₃C₆H₂)N(SiMe₃); disolvente = 1, 4 dioxano (**XV**)

R = (2, 6-Me₂C₆H₂)N(SiMe₃); disolvente = 1, 4 dioxano (**XVI**)

R = (2, 4, 6-ⁱPr₂C₆H₂)N(SiMe₃); disolvente = 1, 4 dioxano (**XVII**)

Figura 5. Estructuras de aluminosiloxanos obtenidos con silanoles.

También se han utilizado silanodiolos R₂Si(OH)₂, (R = alquilo, arilo, alcoxi, ariloxi) como reactivos para obtener aluminosiloxanos.^[51-54]

El ejemplo más sobresaliente lo constituye el oligoaluminosiloxano [Ph₂SiO]₈[Al(O)OH]₄·3OEt₂,^[52] obtenido a partir de Ph₂Si(OH)₂. (Figura 6).

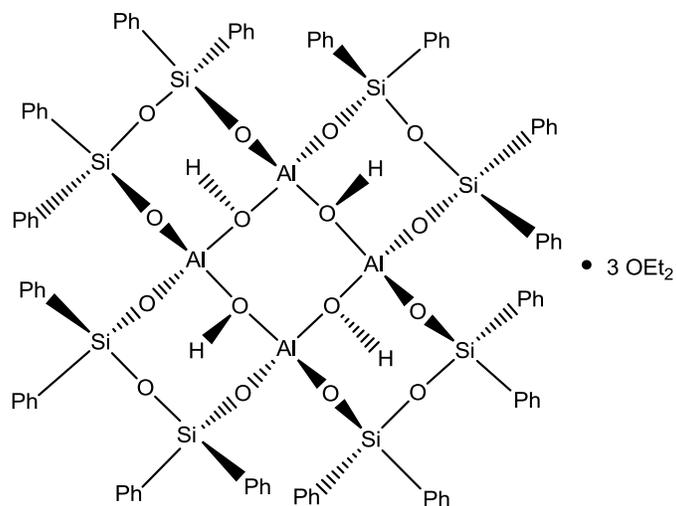


Figura 6. Arreglo del oligoaluminosiloxano [(Ph₂SiO)₈(Al(O)OH)₄]·3OEt₂.

Finalmente, los monosilanoles R_3SiOH ($R =$ alquilo, arilo, alcoxi, ariloxi) son los más estables entre todos los mencionados y han sido utilizados para estudiar la cinética de la reacción de hidrólisis del enlace $Si-OH$.^[8-11]

Particularmente, los alcoxisilanoles han sido utilizados en la obtención de sistemas moleculares aluminosilicato, por ejemplo $Al[OSi(O^tBu)_3]_3(HO^iPr) \cdot 1/2 [Al(O^iPr)_3]_4$ y $\{[(^tBuO)_3SiO](O^iPr)(\mu-O^iPr)Al\}_2$, los cuales fueron utilizados como precursores de una sola fuente en la obtención de xerogeles aluminosilicato.^[6]

El desarrollo de silanoles resistentes a la condensación que puedan aislarse y utilizarse como reactivos también ha sido ampliamente estudiado, con el fin de tener más control durante las reacciones con los derivados organometálicos.^[5, 51, 55]

Debido a que su estabilidad depende del número de grupos OH que posean, la utilización de grupos funcionales electroattractores muy voluminosos es crucial para lograr estabilizarlos.^[50]

3 Hipótesis

Es posible sintetizar lantanidoaluminosilicatos mediante la reacción entre el lantanidosilicato $[\text{LnCp}_2(\mu\text{-OH}\cdot\text{thf})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$ ($\text{Ln} = \text{Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er e Yb}$) y un trialquilaluminio, dando lugar a aluminosilicatos heterobimetálicos con la unidad Al-O-Si . La fuerza directriz de estas reacciones es la conversión de los enlaces termodinámicamente débiles Al-C en enlaces más estables Al-O como resultado de la gran oxofilia del aluminio. Además, la eliminación de productos gaseosos ayuda a desplazar el equilibrio hacia los productos de la reacción.

4 Objetivos

4.1 Objetivo general

Estudiar la formación de lantanidoaluminosilicatos a partir de la reacción de lantanidosilicatos discretos $[\text{LnCp}_2(\mu\text{-OH}\cdot\text{thf})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$ Ln = Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, Yb) y compuestos trialquilaluminio.

4.1 Objetivos particulares

4.2.1. Desarrollar estrategias sintéticas dirigidas a la obtención de lantanidoaluminosilicatos de manera eficiente y con altos rendimientos.

4.2.2. Estudiar la reactividad de los lantanidosilicatos moleculares $[\text{LnCp}_2(\mu\text{-OH}\cdot\text{thf})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$ frente a compuestos trialquilaluminio (AlMe_3 y Al^iBu_3).

4.2.3. Estudiar el efecto del radio covalente de los metales lantánidos en la conformación de los sistemas aluminolantanidosilicatos obtenidos.

5 Parte experimental

5.0 Procedimientos Generales

Los disolventes se compraron de Aldrich y se secaron usando un sistema de purificación de disolventes MBraun MB-SPS. Todas las reacciones y el manejo de reactivos fueron hechas bajo atmósfera inerte de nitrógeno, usando técnicas de Schlenk o de caja de guantes. Todo el material de vidrio fue secado a 150 °C por al menos 24 h, ensamblado en caliente y enfriado al vacío antes de su uso.

La caracterización de los compuestos por espectroscopía de IR se realizó en un espectrofotómetro FT IR Bruker Alpha-P con módulo ATR con una ventana de diamante entre 4000 - 300 cm^{-1} y en forma sólida. Los puntos de fusión se determinaron en un aparato BÜCHI Melting Point M-560.

Los espectros de RMN se obtuvieron utilizando un espectrofotómetro Bruker Avance de 300 MHz. Los desplazamientos químicos se reportan en ppm. Los espectros de ^1H y ^{13}C se referenciaron a la señal de los protones residuales en tolueno deuterado.

La espectrometría de masas se hizo en un equipo Shimadzu GCMS-QP2010 Plus por impacto electrónico (EI-MS) usando una técnica de inyección directa. También se utilizó un equipo de ionización por electrospray Bruker micrOTOF de ionización ESI con detector TOF.

Los datos cristalográficos fueron obtenidos usando un difractómetro Bruker Apex Duo, equipado con un detector de área Apex II CCD, una microfuelle de cobre INCOATEC $1\mu\text{S}$, y un tubo sellado de molibdeno con un monocromador de grafito y colimador de capilar de reflexión total. Todas las muestras se midieron usando la radiación monocromática $\text{MoK}\alpha(\lambda = 0.71073 \text{ \AA})$. La resolución primaria fue

encontrada usando métodos directos y los modelos fueron refinados usando el método de diagonalización de mínimos cuadrados en F^2 usando SHELXL-97.^[56]

5.1 Reacciones de $[\text{LnCp}_2(\mu\text{-OH}\cdot\text{thf})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2 + \text{AlMe}_3$ (Método General)

El método de síntesis que se describe a continuación se empleó en todas las reacciones que se llevaron a cabo entre los lantanidosilicatos con trimetilaluminio. Se disuelven 100 mg de LnCp_3 en 10 mL de THF y a esta solución se gotea lentamente una solución de $(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$ en 6 mL de THF con una estequiometría 1:1. Ambas soluciones se enfrían previamente, la del silanodiol a -80°C y la de triciclopentadienuro de lantánido sólo a -40°C debido a la baja solubilidad de los compuestos a temperaturas más bajas. Después de una hora y media de agitación se evapora el disolvente de la reacción y el producto se transfiere a la caja de guantes. El producto se suspende en 12 mL de tolueno y se adiciona una solución de AlMe_3 en tolueno (0.1032 M, 1.3 equivalentes). Inmediatamente se puede observar que el compuesto suspendido comienza a disolverse lentamente y después de 1.5 horas de agitación se obtiene una mezcla de reacción translúcida. Al finalizar el tiempo de reacción se evapora el disolvente y el producto se lava con hexano, obteniendo un sólido cristalino.

Posteriormente, una parte del producto obtenido se disuelve en tolueno, se centrifuga para eliminar impurezas insolubles. La solución se decanta a un frasco limpio y se deja evaporando dentro de la caja de guantes hasta obtener cristales para difracción de rayos-X.

A continuación se describen los cambios de color de cada una de las reacciones con los diferentes lantánidos durante la primera parte de la reacción que es la adición del $(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$ al LnCp_3 y después de la adición de AlMe_3 así como el producto obtenido (Tabla 1). Los colores de las soluciones cambian rápidamente al iniciar la adición de los reactivos en todas las reacciones que se llevaron a cabo.

Tabla 1. Cambios de color y características importantes a lo largo de las reacciones para la obtención de los compuestos **1-10**.

Ln	Y	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb	Dy	Er	Yb
Peso molecular LnCp₃ (g/mol)	284.18	335.39	336.18	339.52	345.64	352.53	354.20	357.78	362.54	368.32
LnCp₃ (mmol)	0.352	0.298	0.297	0.295	0.289	0.284	0.282	0.279	0.276	0.271
Color de LnCp₃ en THF	Amarillo	Amarillo oscuro	Verde claro	Azul brillante	Naranja	Beige	Beige	Amarillo pálido	Rosa	Verde oscuro
(^tBuO)₂Si(OH)₂ (mg, mmol)	73, 0.352	62, 0.298	61, 0.297	60, 0.295	77, 0.289	59, 0.284	58, 0.282	58, 0.279	58, 0.276	56, 0.271
Color durante adición de (^tBuO)₂Si(OH)₂	Amarillo claro	Amarillo oscuro	Verde pálido	Azul oscuro	Amarillo	Café claro	Beige	Amarillo pálido	Rosa claro	Amarillo oscuro
Peso molecular de lantanidosilicato	852.82	955.25	956.83	963.50	975.74	989.52	992.86	1000.02	1009.53	1021.10
AIME₃ en tolueno 0.1032 M (mL, mmol)	4.43, 0.458	3.75, 0.394	3.72, 0.384	3.70, 0.386	3.65, 0.376	3.57, 0.369	3.55, 0.366	3.51, 0.363	3.48, 0.359	3.41, 0.352
Color al adicionar AIME₃	Amarillo pálido	Amarillo oscuro	Verde claro	Azul claro	Amarillo oscuro	Café claro	Beige	Beige	Rosa intenso	Naranja intenso
Color del producto sólido	Amarillo pálido	Amarillo brillante	Verde muy claro	Azul claro	Amarillo brillante	Beige	Beige	Amarillo casi blanco	Rosa	Ámbar
Peso molecular del producto	964.93	1067.35	1068.93	1075.60	1087.84	1101.62	1104.97	1112.12	1121.64	1133.20
Punto de fusión	89°C (desc.)	91 °C (desc.)	93°C (desc.)	93°C (desc.)	90°C (desc.)	95°C (desc.)	93°C (desc.)	95°C (desc.)	91°C (desc.)	93°C (desc.)

5.1.1 Bandas de IR de $[\text{YCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$ (1)

IR (cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ 2930 (d, CH_3), 1461 (md, CH_3), 1370 (md, CH_3), 1260 (d, ^tBu), 1192 (d), 1075 (d, Si-O), 1012 (m, Si-O), 881 (m), 778 (f, Cp), 669 (mf, Cp), 506 (md), 476 (d).

RMN ^1H (300.52 MHz, 20°C , tolueno- d^8 , TMS): $\delta = -0.52$ (s, 12H, Al-CH_3), 1.41 (s, 36H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6.27 ppm (s, 20H, C_5H_5).

RMN ^{13}C (75.48 MHz, 20°C , tolueno- d^8 , TMS): $\delta = -5.2$ (Al-CH_3), 32.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 113.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 137.9 ppm (C_5H_5).

5.1.2 Bandas de IR de $[\text{CeCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$ (2)

IR (cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ 2964 (md, CH_3), 2931 (md, CH_3), 1367 (md, CH_3), 1260 (d, ^tBu), 1191 (d), 1057 (m, Si-O), 1010 (f, Si-O), 929 (md), 869 (md), 767 (f, Cp), 693 (m, Cp), 533 (md), 475 (md).

5.1.3 Bandas de IR de $[\text{PrCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$ (3)

IR (cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ 2963 (md, CH_3), 2933 (d, CH_3), 1394 (md), 1369 (md, CH_3), 1260 (m, ^tBu), 1192 (d, Si-O), 1012 (f, Si-O), 929 (d), 882 (d), 793 (f), 776 (f, Cp), 677 (f, Cp), 526 (md), 475 (md).

5.1.4 Bandas de IR de $[\text{NdCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$ (4)

IR (cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ 2964 (d, CH_3), 2928 (md, CH_3), 1459 (md, CH_3), 1391 (md, CH_3), 1366 (md), 1260 (m, ^tBu), 1186 (d), 1064 (m, Si-O), 1012 (f, Si-O), 965 (m), 861 (d), 775 (f, Cp), 751 (m), 666 (f, Cp), 542 (md), 505 (md), 459 (d), 401 (d).

5.1.5 Bandas de IR de $[\text{SmCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$ (5)

IR (cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ 3092 (md), 2974 (md, CH_3), 2931 (md, CH_3), 2825 (md), 1697 (md), 1652 (md), 1459 (md, CH_3), 1441 (md), 1391 (md, CH_3), 1367 (md), 1260 (md, ^tBu), 1244 (md), 1192 (md), 1058 (md, Si-O), 1012 (md, Si-O), 974 (md), 924 (md), 863 (md), 773 (md, Cp), 667 (md, Cp), 531 (md), 474 (md), 424 (md), 394 (md).

5.1.6 Bandas de IR de $[\text{GdCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$ (6)

IR (cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ 2966 (md, CH_3), 2932 (md, CH_3), 1459 (md, CH_3), 1393 (md, CH_3), 1368 (md), 1262 (d, ^tBu), 1246 (md), 1193 (d), 1075 (m, Si-O), 1013 (m, Si-O), 944 (md), 894 (d), 786 (m, Cp), 669 (m, Cp), 595 (md), 576 (md), 537 (md), 477 (d), 437 (d), 401 (d), 388 (d), 378 (d).

5.1.7 Bandas de IR de $[\text{TbCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$ (7)

IR (cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ 2966 (md, CH_3), 2931 (md, CH_3), 1391 (md, CH_3), 1366 (md), 1259 (md, ^tBu), 1243 (md), 1197 (d), 1098 (d), 1074 (m, Si-O), 1011 (d, Si-O), 955 (md), 903 (d), 780 (m, Cp), 693 (m), 660 (m, Cp), 572 (md), 536 (d), 480 (d), 435 (d).

5.1.8 Bandas de IR de $[\text{DyCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$ (8)

IR (cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ 2967 (md, CH_3), 2934 (md, CH_3), 1473 (md, CH_3), 1392 (md, CH_3), 1367 (md), 1260 (md, ^tBu), 1192 (md), 1070 (d, Si-O), 1012 (d, Si-O), 898 (d), 784 (d, Cp), 674 (d, Cp), 535 (md), 476 (d).

5.1.9 Bandas de IR de $[\text{ErCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$ (9)

IR (cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ 2965 (md, CH₃), 2931 (md, CH₃), 1458 (md, CH₃), 1392 (md, CH₃), 1367 (md), 1260 (d, ^tBu), 1191 (d), 1073 (m, Si–O), 1011 (m, Si–O), 943 (d), 892 (d), 784 (m, Cp), 664 (m, Cp), 536 (md), 475 (d), 436 (md).

5.1.10 Bandas de IR de [YbCp₂(AlMe₂)(μ -O^tBu)(μ -O)(μ_3 -O)SiO^tBu]₂ (10)

IR (cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ 2975 (md, CH₃), 2930 (md, CH₃), 1459 (md, CH₃), 1391 (md, CH₃), 1366 (md), 1243 (md), 1186 (md), 1066 (md, Si–O), 1012 (md, Si–O), 896 (d), 777 (d, Cp), 668 (m, Cp), 529 (md), 488 (md).

6.1 Caracterización de los compuestos



Dada la alta reactividad de los productos frente a la humedad y oxígeno del ambiente no fue posible caracterizarlos por análisis elemental ni por EI-MS ya que se descomponen al estar en contacto durante un par de segundos con aire.

Se intentó caracterizar los compuestos mediante espectrometría de masas ESI-HRMS, disolviendo los compuestos en la mezcla de THF/acetonitrilo dentro de una caja de guantes acoplada directamente al espectrómetro de masas pero los compuestos no ionizaron y no se observó ningún pico molecular o de fragmentación correspondiente al producto. Posteriormente se intentó caracterizarlos por espectrometría de masas por impacto electrónico pero los productos se descomponen a partir de 90° lo cual es debajo de su temperatura de volatilización en las condiciones del equipo de EI-MS por lo cual no se han obtenido resultados.

Además de esto, el paramagnetismo de los compuestos **2–10** que presentan los átomos lantánidos no permite estudiarlos mediante espectroscopía de RMN ya que el campo magnético al que están expuestos los núcleos se altera significativamente respecto a un sistema diamagnético ya que la señal en espectros ^1H de RMN de grupos metilo unidos a aluminio es muy ancha por el momento cuadrupolar que provoca que la relajación de los átomos de hidrógeno sea muy rápida. Además, el paramagnetismo de los átomos lantánidos ensancha aún más las señales, haciendo muy difícil la asignación de señales. Por lo tanto, los espectros de resonancia magnética nuclear se obtuvieron sólo para el compuesto **1** con ytrio, el cual es diamagnético.

Sin embargo, los productos se purificaron mediante una recristalización a partir de tolueno en donde se obtuvieron cristales entre 0.16 y 0.6 milímetros de largo con los que se caracterizaron ocho de los diez compuesto inequívocamente mediante estudios de difracción de rayos X.

A fin de caracterizar los compuestos de la forma más completa que fue posible, se utilizó la espectroscopía infrarroja y se midieron los puntos de fusión, como se discutirá en detalle a continuación.

6.1.1 Caracterización de $[\text{Y Cp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$ (1)

En el espectro obtenido mediante espectroscopía de infrarrojo (Figura 7) se puede observar una banda a $\tilde{\nu}$ 2930 cm^{-1} perteneciente a vibraciones de los enlaces C–H de grupos metilo; también pertenecen a los grupos metilo las bandas presentes en $\tilde{\nu}$ 1461 y 1370 cm^{-1} , siendo la última de los metilos de grupos *ter*-butilo. Además, en $\tilde{\nu}$ 1260 cm^{-1} hay una banda que indica la presencia del esqueleto del grupo *ter*-butilo^[57] por las vibraciones entre el átomo carbono terciario con los tres a los que está unido. También se observan bandas en $\tilde{\nu}$ 1012 y 1075 cm^{-1} para la vibración asimétrica de los enlaces Si–O.^[58]

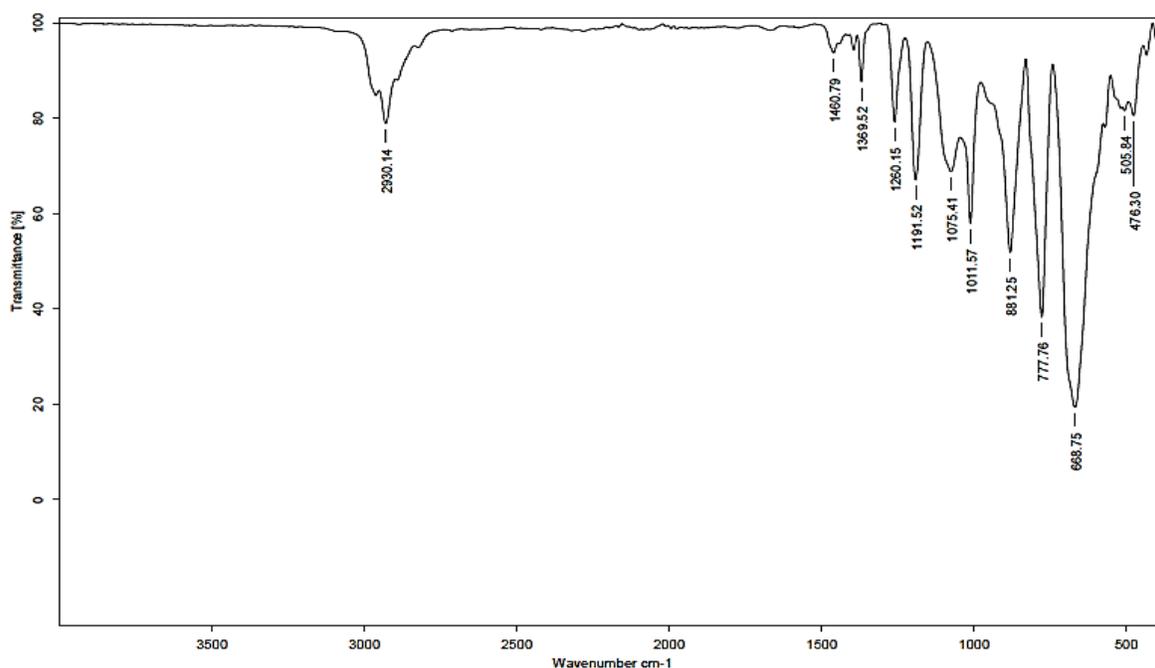


Figura 7. Espectro de infrarrojo para el compuesto $[\text{Y Cp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$.

Es importante notar que la banda ancha característica de grupos –OH presentes en el lantanosilicato (Figura 8) del que se partió para obtener este producto no se encuentra en el espectro anterior, confirmando la desprotonación completa del silanodiol.

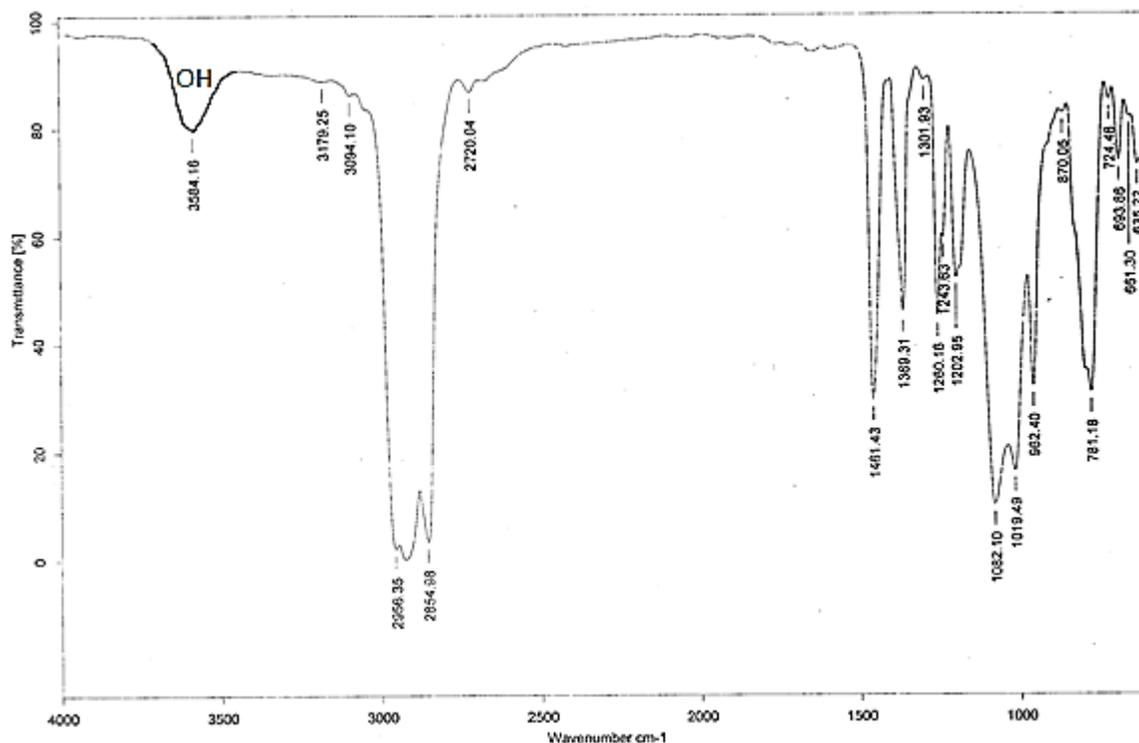


Figura 8. Espectro de infrarrojo para el compuesto
 $[\text{YCP}_2(\mu\text{-OH}\cdot\text{thf})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$.

El punto de fusión se determinó en un capilar sellado para evitar la descomposición del producto. Sin embargo, el compuesto se descompone a 89 °C sin cambio de fase. Esto se evidencia por el cambio de color de amarillo pálido a café.

El espectro de RMN para protón (Figura 9) muestra tres señales claras correspondientes a los grupos metilo ($\delta = -0.52$), *ter*-butilo ($\delta = 1.41$) y ciclopentadienos ($\delta = 6.27$). También se obtuvo el espectro de RMN para ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ de **1**, en donde se puede observar la señal para el carbono de los grupos metilo

enlazados al aluminio en $\delta = -5.2$ ppm, para los grupos *ter*-butilo en $\delta = 32.2$ y 113.8 ppm y finalmente la señal en $\delta = 137.9$ ppm pertenece a los grupos ciclopentadienilos (Figura 10).

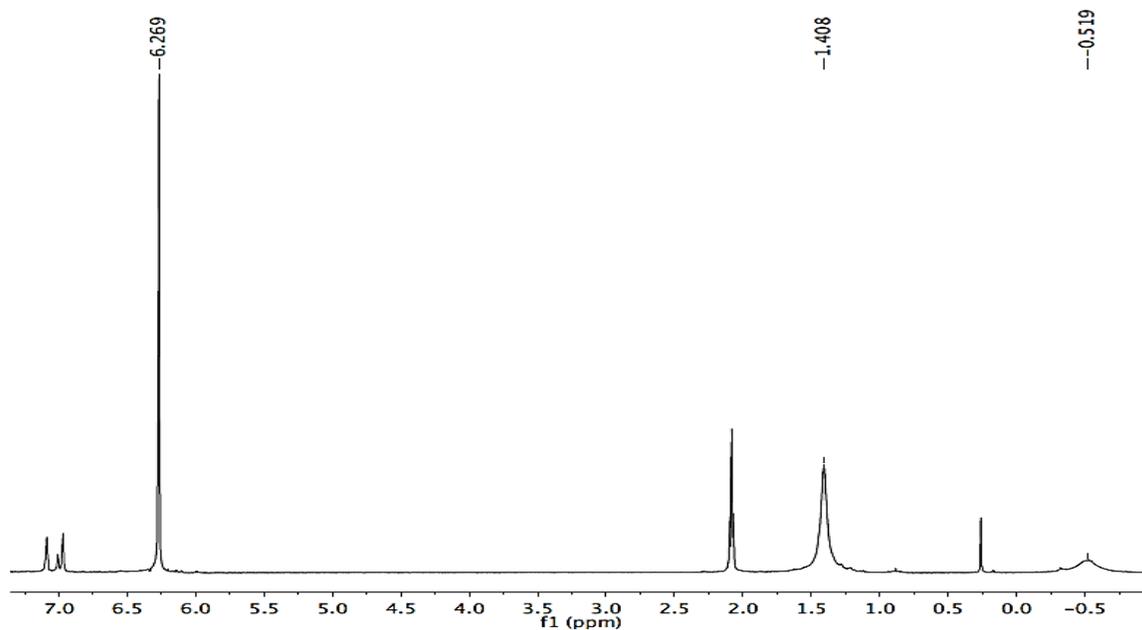


Figura 9. Espectro de resonancia magnética nuclear ¹H de **1** en tolueno deuterado.

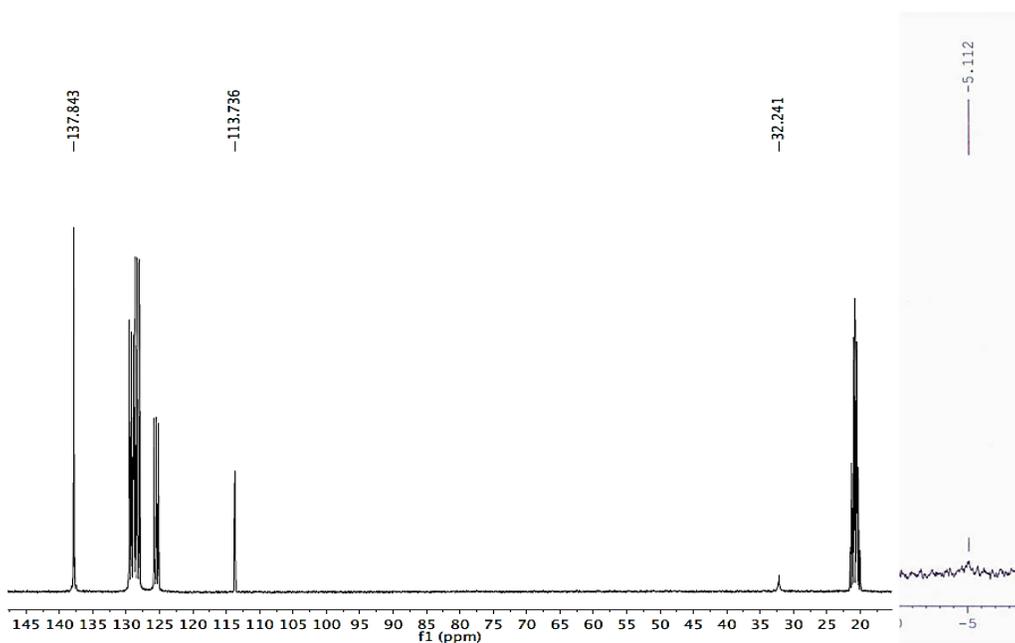


Figura 10. Espectro de resonancia magnética nuclear ¹³C {¹H} de **1** en tolueno deuterado.

Con los monocristales obtenidos se realizó el estudio de difracción de rayos X y se determinó que el compuesto cristaliza en un sistema monoclinico en un grupo espacial $P2_1/n$ con una mitad de la molécula en la unidad asimétrica (Figura 11). El compuesto está constituido por un anillo centrosimétrico de ocho miembros y dos anillos de cuatro miembros. El anillo central Si(1)–O(1)–Al(1)–O(2)–Si(1a)–O(1a)–Al(1a)–O(2a) está fusionado con los dos anillos Si(1)–O(1)–Y(1)–O(3) y Si(1a)–O(1a)–Y(1a)–O(3a). El anillo central se forma porque el grupo OH que se desprotona durante la adición de $AlMe_3$, se une a un átomo de aluminio y a su vez rompiendo el enlace dativo hacia el átomo de itrio. Esto causa que el átomo de itrio se una al átomo O(3) mediante un enlace dativo para completar su esfera de coordinación, generando el anillo lateral de cuatro miembros mientras que el átomo Al(1) se coordina también al átomo O(1) formando así la mitad del anillo de ocho miembros. El aluminio, que está unido a dos átomos de oxígeno (O(1) y O(2)) forma un enlace covalente hacia uno y un enlace donador-aceptor hacia otro. Sin embargo, al analizar las distancias de enlace (Al(1)–O(1) 1.828(1) Å y Al(1)–O(2) 1.767(1) Å) se observa que son muy parecidas (lo mismo ocurre en los demás compuestos) lo que sugiere que ambos oxígenos están donando una densidad electrónica muy similar.

El átomo de itrio presenta una distancia de 2.872 Å hacia el átomo de hidrógeno H(12b) del grupo metilo más cercano, pudiendo formar una interacción anagóstica. Sin embargo, ésta interacción no está presente debido al libre giro del grupo metilo, aún en estado sólido permitida por el tamaño del radio covalente del átomo de itrio que es de los más pequeños (1.90 Å) entre los lantánidos, además de tener menor densidad electrónica de superficie que el resto de los átomos lantánidos, lo que causa que la atracción que ejerce el átomo de itrio sobre el hidrógeno no sea suficientemente fuerte.

Una interacción anagóstica M–H–C está caracterizada por una distancia $M\cdots H$ relativamente larga (2.3–2.9 Å) y ángulos de enlace M–H–C largos (110–170°) lo que significa que es una interacción de tipo electrostático principalmente.^[59]

El entorno de coordinación del átomo de itrio se puede describir como un tetraedro distorsionado con ángulos entre 62 y 115.3°. Esta diferencia en los ángulos se puede atribuir en parte, al impedimento estérico que presentan los anillos de ciclopentadienilo (Cp) y la repulsión entre ellos así como la repulsión entre el Cp1 y el grupo ^tBuO coordinado por el átomo O(3) al átomo de itrio. Para calcular los ángulos entre O(1) y O(3) con Y(1) y los anillos ciclopentadienilos se tomaron en cuenta las posiciones de sus centroides Cp1 (centroide del anillo C(1) – C(5)) y Cp2 (centroide del anillo C(6) – C(10)). La geometría alrededor del átomo de aluminio es tetraédrica con ángulos entre 104 y 117.6°. El ángulo mayor pertenece a C(11)–Al(1)–C(12) y se debe al impedimento estérico que ejerce un grupo CH₃ sobre el otro.

Por otro lado, la geometría alrededor del átomo de silicio también es tetraédrica distorsionada y posee ángulos en el intervalo de 94.6 a 115.3° donde el más agudo corresponde al ángulo O(1)–Si(1)–O(3). Los ángulos en el anillo lateral Si(1)–O(1)–Y(1)–O(3) se deben a las repulsiones entre los átomos de oxígeno por un lado y entre los átomos de Y y Si por otro lado de forma que la distancia a la que se encuentran genera la menor repulsión entre sus densidades electrónicas, forzando los ángulos O(1)–Si(1)–O(3) (94.6(1)°) y O(1)–Y(1)–O(3) (62.5(1)°) a cerrarse. Así, los ángulos que presentan los anillos laterales son resultado de un equilibrio entre el impedimento estérico de los ligantes de Si(1) e Y(1) y las repulsiones entre las densidades de carga entre los átomos O(1) y O(3) que no permite que los ángulos O(1)–Si(1)–O(3) y O(1)–Y(1)–O(3) se cierren más para que Si(1) e Y(1) tengan mayor distancia entre ellos. En la literatura se encuentran reportados compuestos con ángulos O–Si–O más agudos pero pertenecen a anillos Si–O–Si–O en donde se tienen entornos que no permiten el movimiento de los átomos de oxígeno, por lo tanto, el valor de 94.6° es uno de los menores observados para un anillo O–Si–O–M no covalente reportados hasta la fecha.

Las distancias de enlace Y–O presentan una amplia diferencia, la razón por la que la distancia del enlace Y(1)–O(1) (2.270(1) Å) sea menor que la del enlace Y(1)–O(3) (2.442(1) Å) se debe a que el átomo O(1) está además unido a

aluminio, otro átomo altamente oxofílico mientras que el enlace Y–O(3) tiene carácter de donador-aceptor.

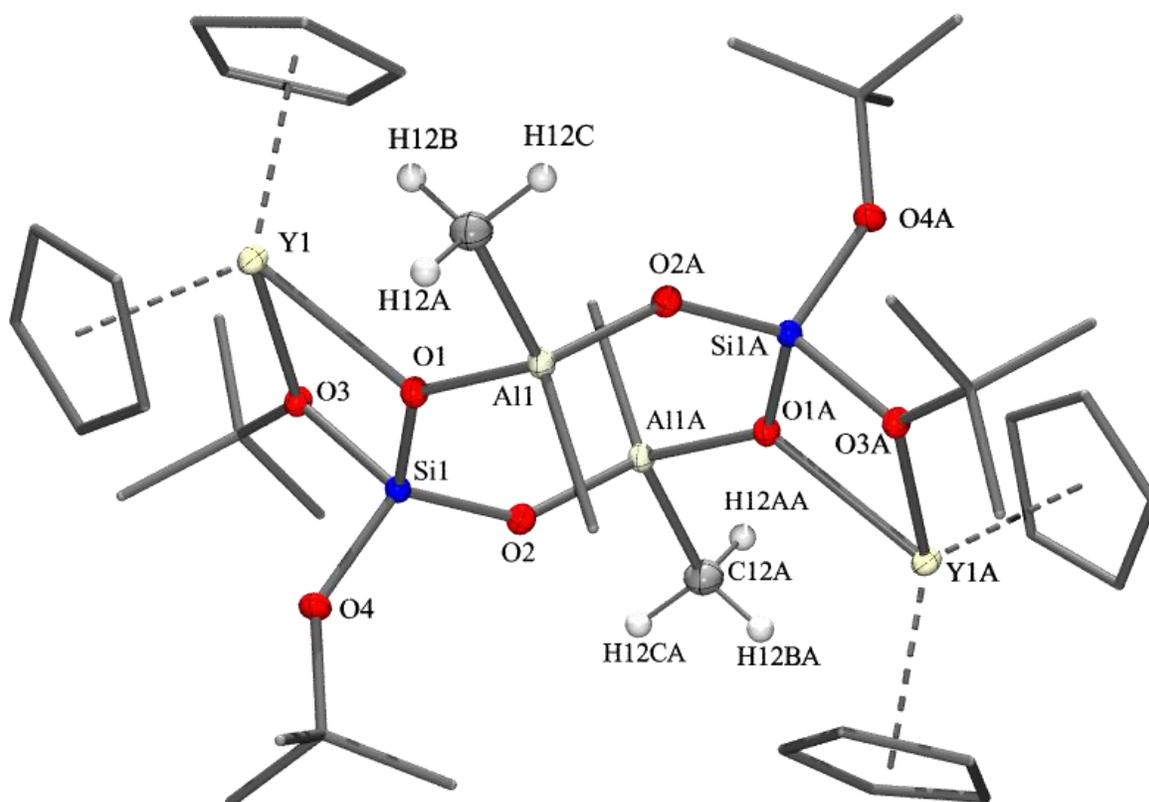


Figura 11. Estructura molecular del compuesto **1**. Los elipsoides térmicos están a 50% sólo para los átomos de Al, C(12), C(12A), O, Si e Y. Todos los átomos de hidrógeno, excepto H12A, H12B, H12C y H12AA, H12CA fueron eliminados para mayor claridad.

6.1.2 Caracterización de $[\text{CeCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$ (**2**)

En el espectro de infrarrojo de **2** se pueden distinguir dos bandas en $\tilde{\nu}$ 2964 y 2931 cm^{-1} correspondientes a enlaces C–H de grupos metilo. Otra banda indicativa de la presencia de los grupos metilo está en $\tilde{\nu}$ 1367 cm^{-1} . Las bandas en $\tilde{\nu}$ 1010 y 1057 cm^{-1} son producidas por la vibración asimétrica de los enlaces Si–O.^[58] También puede verse una banda a $\tilde{\nu}$ 1260 cm^{-1} para los grupos *ter*-butilo.^[57] Estas bandas pueden observarse en la Figura 12.

Para medir el punto de fusión se utilizó un capilar llenado en la caja de guantes y posteriormente sellado para evitar la descomposición del producto dada su sensibilidad al aire y humedad, se utilizó un capilar llenado en una caja de guantes y posteriormente sellado. Sin embargo, el compuesto se descompone presentando un cambio de color a 91°C antes de fundir.

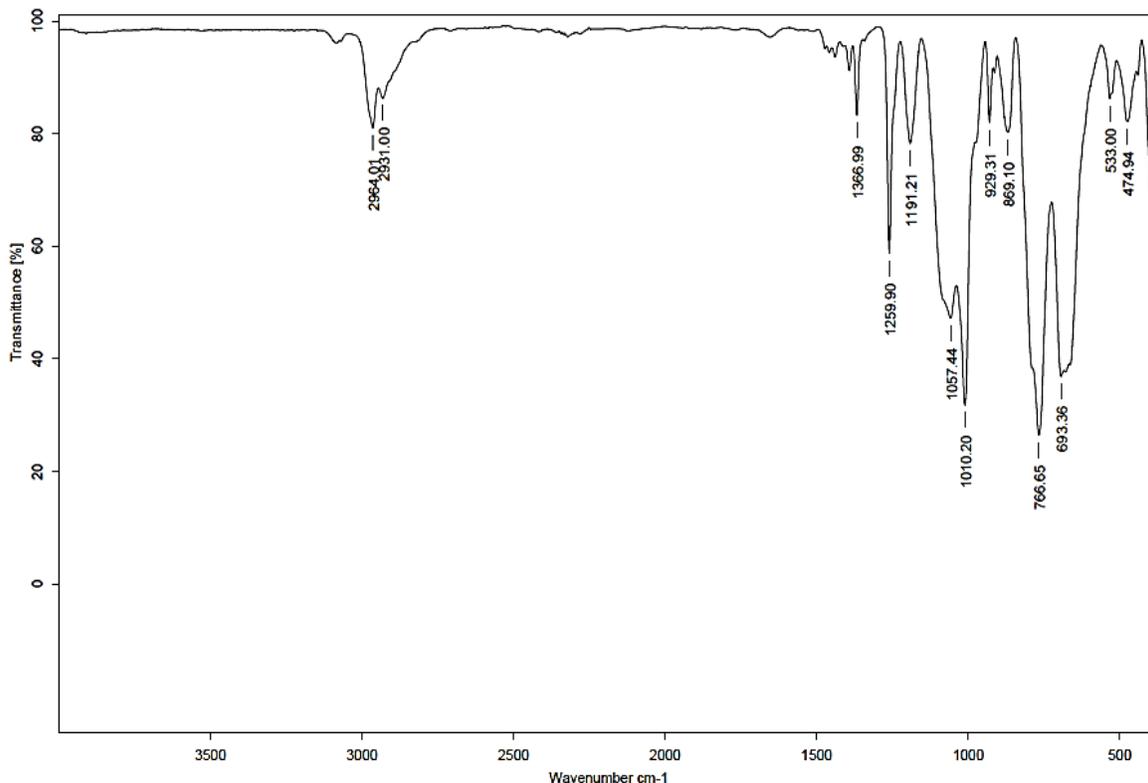


Figura 12. Espectro de infrarrojo para el compuesto
 $[\text{CeCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$.

Durante la cristalización en tolueno se obtuvieron monocristales color amarillo oscuro identificados como el precursor lantánido CeCp_3 . Debido a que durante la síntesis de **2** se observaron cambios de color y se obtuvo un producto soluble en tolueno al agregar AlMe_3 al lantanidosilicato en las tres repeticiones de esta reacción, se propone la misma estructura. Esta conclusión fue confirmada por la espectroscopía de infrarrojo, dado que el espectro de **2** es muy similar al espectro de **1** en el que no aparece la banda característica de los grupos OH del reactivo $[\text{Y}\text{Cp}_2(\mu\text{-OH}\cdot\text{thf})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$.

6.1.3 Caracterización de $[\text{PrCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$ (**3**)

El espectro de IR de **3** muestra bandas para la vibración C–H en $\tilde{\nu}$ 2963 y 2933 cm^{-1} de grupos metilo así como en . También se observa una banda en $\tilde{\nu}$ 1260 cm^{-1} que sugiere la presencia de grupos *ter*-butilo^[57] y una más en $\tilde{\nu}$ 1012 cm^{-1} producida por la vibración asimétrica de los enlaces Si–O (Figura 13).^[58]

Al igual que para los compuestos **1** y **2**, $[\text{PrCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$ se descompone a 93 °C, cambiando su color a café claro sin fundir.

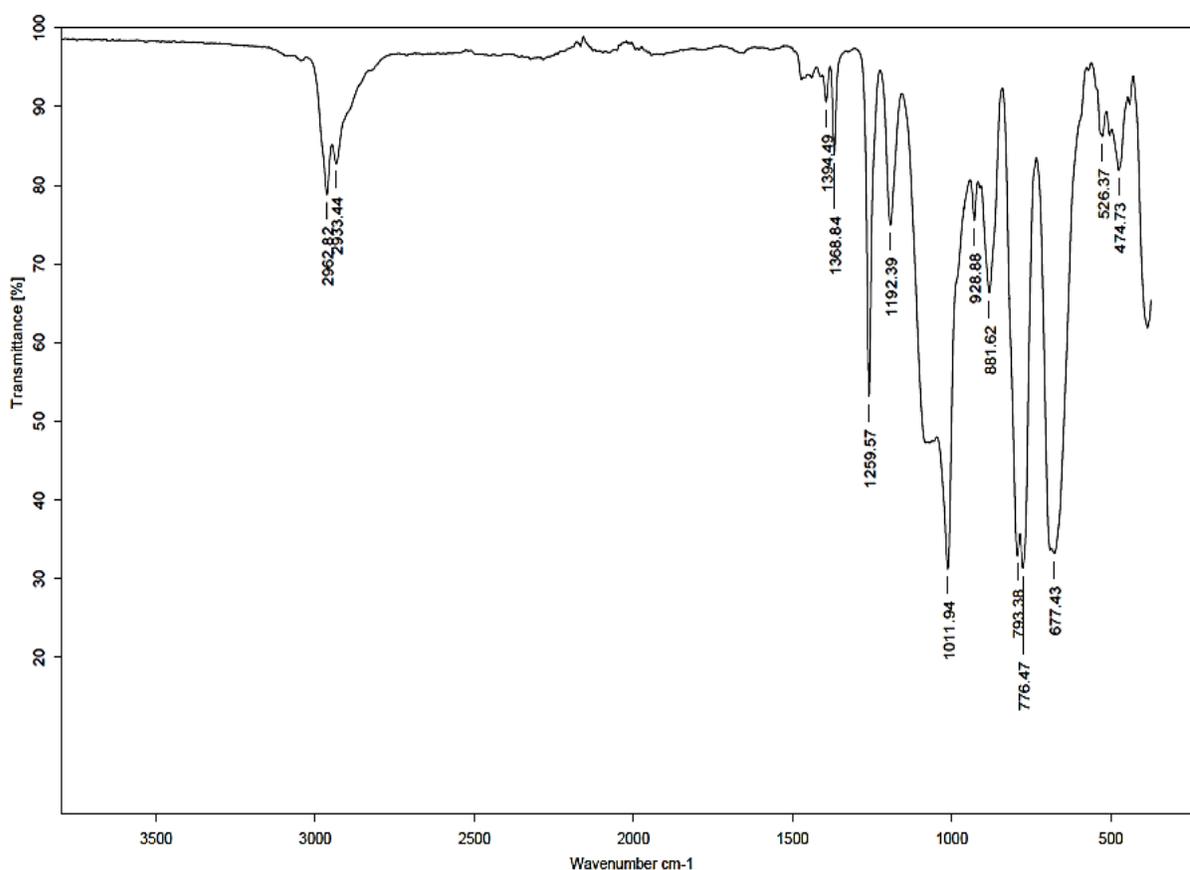


Figura 13. Espectro de infrarrojo del compuesto $[\text{PrCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$.

El compuesto **3** cristaliza en el sistema monoclinico en el grupo espacial $P2_1/c$ (Figura 14).

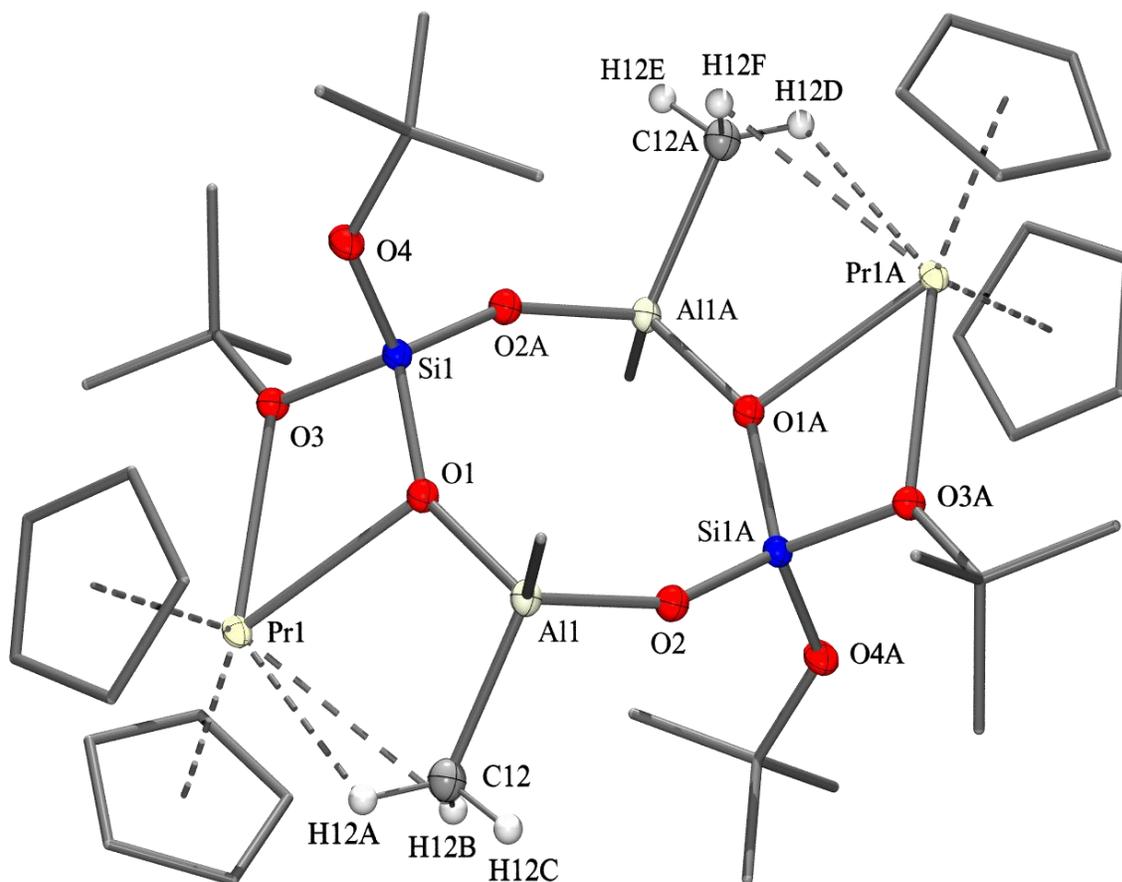


Figura 14. Estructura molecular del compuesto **3**. Los elipsoides térmicos están a 50% sólo para los átomos de Al, C(12), C(12A), O, Si e Y. Todos los átomos de hidrógeno, excepto H12A H12C y H12AA H12CA fueron eliminados para mayor claridad.

Este compuesto, con praseodimio como metal lantánido, es el primero de la serie que presenta interacciones anagósticas entre dos átomos de hidrógeno de uno de los grupos metilo del átomo Al(1) con el átomo lantánido, con una distancia de 2.612 Å hacia H(12a) y 2.939 Å hacia H(12b).

Esta interacción se debe a que el átomo de lantánido está coordinadamente insaturado y el radio covalente del lantánido provoca un arreglo en los ángulos y distancias de enlace que favorece esta interacción.

La geometría alrededor del átomo de praseodimio es una bipirámide trigonal altamente distorsionada. Los ligantes Cp y el átomo O(1) están ubicados en las posiciones ecuatoriales mientras que las posiciones axiales están ocupadas por los dos átomos de hidrógeno H(12a) y H(12b) y O(3). Los átomos de hidrógeno se consideran como un solo ligante ya que están situados casi en la misma posición, con un ángulo H(12a)–Pr(1)–H(12b) de tan solo 32°. Las posiciones axiales en las que se tiene a H(12a), H(12b) y O(3), forman con el átomo de praseodimio un ángulo de 128.5°.

Al comparar las posiciones de los centroides de los anillos ciclopentadienilo Cp1 y Cp2 con la del átomo O(1), cuyas distancias de enlace con el centro lantánido son Cp1–Pr(1) 2.495(1) Å, Cp2–Pr(1) 2.501 Å y O(1)–Pr(1) 2.452(1) Å y ángulos son Cp1–Pr(1)–Cp2 122.0°, Cp1–Pr(1)–O(1) 134.6° y Cp2–Pr(1)–O(1) 103.1°, se puede ver que los tres ligantes ocupan los vértices de un triángulo equilátero distorsionado. En cambio, las posiciones axiales con el ángulo H(12a)–Pr(1)–O(3) de 137.8° se encuentran altamente distorsionadas comparada con el valor ideal de 180°. Esta distorsión está causada por los átomos de hidrógeno que participan en las interacciones anagósticas, los cuales están tan fuertemente atraídos por Pr(1) que el grupo metilo al que pertenecen está inclinado hacia el átomo lantánido.

Esto puede comprobarse observando la geometría del átomo Al(1) que es tetraédrica distorsionada en donde el ángulo más agudo es de 101.2° que pertenece a C(12)–Al(1)–O(1). Asimismo, considerando la posición de un centroide calculado entre los tres átomos de hidrógeno enlazados al átomo C(12), el ángulo Al(1)–C(12)–centroide (H(12a), H(12b), H(12c)) que debería ser de 180° es de 164.5°, lo que significa que este grupo está inclinado 15.5° fuera de su posición ideal. El valor equivalente calculado para el segundo grupo metilo es de 179.4°.

La geometría para el átomo Si(1) es tetraédrica distorsionada, con ángulos entre 96.2 y 114.7°. La variación en los ángulos se debe a un balance entre la repulsión

estérica entre los ligantes enlazados a Pr(1) y Si(1) y la repulsión que hay entre O(1) y O(3), la cual obliga a que los ángulos O(1)–Pr(1)–O(3) y O(1)–Si(1)–O(3) se cierren.

Los enlaces anagósticos son el resultado de que el radio covalente del átomo de praseodimio sea mayor y por lo tanto que tenga una mayor superficie atómica. Las distancias de enlace Cp1–Pr(1) (2.495(1) Å) y Cp2–Pr(1) (2.501(1) Å) aumentaron proporcionalmente con el aumento del radio covalente desde Y a Pr. Mientras tanto, la distancia del enlace Al(1)–O(1) (1.793(2) Å) disminuyó ligeramente y la de Al(1)–C(12) aumentó cerca de 0.3 Å. La distancia de la interacción H(12a)–Pr(1) es de 2.610 Å y la de H(12b)–Pr(1) es de 2.940 Å. Aunque la diferencia entre estas distancias es considerable, el átomo H(12b) está más cerca al átomo de praseodimio que la suma de los radios van der Waals (3.09 Å), contrario a lo que se observa para el átomo H(12c) que está a 3.871 Å de Pr(1) y es imposible que forme una interacción anagóstica con éste.

6.1.4 Caracterización de [NdCp₂(AlMe₂)(μ–O^tBu)(μ–O)(μ₃–O)SiO^tBu]₂ (4)

Al observar el espectro de infrarrojo del compuesto **4** (Figura 15) se distinguen bandas en $\tilde{\nu}$ 2928 y 2964 cm⁻¹ pertenecientes a enlaces C–H de grupos metilo. También se aprecian dos bandas generadas por las vibraciones asimétricas de los enlaces Si–O^[58] en $\tilde{\nu}$ 1012 y 1064 cm⁻¹ y otra banda a $\tilde{\nu}$ 1260 cm⁻¹ de grupos *ter*-butilo.^[57]

Al igual que para los compuestos **1**, **2** y **3**, el compuesto [NdCp₂(AlMe₂)(μ–O^tBu)(μ–O)(μ₃–O)SiO^tBu]₂ se descompuso antes de cambiar de fase (a 93 °C) durante la medición de su punto de fusión.

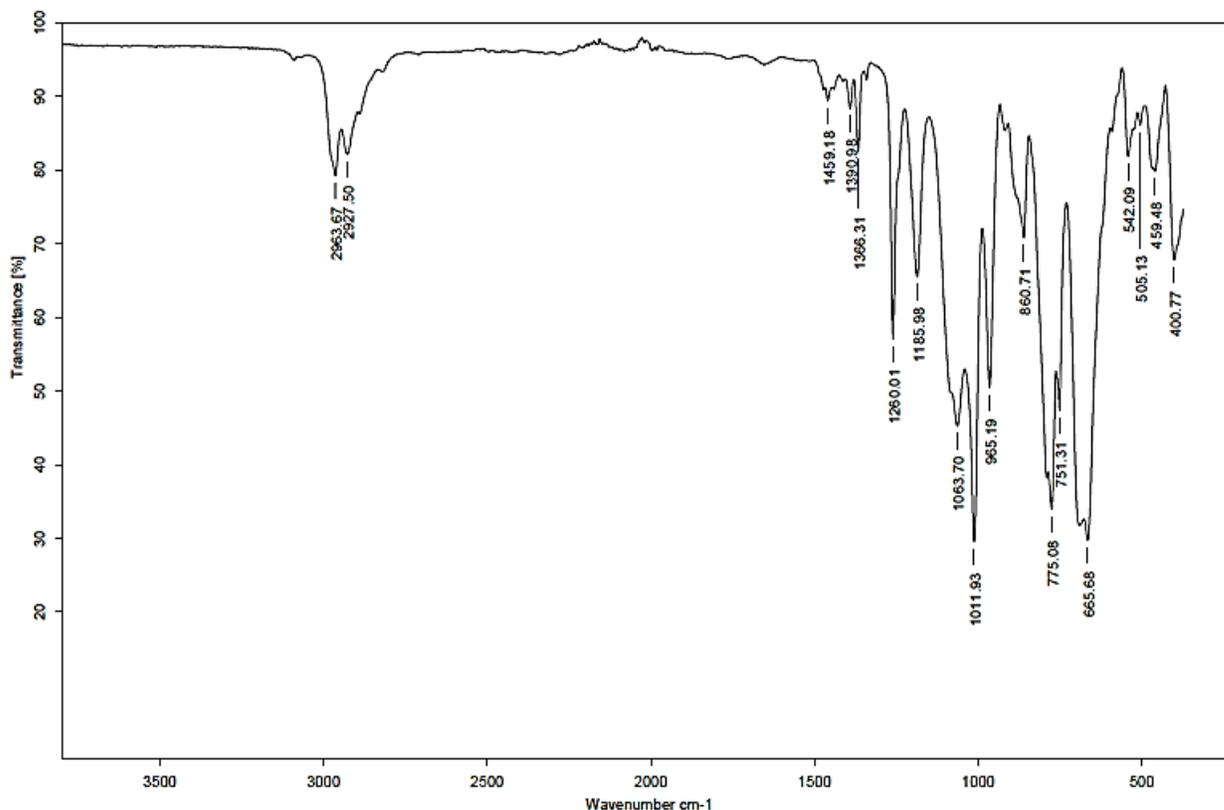


Figura 15. Espectro de infrarrojo para el compuesto
 $[\text{NdCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$.

El compuesto **4** cristaliza en el sistema monoclinico en el grupo espacial $P2_1/c$ y es isomórfico con el compuesto **3**. Por lo tanto, el núcleo de **4** tiene una conectividad y conformación muy similar al encontrado en **3** y está constituido por tres anillos en donde el central es de ocho miembros $\text{Si}(1)\text{-O}(1)\text{-Al}(1)\text{-O}(2)\text{-Si}(1a)\text{-O}(1a)\text{-Al}(1a)\text{-O}(2a)$ y está fusionado con dos anillos $\text{Si}(1)\text{-O}(1)\text{-Nd}(1)\text{-O}(3)$ y $\text{Si}(1a)\text{-O}(1a)\text{-Nd}(1a)\text{-O}(3a)$. Ver Figura 16.

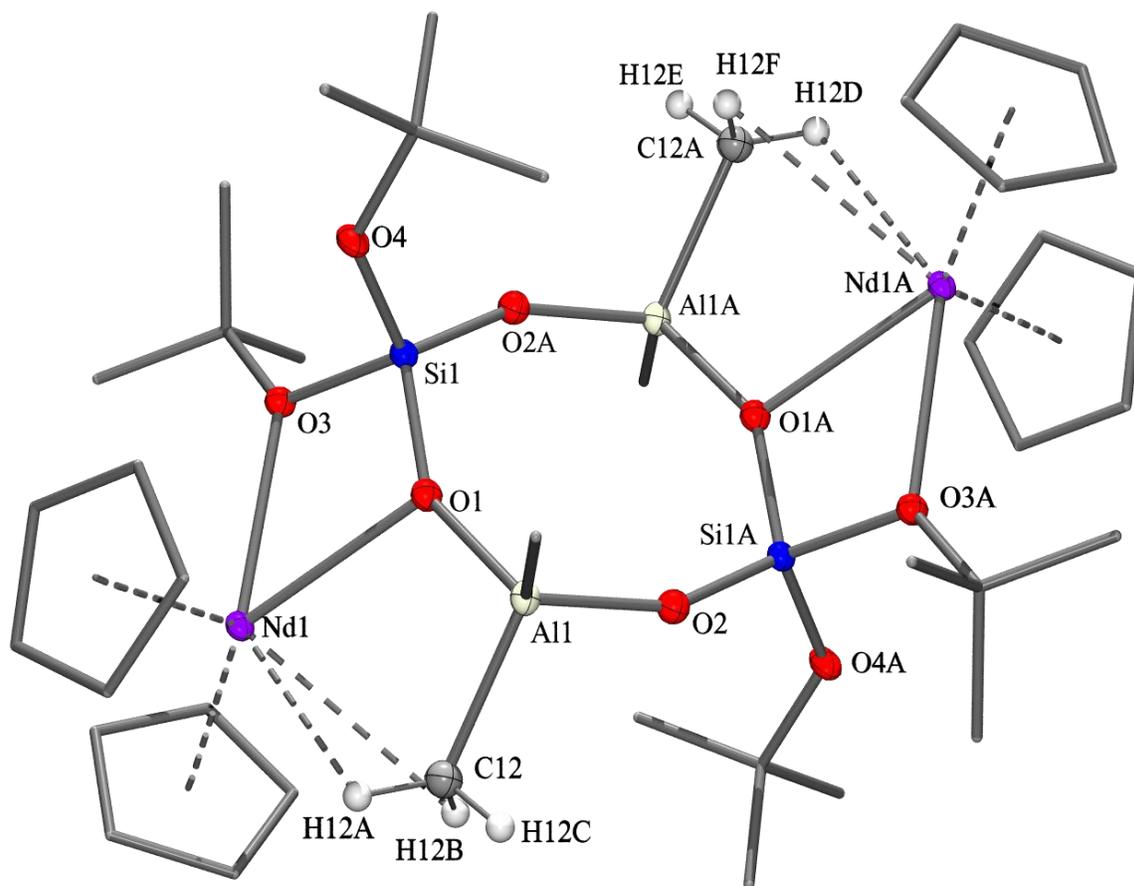


Figura 16. Estructura molecular del compuesto **4**. Los elipsoides térmicos están a 50% sólo para los átomos de Al, C(12), C(12A), O, Si e Y. Todos los átomos de hidrógeno, excepto H12A H12C y H12AA H12CA fueron eliminados para mayor claridad.

En este compuesto, igual que en el **3** se favorecen las interacciones anagósticas entre el átomo de neodimio y dos átomos de hidrógeno presentes en uno de los grupos CH₃ enlazados al átomo de aluminio. Estas interacciones presentan una distancia de 2.585 Å y 2.996 Å para Y(1)-H(12a) y Y(1)-H(12b) respectivamente. También en este caso, el entorno de coordinación del átomo de neodimio forma una bipirámide trigonal altamente distorsionada. Las distancias de enlace y ángulos para las posiciones ecuatoriales son Cp1–Nd(1) 2.480(1) Å, Cp2–Nd(1) 2.461(1) Å y O(1)–Nd(1) 2.596(1) Å; Cp1–Nd(1)–Cp2 122.0°, Cp1–Nd(1)–O(1) 133.9°, O(1)–Nd(1)–Cp2 103.8°.

Igual que en la estructura del compuesto **3**, los ligantes enlazados al átomo Nd(1) que ocupan las posiciones axiales son los átomos H(12a) y H(12b) (consideradas como una sola posición) y O(3), que tienen distancias de enlace hacia el átomo Nd(1) de 2.585, 2.996 y 2.596(1) Å, respectivamente. El ángulo H(12a,12b)–Nd(1)–O(3) es de 129.0°. Esta distorsión se debe principalmente a que tanto la conformación del anillo de ocho miembros como la tensión del anillo lateral no permiten que el ángulo se abra más ya que los átomos O(3) y Nd(1) forman parte de ambos anillos, y el grupo metilo que participa en la interacción anagóstica, está unido al átomo Al(1) que también forma parte del anillo central disminuyendo así su movilidad.

La geometría alrededor del átomo de aluminio es tetraédrica distorsionada, con ángulos entre 101.3 y 113.9°. El más agudo pertenece al ángulo C(12)–Al(1)–O(1) y se debe a que el grupo metilo está fuertemente atraído hacia el átomo de neodimio. Si se calcula un centroide de los átomos de hidrógeno H(12a), H(12b) y H(12c), éste debería formar un ángulo llano con los átomos C(12) y Al(1). Sin embargo, el ángulo que forma está desviado por 16.0° de la línea recta que debería seguir. La geometría que presenta el átomo de silicio es tetraédrica distorsionada, siendo el ángulo más agudo el que se forma dentro del anillo lateral O(1)–Si(1)–O(3) 96.1(1)° y el más obtuso de 114.0(1) pertenece al ángulo O(1)–Si(1)–O(2).

La diferencia entre las distancias de enlace del compuesto **4** con respecto al **3** es muy pequeña. Las distancias entre el átomo Nd(1) y O(1) y O(3) son ligeramente mayores (Nd(1)–O(1) 2.437(1) Å y Nd(1)–O(3) 2.596(1) Å) a las encontradas en el compuesto **3** y en las demás prácticamente no hay diferencia considerable. Para mayor claridad se resumieron todos los valores importantes en la Tabla 3 en la página 64.

6.1.5 Caracterización de $[\text{SmCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$ (**5**)

En el espectro de infrarrojo del compuesto **5** pueden observarse dos bandas, una a $\tilde{\nu}$ 2974 y otra a 2931 cm^{-1} que indican la presencia de enlaces C–H de grupos metilo. Además, puede observarse otra banda a $\tilde{\nu}$ 1260 cm^{-1} para los grupos *ter*-butilo^[57] y dos bandas a $\tilde{\nu}$ 1012 y 1058 cm^{-1} para la vibración asimétrica de los enlaces Si–O^[58] (Ver Figura 17).

Al medir el punto de fusión, en un capilar llenado bajo atmósfera de nitrógeno y sellado herméticamente, se observó que el compuesto $[\text{SmCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$ presentaba una descomposición a una temperatura de $91\text{ }^\circ\text{C}$ antes de cambiar a fase líquida.

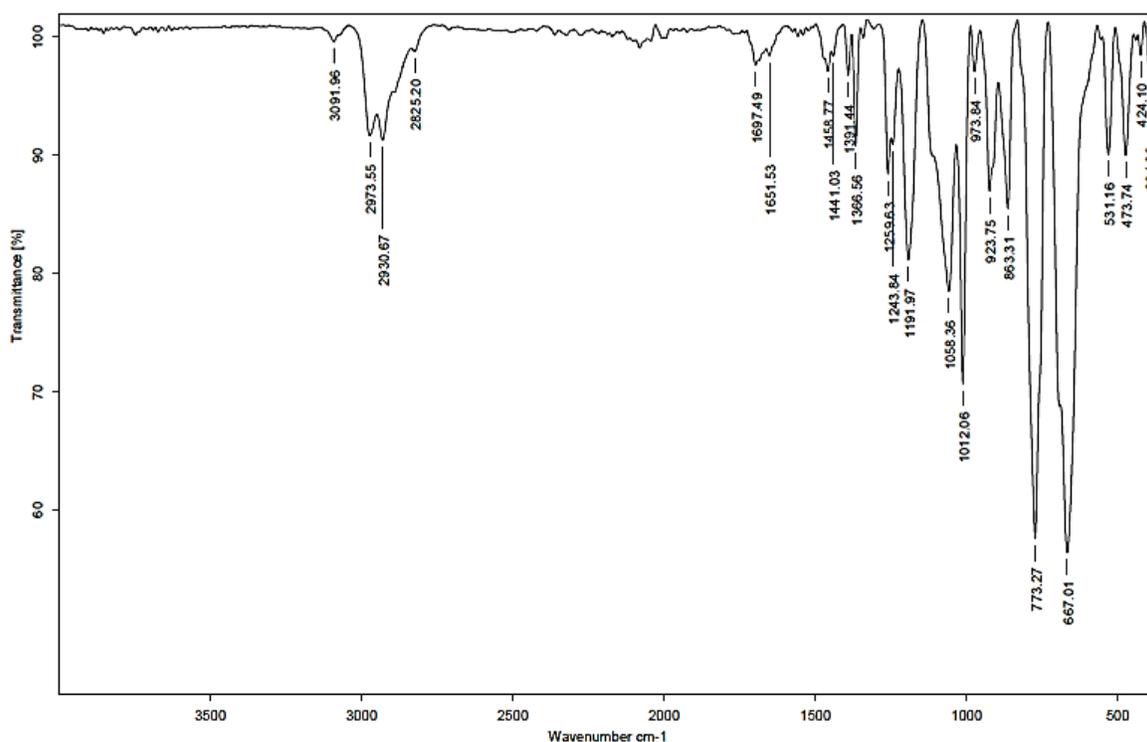


Figura 17. Espectro de infrarrojo para el compuesto $[\text{SmCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$.

La geometría del aluminio es tetraédrica distorsionada debido a la presencia de la interacción anagóstica entre el átomo de samario y el H12a. El ángulo C(12)–Al(1)–O(1) es de 102.5° cuando el ángulo ideal es de 109.5°. Además, es por la interacción anagóstica H(12a)–Sm(1) que el ángulo entre el centroide H(12a), H(12b) y H(12c), el átomo C(12) y el átomo Al(1) no mide 180° sino 162.3° mientras que el otro grupo metilo presenta un ángulo centroide(H(11a), H(11b) y H(11c))–C(11)–Al(1) de 179.93°.

La geometría encontrada para el átomo de samario es una bipirámide trigonal distorsionada. Las distancias de enlace y ángulos para las posiciones ecuatoriales revelan un triángulo (Cp1–Sm(1) 2.435 Å, Cp2–Sm(1) 2.441 Å, O(1)–Sm(1) 2.355(1) Å; Cp1–Sm(1)–Cp2 126.6°, Cp1–Sm(1)–O(1) 110.5°, O(1)–Sm(1)–Cp2 122.5°). En cambio, las posiciones axiales en las que se tiene a H(12a) y O(3), forman con el átomo de samario un ángulo de 141.7°.

La geometría del átomo de silicio es tetraédrica distorsionada, con ángulos entre 95.7° (O(2)–Si(1)–O(3)) y 116.8° (O(2)–Si(1)–O(3)). Las distancias de enlace son muy similares a las del compuesto **3** y **4**. Tabla 3 de la página 64.

6.1.6 Caracterización de $[\text{GdCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$ (**6**)

Al igual que en los compuestos anteriores, el espectro obtenido mediante espectrometría de infrarrojo muestra bandas para el estiramiento de enlaces C–H de grupos metilo; en este caso se encuentran a $\tilde{\nu}$ 2966 y 2932 cm^{-1} . La banda en $\tilde{\nu}$ 1262 cm^{-1} indica la presencia de grupos *ter*-butilo.^[57] Además, la vibración asimétrica de los enlaces Si–O^[58] genera las bandas en $\tilde{\nu}$ 1013 y 1075 cm^{-1} (Ver Figura 19).

Cuando trató de medirse el punto de fusión se observó que el producto cambio de color a 95 °C, lo que indica descomposición antes de fundir.

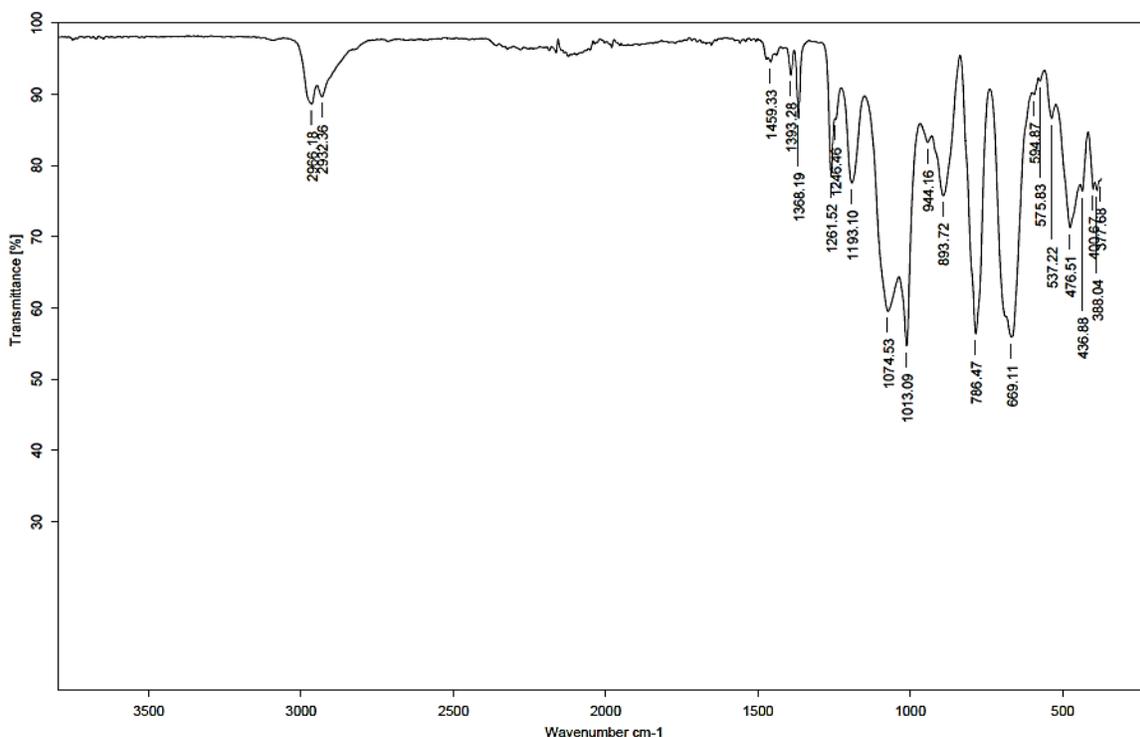


Figura 19. Espectro de infrarrojo para el compuesto $[\text{GdCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$.

Los cristales medidos, color café muy claro, revelaron que el compuesto **6** cristaliza en el sistema ortorrómbico en el grupo espacial *Pbca*. Este compuesto también presenta una interacción anagóstica (Figura 20). En este caso, la distancia entre los átomos H(12a) y Gd(1) es de 2.428 Å.

La geometría de la esfera de coordinación del gadolinio es, al igual que en el compuesto anterior, una bipirámide trigonal distorsionada, donde las posiciones ecuatoriales están ocupadas por los ligantes Cp1, Cp2 y O(1). Las posiciones axiales las ocupan los ligantes H(12a) y O(3). Los ángulos para las posiciones ecuatoriales son de 60.1° para Cp1–Cp2–O(1), 65.1° para Cp2–O(1)–Cp1 y para 54.8° O(1)–Cp1–Cp2 mientras que el ángulo entre los ligantes axiales es de 143.3°.

El átomo de silicio también tiene geometría tetraédrica distorsionada, en donde el

ángulo más agudo es el formado entre O(1)–Si(1)–O(3), debido también a la repulsión entre los átomos de oxígeno que presenta el anillo mencionado arriba. El ángulo más obtuso es de 116.9° y pertenece al ángulo O(2)–Si(1)–O(3).

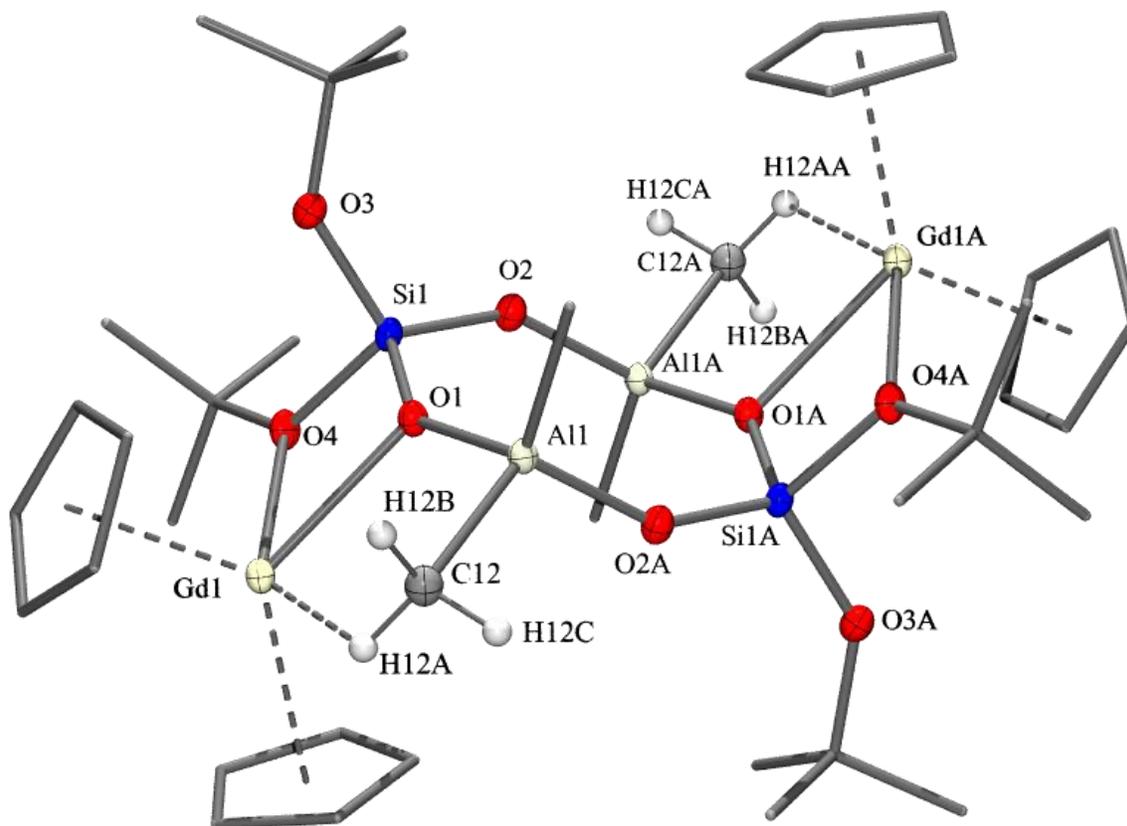


Figura 20. Estructura molecular del compuesto **6**. Los elipsoides térmicos están a 50% sólo para los átomos de Al, C(12), C(12A), O, Si e Y. Todos los átomos de hidrógeno, excepto H12A H12C y H12AA H12CA fueron eliminados para mayor claridad.

También la geometría alrededor del átomo de aluminio es tetraédrica ligeramente distorsionada, con ángulos C(11)–Al(1)–C(12) 110.0°, C(12)–Al(1)–O(1) 102.5°, C(11)–Al(1)–O(2) 111.4° y O(1)–Al(1)–O(2) 108.2° muy cercanos al valor teórico de 109.5°.

Al calcular centroides entre los tres átomos de hidrógeno de cada uno de los grupos metilo del aluminio y después obtener los ángulos centroide (H(11a), H(11b) y H(11c))–C(11)–Al(1) y centroide (H(12a), H(12b) y H(12c))–C(12)–Al(1) se encuentran valores de 179.9 y 162.9° respectivamente, en donde claramente

se observa que el grupo metilo del átomo C(12) está desviado por 17° de la geometría ideal (Figura 21).

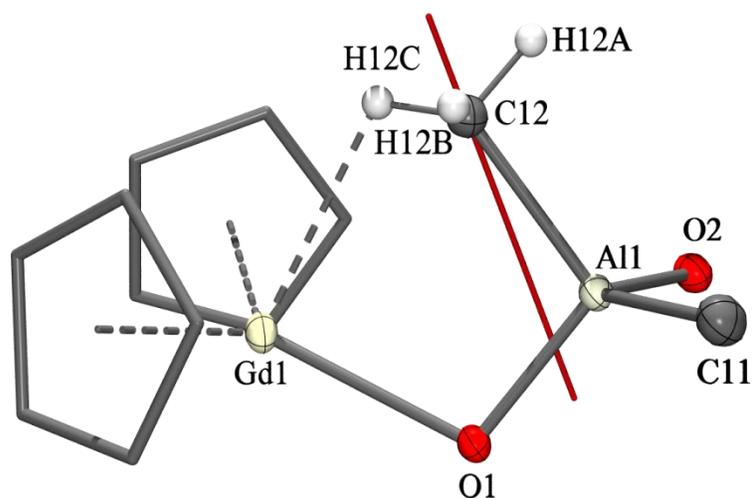


Figura 21. Desviación de 17° del ángulo ideal de 180° Al(1)–C(12)–Centroide ((H12A)(H12B)(H12C)).

6.1.7 Caracterización de $[\text{TbCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$ (**7**)

Las bandas importantes en el espectro de IR (Figura 22) son $\tilde{\nu}$ 2966 y 2931 cm^{-1} que pertenecen a los enlaces C–H de grupos CH_3 , la banda en $\tilde{\nu}$ 1259 cm^{-1} que indica la presencia de grupos *ter*-butilo^[57] y las últimas en $\tilde{\nu}$ 1074 y 1011 cm^{-1} que corresponden a la vibración asimétrica de los enlaces Si–O.^[58]

El compuesto **7** se descompone a 93 °C sin cambiar de fase.

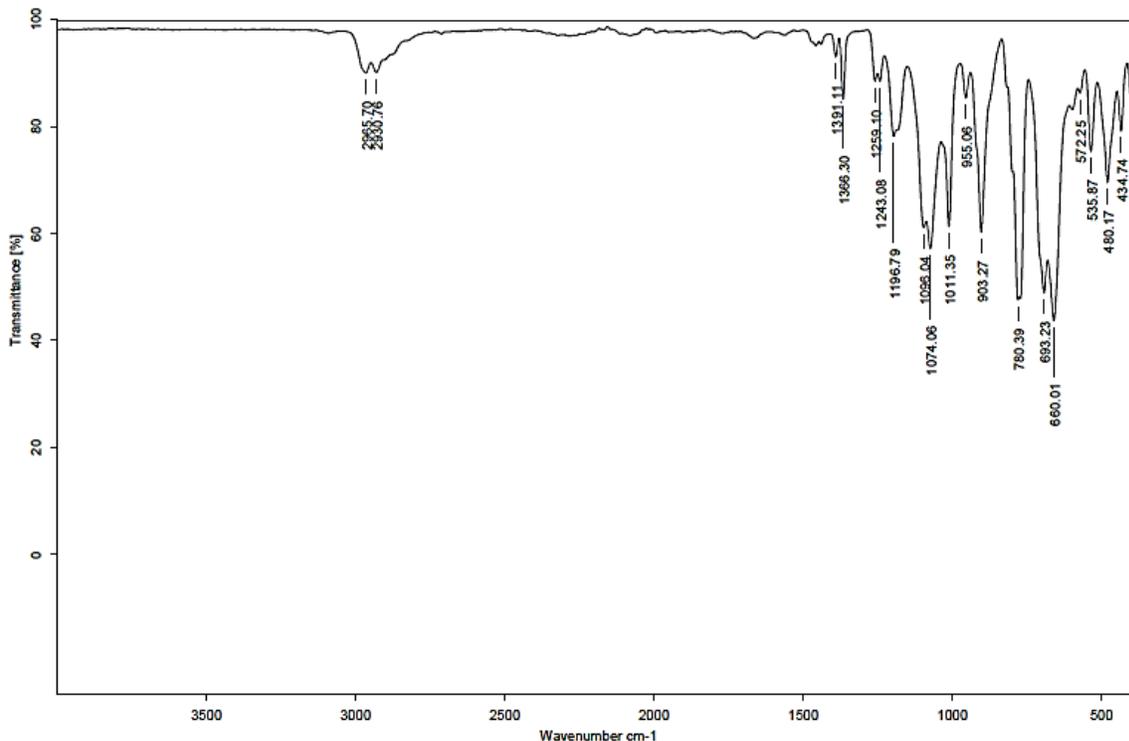


Figura 22. Espectro de infrarrojo para el compuesto $[\text{TbCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$.

La distancia entre el átomo H(12a)–Tb(1) es de 2.552 Å, formando una interacción anagóstica. La distancia hacia los otros dos átomos de hidrógeno del mismo grupo metilo es mayor de 3 Å por lo que la interacción antes mencionada es la única.

El compuesto $[\text{TbCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$, cristaliza en un sistema monoclinico en un grupo espacial $P2_1/n$. Al igual que los compuestos **1 – 6**, este es centrosimétrico (Figura 23).

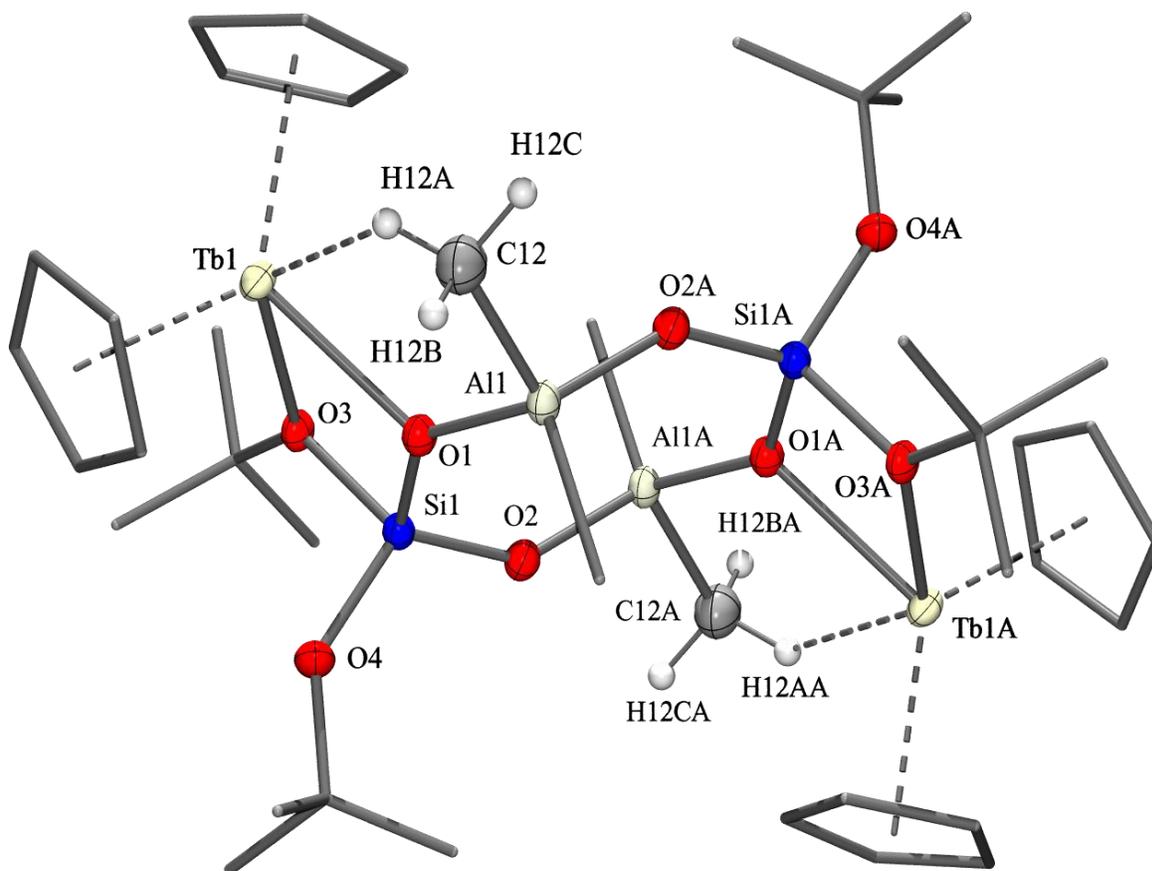


Figura 23. Estructura molecular del compuesto **7**. Los elipsoides térmicos están a 50% sólo para los átomos de Al, C(12), C(12A), O, Si e Y. Todos los átomos de hidrógeno, excepto H12A H12C y H12AA H12CA fueron eliminados para mayor claridad.

La geometría alrededor de los átomos silicio y aluminio es tetraédrica distorsionada, Mientras que la del átomo de terbio es una bipirámide trigonal distorsionada donde los ligantes ecuatoriales son Cp1, Cp2 y O(1) y los axiales son H(12a) y O(3) con un ángulo H(12a)–Tb(1)–O(3) de 133.4°.

El tetraedro distorsionado del átomo de silicio presenta valores que también están un poco fuera del valor ideal. Por ejemplo, el ángulo O(1)–Si(1)–O(3) mide 95.3(1)°. El ángulo O(1)–Si(1)–O(2) mide 112.6(1)° y está influido por la formación del anillo de ocho miembros que impide el movimiento del átomo O(2).

La geometría tetraédrica del átomo de aluminio es la menos distorsionada. El ángulo más agudo es el que se forma entre C(12)–Al(1)–O(1) es de 102.9(1)°; el más grande es entre C(11)–Al(1)–C(12) y mide 116.8 (2)°. El ángulo C(11)–Al(1)–O(2) es de 109.8(1)° y el O(1)–Al(1)–O(2) es de 107.5(9)°. La distancia de enlace Al(1)–C(11) es de 1.967(4) Å mientras que la de Al(1)–C(12) es un poco mayor con 1.987(3) Å. Al calcular centroides entre los átomos de hidrógeno de estos grupos y medir el ángulo entre el centroide, carbono y aluminio da un valor de 179.9° para el ángulo que contiene al átomo al átomo C(11), y para el que contiene al átomo C(12) es de 177.0°. Este ángulo es mayor que en todos los compuestos discutidos anteriormente, ya que solo se presenta una desviación de 3° contra el valor ideal de 180°.

6.1.8 Caracterización de [DyCp₂(AlMe₂)(μ-O^tBu)(μ-O)(μ₃-O)SiO^tBu]₂ (**8**)

El espectro obtenido mediante espectroscopía infrarroja muestra bandas generadas por el estiramiento de enlaces C–H de grupos metilo en $\tilde{\nu}$ 2967 y 2934 cm⁻¹, así como una en $\tilde{\nu}$ 1260 cm⁻¹ que indica la presencia de grupos *ter*-butilo.^[57] También se pueden observar dos bandas en $\tilde{\nu}$ 1070 y 1012 cm⁻¹ debido a la vibración asimétrica de los enlaces Si–O (Figura 24).^[58]

El compuesto **8**, al igual que los demás, se descompone sin cambiar de fase, notándose un ligero cambio de color en el sólido de blanco a amarillo muy claro a 95 °C.

El compuesto [DyCp₂(AlMe₂)(μ-O^tBu)(μ-O)(μ₃-O)SiO^tBu]₂, cristaliza en el sistema monoclinico en el grupo espacial *P*2₁/*n* (Figura 25).

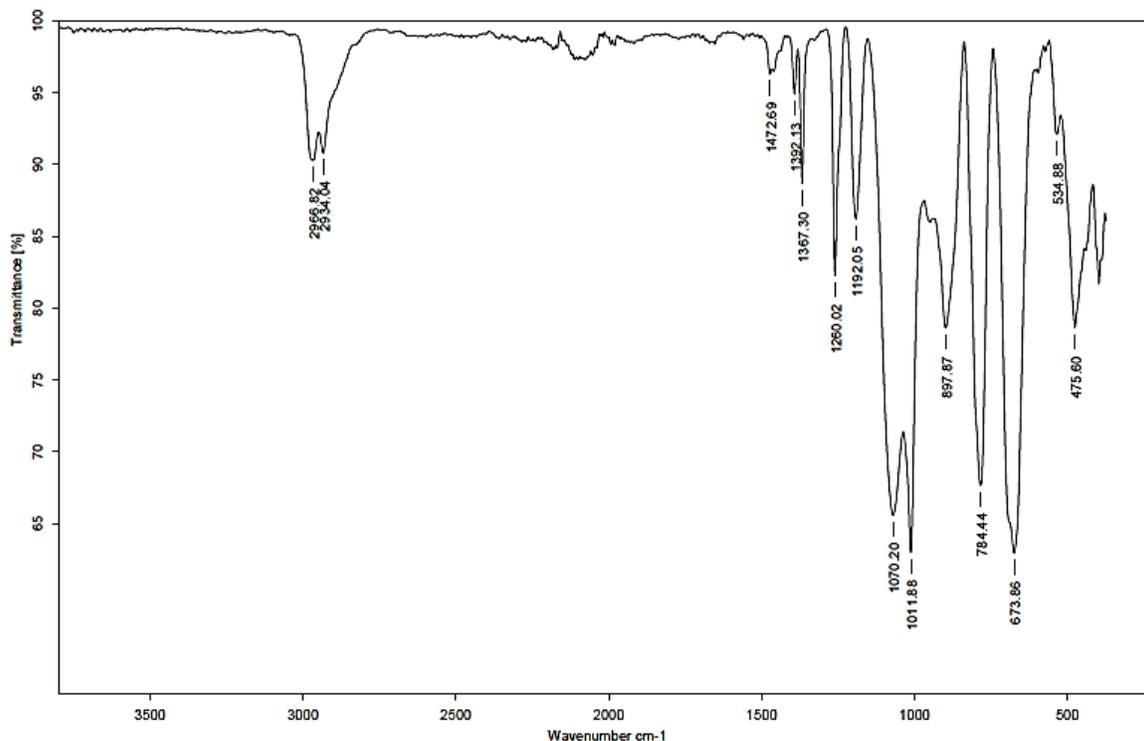


Figura 24. Espectro de infrarrojo para el compuesto
 $[\text{DyCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$.

Uno de los hidrógenos del grupo metilo (el H(12c)) está a 2.756 Å del átomo lantánido, lo que quiere decir que se presenta una interacción anagóstica; cabe mencionar que la distancia es menor que la suma de los radios van der Waals (3.03 Å). Esta interacción provoca que la geometría alrededor del átomo de disprosio sea una bipirámide trigonal distorsionada. Las posiciones ecuatoriales de la bipirámide trigonal las ocupan los ligantes Cp1, Cp2 y O(1) mientras que en las axiales están los ligantes H(12c) y O(3). El valor de los ángulos son 66° (Cp1–O(1)–Cp2), 54.2° (O(1)–Cp2–Cp1), 59.8° (Cp2–Cp1–O(1)), 132.2° (H(12C)–Dy(1)–O(3)).

El entorno geométrico del átomo de silicio no cambia a lo largo de la serie de los compuestos, presentando también en el compuesto **8** un tetraedro distorsionado con ángulos entre 94.9(1)° (O(1)–Si(1)–O(3)) que forma parte del anillo lateral de

cuatro miembros) a $116.9(1)^\circ$ (O(2)–Si(1)–O(3)) en donde ambos oxígenos forman parte de un anillo diferente.

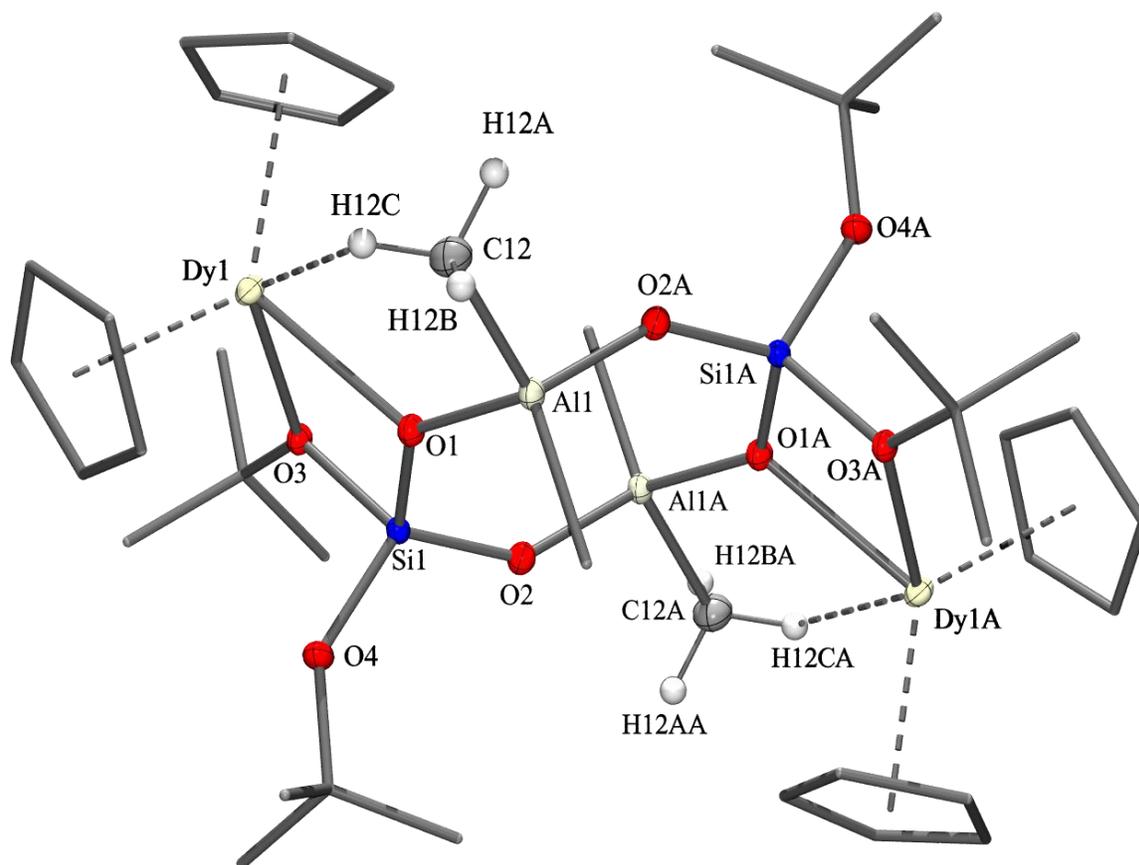


Figura 25. Estructura molecular del compuesto **8**. Los elipsoides térmicos están a 50% sólo para los átomos de Al, C(12), C(12A), O, Si e Y. Todos los átomos de hidrógeno, excepto H12A H12C y H12AA H12CA fueron eliminados para mayor claridad.

El modo de coordinación del átomo Al(1) da una geometría tetraédrica poco distorsionada en donde el ángulo más agudo es de $103.0(1)^\circ$ para O(1)–Al(1)–C(12) y el mayor es de $117.7(1)^\circ$ para C(11)–Al(1)–C(12). El resto de los ángulos están muy cerca de 109.5° (O(1)–Al(1)–C(11) con $108.5(1)^\circ$, C(11)–Al(1)–O(2) con $109.8(1)^\circ$, O(1)–Al(1)–O(2) con $107.2(1)^\circ$ y O(2)–Al(1)–C(12) con $110.1(1)^\circ$). Las distancias de enlace C(11)–Al(1) ($1.970(2)$ Å) y C(12)–Al(1) ($1.982(2)$ Å) son muy similares. En los ángulos centroide (H(a), H(b) y H(c))–C(12)–Al(1) hay una pequeña diferencia ya que el ángulo en el que participa el átomo C(12) está

desviado 4.4° respecto a una línea recta mientras el del C(11) mide 179.9° . El grupo metilo que se encuentra desviado tiene una distancia de enlace C(12)–Al(1) de $1.982(2)$ Å y el otro enlace C(11)–Al(1) mide $1.970(2)$ Å.

6.1.9 Caracterización de $[\text{ErCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$ (9)

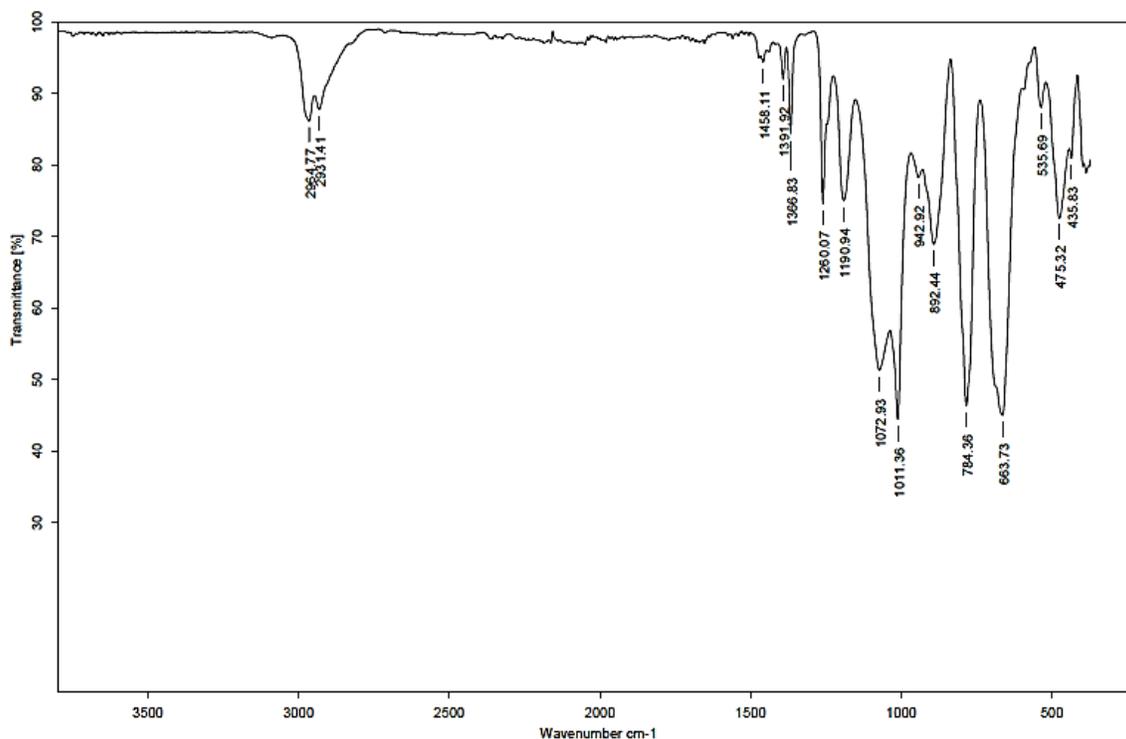


Figura 26. Espectro de infrarrojo para el compuesto $[\text{ErCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$.

En este espectro de infrarrojo del compuesto encontramos bandas para la vibración de enlaces C–H de grupos CH_3 en $\tilde{\nu}$ 2965 y 2931 cm^{-1} y en $\tilde{\nu}$ 1260 cm^{-1} para grupos *ter*-butilo.^[57] Las bandas en $\tilde{\nu}$ 1073 y 1011 cm^{-1} son producto de las vibraciones asimétricas de los enlaces Si–O (Figura 26).^[58]

[ErCp₂(AlMe₂)(μ-O^tBu)(μ-O)(μ₃-O)SiO^tBu]₂, comenzó a descomponerse a una temperatura de 91 °C, sin cambiar a estado líquido al intentar medir su punto de fusión.

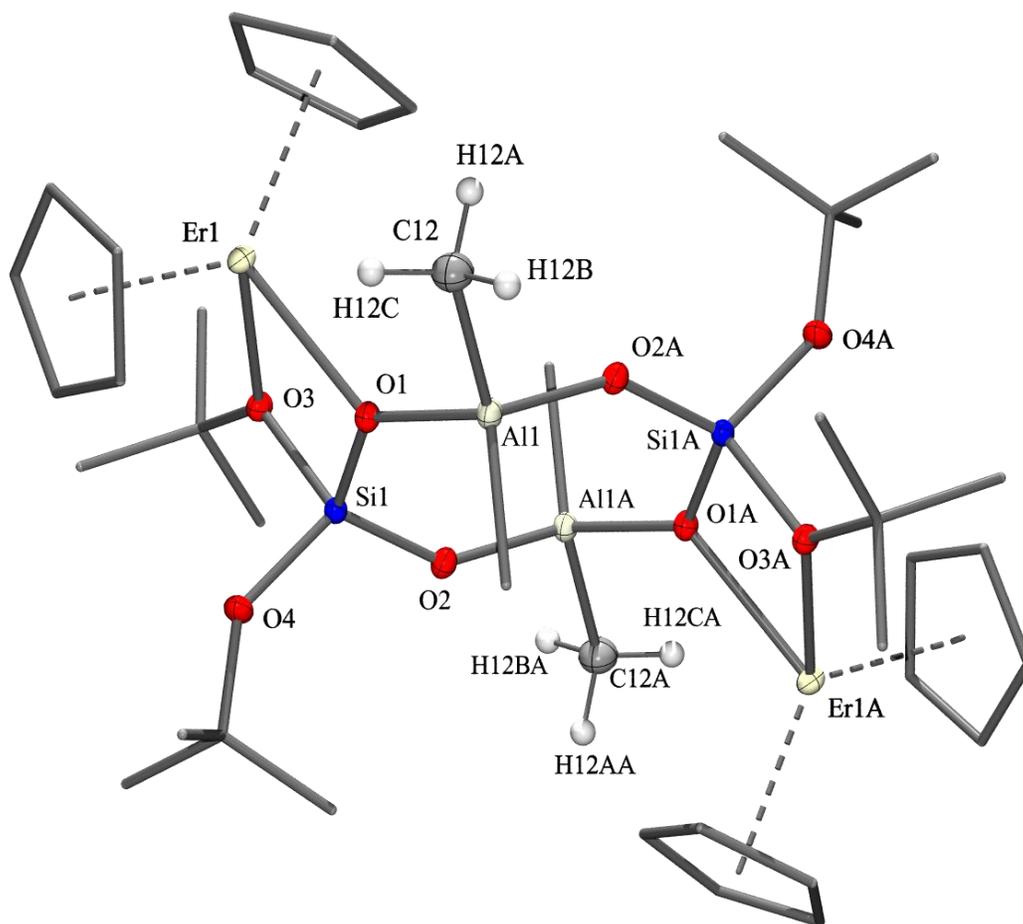


Figura 27. Estructura molecular del compuesto **9**. Los elipsoides térmicos están a 50% sólo para los átomos de Al, C(12), C(12A), O, Si e Y. Todos los átomos de hidrógeno, excepto H12A H12C y H12AA H12CA fueron eliminados para mayor claridad.

Se obtuvieron cristales de color pálido del compuesto **9**, que fueron utilizados para determinar la estructura cristalina de **9** mediante difracción de rayos X. **9** cristaliza en el sistema monoclinico en el grupo espacial $P2_1/n$ y la molécula se encuentra sobre un centro de inversión, como se muestra en la Figura 27.

La geometría de la esfera de coordinación del átomo de silicio es tetraédrica distorsionada con ángulos casi idénticos a los del compuesto **8**. Ver tabla 4 de la página 65.

Para el átomo de aluminio, el modo de coordinación es tetraédrico. El valor del ángulo más agudo es de $104.8(1)^\circ$ para C(12)–Al(1)–O(1) y el más obtuso de $117.6(1)^\circ$ pertenece a C(11)–Al(1)–C(12). Las distancias de enlace C(11)–Al(1) de $1.970(2) \text{ \AA}$ y C(12)–Al(1) de $1.976(2) \text{ \AA}$ no presentan una diferencia significativa entre ellos. Los ángulos centroide(H(11a), H(11b) y H(11c))–C(11)–Al(1) y centroide(H(12a), H(12b) y H(12c))–C(12)–Al(1) miden 180 y 173.1° respectivamente. Una diferencia importante en esta estructura es que las distancias de los átomos de hidrógeno pertenecientes al átomo C(12) son mayores de 3 \AA lo que no podría favorecer a ninguna interacción que pudiera darse entre el átomo de erbio y alguno de los hidrógenos. En este compuesto el entorno de coordinación del átomo lantánido es tetraédrico.

6.1.10 Caracterización de $[\text{YbCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$ (**10**)

Este compuesto se caracterizó mediante espectroscopía de infrarrojo, obteniendo el espectro mostrado en la Figura 28. En él pueden verse bandas en $\tilde{\nu}$ 2975 y 2930 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones de enlaces C–H de grupos metilo y las bandas que caracterizan a la vibración asimétrica de los enlaces Si–O^[58] en $\tilde{\nu}$ 1066 y 1012 cm^{-1} , así como una banda en $\tilde{\nu}$ 1243 cm^{-1} correspondiente a la vibración del esqueleto de cuatro carbonos del grupo *ter*-butilo.^[57]

También se trató de caracterizar midiendo el punto de fusión; sin embargo, el compuesto descompone a $93 \text{ }^\circ\text{C}$, sin cambiar a estado líquido.

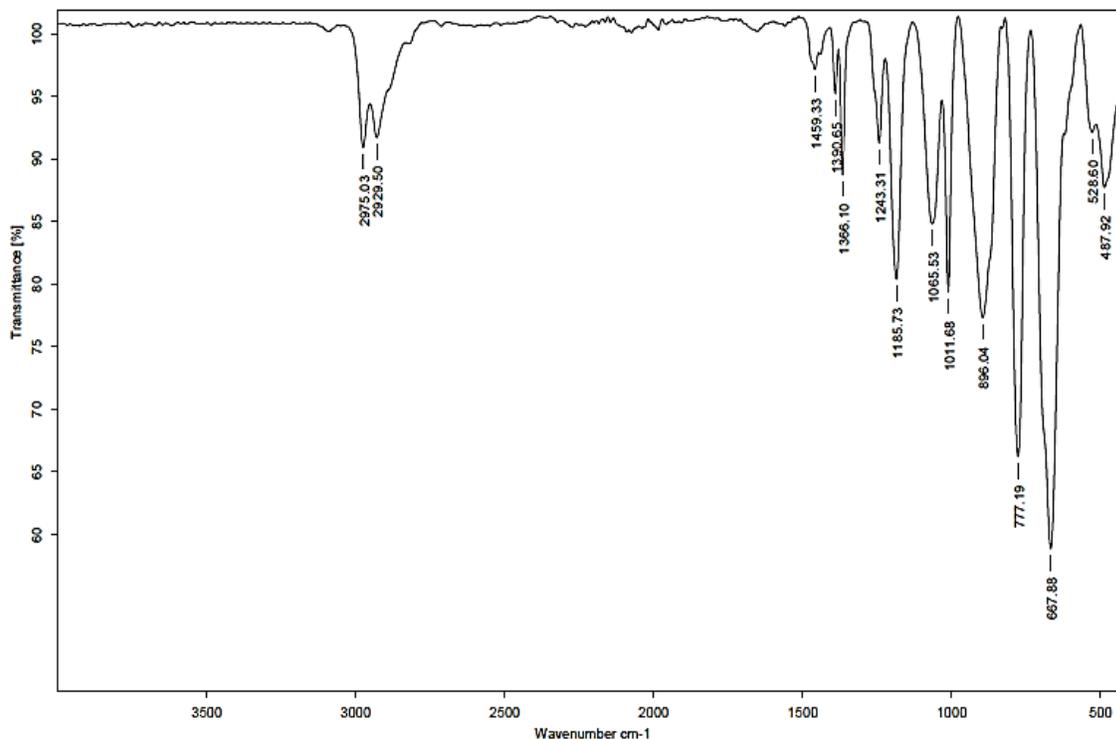


Figura 28. Espectro de infrarrojo para el compuesto
 $[\text{YbCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$.

El compuesto **10** también se intentó caracterizar mediante difracción de rayos X de monocristal pero no se logró obtener ningún cristal sino un sólido poco definido con aspecto opaco en todas las ocasiones.

Igual que en el caso del compuesto **2**, esta reacción, así como las cristalizaciones se hicieron tres veces, tratando de llevarlas a cabo exactamente de la misma manera y tampoco se logró obtener cristales. Sin embargo, la comparación del espectro infrarrojo de **10** con los de **1** a **9** nos permite sugerir una estructura idéntica a las de **1** a **9**.

6.2 Comparación entre los compuestos 1-10

Para fines de la siguiente discusión, es necesario conocer los valores de los radios covalentes de los metales lantánidos utilizados. Estos se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Radios covalentes de la serie de lantánidos usados.

Ln	Y	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb	Dy	Er	Yb
$r(\text{Å})$	1.90	2.04	2.03	2.01	1.98	1.96	1.94	1.92	1.89	1.87

La síntesis de los compuestos **1** a **10** se realizó exactamente de la misma forma en cada una de las reacciones. Las estructuras cristalinas que fue posible obtener mediante estudios de difracción de rayos X revelan que son isoestructurales entre sí. Sin embargo, los ángulos y distancias de enlace varían, y con ellos la conformación de los anillos y orientación de los diversos ligantes en la estructura. La razón de estas diferencias es el radio covalente que posee cada uno de los átomos lantánidos, por lo que se analizarán y compararán las distancias y ángulos selectos para los compuestos **1** y **3 – 9** en base a la Tabla 3 y 4.

Tabla 3. Distancias de enlaces (Å) selectas para los compuestos .

Enlace	Ln = Y (1)	Ln = Pr (3)	Ln = Nd (4)	Ln = Sm (5)	Ln = Gd (6)	Ln = Tb (7)	Ln = Dy (8)	Ln = Er (9)
Ln(1)–O(1)	2.267(1)	2.452(1)	2.437(1)	2.355(1)	2.331(2)	2.299(2)	2.281(1)	2.258(1)
Ln(1)–O(3)	2.442(1)	2.614(1)	2.596(1)	2.593(1)	2.580(2)	2.530(2)	2.493(1)	2.417(1)
Ln(1)–Cp(1)	2.359(1)	2.495(1)	2.480(1)	2.435(1)	2.410(1)	2.382(1)	2.365(1)	2.338(1)
Ln(1)–Cp(2)	2.358(1)	2.501(1)	2.461(1)	2.441(1)	2.418(1)	2.382(1)	2.364(1)	2.333(1)
Si(1)–O(1)	1.638(1)	1.626(2)	1.624(1)	1.628(1)	1.628(2)	1.633(2)	1.636(1)	1.639(1)

Si(1)–O(2)	1.574(1)	1.577(2)	1.577(1)	1.579(1)	1.581(2)	1.579(2)	1.577(1)	1.574(1)
Si(1)–O(3)	1.692(1)	1.675(2)	1.679(1)	1.683(1)	1.684(2)	1.684(2)	1.688(1)	1.695(1)
Si(1)–O(4)	1.608(1)	1.622(2)	1.623(1)	1.613(1)	1.612(2)	1.609(2)	1.611(1)	1.611(1)
Al(1)–O(1)	1.828(1)	1.793(2)	1.794(1)	1.802(1)	1.801(2)	1.813(2)	1.822(1)	1.832(1)
Al(1)–C(11)	1.970(2)	1.961(2)	1.967(2)	1.954(2)	1.951(2)	1.967(4)	1.970(2)	1.970(2)
Al(1)–C(12)	1.976(2)	2.005(2)	2.010(2)	2.000(2)	2.001(2)	1.987(3)	1.982(2)	1.976(2)

Tabla 4. Ángulos de enlace selectos (°), para los compuestos
 $[\text{LnCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$.

Ángulos	Ln= Y (1)	Ln= Pr (3)	Ln= Nd (4)	Ln= Sm (5)	Ln= Gd (6)	Ln= Tb (7)	Ln= Dy (8)	Ln= Er (9)
Cp(1)– Ln(1)–O(3)	109.9	109.7	109.1	105.3	105.0	107.7	108.9	110.5
Cp(1)– Ln(1)–Cp(2)	128.4	122.0	122.0	126.6	127.5	127.8	128.2	128.7
Cp(2)– Ln(1)–O(1)	118.6	103.1	103.8	122.5	121.3	121.4	120.1	117.5
O(1)– Ln(1)–O(3)	62.5(1)	57.9(1)	58.3(1)	59.3(1)	59.7(1)	60.8(1)	61.6(1)	63.1(1)
Ln(1)– O(1)–Si(1)	104.3(1)	106.2(1)	106.0(1)	107.6(1)	107.7(1)	106.0(1)	105.3(1)	103.7(1)
O(1)–Si(1)– O(2)	113.2(1)	114.7(1)	114.7(1)	112.0(1)	111.9(1)	112.6(1)	113.0(1)	113.2(1)
O(2)–Si(1)– O(4)	115.2(1)	105.4(1)	114.0(1)	114.5(1)	114.6(1)	115.1(1)	115.1(1)	115.1(1)

O(1)–Si(1)– O(3)	94.6(1)	96.7(1)	96.1(1)	95.7(1)	95.6(1)	95.3(1)	94.9(1)	94.5(1)
O(3)–Si(1)– O(4)	102.1(1)	105.4(1)	105.4(1)	103.6(1)	103.6(1)	102.5(1)	102.2(1)	102.2(1)
Si(1)–O(3)– Ln(1)	95.7(1)	98.2(1)	97.9(1)	93.3(1)	95.8(1)	95.3(1)	95.7(1)	95.8(1)
Ln(1)– O(1)–Al(1)	121.8(1)	105.7(1)	105.7(1)	106.2(1)	105.9(1)	115.3(1)	118.6(1)	123.5(1)
O(1)–Al(1)– C(11)	108.3(1)	113.4(1)	113.6(1)	113.0(1)	113.2(1)	109.1(2)	108.5(1)	107.8(1)
O(1)–Al(1)– C(12)	104.0(1)	101.2(1)	101.3(1)	102.5(1)	102.5(1)	102.9(1)	103.0(1)	104.8(1)
C(11)– Al(1)–C(12)	117.6(1)	114.1(1)	113.9(1)	110.3(1)	110.0(1)	116.8(1)	117.7(1)	117.6(1)
C(11)– Al(1)–O(2)	109.5(1)	112.0(1)	111.9(1)	111.5(1)	111.4(1)	109.8(1)	109.8(1)	109.5(1)
O(1)–Al(1)– O(2)	106.7(1)	108.5(1)	108.5(1)	108.0(1)	108.2(1)	107.5(1)	107.2(1)	106.4(1)
Si(1)–O(1)– Al(1)	133.2(1)	148.1(1)	148.2(1)	145.2(1)	145.6(1)	137.9(1)	135.3(1)	132.1(1)

La diferencia más apreciable a simple vista es que seis de las ocho estructuras obtenidas tienen interacciones anagósticas entre los centros lantánidos con uno o dos átomos de hidrógeno de uno de los grupos metilo unidos al átomo de aluminio.

El compuesto con praseodimio como lantánido es similar al que contiene neodimio porque ambos presentan interacciones anagósticas con dos átomos de hidrógeno, mientras que los compuestos con samario, gadolinio, terbio y disprosio presentan

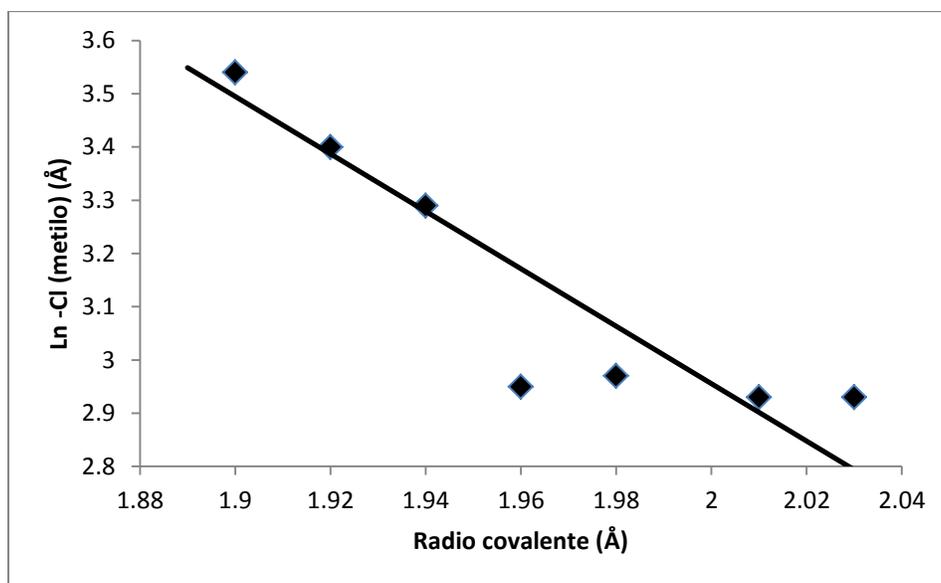
esta interacción con un solo hidrógeno.

Tabla 5. Dependencia de la distancia Ln–C(12) al radio covalente del metal lantánido.

Ln	Radio covalente (Å)	Ln–C(12) (Å)	Gpo. Espacial
Er (9)	1.89	3.63	<i>P2₁/n</i>
Y (1)	1.90	3.54	<i>P2₁/n</i>
Dy (8)	1.92	3.40	<i>P2₁/n</i>
Tb (7)	1.94	3.29	<i>P2₁/n</i>
Gd (6)	1.96	2.95	<i>Pbca</i>
Sm (5)	1.98	2.97	<i>Pbca</i>
Nd (4)	2.01	2.93	<i>P2₁/c</i>
Pr (3)	2.03	2.93	<i>P2₁/c</i>

La longitud de los enlaces anagósticos en el compuesto **2** de Pr(1) hacia H(12a) y H(12b) son de 2.612 y 2.926 Å respectivamente, para Nd(1)–H(12a) es 2.585 Å y para Nd(1)–H(12b) es 2.996 Å. Para el compuesto **5**, la distancia Sm(1)–H(12a) es de 2.494 Å pero hacia el átomo H(12b) ya es de 3.316 Å de forma que este último ya no forma ninguna interacción. En el compuesto **6**, la distancia Gd(1)–H(12a) es de 2.428 Å y hacia H(12b) ya hay más de 3 Å, mientras que en el compuesto **7** la distancia Tb(1)–(12a) es de 2.552 Å y hacia (H12b) es mayor a 3 Å. Comparando las distancias, se observa que la distancia entre el átomo lantánido hacia H(12a) va disminuyendo mientras el radio aumenta, mientras que hacia H(12b) la distancia aumenta con el aumento del radio covalente de los lantánidos. En la siguiente tabla (Tabla 5) se pueden comparar los tamaños de radio covalente así como la distancia hacia C(12) y el grupo espacial para los compuestos **1, 3 – 9**.

Como puede observarse en la tabla anterior, la disminución de los radios es pequeña entre los elementos; en cambio, la diferencia en la distancia Ln–C es mucho más notoria. La diferencia más notoria se da entre el Gd y el Tb con 0.34 Å debido al cambio del grupo espacial, lo cual es causado por la diferencia de radios atómicos entre los átomos lantánidos.



Gráfica 1. Dependencia de la distancia Ln–C(12) con el radio covalente del metal lantánido.

Al graficar la distancia Ln–C(12) contra el radio covalente de los átomos lantánidos (ver Gráfica 1), se puede ver claramente que esta distancia va disminuyendo hasta que del compuesto con gadolinio hacia adelante es muy parecida, llegando a ser igual para neodimio y praseodimio. Esto implica que la distancia más pequeña posible entre el átomo lantánido y el carbono del grupo metilo es de 2.93 Å. Esta distancia está muy por debajo de la suma de los radios de van der Waals que es de 3.7 Å ($C_r \text{ van der Waals} = 1.7 \text{ Å}$ y $Pr_r \text{ van der Waals} = 2.0 \text{ Å}$) y muy cerca de la suma de los radios covalentes que es de 2.71 Å ($C_r \text{ cov.} = 0.68 \text{ Å}$ y $Pr_r \text{ cov.} = 2.03 \text{ Å}$).

Los compuestos con los lantánidos más pequeños cristalizan en el mismo grupo espacial $P2_1/n$ (Y, Er, Dy, Tb). Los compuestos **1** y **9** poseen una superficie tan

pequeña que no logran atraer a los átomos de hidrógeno de los grupos metilo hacia sí. Sin embargo, el compuesto **8** con disprosio, cuyo radio covalente es de 1.92 Å, si forma una interacción anagóstica con un átomo de hidrógeno. El compuesto **7** cuyo átomo lantánido es terbio, con un radio covalente de 1.94 Å, presenta una interacción anagóstica fuerte con un átomo de hidrógeno.

Cuando a lo largo de la serie lantánida se llega a los compuestos con Gd y Sm, el radio covalente ha aumentado, lo cual ocasiona una atracción más fuerte de los átomos de hidrógeno hacia el átomo lantánido, generándose una interacción anagóstica fuerte. La atracción a los átomos H incrementa, lo cual ocasiona que el átomo C(12) se acerque mucho más (la diferencia en la distancia Ln–C(12) entre el compuesto con Tb y Gd es de 0.34 Å). Esto obliga a que el anillo de ocho miembros adquiera una conformación diferente y cristalice en el grupo espacial *Pbca*. Para los compuestos **3** y **4** se presenta una nueva conformación de anillo, cristalizando en el grupo espacial *P2₁/c*. Esto es debido a una atracción mucho más fuerte entre los átomos de hidrógeno de los grupos metilo unidos al átomo de aluminio y los átomos lantánidos, cuyos radios covalentes son los más grandes dentro de los utilizados y por lo tanto tienen una mayor superficie en la cual pueden formarse interacciones anagósticas a dos átomos de hidrógeno unidos a C(12), obligando a este último a acercarse mucho más a los átomos Pr(1) y Nd(1).

Las distancias Ln–O(1) y Ln–O(3) disminuyen con la disminución de los radios covalentes para los átomos lantánidos. La distancia del lantánido es más grande hacia el átomo O(3) que hacia el O(1), confirmando el carácter donador – aceptor del primer enlace, mientras que el segundo (Ln–O(1)) tiene carácter covalente.

Las distancias del átomo lantánido hacia Cp1 y Cp2 varían de acuerdo a los radios covalentes de los metales lantánidos, siendo más grandes para los compuestos que presentan interacciones anagósticas. Este efecto se debe al acercamiento del átomo lantánido al átomo C(12), por lo cual, los grupos Cp están más impedidos lo cual resulta en una distancia Ln–Cp más larga. Las distancias entre los compuestos **3** y **4** son muy parecidas, sobre todo respecto al Cp1, esto se debe a que las distancias del metal lantánido hacia el carbono son iguales.

Las distancias entre los enlaces del átomo Si(1) hacia los átomos de oxígeno (1), (2), (3) y (4) son muy similares al comparar cada una a lo largo de la serie de los compuestos lantanoaluminosilicato. La geometría alrededor de los átomos de silicio es tetraédrica, y cada uno de los ángulos observados, son muy parecidos comparados con las demás estructuras, variando entre 2 y 5°. El ángulo más agudo es O(1)–Si(1)–O(3) debido a que las repulsiones entre los átomos de oxígeno y el átomo de silicio con el átomo lantánido no permiten abrir más el ángulo.

Las distancias de enlace entre Al(1)–C(11) y Al(1)–C(12), así como el ángulo C(11)–Al(1)–C(12) son muy similares entre una estructura y otra. Al aumentar el radio covalente, la interacción entre el átomo lantánido y el grupo metilo es más fuerte, lo que ocasiona que el enlace Al–CH₃ se haga más lábil debido a que la distancia entre el átomo de aluminio y el átomo C(12) aumente.

Estas pequeñas diferencias causan hasta cambios en la conformación del anillo central de ocho miembros entre los compuestos (Figura 29).

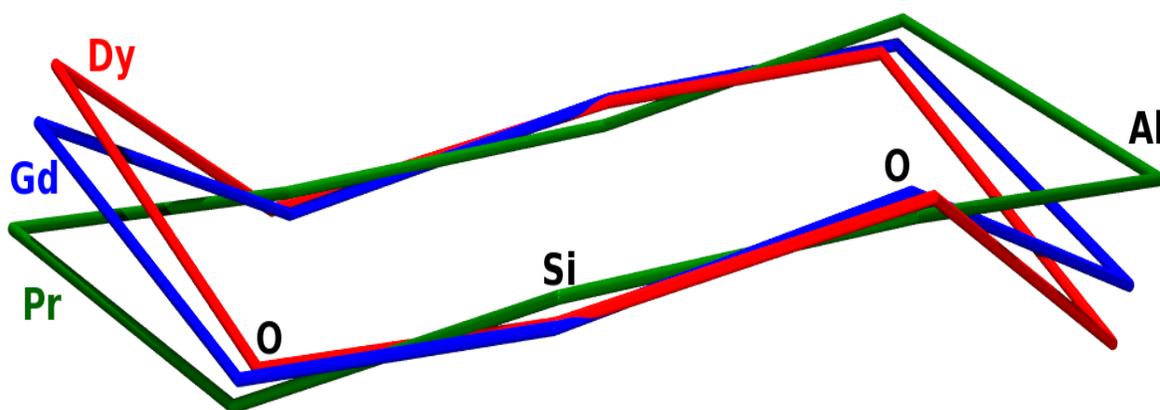


Figura 29. Comparación de las conformaciones de los anillos de 8 miembros para los compuestos **3**, **6** y **8** que presentan los grupos espaciales $P2_1/c$, $Pbca$ y $P2_1/n$ respectivamente.

Todos estos pequeños cambios entre una estructura y otra se deben a las diferencias entre los radios covalentes de los átomos lantánidos presentes en los compuestos. Como se observa en la figura anterior todas las conformaciones de estos anillos de ocho miembros son de silla-silla.

Los compuestos obtenidos no presenta interacciones intermoleculares de ningún tipo, ni con otra molécula del compuesto ni con una molécula de disolvente ya que los átomos que podrían formar interacciones se encuentran a una distancia de más de 4 Å y no hay moléculas de disolventes entre ellas. Debido al volumen de los grupos *ter*-butilo que protegen a los grupos Cp, tampoco existen interacciones $\pi - \pi$ entre ellos.

7 Conclusiones

En esta tesis se presentó una estrategia novedosa para generar aluminosilicatos heterobimetálicos con metales lantánidos solubles con la unidad Al–O–Si a partir de lantanidosilicatos moleculares de fórmula $[\text{LnCp}_2(\mu\text{-OH}\cdot\text{thf})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$ (donde Ln = Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er e Yb) y AlMe_3 .

Al hacer reaccionar los compuestos $[\text{LnCp}_2(\mu\text{-OH}\cdot\text{thf})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$ con trimetil aluminio se observó desprotonación del grupo OH y la formación de un anillo de ocho miembros, obteniendo compuestos con la fórmula general $[\text{LnCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$, comprobando que los lantanidosilicatos presentan una reactividad general.

Se corroboró que la diferencia de radios covalentes a lo largo de la serie de elementos lantánidos establece tendencias claras respecto a la conformación de los anillos y grupos espaciales que adquieren los compuestos, así como en las distancias de enlace y ángulos, donde los anteriores dependen de la presencia y tipo de interacción anagóstica entre uno de los grupos metilo enlazados al átomo de aluminio y el átomo lantánido.

8 Apéndice

Datos cristalográficos para $[\text{YCp}_2(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{SiO}^t\text{Bu}]_2$ (**1**):

Fórmula	$\text{C}_{40}\text{H}_{68}\text{Al}_2\text{O}_8\text{Si}_2\text{Y}_2$
Peso molecular	964.90
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	$P2_1/n$
Temperatura, K	100(2)
a , Å	9.2750(2)
b , Å	25.3971(6)
c , Å	10.3584(2)
α , deg	90
β , deg	110.167(1)
γ , deg	90
Volumen, Å ³	2290.41(9)
Z	2
$\rho_{\text{calc.}}$, g·cm ⁻³	1.399
μ , mm ⁻¹	2.658
$F(000)$	1008
Tamaño del cristal, mm ³	0.13 x 0.27 x 0.34
Intervalo θ , deg	2.84 a 25.04
Índices	$-11 \leq h \leq 11$ $-30 \leq k \leq 30$ $-12 \leq l \leq 12$
Reflexiones colectadas	19866
Reflexiones independientes (R_{int})	3998 (0.0218)
No. datos /Restricciones / Parámetros	3998 / 0 / 252
GoF en F^2	0.980
R_1 , ^a wR_2 ^b ($I > 2\sigma(I)$)	0.0191, 0.0459
R_1 , ^a wR_2 ^b (todos los datos)	0.0220, 0.0470
Punto residual máximo/mínimo, e·Å ⁻³	0.259 / -0.203

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

Datos cristalográficos para [PrCp₂(AlMe₂)(μ-O^tBu)(μ-O)(μ₃-O)SiO^tBu]₂ (**3**):

Fórmula	C ₄₀ H ₆₈ Al ₂ O ₈ Si ₂ Pr ₂
Peso molecular	1068.90
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Temperatura, K	296(2)
<i>a</i> , Å	9.9550(4)
<i>b</i> , Å	23.6325(9)
<i>c</i> , Å	10.5348(4)
<i>α</i> , deg	90
<i>β</i> , deg	106.662(1)
<i>γ</i> , deg	90
Volumen, Å ³	2374.4(2)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{calc.}}$, g·cm ⁻³	1.495
μ , mm ⁻¹	2.160
<i>F</i> (000)	1088
Tamaño del cristal, mm ³	0.04 x 0.13 x 0.16
Intervalo θ , deg	2.14 a 25.03
Índices	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -28 ≤ <i>k</i> ≤ 28 -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12
Reflexiones colectadas	20810
Reflexiones independientes (<i>R</i> _{int})	4200 (0.0252)
No. datos /Restricciones / Parámetros	4200 / 264 / 306
GoF en <i>F</i> ²	1.069
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0184, 0.0415
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (todos los datos)	0.0203, 0.0423
Punto residual máximo/mínimo, e·Å ⁻³	0.707 / -0.716

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

Datos cristalográficos para [NdCp₂(AlMe₂)(μ-O^tBu)(μ-O)(μ₃-O)SiO^tBu]₂ (**4**):

Fórmula	C ₄₀ H ₆₈ Al ₂ O ₈ Si ₂ Nd ₂
Peso molecular	1075.56
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	<i>P2₁/c</i>
Temperatura, K	296(2)
<i>a</i> , Å	9.9423(4)
<i>b</i> , Å	23.6170(9)
<i>c</i> , Å	10.5142(4)
<i>α</i> , deg	90
<i>β</i> , deg	106.767(1)
<i>γ</i> , deg	90
Volumen, Å ³	2363.9(2)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{calc.}}$, g·cm ⁻³	1.511
μ , mm ⁻¹	2.305
<i>F</i> (000)	1092
Tamaño del cristal, mm ³	0.04 x 0.16 x 0.20
Intervalo θ , deg	2.14 a 27.50
Índices	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -30 ≤ <i>k</i> ≤ 30 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Reflexiones colectadas	50688
Reflexiones independientes (<i>R</i> _{int})	5416 (0.0351)
No. datos /Restricciones / Parámetros	5416 / 299 / 306
GoF en <i>F</i> ²	1.082
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0172, 0.0378
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (todos los datos)	0.0203, 0.0388
Punto residual máximo/mínimo, e·Å ⁻³	0.511 / -0.880

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

Datos cristalográficos para [SmCp₂(AlMe₂)(μ-O^tBu)(μ-O)(μ₃-O)SiO^tBu]₂ (**5**):

Fórmula	C ₄₀ H ₆₈ Al ₂ O ₈ Si ₂ Sm ₂
Peso molecular	1087.78
Sistema Cristalino	Ortorrómbico
Grupo Espacial	<i>Pbca</i>
Temperatura, K	100(2)
<i>a</i> , Å	11.9764(4)
<i>b</i> , Å	15.0961(5)
<i>c</i> , Å	25.9781(9)
<i>α</i> , deg	90
<i>β</i> , deg	90
<i>γ</i> , deg	90
Volumen, Å ³	4696.8(3)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calc.}}$, g·cm ⁻³	1.538
μ , mm ⁻¹	2.609
<i>F</i> (000)	2200
Tamaño del cristal, mm ³	0.11 x 0.30 x 0.31
Intervalo θ , deg	1.57 a 25.06
Índices	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 30
Reflexiones colectadas	19317
Reflexiones independientes (<i>R</i> _{int})	4117 (0.0162)
No. datos /Restricciones / Parámetros	4117 / 6 / 260
GoF en <i>F</i> ²	1.046
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0142, 0.0336
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (todos los datos)	0.0158, 0.0342
Punto residual máximo/mínimo, e·Å ⁻³	0.402 / -0.236

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

Datos cristalográficos para [GdCp₂(AlMe₂)(μ-O^tBu)(μ-O)(μ₃-O)SiO^tBu]₂ (**6**):

Fórmula	C ₄₀ H ₆₈ Al ₂ O ₈ Si ₂ Gd ₂
Peso molecular	1101.58
Sistema Cristalino	Ortorrómbico
Grupo Espacial	<i>Pbca</i>
Temperatura, K	100(2)
<i>a</i> , Å	11.9366(5)
<i>b</i> , Å	15.1515(7)
<i>c</i> , Å	25.876(1)
<i>α</i> , deg	90
<i>β</i> , deg	90
<i>γ</i> , deg	90
Volumen, Å ³	4679.8(4)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calc.}}$, g·cm ⁻³	1.564
μ , mm ⁻¹	2.944
<i>F</i> (000)	2216
Tamaño del cristal, mm ³	0.17 x 0.19 x 0.22
Intervalo θ , deg	2.32 a 25.04
Índices	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -30 ≤ <i>l</i> ≤ 30
Reflexiones colectadas	28980
Reflexiones independientes (<i>R</i> _{int})	4088 (0.0266)
No. datos /Restricciones / Parámetros	4088 / 6 / 260
GoF en <i>F</i> ²	1.116
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0185, 0.0407
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (todos los datos)	0.0208, 0.0415
Punto residual máximo/mínimo, e·Å ⁻³	0.639 / -0.664

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

Datos cristalográficos para [TbCp₂(AlMe₂)(μ-O^tBu)(μ-O)(μ₃-O)SiO^tBu]₂ (**7**):

Fórmula	C ₄₀ H ₆₈ Al ₂ O ₈ Si ₂ Tb ₂
Peso molecular	1104.92
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	<i>P2₁/n</i>
Temperatura, K	100(2)
<i>a</i> , Å	9.3300(4)
<i>b</i> , Å	25.225(1)
<i>c</i> , Å	10.4694(5)
<i>α</i> , deg	90
<i>β</i> , deg	110.04(1)
<i>γ</i> , deg	90
Volumen, Å ³	2314.7(2)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{calc.}}$, g·cm ⁻³	1.585
μ , mm ⁻¹	3.166
<i>F</i> (000)	1112
Tamaño del cristal, mm ³	0.10 x 0.12 x 0.25
Intervalo θ , deg	2.22 a 25.02
Índices	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -30 ≤ <i>k</i> ≤ 30 -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12
Reflexiones colectadas	20212
Reflexiones independientes (<i>R</i> _{int})	4075 (0.0265)
No. datos /Restricciones / Parámetros	4075 /129 / 288
GoF en <i>F</i> ²	1.038
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0207, 0.0459
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (todos los datos)	0.0246, 0.0475
Punto residual máximo/mínimo, e·Å ⁻³	0.921 / -0.607

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

Datos cristalográficos para [DyCp₂(AlMe₂)(μ-O^tBu)(μ-O)(μ₃-O)SiO^tBu]₂ (**8**):

Fórmula	C ₄₀ H ₆₈ Al ₂ O ₈ Si ₂ Dy ₂
Peso molecular	1112.08
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Temperatura, K	100(2)
<i>a</i> , Å	9.2989(1)
<i>b</i> , Å	25.3417(4)
<i>c</i> , Å	10.3834(2)
<i>α</i> , deg	90
<i>β</i> , deg	110.286(1)
<i>γ</i> , deg	90
Volumen, Å ³	2295.05(6)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{calc.}}$, g·cm ⁻³	1.609
μ , mm ⁻¹	3.367
<i>F</i> (000)	1116
Tamaño del cristal, mm ³	0.33 x 0.49 x 0.50
Intervalo θ , deg	1.61 a 27.50
Índices	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -32 ≤ <i>k</i> ≤ 32 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Reflexiones colectadas	37196
Reflexiones independientes (<i>R</i> _{int})	5172 (0.0186)
No. datos /Restricciones / Parámetros	5172 / 6 / 260
GoF en <i>F</i> ²	1.172
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0146, 0.0317
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (todos los datos)	0.0150, 0.0318
Punto residual máximo/mínimo, e·Å ⁻³	0.441 / -0.523

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

Datos cristalográficos para [ErCp₂(AlMe₂)(μ-O^tBu)(μ-O)(μ₃-O)SiO^tBu]₂ (**9**):

Fórmula	C ₄₀ H ₆₈ Al ₂ O ₈ Si ₂ Er ₂
Peso molecular	1121.60
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Temperatura, K	100(2)
<i>a</i> , Å	9.2642(4)
<i>b</i> , Å	25.385(1)
<i>c</i> , Å	10.3506(5)
<i>α</i> , deg	90
<i>β</i> , deg	110.231(1)
<i>γ</i> , deg	90
Volumen, Å ³	2283.69(2)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{calc.}}$, g·cm ⁻³	1.631
μ , mm ⁻¹	3.787
<i>F</i> (000)	1124
Tamaño del cristal, mm ³	0.25 x 0.48 x 0.54
Intervalo θ , deg	3.01 a 27.54
Índices	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -33 ≤ <i>k</i> ≤ 32 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Reflexiones colectadas	47388
Reflexiones independientes (<i>R</i> _{int})	5162 (0.0227)
No. datos /Restricciones / Parámetros	5162 / 6 / 260
GoF en <i>F</i> ²	1.138
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0160, 0.0376
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (todos los datos)	0.0165, 0.0379
Punto residual máximo/mínimo, e·Å ⁻³	0.976 / -0.925

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

9 Referencias

- [1] N. Wiberg, A. F. Holleman, E. Wiberg, *Inorganic Chemistry* (Trad. de la 101ª ed. en alemán); Academic Press: San Diego, E. U. A., **2001**, 872ff.
- [2] C. Baelecher, W. M. Meier, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework*, Elsevier, Amsterdam, **2001**.
- [3] R. Szostak, *Molecular Sieves*, 2ª Edición, Thomson Science: Inglaterra, **1998**.
- [4] J. F. Haw, W. Song, D. M. Marcus, J. B. Nicholas, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 317–326.
- [5] H. W. Roesky, S. Singh, V. Chandrasekhar, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 969–981.
- [6] R. Murugavel, M. G. Walawalkar, M. Dan, H. W. Roesky, C. N. R. Rao, *Acc. Chem. Res.*, **2004**, 37, 763–744.
- [7] F. T. Edelmann, K. Gun, S. Giessman, F. Olbrich, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 210–211.
- [8] K. W. Terry, P. k. Ganzel, T. D. Tilley, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 1290–1295.
- [9] C. G. Lugmair, K. L. Furdala, T. D. Tilley, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 888–898.
- [10] H. W. Roesky, I. Haiduc, N. Hosmane, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 2579–2595.
- [11] L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 33–732.
- [12] C. Brinker, G. Scherer (Eds.), *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press: E. U. A., **1990**.
- [13] J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, 100, 162–168.
- [14] C. J. Brinker, *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, 100, 31–50.
- [15] H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, 100, 51–64.
- [16] U. Schubert, N. Hüsing, A. Lorenz, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 2010–2027.
- [17] F. Rascón-Cruz, R. Huerta Laviorie, V. Jancik, *Dalton Trans.* **2009**, 1195–1200.

- [18] O. Wrobel, F. Schaper, U. Wieser, H. Gregorius, H. H. Brintzinger, *Organometallics* **2003**, *22*, 1320–1325.
- [19] K. L. Furdala, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10133–10134.
- [20] M. Veith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2405–2412.
- [21] K. L. Furdala, A. G. Oliver, F. J. Hollander, T. D. Tilley, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1140–1150.
- [22] L.G. Hubert-Pfalzgraf, *New J. Chem.* **1987**, *11*, 663–675.
- [23] A. H. Cowley, R. A. Jones, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1208–1215.
- [24] R. C. Mehrotra, *J. Non-Cryst. Solids* **1990**, *121*, 1–6.
- [25] A. W. Apblett, A. C. Warren, A. R. Barron, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 167–182.
- [26] C. D. Chandler, C. Roger, M. J. Hampden-Smith, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1205–1241.
- [27] Y. Kikukawa, S. Yamaguchi, Y. Nakagawa, K. Uehara, S. Uchida, K. Yamaguchi, N. Mizuno. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15872–15878.
- [28] M. Zimmermann, N. Å. Frøystein, A. Fischbach, P. Sirsch, H. M. Dietrich, L. W. Törnroos, E. Herdtweck, R. Anwander, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8784–8800.
- [29] A. Fischbach, M. G. Klimpel, M. Widenmeyer, E. Herdtweck, W. Scherer, R. Anwander, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2234–2239.
- [30] Trifonov. *El precio de la verdad*. Editorial Mir. Moscú. **1981**.
- [31] S. Cotton. *Lanthanide and actinide chemistry*. Edit. Wiley. Inglaterra. **2006**.
- [32] J. C. G. Bünzli, C. Piguet, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1897–1928.
- [33] S. Cotton. *Lanthanide and actinide chemistry*. Edit. Wiley. Inglaterra. **2006**. 15–16.
- [34] M. S. Wickleder, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2011–2088.

- [35] M. N. Bochkarev, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *102*, 2089–2118.
- [36] S. Cotton. *Lanthanide and actinide chemistry*. Edit. Wiley. Inglaterra. **2006**. 89-90.
- [37] S. Bambirra, M. W. Bouwkamo, A. Meetsma, B. Hessen. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9182–9183.
- [38] S. Arndt, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5075–5079.
- [39] K. W. Terry, T. D. Tilley, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 1001–1003.
- [40] M. R. Mason, J. M. Smith, S. G. Bott, A. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4971–4984.
- [41] C. Schnitter, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, C. Roepken, E. Parisini, G. M. Sheldrick, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1783–1792.
- [42] J. Storre, A. Klemp, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, R. Fleischer, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7505–7513.
- [43] M. L. Montero, A. Voigt, M. Teichert, I. Usón, H. W. Roesky, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2504–2506.
- [44] V. Chandrasekhar, R. Murugavel, A. Voigt, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Organometallics* **1996**, *15*, 918–922.
- [45] A. Klemp, H. Hatop, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5832–5836.
- [46] F. J. Feher, K. J. Weller, *Organometallics* **1990**, *9*, 2638–2640.
- [47] 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.
- [48] M. D. Skowronska-Ptaskinska, R. Duchateau, R. A. van Santen, G. P. A. Yap, *Organometallics* **2001**, *20*, 3519–3530.
- [49] M. D. Skowronska-Ptaskinska, R. Duchateau, R. A. van Santen, G. P. A. Yap, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 133–137.

- [50] H. W. Roesky, G. Anantharaman, V. Chandrasekhar, V. Jancik, S. Singh, *Chem Eur. J.* **2004**, *10*, 4106–4114.
- [51] M. Veith, M. Jarczyk, V. Huch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 117–119.
- [52] M. Veith, M. Jarczyk, V. Huch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 105–108.
- [53] M. Veith, H. Hreleva, M. Gasthauer, A. Rammo, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 985–991.
- [54] M. Veith, H. Hreleva-Carparrotti, V. Huch, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2784–2788.
- [55] R. Murugavel, M. Bhattacharjee, H. W. Roesky, *Appl. Organomet. Chem.* **1999**, *13*, 227–243.
- [56] G. M. Sheldrick. *Acta Cryst.* **2010**, D66, 479–485.
- [57] G. Socrates. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*. 3^a edición. Wiley. **2004**.
- [58] J. Beckmann, D. Dakternieks, A. Duthie, M. L. Larchin, E. R. T. Tiekink, *Appl. Organometal. Chem.* **2003**, *17*, 30–34.
- [59] M. Brookhart, M. L. Green, G. Parkin. *PNAS*, **2004**, *14*, 6908-6914.