



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Estudio estructural de compuestos de coordinación del grupo 4 con ligantes multidentados

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Alfonso Gallardo Garibay

Dra. Mónica Mercedes Moya Cabrera  
Instituto de Química

Ciudad Universitaria, Ciudad de México, mayo 2019



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.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

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

Estudio estructural de compuestos de coordinación del grupo 4 con ligantes multidentados

**T E S I S**

**PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

**MAESTRO EN CIENCIAS**

**P R E S E N T A**

Q. Alfonso Gallardo Garibay



Ciudad de México, mayo de 2019

## **Declaratoria**

El presente trabajo se realizó en el Laboratorio de Inorgánica II, del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM (CCIQS) bajo la dirección de la Dra. Mónica Mercedes Moya Cabrera, con el financiamiento del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, proyecto 0220625.

## **Agradecimientos**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el financiamiento para llevar a cabo la realización de este trabajo (Proyecto 220625). Agradezco al CONACyT por la beca recibida (No. de becario 620287).

A la Dra. Mónica Mercedes Moya Cabrera por la confianza recibida antes y durante la realización de este proyecto, además de su tiempo dedicado para la culminación del mismo.

Al Dr. Vojtech Jancik por el apoyo académico y personal, aunado a la resolución de estructuras cristalinas.

Al Dr. Jacinto Sandoval Lira por su asesoría en la parte computacional, al Dr. Joaquín Barroso Flores por el apoyo en la parte teórica y el préstamo de los recursos necesarios para que ésta se llevara a cabo de manera exitosa.

Al personal técnico-académico del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM: Dr. Diego Martínez Otero por la medición y refinamiento de estructuras cristalinas, M. en C. Alejandra Núñez Pineda por la realización de los análisis elementales, M. en C. María de las Nieves Zavala Segovia por los experimentos de Resonancia Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$ , M. en C. Lizbeth Triana Cruz por las determinaciones de infrarrojo y de masas ESI (+), L.I.A María Citlálit Martínez Soto por el apoyo en cómputo y al Dr. Uvaldo Hernández Balderas por su apoyo técnico.

A los miembros del jurado: Dra. María de Jesús Rosales Hoz, Dra. Laura María Gasque Silva, Dr. David Morales Morales, Dra. Elizabeth Gómez Pérez, Dra. Itzel Guerrero Ríos. Por sus comentarios, correcciones y sugerencias que ayudaron a mejorar este trabajo.

## **Dedicatoria**

A mis padres: Alfonso y Graciela, sin ellos nada de esto sería posible.

A mis amigos: Raúl Torres, Pablo Camacho, Adrián Camacho, Azucena Campirán y Alejandra Barrera. Las luces que me guiaron en mis momentos más oscuros.

A mis amigos: Víctor Moreno, Ricardo Domínguez y Juan Gúzman. Por todas las risas a su lado.

A mis compañeros y amigos de los laboratorios de Inorgánica I y II.

A las maravillosas personas que conocí a lo largo de estos 2 años.

A todos los que cooperaron en el desarrollo de esta tesis.

*“Cuando tengas que elegir entre dos caminos,  
pregúntate cuál de ellos tiene corazón.*

*Quien elige el camino del corazón no se equivoca nunca”*

**–Popol Vuh**

*“L'important n'est pas ce qu'on a fait de moi,  
mais ce que je fais de ce qu'on a fait de moi”*

**–Jean Paul Sartre**

## Contenido

I. Abreviaturas.....	I
II. Lista de figuras.....	III
III. Lista de esquemas.....	VI
IV. Lista de Tablas .....	VII
1. Resumen.....	1
2. Introducción .....	3
3. Antecedentes .....	5
3.1. Ciclopentadienilos y ligantes post-metaloceno.....	5
3.1.1. Química de coordinación de los ciclopentadienilos.....	5
3.1.2. Ligantes derivados de $\beta$ -dicetonas .....	6
3.1.3. Obtención de $\beta$ -cetiminas y sus derivados metálicos .....	7
3.1.4. $\beta$ -cetiminas funcionalizadas con ligantes colgantes.....	8
3.2. Metales de grupo 4 y sus compuestos de coordinación.....	10
3.2.1. Características de los metales del grupo 4 y sus compuestos de coordinación.....	10
3.2.2. Complejos de titanio, zirconio y hafnio derivados de iminas .....	12
4. Hipótesis .....	16
5. Objetivos .....	17
5.1. Objetivo general .....	17
5.2. Objetivos particulares .....	17
6. Resultados y discusión .....	18
6.1. Ligantes .....	18
6.1.1. Síntesis de los ligantes .....	18
6.1.2. Caracterización espectroscópica de los ligantes .....	20
6.1.3. Estructura molecular de los ligantes .....	25
6.2. Compuestos de coordinación .....	29
6.2.1. Compuestos de coordinación derivados de $H_2L^1$ .....	29
6.2.2. Caracterización espectroscópica de los compuestos 4 - 8 .....	31



6.2.3.	Estructura molecular de los productos <b>4</b> – <b>6</b> y <b>8</b> .....	40
6.2.4.	Compuestos de coordinación derivados de $H_2L^2$ .....	46
6.2.5.	Caracterización espectroscópica de los compuestos <b>9</b> – <b>11</b> .....	48
6.2.6.	Estructura molecular de los compuestos <b>9</b> – <b>11</b> .....	51
6.2.7.	Complejos obtenidos a partir de $H_2L^3$ ( <b>3</b> ).....	57
6.2.8.	Estudio computacional de los compuestos <b>4</b> – <b>6</b> . ....	60
7.	Conclusiones.....	62
8.	Sección experimental.....	63
8.1.	Consideraciones generales.....	63
8.2.	Síntesis de los ligantes.....	64
8.2.1.	Preparación de $H_2L^1$ ( <b>1</b> ).....	64
8.2.2.	Preparación de $H_2L^2$ ( <b>2</b> ).....	64
8.2.3.	Preparación de $H_2L^3$ ( <b>3</b> ).....	65
8.3.	Preparación de los compuestos de coordinación.....	66
8.3.1.	Método general para la síntesis de $L^1_2M$ (M= Ti ( <b>4</b> ), Zr ( <b>5</b> ), Hf ( <b>6</b> )).....	66
8.3.2.	Preparación de $HL^1Li$ ( <b>7</b> ).....	66
8.3.3.	Preparación de $Cp_2L^1Zr$ ( <b>8</b> ).....	67
8.3.4.	Método general para la síntesis de $L^2_2M$ (M= Zr ( <b>9</b> ), Hf ( <b>10</b> )).....	67
8.3.5.	Obtención de $[L^2Ti(NMe_2)_2]$ ( <b>11</b> ).....	68
9.	Apéndices.....	69
9.1.	Apéndice A (Detalles cristalográficos de la resolución y de refinamiento de los compuestos). ....	69
9.2.	Apéndice B (Espectros de infrarrojo de los compuestos). ....	80
9.3.	Apéndice C (Espectros de RMN de $^1H$ de los compuestos).....	86
9.4.	Apéndice D (Espectros de masas de los compuestos).....	93
10.	Referencias.....	98

## I. Abreviaturas

[M <sup>+</sup> ]	Ión molecular en EM
$\Delta G^\ddagger$	Energía libre de Gibbs
$\Delta\nu$	Diferencia en el desplazamiento químico entre dos señales de RMN expresada en hertz
°	Valor de un ángulo expresado en grados
°C	Grados Celsius
<sup>1</sup> H	Núcleo de hidrógeno en RMN
A	Átomo aceptor en un puente de hidrógeno
Å	Ángstrom (1 Å = 10 <sup>-10</sup> m)
acac <sup>-</sup>	Grupo acetilacetato <sup>-</sup>
Ar	Grupo arilo
atm	Presión en atmósferas
C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	Grupo naftilo
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Grupo fenilo
COSY	Espectroscopia de correlación
Cp	Grupo ciclopentadienilos
CSD	Base de datos estructural de Cambridge
CuK <sub>α</sub>	Radiación alfa del cobre (λ = 1.54178 Å)
CVD	Deposición química en fase vapor
D	Átomo donador en un puente de hidrógeno
d	Doblete en RMN
dd	Doble de dobles en RMN
d <sub>exp</sub>	Distancia experimental obtenida por difracción de rayos X de monocristal
DFT	Teoría de funcionales de la densidad
e <sup>-</sup>	electrón
EM	Espectrometría de masas
Et	Grupo etilo
h	horas
HPLC	Cromatografía de líquidos de alta resolución
IE	Impacto electrónico
IPD	Índice de polidispersidad
IR (ATR)	Espectroscopia de infrarrojo por reflexión total atenuada
M	Átomo metálico
m	Señal múltiple en RMN
m/z	Relación maza carga

MAO	Metilalumoxano
Me	Grupo metilo
MOCVD	Deposición química metalo-orgánica en fase vapor
MoK <sub>α</sub>	Radiación alfa del molibdeno ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ )
M <sub>w</sub>	Peso molecular promedio en masa (en un polímero)
nBuLi	n-butillitio
oe	orden de enlace
PE	Polietileno
PP	Polipropileno
ppm	partes por millón
PS	Poliestireno
p-TSOH	Ácido p-toluensulfónico
R	Constante de los gases ideales
R	Grupo alquilo o arilo
R <sub>cov</sub>	Radio covalente
RMN	Resonancia magnética nuclear
ROP	Polimerización por apertura de anillos
s	Señal sencilla en RMN
S(Oh)	Índice de distorsión de la geometría octaédrica
S(PTI)	Índice de distorsión de la geometría de un prisma trigonal ideal
t	Triplete en RMN
T <sub>c</sub>	Temperatura de coalescencia
THF	Tetrahidrofurano
TMHD	2,2,6,6-tetrametilheptano-3,5-diona
X	Halógeno (Cl, Br, I)
δ	Desplazamiento químico en RMN
τ	Índice de trigonalidad
χ	Electronegatividad de Pauling
$\tilde{\nu}$	Número de onda en espectroscopia de IR (cm <sup>-1</sup> )

## II. Lista de figuras

<b>Figura 2.1.</b> Derivados metálicos de $\beta$ -cetiminas reportados en la CSD hasta el año 2018 ...	3
<b>Figura 3.1.</b> Ejemplos de ciclopentadienilos funcionalizados.....	5
<b>Figura 3.2.</b> Complejos derivados de ciclopentadienilos con grupos colgantes.....	5
<b>Figura 3.3.</b> Ejemplos de catalizadores que utilizan ciclopentadienilos con grupos colgantes .....	6
<b>Figura 3.4.</b> Estructura general de los ligantes tipo $\beta$ -dicetonato.....	6
<b>Figura 3.5.</b> Posición del hidrógeno $\gamma$ en una $\beta$ -cetimina.....	8
<b>Figura 3.6.</b> Ligantes utilizados por el grupo de trabajo de Lin. ....	9
<b>Figura 3.7.</b> Moléculas relevantes que contienen $\beta$ -cetiminatos con ligantes colgantes.....	9
<b>Figura 3.8.</b> Grados de tacticidad en un polímero. ....	10
<b>Figura 3.9.</b> Complejos de geometría restringida con metales del grupo 4 utilizados en la polimerización de $\alpha$ -olefinas. ....	11
<b>Figura 3.10.</b> Compuestos de titanio, zirconio y hafnio propuestos como precursores de óxidos de grupo 4 para la técnica MOCVD. ....	13
<b>Figura 3.11.</b> Catalizadores de titanio y zirconio soportados por $\beta$ -cetiminatos con grupos colgantes.....	14
<b>Figura 3.12.</b> Catalizadores estudiados por el grupo de trabajo de Tang.....	14
<b>Figura 3.13.</b> Ligantes propuestos para el presente trabajo .....	15
<b>Figura 6.1.</b> Espectro de IR(ATR) de <b>1</b> en la región de $\tilde{\nu}$ 400 – 3500 $\text{cm}^{-1}$ .....	21
<b>Figura 6.2.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ (300 MHz) de <b>1</b> en $\text{CDCl}_3$ a 25 $^\circ\text{C}$ . ....	22
<b>Figura 6.3.</b> Estructura de los tautómeros posibles en las moléculas de los ligantes .....	22
<b>Figura 6.4.</b> Espectro de IR en solución de $\text{CHCl}_3$ de <b>1</b> en la región de $\tilde{\nu}$ 700 a 3500 $\text{cm}^{-1}$ ...	23
<b>Figura 6.5.</b> Espectro de masas (IE) del compuesto <b>1</b> . ....	25
<b>Figura 6.6.</b> Estructura molecular de <b>1</b> y <b>3</b> con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad y el modelo de conectividad de <b>2</b> . Los átomos de hidrógeno (con excepción de los grupos N–H) se omitieron para efectos de claridad.....	26
<b>Figura 6.7.</b> Puentes de hidrógeno presentes en las estructuras cristalinas de <b>1</b> y <b>3</b> .....	28
<b>Figura 6.8.</b> Espectro de IR(ATR) de <b>4</b> en la región de $\tilde{\nu}$ 400 – 3500 $\text{cm}^{-1}$ . ....	32
<b>Figura 6.9.</b> Espectro de masas IE de <b>4</b> . ....	32
<b>Figura 6.10.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ (300 MHz) de <b>4</b> en $\text{C}_6\text{D}_6$ .....	33
<b>Figura 6.11.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ (300 MHz) de <b>5</b> en $\text{C}_6\text{D}_6$ .....	34
<b>Figura 6.12.</b> Isómeros posibles para los bisquelatos <b>4</b> – <b>6</b> .....	34
<b>Figura 6.13.</b> Región de $\delta$ 3 a 4.5 ppm de los espectros de RMN de $^1\text{H}$ de los compuestos <b>4</b> (superior), <b>5</b> (centro) y <b>6</b> (inferior) a diferentes temperaturas en tolueno- $d_8$ .....	36
<b>Figura 6.14.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ de <b>7</b> en $\text{THF}-d_8$ . ....	38
<b>Figura 6.15.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ de <b>8</b> en $\text{C}_6\text{D}_6$ . ....	39

<b>Figura 6.16.</b> Estructura molecular de los compuestos <b>4 – 6</b> con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad. El disolvente de cristalización y los átomos de hidrógeno se han omitido para efectos de claridad. ....	42
<b>Figura 6.17.</b> Estructura molecular del compuesto <b>8</b> elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido para efectos de claridad. ....	45
<b>Figura 6.18.</b> Espectro de IR (ATR) de <b>9</b> en la región de $\tilde{\nu}$ 400 – 3500 $\text{cm}^{-1}$ . ....	49
<b>Figura 6.19.</b> Espectro de masas (IE) de <b>9</b> . ....	50
<b>Figura 6.20.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ (300 MHz) de <b>9</b> en $\text{C}_6\text{D}_6$ . ....	51
<b>Figura 6.21.</b> Estructura molecular de los compuestos <b>9 y 10</b> con elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno y las moléculas de disolvente se han omitido para mayor claridad. ....	52
<b>Figura 6.22.</b> Estructura molecular de <b>11</b> con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido para efectos de claridad. ....	55
<b>Figura 6.23.</b> Estructura molecular de <b>12</b> con elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido para efectos de claridad. ....	58
<b>Figura 6.24.</b> Ángulos diedro modificados para el cálculo de la energía de rotación de los anillos aromáticos de la estructura <b>4</b> . ....	61
<b>Figura 6.25.</b> Sobreposición de la geometría correspondiente a un mínimo local (azul) en la PES con la de un máximo local (morado). La diferencia entre estas dos estructuras es el movimiento del grupo fenilo. ....	61
<b>Figura 9.1.</b> Espectro de IR (ATR) de <b>1</b> en la región de $\tilde{\nu}$ 400 – 3500 $\text{cm}^{-1}$ . ....	80
<b>Figura 9.2.</b> Espectro de IR (ATR) de <b>2</b> en la región de $\tilde{\nu}$ 400 – 3500 $\text{cm}^{-1}$ . ....	80
<b>Figura 9.3.</b> Espectro de IR (ATR) de <b>3</b> en la región de $\tilde{\nu}$ 400 – 3500 $\text{cm}^{-1}$ . ....	81
<b>Figura 9.4.</b> Espectro de IR (ATR) de <b>4</b> en la región de $\tilde{\nu}$ 400 – 3500 $\text{cm}^{-1}$ . ....	81
<b>Figura 9.5.</b> Espectro de IR (ATR) de <b>5</b> en la región de $\tilde{\nu}$ 400 – 3500 $\text{cm}^{-1}$ . ....	82
<b>Figura 9.6.</b> Espectro de IR (ATR) de <b>6</b> en la región de $\tilde{\nu}$ 400 – 3500 $\text{cm}^{-1}$ . ....	82
<b>Figura 9.7.</b> Espectro de IR (ATR) de <b>7</b> en la región de $\tilde{\nu}$ 400 – 3500 $\text{cm}^{-1}$ . ....	83
<b>Figura 9.8.</b> Espectro de IR (ATR) de <b>8</b> en la región de $\tilde{\nu}$ 400 - 3500 $\text{cm}^{-1}$ . ....	83
<b>Figura 9.9.</b> Espectro de IR (ATR) de <b>9</b> en la región de $\tilde{\nu}$ 400 – 3500 $\text{cm}^{-1}$ . ....	84
<b>Figura 9.10.</b> Espectro de IR (ATR) de <b>10</b> en la región de $\tilde{\nu}$ 400 – 3500 $\text{cm}^{-1}$ . ....	84
<b>Figura 9.11.</b> Espectro de IR (ATR) de <b>11</b> en la región de $\tilde{\nu}$ 400 - 3500 $\text{cm}^{-1}$ . ....	85
<b>Figura 9.12.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ (300 MHz) de <b>1</b> en $\text{CDCl}_3$ . ....	86
<b>Figura 9.13.</b> Espectro COSY (300 MHz) de <b>1</b> en $\text{CDCl}_3$ . ....	86
<b>Figura 9.14.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ (300 MHz) de <b>2</b> en $\text{CDCl}_3$ . ....	87
<b>Figura 9.15.</b> Espectro COSY (300 MHz) de <b>2</b> en $\text{CDCl}_3$ . ....	88
<b>Figura 9.16.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ (300 MHz) de <b>3</b> en $\text{CDCl}_3$ . ....	88
<b>Figura 9.17.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ (300 MHz) de <b>4</b> en $\text{C}_6\text{D}_6$ . ....	88
<b>Figura 9.18.</b> Espectro COSY (300 MHz) de <b>4</b> en $\text{C}_6\text{D}_6$ . ....	89

---

<b>Figura 9.19.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ (300 MHz) de <b>5</b> en $\text{C}_6\text{D}_6$ .	89
<b>Figura 9.20.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ (300 MHz) de <b>6</b> en $\text{C}_6\text{D}_6$ .	90
<b>Figura 9.21.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ (300 MHz) de <b>7</b> en THF d-8.	90
<b>Figura 9.22.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ (300 MHz) de <b>8</b> en $\text{C}_6\text{D}_6$ .	91
<b>Figura 9.23.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ (300 MHz) de <b>9</b> en $\text{C}_6\text{D}_6$ .	91
<b>Figura 9.24.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ (300 MHz) de <b>10</b> en $\text{C}_6\text{D}_6$ .	92
<b>Figura 9.25.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ (300 MHz) de <b>11</b> en $\text{C}_6\text{D}_6$ .	92
<b>Figura 9.26.</b> Espectro de masas (IE) de <b>1</b> .	93
<b>Figura 9.27.</b> Espectro de masas (IE) de <b>2</b> .	93
<b>Figura 9.28.</b> Espectro de masas (IE) de <b>3</b> .	94
<b>Figura 9.29.</b> Espectro de masas (IE) de <b>4</b> .	94
<b>Figura 9.30.</b> Espectro de masas (IE) de <b>5</b> .	95
<b>Figura 9.31.</b> Espectro de masas (IE) de <b>6</b> .	95
<b>Figura 9.32.</b> Espectro de masas (IE) de <b>8</b> .	96
<b>Figura 9.33.</b> Espectro de masas (IE) de <b>9</b> .	96
<b>Figura 9.34.</b> Espectro de masas (IE) de <b>10</b> .	97
<b>Figura 9.35.</b> Espectro de masas (IE) de <b>11</b> .	97

### III. Lista de esquemas

Esquema 3.1. Método general para la síntesis de una $\beta$ -cetimina.....	7
Esquema 3.2. Obtención de complejos metálicos derivados de $\beta$ -cetiminas. ....	8
Esquema 6.1. Método de obtención de $H_2L^1$ . ....	18
Esquema 6.2. Síntesis de $H_2L^2$ .....	18
Esquema 6.3. Preparación del ligante $H_2L^3$ .....	19
Esquema 6.4. Mecanismo de formación de $H_2L^3$ .....	19
Esquema 6.5. Mecanismo de fragmentación propuesto para la formación de los iones de $m/z$ 106 y 156.....	23
Esquema 6.6. Formación del catión $m/z = 98$ a partir de los compuestos <b>1</b> y <b>2</b> .....	24
Esquema 6.7. Mecanismo para la formación del catión $m/z = 57$ derivado de <b>3</b> . ....	24
Esquema 6.8. Síntesis de los complejos <b>4</b> – <b>6</b> . ....	29
Esquema 6.9. Método de obtención del compuesto <b>7</b> .....	30
Esquema 6.10. Síntesis de <b>8</b> . ....	31
Esquema 6.11. Equilibrios propuestos para explicar el fenómeno dinámico que se observa en RMN de $^1H$ a temperatura variable de los compuestos <b>4</b> – <b>6</b> .....	37
Esquema 6.12. Preparación de los complejos <b>9</b> y <b>10</b> . ....	46
Esquema 6.13. Método de obtención del compuesto <b>11</b> .....	47
Esquema 6.14. Método propuesto para la obtención de un análogo de <b>11</b> . ....	47

## IV. Lista de Tablas

<b>Tabla 3.1.</b> Energías de enlace M–O y M–N (M= Ti, Zr, Hf). <sup>[48]</sup> .....	12
<b>Tabla 3.2.</b> Datos de la actividad catalítica, $M_w$ e IPD de los catalizadores reportados por el Tang et al. <sup>[60,61,63]</sup> .....	15
<b>Tabla 6.1.</b> Distancias de enlace selectas presentes en las estructuras moleculares de <b>1</b> y <b>3</b> . .....	27
<b>Tabla 6.2.</b> Distancias de enlace relevantes para la estimación de la fuerza de los puentes de hidrógeno presentes en <b>1</b> y <b>3</b> .....	29
<b>Tabla 6.3.</b> Energías libres de Gibbs calculadas para el fenómeno dinámico observado en los experimentos de RMN <sup>1</sup> H VT de los compuestos <b>4</b> – <b>6</b> . ....	35
<b>Tabla 6.4.</b> Distancias de enlace selectas presentes en los compuestos <b>4</b> – <b>6</b> . ....	40
<b>Tabla 6.5.</b> Ángulos de enlace selectos presentes en las estructuras de los compuestos <b>4</b> – <b>6</b> . .....	41
<b>Tabla 6.6.</b> Parámetros utilizados para la determinación de la geometría del centro metálico en las estructuras <b>4</b> – <b>6</b> . ....	43
<b>Tabla 6.7.</b> Valores de distancias de enlace reportados en la CSD para metales de grupo 4 hexacoordinados. El tipo de enlace al que corresponde el valor se resalta en rojo. ....	43
<b>Tabla 6.8.</b> Radios covalentes ( $r_{cov}$ ), electronegatividad de Pauling ( $\chi$ ), suma de los radios covalentes $\sum[r_{cov}(M,N)]_c^*$ calculados con la corrección de polaridad de Stevenson y Schomaker para átomos relevantes en este trabajo. ....	44
<b>Tabla 6.9.</b> Distancias y ángulos de enlace selectos presentes en la estructura del compuesto <b>8</b> . ....	46
<b>Tabla 6.10.</b> Distancias de enlace selectas (Å) presentes en los compuestos <b>9</b> y <b>10</b> .....	52
<b>Tabla 6.11.</b> Ángulos de enlace selectos (°) presentes en los compuestos <b>9</b> y <b>10</b> . ....	53
<b>Tabla 6.12.</b> Parámetros utilizados para la determinación de la geometría de las estructuras <b>9</b> y <b>10</b> . ....	54
<b>Tabla 6.13.</b> Valores de orden de enlace (oe) para los enlaces M–N (M = Zr ( <b>9</b> ), Hf ( <b>10</b> )) y la suma de los ángulos alrededor de los átomos de nitrógeno. ....	54
<b>Tabla 6.14.</b> Distancias y ángulos de enlace selectos presentes en <b>11</b> . ....	56
<b>Tabla 6.15.</b> Valores de distancias de enlace reportados en la CSD para átomos de titanio pentacoordinados. El tipo de enlace al que corresponde el valor se resalta en rojo. ....	57
<b>Tabla 6.16.</b> Valores de orden de enlace (oe) para la interacción Ti–N y la suma de los ángulos internos para los enlaces donde el átomo central es el nitrógeno. ....	57
<b>Tabla 6.17.</b> Distancias de enlace selectas presentes en el compuesto <b>12</b> . ....	58
<b>Tabla 6.18.</b> Ángulos de enlace selectos presentes en el compuesto <b>12</b> . ....	59
<b>Tabla 6.19.</b> Valores de oe para las interacciones Zr–N en el compuesto <b>12</b> y suma de los ángulos internos para los enlaces donde el átomo central es el nitrógeno. ....	60



<b>Tabla 9.1.</b> Datos cristalográficos y detalles de refinamiento del compuesto <b>1</b> .....	69
<b>Tabla 9.2.</b> Datos cristalográficos y detalles de refinamiento del compuesto <b>2</b> .....	70
<b>Tabla 9.3.</b> Datos cristalográficos y detalles de refinamiento del compuesto <b>3</b> .....	71
<b>Tabla 9.4.</b> Datos cristalográficos y detalles de refinamiento del compuesto <b>4</b> .....	72
<b>Tabla 9.5.</b> Datos cristalográficos y detalles de refinamiento del compuesto <b>5</b> .....	73
<b>Tabla 9.6.</b> Datos cristalográficos y detalles de refinamiento del compuesto <b>6</b> .....	74
<b>Tabla 9.7.</b> Datos cristalográficos y detalles de refinamiento del compuesto <b>8</b> .....	75
<b>Tabla 9.8.</b> Datos cristalográficos y detalles de refinamiento del compuesto <b>9</b> .....	76
<b>Tabla 9.9.</b> Datos cristalográficos y detalles de refinamiento del compuesto <b>10</b> .....	77
<b>Tabla 9.10.</b> Datos cristalográficos y detalles de refinamiento del compuesto <b>11</b> .....	78
<b>Tabla 9.11.</b> Datos cristalográficos y detalles de refinamiento del compuesto <b>12</b> .....	79

## 1. Resumen

Se sintetizaron tres ligantes multidentados con átomos donadores N,N',O a través de la condensación entre un compuesto 1,3-dicarbonílico y una diamina. Los ligantes fueron caracterizados por medio de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ , espectroscopia de infrarroja, espectrometría de masas y estudios de difracción de rayos X de monocristal. En la estructura molecular de **1** y **3** es posible apreciar puentes de hidrógeno inter e intramoleculares, los cuales son de fuerza moderada.

Los ligantes se hicieron reaccionar con distintos precursores de los metales de grupo 4 dando lugar a los compuestos de coordinación  $\text{ML}^1_2$  [ $\text{M} = \text{Ti}$  (**4**),  $\text{Zr}$  (**5**),  $\text{Hf}$  (**6**)],  $\text{Cp}_2\text{ZrL}^1$  (**8**),  $\text{ML}^2_2$  [ $\text{M} = \text{Zr}$  (**9**),  $\text{Hf}$  (**10**)] y [ $\text{L}^2\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2$ ] (**11**). En los compuestos **4** – **6**, **9** y **10** los átomos metálicos se encuentran unidos a dos unidades de ligante teniendo como resultado un número de coordinación de seis. El arreglo **7** fue obtenido al adicionar un equivalente de n-butilitio ( $^n\text{BuLi}$ ) a una solución de **1**, a través de RMN de  $^1\text{H}$  se determinó que el átomo de litio se enlazó con los átomos de oxígeno y nitrógeno. Al añadir uno o dos equivalentes de  $^n\text{BuLi}$  a una solución de los ligantes **2** y **3** se obtuvieron productos que descomponían inmediatamente al ser eliminado el disolvente. El compuesto **8** se preparó a partir de la sal dilitiada de **1** (generada *in-situ*) con una disolución de bis(ciclopentadienil)diclorozirconio(IV). La estructura molecular de **8** exhibe un átomo de zirconio pentacoordinado unido a dos moléculas de ciclopentadienilo a través de una coordinación  $\eta^5$  y a una molécula de ligante. La reacción entre **2** y  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  permitió aislar el compuesto **11**, en el cual el átomo de titanio se encuentra pentacoordinado enlazado a una sola molécula de ligante y a dos grupos  $\text{NMe}_2$ . La obtención de **11** revela la influencia del impedimento estérico en las reacciones con los amidos metálicos, ya que al replicar las condiciones con **1** que posee un menor impedimento, no fue posible aislar compuestos similares a **11**. El compuesto **12** procede la reacción entre el ligante **3** con una de  $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ , la obtención de este complejo revela los inconvenientes de utilizar materias primas muy impedidas en la síntesis de este tipo de ligantes pues el arreglo **12** presenta una molécula de 2,2,6,6-heptano-3,5-diona (TMHD) coordinada al átomo de zirconio.

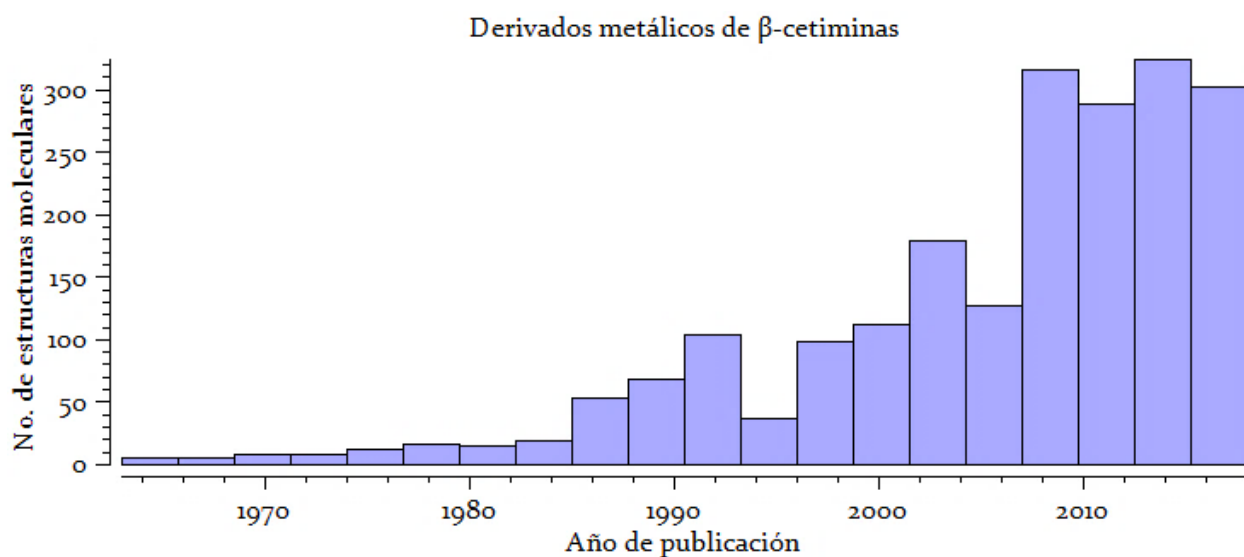
Todos los productos fueron caracterizados por medio de difracción de rayos X de monocristal, espectroscopia de infrarrojo, espectrometría de masas y resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ .

Para los compuestos **4** – **6** se llevaron a cabo experimentos de resonancia magnética nuclear a temperatura variable (RMN  $^1\text{H}$  VT), pues las señales en la región de 2 a 4 ppm indicaban la existencia de un fenómeno dinámico en solución. El resultado de los experimentos permitió calcular la energía asociada a este. A través de cálculos realizados utilizando la teoría de funcionales de la densidad (DFT) con el programa Gaussian09 se logró asignar la energía obtenida a través de RMN  $^1\text{H}$  VT a la rotación de los grupos fenilo presentes en los arreglos **4** – **6**.

## 2. Introducción

Los derivados de  $\beta$ -cetiminas y  $\beta$ -dicetiminas son moléculas que en la última década del siglo XX atrajeron la atención en el campo de la catálisis, pues fueron reconocidas como ligantes alternativos a los ciclopentadienilos.<sup>[1]</sup> Estas estructuras son obtenidas por medio de una condensación entre una amina primaria y un compuesto 1,3-dicarbonílico, lo que tiene como consecuencia una síntesis sencilla junto con altos rendimientos para una amplia variedad de compuestos con diferentes propiedades electrónicas y estéricas.<sup>[2]</sup>

Los complejos soportados por  $\beta$ -dicetiminatos son los que mayor atención han recibido, pues de acuerdo con la base de datos estructurales de Cambridge (CSD en inglés)<sup>[3]</sup> hasta el momento existen poco más de 13000 estructuras determinadas por difracción de rayos X. En el otro extremo, estructuras moleculares de compuestos metálicos de  $\beta$ -cetiminatos sólo han sido informadas aproximadamente 2000. Sin embargo, como puede observarse en la **Figura 2.1** los reportes de  $\beta$ -cetiminatos han ido en aumento, pues con el pasar de los años se va adquiriendo un mayor conocimiento de sus patrones de reactividad. Derivado de lo anterior, se ha observado que la adición de un grupo colgante en la cadena lateral del átomo de nitrógeno lleva a la obtención de compuestos con propiedades de interés para diversos campos.



**Figura 2.1.** Derivados metálicos de  $\beta$ -cetiminas reportados en la CSD hasta el año 2018

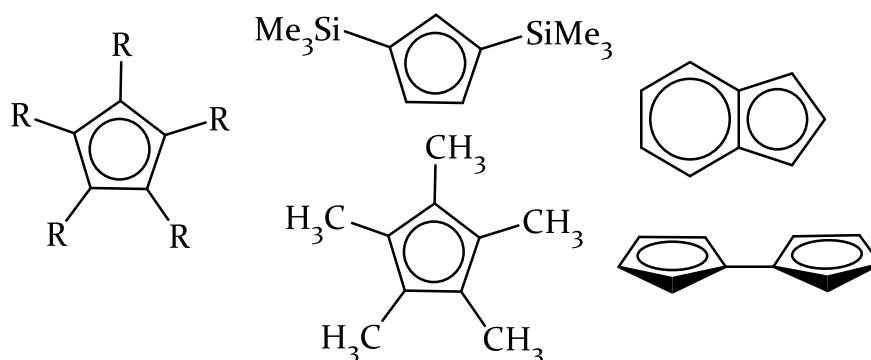
Por tanto, en el presente trabajo se describe la síntesis de ligantes tipo  $\beta$ -cetimina con un puente etileno que al final de la cadena contiene un átomo de nitrógeno colgante. Una vez obtenidas las moléculas deseadas se decidió explorar su reactividad ante diferentes precursores de metales grupo 4, puesto que los derivados de  $\beta$ -cetiminatos de éstos han demostrado características potenciales como catalizadores en la polimerización de  $\alpha$ -olefinas y como fuente para la generación de sus óxidos en la formación de películas delgadas vía deposición química metalorgánica en fase vapor (MOCVD por sus siglas en inglés).

### 3. Antecedentes

#### 3.1. Ciclopentadienilos y ligantes post-metaloceno

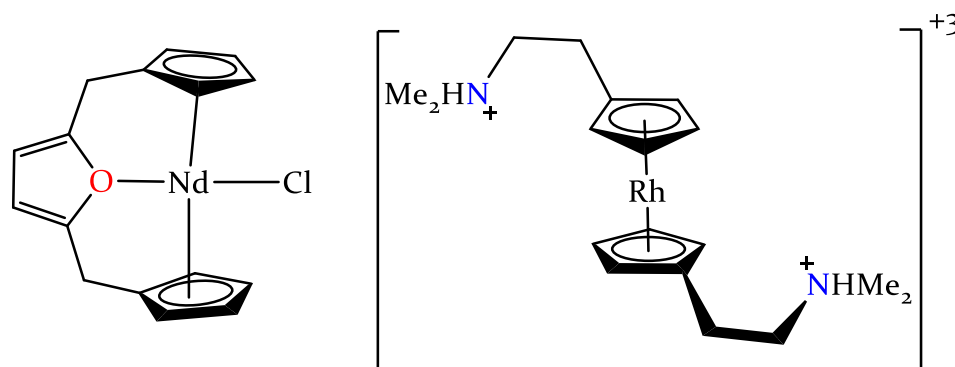
##### 3.1.1. Química de coordinación de los ciclopentadienilos

Al final de la década de 1980 la química de los ligantes derivados de ciclopentadienilos había sido bastante explorada debido a la capacidad que se tiene de modificar los grupos R unidos al Cp para de esta manera obtener compuestos con características estéricas y electrónicas muy específicas (**Figura 3.1**).<sup>[4]</sup>



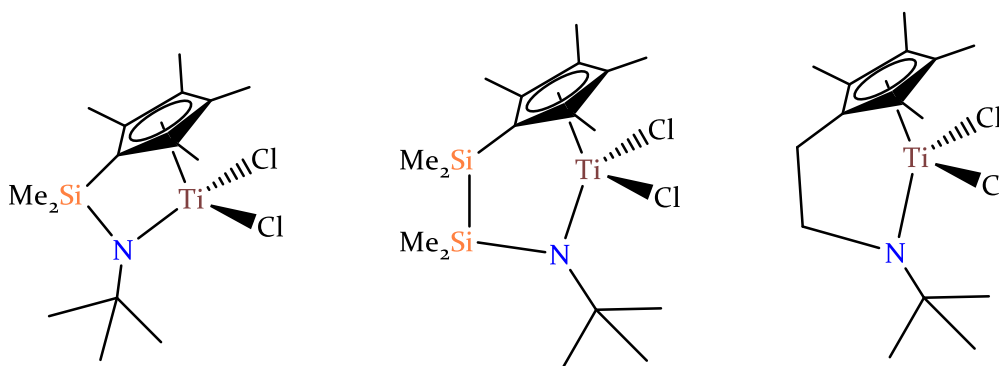
**Figura 3.1.** Ejemplos de ciclopentadienilos funcionalizados

En consecuencia, varias investigaciones se centraron en ampliar las propiedades de este tipo de ligantes añadiendo grupos colgantes a la molécula (**Figura 3.2**).<sup>[5-8]</sup> De inmediato se reconoció que la nueva funcionalización en la cadena lateral del ciclopentadienilo tiene como resultado un cambio en las propiedades de los compuestos de coordinación derivados, por ejemplo: la posibilidad de aislar especies altamente reactivas<sup>[9]</sup> o la modificación de la solubilidad de la molécula.<sup>[10]</sup>



**Figura 3.2.** Complejos derivados de ciclopentadienilos con grupos colgantes

Aunado a lo anterior, los ciclopentadienilos con grupos colgantes también son de utilidad para el campo de los materiales ya que permiten obtener complejos de geometría restringida los cuales fueron aplicados por Dow y Exxon en la producción de polietileno de baja densidad. Estas moléculas consisten generalmente en un ciclopentadienilo coordinado de manera  $\eta^5$  y una cadena lateral con un átomo donador unido al átomo metálico (Figura 3.3).<sup>[6]</sup> La actividad catalítica de estos complejos está asociada a la rigidez de la molécula la cual tiene como consecuencia un centro metálico disponible para reaccionar.<sup>[11]</sup>

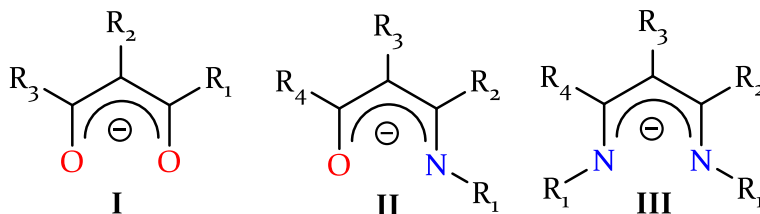


**Figura 3.3.** Ejemplos de catalizadores que utilizan ciclopentadienilos con grupos colgantes

Paralelo al crecimiento de la química de los ciclopentadienilos creció el interés por obtener ligandos que no contengan la unidad Cp. En la llamada “era post-metaloceno” uno de los grupos de moléculas que ha destacado son los derivados de  $\beta$ -dicetonas.<sup>[12]</sup>

### 3.1.2. Ligandos derivados de $\beta$ -dicetonas

Los ligandos tipo  $\beta$ -dicetonato (I) han recibido mucha atención en la química de coordinación, siendo el acetilacetonato ( $\text{acac}^-$ ) el más estudiado. Los ligandos isoelectrónicos a I,  $\beta$ -cetiminato (II) y  $\beta$ -dicetiminato (III) (Figura 3.4) han captado la atención siendo una de sus ventajas la variedad de modos de unión posibles.<sup>[1,13]</sup>

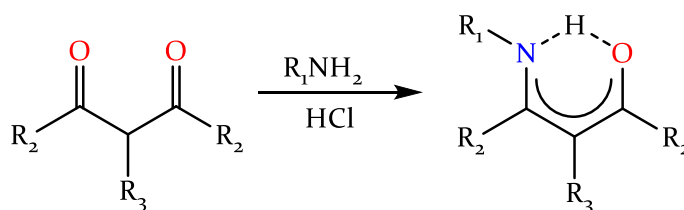


**Figura 3.4.** Estructura general de los ligandos tipo  $\beta$ -dicetonato

A mediados de los 90 se reconoció que los ligandos **II** y **III**, al igual que los ciclopentadienilos, podían actuar como ligandos espectadores<sup>†</sup> debido a la alta energía del enlace metal-ligante. Se ha demostrado que ligeras variaciones en la estructura del ligante dan como resultado cambios significativos en la reactividad de un sistema,<sup>[14]</sup> las moléculas del tipo **II** y **III** otorgan la capacidad de modificar los sustituyentes R<sub>1</sub> pertenecientes a los átomos de nitrógeno, posibilitando el ajuste de las propiedades electrónicas y estéricas del sistema según sea requerido.<sup>[1,15,16]</sup> La obtención de moléculas haciendo uso de β-cetimatos como ligandos llama la atención pues son estéricamente menos demandantes que los β-dicetimatos proveyendo protección al centro metálico por el lado del átomo de nitrógeno dejando disponible para reaccionar a la porción del átomo metálico unida al oxígeno.<sup>[17]</sup> Dado lo anterior, se han reportado moléculas catalíticamente activas con metales como aluminio,<sup>[18]</sup> zinc,<sup>[19]</sup> níquel<sup>[20]</sup> y tierras raras<sup>[21]</sup> para diversas transformaciones químicas como polimerización de α-olefinas, lactonas, lactidas y copolimerización de CO<sub>2</sub> con óxido de etileno.

### 3.1.3. Obtención de β-cetiminas y sus derivados metálicos

La ruta principal para la síntesis de los ligandos β-cetimato involucra la condensación entre una amina primaria con una β-dicetona en presencia de una cantidad catalítica de un ácido mineral (**Esquema 3.1**).



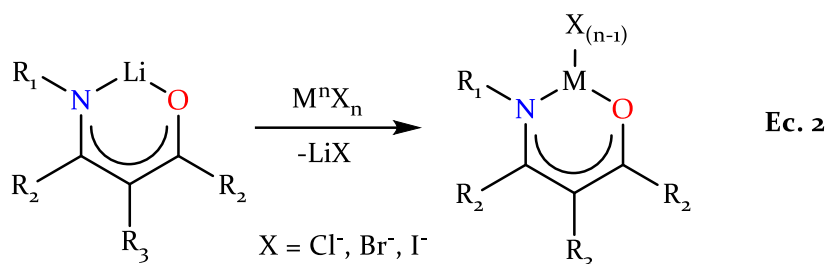
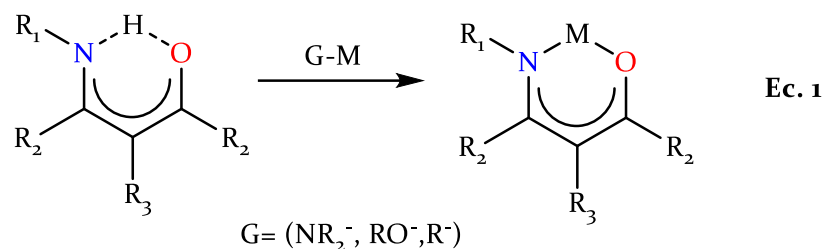
**Esquema 3.1.** Método general para la síntesis de una β-cetimina.

De manera general, los complejos basados en β-cetiminas se obtienen por dos vías: de manera directa a través de la protonólisis de un compuesto G–M, donde G representa un grupo capaz de actuar como base de Brønsted, tales como amiduros, alcóxidos o alquiluros (**Ec. 1**).<sup>[22]</sup> De forma indirecta se sintetizan por medio de la transferencia de ligante

<sup>†</sup>Un ligante espectador es aquel que no participa en la reacción catalítica, solamente modifica el entorno de coordinación del centro metálico.

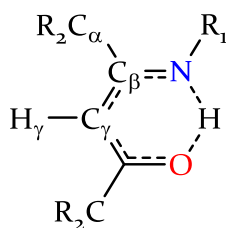


entre una sal alcalina de la  $\beta$ -cetimina con un halogenuro del metal a coordinar (**Ec. 2**) (**Esquema 3.2**).<sup>[23]</sup>



**Esquema 3.2.** Obtención de complejos metálicos derivados de  $\beta$ -cetiminas.

Una ventaja en la caracterización de los complejos metálicos derivados de este tipo de ligantes es que presentan señales muy específicas en RMN, por ejemplo, una señal sencilla alrededor de 5 ppm correspondiente al hidrógeno  $\gamma$  (**Figura 3.5**).<sup>[24]</sup> El análisis de esta región en los espectros de resonancia, proporciona información sobre la pureza de los compuestos obtenidos y permite llevar a cabo el seguimiento de las reacciones.

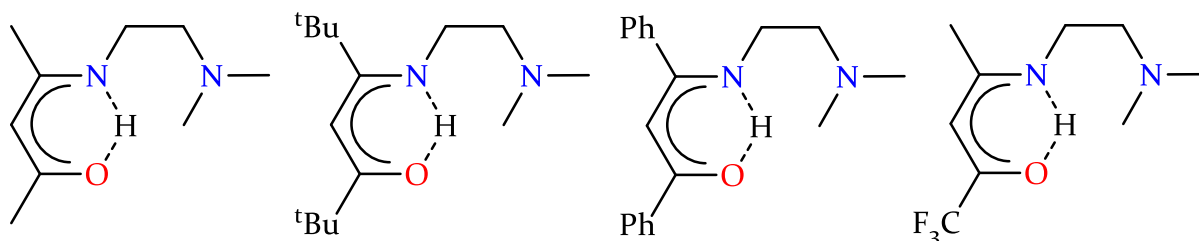


**Figura 3.5.** Posición del hidrógeno  $\gamma$  en una  $\beta$ -cetimina.

### 3.1.4. $\beta$ -cetiminas funcionalizadas con ligantes colgantes

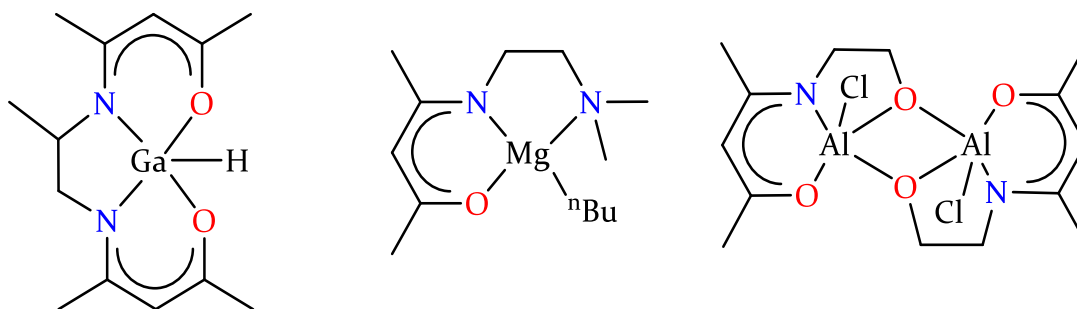
Conforme se avanzó en el estudio de la reactividad de las  $\beta$ -cetiminas y sus derivados se observó que en algunos complejos el impedimento estérico no era suficiente como para evitar reacciones secundarias. En consecuencia, buscando replicar lo hecho anteriormente con los ciclopentadienilos se agregaron grupos colgantes con el objetivo de obtener moléculas con la protección estérica adecuada. Bajo esta idea, el grupo de trabajo de Lin

reportó ligantes tridentados basados en  $\beta$ -cetiminas (**Figura 3.6**) que al coordinarse con magnesio resultaron activas hacia la polimerización por apertura de anillos (ROP por sus siglas en inglés) de L-lactida.<sup>[25]</sup>



**Figura 3.6.** Ligantes utilizados por el grupo de trabajo de Lin.

Dados los resultados favorables obtenidos, otras investigaciones exploraron las características de los  $\beta$ -cetiminatos funcionalizados como ligantes, lo que ha llevado a obtener complejos con propiedades interesantes. Entre ellos se han destacado compuestos del grupo 1 y 2 utilizados como intermediarios en la síntesis de complejos tanto de metales de transición como de lantánidos.<sup>[26–28]</sup> Aunado a lo anterior, los derivados de litio han sido útiles en la polimerización de lactidas.<sup>[29]</sup> Las moléculas que contienen elementos del grupo 13 han sido aplicadas como catalizadores en la ROP de lactonas y lactidas así como para la obtención de películas delgadas de  $M_2O_3$  ( $M = Al, Ga$ ) por medio de MOCVD.<sup>[18,30]</sup> También se han aislado compuestos con metales de la primera serie de transición, principalmente los que contienen zinc han sido utilizados para la producción de polilactidas.<sup>[17,19]</sup> Todo lo anterior pone de manifiesto las virtudes de los  $\beta$ -cetiminatos con grupos colgantes al actuar como ligantes ante un amplio número de metales.



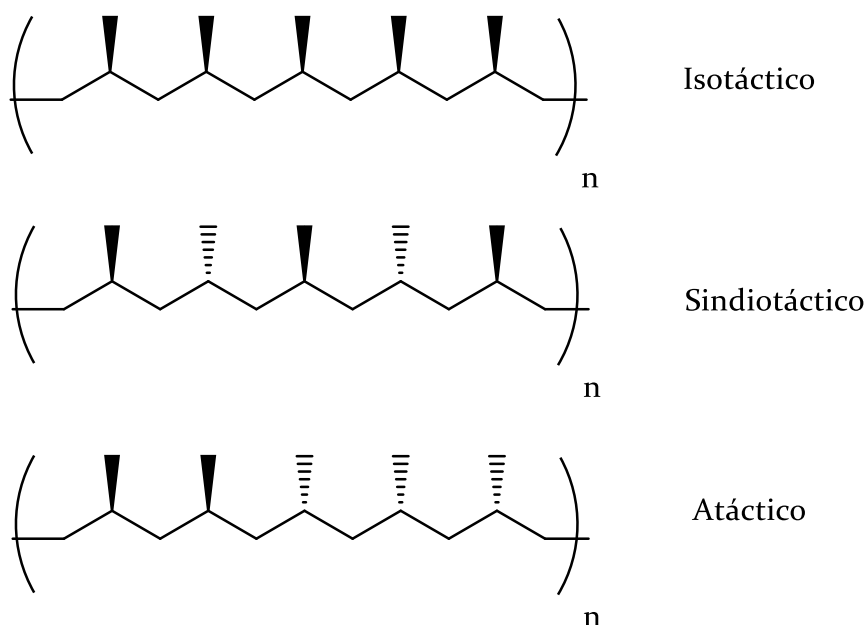
**Figura 3.7.** Moléculas relevantes que contienen  $\beta$ -cetiminatos con ligantes colgantes.

## 3.2. Metales de grupo 4 y sus compuestos de coordinación

### 3.2.1. Características de los metales del grupo 4 y sus compuestos de coordinación

La relevancia de los metales del grupo 4 puede ser atribuida al descubrimiento de Ziegler y Natta quienes reportaron que el sistema  $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$  promueve la formación de poliolefinas.<sup>[31]</sup> El mayor problema con este tipo de catalizadores es que no se conoce de manera exacta la identidad del sitio activo. La falta de definición de este dificulta el diseño racional de catalizadores y los polímeros generados tienen una distribución amplia en su peso molecular.<sup>[32]</sup> Por consecuencia, surgió la necesidad de obtener catalizadores de sitio único en donde el centro activo pueda ser caracterizado con el fin de poder adecuar las propiedades del mismo según sea necesario. En este contexto, Sinn y Kaminsky reportaron sistemas que contienen metallocenos del grupo 4 que al mezclarse con metilalumoxano (MAO) resultaron ser activos hacia la polimerización de  $\alpha$ -olefinas.<sup>[33,34]</sup>

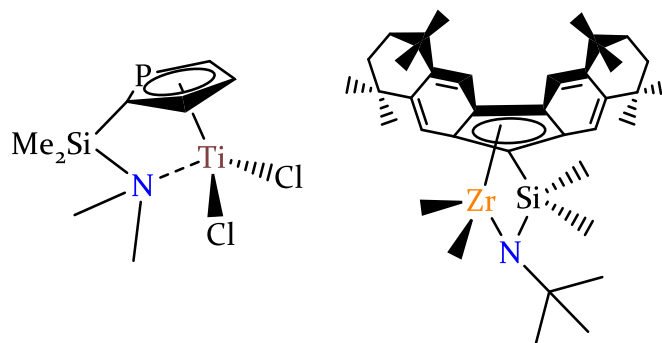
Trabajos posteriores demostraron que al incluir un puente entre las dos moléculas de ciclopentadienilo mejoraba la tacticidad<sup>†</sup> (**Figura 3.8**) en el polipropileno (PP) generado. Por ejemplo, Kaminsky y Brintzinger sintetizaron un zirconoceno que produce PP isotáctico con rendimientos altos.<sup>[35]</sup>



**Figura 3.8.** Grados de tacticidad en un polímero.

<sup>†</sup>Tacticidad se define como el ordenamiento espacial relativo de los sustituyentes en un polímero quiral. 10

La producción industrial de polietileno (PE), polipropileno y poliestireno (PS) utilizando ansa-metalocenos se vio limitada por la baja estabilidad térmica de este tipo de compuestos. En consecuencia, se recurrió a los catalizadores de geometría restringida derivados de titanio y zirconio (**Figura 3.9**), los cuales demostraron poseer una excelente tolerancia a la temperatura junto con altas actividades en la polimerización de etileno y en la copolimerización de eteno con alquenos superiores.<sup>[32]</sup>



**Figura 3.9.** Complejos de geometría restringida con metales del grupo 4 utilizados en la polimerización de  $\alpha$ -olefinas.

La fabricación mundial de plásticos asciende a 280 millones de toneladas anuales, de las cuales el 60 % está representada por PE, PP y PS.<sup>[36,37]</sup> En la generación de los polímeros mencionados se siguen aplicando catalizadores tipo Ziegler-Natta. Durante los más de 50 años de investigación en este tipo de catalizadores se comenzó a modificar la estructura de los ligantes orgánicos, lo que permitió la preparación de poliolefinas con microestructuras bien definidas. Gracias a lo anterior la aplicación de estos materiales es tan variada que pueden ser encontrados tanto en la industria alimenticia a manera de recipientes o recubrimientos para alimentos como en la industria automotriz en los tableros de vehículos.<sup>[38]</sup>

Por tanto, la necesidad de obtener compuestos de coordinación que promuevan la formación de polímeros con propiedades mecánicas y térmicas superiores llevó a la exploración de nuevos ligantes que brinden un entorno adecuado al centro metálico para que sea capaz de realizar transformaciones muy específicas. De manera general, en los trabajos post-metaloceno los principales compuestos de grupo 4 que se han explorado son aquellos derivados de átomos donadores duros como nitrógeno y oxígeno.<sup>[39,40]</sup>

### 3.2.2. Complejos de titanio, zirconio y hafnio derivados de iminas

Las bases de Schiff son aquellas moléculas que cuentan con el grupo C=N-R (R = alquilo o arilo) y se encuentran entre los ligantes más utilizados en la formación de compuestos de coordinación. Dentro de este grupo destacan aquellos que contienen un alcohol en un sitio cercano al grupo imino que permita la formación de un anillo de cinco o seis miembros al reaccionar con un metal. En este sentido, las estructuras derivadas de saliciliminas y metales de grupo 4 aparecieron desde el año 1963<sup>[41]</sup> pero no fue sino hasta los años de los 90 que se demostró el potencial catalítico de estos sistemas.<sup>[42-44]</sup>

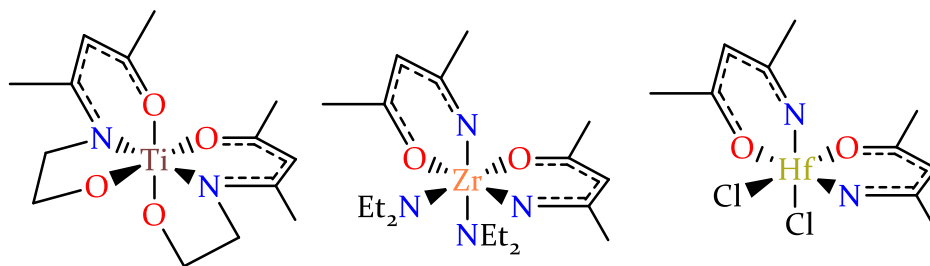
La introducción de los  $\beta$ -dicetiminatos como ligantes en la química de coordinación se dio aproximadamente en el año de 1968, sin embargo, los reportes de moléculas que contienen titanio surgieron 30 años después en 1998.<sup>[45]</sup> Las propiedades coordinativas de este tipo de ligantes ante metales del grupo 4 han sido bastante exploradas por diferentes grupos de investigación y han resultado tan virtuosos que hasta la fecha siguen informándose estructuras soportadas por ellos.<sup>[46,47]</sup>

En contraste, los  $\beta$ -cetiminatos han sido relativamente ignorados en relación con los dos grupos de moléculas anteriormente mencionados. El interés por estudiar los complejos de titanio, zirconio y hafnio de estos ligantes surge debido a que al ser mayor la energía de enlace M-O que M-N<sup>[48]</sup> (M = Ti, Zr, Hf) (**Tabla 3.1**) es de esperarse que los derivados de  $\beta$ -cetiminatos tengan una mayor eficiencia como ligantes espectadores que sus análogos basados en  $\beta$ -dicetiminatos.

**Tabla 3.1.** Energías de enlace M-O y M-N (M= Ti, Zr, Hf).<sup>[48]</sup>

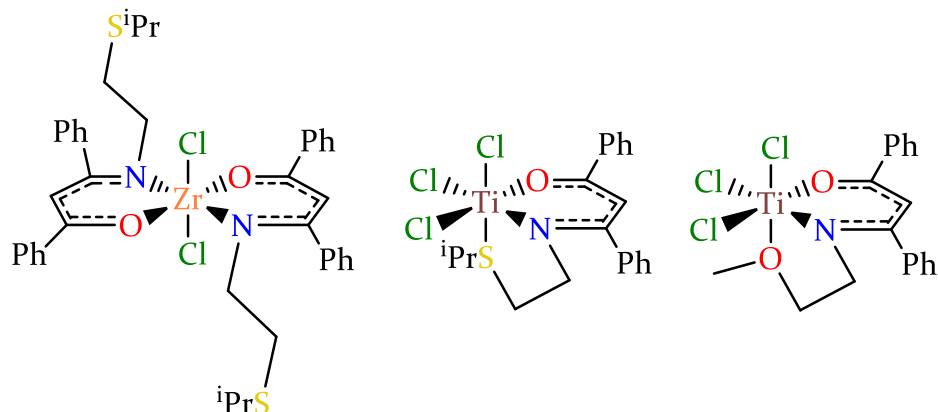
Metal	Energía de enlace con O (kJ/mol)	Energía de enlace con N (kJ/Mol)
Ti	672.4 ± 9.2	476.1 ± 33.1
Zr	776.1 ± 13.4	564 ± 25.1
Hf	801.7 ± 13.4	536 ± 29

Al ir desarrollándose la química de los  $\beta$ -cetiminatos, se observó su utilidad como precursores de películas delgadas de los óxidos de grupo 4 que son ampliamente apreciados por sus aplicaciones como fotocatalizadores, antirreflejantes, etc. Principalmente, el  $ZrO_2$  ha sido propuesto como sustituto del  $SiO_2$  en algunos componentes de microelectrónica.<sup>[49-53]</sup> Las películas delgadas de estos óxidos usualmente son producidas por medio de deposición química en fase vapor (CVD por sus siglas en inglés) usando como fuente principal amiduros del tipo  $[M(NR_2)_2]$  ( $M= Ti, Zr, Hf$ ) ( $R= Me, Et$ ), una de las grandes desventajas de estos compuestos es su alta inestabilidad, pues al entrar en contacto con la humedad son rápidamente degradados a óxidos e hidróxidos de los metales por lo que requieren condiciones muy especiales para ser manipulados. Al ser más resistentes a las condiciones ambientales, los  $\beta$ -cetiminatos de titanio, zirconio y hafnio se han vuelto candidatos interesantes para suplir a los amiduros en las deposiciones químicas en fase vapor (**Figura 3.10**).<sup>[22,54-58]</sup>



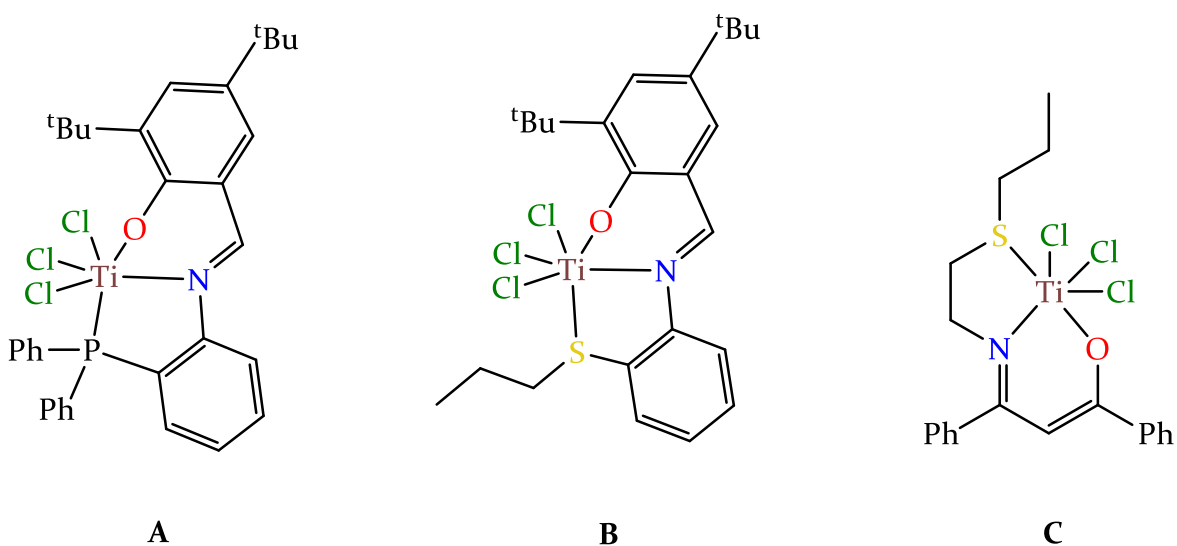
**Figura 3.10.** Compuestos de titanio, zirconio y hafnio propuestos como precursores de óxidos de grupo 4 para la técnica MOCVD.

En cuanto a su potencial catalítico, los  $\beta$ -cetiminatos de titanio mostraron bajas actividades hacia diferentes tipos de polimerizaciones.<sup>[59]</sup> El grupo de trabajo de Tang demostró que la adición de un grupo colgante proveía al metal del entorno adecuado para obtener conversiones más altas. Más tarde, en diferentes investigaciones utilizando como átomos donadores al oxígeno y al azufre se reportaron complejos de titanio que además de promover la formación de polietileno en presencia de MAO, lograron la copolimerización de eteno con alquenos superiores como 1-hexeno o con alquenos cíclicos como norborneno.<sup>[60,61]</sup> Del mismo modo, se han informado estructuras que contienen zirconio, las cuales resultaron de gran utilidad en la formación de poliestireno sindiotáctico (**Figura 3.11**).<sup>[62]</sup>



**Figura 3.11.** Catalizadores de titanio y zirconio soportados por  $\beta$ -cetiminatos con grupos colgantes

Concretamente, el grupo de trabajo de Tang<sup>[60,61,63]</sup> reportó que al añadir un átomo de azufre colgante a la estructura derivada de salicilimina (**B** Figura 3.12) la actividad hacia la copolimerización de eteno con norborneno se incrementa de manera significativa, en comparación con su análogo **A** que carece del ligante ancilar. En este sentido, al cambiar el ligante derivado de salicilimina (**B**) por una  $\beta$ -cetimina (**C**) se logran mantener altas actividades en la copolimerización con norboneno y se ve incrementada la generación de copolímero 1-hexeno-eteno. En la **Tabla 3.2** se presentan algunos datos relevantes del comportamiento como catalizadores de los compuestos de la **Figura 3.12**.



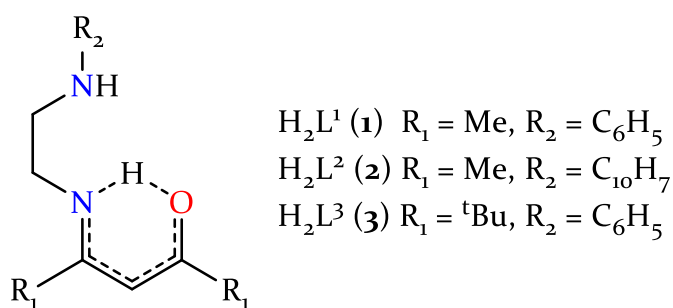
**Figura 3.12.** Catalizadores estudiados por el grupo de trabajo de Tang.

**Tabla 3.2.** Datos de la actividad catalítica,  $M_w$  e IPD de los catalizadores reportados por el Tang et al.<sup>[60,61,63]</sup>

Catalizador	Comonómero	Actividad <sup>a</sup>	$M_w$ ( $10^4$ g/mol)	IPD
A	1-hexeno	9.58	3	2.66
	Norboreno	1.4	15	3.25
B	1-hexeno	10.98	21.5	1.83
	Norboreno	19.4	31.3	1.7
C	1-hexeno	28.8	21.8	2.05
	Norboreno	14	42.8	1.85

Condiciones = Tolueno como disolvente, 12 mmol de 1-hexeno, 20 mmol de norborneno, MAO:Ti 1000:1, 1 atm de etileno, 10 min, 25°C,  $V_{total}$ : 50 mL,  $^{a}10^5$  g de polímero mol de catalizador<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> atm<sup>-1</sup>

En consecuencia, varios grupos de investigación se han centrado en sistemas que contienen átomos de calcógeno (O, S) ancilares, por el contrario, pocos son los informes sobre complejos de metales del grupo 4 conteniendo ligantes  $\beta$ -cetiminatos con grupos colgantes que poseen átomos N donadores. Por tanto, para el presente trabajo se propuso la obtención de los ligantes mostrados en la **Figura 3.12** con el fin de analizar su reactividad ante diferentes precursores de metales del grupo 4 y realizar el estudio de las características estructurales de los compuestos obtenidos.

**Figura 3.13.** Ligantes propuestos para el presente trabajo



#### **4. Hipótesis**

La dureza de los átomos donares N,N',O de los ligantes es la adecuada para la formación de compuestos de coordinación con los metales del grupo 4. La formación de anillos de 5 y 6 miembros favorece la obtención de los arreglos donde los ligantes actúan de forma tridentada. La modificación del grupo R<sub>2</sub> unido al átomo de nitrógeno colgante o la variación de los metilos terminales del esqueleto de la β-cetimina controlan el grado de sustitución de los productos obtenidos, llevando a la formación de compuestos con formula general L<sup>n</sup>M o L<sup>n</sup><sub>2</sub>M (M = Ti, Zr, Hf) (n = 1 – 3).

## 5. Objetivos

### 5.1. Objetivo general

Sintetizar ligantes multidentados basados en  $\beta$ -cetiminas, estudiar su reactividad ante diferentes precursores de metales del grupo 4 y realizar un análisis estructural de los compuestos de coordinación obtenidos tanto en solución como en estado sólido.

### 5.2. Objetivos particulares

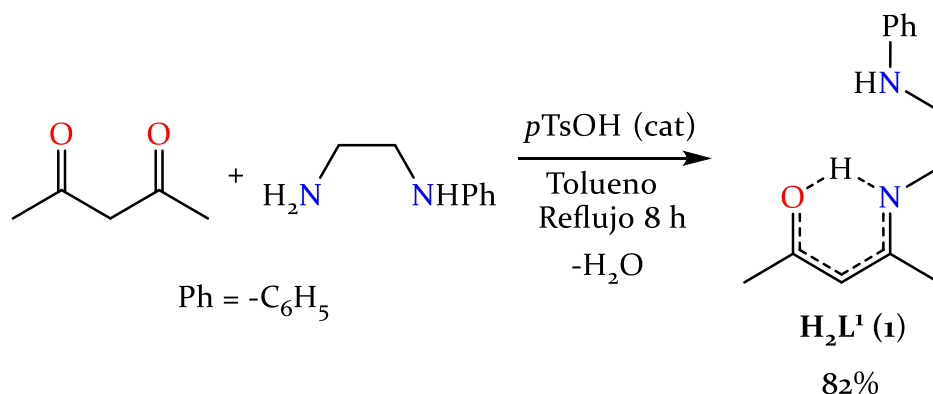
- Diseñar estrategias sintéticas dirigidas a la preparación de los ligantes **1 – 3** a través de una reacción de condensación entre una diamina y un compuesto 1,3-dicarbonílico.
- Realizar la caracterización estructural de los ligantes **1 – 3**.
- Estudiar la reactividad de los ligantes **1 – 3** con distintos precursores de titanio, zirconio y hafnio.
- Realizar el análisis estructural de los compuestos obtenidos a través de técnicas analíticas comunes: espectroscopia de infrarrojo, resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ , espectrometría de masas y estudios de difracción de rayos X de monocristal.

## 6. Resultados y discusión

### 6.1. Ligantes

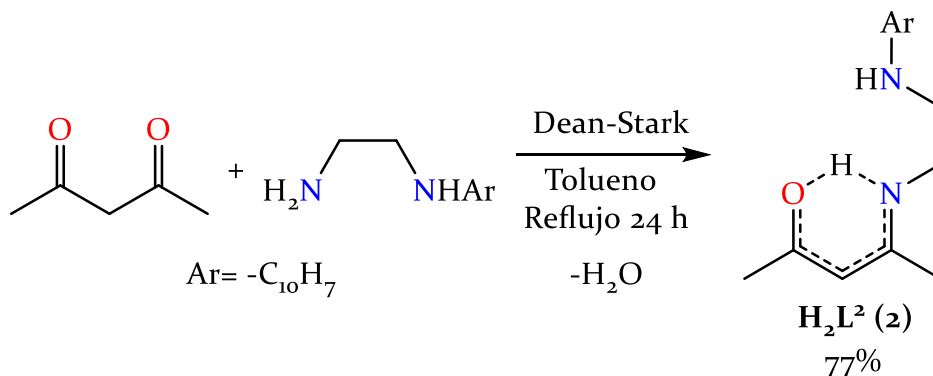
#### 6.1.1. Síntesis de los ligantes

El ligante  $H_2L^1$  (**1**) fue sintetizado a través de una reacción de condensación entre acetilacetona y N-(fenil)-etilendiamina, obteniendo el producto deseado con un rendimiento del 82% (**Esquema 6.1**)



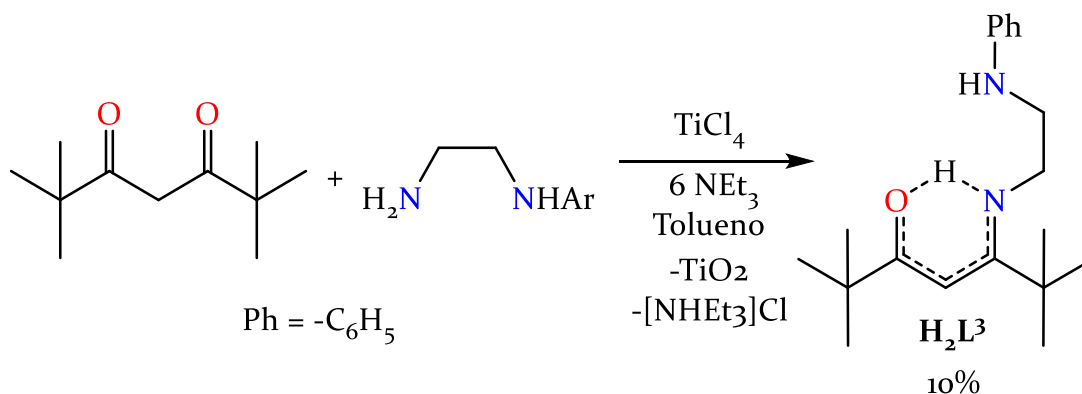
*Esquema 6.1. Método de obtención de  $H_2L^1$ .*

Los intentos por obtener el ligante  $H_2L^2$  (**2**) replicando el método anterior resultaron en bajos rendimientos. La reacción requirió la utilización de una trampa de Dean-Stark con el objetivo de eliminar el azeótropo tolueno-agua para de esta manera desplazar el equilibrio hacia los productos, logrando aislar el producto con un rendimiento de 77% (**Esquema 6.2**).

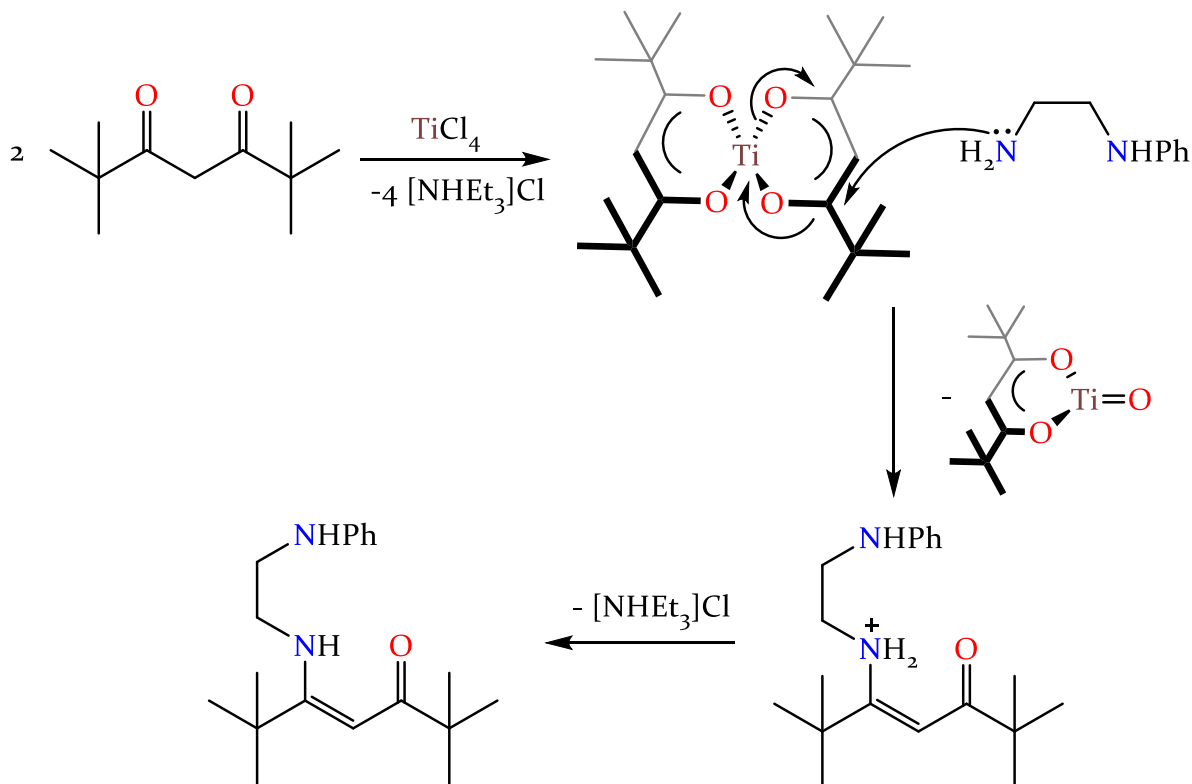


*Esquema 6.2. Síntesis de  $H_2L^2$ .*

El compuesto **3** no pudo ser obtenido por ninguno de los métodos citados anteriormente, por lo que se recurrió a la utilización de tetracloruro de titanio<sup>[64]</sup> como ácido de Lewis para promover la condensación. Sin embargo, a pesar de tiempos de reacción prolongados y temperaturas de 100 °C, el ligante solo pudo ser aislado con un rendimiento del 10% (**Esquema 6.3**) Lo anterior es debido al alto impedimento estérico de la TMHD lo cual dificulta el ataque nucleofílico del átomo de nitrógeno al átomo de carbono electrofílico como se muestra en el mecanismo del **Esquema 6.4**.



**Esquema 6.3.** Preparación del ligante  $\text{H}_2\text{L}^3$

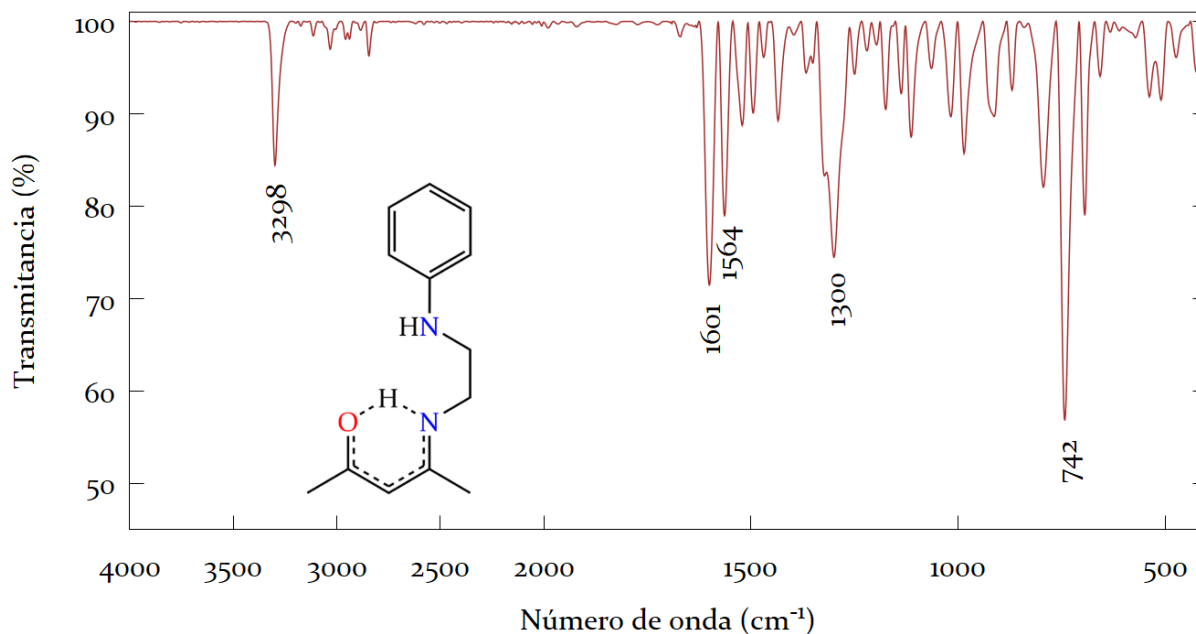


**Esquema 6.4.** Mecanismo de formación de  $\text{H}_2\text{L}^3$ .

Los ligantes son altamente solubles en disolventes orgánicos polares como cloroformo o THF y moderadamente solubles en hidrocarburos aromáticos como tolueno. Resultaron estables ante la humedad y el aire pues a pesar de no ser almacenados bajo atmósfera inerte, no mostraron signos de descomposición con el pasar del tiempo. Los ligantes **1** – **3** fueron caracterizados por medio de técnicas analíticas comunes como resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ , espectroscopia de infrarrojo, espectrometría de masas por impacto electrónico y difracción de rayos X de monocristal.

### 6.1.2. Caracterización espectroscópica de los ligantes

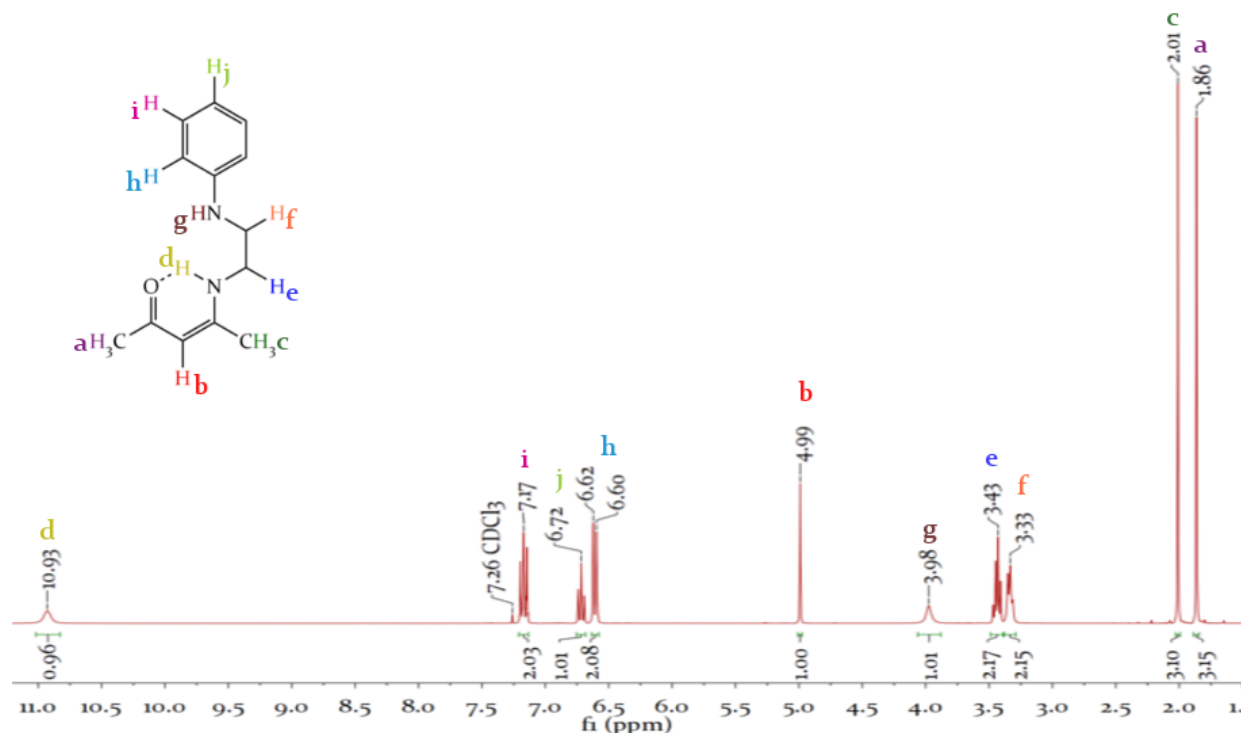
Los espectros de IR (ATR) de los ligantes muestran una banda para la vibración perteneciente al enlace N–H del átomo de nitrógeno unido al anillo aromático en los rangos de  $3290$  a  $3400\text{ cm}^{-1}$  [ $\tilde{\nu}$   $3298$  (**1**),  $3402$  (**2**),  $3330$  (**3**)  $\text{cm}^{-1}$ ] que es acorde con el intervalo informado de  $3000$  a  $3400\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[65]</sup> En aproximadamente  $\tilde{\nu}$   $1600\text{ cm}^{-1}$  aparece la banda asignada a la deformación del grupo Ar–N–C,<sup>[66]</sup> para corroborar lo anterior se realizó la medición del espectro de infrarrojo de la N-feniletildiamina observándose una señal intensa en  $\tilde{\nu}$   $1601\text{ cm}^{-1}$ . Consecuentemente, la banda que se aprecia en aproximadamente a  $\tilde{\nu}$   $1500\text{ cm}^{-1}$  [ $\tilde{\nu}$   $1564$  (**1**),  $1559$  (**2**),  $1501$  (**3**)  $\text{cm}^{-1}$ ] corresponde al grupo C=O, los números de onda bajos para esta señal comparada con otros grupos carbonilo, se debe a la deslocalización del enlace en el esqueleto del  $\beta$ -cetiminato y a la formación puentes de hidrógeno inter e intramoleculares, lo cual tiene como resultado un debilitamiento de la unión carbono oxígeno. La señal que se encuentra alrededor de  $\tilde{\nu}$   $1300\text{ cm}^{-1}$  corresponde al enlace doble del grupo enamino. Por último, la señal que aparece en la región de  $\tilde{\nu}$   $740\text{ cm}^{-1}$  se asigna al movimiento de balanceo del enlace N-H de la amina aromática. En la **Figura 6.1** se muestra el espectro del compuesto **1**, todos los espectros se encuentran en el Apéndice B (**Figuras 9.1 – 9.11**).



**Figura 6.1.** Espectro de IR(ATR) de **1** en la región de  $\tilde{\nu}$  400 – 3500  $\text{cm}^{-1}$ .

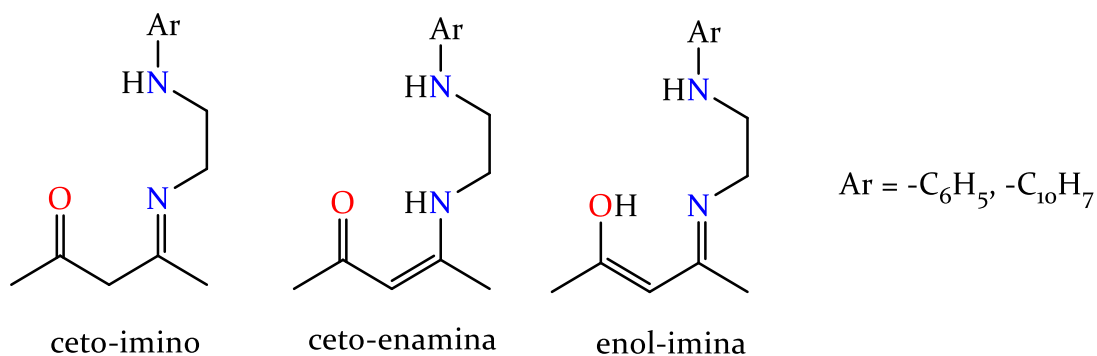
En los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  se observan las señales propias de los metilos en  $\delta$  1.86 y 2.01 ppm. La primera señal que aparece en el espectro corresponde a los hidrógenos cercanos al grupo carbonilo, en tanto que el singulete a campos más bajos corresponde a los átomos de hidrógeno cercanos al átomo de nitrógeno. En la región de  $\delta$  3.30 a 3.48 ppm se aprecian dos multipletes que corresponden a los metilenos, la multiplicidad de la señal que se encuentra en campos más bajos se da a causa del acoplamiento de los hidrógenos del metileno con el átomo de hidrógeno unido al nitrógeno de la  $\beta$ -cetimina. Aproximadamente en  $\delta$  5 ppm aparece la señal atribuida al átomo de hidrógeno  $\gamma$  y en la zona de  $\delta$  6.60 a 7.20 ppm se distinguen las señales del grupo fenilo. Por último, en  $\delta$  3.98 ppm se encuentra la señal del átomo hidrógeno unido al átomo de nitrógeno enlazado al anillo aromático y en  $\delta$  10.98 ppm se observa la señal del hidrógeno perteneciente al átomo de nitrógeno del grupo enamino.<sup>†</sup> La **Figura 6.2** muestra el espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto **1**, el resto se encuentra en el Apéndice C (**Figuras 9.12 – 9.25**).

<sup>†</sup>La asignación inequívoca de las señales se realizó con ayuda de los experimentos bidimensionales COSY mostrados en el Apéndice C.



**Figura 6.2.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz) de **1** en  $\text{CDCl}_3$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .

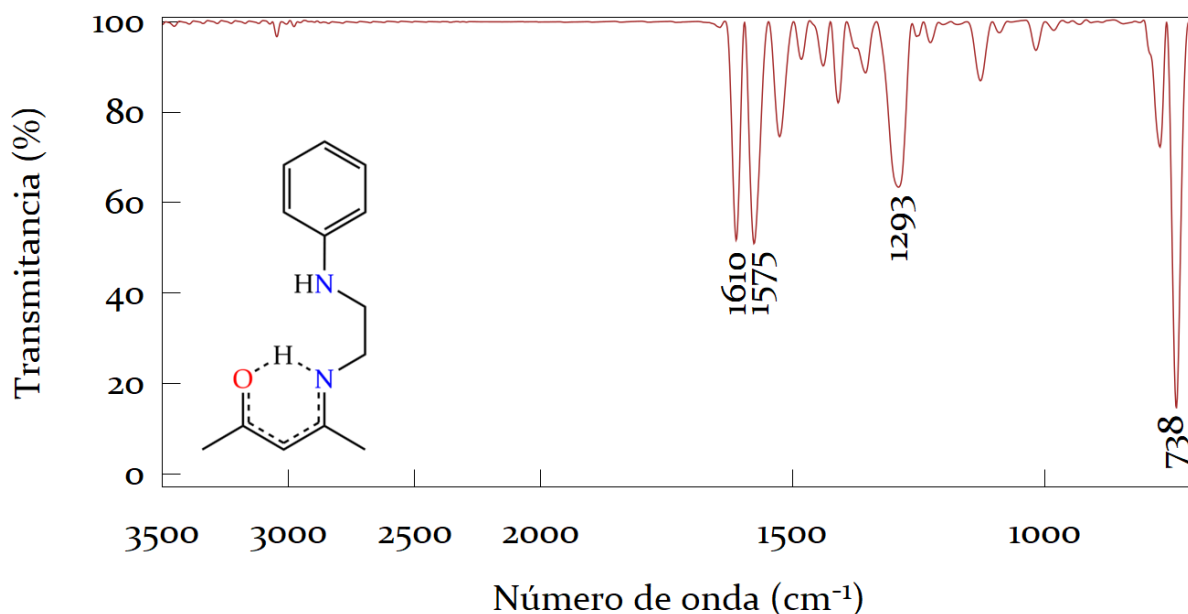
Dados los grupos funcionales presentes en los ligandos es posible la existencia de tres tautómeros en solución conforme lo mostrado en la **Figura 6.3**.



**Figura 6.3.** Estructura de los tautómeros posibles en las moléculas de los ligandos

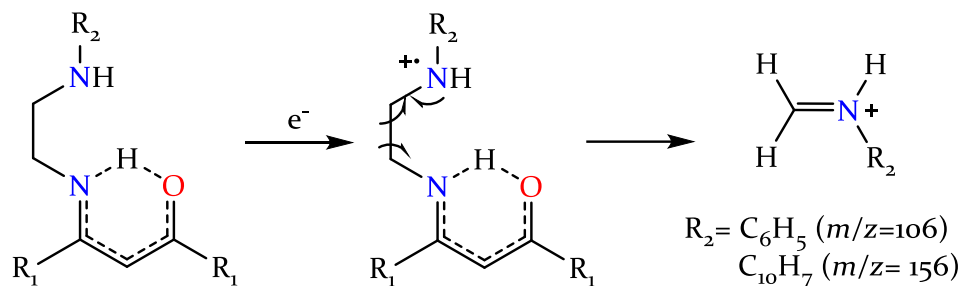
El área bajo la curva del singlete generado por el átomo de hidrógeno  $\gamma$  en 5 ppm descarta la presencia del tautómero keto-imino. No es posible diferenciar de manera inequívoca los tautómeros restantes por medio de este espectro de resonancia magnética nuclear de hidrógeno, por lo que se realizó un experimento COSY en el cual se observa el acoplamiento del átomo de hidrógeno del grupo enamina con el de los metilenos, indicando la presencia del tautómero keto-enamina en disolución (Apéndice C: **Figuras 9.13** y **9.15**).

Finalmente, para corroborar lo visto en los experimentos de RMN se realizó un estudio de infrarrojo en disolución al ligante  $H_2L^1$  (**Figura 6.4**) en el cual no aparece la banda ancha característica del grupo  $R-O-H$ , por lo que se descarta la presencia del tautómero enol. Lo anterior confirma que la estructura predominante en solución es aquella que contiene los grupos funcionales ceto-enamina.



**Figura 6.4.** Espectro de IR en solución de  $CHCl_3$  de **1** en la región de  $\tilde{\nu}$  700 a  $3500\text{ cm}^{-1}$ .

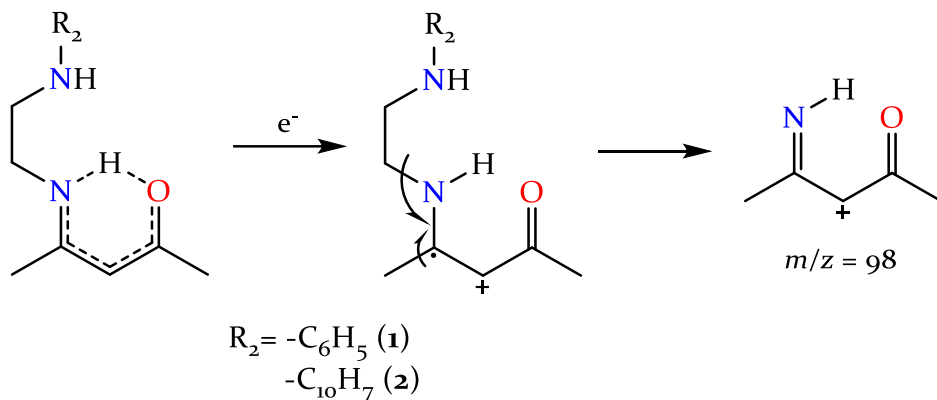
En los espectros de masas utilizando como método de ionización impacto electrónico (IE), se observa el pico del ion molecular  $[M^+]$  en el  $m/z$  esperado para cada ligante [218 (**1**), 268 (**2**) y 302 (**3**)]. Asimismo, es posible identificar la pérdida del grupo  $\alpha$  al nitrógeno unido al anillo aromático como se aprecia en el **Esquema 6.5**.



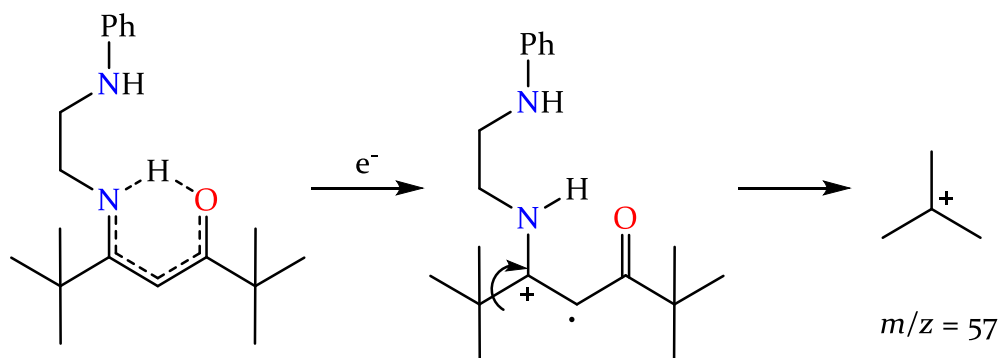
**Esquema 6.5.** Mecanismo de fragmentación propuesto para la formación de los iones de  $m/z$  106 y 156.



Para los compuestos **1** y **2**, el pico base lo representa la fragmentación mostrada en el **Esquema 6.6**, mientras que para el ligante **3** este pico está representado de acuerdo con lo mostrado en el **Esquema 6.7**.

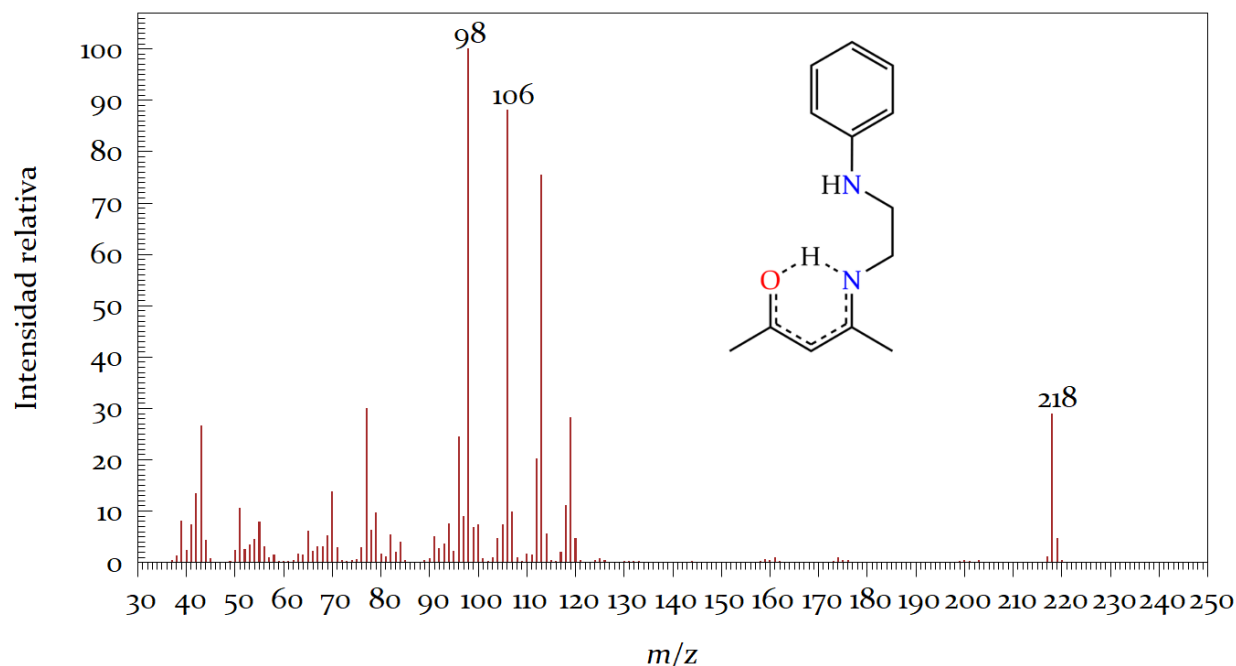


**Esquema 6.6.** Formación del catión  $m/z = 98$  a partir de los compuestos **1** y **2**.



**Esquema 6.7.** Mecanismo para la formación del catión  $m/z = 57$  derivado de **3**.

En la **Figura 6.5** se muestra el espectro de masas del compuesto **1**, el resto de los espectros se encuentran en el Apéndice D **Figuras 9.26 – 9.35**.

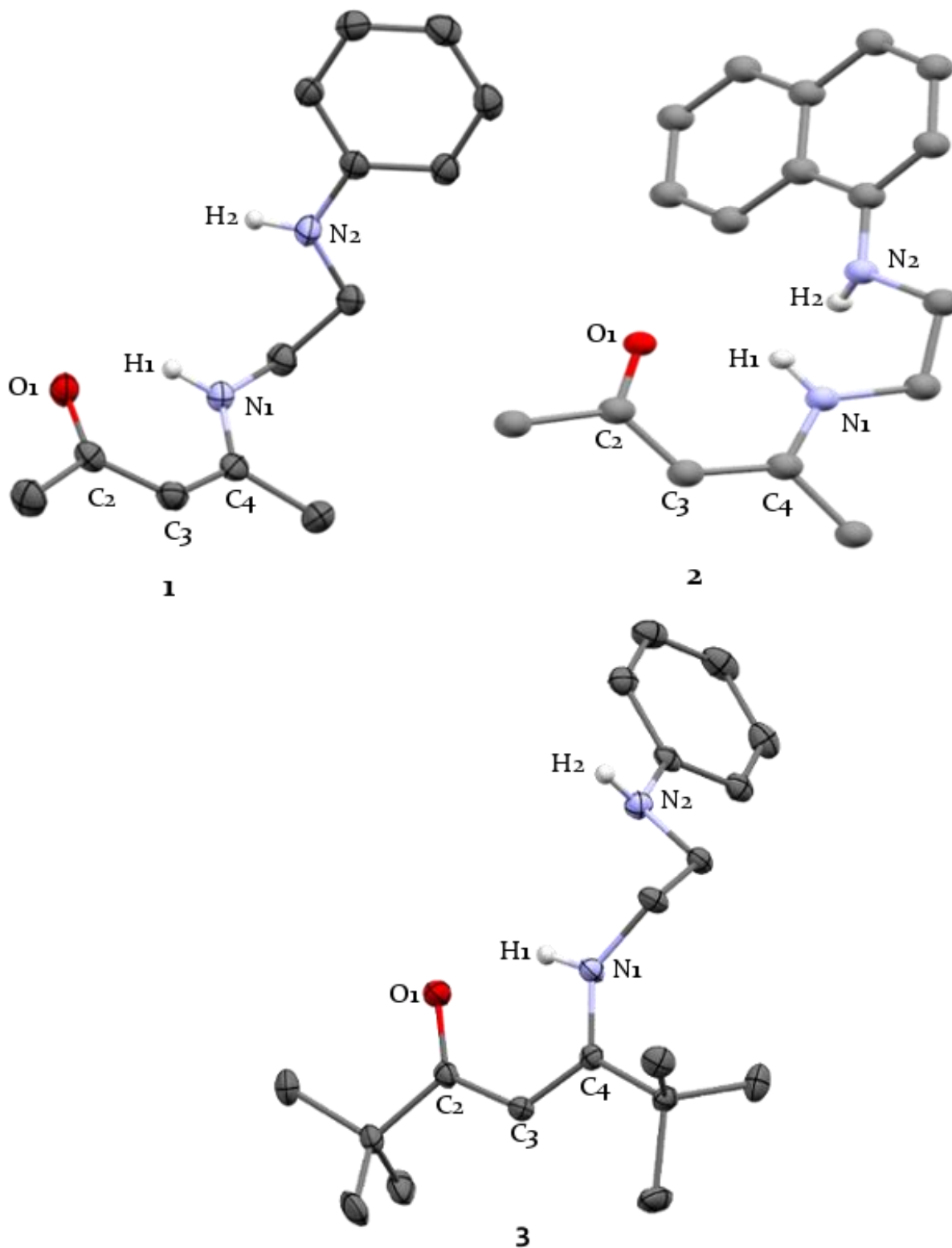


**Figura 6.5.** Espectro de masas (IE) del compuesto **1**.

### 6.1.3. Estructura molecular de los ligantes

Las estructuras moleculares de los compuestos **1** – **3** fueron confirmadas de manera inequívoca mediante estudios de difracción de rayos X de monocristal. Los monocristales de **1** se obtuvieron a partir de una disolución saturada del producto en isopropanol a temperatura ambiente,<sup>[67]</sup> en tanto que los de **2** y **3** se aislaron a partir de una disolución saturada del compuesto en una mezcla tolueno/hexano. El compuesto **1** cristalizó en un sistema ortorrómbico presentando el grupo espacial *Pbca* con una molécula del compuesto presente en la unidad asimétrica. Por otro lado, **3** pertenece al grupo espacial monoclinico *P2<sub>1</sub>/c* conteniendo una molécula del compuesto en la unidad asimétrica. La calidad de los cristales aislados de **2** solo permitió obtener un modelo de conectividad.

La **Figura 6.6** ilustra la estructura molecular general de los compuestos **1** y **3** señalando la numeración empleada para esta discusión, además se muestra el modelo molecular de **2**. Los parámetros geométricos más relevantes de estos arreglos se encuentran en la **Tabla 6.1** mientras que los datos cristalográficos y detalles del refinamiento se ubican en el Apéndice A **Tablas 9.1 – 9.11**.



**Figura 6.6.** Estructura molecular de **1** y **3** con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad y el modelo de conectividad de **2**. Los átomos de hidrógeno (con excepción de los grupos N-H) se omitieron para efectos de claridad.

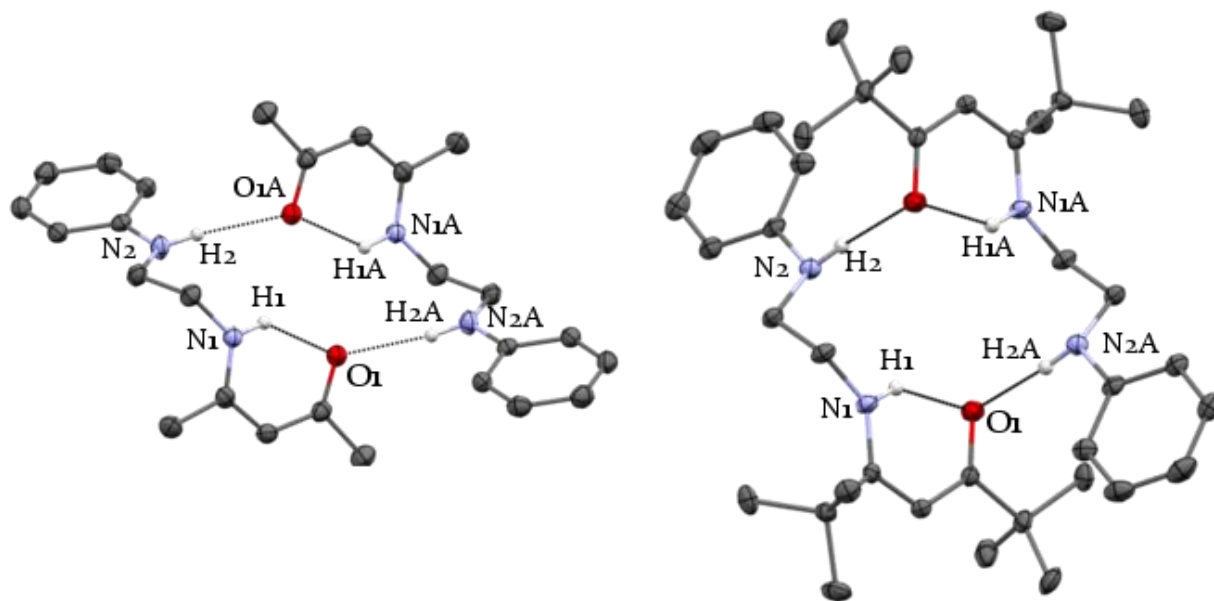
**Tabla 6.1.** Distancias de enlace selectas presentes en las estructuras moleculares de **1** y **3**.

	H <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ( <b>1</b> )	H <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ( <b>3</b> )
Distancias de enlace (Å)		
C(2)–O(1)	1.2575(1)	1.2585(1)
C(1)–N(1)	1.3317(1)	1.3397(1)
C(2)–C(3)	1.4114(1)	1.4220(1)
C(3)–C(1)	1.3894(2)	1.3964(1)
N(1)–H(1)	0.861(7)	0.873(1)
N(2)–H(2)	0.862(7)	0.871(1)
N(2)–C(7)	1.448(1)	1.392(1)
Ángulo de enlace (°)		
C(4)–C(3)–C(2)	124.7(1)	124.5(1)
C(4)–N(1)–C(6)	125.7(1)	131.2(1)
C(4)–N(1)–H(1)	114.9(1)	111.9(1)
C(6)–N(1)–H(1)	119.3(1)	116.9(1)
C(8)–N(2)–C(7)	122.5(1)	120.0(1)
C(8)–N(2)–H(2)	117.6(1)	113.5(1)
C(7)–N(2)–H(2)	116.3(1)	112.0(1)

De acuerdo a los datos recabados por el grupo de trabajo de Allen,<sup>[68]</sup> la distancia de enlace C–O en una cetona es de 1.210 Å mientras que en un enol es de 1.333 Å; por lo que es posible asignar el grupo funcional integrado por C(2) y O(1) en la molécula como una cetona. De una manera similar, la distancia de enlace C–N en una enamina es de 1.339 Å lo cual es consistente con los valores obtenidos para la misma distancia en los ligantes. Debido a lo anterior es posible afirmar que en los compuestos **1** y **3**, los átomos de C(4) y N(1) integran a una enamina. Por consecuencia, en estado sólido los ligantes se encuentran en forma del tautómero ceto-enamina.

En las estructuras moleculares **1** y **3** es posible apreciar puentes de hidrógeno inter e intramoleculares como se muestra en la **Figura 6.7**. El grupo carbonilo actúa como un donador bifurcado pues sirve como punto de unión para los enlaces con los átomos de hidrógeno H(1) y H(2). A partir de las distancias y ángulos de enlace entre el átomo donador (D = N), el aceptor (A = O) y el hidrógeno es posible estimar la fuerza de la interacción.<sup>[69]</sup>

De acuerdo con los datos presentados en la **Tabla 6.2** los puentes de hidrógeno presentes en los ligantes son de fuerza moderada.



**Figura 6.7.** Puentes de hidrógeno presentes en las estructuras cristalinas de **1** y **3**.

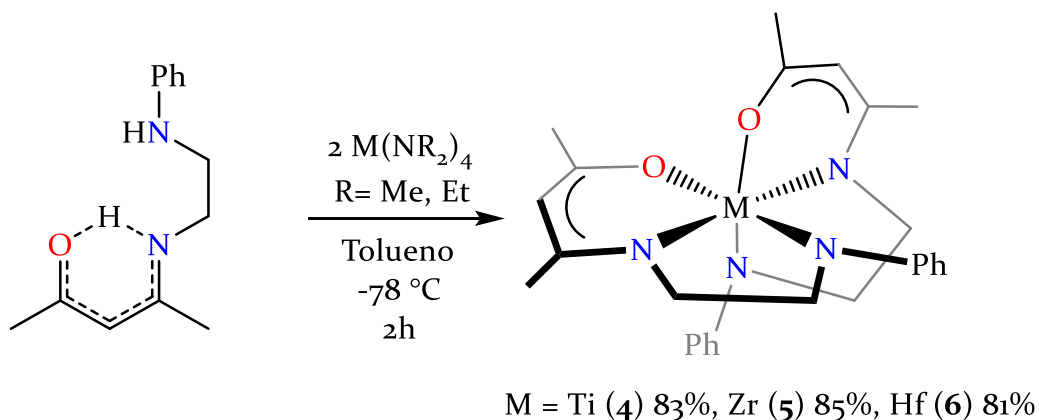
**Tabla 6.2.** Distancias de enlace relevantes para la estimación de la fuerza de los puentes de hidrógeno presentes en **1** y **3**.

	<b>1</b>		<b>3</b>	
	N(1)-H(1)-O(1)	N(2)-H(2)-O(1A)	N(1)-H(1)-O(1)	N(2)-H(2)-O(1A)
<b>Distancias de enlace (Å)</b>				
DA	2.699(1)	2.972(1)	3.082(1)	2.628(1)
H-A	2.003(1)	2.117(1)	2.224(1)	1.874(1)
<b>Ángulo de enlace D-H-A (°)</b>				
	137.2(1)	172.0(1)	167.8(1)	143.6(1)
Fuerza del puente de hidrógeno	Moderada	Moderada	Moderada	Moderada

## 6.2. Compuestos de coordinación

### 6.2.1. Compuestos de coordinación derivados de H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>

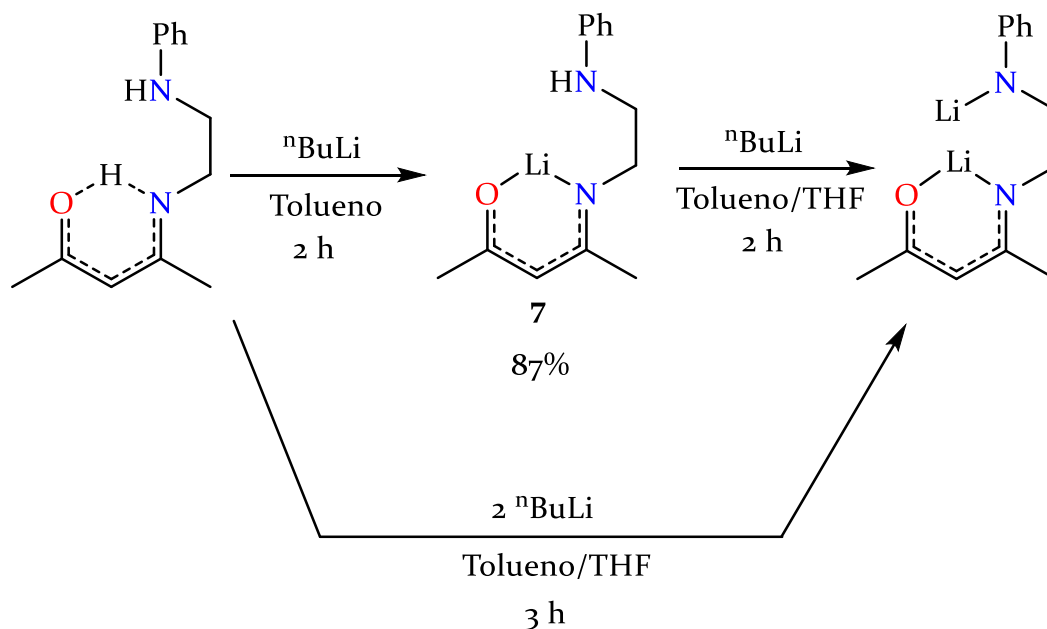
La reacción entre el ligante H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> y los amiduros de metales de grupo 4 llevó siempre a la obtención de moléculas que contienen dos unidades de ligante (**Esquema 6.8**), incluso cuando el experimento se llevaba a cabo con una relación equimolar entre el ligante y el amiduro metálico a una temperatura de -78 °C.

**Esquema 6.8.** Síntesis de los complejos **4** - **6**.

Los compuestos **4** - **6** son altamente solubles en disolventes orgánicos polares como CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> o THF, parcialmente solubles en compuestos aromáticos e insolubles en hidrocarburos lineales como hexano o pentano. Los compuestos en estado sólido resultaron

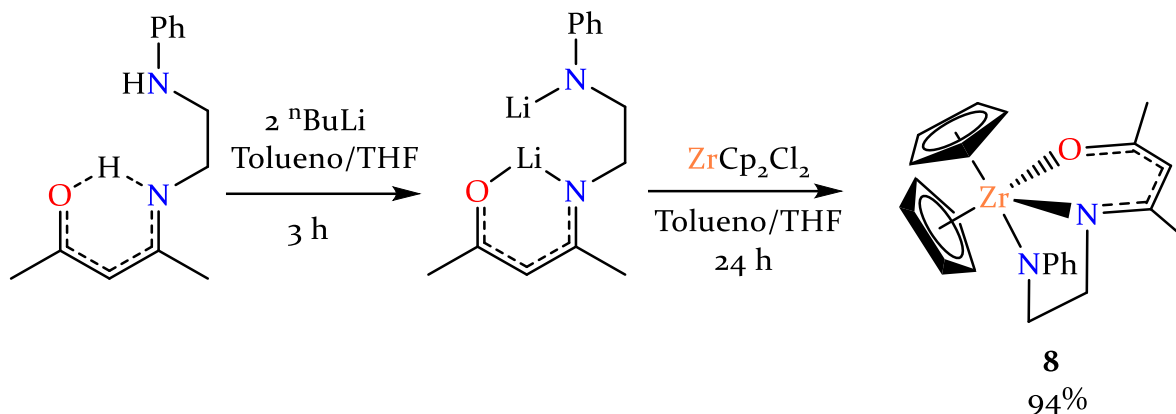
moderadamente sensibles al aire y la humedad, pues solo al ser expuestos durante más de 2 horas al ambiente mostraron signos de descomposición.

Con el objetivo de obtener compuestos con fórmula general  $L^iM(NR_2)_2$  a través de reacciones de metátesis, se sintetizó la sal monolitiada del ligante (**7**) (**Esquema 6.9**) añadiendo un equivalente de n-butillitio a una solución de **1**. Al mezclar el producto **7** con otro equivalente de la base en una mezcla de tolueno:THF (10:1) se observa el proceder de la reacción para la formación de la sal dilitiada del ligante. Sin embargo, al eliminar el disolvente e intentar lavar el producto este se torna de color blanco a café con el paso el tiempo. La misma situación se presentó al hacer reaccionar un equivalente de  $H_2L^1$  con dos equivalentes de n-butillitio, pues a pesar de que al eliminar el disolvente se obtenía un polvo blanco, este se transformaba rápidamente en un polvo café.



**Esquema 6.9.** Método de obtención del compuesto **7**.

La existencia en disolución de la sal dilitiada del ligante **1** se comprobó haciendo reaccionar un equivalente de **1** con dos de n-butillitio para después añadir una disolución de bis(ciclopentadienil)diclorozirconio(IV), obteniendo como resultado el producto **8** (**Esquema 6.10**). Lo anterior demuestra la presencia de la sal doble de litio en disolución al darse una reacción de metátesis entre esta y el bis(ciclopentadienil)diclorozirconio(IV).



**Esquema 6.10.** Síntesis de **8**.

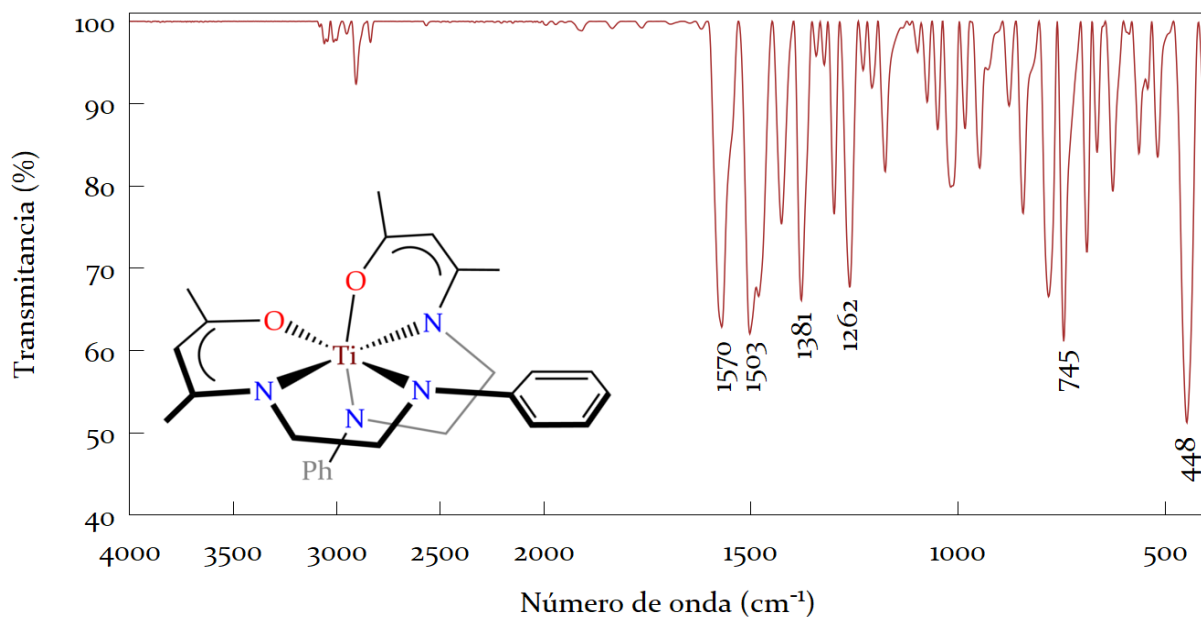
Los compuestos **7** y **8** son altamente solubles en disolventes polares como THF, moderadamente solubles en tolueno o benceno e insolubles en hexano. Los productos resultaron sensibles al aire y la humedad, pues se descomponen inmediatamente al ser expuestos a la atmósfera.

### 6.2.2. Caracterización espectroscópica de los compuestos **4** – **8**

Los espectros IR (ATR) carecen de la banda de vibración perteneciente al enlace N–H del ligante que aparece a un número de onda de  $\tilde{\nu}$  3298  $\text{cm}^{-1}$ , lo cual sugiere que el átomo de hidrógeno fue sustituido por un átomo metálico [Ti (**4**), Zr (**5**, **8**), Hf (**6**)]. En el espectro también se observan las bandas de vibración pertenecientes al grupo carbonilo aproximadamente a  $\tilde{\nu}$  1500  $\text{cm}^{-1}$  [ $\tilde{\nu}$  1503 (**4**), 1501 (**5**), 1514 (**6**) 1513 (**8**)  $\text{cm}^{-1}$ ] lo cual revela la disminución de la densidad electrónica en el enlace carbono–oxígeno al darse la coordinación con el metal. Del mismo modo, la señal producida por el enlace doble carbono–carbono de la enamina se desplaza hacia números de onda menores [ $\tilde{\nu}$  1262 (**4**), 1269 (**5**), 1265 (**6**) 1269 (**8**)  $\text{cm}^{-1}$ ]. Para el compuesto **4** es posible observar la vibración del enlace Ti–N en 448  $\text{cm}^{-1}$ , del mismo modo, el producto **6** exhibe la banda Hf–N en  $\tilde{\nu}$  419  $\text{cm}^{-1}$ , el arreglo **8** presenta la banda Zr–N en  $\tilde{\nu}$  413  $\text{cm}^{-1}$ . En la **Figura 6.8** se muestra el espectro de IR del compuesto **4**.

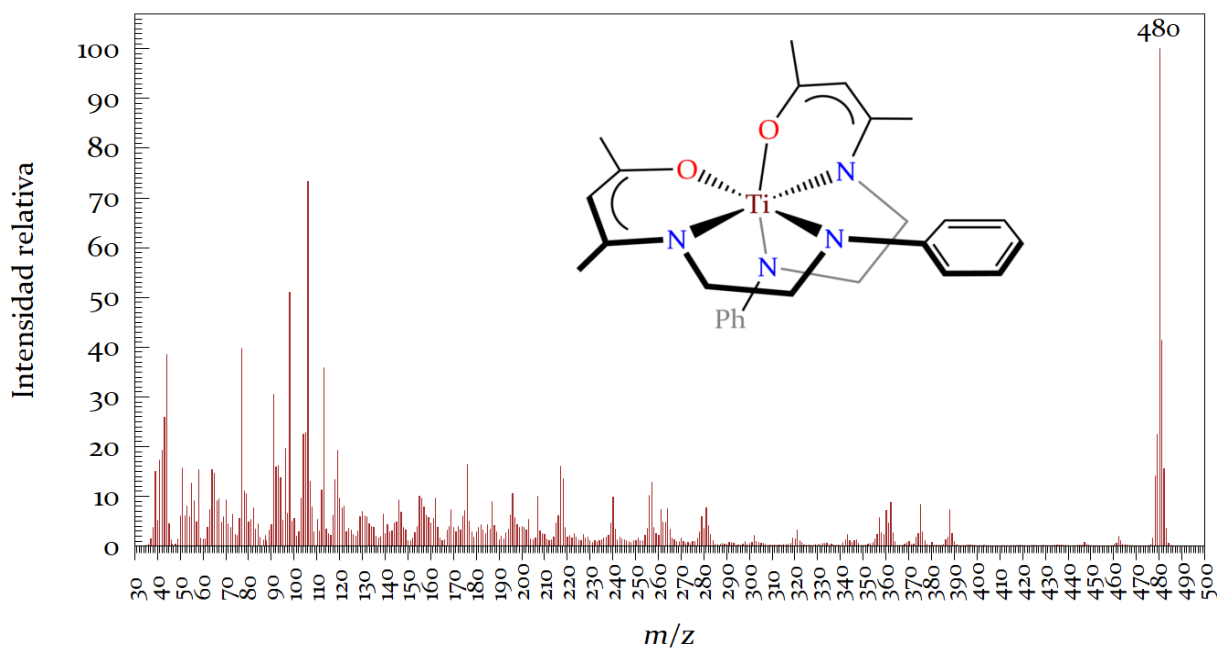
En el caso de **7**, en  $\tilde{\nu}$  3371  $\text{cm}^{-1}$  se observa la banda característica del estiramiento N–H de una amina aromática, lo cual indica que se puede eliminar de manera selectiva el átomo de hidrógeno unido al nitrógeno de la  $\beta$ -cetimina utilizando un solo equivalente de  $n\text{BuLi}$ .





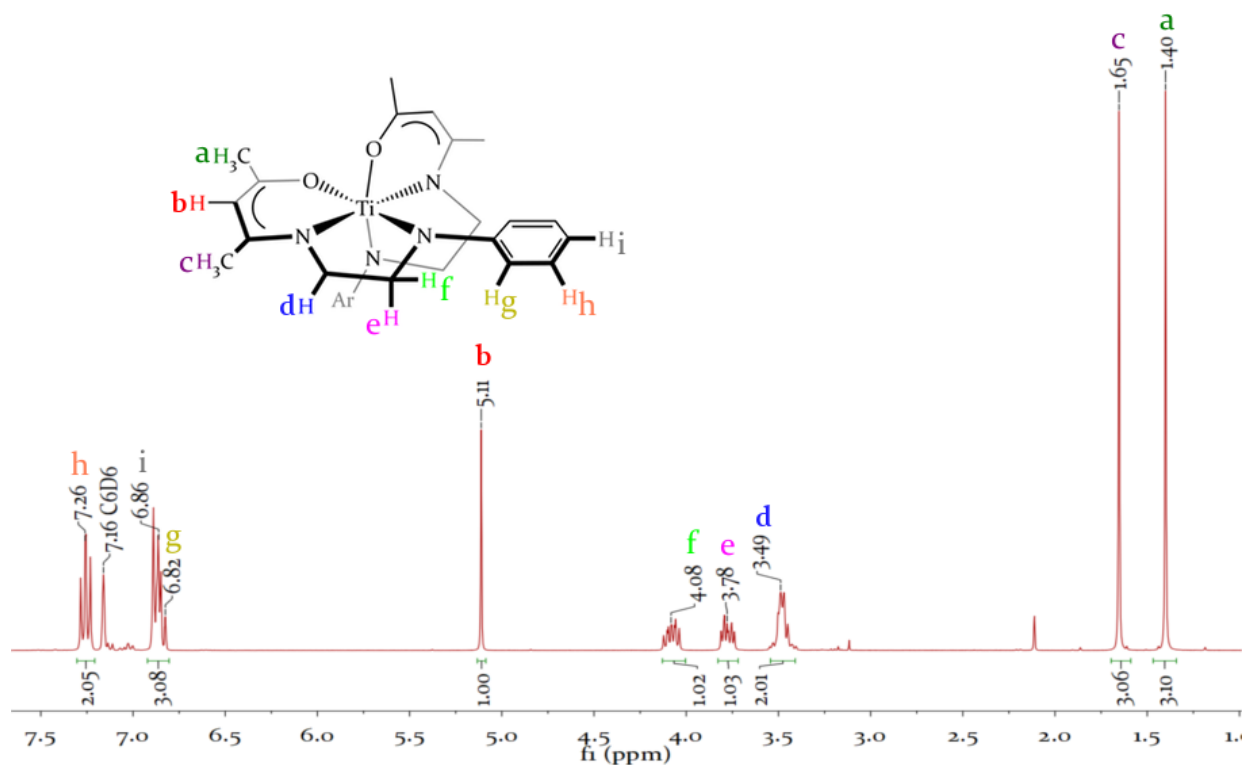
**Figura 6.8.** Espectro de IR(ATR) de **4** en la región de  $\tilde{\nu}$  400 – 3500  $\text{cm}^{-1}$ .

En los espectros de masas por impacto electrónico (IE), se aprecia el cúmulo de picos perteneciente al ion molecular [ $m/z = 480$  (**4**), 522 (**5**), 612 (**6**), 436 (**8**)] con la distribución isotópica esperada para el ion molecular del compuesto. La **Figura 6.9** muestra el espectro de masas (IE) del producto **4**.

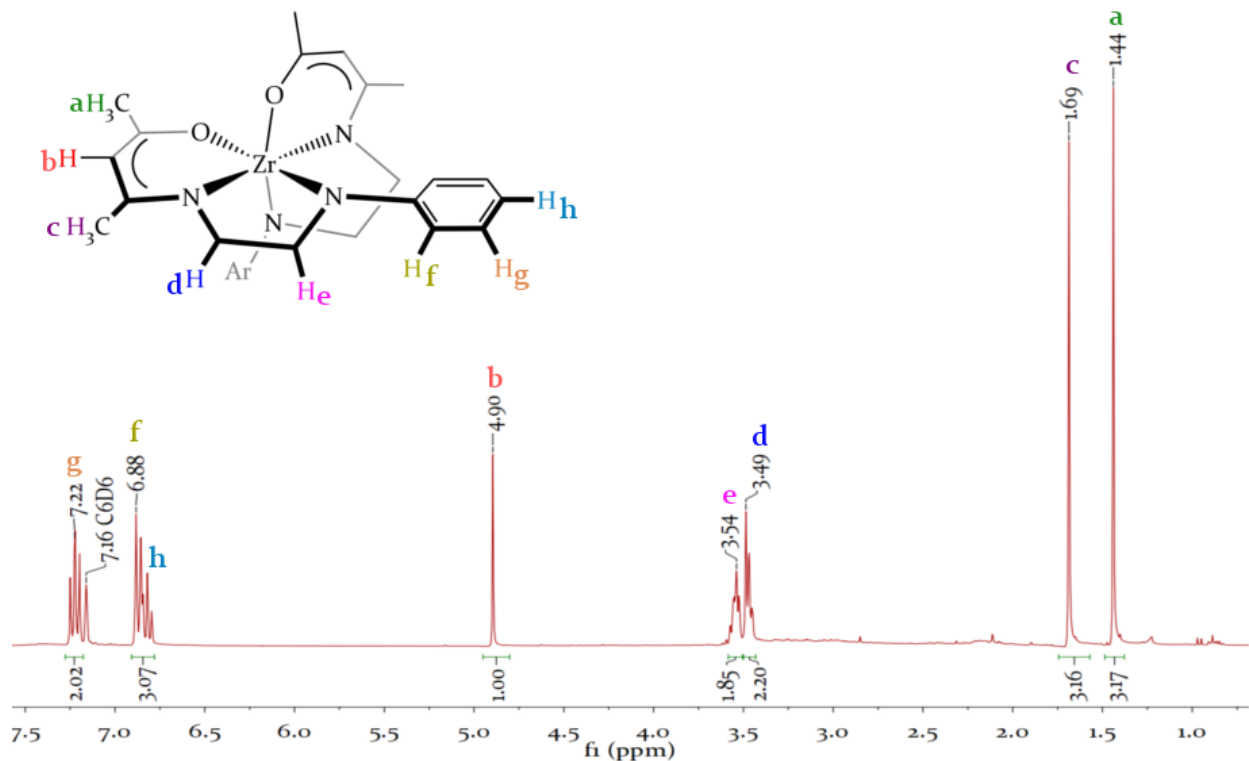


**Figura 6.9.** Espectro de masas IE de **4**.

Los espectros de resonancia de hidrógeno carecen de las señales asignadas para los dos grupos N–H presentes en el ligante, por lo que se puede afirmar que los átomos de hidrógeno fueron desplazados por los átomos metálicos para formar compuestos de coordinación. Las señales que se observan en los espectros de estos compuestos corresponden al esqueleto del ligante desprotonado: dos singuletes en la región de  $\delta$  1.40 a 1.70 ppm atribuidos a los dos tipos de grupos metilo, dos multipletes correspondientes a los dos metilenos, un singulete correspondiente al hidrógeno  $\gamma$  en  $\delta$  4.90 ppm y las señales producidas por los átomos de hidrógeno del grupo fenilo en la zona de  $\delta$  6.40 a 7.25 ppm. En las **Figura 6.10** y **6.11** se muestran los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los complejos **4** y **5** respectivamente.

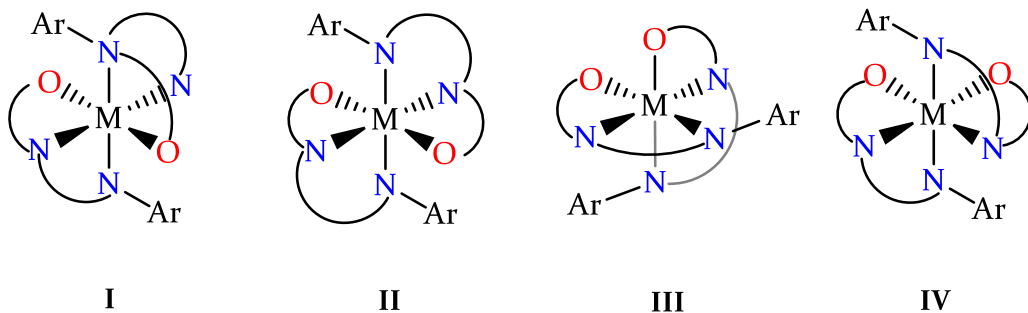


**Figura 6.10.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz) de **4** en  $\text{C}_6\text{D}_6$ .



**Figura 6.11.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz) de **5** en  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

En el caso de **4**, se observa la presencia de tres multipletes (señales f, e, d **Figura 6.10**) con una integración para 1:1:2 hidrógenos. En este sentido, debido a la coordinación  $\text{N,N',O}$  del ligante, es posible anticipar la formación de cuatro isómeros geométricos tipo bisquelato (**Figura 6.12**).



**Figura 6.12.** Isómeros posibles para los bisquelatos **4 - 6**.

Sin embargo, al existir una sola señal en la región del hidrógeno y junto con un experimento bidimensional COSY (Apéndice C **Figura 9.15**) se descarta la presencia de isómeros en solución, ya que todos los hidrógenos pertenecen a un mismo sistema de espín. Dadas las altas energías de enlace  $\text{Ti-O}$  y  $\text{Ti-N}$  se propone que el isómero existente en solución

es el mismo que en estado sólido (Sección 6.2.3: Estructura cristalina de los productos **4** – **6** y **8**) el cual corresponde a la estructura **III** de la **Figura 6.12**.

Al comprobar que solo se presenta un isómero en solución, se propuso que el desdoblamiento de las señales era producido por un fenómeno dinámico en solución. Por tanto, se realizaron experimentos de resonancia magnética de hidrógeno a temperatura variable de los compuestos **4** – **6**, obteniendo como resultado lo mostrado en la **Figura 6.13**.

En la figura mencionada, se aprecia que para **4** solo hay un punto de coalescencia a  $-30^{\circ}\text{C}$ , para **5** las señales del multiplete más desplazado comienzan a separarse a  $-60^{\circ}\text{C}$ . En el caso de **6** existen dos temperaturas a las cuales se observa la coalescencia de señales a  $0$  y  $-50^{\circ}\text{C}$ .

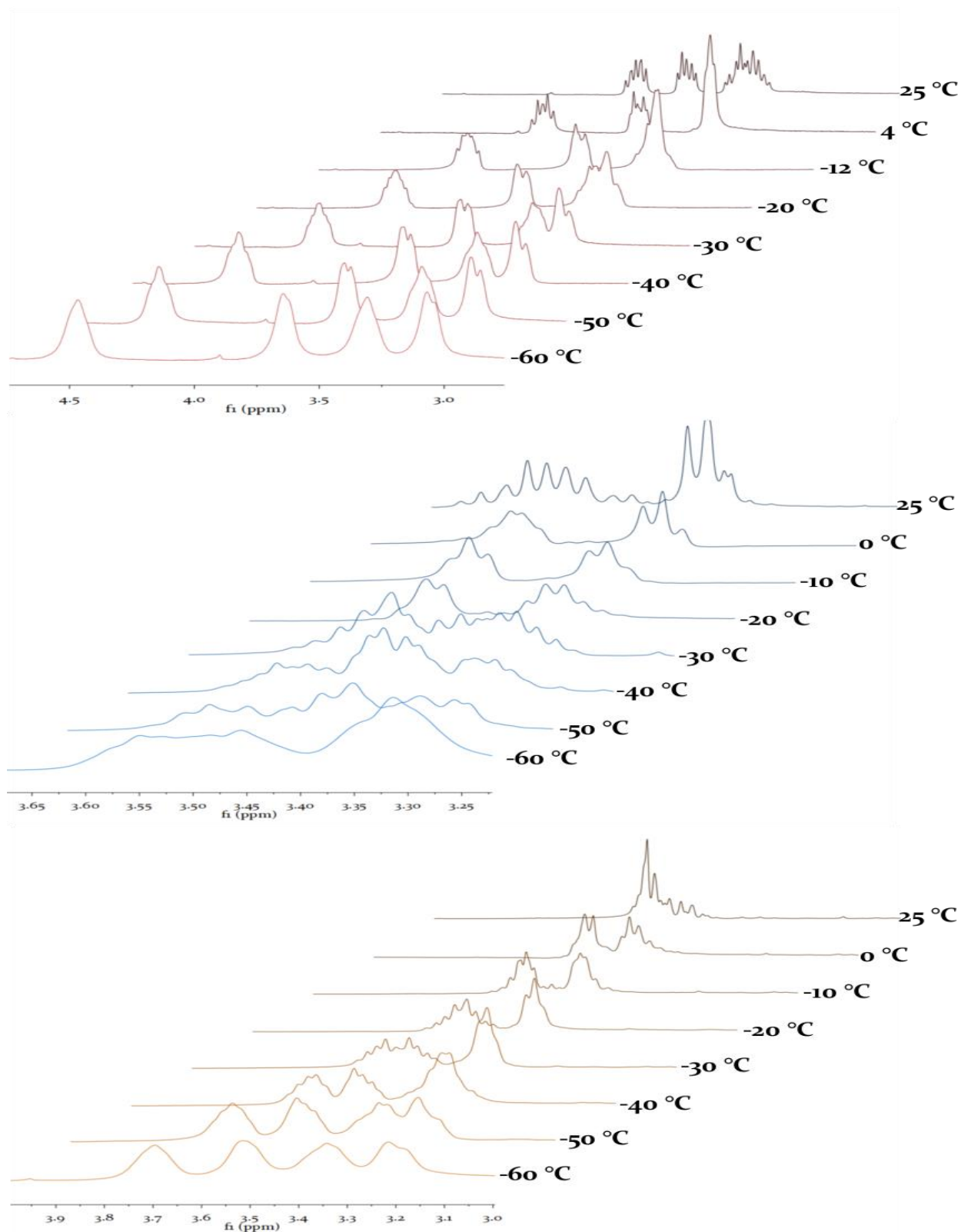
Los resultados anteriores permitieron calcular la energía libre de Gibbs asociada al fenómeno dinámico haciendo uso de la siguiente ecuación:<sup>[70]</sup>

$$\Delta G_T^{\ddagger} = RT_c \left[ 22.96 + \ln \left( \frac{T_c}{\Delta\nu} \right) \right]$$

Donde,  $R$  es la constante de los gases ideales,  $T_c$  representa la temperatura de coalescencia, y  $\Delta\nu$  simboliza la diferencia en el desplazamiento químico de las señales que coalescen expresada en Hz. Las energías libres de Gibbs calculadas con este procedimiento se muestran en la **Tabla 6.3**.

**Tabla 6.3.** Energías libres de Gibbs calculadas para el fenómeno dinámico observado en los experimentos de RMN  $^1\text{H}$  VT de los compuestos **4** – **6**.

	$\delta_A$ (ppm)	$\delta_B$ (ppm)	$\Delta\nu$ (Hz)	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta G^{\ddagger}$ (KJ/mol)
<b>4</b>	3.39	3.28	31.86	-30	50.52
<b>5</b>	3.55	3.46	27.93	-60	44.29
<b>6</b>	3.56	3.54	5.25	0	61.12
	3.36	3.28	24.18	-50	46.72

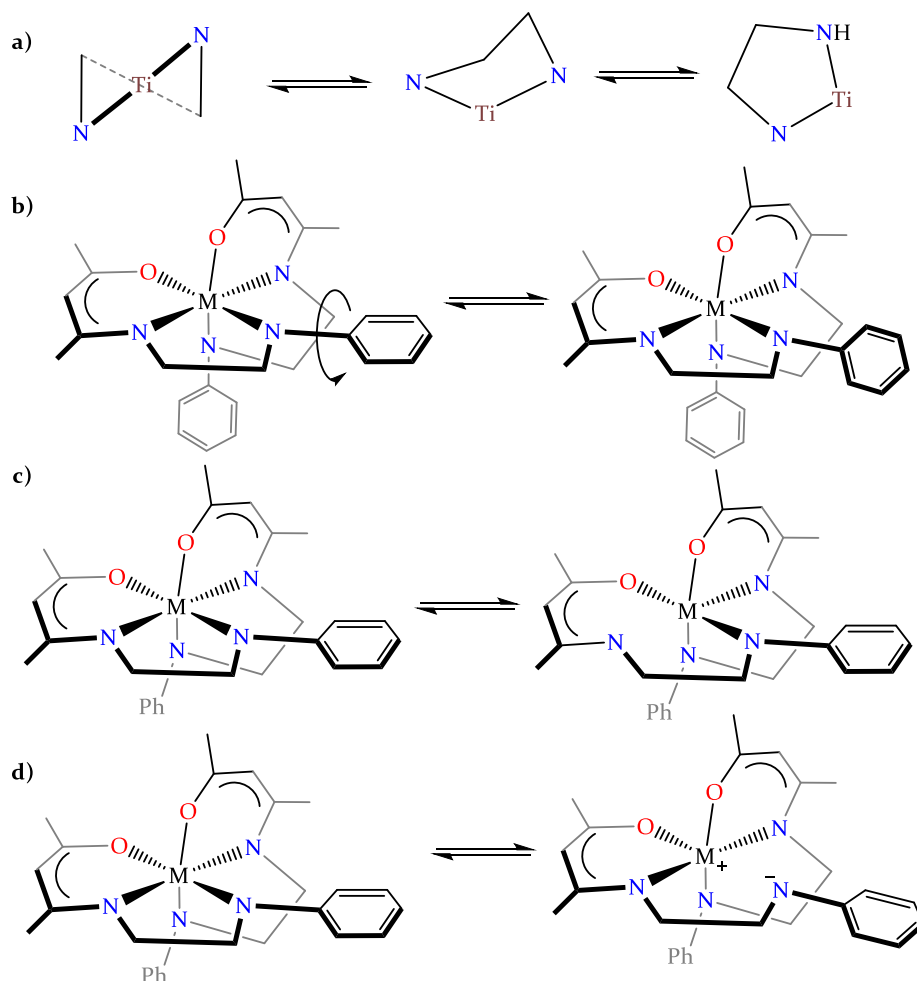


**Figura 6.13.** Región de  $\delta$  3 a 4.5 ppm de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los compuestos 4 (superior), 5 (centro) y 6 (inferior) a diferentes temperaturas en tolueno- $d_8$ .

Con el objetivo de conocer la naturaleza del fenómeno dinámico, se propusieron diferentes equilibrios que modifican el entorno de los metilenos estudiados en los experimentos a temperatura variable (**Esquema 6.11**):

- Cambios conformacionales en el anillo de cinco miembros TiNCCN.
- Rotación de los anillos aromáticos unidos al nitrógeno colgante.
- Descoordinación del nitrógeno del  $\beta$ -dicetiminato.
- Descoordinación del nitrógeno colgante.

Es posible descartar el inciso c), dado que la descoordinación de ese átomo de nitrógeno causaría la aparición de dos señales en la región de 5 ppm.<sup>[19]</sup> Haciendo uso de química computacional (Sección 6.2.8: Estudio computacional de los compuestos 4 – 6.) fue posible relacionar la energía obtenida con el inciso b).



**Esquema 6.11.** Equilibrios propuestos para explicar el fenómeno dinámico que se observa en RMN de  $^1\text{H}$  a temperatura variable de los compuestos 4 – 6.

El espectro de  $^1\text{H}$  RMN de **7** (Figura 6.14) muestra dos singletes aproximadamente a  $\delta$  1.75 ppm que son producidos por los dos metilos del  $\beta$ -cetiminato, en  $\delta$  3.29 ppm aparece un cuarteto generado por el metileno cercano al anillo aromático, la multiplicidad es debida al acoplamiento que existe con los dos hidrógenos del metileno vecino y con el átomo de hidrógeno unido al nitrógeno. El acoplamiento entre estos últimos se confirma con el triplete que aparece en  $\delta$  5.00 ppm. La señal en  $\delta$  3.40 ppm corresponde a los dos hidrógenos del metileno cercano al átomo de litio. En  $\delta$  4.63 ppm está la señal atribuible al átomo de hidrógeno en la posición  $\gamma$  del fragmento  $\beta$ -cetiminato. Finalmente, en la región de  $\delta$  6.45 a 7.00 ppm aparecen las señales que corresponden al anillo de benceno monosustituido.

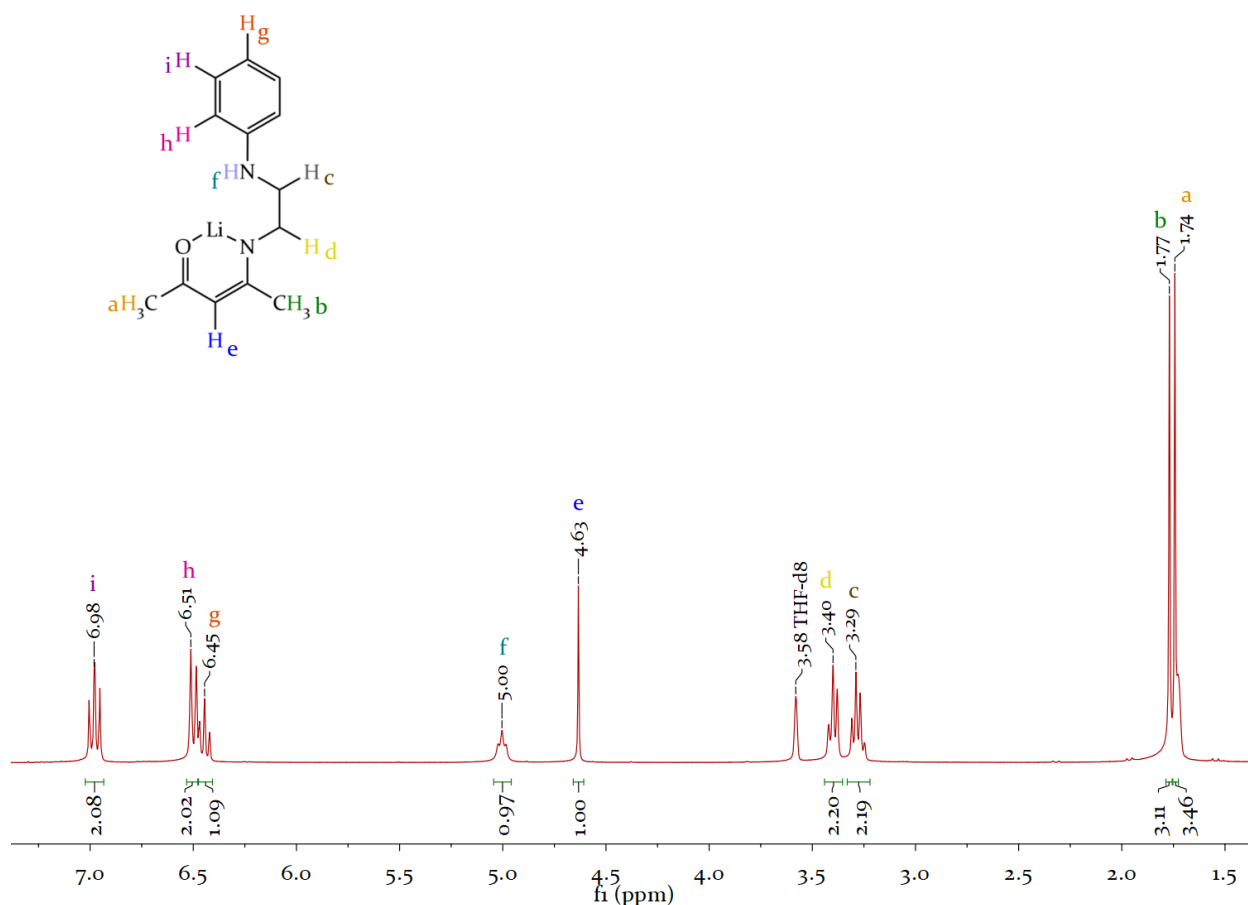
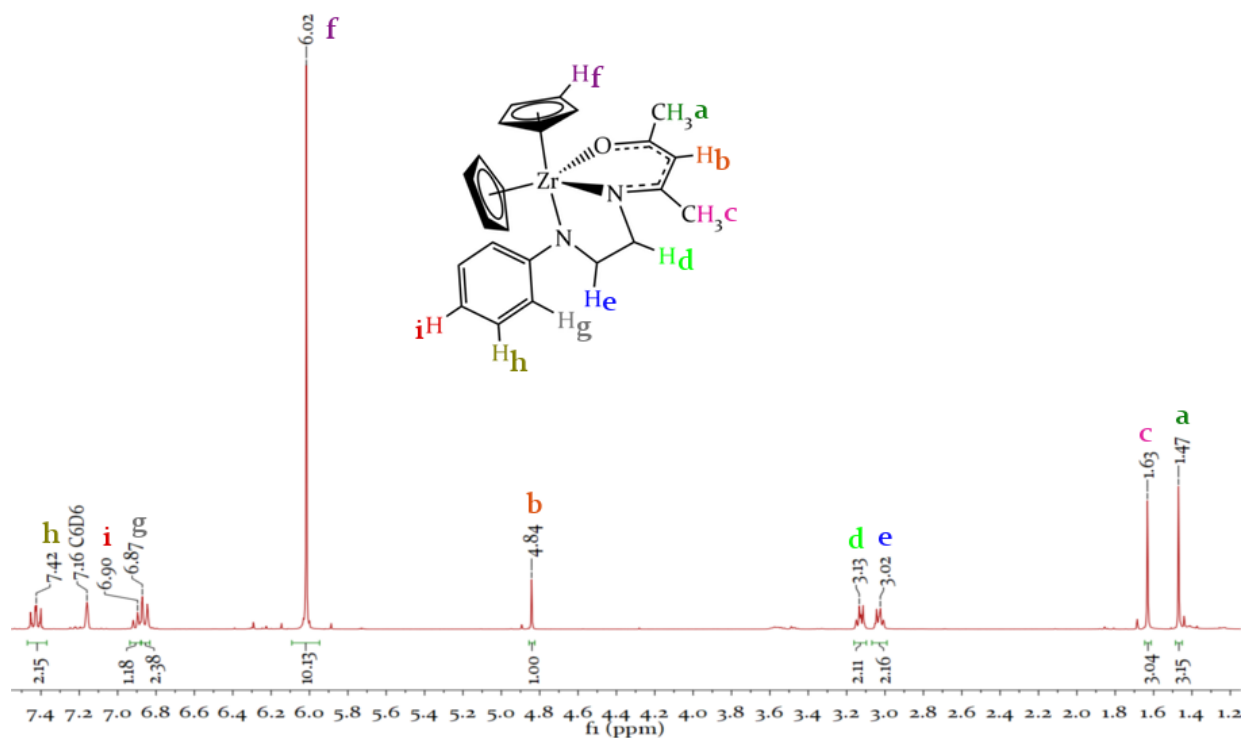


Figura 6.14. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **7** en  $\text{THF-d}_8$ .



**Figura 6.15.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **8** en  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Para el compuesto **8** el experimento de resonancia magnética nuclear de hidrógeno (**Figura 6.15**) muestra las señales características del ligante desprotonado junto con un singulete en 5.81 ppm que integra para diez átomos de hidrógeno que conforman a los dos grupos ciclopentadienilo, lo cual demuestra que la sal dilitiada derivada de **1** reaccionó con el bis(ciclopentadienil)diclorozirconio (IV).



### 6.2.3. Estructura molecular de los productos 4 – 6 y 8

Las estructuras moleculares de los compuestos 4 – 6 y 8 se determinaron de manera inequívoca mediante estudios de difracción de rayos X de monocristal. Los monocristales de 4 – 6 se obtuvieron a partir de una disolución saturada del compuesto en benceno a 8 °C, en tanto que los de 8 se cristalizaron a partir de una disolución saturada del producto en una mezcla tolueno/hexano a –30 °C. Los compuestos 5 y 6 cristalizaron en el sistema triclinico  $P\bar{1}$ , con una molécula del compuesto junto con dos moléculas de benceno en la unidad asimétrica. La estructura molecular de 4 cristaliza en el grupo espacial trigonal  $R\bar{3}c$  con una molécula del compuesto contenida en la unidad asimétrica.

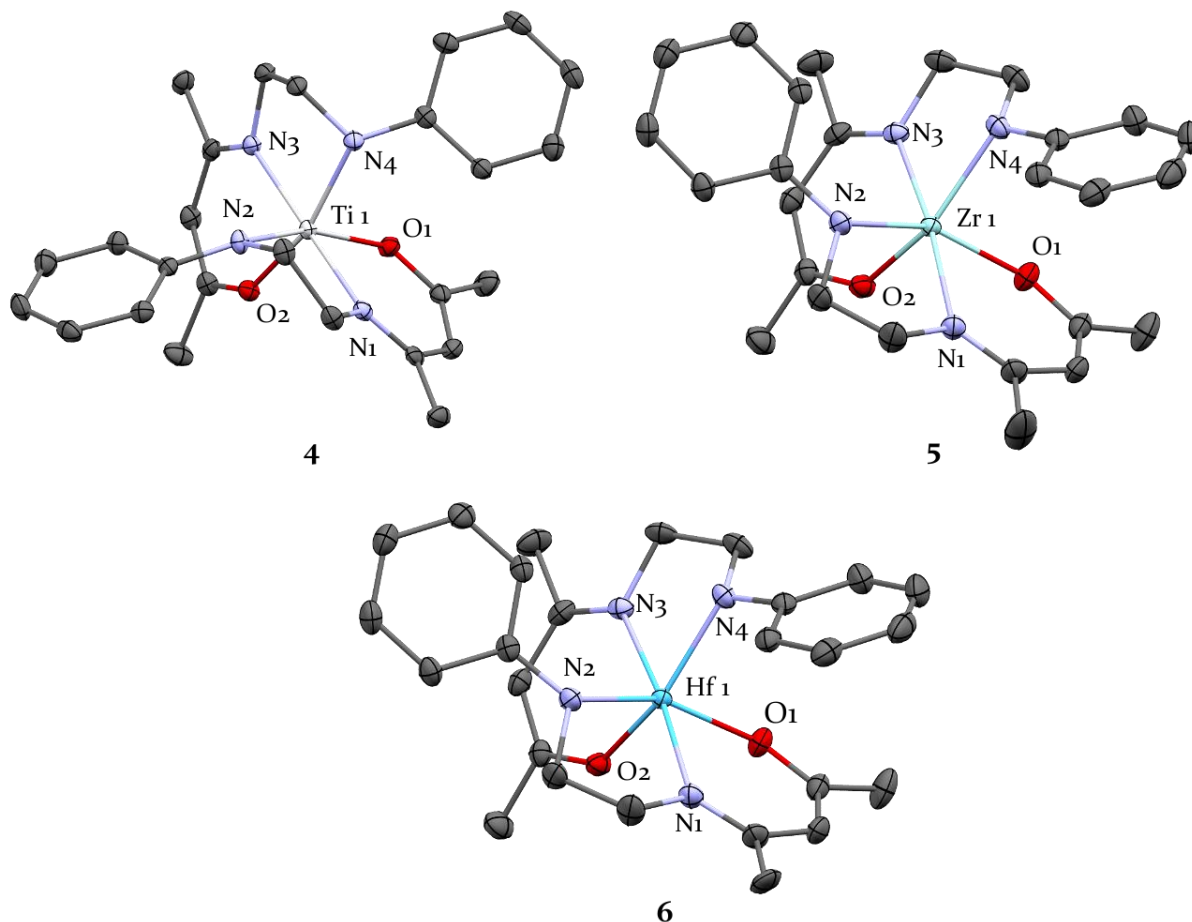
En la **Figura 6.16** ilustra la estructura molecular de los compuestos 4 – 6 y en la **Figura 6.17** la de 8, señalando la numeración empleada para esta discusión. Los parámetros geométricos más relevantes de estos arreglos 4 – 6 se encuentran en las **Tablas 6.4** y **6.5** mientras que los datos de la estructura 8 se enlistan en la **Tabla 6.8**.

**Tabla 6.4.** Distancias de enlace selectas presentes en los compuestos 4 – 6.

	4	5	6
	Distancias de enlace (Å)		
M(1)–O(1)	1.935(2)	2.050(1)	2.045(1)
M(1)–O(2)	1.931(2)	2.053(1)	2.043(1)
M(1)–N(1)	1.999(2)	2.314(1)	2.278(1)
M(1)–N(2)	2.003(2)	2.141(1)	2.126(1)
M(1)–N(3)	2.157(2)	2.315(1)	2.279(1)
M(1)–N(4)	2.160(2)	2.133(1)	2.122(1)
C(2)–O(1)	1.292(1)	1.310(1)	1.306(1)
C(2)–C(3)	1.376(1)	1.355(1)	1.356(1)
C(3)–C(4)	1.423(1)	1.423(1)	1.423(1)
C(4)–N(1)	1.319(1)	1.315(2)	1.319(1)

**Tabla 6.5.** Ángulos de enlace selectos presentes en las estructuras de los compuestos 4 – 6.

	4	5	6
	Ángulo de enlace (°)		
C(2)–C(3)–C(4)	124.1(1)	117.4(1)	125.2(2)
C(2)–O(1)–M(1)	138.0(1)	140.0(1)	139.1(1)
C(15)–O(2)–M(1)	138.3(1)	138.0(1)	136.6(1)
O(1)–M(1)–O(2)	89.1(1)	90.5(1)	89.1(1)
O(1)–M(1)–N(4)	92.3(1)	88.4(1)	91.5(1)
O(1)–M(1)–N(2)	159.8(1)	151.2(1)	150.4(1)
O(1)–M(1)–N(3)	100.9(1)	104.6(1)	96.4(1)
O(1)–M(1)–N(1)	81.7(1)	77.4(1)	78.3(1)
O(2)–M(1)–N(3)	81.9(1)	77.4(1)	78.2(1)
O(2)–M(1)–N(1)	100.5(1)	96.4(1)	104.2(1)
O(2)–M(1)–N(4)	160.2(1)	148.9(1)	152.8(1)
O(2)–M(1)–N(2)	91.8(1)	91.0(1)	88.2(1)
N(2)–M(1)–N(3)	99.2(1)	103.9(1)	111.9(1)
N(2)–M(1)–N(1)	78.3(1)	73.8(1)	73.9(1)
N(3)–M(1)–N(1)	176.6(1)	173.4(1)	174.0(1)
N(4)–M(1)–N(2)	93.7(1)	104.6(1)	104.0(1)
N(4)–M(1)–N(3)	78.5(1)	72.9(1)	74.6(1)
N(4)–M(1)–N(1)	99.2(1)	113.6(1)	102.6(1)
C(4)–N(1)–C(6)	118.2(2)	117.1(1)	117.0(1)
C(4)–N(1)–M(1)	129.0(2)	129.1(1)	129.1(1)
C(6)–N(1)–M(1)	112.6(1)	113.5(1)	113.7(1)
C(8)–N(2)–C(7)	116.5(2)	115.9(1)	115.7(1)
C(8)–N(2)–M(1)	132.2(1)	122.3(1)	123.9(1)
C(7)–N(2)–M(1)	107.0(1)	114.5(1)	113.9(1)
C(17)–N(3)–C(19)	118.2(2)	117.4(1)	117.5(1)
C(17)–N(3)–M(1)	129.2(2)	128.0(1)	127.9(1)
C(19)–N(3)–M(1)	112.5(1)	114.1(1)	114.1(1)
C(21)–N(4)–C(20)	117.4(2)	117.1(1)	116.7(1)
C(21)–N(4)–M(1)	133.0(1)	114.0(1)	115.9(1)
C(20)–N(4)–M(1)	107.1(1)	115.6(1)	114.9(1)



**Figura 6.16.** Estructura molecular de los compuestos **4** – **6** con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad. El disolvente de cristalización y los átomos de hidrógeno se han omitido para efectos de claridad.

Los centros metálicos en las estructuras **4** – **6** se encuentran hexacoordinados, unidos a cuatro átomos de nitrógeno y dos átomos de oxígeno. Dado el entorno de coordinación existe la posibilidad de cuatro isómeros geométricos presentados en la **Figura 6.12**. Para los arreglos **4** – **6** el isómero que se presenta en estado sólido es el tercero que se observa en la figura mencionada. La desviación de la geometría octaédrica fue determinada con el programa SHAPE 2.1<sup>[71]</sup> a partir de los parámetros  $S(O_h)$  para un octaedro ideal y  $S(PTI)$  que corresponde a un prisma triangular ideal, los cuales tienen un rango de 0 a 100. Si el valor obtenido es igual a cero, la geometría propuesta coincide con la del poliedro ideal, en cambio, a mayores valores de  $S$  se tiene un mayor grado de distorsión en el arreglo.<sup>[72]</sup>

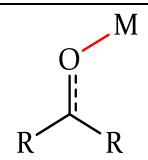
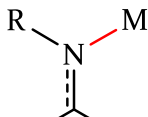
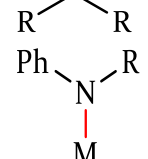
**Tabla 6.6.** Parámetros utilizados para la determinación de la geometría del centro metálico en las estructuras 4 – 6.

	$S(O_h)$	$S(PTI)$	Geometría
4	11.213	15.224	Octaédrica con distorsión axial doble
5	16.503	19.254	Semi-bipirámide trapezoidal
6	16.08	19.613	Semi-bipirámide trapezoidal

En la **Tabla 6.6** se muestran los valores de  $S$  obtenidos para los compuestos 4 – 6, de acuerdo con el estudio realizado por el grupo de Alvarez,<sup>[73]</sup> 4 exhibe una geometría octaédrica con una doble distorsión axial. Por otro lado, 5 y 6 muestran una deformación mayor dando lugar a una semi-bipirámide trapezoidal.

Con el propósito de comparar las distancias de enlace de los metales en las estructuras moleculares 4 – 6 con su entorno de coordinación, se realizó una búsqueda en la CSD para los enlaces presentados en la **Tabla 6.7**.

**Tabla 6.7.** Valores de distancias de enlace reportados en la CSD para metales de grupo 4 hexacoordinados. El tipo de enlace al que corresponde el valor se resalta en rojo.

Distancia de enlace	Mínima (Å)	Máximo (Å)	Promedio (Å)
<b>M</b>		Ti / Zr / Hf	
	1.687 / 1.975 / 2.010	2.491 / 2.623 / 2.237	2.053 / 2.176 / 2.129
	1.953 / 2.031 / 2.136	2.445 / 2.405 / 2.374	2.132 / 2.237 / 2.214
	1.891 / 1.877 / 2.005	2.456 / 2.726 / 2.553	2.094 / 2.186 / 2.176

*R = alquilo*

Al contrastar las distancias de enlace M–O en los complejos 4 – 6, la separación en la unión Ti–O tiene un valor muy cercano al promedio, por otro lado, las distancias de enlace M–O (M = Zr, Hf) son un poco más cortas que el promedio.

De manera concreta, las uniones M(1)–N(1) y M(1)–N(3) (M = Zr (5), Hf (6)) tienen valores muy cercanos al promedio de distancias de enlace entre átomos de nitrógeno de grupos imino y los metales mencionados. Por el contrario, los enlaces M(1)–N(2) y M(1)–N(4) se encuentran cerca del límite inferior de las distancias en las que un grupo amino se enlaza al metal de grupo 4. Lo anterior puede ser explicado a través de una donación  $\pi$  por parte de los átomos de nitrógeno unidos al anillo aromático, si existe cierto carácter de enlace doble M–N el átomo de nitrógeno debe de estar cerca de la planaridad. Mientras más se acerque la suma de los ángulos de los enlaces en los que participa el nitrógeno a  $360^\circ$  este está más cercano a poseer una geometría plana.<sup>[74]</sup> Sumado a lo anterior, debe observarse un aumento en el orden de enlace, el cual se calculó a partir de la relación distancia–orden de enlace propuesta por Pauling<sup>[75,76]</sup>

$$oe = \frac{d_{exp} - \sum r_{cov}}{0.71}$$

Donde, *oe* es el orden de enlace,  $d_{exp}$  representa la distancia experimental M–N,  $\sum[r_{cov}(M, N)]_c$  simboliza la suma de los radios covalentes corregidos. Los valores de *oe* y la suma de los ángulos internos de los átomos N(2) y N(4) obtenidos se encuentran en la **Tabla 6.8**.

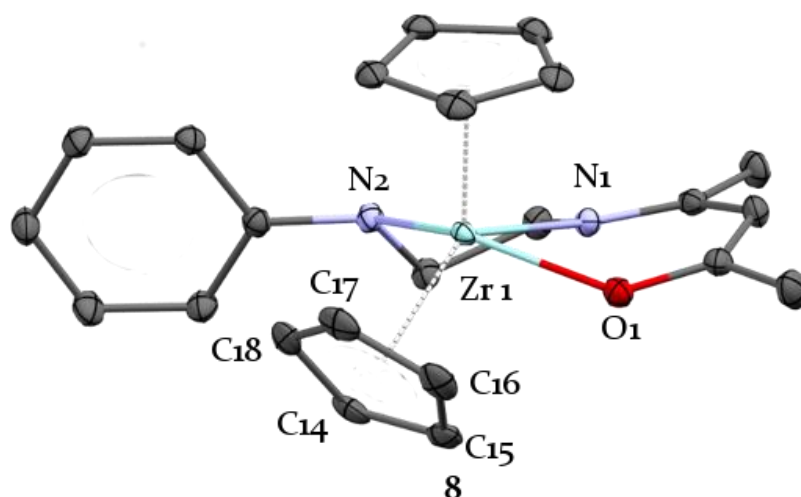
**Tabla 6.8.** Radios covalentes ( $r_{cov}$ ),<sup>[77]</sup> electronegatividad de Pauling ( $\chi$ ),<sup>[78]</sup> suma de los radios covalentes  $\sum[r_{cov}(M,N)]_c$ \* calculados con la corrección de polaridad de Stevenson y Schomaker<sup>[79]</sup> para átomos relevantes en este trabajo.

Átomo	$r_{cov}$ (Å)	$\chi$	$\sum[r_{cov}(M,N)]_c$ (Å)	oe M–N(2)	oe M–N(4)
N	0.71	3.04	—	—	—
Ti	1.60	1.54	2.18	—	—
Zr	1.75	1.33	2.31	1.71	1.75
Hf	1.75	1.30	2.30	1.78	1.80

\* $\sum[r_{cov}(A, B)]_c = r_{covA} + r_{covB} - \beta|\chi_A - \chi_B|$ ;  $\beta = 0.09$

La suma de los ángulos alrededor de los átomos N(2) y N(4) e 352.7 y 346.7 respectivamente para el compuesto **5**. En tanto que, estos valores para la estructura molecular de **6** son 353.5 y 347.5°. En consecuencia, a partir de los resultados presentados se sugiere que los átomos N(2) y N(4) se encuentran participando en una unión tipo  $\pi$  con el centro metálico.

El átomo de zirconio en el complejo **8** se encuentra pentacoordinado, unido a dos grupos ciclopentadienilo de manera  $\eta^5$ , a dos átomos de nitrógeno y a un átomo de oxígeno pertenecientes al ligante **1** desprotonado. La geometría del centro metálico en **8** se determinó con el método propuesto por Addison y colaboradores. El índice de trigonalidad  $\tau$ , el cual está definido por  $\tau = (\alpha - \beta)/60$ , donde  $\alpha$  y  $\beta$  son los ángulos más obtusos que existen alrededor del centro metálico. Para una geometría ideal de pirámide de base cuadrada  $\alpha = \beta = 180^\circ$  y, por lo tanto,  $\tau = 0$  mientras que en una bipirámide trigonal,  $\alpha = 180^\circ$   $\beta = 120^\circ$ , en cuyo caso  $\tau = 1$ .<sup>[80]</sup> Para **8**, el parámetro  $\alpha$  está definido por el ángulo O(1)–Zr(1)–N(2), en tanto que a  $\beta$  lo describen N(1)–Zr(1)–centroide 1. El centroide 1 corresponde al centro del anillo compuesto por los átomos C(14) a C(18) de uno de los grupos ciclopentadienilo. La geometría que muestra el compuesto **8** es de una pirámide de base cuadrada ligeramente distorsionada con un valor de  $\tau = 0.14$ .



**Figura 6.17.** Estructura molecular del compuesto **8** elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido para efectos de claridad.

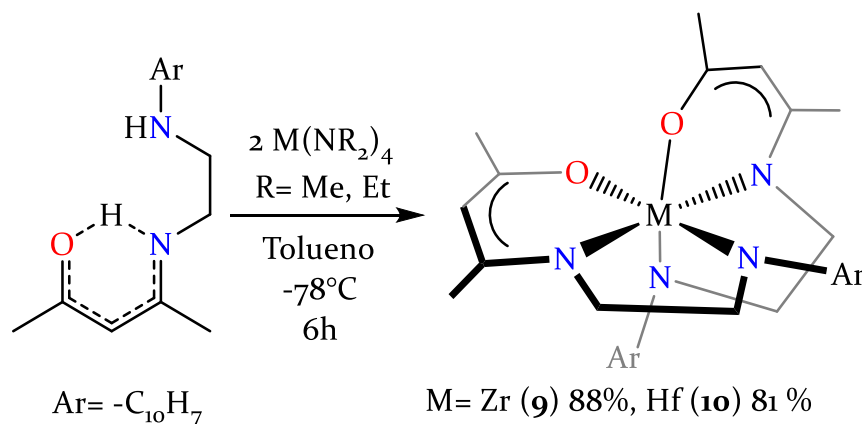
**Tabla 6.9.** Distancias y ángulos de enlace selectos presentes en la estructura del compuesto **8**.

Distancias de enlace (Å)			
Zr(1)–O(1)	2.147(1)	C(1)–N(1)	1.315(2)
Zr(1)–N(1)	2.363(1)	Zr(1)–C(14)	2.540(2)
Zr(1)–N(2)	2.252(1)	Zr(1)–C(15)	2.567(2)
C(2)–O(1)	1.294(2)	Zr(1)–C(16)	2.590(2)
C(2)–C(3)	1.368(2)	Zr(1)–C(17)	2.613(2)
C(3)–C(1)	1.424(2)	Zr(1)–C(18)	2.558(2)
Ángulo de enlace (Å)			
O(1)–Zr(1)–N(2)	139.9(1)	C(8)–N(2)–C(7)	112.7(1)
O(1)–Zr(1)–N(1)	73.0(1)	C(8)–N(2)–Zr(1)	125.7(1)
N(2)–Zr(1)–N(1)	70.8(1)	C(7)–N(2)–Zr(1)	110.7(1)
N(1)–Zr(1)–Centroide 1	131.6(1)		

De manera similar al compuesto **5**, las distancias Zr(1)–N(1) y Zr(1)–O(1) en **8** se encuentran muy cercanas al promedio reportado en la CSD. Para la interacción Zr(1)–N(2) el orden de enlace es de 1.21 y la suma de los ángulos internos es 349.1° teniendo como resultado un ligero carácter  $\pi$  para el enlace mencionado.

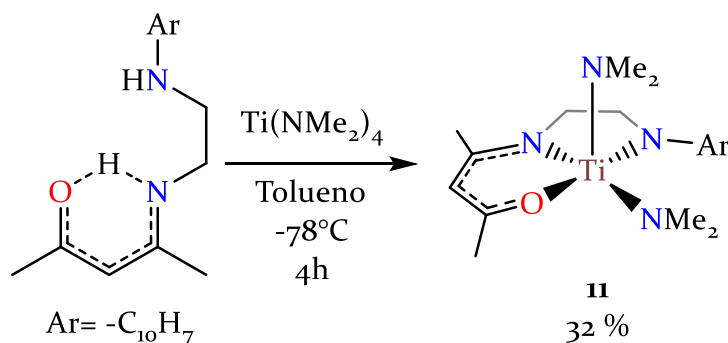
#### 6.2.4. Compuestos de coordinación derivados de $H_2L^2$

La reacción de **2** con los amiduros de zirconio y hafnio  $M(NR_2)_4$  (R = Me, Et) en una relación molar 2:1 produjo los compuestos bisquelato **9** y **10** respectivamente (**Esquema 6.12**).



**Esquema 6.12.** Preparación de los complejos **9** y **10**.

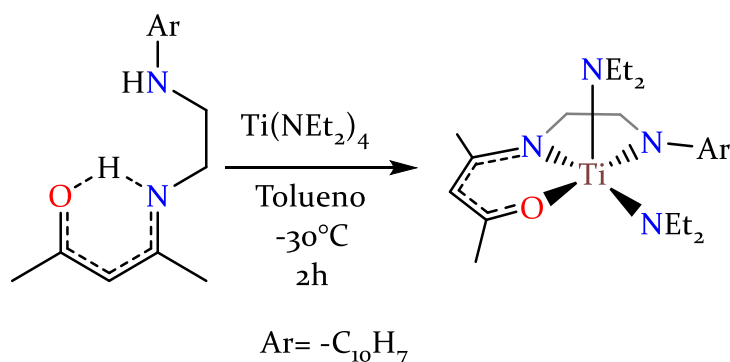
Por otro lado, cuando se llevó a cabo la reacción con el tetrakis(dimetilamido)titanio(IV) (**Esquema 6.13**), se obtuvo una mezcla de productos, de la cual fue posible obtener el compuesto **11**. No fue posible el aislamiento del compuesto análogo a los **9** y **10** que contuviera un átomo de titanio coordinado a dos unidades de ligante.



**Esquema 6.13.** Método de obtención del compuesto **11**.

La posibilidad de obtener el compuesto **11** revela la influencia del impedimento estérico del grupo naftilo perteneciente al ligante, pues cuando el sustituyente aromático es un fenilo no es posible detener la reacción cuando una sola molécula del ligante se ha unido con el precursor de titanio. Por contrario, el impedimento estérico no es lo suficientemente grande como para impedir la sustitución total de los amiduros cuando los metales son zirconio y hafnio pues su radio iónico es mayor al del titanio.

En un intento por obtener un arreglo estructural similar a **11** con sustituyentes etilo, se llevó a cabo la reacción de H<sub>2</sub>L<sup>2</sup> con Ti(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub> bajo las condiciones descritas en el **Esquema 6.14**.



**Esquema 6.14.** Método propuesto para la obtención de un análogo de **11**.

Al hacer uso del tetrakis(diethylamido)titanio(IV) el resultado fue una mezcla de al menos cuatro productos, la separación de alguno de ellos no fue exitosa ya que poseen solubilidades muy similares. La formación de los diversos compuestos se da a causa de la



mayor basicidad del grupo dietilamiduro en comparación con la del anión dimetilamiduro.<sup>[81]</sup> No fue posible disminuir el número de productos ni siquiera realizando todo el procedimiento en un intervalo de temperatura de  $-20$  a  $-30^{\circ}\text{C}$ .

Los productos **9** y **10** son altamente solubles en disolventes orgánicos polares como  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  o THF, moderadamente solubles en compuestos aromáticos e insolubles en hidrocarburos lineales como hexano o pentano. Los compuestos resultaron moderadamente sensibles ante el aire y la humedad, pues solo al ser expuestos durante más de 2 horas al ambiente mostraron signos de descomposición. En tanto que, el compuesto **11** presenta alta solubilidad en todos los disolventes orgánicos y es sensible a las condiciones ambientales pues se descompone inmediatamente al ser retirado de la atmósfera de nitrógeno.

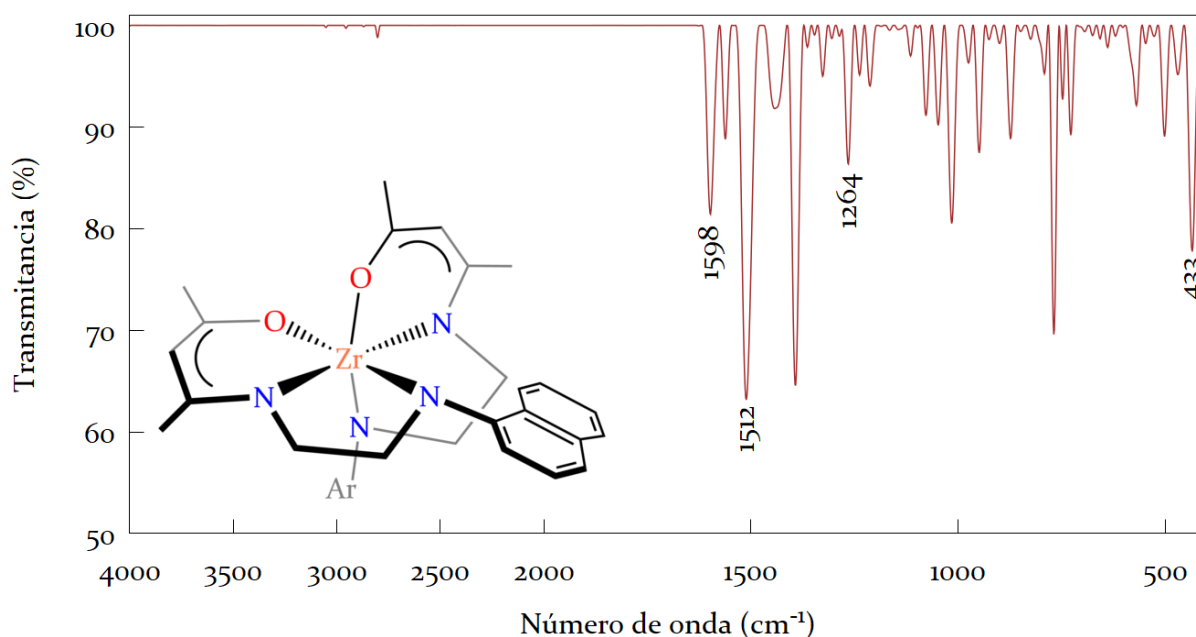
Los compuestos **9** – **11** fueron caracterizados por medio de espectroscopia de infrarrojo, resonancia magnética nuclear de hidrógeno, espectrometría de masas utilizando como técnica de ionización el impacto electrónico y estudios de difracción de rayos X de monocristal.

Las pruebas realizadas para la obtención de las sales mono y dilitiadas del ligante **2** no fueron exitosas, pues a pesar de lograr aislar un polvo blanco este se tornaba en un polvo café claro en un lapso menor a cinco minutos. Los experimentos de RMN de  $^1\text{H}$  revelaron que el polvo obtenido es una mezcla de varios productos.

### 6.2.5. Caracterización espectroscópica de los compuestos **9** – **11**

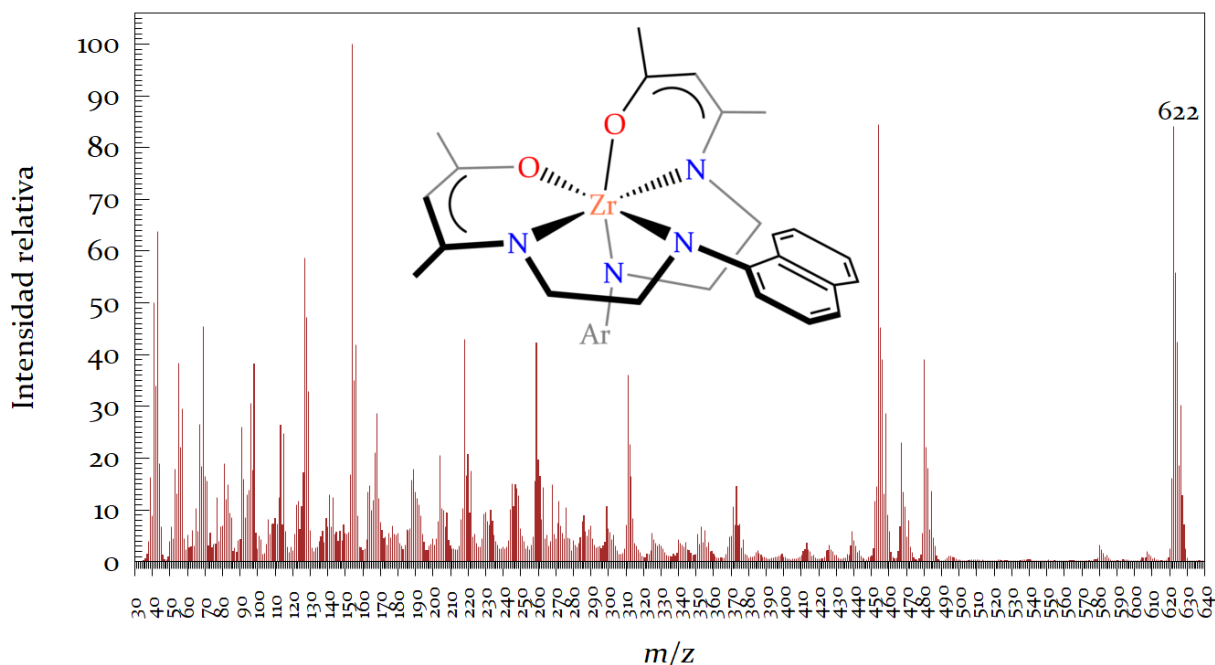
Los espectros IR (ATR) de **9** y **10** carecen de la banda de vibración perteneciente al enlace N–H del ligante que aparece a un número de onda de  $3298\text{ cm}^{-1}$  lo cual sugiere que el átomo de hidrógeno fue sustituido por un átomo de metal [Zr (**9**), Hf (**10**), Ti (**11**)]. En el espectro también se observan las bandas de vibración pertenecientes al grupo carbonilo aproximadamente a  $\tilde{\nu} 1500\text{ cm}^{-1}$  [ $\tilde{\nu} 1512$  (**9**),  $1514$  (**10**),  $1514$  (**11**)  $\text{cm}^{-1}$ ] lo cual revela la disminución de la densidad electrónica en el enlace carbono–oxígeno al darse la coordinación con el metal. Del mismo modo, la señal producida por el doble enlace carbono–carbono de la enamina se desplaza hacia número de onda menores [ $\tilde{\nu} 1264$  (**9**),  $1265$  (**10**),  $1261$  (**11**)  $\text{cm}^{-1}$ ]. Para el compuesto **9** es posible observar la vibración del enlace M–N en  $433\text{ cm}^{-1}$ , en el caso de **10**

la banda aparece en  $\tilde{\nu}$  413  $\text{cm}^{-1}$ , el estiramiento Ti-N propio del compuesto **11** se presenta en  $\tilde{\nu}$  450  $\text{cm}^{-1}$ . En la **Figura 6.18** se muestra el espectro de IR del compuesto **9**.



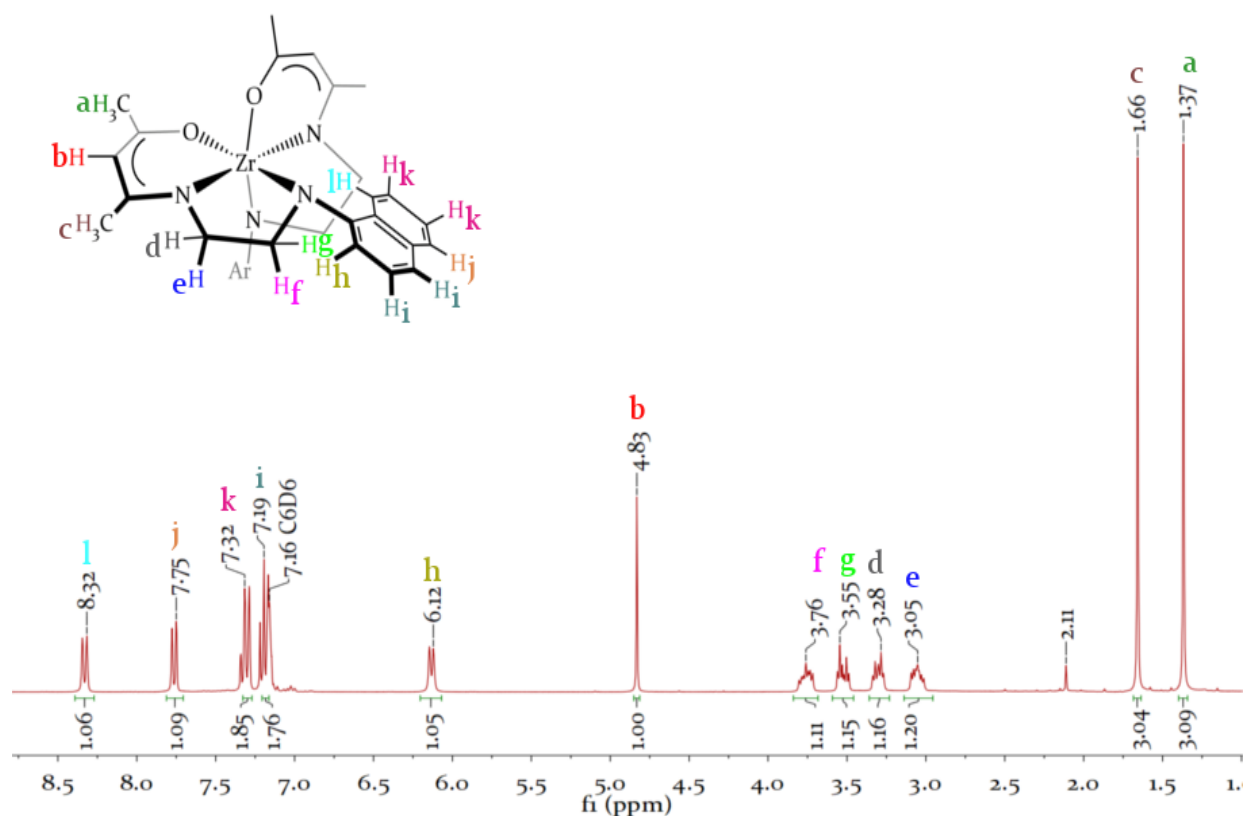
**Figura 6.18.** Espectro de IR (ATR) de **9** en la región de  $\tilde{\nu}$  400 – 3500  $\text{cm}^{-1}$ .

En los espectros de masas por IE se aprecia el cúmulo de picos perteneciente al ion molecular [ $m/z$  = 622 (**9**), 712 (**10**)] con la distribución isotópica esperada para estos compuestos. En la **Figura 6.19** se muestra el espectro del compuesto **9**.



**Figura 6.19.** Espectro de masas (IE) de **9**.

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de **9** y **10** carecen de las señales asignadas para los dos grupos N–H presentes en el ligante, sugiriendo la desprotonación del ligante y la formación de los compuestos de coordinación. Las señales que se observan en los espectros son las anticipadas para el ligante desprotonado: dos señales sencillas en la región de  $\delta$  1.20 a 1.70 ppm asignados dos tipos de metilos del esqueleto  $\beta$ -cetiminato de la molécula, multipletes en la zona de 3.0 a 4.0 ppm correspondientes a los dos metilenos en la estructura, una señal sencilla atribuida al hidrógeno de la posición  $\gamma$  en  $\approx \delta$  5.0 ppm y las señales correspondientes a los átomos de hidrógeno del grupo naftilo en el rango de  $\delta$  6.0 a 8.5 ppm. Para el de **11** se observan las señales mencionadas anteriormente junto con un singulete en  $\delta$  3.01 ppm propio de los metilos de los grupos  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ . En la **Figura 6.20** se muestra el espectro del compuesto **9**.

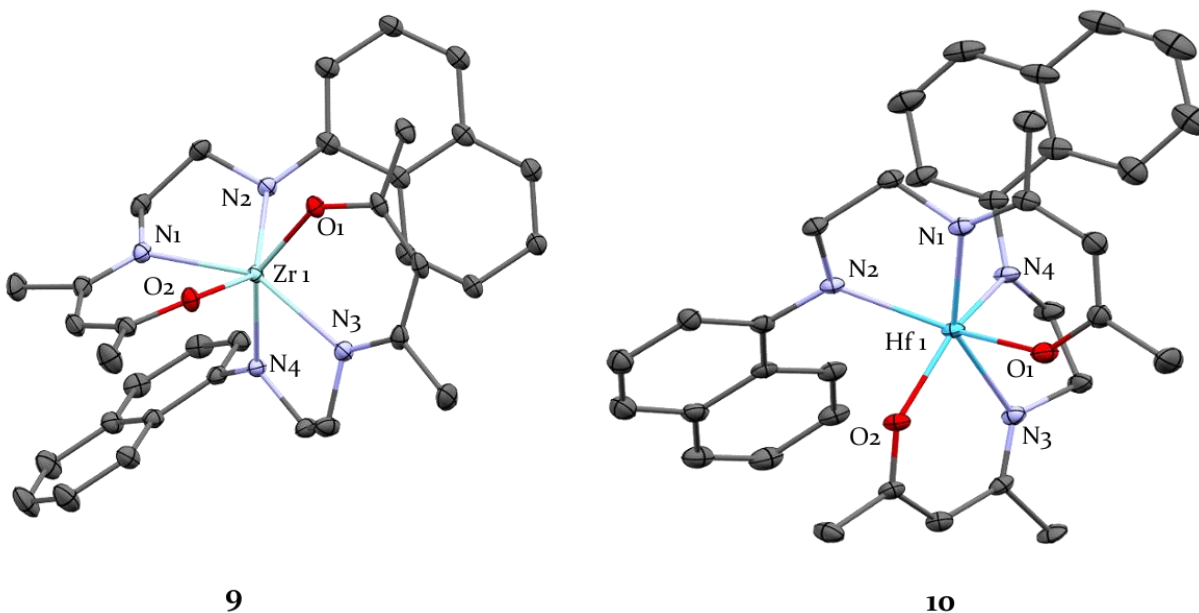


**Figura 6.20.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz) de **9** en  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

### 6.2.6. Estructura molecular de los compuestos **9** – **11**

Las estructuras de los compuestos **9** – **11** se determinaron de manera inequívoca mediante estudios de difracción de rayos X de monocristal. Los monocristales de **9** y **10** se obtuvieron a partir de una disolución saturada del producto en benceno a  $8^\circ\text{C}$ , en tanto que los de **11** se aislaron a partir de una disolución saturada del producto en hexano a  $-30^\circ\text{C}$ . El compuesto **9** presenta un sistema monoclinico con un grupo espacial  $P2_1/c$  conteniendo dos moléculas de compuesto junto con cuatro de benceno en la unidad asimétrica. Por otro lado, **10** cristalizó en un sistema triclínico presentando el grupo espacial  $P\bar{1}$  con dos moléculas del compuesto y cuatro de benceno contenidas en la unidad asimétrica.

La **Figura 6.21** ilustra la estructura molecular general de los compuestos **9** y **10** señalando la numeración empleada para esta discusión. Los parámetros geométricos más relevantes de estas moléculas se encuentran en las **Tablas 6.10** y **6.11**.



**Figura 6.21.** Estructura molecular de los compuestos **9** y **10** con elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno y las moléculas de disolvente se han omitido para mayor claridad.

**Tabla 6.10.** Distancias de enlace selectas (Å) presentes en los compuestos **9** y **10**.

	<b>9</b>	<b>10</b>
Distancias de enlace (Å)		
M(1)–O(1)	2.064(1)	2.053(1)
M(1)–O(2)	2.069(1)	2.047(1)
M(1)–N(1)	2.298(1)	2.266(2)
M(1)–N(2)	2.184(1)	2.159(2)
M(1)–N(3)	2.336(1)	2.303(2)
M(1)–N(4)	2.099(1)	2.088(2)
C(2)–O(1)	1.311(2)	1.31(1)
C(2)–C(3)	1.363(2)	1.363(1)
C(3)–C(4)	1.432(2)	1.427(1)
C(4)–N(1)	1.310(2)	1.319(1)

Tabla 6.11. Ángulos de enlace selectos (°) presentes en los compuestos 9 y 10.

	9	10
	Ángulo de enlace (°)	
O(1)-M(1)-O(2)	89.2(1)	87.4(1)
O(1)-M(1)-N(4)	104.8(1)	107.0(1)
O(1)-M(1)-N(2)	138.2(1)	140.2(1)
O(1)-M(1)-N(3)	88.8(1)	85.8(1)
O(1)-M(1)-N(1)	77.1(1)	77.6(1)
O(2)-M(1)-N(3)	76.9(1)	78.4(1)
O(2)-M(1)-N(1)	126.9(1)	125.0(1)
O(2)-M(1)-N(4)	146.0(1)	147.0(1)
O(2)-M(1)-N(2)	84.5(1)	84.8(1)
N(2)-M(1)-N(3)	129.3(1)	130.2(1)
N(2)-M(1)-N(1)	74.0(1)	75.3(1)
N(3)-M(1)-N(1)	151.5(1)	150.0(1)
N(4)-M(1)-N(2)	103.1(1)	100.5(1)
N(4)-M(1)-N(3)	72.7(1)	73.4(1)
N(4)-M(1)-N(1)	87.0(1)	87.6(1)
C(4)-N(1)-C(6)	118.5(1)	118.3(2)
C(4)-N(1)-M(1)	126.9(1)	127.7(1)
C(6)-N(1)-M(1)	113.5(1)	113.1(1)
C(8)-N(2)-C(7)	113.7(1)	113.3(2)
C(8)-N(2)-M(1)	122.8(2)	124.4(1)
C(7)-N(2)-M(1)	115.3(1)	116.1(1)
C(21)-N(3)-C(23)	119.6(1)	119.1(2)
C(21)-N(3)-M(1)	130.3(1)	130.0(1)
C(23)-N(3)-M(1)	109.9(1)	110.7(1)
C(25)-N(4)-C(24)	112.7(1)	113.0(2)
C(25)-N(4)-M(1)	124.1(1)	123.6(1)
C(24)-N(4)-M(1)	122.6(1)	122.4(1)
C(2)-C(3)-C(4)	124.9(1)	124.5(2)
C(2)-O(1)-M(1)	134.9(1)	136.4(1)
C(19)-O(2)-M(1)	138.7(1)	139.1(1)

La desviación de la geometría octaédrica fue determinada de la misma manera que para los compuestos **4** – **6** haciendo uso del programa SHAPE 2.1.<sup>[71]</sup> Como se observa en la **Tabla 6.12** la geometría **9** es consistente con la de los arreglos **5** y **6** mientras que el compuesto **10** tiene una forma de prisma trigonal distorsionado.

**Tabla 6.12.** Parámetros utilizados para la determinación de la geometría de las estructuras **9** y **10**.

	$S(O_h)$	$S(PTI)$	Geometría
<b>9</b>	20.870	15.197	Semi-bipirámide trapezoidal
<b>10</b>	14.578	6.529	Prisma trigonal distorsionado

Al igual que en el arreglo **5**, las distancias Zr–N en **9** se encuentran muy cercanas al promedio reportado en la CSD, 2.237 Å para las uniones con grupos imino y 2.186 Å en el caso de los enlaces de un átomo de zirconio con un grupo amino. En este sentido, también se observa una donación parcial por parte del átomo de nitrógeno para la formación de un enlace  $\pi$  como se muestra en los valores de la **Tabla 6.13**. La misma situación se presenta en el caso de **10**, pues las distancias de enlace Hf–N se aproximan al promedio reportado para las uniones entre los dos tipos de átomos de nitrógeno que existen en la estructura y un átomo de hafnio. En concordancia con lo observado para la molécula **9**, los enlaces Hf(1)–N(2)/N(4) poseen cierto carácter de enlace doble al poseer un orden de enlace mayor a uno (**Tabla 6.13**).

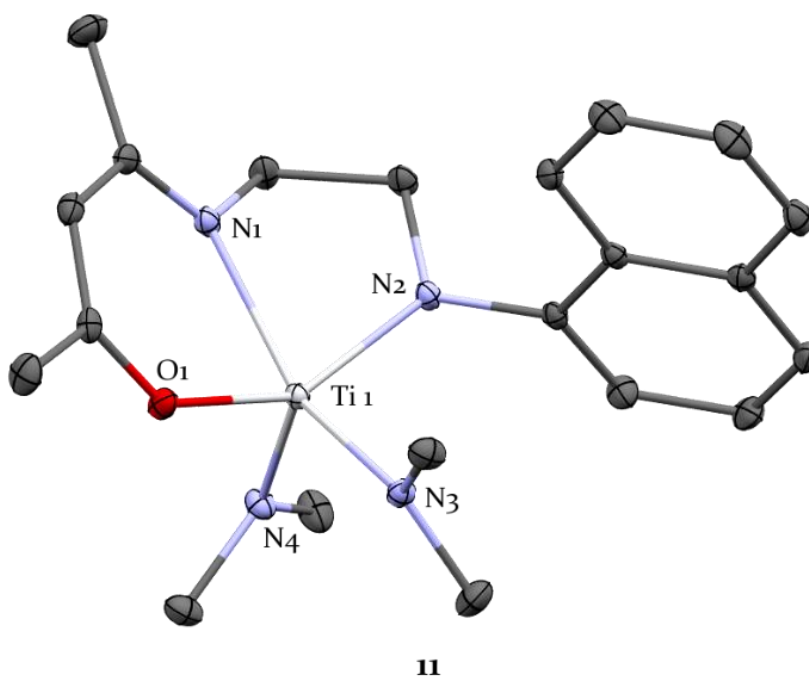
Al comparar las distancias M–O con las que existen en las estructuras **5** y **6** estas son muy similares, lo que tiene como consecuencia que estas interacciones tengan una separación cerca del valor esperado, 2.176 Å para los enlaces Zr–O y 2.129 Å para los Hf–O.

**Tabla 6.13.** Valores de orden de enlace (oe) para los enlaces M–N ( $M = \text{Zr}$  (**9**),  $\text{Hf}$  (**10**)) y la suma de los ángulos alrededor de los átomos de nitrógeno.

	<b>9</b>	<b>10</b>
oe M–N(1)	1.03	1.13
oe M–N(2)	1.49	1.60
oe M–N(3)	0.91	1.00
oe M–N(4)	1.96	2.01
suma de los ángulos internos (°)		
–N(1)–	358.9	359.1
–N(2)–	351.8	353.8
–N(3)–	359.8	359.8
–N(4)–	359.4	359.0

Por último, **11** se obtuvo en el grupo espacial monoclinico  $P2_1/c$  con una molécula del compuesto contenida en la unidad asimétrica. Los parámetros geométricos más relevantes de esta estructura se encuentran en la **Tabla 6.14**.

En la **Figura 6.22** se muestra la estructura molecular de **11** donde el átomo de titanio se encuentra pentacoordinado, unido a cuatro átomos de nitrógeno dos pertenecientes al ligante y los dos restantes son grupos  $NMe_2$ , el sitio de coordinación sobrante lo ocupa el átomo de oxígeno del ligante. El parámetro  $\tau$  para el compuesto **11** presenta un valor de 0.07, en consecuencia, su geometría es una pirámide de base cuadrada.



**Figura 6.22.** Estructura molecular de **11** con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido para efectos de claridad.



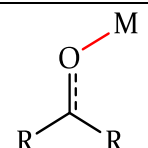
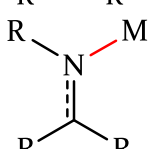
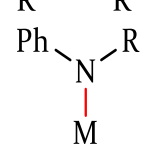
**Tabla 6.14.** Distancias y ángulos de enlace selectos presentes en **11**.

Distancias de enlace (Å)			
Ti(1)–N(1)	2.185(1)	N(1)–C(4)	1.304(2)
Ti(1)–N(2)	1.947(1)	O(1)–C(2)	1.305(2)
Ti(1)–N(3)	1.911(1)	C(2)–C(3)	1.362(1)
Ti(1)–N(4)	1.904(1)	C(3)–C(4)	1.436(1)
Ti(1)–O(1)	1.970(1)		
Ángulos de enlace (°)			
N(4)–Ti(1)–N(3)	103.1(1)	C(4)–N(1)–Ti(1)	131.08(10)
N(4)–Ti(1)–N(2)	102.5(1)	C(6)–N(1)–Ti(1)	106.70(8)
N(3)–Ti(1)–N(2)	95.7(1)	C(8)–N(2)–C(7)	113.4(1)
N(4)–Ti(1)–O(1)	108.7(1)	C(8)–N(2)–Ti(1)	124.2(1)
N(3)–Ti(1)–O(1)	91.7(1)	C(7)–N(2)–Ti(1)	121.9(1)
N(2)–Ti(1)–O(1)	145.4(1)	C(18)–N(3)–C(19)	112.0(1)
N(4)–Ti(1)–N(1)	107.3(1)	C(18)–N(3)–Ti(1)	127.8(1)
N(3)–Ti(1)–N(1)	149.6(1)	C(19)–N(3)–Ti(1)	119.8(1)
N(2)–Ti(1)–N(1)	76.4(1)	C(20)–N(4)–C(21)	111.8(1)
O(1)–Ti(1)–N(1)	80.2(1)	C(20)–N(4)–Ti(1)	129.3(1)
C(4)–N(1)–C(6)	121.94(12)	C(21)–N(4)–Ti(1)	117.8(1)

Para complejos pentacoordinados con entornos similares a los de **11** (Tabla 6.15), la distancia de enlace Ti(1)–N(1) en **11** está en concordancia con el promedio reportado en la CSD para uniones del mismo tipo. El resto de las distancias Ti–N tienen valores por debajo del promedio lo cual es debido a una interacción  $\pi$  entre los átomos de nitrógeno y titanio. Lo anterior se confirma con los valores presentados en la **Tabla 6.16**.

La distancia de enlace en el compuesto **11** Ti(1)–O(1) está en concordancia con el valor promedio encontrado para las interacciones entre un átomo de oxígeno de un compuesto carbonílico y un átomo titanio.

**Tabla 6.15.** Valores de distancias de enlace reportados en la CSD para átomos de titanio pentacoordinados. El tipo de enlace al que corresponde el valor se resalta en rojo.

Distancia de enlace	Mínima (Å)	Máximo (Å)	Promedio (Å)
	1.897	2.128	2.028
	1.737	2.309	2.088
	1.857	2.470	2.029

R = alquilo

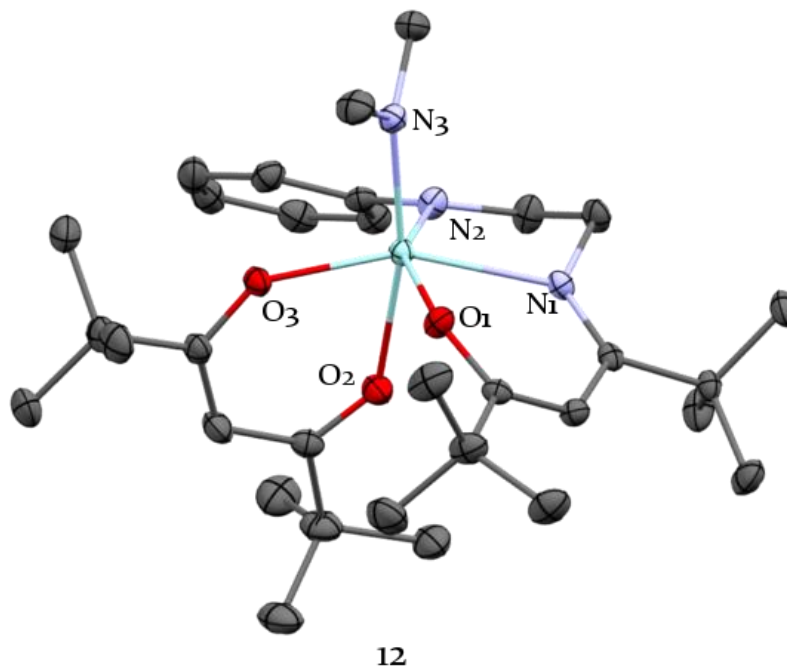
**Tabla 6.16.** Valores de orden de enlace (oe) para la interacción Ti-N y la suma de los ángulos internos para los enlaces donde el átomo central es el nitrógeno.

	Suma de los ángulos internos (°)	
oe Ti-N(1)	0.97	359.7
oe Ti-N(2)	2.09	359.2
oe Ti-N(3)	2.35	359.6
oe Ti-N(4)	2.41	358.9

### 6.2.7. Complejos obtenidos a partir de H<sub>2</sub>L<sup>3</sup> (3)

Las reacciones entre el ligante **3** y los amiduros de los metales del grupo 4 llevaron a la obtención de productos que al ser analizados por medio de resonancia magnética de hidrógeno presentaron varias señales en la región de  $\delta$  5 ppm. Sin embargo, fue posible aislar cristales adecuados para difracción de rayos X de monocristal a partir de la reacción entre **3** y Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>. En la estructura molecular de **12** (Figura 6.23) se aprecia que el amiduro de zirconio reaccionó con una molécula de ligante pero también se unió a una de 2,2,6,6-tetrametilpentano-3,5-diona y conservó un grupo dimetilamino. Se descarta que el compuesto 1,3-dicarbonílico provenga de una hidrólisis del ligante debido a que el grupo N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> presente en **12** es altamente sensible a la presencia de agua. Un análisis detallado del espectro de <sup>1</sup>H RMN de **3** revela la existencia de una pequeña impureza de la materia prima, lo

que explica la obtención del producto **12**. Lo anterior confirma que el método utilizado para la síntesis de  $H_2L^3$  no fue el adecuado pues la materia prima permanece como contaminante evitando la obtención de los productos deseados.



**Figura 6.23.** Estructura molecular de **12** con elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido para efectos de claridad.

El producto **12** cristalizó en un sistema triclinico en el grupo espacial  $P\bar{1}$  con una molécula del compuesto en la unidad asimétrica. Los parámetros geométricos más relevantes de esta estructura se encuentran en la **Tablas 6.17** y **6.18**.

**Tabla 6.17.** Distancias de enlace selectas presentes en el compuesto **12**.

Distancias de enlace (Å)			
Zr(1)–O(1)	2.044(1)	Zr(1)–N(1)	2.323(1)
Zr(1)–O(2)	2.213(1)	Zr(1)–N(2)	2.137(1)
Zr(1)–O(3)	2.117(1)	Zr(1)–N(3)	2.064(1)

**Tabla 6.18.** Ángulos de enlace selectos presentes en el compuesto **12**.

Ángulo de enlace (°)			
O(1)–Zr(1)–N(3)	97.1(1)	O(3)–Zr(1)–N(1)	156.9(1)
O(1)–Zr(1)–O(3)	89.8(1)	N(2)–Zr(1)–N(1)	74.5(1)
N(3)–Zr(1)–O(3)	92.5(1)	O(2)–Zr(1)–N(1)	84.8(1)
O(1)–Zr(1)–N(2)	151.0(1)	C(4)–N(1)–C(12)	124.1(1)
N(3)–Zr(1)–N(2)	95.2(1)	C(4)–N(1)–Zr(1)	128.1(1)
O(3)–Zr(1)–N(2)	115.9(1)	C(12)–N(1)–Zr(1)	106.9(1)
O(1)–Zr(1)–O(2)	89.6(1)	C(14)–N(2)–C(13)	116.1(1)
N(3)–Zr(1)–O(2)	167.1(1)	C(14)–N(2)–Zr(1)	119.5(1)
O(3)–Zr(1)–O(2)	76.4(1)	C(13)–N(2)–Zr(1)	119.1(1)
N(2)–Zr(1)–O(2)	84.0(1)	C(32)–N(3)–C(31)	110.1(1)
O(1)–Zr(1)–N(1)	76.8(1)	C(32)–N(3)–Zr(1)	130.2(1)
N(3)–Zr(1)–N(1)	107.5(1)	C(31)–N(3)–Zr(1)	119.5(1)

La geometría del producto **12** fue determinada con el programa SHAPE y coincide con la de un octaedro con una distorsión axial pues su parámetro  $S(O_h)$  es 5.323 y  $S(PTI)$  tiene un valor de 11.413.

La distancia Zr(1)–O(1) es muy similar a la de los complejos **5** y **9**, por otro lado, las longitudes de enlace Zr(1)–O(2)/O(3) son un poco más elongadas. Lo mencionado señala que el oxígeno del ligante **3** es un mejor donador  $\sigma$  que aquellos presentes en el compuesto 1,3-dicarbonílico.

La unión del centro metálico con el átomo de nitrógeno N(1) es comparable con el resto de las estructuras que contienen zirconio presentadas en este trabajo. En este contexto, N(2) y N(3) participan en una unión con cierto carácter  $\pi$  (**Tabla 6.18**). En este contexto, no se observa que la adición de una molécula de ligante y una del precursor 1,3-dicarbonílico modifiquen la naturaleza del enlace Zr(1)–N(3), pues el valor de la distancia de este es muy cercano al de la materia prima de 2.071 Å.<sup>[82]</sup>

**Tabla 6.19.** Valores de *oe* para las interacciones Zr–N en el compuesto **12** y suma de los ángulos internos para los enlaces donde el átomo central es el nitrógeno.

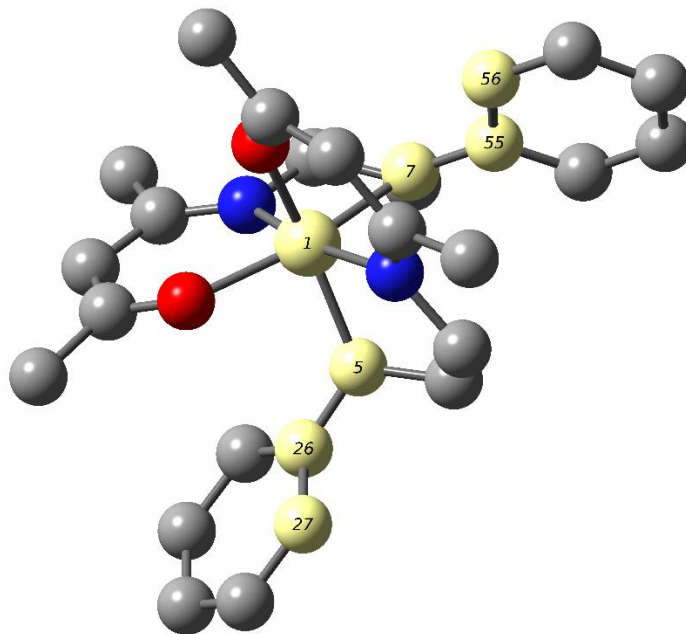
		suma de los ángulos internos (°)
oe M–N(1)	0.94	359.6
oe M–N(2)	1.72	354.7
oe M–N(3)	2.17	359.8

### 6.2.8. Estudio computacional de los compuestos **4** – **6**.

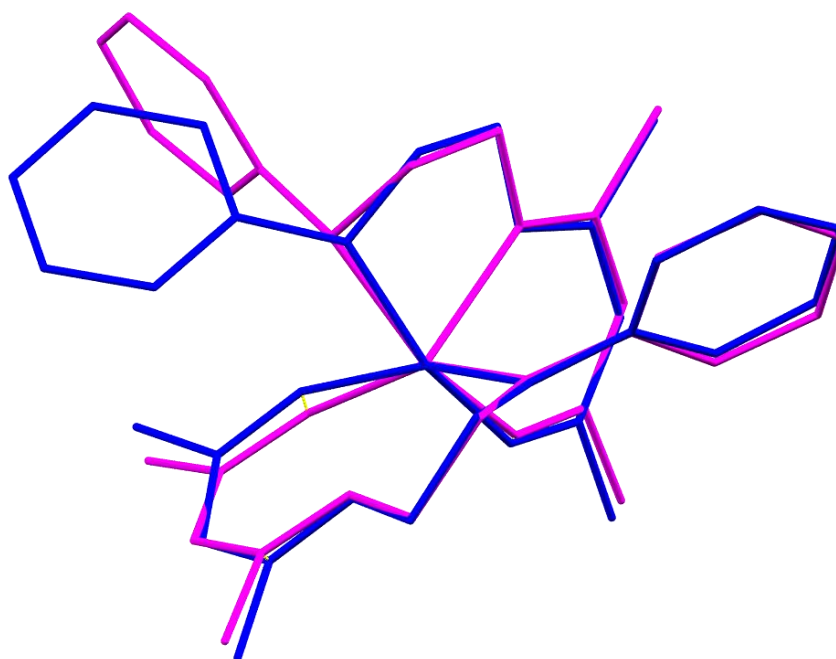
Con el objetivo de asignar correctamente la energía asociada al fenómeno dinámico se realizó un estudio computacional de los compuestos obtenidos. Utilizando la teoría de funcionales de la densidad<sup>[83]</sup> con el programa Gaussian09<sup>[84]</sup> se optimizaron *in vacuo* las geometrías de los complejos obtenidas a partir de difracción de rayos X de monocristal. El funcional elegido fue  $\omega$ B97X–D<sup>[85]</sup> con las bases LanL2DZ<sup>[86]</sup> para los átomos metálicos y 6–31G(d)<sup>[87]</sup> para los átomos restantes.

Como primer paso se buscaron máximos y mínimos locales en la superficie de energía potencial (PES por sus siglas en inglés) para diversas conformaciones del anillo de cinco miembros TiNCCN. La búsqueda no arrojó ningún resultado cercano a los 50 kJ/mol que se calcularon por medio del experimento de RMN a temperatura variable (Sección 6.2.2 Caracterización espectroscópica de los compuestos **4** – **8**). Por lo anterior, se procedió a realizar un análisis de la energía asociada al giro de los anillos aromáticos presentes en el arreglo **4**. Lo anterior se logró modificando los valores de los ángulos diedro 1–5–26–27 y 1–7–55–56 (**Figura 6.24**) por 15° en cada paso hasta completar 360° a través de la opción *ModRedundant*.

Este cálculo mostró que la energía necesaria para que uno de los anillos aromáticos gire como se muestra en la **Figura 6.25** corresponde a 56.13 kJ/mol, lo cual se encuentra muy cercano al valor obtenido a través de los experimentos de RMN (50.52 kJ/mol). El tiempo de cómputo requerido para la obtención de estos resultados es elevado por lo que los cálculos para las estructuras **5** y **6** siguen en proceso. Sin embargo, al ser su comportamiento muy similar al de **4** se puede asumir que las energías calculadas por medio de los experimentos a temperatura variable corresponden al giro de los anillos aromáticos.



**Figura 6.24.** Ángulos diedro modificados para el cálculo de la energía de rotación de los anillos aromáticos de la estructura 4.



**Figura 6.25.** Sobreposición de la geometría correspondiente a un mínimo local (azul) en la PES con la de un máximo local (morado). La diferencia entre estas dos estructuras es el movimiento del grupo fenilo.

## 7. Conclusiones

La síntesis de  $\beta$ -cetiminas tridentadas con grupos colgantes que sean N,N',O donadores a través de reacciones de condensación entre un compuesto 1,3-dicarbonílico y una diamina es altamente sensible al impedimento estérico de las materias primas. A mayor impedimento se requieren condiciones de reacción más agresivas como una mayor temperatura o el uso de ácidos de Lewis más fuertes. Cuando el compuesto dicarbonílico es la acetilacetona, el uso de un ácido mineral como catalizador es efectivo, al cambiarla por la TMHD esto no funciona. Es necesario cambiar el método de síntesis para obtener el ligante **3** y sus derivados con rendimientos aceptables.

La dureza de los átomos donadores presentes en los ligantes **1** – **3** es la adecuada para formar compuestos de coordinación con los metales de grupo 4. La disposición geométrica de los átomos N,N'O es la correcta para que los ligantes actúen de manera tridentada ante los metales mencionados. Sin embargo, si el objetivo es que el centro metálico conserve grupos activos en catálisis como  $\text{NR}_2$  es necesario utilizar los ligantes con mayor impedimento estérico que favorecen la unión de una sola molécula de ligante con el metal. Por ejemplo, el ligante **2** mostró la capacidad de retener el grupo  $\text{NMe}_2$  cuando el átomo metálico era titanio, logrando obtener el producto  $[\text{L}^2\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2]$  (**11**). Para átomos con mayor radio iónico, el compuesto **3** mostró propiedades interesantes, ya que, en el caso de la estructura  $[\text{L}^3\text{Zr}(\text{NMe}_2)(\text{TMHD})]$  (**12**) se conservó un grupo  $\text{NMe}_2$  siendo zirconio el átomo central. Asimismo, los metilamiduros de grupo 4 resultaron ser adecuados para la formación de los compuestos de coordinación con los ligantes **1** – **3**. Por el contrario, la mayor basicidad del grupo  $(\text{NEt}_2)^-$  lleva a la formación de mezclas complejas.

La preparación de complejos del grupo 4 a través de reacciones de metátesis solo es posible utilizando las sales litiadas del ligante **1**, pues en el caso de  $\text{H}_2\text{L}^2$  y  $\text{H}_2\text{L}^3$  la alta inestabilidad de las mismas lleva a la formación de mezclas complejas.

## 8. Sección experimental

### 8.1. Consideraciones generales

Todas las reacciones (con excepción de la preparación de los ligandos  $H_2L^1$  y  $H_2L^2$ ) y la manipulación de los reactivos se llevaron a cabo bajo atmósfera de nitrógeno, mediante el uso de técnicas de Schlenk<sup>[88]</sup> y caja de guantes con niveles de  $O_2$  y  $H_2O$  por debajo de 1.0 ppm y 0.1 ppm respectivamente. Todo el material de vidrio se secó en una estufa por 24h a 150 °C, se ensambló caliente y se enfrió bajo nitrógeno antes de utilizarse. Los disolventes utilizados se adquirieron en Aldrich de pureza HPLC o anhidros, fueron secados mediante un purificador de disolventes MBraun SPS, equipado con columnas de alúmina tipo Grubbs.

Los puntos de fusión fueron determinados en capilares sellados empleando un equipo Büchi Melting Point B-540.

Los espectros de infrarrojo se midieron en un espectrómetro FT IR Bruker Alpha-P con módulo ATR de diamante, en el intervalo de  $\tilde{\nu}$  400 a 4000  $cm^{-1}$ .

Las estructuras moleculares fueron determinadas a -173 °C bajo un flujo de nitrógeno en un difractómetro marca Bruker SMART APEX DUO de tres círculos con detector Apex CCD usando radiación  $MoK_{\alpha}$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) o  $CuK_{\alpha}$  ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ) (microfuentes Inocoatec I $_{\mu}$ S con óptica QUAZAR). Los cristales se cubrieron con un aceite hidrocarbonado, se recogieron con un aro de nylon e inmediatamente se montaron en el difractómetro bajo un flujo frío de nitrógeno gas. Las estructuras fueron resueltas mediante métodos directos (SHELXT)<sup>[89,90]</sup> y los datos fueron refinados por matrices de mínimos cuadrados contra  $F^2$  usando SHELXL-2013 y SHELXLE GUI.<sup>[91]</sup> Los átomos de hidrógeno de enlaces C-H fueron colocados en posiciones idealizadas, mientras que los átomos de hidrógeno de los grupos N-H fueron localizados en el mapa de densidad electrónica residual y fueron refinados isotrópicamente utilizando restricciones de distancia cuando fue necesario. El desorden, fue trabajado empleando restricciones de distancia o valores  $U_{ij}$  (SAME, SIMU, DELU, FLAT). La suma de las ocupancias fue restringida a un valor unitario usando variables libres.

Los espectros de resonancia magnética nuclear se adquirieron en un equipo Bruker Avance III de 300 MHz. Los espectros de RMN de  $^1H$  se referenciaron con los protones residuales de los disolventes deuterados empleados. Los disolventes deuterados utilizados



para la caracterización por RMN se secaron utilizando una aleación Na/K ( $C_6D_6$ ) o  $P_2O_5$  ( $CDCl_3$ ) y se destilaron posteriormente utilizando una línea Swagelok de acero inoxidable.

Los espectros de masas fueron adquiridos en un equipo Shimadzu GCMS-QP2010Plus utilizando un método de inyección directa con un rango de detección de 20 a 1090  $m/z$ .

## **8.2. Síntesis de los ligantes**

### **8.2.1. Preparación de $H_2L^1$ (1)**

En un matraz Schlenk de 250 mL con 100 mL de tolueno se añadió acetilacetona (4.7 mL, 46 mmol) junto con N-(fenil)etilendiamina (6 mL, 46 mmol) y después se añadió 1 mL de una solución 0.1 M de ácido *p*-toluensulfónico en THF. La mezcla se colocó a reflujo durante 8 horas, una vez pasado este tiempo se dejó enfriar el sistema y la solución se vertió en un vaso de precipitados con 20 mL de una solución acuosa de  $NaHCO_3$  y 20 mL de  $CH_2Cl_2$  se dejó en agitación durante 30 minutos para después realizar extracciones con diclorometano. Los extractos orgánicos se secaron y se evaporó el disolvente obteniendo un polvo amarillo que fue lavado con éter etílico frío. Polvo blanco. Rendimiento 82 % (8.29 g, 38 mmol) P.f. 96.8 – 98.6 °C RMN de  $^1H$  (300 MHz, 25 °C):  $\delta$  (ppm) 1.86 (s, 3H,  $HNCCH_3$ ), 2.01 (s, 3H,  $OCCH_3$ ), 3.33 (m, 2H,  $CH_2NHAr$ ), 3.43 (m, 2H,  $CH_2NHC$ ), 3.98 (br, 1H,  $NHAr$ ), 4.99 (s, 1H,  $\gamma-CH$ ), 6.61 (d, 2H,  $J = 7.6$  Hz, *o*-ArH), 6.72 (t, 1H,  $J = 7.4$  Hz, *p*-ArH), 7.17 (t, 2H,  $J = 8.5$  Hz, *m*-ArH), 10.93 (br, 1H, CNH). IR (ATR,  $cm^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  3298 (N-H), 1601 (Ar-N-C) 1564, (C=O), 1300 (C=C-N) EM-EI:  $m/z$  218  $[M]^+$ , 106  $[M-C_6H_{10}NO]^+$ , 98  $[M-C_8H_{10}N]^+$ . Se recristalizó en isopropanol para obtener cristales incoloros.

### **8.2.2. Preparación de $H_2L^2$ (2)**

En un vaso de precipitados de 500 mL con 30 mL de agua y 100 mL de tolueno se añadió clorhidrato de N-(naftil)etilendiamina (18.0 g, 70 mmol) e hidróxido de potasio (4.02 g, 70 mmol), la mezcla se calentó aproximadamente a 80 °C y se calentó hasta la disolución total del clorhidrato. La fase orgánica se vertió en un matraz Schlenk de 500 mL con 100 mL de tolueno y se añadieron 7.2 mL de acetilacetona (7.00 g, 70 mmol). Se montó un sistema con una trampa de Dean-Stark y se llevó la mezcla a reflujo durante 24 horas, una vez pasado el tiempo de reacción se dejó enfriar el sistema y la solución se vertió en un vaso de precipitados

con 50 mL de una solución acuosa de  $\text{NaHCO}_3$  y 25 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se dejó en agitación durante 30 minutos para después realizar extracciones con diclorometano. Los extractos orgánicos se secaron y se evaporó el disolvente obteniendo un polvo amarillo que fue lavado con éter etílico frío. Polvo beige. Rendimiento: 77% (14.47 g, 54.0 mmol) P.f. 103.6 – 105.2 °C. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz, 25 °C):  $\delta$  (ppm) 1.77 (s, 3H,  $\text{HNCCH}_3$ ), 1.91 (s, 3H,  $\text{OCCH}_3$ ), 3.46 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 4.49 (br, 1H,  $\text{NHAr}$ ), 4.89 (s, 1H,  $\gamma\text{-CH}$ ), 6.50 (d, 1H, 2-ArH), 7.17 (d, 1H, 4-ArH), 7.23 (d, 1H, 3-ArH), 7.34 (m, 2H, 6,7-ArH), 7.68 (m, 2H, 5,8-ArH), 10.91 (br, 1H, CNH). IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  3298 (N-H), 1606 (Ar-N-C), 1559 (C=O), 1279 (C=C-N). EM-EI:  $m/z = 268 [M]^+$ , 156  $[M-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}]^+$ , 98  $[M-\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}]^+$ . Se recristalizó en tolueno para obtener cristales incoloros

### 8.2.3. Preparación de $\text{H}_2\text{L}^3$ (3)

En un Schlenk de 100 mL con  $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$  (3.3 g, 10 mmol) se agregaron 50 mL de THF, después se enfrió a 0 °C seguido de la adición lenta de una mezcla de trietilenamina (12.1 g, 120 mmol) y N-(fenil)etilendiamina (2.72 g, 20 mmol). La mezcla se dejó agitar hasta alcanzar la temperatura ambiente obteniendo una solución café. Se agregó gota a gota 2,2,6,6-tetrametilheptano-3,5-diona (3.69 g, 20 mmol) y se llevó la mezcla a reflujo en atmósfera inerte durante 48 horas. Terminado el tiempo de reacción se dejó enfriar el sistema y la solución se vertió en un vaso de precipitados con 50 mL agua y 25 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se dejó en agitación durante 30 minutos para después realizar extracciones con diclorometano. Los extractos orgánicos se secaron y se evaporó el disolvente obteniendo un polvo amarillo que fue lavado con éter etílico frío. Polvo beige. Rendimiento 10% (0.61 g, 0.20 mmol) P.f. 68.1 – 69.7 °C. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz, 25 °C):  $\delta$  (ppm) 1.17 (s, 9H,  $\text{HNC}\{\text{CH}_3\}_3$ ), 1.26 (s, 9H,  $\text{CO}\{\text{CH}_3\}_3$ ), 3.43 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{NHAr}$ ), 3.68 (q, 2H,  $\text{CH}_2\text{NHC}$ ), 4.03 (br, 1H, CNH), 5.36 (s, 1H,  $\gamma\text{-CH}$ ), 6.62 (d, 2H,  $J = 7.7$  Hz, o-ArH), 6.71 (t, 1H,  $J = 7.3$  Hz, p-ArH), 7.17 (t, 2H,  $J = 7.4$  Hz, p-ArH). IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\tilde{\nu}$  3330 (N-H), 1695 (Ar-N-C), 1501 (C=O), 1290 (C=C-N) EM-EI:  $m/z = 302 [M]^+$ , 106  $[M-\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{NO}]^+$ , 98  $[M-\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}]^+$ .

### 8.3. Preparación de los compuestos de coordinación

#### 8.3.1. Método general para la síntesis de $L_2M$ (M= Ti (4), Zr (5), Hf (6))

A una disolución de  $[M(NMe_2)_4]$  (1 mmol) en tolueno (15 mL) a  $-90^\circ\text{C}$  se le agregó gota a gota vía cánula una disolución de  $H_2L^1$  (0.44 g, 2 mmol) en tolueno (15 mL). La mezcla de reacción se mantuvo en agitación por 16 horas a temperatura ambiente. Después de este tiempo se eliminó el disolvente a través de vacío. El sólido resultante se lavó con hexano (2 x 10 mL) y fue secado al vacío durante dos horas.

**$L_2Ti$  (4)** Polvo marrón. Rendimiento 83% (0.35g, 0.83mmol) P.f. 188.3 – 190.2 °C. RMN de  $^1H$  (300 MHz, 25°C,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  (ppm) 1.40 (s, 3H,  $NCCH_3$ ), 1.65 (s, 3H,  $OCCH_3$ ), 3.49 (m, 1H,  $CH_2NAr$ ), 3.78 (m, 2H,  $CH_2NC$ ), 4.08 (m, 1H,  $CH_2NAr$ ), 5.11 (s, 1H,  $\gamma-CH$ ), 6.86 (m, 3H,  $o-ArH$ ,  $m-ArH$ ), 7.22 (t, 2H,  $J = 7.8$  Hz,  $p-ArH$ ). IR (ATR,  $cm^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  1503 (C=O), 1262 (C=C-N) EM-EI:  $m/z$  480  $[M]^+$ .

**$L_2Zr$  (5)** Polvo amarillo. Rendimiento 85% (0.44 g, 0.85mmol) P.f. 131.6 – 133.1 °C RMN de  $^1H$  (300MHz, 25°C,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  (ppm)= 1.44 (s, 3H,  $NCCH_3$ ), 1.69 (s, 3H,  $OCCH_3$ ), 3.49 (m, 2H,  $CH_2NAr$ ), 3.54 (m, 2H,  $CH_2NC$ ), 4.90 (s, 1H,  $\gamma-CH$ ), 6.81 (t, 1H,  $J = 7.2$  Hz,  $p-ArH$ ), 6.87 (d, 2H,  $J = 7.7$  Hz,  $o-ArH$ ), 7.22 (t, 2H,  $J = 7.3$  Hz,  $m-ArH$ ) IR (ATR,  $cm^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  1501 (C=O), 1269 (C=C-N). EM-EI:  $m/z = 522 [M]^+$ .

**$L_2Hf$  (6)** Polvo amarillo. Rendimiento 81% (0.50 g, 0.81mmol) P.f. 152.1 – 153.9 °C RMN de  $^1H$  (300MHz, 25°C,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  (ppm)= 1.39 (s, 3H,  $NCCH_3$ ), 1.69 (s, 3H,  $OCCH_3$ ), 3.50 (m, 2H,  $CH_2NAr$ ), 3.62 (m, 2H,  $CH_2NC$ ), 4.89 (s, 1H,  $\gamma-CH$ ), 6.80 (t, 1H,  $J = 7.2$  Hz,  $p-ArH$ ), 6.91 (d, 2H,  $J = 7.7$  Hz,  $o-ArH$ ), 7.24 (t, 2H,  $J = 7.3$  Hz,  $m-ArH$ ) IR (ATR,  $cm^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  1514 (C=O), 1265 (C=C-N) EM-EI:  $m/z = 612 [M]^+$ .

#### 8.3.2. Preparación de $HL^1Li$ (7)

A una disolución de  $H_2L_1$  (0.22 g, 1 mmol) en 20 mL de tolueno a  $-60^\circ\text{C}$  se le adicionó gota a gota una disolución 0.5 M de n-butillitio en hexano (0.4 mL, 1.0 mmol), la mezcla se agitó a baja temperatura durante 10 minutos y a temperatura ambiente por 4 horas. Pasado el tiempo de reacción se eliminó el disolvente por medio de evaporación al vacío, el sólido resultante se lavó con hexano (2 x 10 mL) y se dejó secar al vacío. Polvo blanco. Rendimiento 87% (0.20 g, 0.87 mmol) P.f. 102.6– 103.1 °C. RMN de  $^1H$  (300 MHz, 25 °C, THF- $d_8$ ):

$\delta$  (ppm) 1.74 (s, 3H, HNCCH<sub>3</sub>), 1.77 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 3.29 (m, 2H, CH<sub>2</sub>NHAr), 3.40 (t, 2H, CH<sub>2</sub>NHC), 4.63 (s, 1H,  $\gamma$ -CH), 5.00 (t, 1H, NHAr), 6.45 (t, 1H, J = 7.3 Hz p-ArH), 6.51 (d, 2H, J = 7.7 Hz, o-ArH), 6.98 (t, 2H, J = 7.3 Hz, m-ArH). IR (ATR, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  2120 (N-H), 1524 (C=O).

### 8.3.3. Preparación de Cp<sub>2</sub>L<sup>1</sup>Zr (8)

A una disolución de H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> (0.22g, 1 mmol) en 25 mL de una mezcla 5:1 tolueno:THF a -60 °C se le adicionó gota a gota una disolución 0.5 M de n-butillitio en hexano (0.8 mL, 2.0 mmol). La mezcla se agitó a baja temperatura durante 10 minutos y a temperatura ambiente por 4 horas. Pasado el tiempo de reacción la disolución amarilla formada se añadió gota a gota a una disolución de bis(ciclopentadienil)diclorozirconio(IV) (0.29 g, 1.1 mmol) en tolueno. La mezcla se dejó agitando durante 16 horas para después eliminar el disolvente por evaporación al vacío. El sólido resultante se lavó con hexano (2 x 10 mL) y se secó al vacío durante una hora. Polvo amarillo. Rendimiento 94% (0.28 g, 0.94 mmol). P.f. 144.8 – 146.1 °C RMN de <sup>1</sup>H (300MHz, 25°C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) 1.47 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 1.63 (s, 3H, CNCH<sub>3</sub>), 3.02 (m, 2H, ArNCH<sub>2</sub>), 3.13 (m, 2H, CNCH<sub>2</sub>), 4.84 (s, 1H,  $\gamma$ -CH), 6.02 (s, 10H, cp-H), 6.87 (d, 2H, J = 7.9 Hz, o-ArH), 6.90 (t, 1H, J = 7.1 Hz, p-ArH), 7.42 (t, 2H, J = 8.8 Hz, m-ArH) IR (ATR, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  1513 (C=O), 1269 (C=C-N), 413 (Zr-N). EM-IE: m/z = 436 [M]<sup>+</sup>, 371 [M-C<sup>5</sup>H<sup>5</sup>]<sup>+</sup>.

### 8.3.4. Método general para la síntesis de L<sub>2</sub>M (M= Zr (9), Hf (10))

A una disolución de 1 mmol de [M(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] (M= Zr, Hf) en tolueno (15 mL) a -90°C se le agregó gota a gota vía cánula una disolución de H<sub>2</sub>L<sub>2</sub> (0.54 g, 2 mmol) en tolueno (15 mL). La mezcla de reacción se mantuvo en agitación por 16 horas a temperatura ambiente. Después de este tiempo se eliminó el disolvente a través de vacío. El sólido resultante se lavó con hexano (2 x 10 mL) y fue secado al vacío durante dos horas.

**L<sub>2</sub>Zr (9)** Polvo amarillo. Rendimiento 88% (0.55g, 0.88 mmol) P.f. 208.9 – 211.6 °C. RMN de <sup>1</sup>H (300MHz, 25°C):  $\delta$  (ppm) 1.36 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 1.91 (s, 3H, CNCH<sub>3</sub>), 3.04 (m, 1H, CHHCHHNAr), 3.28 (m, 1H, CHHCHHNAr), 3.54 (m, 1H, CHHCHHNAr), 3.76 (m, 1H, CHHCHHNAr), 4.84 (s, 1H,  $\gamma$ -CH), 6.13 (d, 1H, J = 7.4 Hz, 2-ArH), 7.19 (m, 2H, 3,4-ArH), 7.32 (m, 2H, 6,7-ArH),

7.77 (d, 1H,  $J = 8$  Hz, 5-ArH), 8.32 (d, 1H,  $J = 8.2$  Hz, 8-ArH). IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  1512 (C=O), 1264 (C=C-N), 433 (Zr-N). EM-EI:  $m/z = 622$  [M]<sup>+</sup>.

**L<sub>2</sub>Hf (10)** Polvo amarillo. Rendimiento 81% (0.58 g, 0.81 mmol). P.f. 204.7 – 206.3 °C. RMN de <sup>1</sup>H (300MHz, 25°C):  $\delta$  (ppm) 1.24 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 1.64 (s, 3H, CNCH<sub>3</sub>), 3.29 (m, 1H, CHHCHHNAr), 3.55 (m, 3H, CH<sub>2</sub>CHHNAr), 4.71 (s, 1H,  $\gamma$ -CH), 6.45 (d, 1H,  $J = 6.8$  Hz 2-ArH), 7.19 (d, 1H, 4-ArH), 7.29 (m, 3H, 3,6,7-ArH), 7.77 (d, 2H,  $J = 7$  Hz, 5-ArH), 8.50 (d, 1H,  $J = 8.3$  Hz 8-ArH). IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  1521 (C=O), 1284 (C=C-N), 426 (Hf-N). EM-EI:  $m/z = 712$  [M]<sup>+</sup>.

### 8.3.5. Obtención de [L<sup>2</sup>Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (11)

A una disolución de [Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] (0.23 g, 1 mmol) en tolueno (15 mL) a -90°C se le agregó gota a gota vía cánula una disolución de H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> (0.22 g, 1 mmol) en tolueno (15 mL). La mezcla de reacción se mantuvo en agitación por 4 horas a temperatura ambiente. Después de este tiempo se eliminó el disolvente a través de vacío dando como producto un aceite marrón, el cual se redisolvió en 15 mL de hexano. Se enfrió la solución a -20 °C y se eliminó lentamente el disolvente hasta la precipitación de un polvo naranja. Se filtró el sólido resultante y se secó al vacío durante una hora. Obteniendo un polvo naranja.

**L<sup>2</sup>Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (11)** Polvo naranja. Rendimiento 32% (0.09 g, 0.32 mmol). P.f. 109.4 – 111.6 °C. RMN de <sup>1</sup>H (300MHz, 25°C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) 1.57 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 1.93 (s, 3H, CNCH<sub>3</sub>), 3.01 (s, 12H, [N{CH<sub>3</sub>}<sub>2</sub>]), 3.66 (t, 2H,  $J = 5.9$  Hz, CH<sub>2</sub>NAr), 3.84 (t, 2H,  $J = 5.9$  Hz, CH<sub>2</sub>NC), 5.07 (s, 1H,  $\gamma$ -CH), 7.27 (d, 1H, 2-ArH), 7.31 (m, 2H, 3,4-ArH), 7.49 (m, 2H, 6,7-ArH), 7.76 (dd, 1H,  $J = 3.3$  Hz, 5-ArH), 8.23 (dd, 1H,  $J = 3.5$  Hz, 8-ArH). IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  1514 (C=O), 1261 (C=C-N), 450 (Ti-N)

## 9. Apéndices

## 9.1. Apéndice A (Detalles cristalográficos de la resolución y de refinamiento de los compuestos).

Tabla 9.1. Datos cristalográficos y detalles de refinamiento del compuesto 1.

	1
Fórmula	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O
Peso molecular g/mol	218.29
Sistema cristalino	Ortorómbico
Grupo espacial	<i>Pbca</i>
Temperatura, (K)	100(2)
$\lambda$ , (Å)	1.54178
<i>a</i> , (Å)	10.76167(11)
<i>b</i> , (Å)	9.16813(9)
<i>c</i> , (Å)	25.0644(3)
$\alpha$ , (°)	90
$\beta$ , (°)	90
$\gamma$ , (°)	90
Volumen, (Å <sup>3</sup> )	2472.97(4)
<i>Z</i>	8
$\rho_{calc}$ , (g/cm <sup>3</sup> )	1.173
$\mu$ , (mm <sup>-1</sup> )	0.592
<i>F</i> (000)	944
Tamaño del cristal, (mm <sup>3</sup> )	0.359 x 0.275 x 0.138
Intervalo $\theta$ , (°)	3.527 a 68.226
Índices	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -28 ≤ <i>l</i> ≤ 30
Reflexiones colectadas	13704
Reflexiones independientes ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	2257 (0.0213)
Datos / Restricciones / Parámetros	2257 / 3 / 153
GoF on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.042
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>[a]</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>[b]</sup> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0337, 0.0880
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>[a]</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>[b]</sup> (Todos los datos)	0.0349, 0.0891
Pico residual máximo/mínimo, (e·Å <sup>-3</sup> )	0.208/-0.173

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

**Tabla 9.2.** Datos cristalográficos y detalles de refinamiento del compuesto **2**.

	<b>2</b>
Fórmula	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O
Peso molecular g/mol	268.35
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> $\bar{1}$
Temperatura, (K)	100(2)
$\lambda$ , (Å)	0.71073
<i>a</i> , (Å)	10.4095(16)
<i>b</i> , (Å)	12.0272(18)
<i>c</i> , (Å)	12.4994(19)
$\alpha$ , (°)	76.320(3)
$\beta$ , (°)	70.416(3)
$\gamma$ , (°)	89.993(3)
Volumen, (Å <sup>3</sup> )	1427.2(4)
<i>Z</i>	4
$\rho_{calc}$ , (g/cm <sup>3</sup> )	1.249
$\mu$ , (mm <sup>-1</sup> )	0.078
<i>F</i> (000)	576
Tamaño del cristal, (mm <sup>3</sup> )	0.397 x 0.325 x 0.142
Intervalo $\theta$ , (°)	1.749 a 27.446
Índices	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Reflexiones colectadas	28770
Reflexiones independientes ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	6519 (0.0442)
Datos / Restricciones / Parámetros	6519 / 2680 / 742
GoF on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.087
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>[a]</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> , <sup>[b]</sup> [ <i>l</i> > 2σ( <i>l</i> )]	0.0935, 0.2667
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>[a]</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> , <sup>[b]</sup> (Todos los datos)	0.0987, 0.2719
Pico residual máximo/mínimo, (e·Å <sup>-3</sup> )	0.650/-0.437

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

**Tabla 9.3.** Datos cristalográficos y detalles de refinamiento del compuesto 3.

	3
Fórmula	C <sub>19</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O
Peso molecular g/mol	302.45
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>c</i>
Temperatura, (K)	100(2)
$\lambda$ , (Å)	0.71073
<i>a</i> , (Å)	11.8302(2)
<i>b</i> , (Å)	19.3760(3)
<i>c</i> , (Å)	7.82590(10)
$\alpha$ , (°)	90
$\beta$ , (°)	91.7102(7)
$\gamma$ , (°)	90
Volumen, (Å <sup>3</sup> )	1793.07(5)
<i>Z</i>	4
$\rho_{calc}$ , (g/cm <sup>3</sup> )	1.12
$\mu$ , (mm <sup>-1</sup> )	0.069
<i>F</i> (000)	664
Tamaño del cristal, (mm <sup>3</sup> )	0.226 x 0.208 x 0.172
Intervalo $\theta$ , (°)	1.722 a 27.489
Índices	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -24 ≤ <i>k</i> ≤ 25 -10 ≤ <i>l</i> ≤ 10
Reflexiones colectadas	26335
Reflexiones independientes ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	4120 (0.0214)
Datos / Restricciones / Parámetros	4120 / 63 / 242
GoF on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.029
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>[a]</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> , <sup>[b]</sup> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0370, 0.0928
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>[a]</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> , <sup>[b]</sup> (Todos los datos)	0.0408, 0.0962
Pico residual máximo/mínimo, (e·Å <sup>-3</sup> )	0.389/-0.186

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



**Tabla 9.4.** Datos cristalográficos y detalles de refinamiento del compuesto 4.

	4
Fórmula	$C_{26}H_{32}N_4O_2Ti$
Peso molecular g/mol	480.45
Sistema cristalino	Trigonal
Grupo espacial	$R\bar{3}c$
Temperatura, (K)	100(2)
$\lambda$ , (Å)	0.71073
$a$ , (Å)	21.5349(7)
$b$ , (Å)	21.5349(7)
$c$ , (Å)	27.0289(9)
$\alpha$ , (°)	90
$\beta$ , (°)	90
$\gamma$ , (°)	120
Volumen, (Å <sup>3</sup> )	10855.4(8)
$Z$	18
$\rho_{calc}$ , (g/cm <sup>3</sup> )	1.323
$\mu$ , (mm <sup>-1</sup> )	0.385
$F(000)$	4572
Tamaño del cristal, (mm <sup>3</sup> )	0.418 x 0.376 x 0.361
Intervalo $\theta$ , (°)	1.861 a 27.440
Índices	$-27 \leq h \leq 27$ $-27 \leq k \leq 27$ $-34 \leq l \leq 35$
Reflexiones colectadas	30089
Reflexiones independientes ( $R_{int}$ )	5513 (0.0292)
Datos / Restricciones / Parámetros	5513 / 1 / 303
GoF on $F^2$	1.048
$R_1$ , <sup>[a]</sup> $wR_2$ , <sup>[b]</sup> [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0242, 0.0651
$R_1$ , <sup>[a]</sup> $wR_2$ , <sup>[b]</sup> (Todos los datos)	0.0250, 0.0657
Pico residual máximo/mínimo, (e·Å <sup>-3</sup> )	0.227/-0.307

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

**Tabla 9.5.** Datos cristalográficos y detalles de refinamiento del compuesto 5.

	5 2C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
Fórmula	C <sub>38</sub> H <sub>44</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Zr
Peso molecular g/mol	679.99
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Temperatura, (K)	100(2)
$\lambda$ , (Å)	0.71073
$a$ , (Å)	10.1055(5)
$b$ , (Å)	11.3879(6)
$c$ , (Å)	17.0486(9)
$\alpha$ , (°)	93.8012(9)
$\beta$ , (°)	105.1296(9)
$\gamma$ , (°)	111.6019(9)
Volumen, (Å <sup>3</sup> )	1731.87(16)
$Z$	2
$\rho_{calc}$ , (g/cm <sup>3</sup> )	1.304
$\mu$ , (mm <sup>-1</sup> )	0.355
$F(000)$	712
Tamaño del cristal, (mm <sup>3</sup> )	0.380 x 0.376 x 0.373
Intervalo $\theta$ , (°)	1.956 a 27.523
Índices	-13 ≤ $h$ ≤ 12 -14 ≤ $k$ ≤ 14 0 ≤ $l$ ≤ 22
Reflexiones colectadas	7945
Reflexiones independientes ( $R_{int}$ )	
Datos / Restricciones / Parámetros	7945 / 846 / 519
GoF on $F^2$	1.049
$R_1$ , <sup>[a]</sup> $wR_2$ <sup>[b]</sup> [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0243, 0.0647
$R_1$ , <sup>[a]</sup> $wR_2$ <sup>[b]</sup> (Todos los datos)	0.0255, 0.0656
Pico residual máximo/mínimo, (e·Å <sup>-3</sup> )	0.35/-0.257

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

**Tabla 9.6.** Datos cristalográficos y detalles de refinamiento del compuesto **6**.

<b>6 2C<sub>6</sub>H<sub>6</sub></b>	
Fórmula	C <sub>38</sub> H <sub>44</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Hf
Peso molecular g/mol	767.26
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> $\bar{1}$
Temperatura, (K)	100(2)
$\lambda$ , (Å)	0.71073
<i>a</i> , (Å)	10.0743(3)
<i>b</i> , (Å)	11.4332(4)
<i>c</i> , (Å)	17.0314(6)
$\alpha$ , (°)	93.9352(6)
$\beta$ , (°)	105.3367(6)
$\gamma$ , (°)	111.7887(5)
Volumen, (Å <sup>3</sup> )	1725.94(10)
<i>Z</i>	2
$\rho_{calc}$ , (g/cm <sup>3</sup> )	1.476
$\mu$ , (mm <sup>-1</sup> )	3.06
<i>F</i> (000)	776
Tamaño del cristal, (mm <sup>3</sup> )	0.320 x 0.273 x 0.202
Intervalo $\theta$ , (°)	1.952 a 27.445
Índices	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Reflexiones colectadas	38199
Reflexiones independientes ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	7892 (0.0191)
Datos / Restricciones / Parámetros	7892 / 613 / 529
GoF on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.073
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>[a]</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> , <sup>[b]</sup> [ <i>l</i> > 2σ( <i>l</i> )]	0.0141, 0.0350
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>[a]</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> , <sup>[b]</sup> (Todos los datos)	0.0145, 0.0352
Pico residual máximo/mínimo, (e·Å <sup>-3</sup> )	1.333/-0.362

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

**Tabla 9.7.** Datos cristalográficos y detalles de refinamiento del compuesto **8**.

<b>8</b>	
Fórmula	C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> OZr
Peso molecular g/mol	437.68
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P <sub>2</sub> <sub>1</sub> /c
Temperatura, (K)	100(2)
λ, (Å)	0.71073
a, (Å)	8.5186(2)
b, (Å)	27.1019(7)
c, (Å)	8.7095(2)
α, (°)	90
β, (°)	105.7292(5)
γ, (°)	90
Volumen, (Å <sup>3</sup> )	1935.47(8)
Z	4
ρ <sub>calc</sub> , (g/cm <sup>3</sup> )	1.502
μ, (mm <sup>-1</sup> )	0.583
F(000)	904
Tamaño del cristal, (mm <sup>3</sup> )	0.441 x 0.368 x 0.284
Intervalo θ, (°)	1.503 a 27.444
Índices	-9 ≤ h ≤ 11 -35 ≤ k ≤ 35 -11 ≤ l ≤ 11
Reflexiones colectadas	21100
Reflexiones independientes (R <sub>int</sub> )	4414 (0.0215)
Datos / Restricciones / Parámetros	4414 / 0 / 246
GoF on F <sup>2</sup>	1.065
R <sub>1</sub> , <sup>[a]</sup> wR <sub>2</sub> <sup>[b]</sup> [I > 2σ(I)]	0.0221, 0.0559
R <sub>1</sub> , <sup>[a]</sup> wR <sub>2</sub> <sup>[b]</sup> (Todos los datos)	0.0234, 0.0566
Pico residual máximo/mínimo, (e·Å <sup>-3</sup> )	0.363/-0.329

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

**Tabla 9.8.** Datos cristalográficos y detalles de refinamiento del compuesto **9**.

	<b>9</b>
Fórmula	$C_{34}H_{36}N_4O_2Zr$
Peso molecular g/mol	632.89
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Temperatura, (K)	100(2)
$\lambda$ , (Å)	0.71073
$a$ , (Å)	7.2142(3)
$b$ , (Å)	13.5794(5)
$c$ , (Å)	16.6657(6)
$\alpha$ , (°)	113.3480(6)
$\beta$ , (°)	93.9812(7)
$\gamma$ , (°)	99.0997(7)
Volumen, (Å <sup>3</sup> )	1464.29(10)
$Z$	2
$\rho_{calc}$ , (g/cm <sup>3</sup> )	1.415
$\mu$ , (mm <sup>-1</sup> )	0.413
$F(000)$	648
Tamaño del cristal, (mm <sup>3</sup> )	0.231 x 0.207 x 0.142
Intervalo $\theta$ , (°)	2.512 a 27.445
Índices	$-9 \leq h \leq 9$ $-17 \leq k \leq 17$ $-21 \leq l \leq 21$
Reflexiones colectadas	32365
Reflexiones independientes ( $R_{int}$ )	6709 (0.0151)
Datos / Restricciones / Parámetros	6709 / 814 / 465
GoF on $F^2$	1.06
$R_1$ , <sup>[a]</sup> $wR_2$ <sup>[b]</sup> [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0212, 0.0540
$R_1$ , <sup>[a]</sup> $wR_2$ <sup>[b]</sup> (Todos los datos)	0.0218, 0.0545
Pico residual máximo/mínimo, (e·Å <sup>-3</sup> )	0.471/-0.317

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

**Tabla 9.9.** Datos cristalográficos y detalles de refinamiento del compuesto **10**.

	<b>10</b> 4 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
Fórmula	C <sub>46.08</sub> H <sub>48.08</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Hf
Peso molecular g/mol	868.44
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Temperatura, (K)	100(2)
$\lambda$ , (Å)	0.71073
$a$ , (Å)	14.8030(5)
$b$ , (Å)	15.9932(5)
$c$ , (Å)	19.0881(6)
$\alpha$ , (°)	93.3700(10)
$\beta$ , (°)	112.6720(10)
$\gamma$ , (°)	106.9790(10)
Volumen, (Å <sup>3</sup> )	3912.2(2)
$Z$	4
$\rho_{calc}$ , (g/cm <sup>3</sup> )	1.474
$\mu$ , (mm <sup>-1</sup> )	2.71
$F(000)$	1762
Tamaño del cristal, (mm <sup>3</sup> )	0.217 x 0.189 x 0.183
Intervalo $\theta$ , (°)	1.179 a 27.445
Índices	-19 ≤ h ≤ 19 -20 ≤ k ≤ 20 -24 ≤ l ≤ 24
Reflexiones colectadas	75193
Reflexiones independientes ( $R_{int}$ )	17875 (0.0281)
Datos / Restricciones / Parámetros	17875 / 1536 / 1182
GoF on $F^2$	1.037
$R_1$ , <sup>[a]</sup> $wR_2$ , <sup>[b]</sup> [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0190, 0.0457
$R_1$ , <sup>[a]</sup> $wR_2$ , <sup>[b]</sup> (Todos los datos)	0.0229, 0.0478
Pico residual máximo/mínimo, (e·Å <sup>-3</sup> )	1.275/-0.416

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

**Tabla 9.10.** Datos cristalográficos y detalles de refinamiento del compuesto **11**.

<b>11</b>	
Fórmula	C <sub>21</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> OTi
Peso molecular g/mol	402.39
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P <sub>21</sub> /c
Temperatura, (K)	100(2)
λ, (Å)	0.71073
a, (Å)	10.4581(5)
b, (Å)	10.6455(5)
c, (Å)	19.5875(10)
α, (°)	90
β, (°)	101.2492(10)
γ, (°)	90
Volumen, (Å <sup>3</sup> )	2138.81(18)
Z	4
ρ <sub>calc</sub> , (g/cm <sup>3</sup> )	1.25
μ, (mm <sup>-1</sup> )	0.417
F(000)	856
Tamaño del cristal, (mm <sup>3</sup> )	0.314 x 0.196 x 0.189
Intervalo θ, (°)	1.985 a 27.445
Índices	-13 ≤ h ≤ 13 -13 ≤ k ≤ 13 -25 ≤ l ≤ 25
Reflexiones colectadas	22813
Reflexiones independientes (R <sub>int</sub> )	4887 (0.0241)
Datos / Restricciones / Parámetros	4887 / 0 / 250
GoF on F <sup>2</sup>	1.045
R <sub>1</sub> , <sup>[a]</sup> wR <sub>2</sub> <sup>[b]</sup> [I > 2σ(I)]	0.0321, 0.0826
R <sub>1</sub> , <sup>[a]</sup> wR <sub>2</sub> <sup>[b]</sup> (Todos los datos)	0.0358, 0.0849
Pico residual máximo/mínimo, (e·Å <sup>-3</sup> )	0.738/-0.467

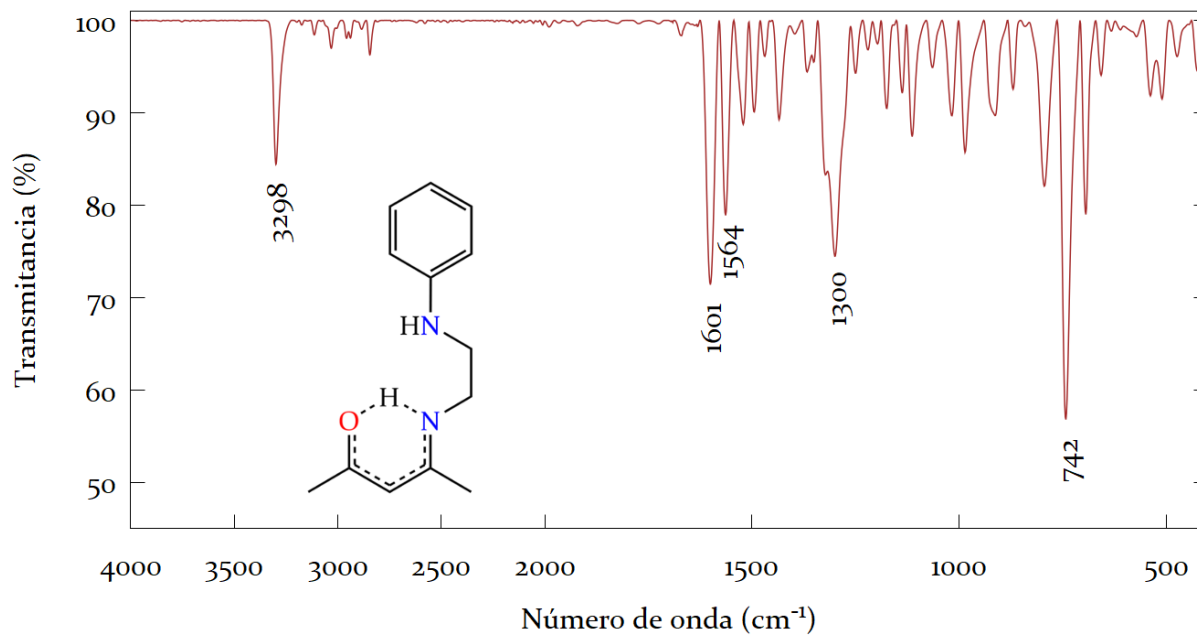
$$[a] R_1 = \sum | |F_o| - |F_c| | / \sum |F_o| \quad [b] wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum (F_o^2)^2]^{1/2}$$

**Tabla 9.11.** Datos cristalográficos y detalles de refinamiento del compuesto **12**.

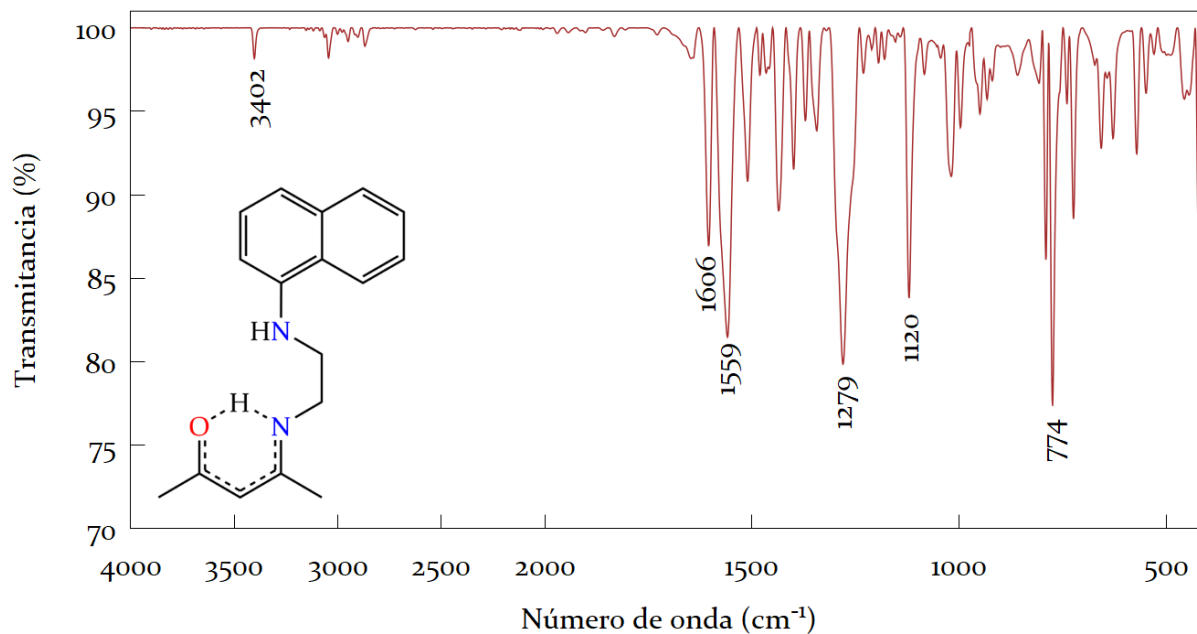
<b>12</b>	
Fórmula	C <sub>32</sub> H <sub>53</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Zr
Peso molecular g/mol	618.99
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Temperatura, (K)	100(2)
$\lambda$ , (Å)	0.71073
$a$ , (Å)	10.2602(8)
$b$ , (Å)	11.0516(8)
$c$ , (Å)	15.2211(11)
$\alpha$ , (°)	84.2735(13)
$\beta$ , (°)	85.5092(14)
$\gamma$ , (°)	83.7929(14)
Volumen, (Å <sup>3</sup> )	1703.3(2)
$Z$	2
$\rho_{calc}$ , (g/cm <sup>3</sup> )	1.207
$\mu$ , (mm <sup>-1</sup> )	0.355
$F(000)$	660
Tamaño del cristal, (mm <sup>3</sup> )	0.213 x 0.163 x 0.098
Intervalo $\theta$ , (°)	1.861 a 27.446
Índices	-13 ≤ $h$ ≤ 13 -14 ≤ $k$ ≤ 14 -19 ≤ $l$ ≤ 19
Reflexiones colectadas	36932
Reflexiones independientes ( $R_{int}$ )	7801 (0.0220)
Datos / Restricciones / Parámetros	7801 / 489 / 486
GoF on $F^2$	1.073
$R_1, [^a] wR_2 [^b] [I > 2\sigma(I)]$	0.0236, 0.0594
$R_1, [^a] wR_2 [^b] (Todos los datos)$	0.0260, 0.0609
Pico residual máximo/mínimo, (e·Å <sup>-3</sup> )	0.452/-0.288

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

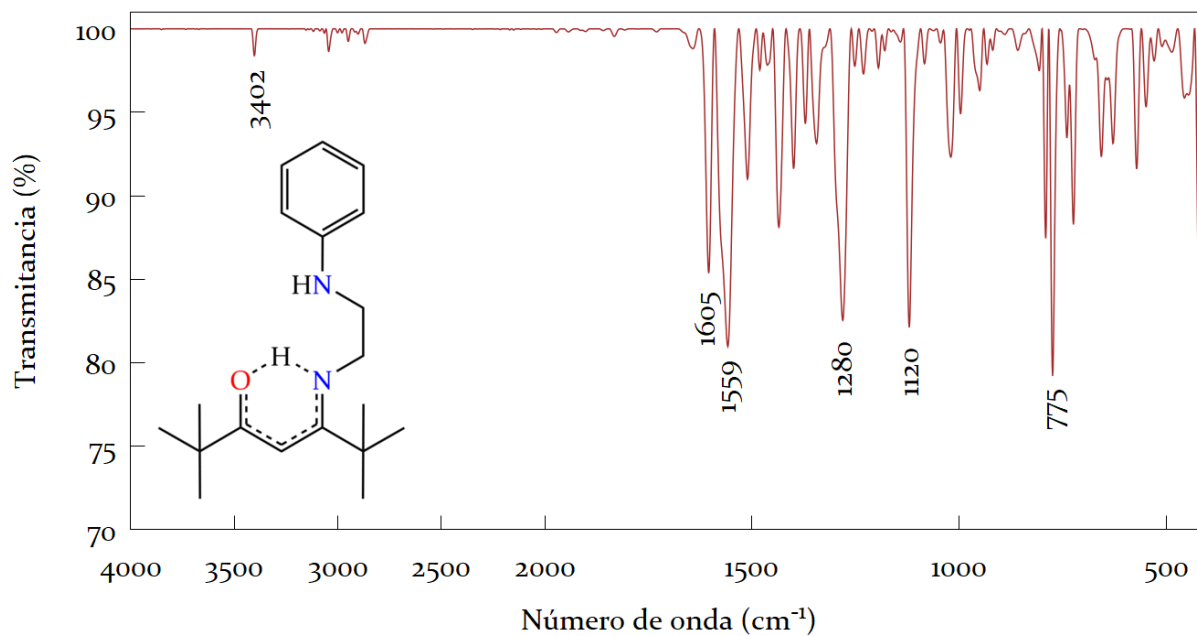


**9.2. Apéndice B (Espectros de infrarrojo de los compuestos).**

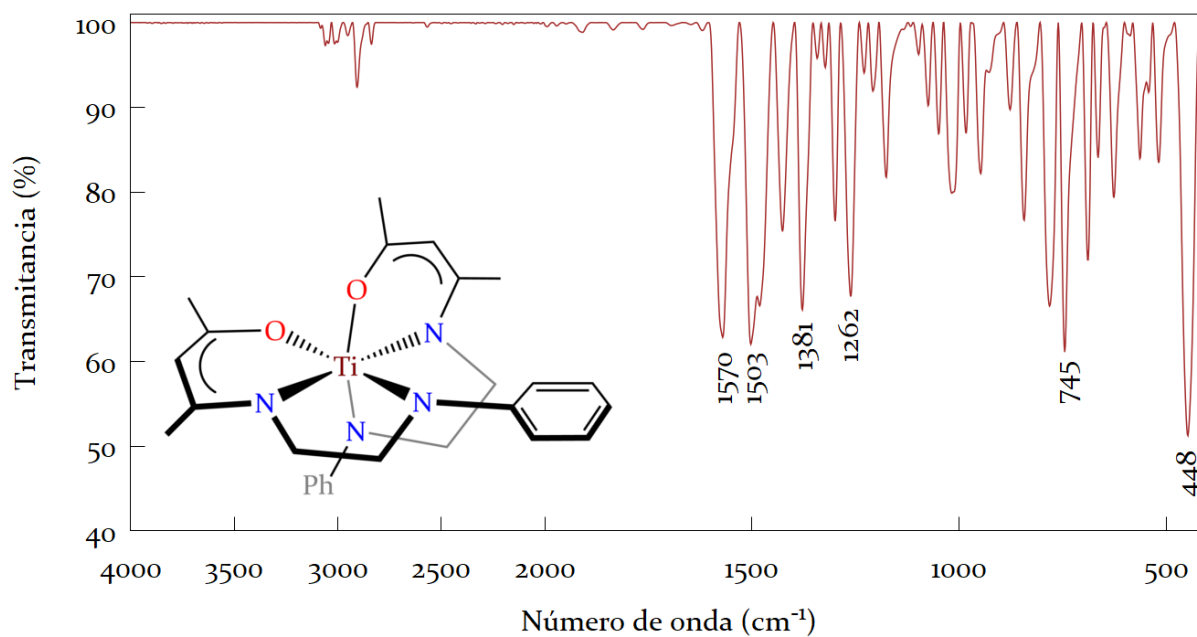
**Figura 9.1.** Espectro de IR (ATR) de **1** en la región de  $\tilde{\nu}$  400 – 3500  $\text{cm}^{-1}$ .



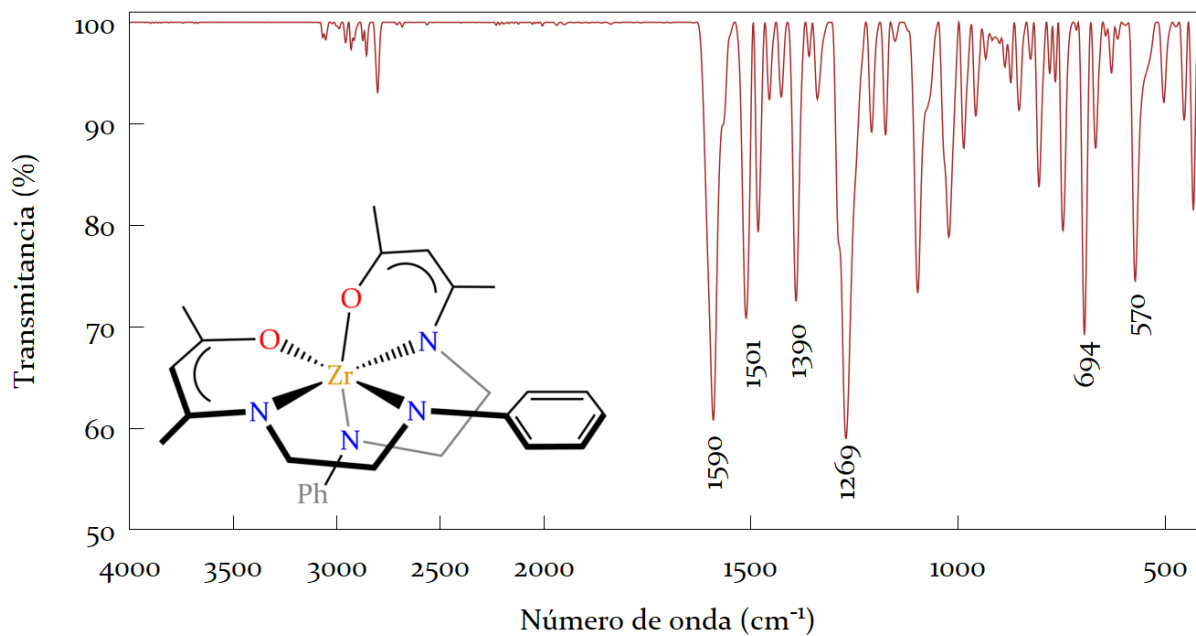
**Figura 9.2.** Espectro de IR (ATR) de **2** en la región de  $\tilde{\nu}$  400 – 3500  $\text{cm}^{-1}$ .



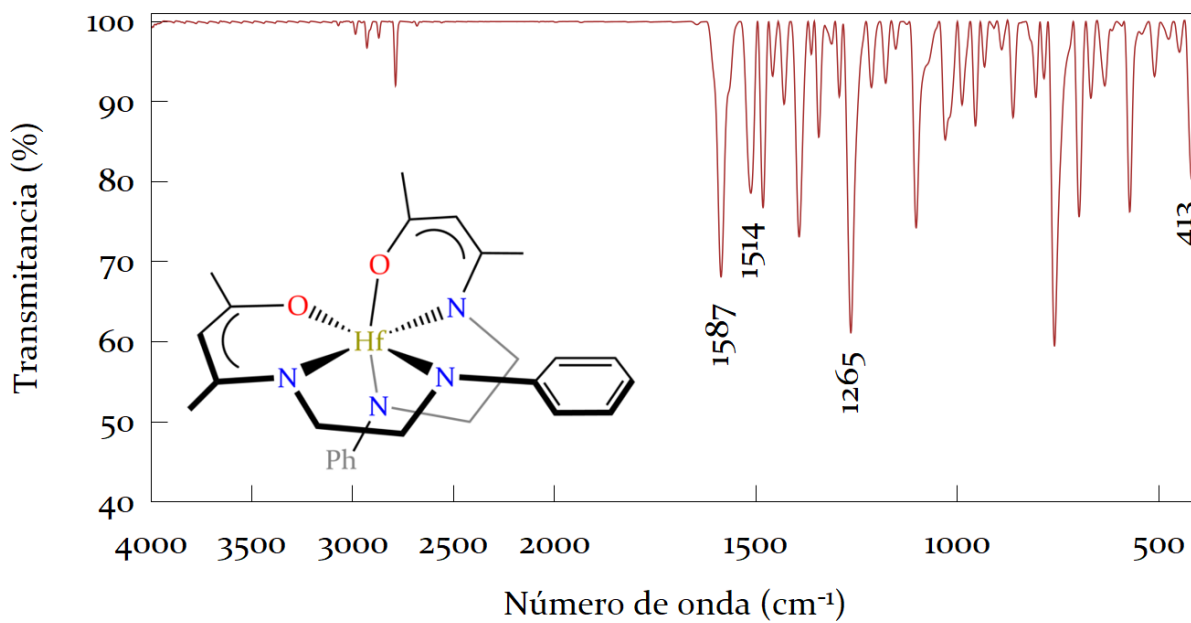
**Figura 9.3.** Espectro de IR (ATR) de **3** en la región de  $\tilde{\nu}$  400 – 3500 cm<sup>-1</sup>.



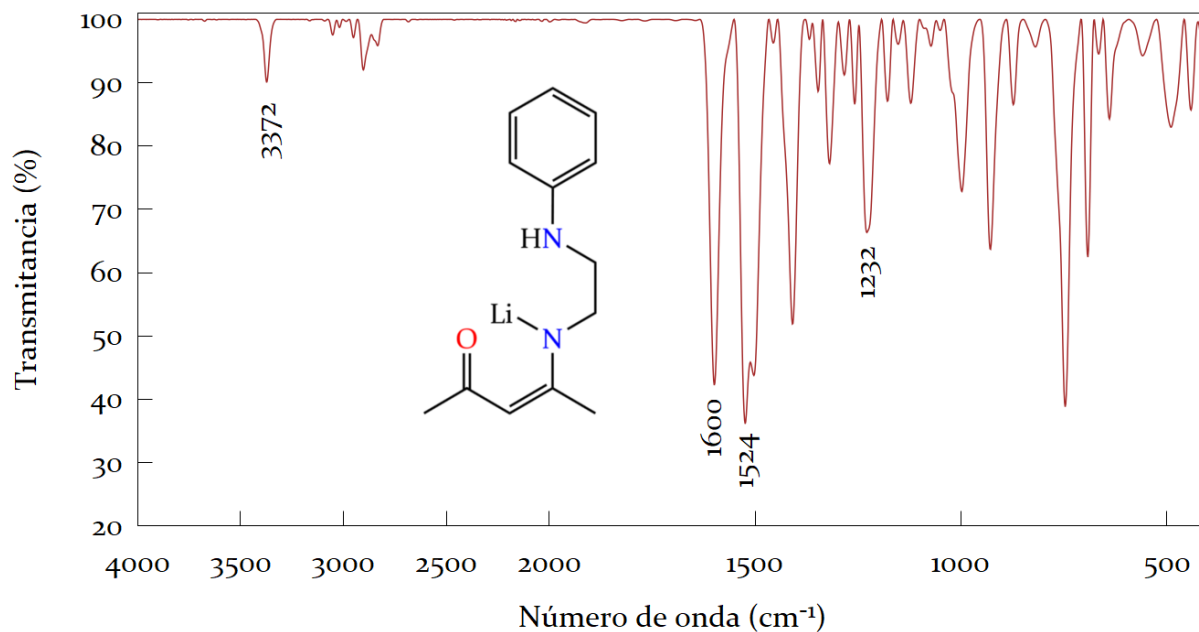
**Figura 9.4.** Espectro de IR (ATR) de **4** en la región de  $\tilde{\nu}$  400 – 3500 cm<sup>-1</sup>.



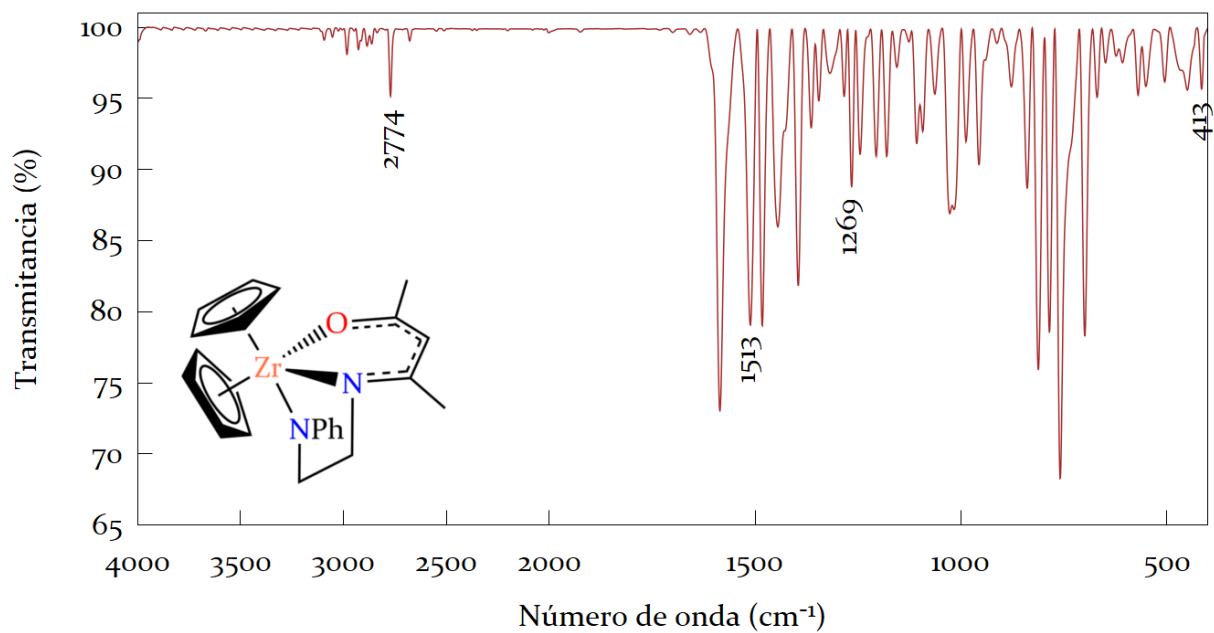
**Figura 9.5.** Espectro de IR (ATR) de **5** en la región de  $\tilde{\nu}$  400 – 3500 cm<sup>-1</sup>.



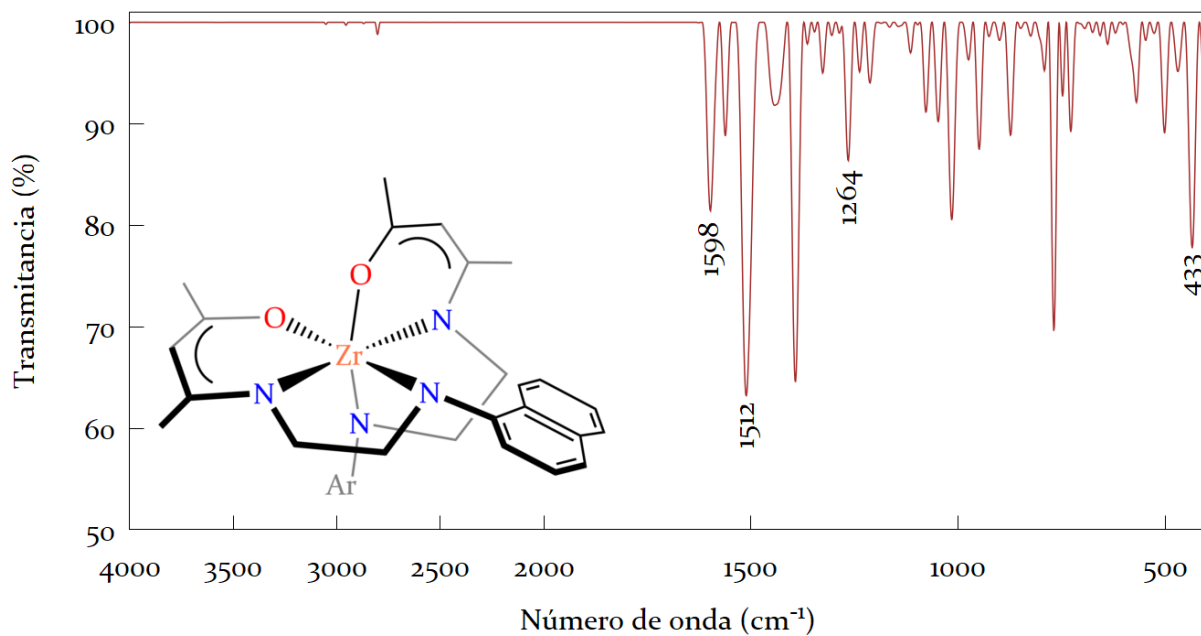
**Figura 9.6.** Espectro de IR (ATR) de **6** en la región de  $\tilde{\nu}$  400 – 3500 cm<sup>-1</sup>.



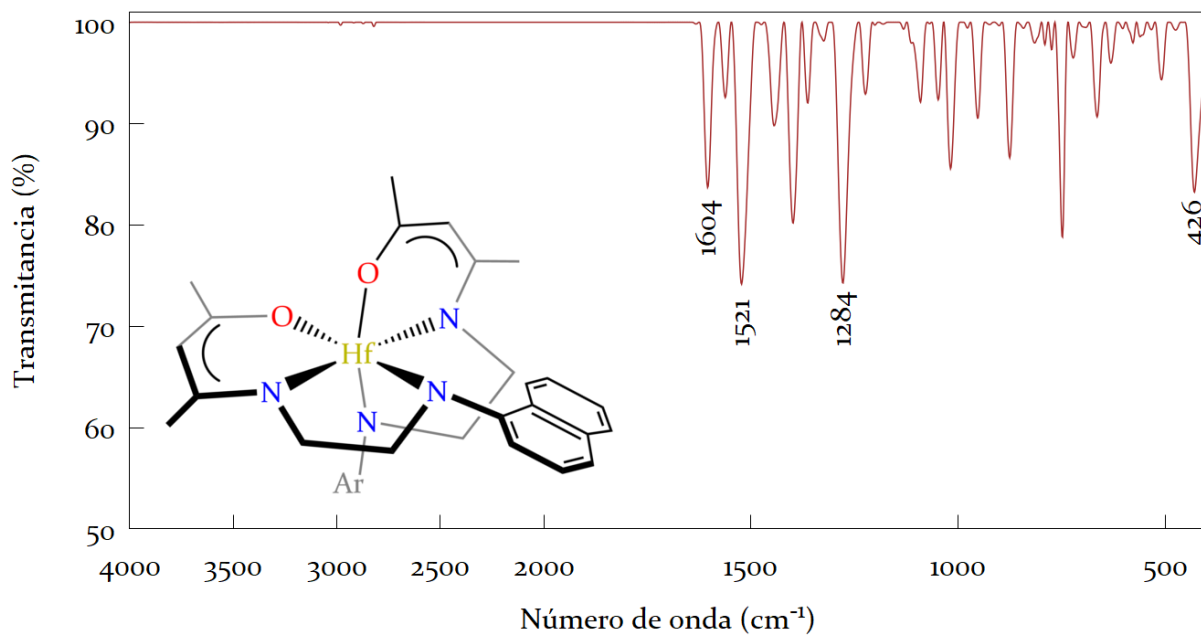
**Figura 9.7.** Espectro de IR (ATR) de **7** en la región de  $\tilde{\nu}$  400 – 3500 cm<sup>-1</sup>.



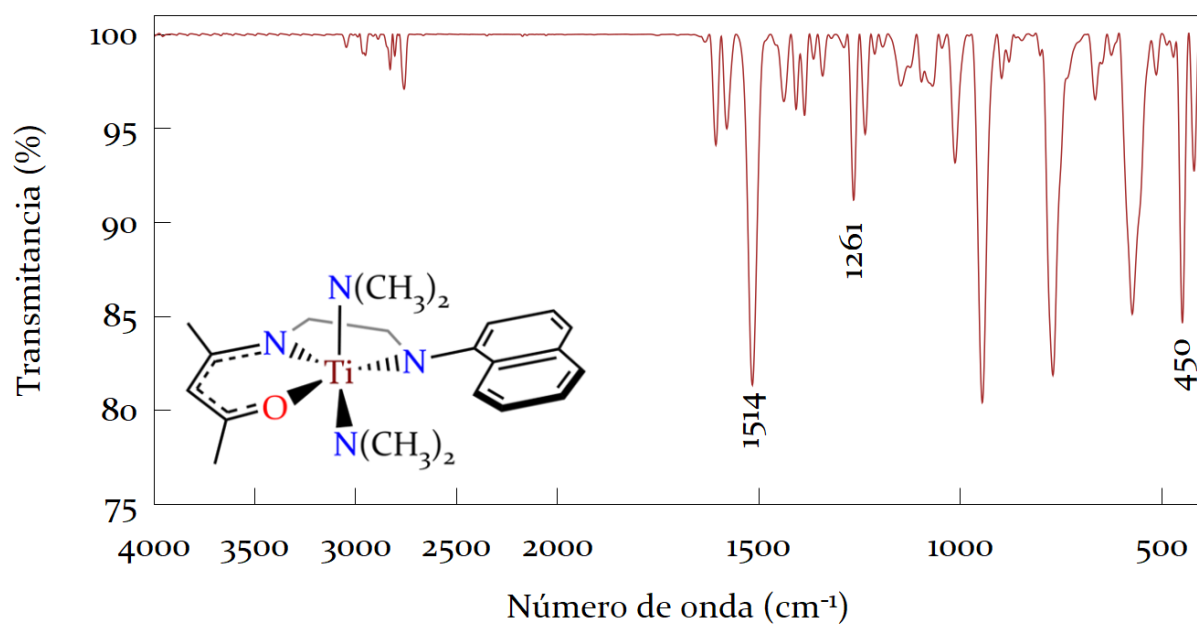
**Figura 9.8.** Espectro de IR (ATR) de **8** en la región de  $\tilde{\nu}$  400 - 3500 cm<sup>-1</sup>.



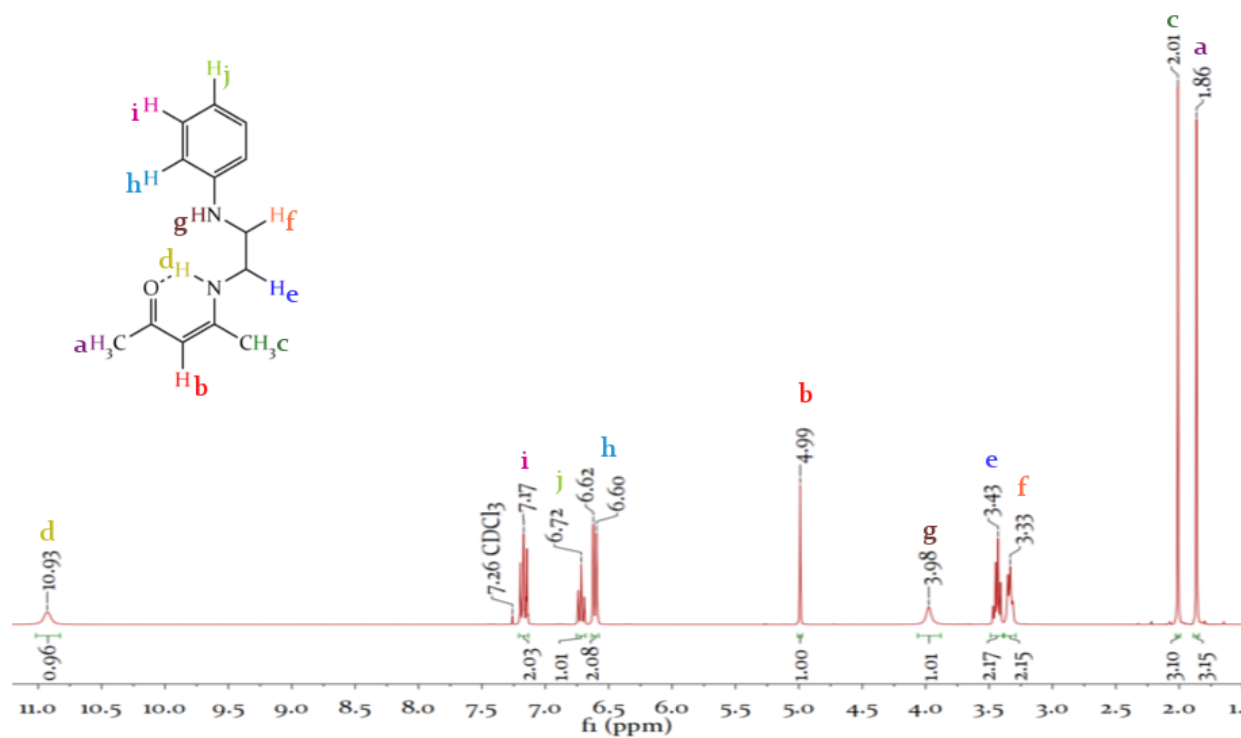
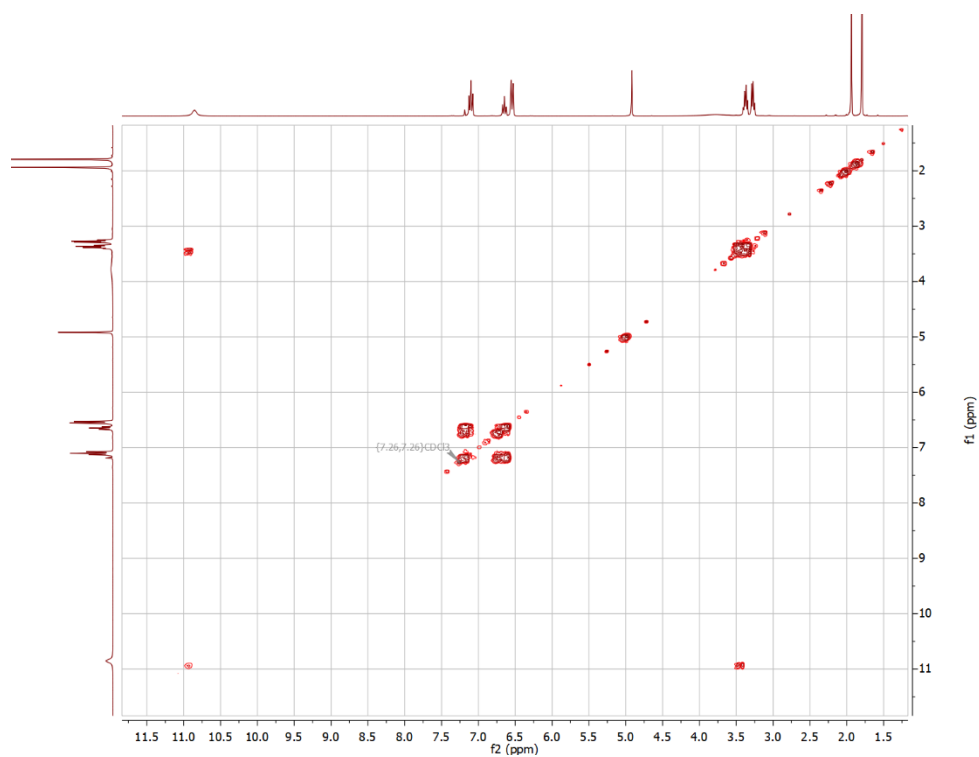
**Figura 9.9.** Espectro de IR (ATR) de **9** en la región de  $\tilde{\nu}$  400 – 3500  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 9.10.** Espectro de IR (ATR) de **10** en la región de  $\tilde{\nu}$  400 – 3500  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 9.11.** Espectro de IR (ATR) de **11** en la región de  $\tilde{\nu}$  400 - 3500  $\text{cm}^{-1}$ .

9.3. Apéndice C (Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los compuestos)Figura 9.12. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz) de **1** en  $\text{CDCl}_3$ .Figura 9.13. Espectro COSY (300 MHz) de **1** en  $\text{CDCl}_3$ .

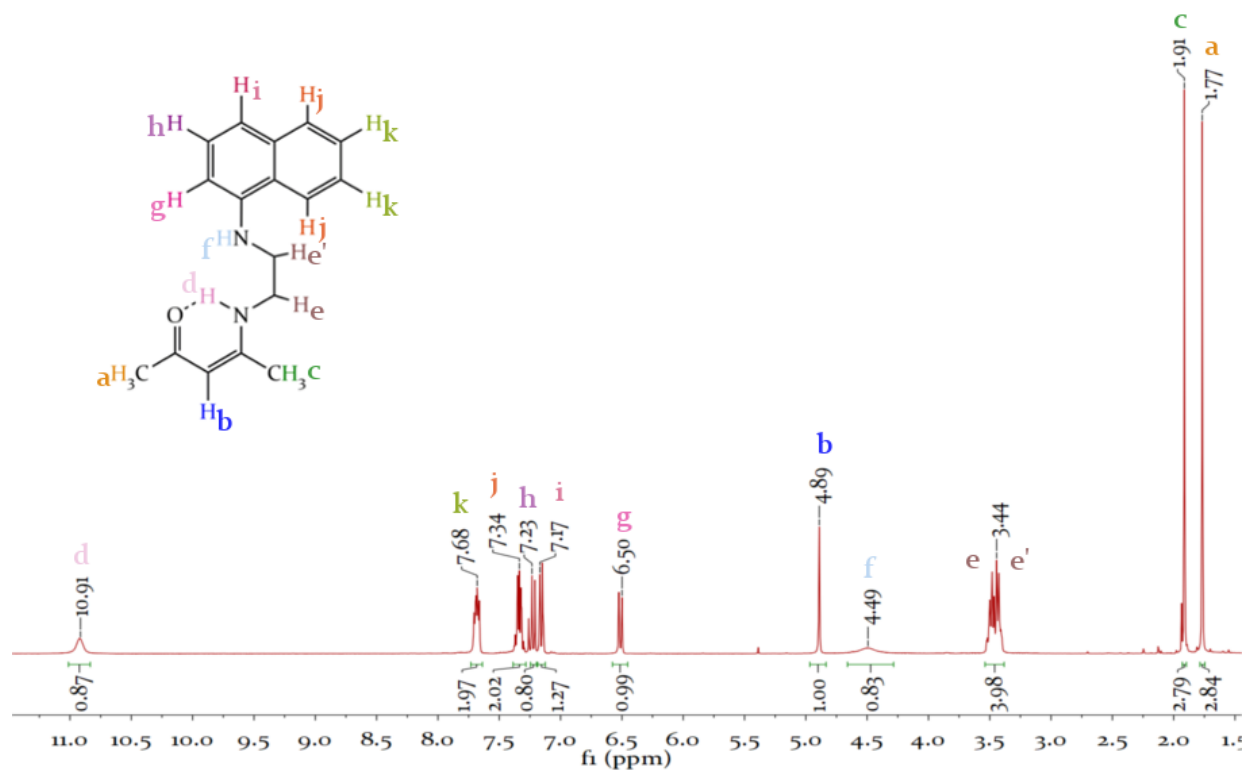


Figura 9.14. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz) de 2 en CDCl<sub>3</sub>.

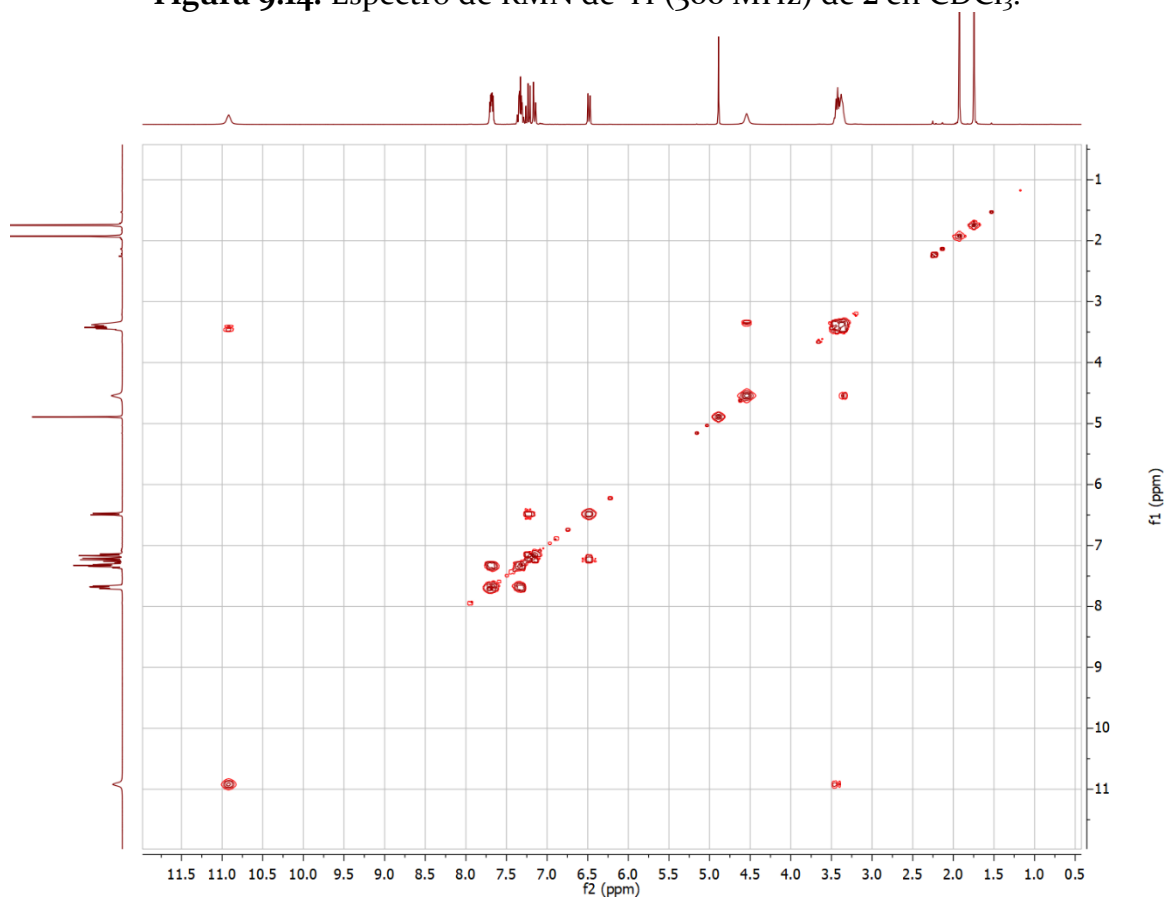




Figura 9.15. Espectro COSY (300 MHz) de **2** en  $\text{CDCl}_3$ .

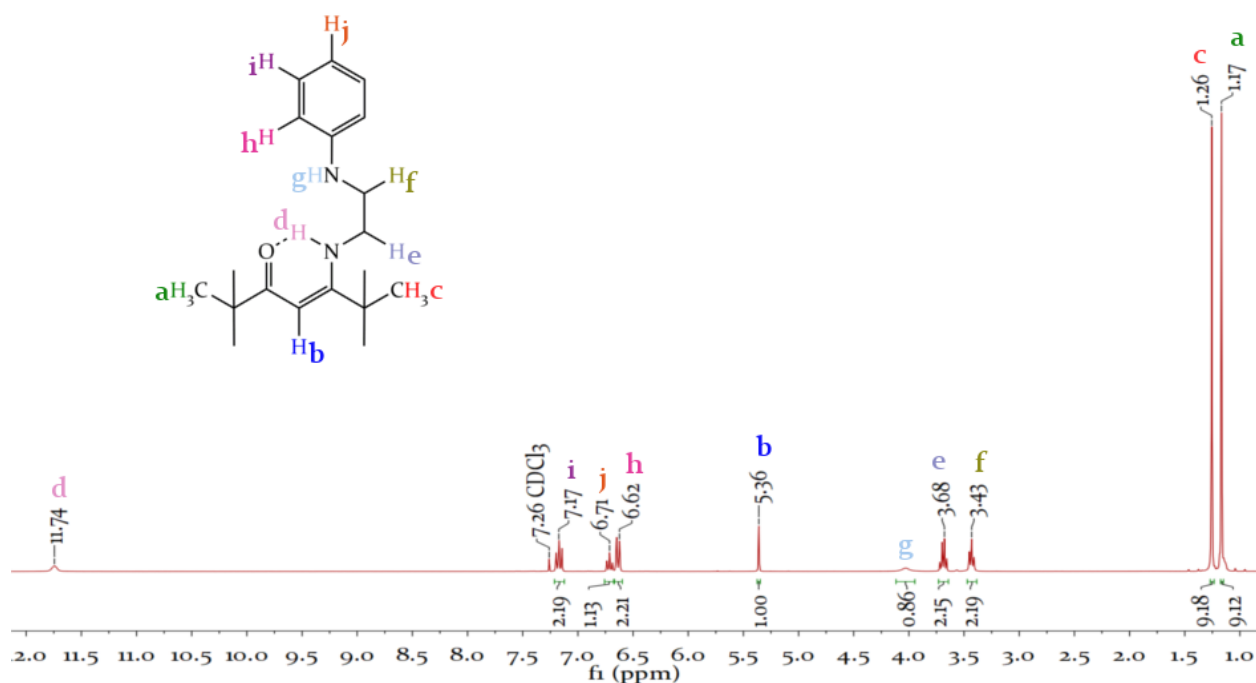


Figura 9.16. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz) de **3** en  $\text{CDCl}_3$ .

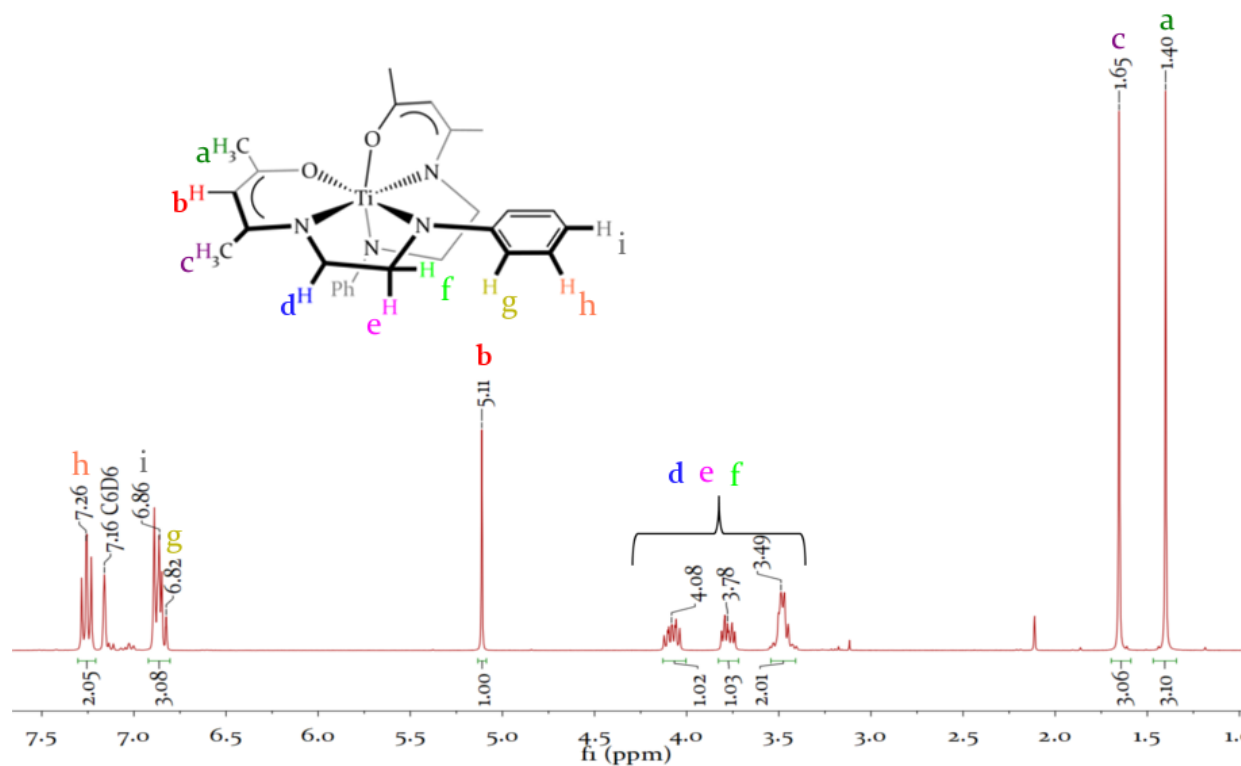


Figura 9.17. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz) de **4** en  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

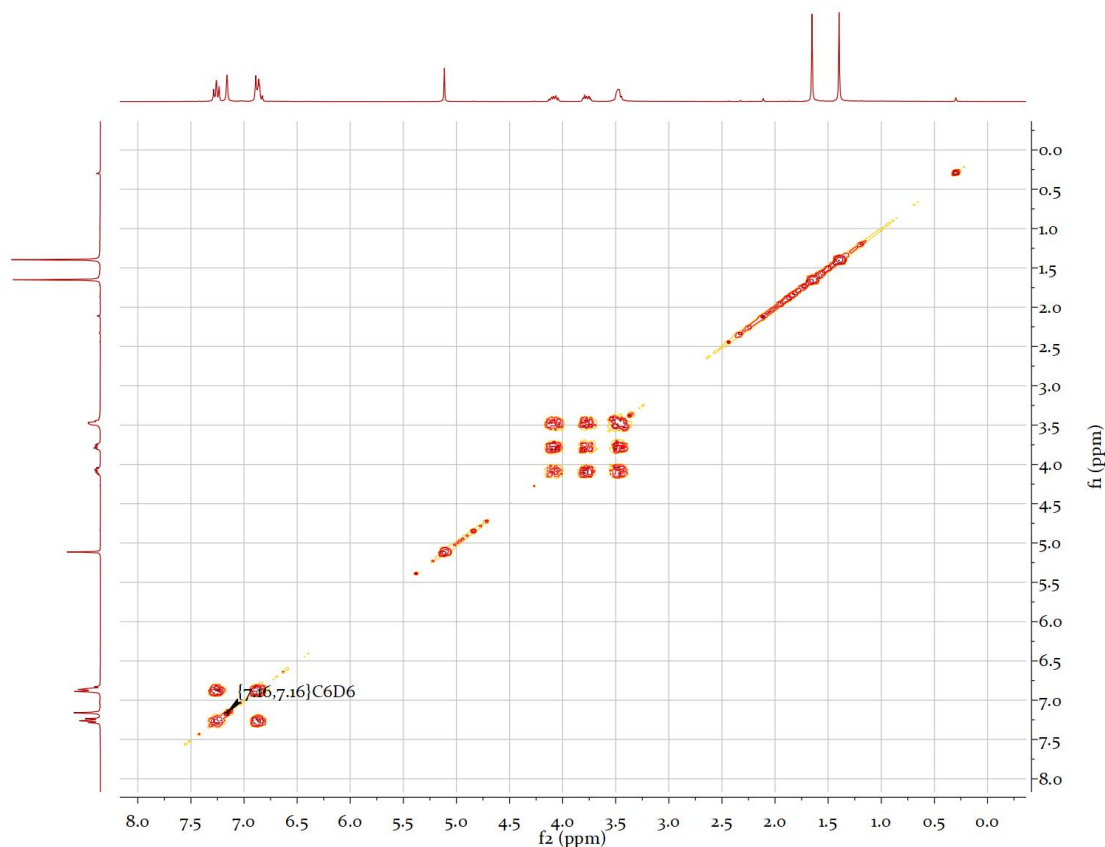


Figura 9.18. Espectro COSY (300 MHz) de **4** en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

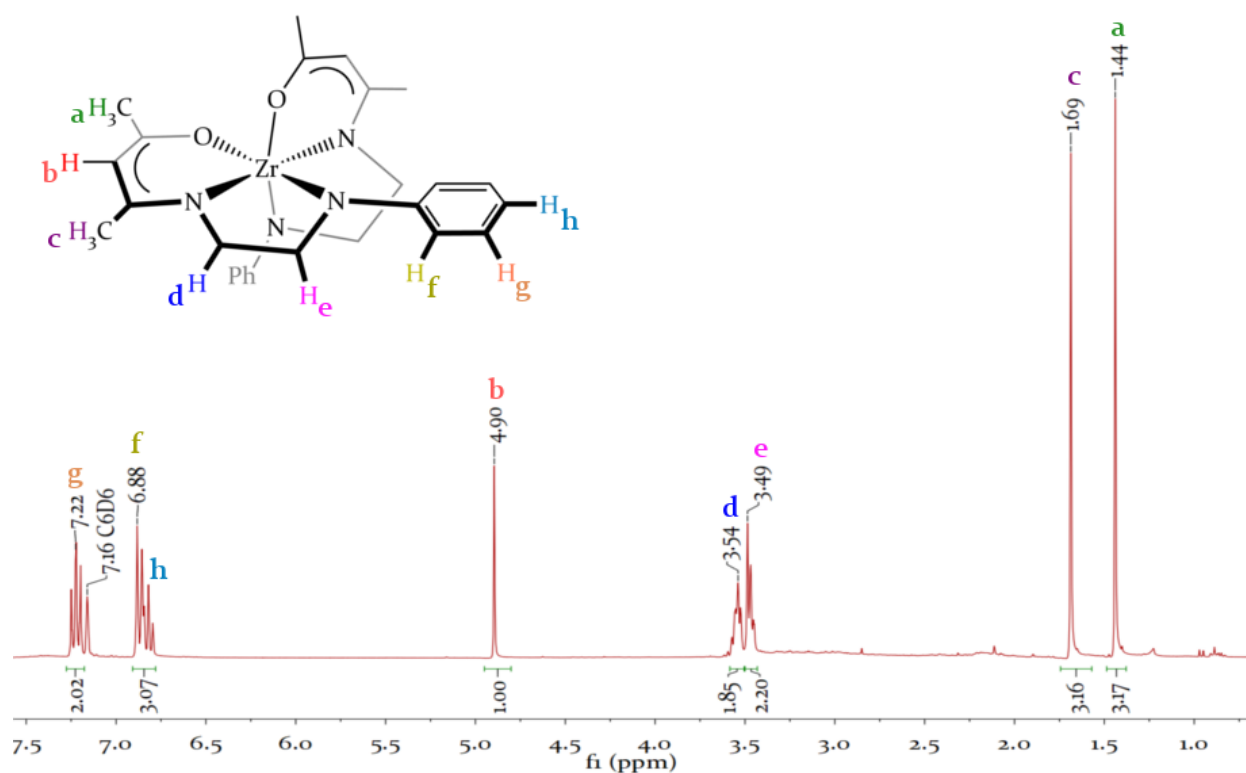


Figura 9.19. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz) de **5** en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

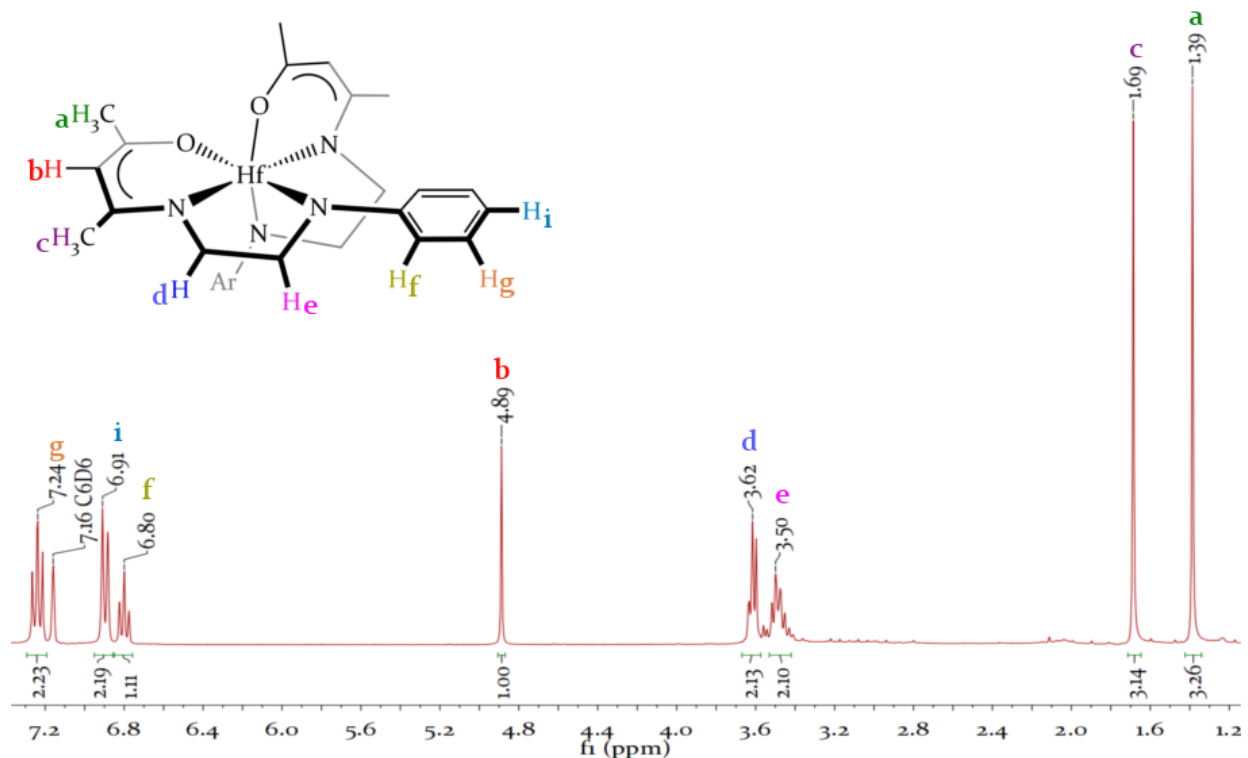


Figura 9.20. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz) de **6** en  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

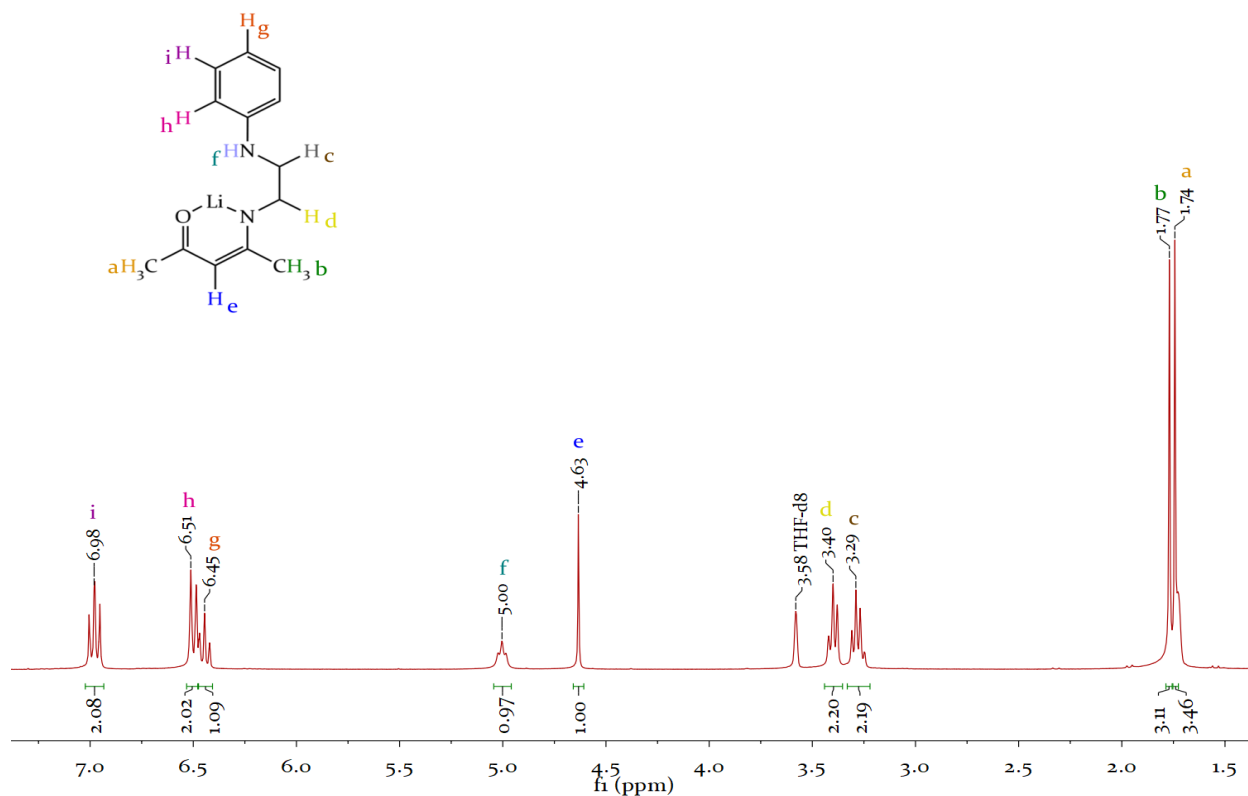


Figura 9.21. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz) de **7** en  $\text{THF } d_8$ .

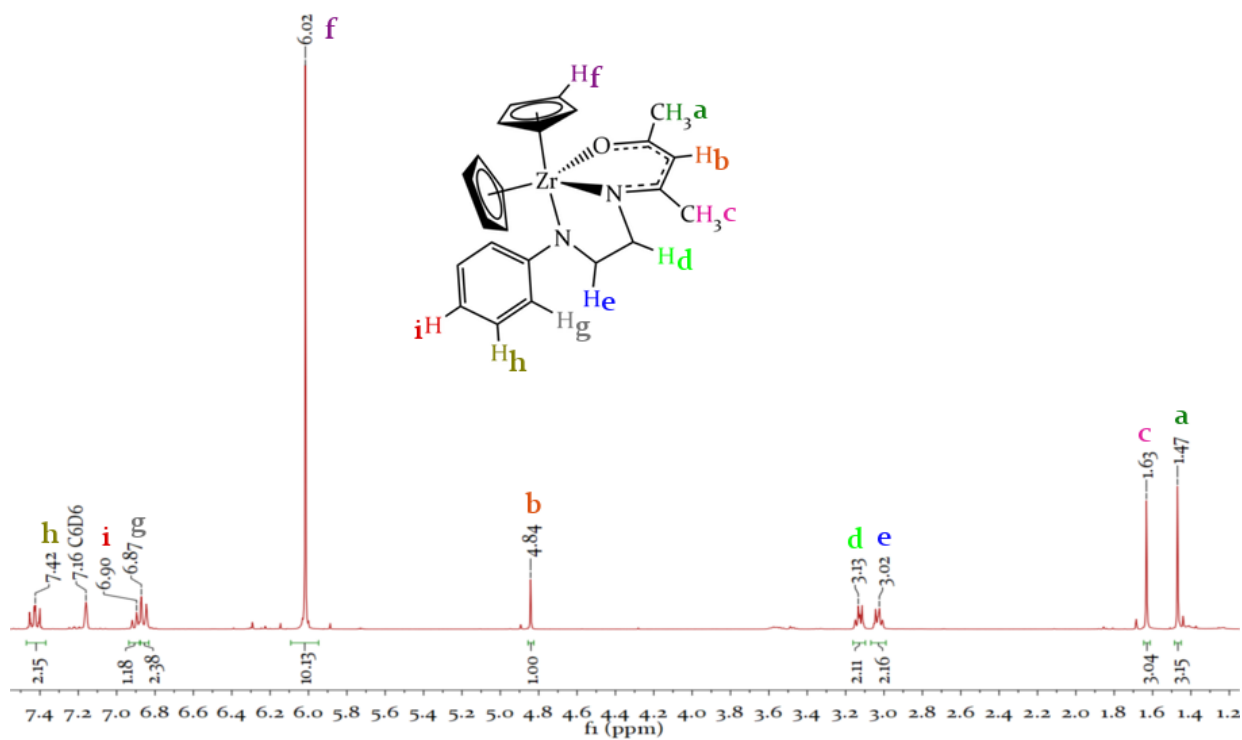


Figura 9.22. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz) de **8** en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

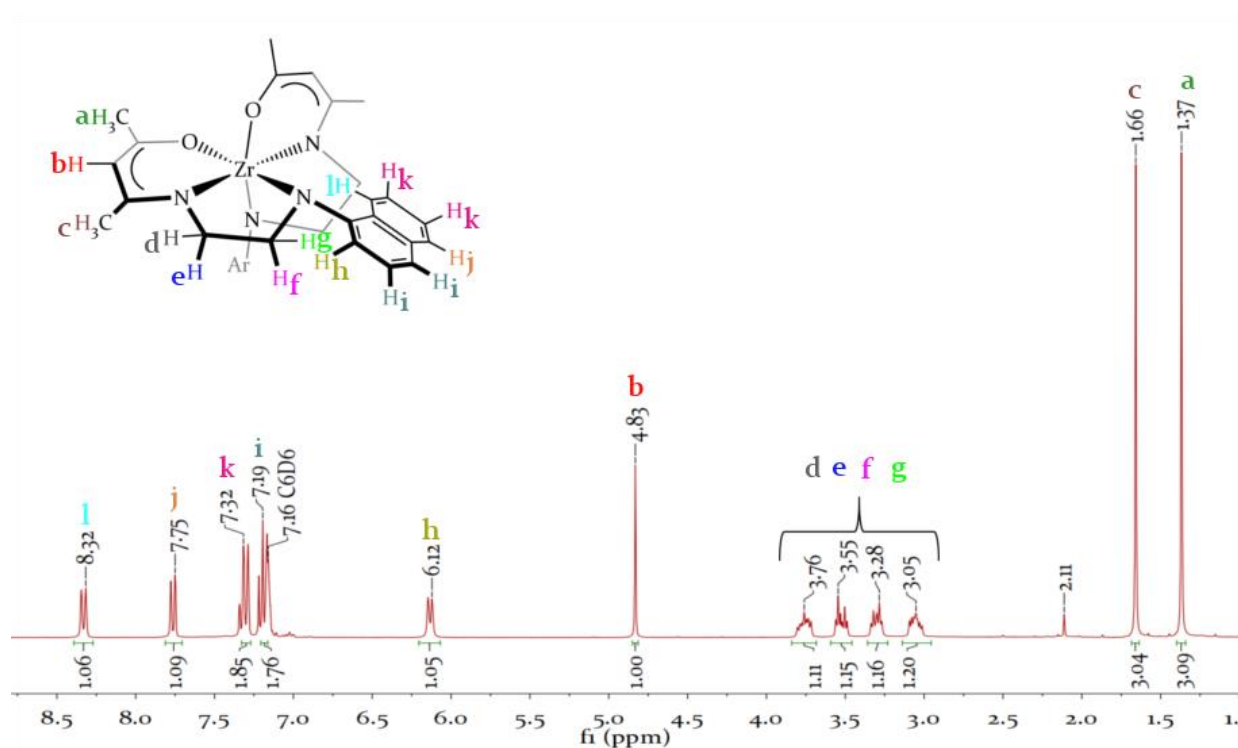


Figura 9.23. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz) de **9** en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

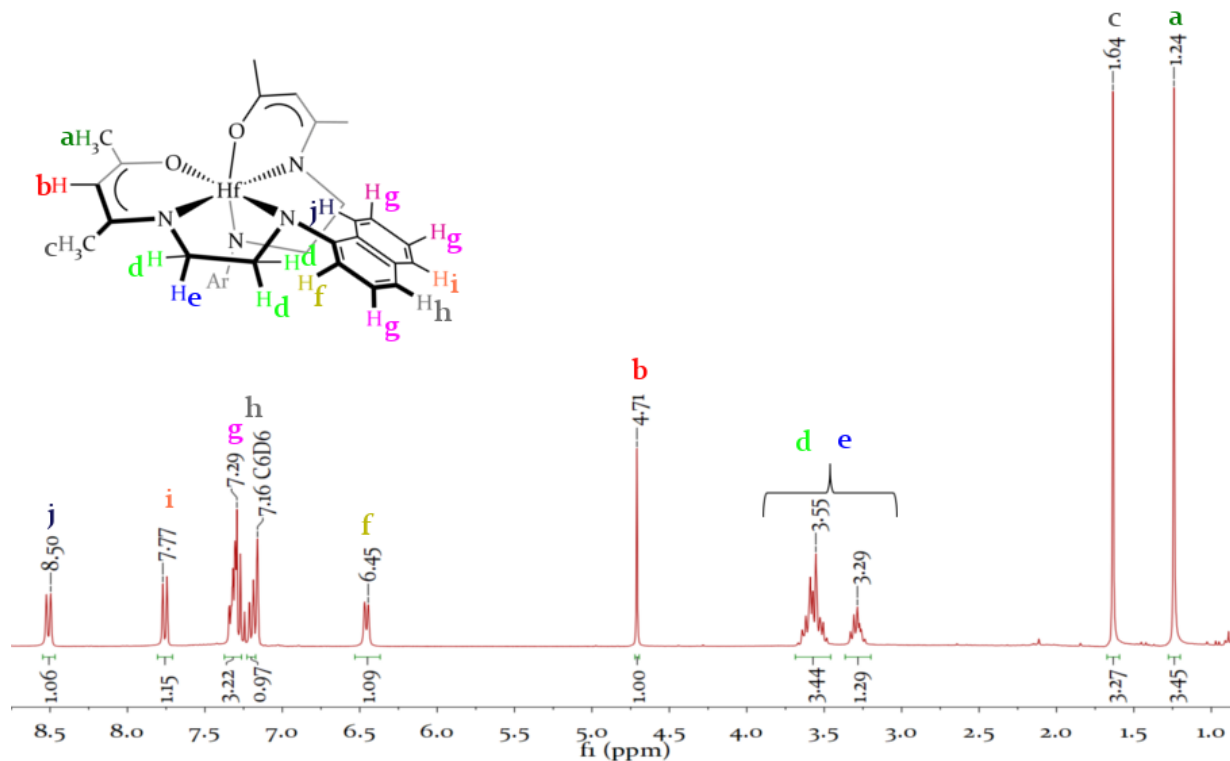


Figura 9.24. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz) de **10** en  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

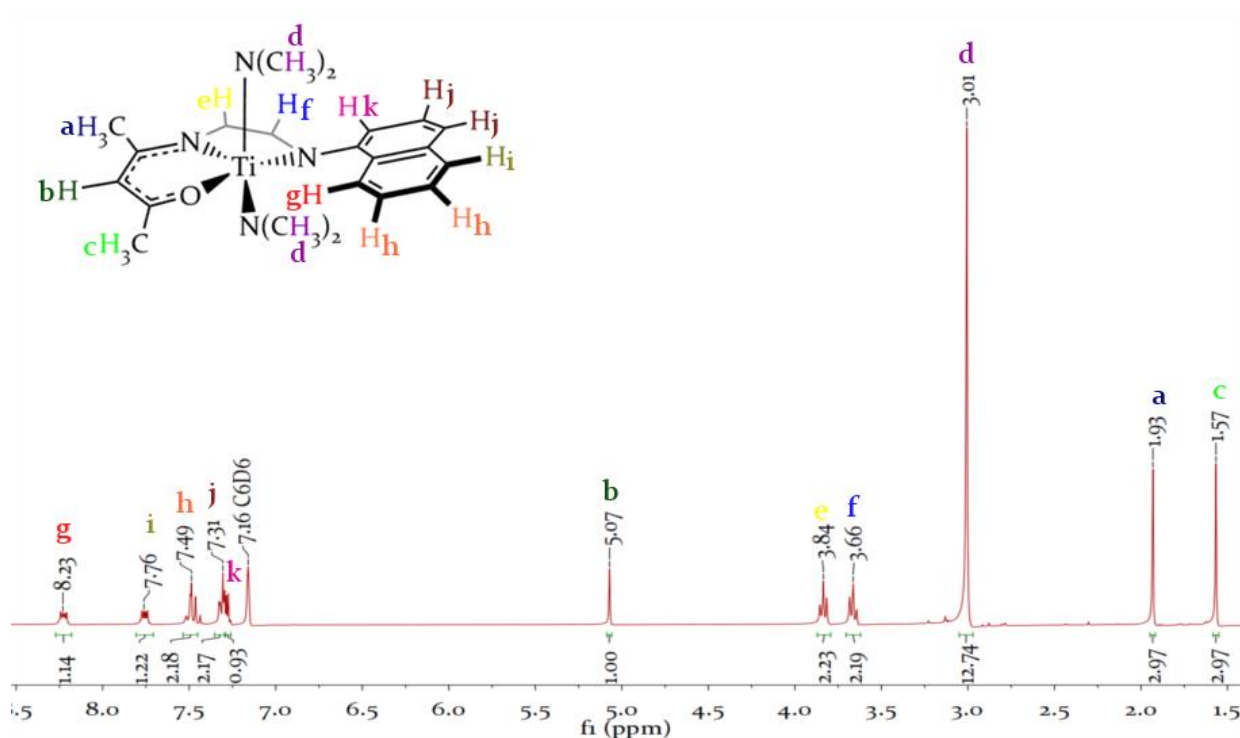


Figura 9.25. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz) de **11** en  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

## 9.4. Apéndice D (Espectros de masas de los compuestos)

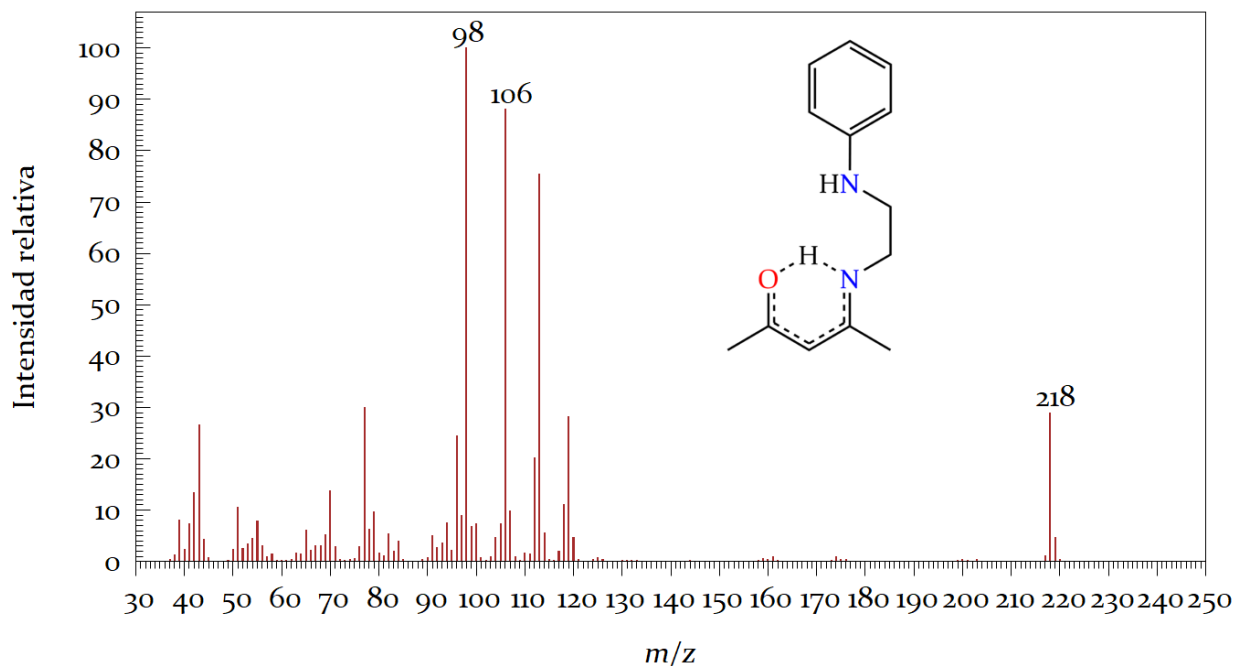


Figura 9.26. Espectro de masas (IE) de 1.

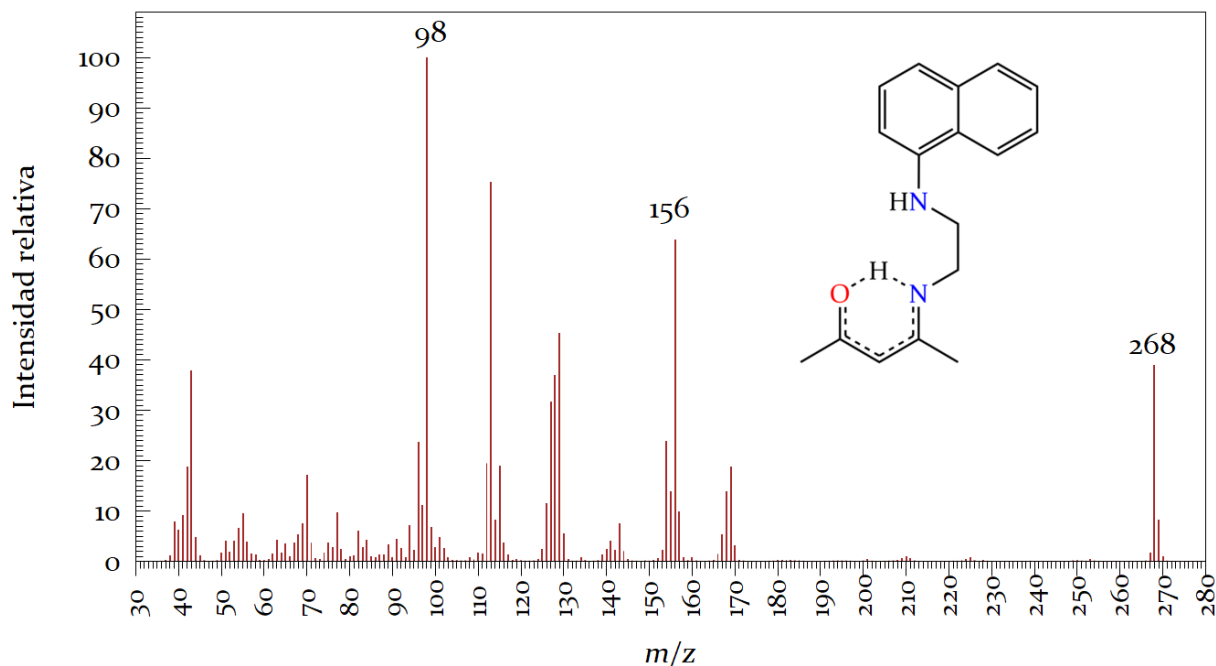


Figura 9.27. Espectro de masas (IE) de 2.

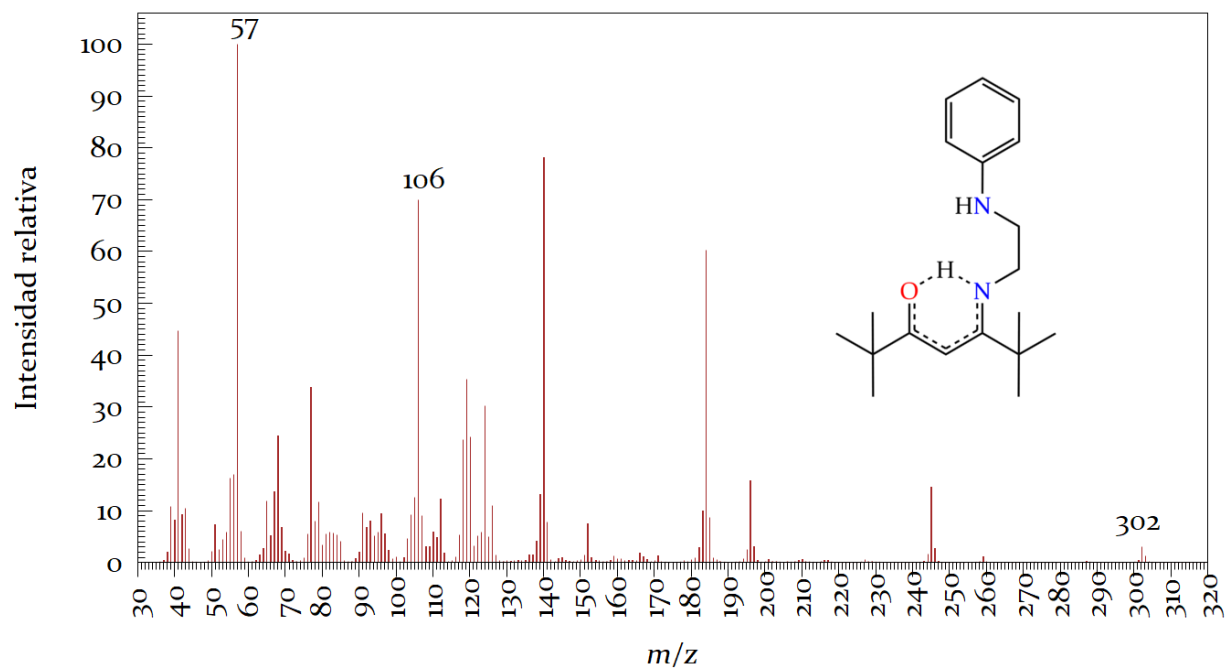


Figura 9.28. Espectro de masas (IE) de 3.

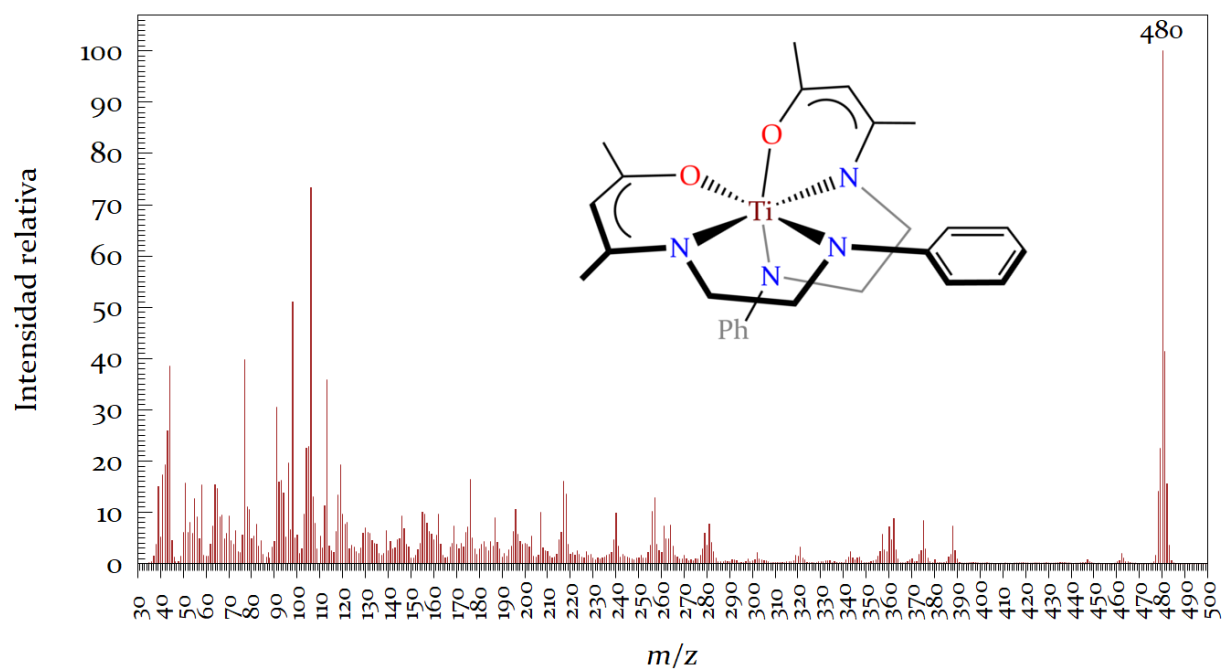


Figura 9.29. Espectro de masas (IE) de 4.

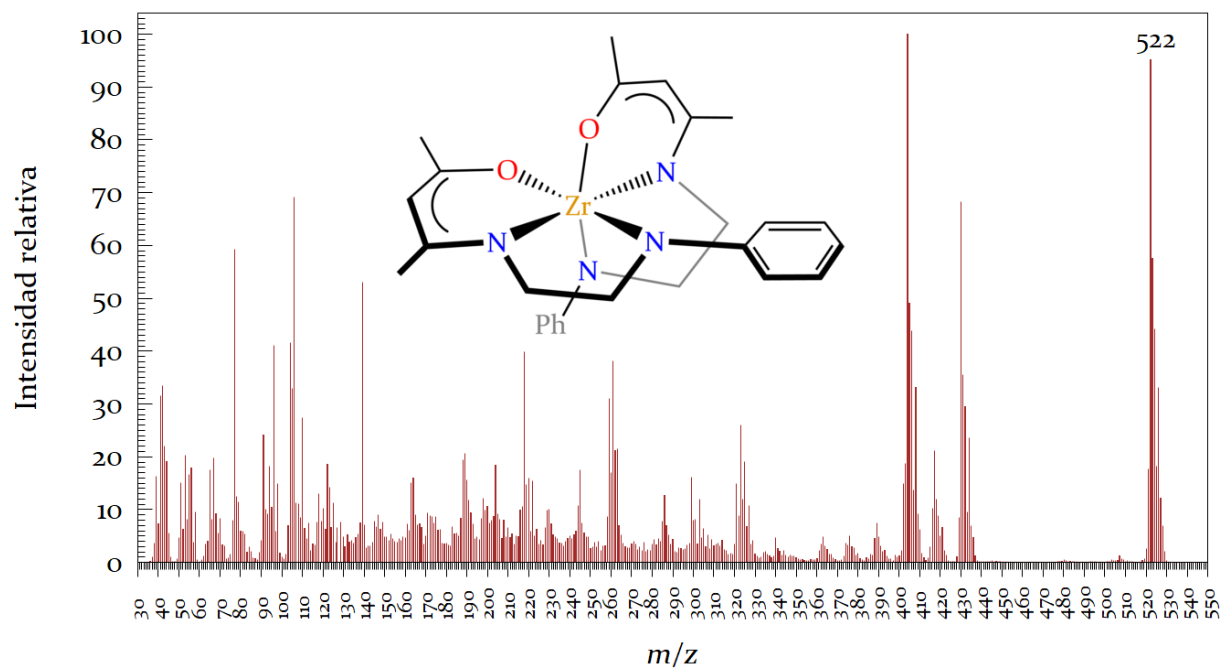


Figura 9.30. Espectro de masas (IE) de 5.

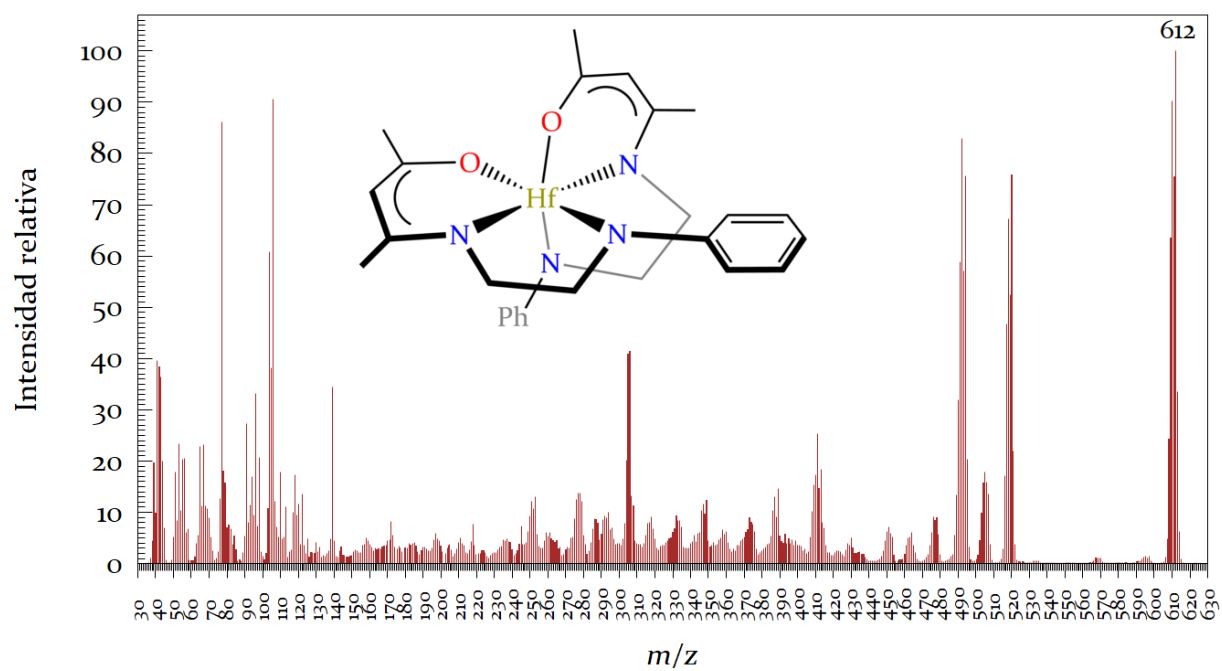
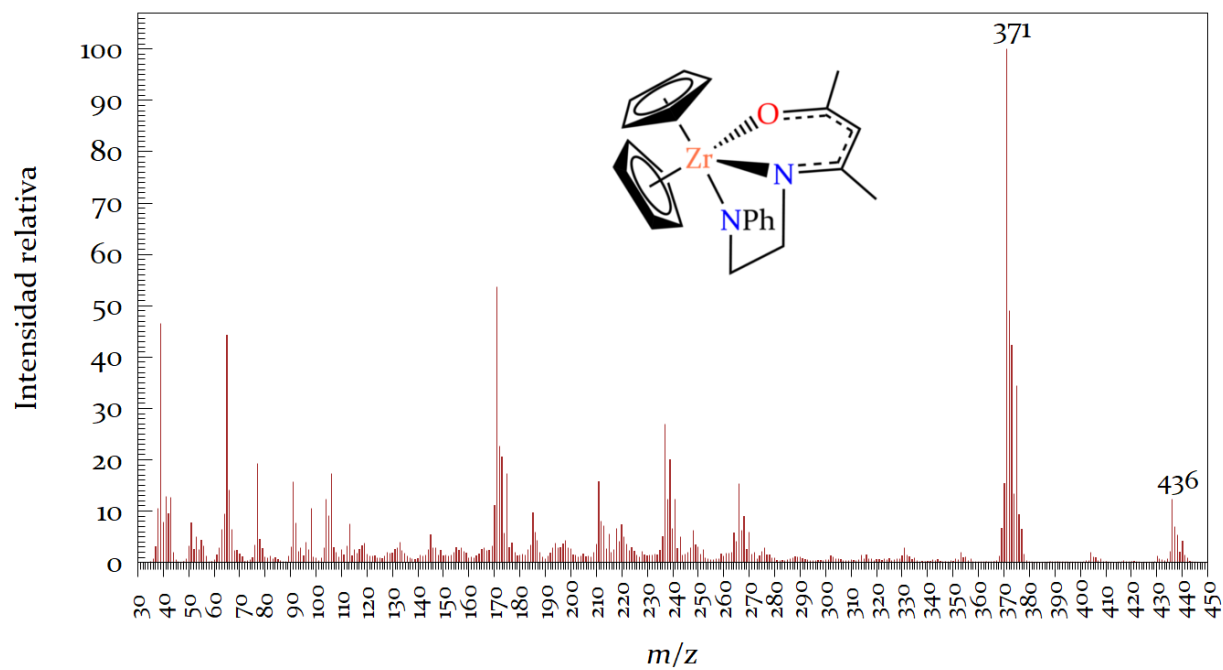
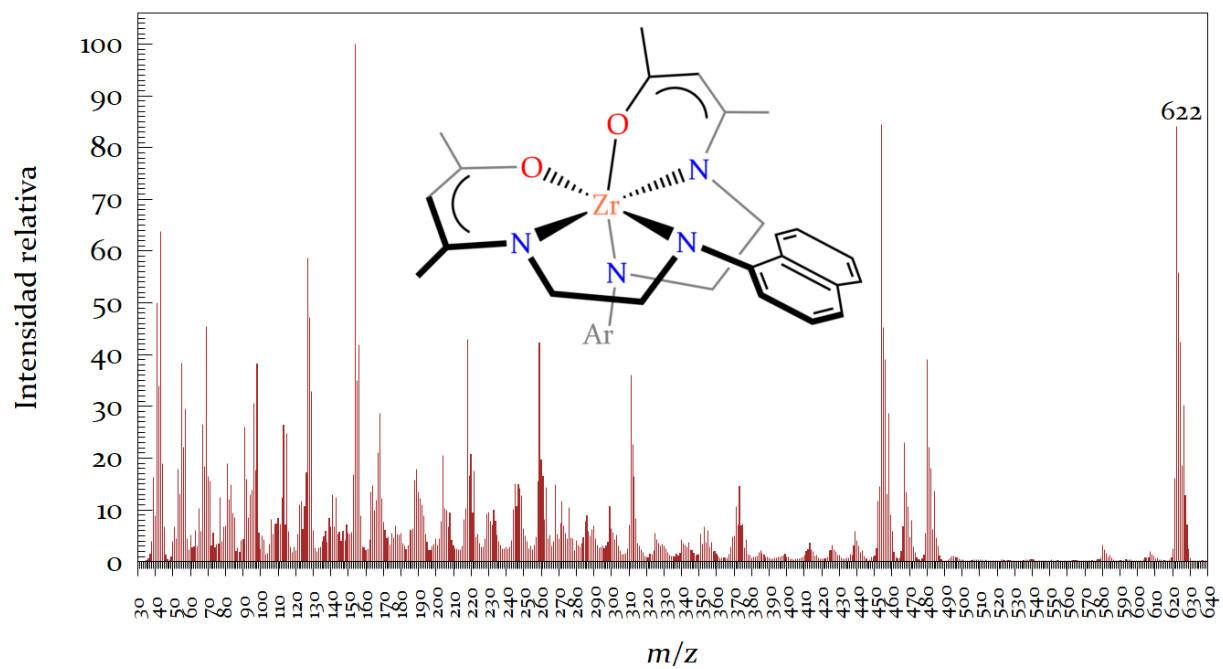


Figura 9.31. Espectro de masas (IE) de 6.





**Figura 9.32.** Espectro de masas (IE) de **8**.



**Figura 9.33.** Espectro de masas (IE) de **9**.

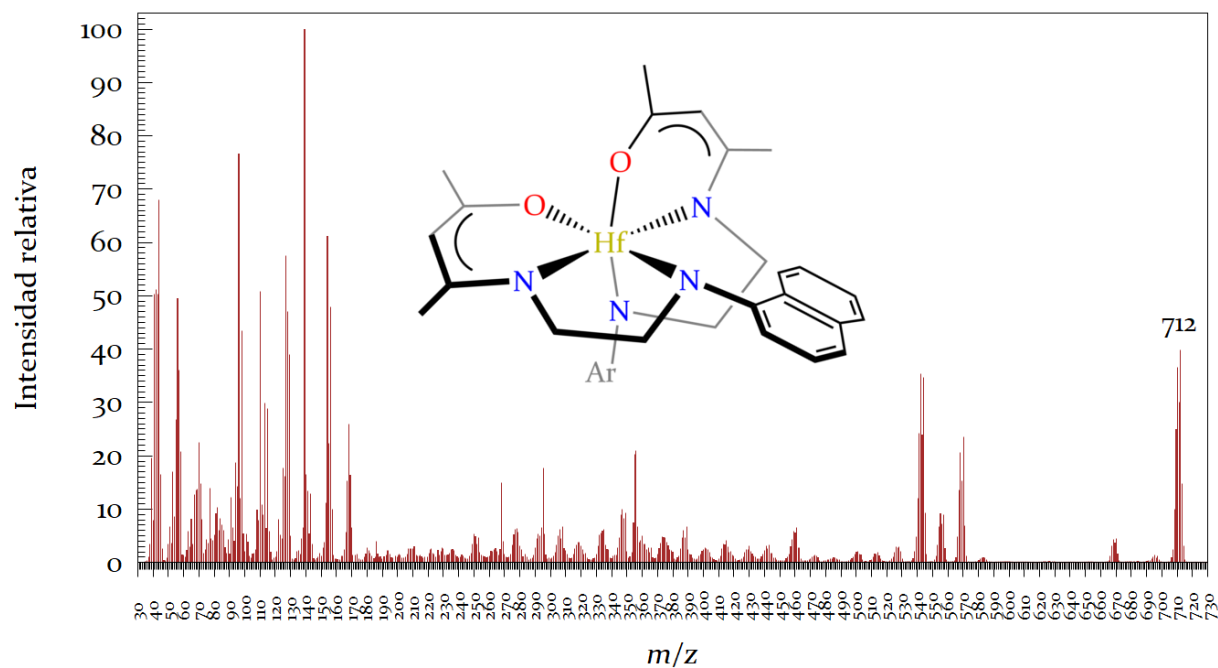


Figura 9.34. Espectro de masas (IE) de **10**.

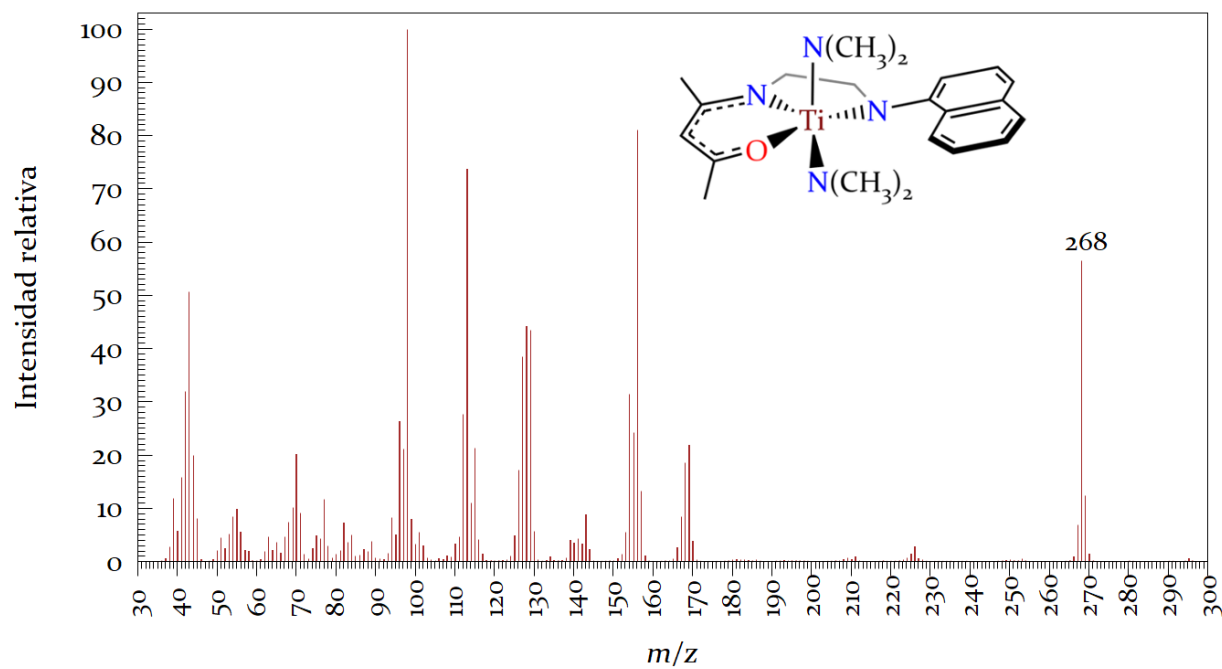


Figura 9.35. Espectro de masas (IE) de **11**.

## 10. Referencias

- [1] L. Bourget-Merle, M. F. Lappert, S. J. R., *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3031–3065.
- [2] N. H. Cromwell, *Chem. Rev.* **1946**, 38, 83–137.
- [3] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **2016**, 72, 171–179.
- [4] W. J. Evans, *Organometallics* **2016**, 35, 3088–3100.
- [5] U. Siemeling, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1495–1526.
- [6] J. Okuda, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1649–1651.
- [7] J. Okuda, *Comments Inorg. Chem.* **1994**, 16, 185–205.
- [8] P. Jutzi, U. Siemeling, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 500, 175–185.
- [9] P. Jutzi, J. Dahlhaus, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 137, 179–199.
- [10] A. I. Philippopoulos, N. Hadjiliadis, C. E. Hart, B. Donnadieu, P. C. Mc Gowan, R. Poilblanc, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1842–1849.
- [11] J. C. Stevens, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1996**, 101, 11–20.
- [12] W. E. Piers, D. J. H. Emslie, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 233–234, 131–155.
- [13] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, D.-S. Liu, *J. Chem. Soc. Commun.* **1994**, 53, 2637–2638.
- [14] J. A. Pool, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Nature* **2004**, 427, 527–530.
- [15] A. Panda, M. Stender, R. J. Wright, M. M. Olmstead, P. Klavins, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 3909–3916.
- [16] I. Saur, S. Garcia Alonso, H. Gornitzka, V. Lemierre, A. Chrostowska, J. Barrau, *Organometallics* **2005**, 24, 2988–2996.
- [17] A. F. Lugo, A. F. Richards, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, 363, 2104–2112.
- [18] S. Doherty, R. J. Errington, N. Housley, W. Clegg, *Organometallics* **2004**, 23, 2382–2388.
- [19] K. A. Gerling, N. M. Rezayee, A. L. Rheingold, D. B. Green, J. M. Fritsch, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 16498–16508.
- [20] X. He, Y. Yao, X. Luo, J. Zhang, Y. Liu, *Organometallics* **2003**, 22, 4952–4957.
- [21] Q. Xia, Y. Cui, D. Yuan, Y. Wang, Y. Yao, *J. Organomet. Chem.* **2017**, 846, 161–168.
- [22] D. González-Flores, S. A. Patil, P. A. Medina, S. Dever, C. Uthaisar, L. W. Pineda, M. L. Montero, J. W. Ziller, B. D. Fahlman, *Inorg. Chim. Acta* **2013**, 396, 60–65.
- [23] L. A. Lesikar, A. F. Gushwa, A. F. Richards, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 3245–3255.
- [24] G. O. Dudek, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 2099–2104.
- [25] H. Y. Tang, H. Y. Chen, J. H. Huang, C. C. Lin, *Macromolecules* **2007**, 40, 8855–8860.
- [26] H. Peng, Z. Zhang, R. Qi, Y. Yao, Y. Zhang, Q. Shen, Y. Cheng, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 9828–9835.
- [27] T. Gietz, R. Boéré, *Inorganics* **2017**, 5, 30.
- [28] S. M. George, H. S. Kim, B. K. Park, C. G. Kim, T. M. Chung, *Inorg. Chim. Acta* **2015**, 436, 118–122.
- [29] Z. Liu, H. Chen, D. Huang, Y. Zhang, Y. Yao, *J. Organomet. Chem.* **2014**, 749, 7–12.
- [30] P. Marchand, D. Pugh, I. P. Parkin, C. J. Carmalt, *Chem. - A Eur. J.* **2014**, 20, 10503–10513.
- [31] G. Wilke, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2003**, 42, 5000–5008.
- [32] R. A. Collins, A. F. Russell, P. Mountford, *Appl. Petrochemical Res.* **2015**, 5, 153–171.
- [33] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 18, 99–149.
- [34] A. R. Barron, *Comments Inorg. Chem.* **1993**, 14, 123–153.

- [35] W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1985**, 24, 507–508.
- [36] “Plastics Insight” disponible en: <https://www.plasticsinsight.com/>, consultado el 19 de noviembre de 2019.
- [37] P. Pantyukhov, N. Kolesnikova, A. Popov, *Polym. Compos.* **2016**, 37, 1461–1472.
- [38] P. D. Hustad, *Science* **2009**, 325, 704–707.
- [39] M. C. Baier, M. A. Zuideveld, S. Mecking, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2014**, 53, 9722–9744.
- [40] T. Elkin, M. S. Eisen, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, 5, 82–95.
- [41] R. H. Holm, G. W. J. Everett, A. Chakravorty, in *Prog. Inorg. Chem.*, **1966**, pp. 83–214.
- [42] J. Rosset, C. Floriani, M. Mamanti, A. Chiesi-villa, C. Guastin, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3991–3996.
- [43] E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Dalton Trans.* **1992**, 1, 367–372.
- [44] E. B. Tjaden, D. C. Swenson, R. F. Jordan, J. L. Petersen, *Organometallics* **1995**, 14, 371–386.
- [45] W.-K. Kim, M. J. Fevola, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Organometallics* **1998**, 17, 4541–4543.
- [46] C. Chen, S. M. Bellows, P. L. Holland, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 16654–16670.
- [47] A. Ziólkowska, N. Szykiewicz, A. Wiśniewska, J. Pikies, Ł. Ponikiewski, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 9733–9741.
- [48] J. A. Kerr, in *CRC Handb. Chem. Physics, 84th Ed. 2003-2004* (Ed.: D.R. Lide), CRC Press, Boca Raton, Florida, **2003**, pp. 52–64.
- [49] G. A. Battiston, R. Gerbasi, M. Porchia, A. Marigo, *Thin Solid Films* **1994**, 239, 186–191.
- [50] J. Aarik, A. Aidla, A.-A. Kiisler, T. Uustare, V. Sammelselg, *Thin Solid Films* **1999**, 340, 110–116.
- [51] B. C. Kang, S. B. Lee, J. H. Boo, *Surf. Coatings Technol.* **2000**, 131, 88–92.
- [52] K. H. Choi, N. Duraisamy, M. N. Awais, N. M. Muhammad, H. C. Kim, J. Jo, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2013**, 16, 1285–1291.
- [53] D. Panda, T. Y. Tseng, *Thin Solid Films* **2013**, 531, 1–20.
- [54] P. L. Franceschini, M. Morstein, H. Berke, H. W. Schmalle, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 7273–7282.
- [55] S. Lim, B. Choi, Y. S. Min, D. Kim, I. Yoon, S. S. Lee, I. M. Lee, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 224–237.
- [56] S. Arockiasamy, K. Manoj, M. M. Bhadbhade, C. Mallika, K. S. Nagaraja, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, 363, 2243–2249.
- [57] M. Banerjee, R. W. Seidel, M. Winter, H. W. Becker, D. Rogalla, A. Devi, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 2384–2396.
- [58] S. A. Patil, P. A. Medina, A. Antic, J. W. Ziller, J. K. Vohs, B. D. Fahlman, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2015**, 148, 223–231.
- [59] G. Xie, Y. Li, J. Sun, C. Qian, *Inorg. Chem. Commun.* **2009**, 12, 796–799.
- [60] X.-H. Yang, Z. Wang, X.-L. Sun, Y. Tang, *Dalton Trans.* **2009**, 8803–8810.
- [61] P. Tao, X.-Y. Tang, B.-X. Li, J.-Y. Liu, Y.-S. Li, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 7390.
- [62] C. Xu, Z. Chen, Q. Shen, X. L. Sun, Y. Tang, *J. Organomet. Chem.* **2014**, 761, 142–146.
- [63] W. Hu, X. Sun, C. Wang, Y. Gao, Y. Tang, L. Shi, W. Xia, J. Sun, H. Dai, X. Li, et al., **2004**, 23, 1684–1688.

- [64] H. Weingarten, J. P. Chupp, W. A. White, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 3246–3249.
- [65] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part B*, John Wiley & Sons, New Jersey, **2009**.
- [66] R. A. Heacock, L. Marion, *Rev. Can. Chim.* **1956**, *34*, 1782–175.
- [67] J. Martínez-García, *Síntesis y Estudio de Reactividad de  $\beta$ -Cetiminas Multidentadas Con Reactivos Organometálicos de Aluminio.*, Universidad Autónoma del Estado de México, **2018**.
- [68] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* **1987**, *0*, S1–S19.
- [69] G. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond*, **2001**.
- [70] M. Findeisen, S. Berger, *50 and More Essential NMR Experiments*, Wiley-VCH, Weinheim, Alemania, **2014**.
- [71] SHAPE 2.1: M. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, J. M. Bofill, P. Alemany, S. Alvarez, M. Pinsky, D. Avnir, Universidad de Barcelona, Universidad Hebrea de Jerusalem, Barcelona, **2013**.
- [72] M. Pinsky, D. Avnir, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5575–5582.
- [73] S. Alvarez, D. Avnir, M. Llunell, M. Pinsky, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 996–1009.
- [74] M. Yang, T. Albrecht-schmitt, V. Cammarata, P. Livant, D. S. Makhanu, R. Sykora, W. Zhu, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2671–2678.
- [75] L. Pauling, L. O. Brockway, J. Y. Beach, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 2705–2709.
- [76] J. P. Paolini, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 1160–1163.
- [77] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832–2838.
- [78] A. L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *17*, 215–221.
- [79] V. Schomaker, D. P. Stevenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 37–40.
- [80] A. W. Addison, T. N. Rao, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1984**, 1349–1356.
- [81] V. S. Bryantsev, M. S. Diallo, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 4422–4430.
- [82] K. Hagen, C. J. Holwill, D. A. Rice, J. D. Runnacles, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2032–2035.
- [83] W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12974–12980.
- [84] Gaussian 09, Rev. 0.1: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, et al., Gaussian Inc., Wallingford CT, **2010**.
- [85] J. Chai, M. Head-gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615–6620.
- [86] J. P. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270–283.
- [87] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213–222.
- [88] D. A. Shriver, M. A. Drezden, *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, Wiley-Interscience, New York, **1986**.
- [89] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **2007**, *64*, 112–122.
- [90] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3–8.
- [91] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.