



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
QUÍMICA INORGÁNICA

SÍNTESIS DE SILANOS ESTÉRICAMENTE IMPEDIDOS Y ESTUDIO DE SU
REACTIVIDAD

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA:
OSCAR FERNANDO LÓPEZ

TUTOR:
DR. VOJTECH JANCIK
INSTITUTO DE QUÍMICA

Ciudad Universitaria, CD. MX., agosto 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

Agradecimientos

Agradezco de manera especial al Dr. Vojtech Jancik por la dirección, por el tiempo brindado y dedicación para poder realizar dicho proyecto.

A mis padres Vicente Fernando Guzmán y María Elizabeth López Díaz.

A los técnicos académicos del Centro Conjunto de investigación en química Sustentable UAEM-UNAM por el apoyo en las técnicas de caracterización de los compuestos en este proyecto al Dr. Diego Martínez Otero, M. en C. Ma. de las Nieves Zavala, M. en C. Alejandra Núñez Pineda, M. en C. Lizbeth Triana Cruz, Maria Citlali Martínez Soto.

Agradezco a CONACyT por la beca de maestría número de CVU 886171 otorgada para realizar mis estudios.

Así mismo, este trabajo fue realizado con el apoyo financiero de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la UNAM (PAPITT proyecto IN206218) y de CONACyT (proyecto 285054).

A Víctor A. Moreno, Jovana Perez, Ricardo Dominguez, Juan Guzmán, Belen Sánchez, Vinicio Mena, Daniel Perez, Rosario Merino por su apoyo y compañerismo que me ofrecieron mientras realizaba mis estudios.

A Azucena Campiran, Teresa Varela, Francisco Rodríguez, Alfonso Gallardo, Karen Gutierrez , David Gracia, Lulu Hernández por su amistad.

A mis sinodales Dr. Herbert Höpft Bachner, Dr. Alfonso Ramon García Márquez, Dr. Diego Solis Ibarra, Dr. Jose Guadalupe Alvarado Rodríguez y al Dr. Marco Hernández Rodríguez por sus comentarios y opiniones para poder mejorar dicho trabajo.

El presente trabajo se presentó en el 9° Encuentro de Química Inorgánica celebrado en la unidad de Servicios Bibliotecarios y de Información (USBI) Ixtaczoquitlan, Veracruz como expositor modalidad cartel: Síntesis de silanoles estéricamente impedidos y estudio de su reactividad celebrado el 25-28 junio de 2019.

Abreviaturas

Mes	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂
Dis	2,6- ⁱ Pr ₂ C ₆ H ₃
^t Bu	Grupo t-butilo
SSHC	Catalizadores heterogéneos de sitio único
RMN	Resonancia magnética nuclear
<i>d</i>	Señal doble en RMN
<i>s</i>	Señal simple en RMN
<i>t</i>	Señal triple en RMN
<i>d</i>	Banda de intensidad débil
δ	Desplazamiento químico
EM-IE	Espectroscopía de masas de impacto electrónico
Et	Grupo etilo
<i>f</i>	Banda de intensidad fuerte
IR	Espectroscopía de infrarrojo
ⁱ Pr	Grupo isopropilo
λ	Longitud de onda
1	(Z ₁ O)(^t BuO) ₂ Si(OH) (Z ₁ = 5,5-dimetil-4-6-dioxo-1,3-bis(Mes)-2-(1 <i>H</i>)tetrahidropirimidina) (1)
2	(Z ₂ O)(^t BuO) ₂ Si(OH) ₂ (Z ₂ = 5,5-dimetil-4-6-dioxo-1,3-bis(Dis)-2-(1 <i>H</i>)tetrahidropirimidina) (2)
Å	Ángstrom
$\tilde{\nu}$	Número de onda en infrarrojo
<i>m</i>	Banda de intensidad media en IR
<i>M</i>	Concentración molar
<i>M.</i> ⁺	Ion molecular
<i>md</i>	Banda de intensidad muy débil en IR
<i>Me</i>	Grupo metilo
<i>mf</i>	Banda muy fuerte en IR
<i>m/z</i>	Relación masa/carga
<i>p.f.</i>	Punto de fusión
<i>q</i>	Señal cuádruple en RMN
<i>sept</i>	Señal séptuple en RMN
THF	Tetrahydrofurano
DAC	Diamino carbeno
μ	Puente
(^t BuO) ₃ SiOH	Triterbutoxisilanol
(^t BuO) ₂ Si(OH) ₂	Diterbutoxisilanol
LiHMDS	Hexametildisilazano de Litio

Índice	
1	Abreviaturas1
2	Índice2
3	Introducción4
4	Antecedentes4
4.1	Superficie de sílice4
4.2	Silanoles5
4.3	Aluminosilicatos y galosilicatos moleculares6
4.4	Carbenos N-heterocíclico7
4.5	Silicatos con metales del grupo 48
5	Objetivos8
5.1	Objetivos Generales8
5.2	Objetivos particulares8
6	Hipótesis8
7	Resultados y discusión de resultados9
7.1	Síntesis de silanoles9
7.2	Comparación con $LM(H)(\mu-O)Si(OH)(O^tBu)_2(a)$12
7.3	Síntesis de metalosilicatos13
7.3.1	Reactividad de 1 con $M(NMe_2)_4$, (M = Ti , Zr, Hf)14
7.3.2	Reactividad de 1 con $M(NEt_2)_4$, (M = Ti , Zr, Hf)16
7.3.3	Análisis comparativo de 1 , 3 y 617
7.3.4	Reactividad de 1 con $AlMe_3$18
8	Conclusiones19
9	Metodología.....20
9.1	Consideraciones generales20
9.2	Síntesis y caracterización de compuestos.....20
9.2.1	5,5-dimetil-4-6-dioxo-1,3-bis(Mes)-2-(1 <i>H</i>)tetrahidropirimidinilideno (1c).....20
9.2.2	5,5-dimetil-4-6-dioxo-1,3-bis(Mes)-2-(1 <i>H</i>)tetrahidropirimidinilideno (2c).....20
9.2.3	$(Z_1O)Si(O^tBu)_2(OH)$ (1)21
9.2.4	$(Z_2O)Si(O^tBu)_2(OH)$ (2)21
9.2.5	$(ZO)Si(O^tBu)_2OTi(NMe_2)_3$ (3)21
9.2.6	$(ZO)Si(O^tBu)_2OZr(NMe_2)_3$ (4)22
9.2.7	$(ZO)Si(O^tBu)_2OHf(NMe_2)_3$ (5)22
9.2.8	$(ZO)Si(O^tBu)_2OTi(NEt_2)_3$ (6).....22
9.2.9	$(ZO)Si(O^tBu)_2OZr(NEt_2)_3$ (7)22
9.2.10	$(ZO)Si(O^tBu)_2OHf(NEt_2)_3$ (8)23
9.2.11	$[(ZO)Si(O^tBu)_2]_2(AlMe_3)$ (9).....23
10	Referencias.....24

Lista de figuras

Figura 1. Ejemplos de grupos OH a) aislados, b) vecinales y c) geminales encontrados sobre la superficie de sílice.....	5
Figura 2. Modelos moleculares tipo $LM(H)(\mu-O)Si(OH)(O^tBu)_2$	6
Figura 3. Estructura molecular de $(Z_1O)Si(O^tBu)_2(OH)$ (1)	11
Figura 4. Espectro de RMN de 1H de $(Z_2O)Si(O^tBu)_2(OH)$ (2).....	12
Figura 5. Modelo molecular de (a) 1 y (b) $LGa(H)(\mu-O)Si(OH)(O^tBu)_2$	12
Figura 6 a) Estructura molecular del compuesto 3 . b) Estructura molecular del compuesto.....	15
Figura 7. Estructura molecular de $(ZO)Si(O^tBu)_2OHf(NMe_2)_3$ (5).....	16
Figura 8. Estructura molecular de $(ZO)Si(O^tBu)_2OTi(NEt_2)_3$ (6)	17
Figura 9. Espectros de RMN de ^{29}Si de 1 , 3 y 6	17
Figura 10. Estructura molecular de 9	19

Lista de esquemas

Esquema 1: Deslocalización electrónica de los NHC.....	7
Esquema 2: Síntesis de los carbenos N-heterocíclicos	9
Esquema 3: Síntesis del silanodiol $(^tBuO)_2Si(OH)_2$	10
Esquema 4: Síntesis del monosilanol tipo $(Z_1O)Si(O^tBu)_2(OH)$ (1).....	10
Esquema 5: Síntesis general para la obtención de metalosilicatos.....	13
Esquema 6: Síntesis de metalosilicatos de Al.....	18

Lista de tablas

Tabla 1. Asignación de señales (δ , ppm) en los espectros de RMN 1H para los compuestos 1–4	14
Tabla 2. Asignación de señales (δ , ppm) en los espectros de RMN 1H para los compuestos 4–7	16

3. Introducción

Los catalizadores heterogéneos de sitio único (SSHC) soportados en sílice ofrecen muchas ventajas sobre sus homólogos homogéneos, principalmente tener una separación más fácil de los catalizadores de los productos de reacción [1^a]. Sin embargo, el entendimiento de la reactividad de los soportes de superficie de sílice donde la inmovilización de los catalizadores requiere técnicas analíticas sofisticadas como espectroscopía de IR in situ, UV y de RMN estado sólido, y otras basadas en la absorción de rayos X, como EXAFS (absorción de rayos X extendidos de estructura fina) y XANES (absorción de rayos X cerca estructura de borde) las cuales no son usualmente disponibles [1^{a,d}].

Como alternativa, es posible eliminar la necesidad de estas técnicas mediante el uso de modelos moleculares que emulan la estructura del sitio activo presente en la superficie de catalizadores heterogéneos. Específicamente la superficie de sílice puede ser representada por un ligante tipo silanol. Por lo tanto, los modelos moleculares reproducen a nivel molecular las unidades metalosilicato, la estructura del catalizador soportado y al ser soluble permiten una caracterización más exhaustiva mediante el uso de métodos analíticos tradicionales.

La parte clave para la obtención de estos sistemas moleculares para sílice consiste en el diseño estructural preciso de ligantes tipo silanol (SiOH) capaces de estabilizar a especies monometálicas controlando el grado de asociación de las unidades metalosilicato. En el caso de silanoles con sustituyentes estéricamente impedidos, estos deben proporcionar una protección estérica a la unidad metalosilicato tanto a distancia corta, limitando la reactividad y permitiendo un control estricto sobre la proporción unidad silicato:metal, como a mayor distancia controlando el grado de asociación de las unidades metalosilicato. Por lo tanto, se diseñó una metodología novedosa de síntesis de silanoles tipo (ZO)Si(O'Bu)₂(OH) (Z = 5,5-dimetil-4-6-dioxo-1,3-bis(Mes)-2-(1H)tetrahidropirimidinilideno; aril = Mes, Dis) basada en la adición oxidante del silanodiol (tBuO)₂Si(OH)₂ a un carbeno tipo 5,5-dimetil-4-6-dioxo-1,3-bis(Mes)-2-(1H)tetrahidropirimidina mediante la inserción del átomo de carbono en el estado de oxidación (II) en el enlace O–H del silanol.

Los silanoles proporcionan suficiente protección estérica a la unidad metalosilicato para prevenir su oligomerización. Esto fue corroborado mediante un estudio estructural con precursores metálicos de metales de los grupos 4 y 13. Este estudio permitió observar la influencia del tamaño y de la acidez del centro metálico a la estructura final del metalosilicato y así poder evaluar los límites de la protección estérica proporcionada por el silanol diseñado en este proyecto.

4. Antecedentes

4.1 Superficie de sílice

La sílice (SiO₂) se encuentra comúnmente en la naturaleza como arenisca, arena o cuarcita [1^c-3] y es el material de partida para la producción de vidrios de silicato y cerámica. La sílice es uno de los materiales tipo óxido más abundantes en la corteza terrestre y puede existir también como sílice amorfa (sílice vítrea) o en una variedad de formas cristalinas [3] con una gran área superficial entre 50–1000 m² g⁻¹[4, 5].

La superficie de sílice amorfa es considerada un óxido muy versátil, donde la alta concentración de diferentes tipos de grupos Si–OH en la superficie le proporciona propiedades hidrofílicas [5]. Además, los grupos Si–OH actúan como centros de reacción durante su interacción con precursores metálicos resultando en la formación de un metalosilicato. Sin embargo, es difícil determinar con precisión el contenido y la distribución de los grupos de silanoles presentes en la superficie de sílice, donde una de las técnicas que puede cuantificar aproximadamente los grupos Si–OH en la superficie es la titulación con bromuro de metilmagnesio. Este precursor organometálico en presencia de éter reacciona con los grupos Si–OH para formar metano [8,9]. Sin embargo, la cuantificación de los

grupos OH utilizando compuestos organometálicos es poco práctica debido a la contaminación de la sílice con el metal y no poder identificar el tipo de silanol, además de la necesidad de deshidratar completamente la sílice, lo cual altera los tipos de los grupos Si–OH [16].

4.2 Silanoles

La superficie de la sílice contiene grupos Si–OH aleatoriamente distribuidos, divididos en tres categorías principales: a) aislados, con un grupo Si–OH que no tiene ningún otro grupo similar en su vecindad; b) vecinales, con dos átomos de silicio adyacentes cada uno con un grupo OH y c) geminales, con dos grupos OH unidos al mismo átomo de silicio (*Figura 1*) [10].

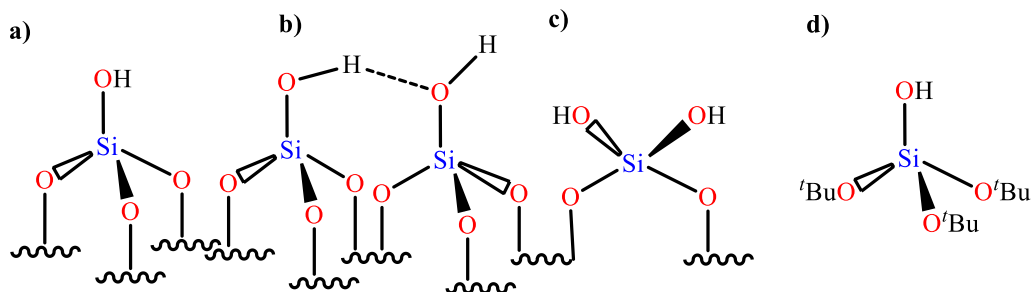


Figura 1. Ejemplos de grupos silanol a) aislados, b) vecinales y c) geminales encontrados sobre la superficie de sílice; d) ejemplo de modelo molecular para el grupo aislado.

El tipo y la concentración de los grupos silanol de la superficie de sílice se puede controlar mediante deshidroxilación a temperaturas elevadas [11]. El tratamiento térmico al cual la sílice se exponga puede aumentar o eliminar uno o más tipos de los grupos silanoles específicos en la superficie de la sílice [12].

Por lo tanto, durante un tratamiento térmico de la sílice a temperaturas entre 200–380 °C (SiO_{2-200}) las especies generadas en mayor proporción son silanoles vecinales, cuyas propiedades permiten la formación de especies bimetalicas o monometalicas disustituidas con precursores metalicos. Tratamiento prolongado a temperatura de deshidroxilación de 500 °C (SiO_{2-500}) causa la formación de silanoles geminales y vecinales en una proporción aleatoria. Debido a esto, la reacción con el precursor metalico resulta en la formación de una mezcla de compuestos en la superficie, debido al bajo control que se tiene sobre el tipo de los grupos silanol. Finalmente, un tratamiento de la sílice a temperaturas de 700 °C (SiO_{2-700}) genera una superficie principalmente sustituida con silanoles aislados los cuales pueden reaccionar para dar la formación a complejos monometalicos de los catalizadores de sitio único [12–15].

En un catalizador de sitio único se maximiza el potencial catalítico del metal utilizado [13]. La presencia de una mayoría de metalosilicato de un tipo facilita significativamente su cuantificación y caracterización y, por lo tanto, la elucidación del proceso catalítico donde se emplea [13,17].

Los silanoles moleculares se obtienen usualmente mediante hidrólisis de halosilanos utilizando condiciones estrictamente controladas y en presencia de una base. Sin embargo, silanoles, silanodiolos y silanotrioles $(\text{RO})_x\text{Si}(\text{OH})_{4-x}$ ($x = 1-3$) (R = grupo orgánico) con grupo SiO_4 , los cuales representan modelos más precisos de la sílice [17, 19], no son fácilmente obtenibles debido a que presentan mayor acidez que sus análogos con enlaces Si–C y por lo tanto menor estabilidad bajo

condiciones hidrolíticas [20]. Por lo tanto, han sido descritos métodos de síntesis de silanoles no hidrolíticos basadas en oxidación de organosilano [21], con fuertes agentes oxidantes tales como sales de plata [22^a], permanganato de potasio [22^b], tetraóxido de osmio, etc [22^c].

Cabe mencionar, que el silanol que se ha utilizado ampliamente para emular estos grupos Si–OH aislados es el (^tBuO)₃SiOH, debido a que se puede estabilizar fácilmente con los métodos de síntesis comunes y es único silanol con unidad SiO₄ disponible comercialmente [17]. Sin embargo, este silanol no es lo suficientemente voluminoso para ofrecer control adecuado sobre la proporción Si:M y sobre la asociación de los metalosilicatos formados.

Finalmente, nuestro grupo de trabajo ha desarrollado recientemente una metodología novedosa para la síntesis de silanoles, la cual se basa en el tetraacetato de silicio (Si(OAc)₄) permitiendo un control preciso de la introducción consecutiva de diferentes grupos alcóxido al átomo de silicio. Por otro lado, el grupo acetato se puede hidrolizar fácilmente para generar el grupo SiOH sin que el ácido acético generado descomponga el silanol resultante [24].

4.3 Aluminosilicatos y Galosilicatos moleculares.

Los aluminosilicatos contienen la unidad Al–O–SiO₃ y son los metalosilicatos más abundantes en la naturaleza utilizándose también como soporte para catalizadores [40]. Otra clase importante de metalosilicatos son los galosilicatos con uniones Ga–O–SiO₃, los cuales muestran las mismas propiedades estructurales que los aluminosilicatos, sin embargo, la diferencia de electronegatividades entre Al y Ga resulta en un enlace Ga–O más covalente en comparación a los enlaces Al–O (Figura 2).

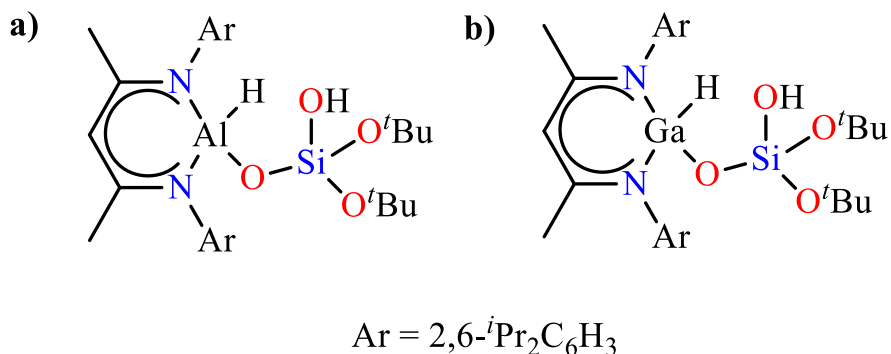


Figura 2. Modelos moleculares tipo $LM(H)(\mu-O)Si(OH)(O^tBu)_2$ M = Al, Ga.

En nuestro grupo de investigación se han diseñado ligantes moleculares tipo aluminosilicato y galosilicato ($LM(H)(\mu-O)Si(OH)(O^tBu)_2$) ($L = HC[C(Me)NAr]_2$; Ar = Dis); M = Al, Ga) (Figura 2), respectivamente [6]. El ligante aluminosilicato se sintetiza desde el dihidruro AlH_2 , mientras que su análogo de galio se necesita preparar mediante adición oxidante del (^tBuO)₂Si(OH)₂ al LGa con galio en el estado de oxidación (I) [7]. Ambos compuestos funcionan como modelos moleculares de grupos silanol aislados y en el caso de M = Al también de superficie aluminosilicato. Adicionalmente, ambos compuestos son capaces de estabilizar la unidad Si–O–Ti(NEt₂)₃ y representan los primeros modelos moleculares de especie activa con este grupo formada en superficie de sílice.

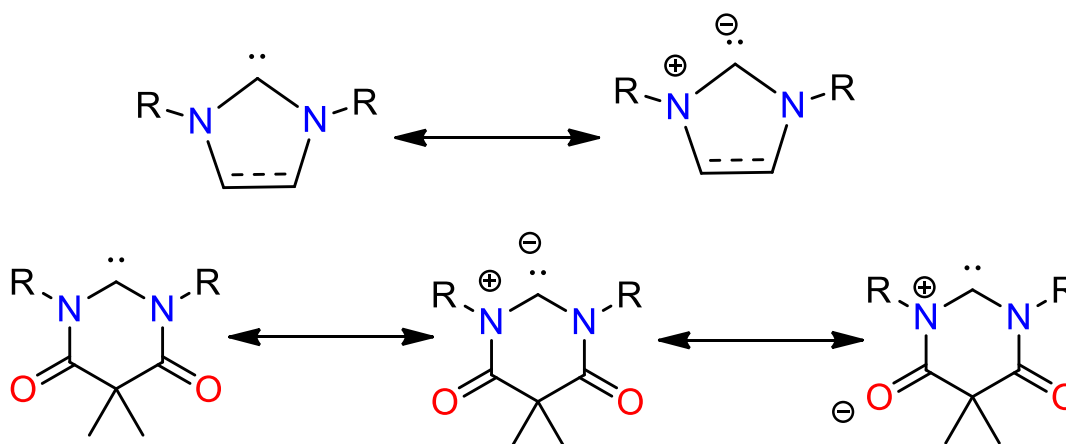
Sin embargo, la mayor desventaja en estos ligantes es su sensibilidad al agua y por lo tanto la necesidad de manejarlos bajo atmósfera inerte. Así en este proyecto se evaluó la posibilidad de reemplazar la unidad LM(H) con un fragmento orgánico, especialmente utilizando un carbeno N-heterocíclico en lugar de LGa en la reacción de adición oxidante con el silanol (tBuO)₂Si(OH)₂.

Se espera, que la adición oxidante entre el (tBuO)₂Si(OH)₂ y un carbeno derivado de la 1,3-bis(aril)-5,5-dimetil-4,6-dioxohexahidropirimidina permita sintetizar silanoles con sustituyentes estéricamente impedidos los cuales emulan la estructura de los ligantes LM(H)(μ-O)Si(OH)(OtBu)₂ y, por lo tanto, de la superficie de sílice, pero son estables al aire.

4.4 Carbenos N-heterocíclicos

Arduengo et al. reportaron en 1991 un carbeno aislable basado en un heterociclo de nitrógeno [23^a] definido como un compuesto neutro que cuenta con un carbono en el estado de oxidación (II). El aislamiento exitoso y caracterización de un carbeno N-heterocíclico (NHC) abrió puerta para la preparación de una nueva clase de compuestos orgánicos y organometálicos para investigación, con aplicaciones numerosas en procesos comercialmente importantes.

Los NHC exhiben una configuración electrónica singulete donde el par de electrones no enlazados del átomo de carbono en estado de oxidación (II) están formalmente apareados en el orbital híbrido sp² y el orbital p desocupado [23^{b-d}]. Los átomos de nitrógeno adyacentes retiran densidad electrónica mediante el enlace σ debido a su mayor electronegatividad, sin embargo, igualmente donan densidad electrónica mediante retrodonación de electrones π para estabilizar la estructura inductivamente mediante el par de electrones de no enlace de nitrógeno, bajando la energía de los orbitales ocupados s y donando densidad electrónica en el orbital p vacío (*Esquema 1*) [23^{b,d,e}].



Esquema 1. Deslocalización electrónica de los NHCs.

Los NHCs sufren reacciones de adición oxidante o inserción con diversos enlaces de elemento-hidrógeno tales como N-H, P-H, O-H, Sn-H [52]. Sin embargo, los átomos electronegativos no siempre quedan unidos al átomo de carbono resultando en la formación de un par iónico. Por lo tanto, para la formación de un silanol NHCH-O-SiR₃OH con sustituyentes voluminosos es importante elegir correctamente el carbeno. El carbeno ideal no debería de formar cationes al protonarse, por lo cual no debería de tener disponibles los pares de electrones libres de los átomos de nitrógeno debido a que cuando el carbeno se protona, estos se deslocalizan en un orbital p vacío del carbono N-CH-N

estabilizando el catión. Eso se puede lograr incorporando grupos carbonilos adyacentes a los átomos de nitrógeno. Un grupo de carbenos que cumplen con esta característica son los derivados de 5,5-dimetil-4-6-dioxo-1,3-bis(Mes)-2-(1*H*)tetrahidropirimidina $\text{Me}_2\text{C}\{(\text{C}=\text{O})(\text{N-Aril})\}_2\text{C}$: (Esquema 1).

Esta afirmación fue confirmada por el hecho, que en el compuesto $\text{Me}_2\text{C}\{(\text{C}=\text{O})(\text{N-aril})_2\text{CH}\}\text{Cl}$ el átomo de cloro se une al átomo de carbono en lugar de quedarse como anión y formar un par iónico como es el caso del $\text{Me}_2\text{C}\{(\text{C}=\text{O})(\text{N-aril})\}_2\text{CH}\}\text{Cl}$ con enlace iónicos.

4.5 Silicatos con metales del grupo 4

La interacción o reacción de complejos derivados de alquinos ($\text{R} = \textit{i}\text{Bu}, \text{Ph}, \textit{t}\text{Bu}$), amiduros (NR_2 ; $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) e hidruros de Ti, Zr, Hf [33^{a,b}] con la superficie de sílice ha sido de interés en los últimos años [30]. Scott *et al.* examinaron la incorporación de $\text{Ti}(\text{NR}_2)_4$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) con Aerosil parcialmente deshidroxilado. Sadow *et al.* informaron recientemente la reacción de $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ y nanopartícula de sílice mesoporosa donde la superficie resultante contiene una mezcla de especies monometálicas $[\text{Si-O-Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ (más del 90%) con una baja cantidad en forma disustituida $[(\text{Si-O})_2\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2(\text{NHMe}_2)]$ [42].

Se ha demostrado que un número creciente de complejos que tienen ligantes amiduros participan en la activación del enlace C-H [48] y las reacciones de metátesis [49]. En particular, los complejos de amiduros del grupo 4 [50] juegan un papel fundamental en varios procesos catalíticos importantes, tales como la hidroaminación intermolecular de alquinos [51], alquenos [52], hidrohidrazinación de alquinos [53] y procesos de carboaminación [54].

5. Objetivos

5.1 Objetivo General

Preparar metalosilicatos moleculares a partir de un silanol estéricamente impedido y realizar un estudio de la influencia del efecto estérico que presenta el silanol y los sustituyentes R de los precursores metálicos en la reactividad.

5.2 Objetivos específicos

- 1) Sintetizar carbenos derivados de la 5,5-dimetil-4-6-dioxo-1,3-bis(Mes)-2-(1*H*)tetrahidropirimidina (**Z**) y utilizarlos para la preparación de silanoles tipo $(\text{ZO})\text{Si}(\textit{t}\text{BuO})_2(\text{OH})$ mediante adición oxidante.
- 2) Utilizar los silanoles sintetizados en reacciones ácido base para la preparación de metalosilicatos moleculares.
- 3) Evaluar el grado de asociación de los metalosilicatos en función del entorno estérico proporcionado por el sustituyente **Z**.

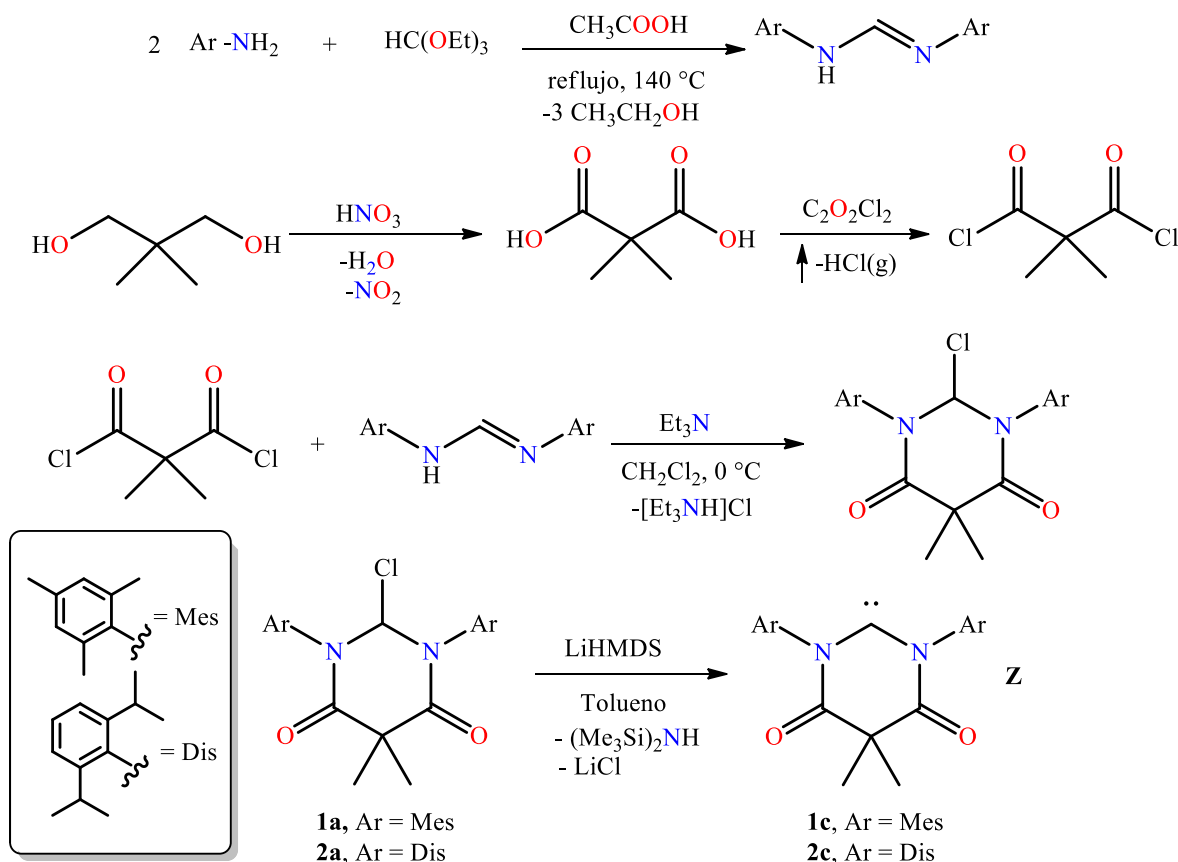
6. Hipótesis

La modulación del entorno estérico alrededor del átomo de silicio a través de la sustitución de un grupo *t*Bu en el $(\textit{t}\text{BuO})_3\text{SiOH}$ por un grupo de mayor tamaño como es 5,5-dimetil-4-6-dioxo-1,3-bis(Mes)-2-(1*H*)tetrahidropirimidinilideno genera silanoles tipo $(\text{ZO})\text{Si}(\text{O}\textit{t}\text{Bu})_2(\text{OH})$ (**Z** = 5,5-dimetil-4-6-dioxo-1,3-bis(Mes)-2-(1*H*)tetrahidropirimidinilideno; aril = Mes, Dis) permitiendo la obtención de silanoles con las características estéricas y electrónicas adecuadas para utilizarse como ligantes en la preparación de metalosilicatos moleculares monometálicos.

7. Resultados y discusión

7.1 Síntesis de silanoles.

La formación de los silanoles tipo (ZO)Si('BuO)₂(OH) en donde **Z** es el fragmento 5,5-dimetil-4-6-dioxo-1,3-bis(Mes)-2-(1*H*)tetrahidropirimidinilideno; aril = Mes, Dis) procede mediante la inserción del átomo de carbono en el estado de oxidación (II) en el enlace O–H del silanol **1** y **2**. La principal ventaja es evitar el uso de una sustitución nucleofílica de un tercer sustituyente voluminoso sobre el átomo de silicio, la cual necesita siempre tiempos de reacción largos a temperaturas elevadas y no siempre funciona [25].

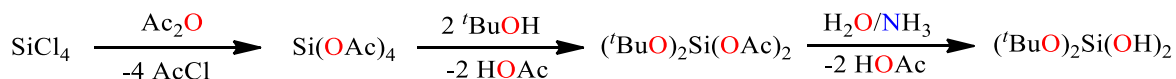


Esquema 2: Síntesis de los carbenos *N*-heterocíclicos **1c** y **2c**.

Se inició con la obtención de los carbenos de partida utilizando metodologías reportadas con modificaciones (*Esquema 2*) [25-29]. Primero se sintetizan *N,N'*-di(aryl)formamidinas HC{N(aryl)}{NH(aryl)} (aryl = Mes, Dis) desde trietilorthoformato y la anilina correspondiente [9]. La síntesis procede a temperaturas elevadas en la presencia de ácido acético glacial. Para la preparación de los carbenos derivados de la 5,5-dimetil-4-6-dioxo-1,3-bis(Mes)-2-(1*H*)tetrahidropirimidinilideno es también necesario preparar el dicloruro del ácido 2,2-dimetilmalónico, cuya síntesis a partir de la oxidación del 2,2-dimetil-1,3-propanodiol con ácido nítrico es realizada acorde a la literatura [25]. Una vez obtenido el ácido, se deja reaccionar con cloruro de oxalilo en diclorometano para obtener el dicloruro del ácido 2,2-dimetilmalónico [26]. En el siguiente paso, el dicloruro reacciona con la *N,N'*-di(aryl)formamidina correspondiente en presencia de la trietilamina obteniendo el cloruro de la 5,5-dimetil-4-6-dioxo-1,3-bis(Mes)-2-

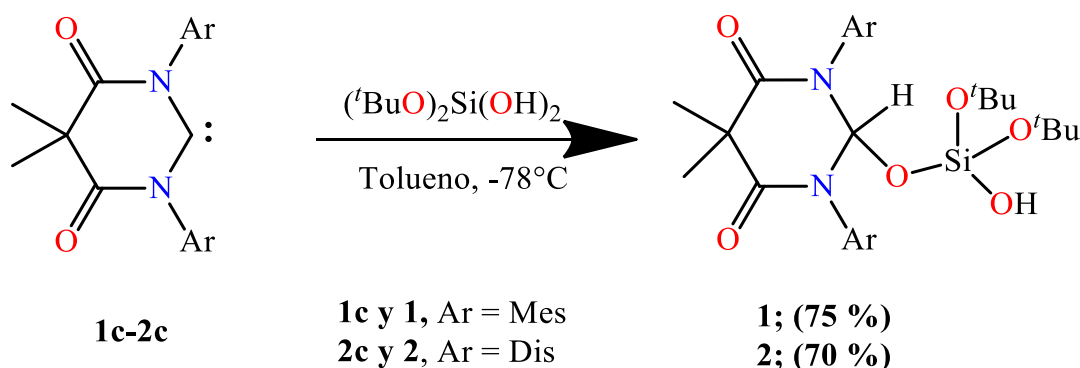
(1*H*)tetrahidropirimidinilideno (aril = Mes, Dis). La deprotonación de los cloruros **1a** y **2a** se realiza utilizando hexametildisilazano de litio obteniendo los carbenos **1c** y **2c** [27].

El silanodiol (^tBuO)₂Si(OH)₂ se sintetizó desde (^tBuO)₂Si(OAc)₂ utilizando el método de síntesis desarrollado en nuestro grupo de trabajo [24]. Primero, SiCl₄ se convirtió en el tetraacetato de silicio Si(OAc)₄ (AcO = CH₃COO⁻) en reacción con anhídrido acético [30]. Después, el Si(OAc)₄ se mezcló con dos equivalentes de ^tBuOH para obtener el (^tBuO)₂Si(OAc)₂, el cual se hidrolizó con una solución de amoníaco en agua (*Esquema 3*) [28,29].



Esquema 3: Síntesis del silanodiol (^tBuO)₂Si(OH)₂.

Posteriormente, la síntesis de los silanoles tipo (ZO)Si(O^tBu)₂(OH) procede mediante la adición del diamidocarbeno (**1c** ó **2c**) a una solución de (^tBuO)₂Si(OH)₂ a baja temperatura (-78 °C) para controlar la velocidad de la reacción y a su vez el producto resultante (*Esquema 4*).



Esquema 4: Síntesis de los silanoles tipo (ZO)Si(O^tBu)₂(OH).

Los carbenos N-heterocíclicos son estables a temperatura ambiente bajo una atmósfera inerte. Sin embargo, utilizando la metodología propuesta en el trabajo para la síntesis de los carbenos, solamente fue posible aislar el carbeno **1c**, debido a que **2c** sufre adición oxidante intramolecular del átomo de carbono en estado de oxidación (II) de **2c** al enlace C–H del grupo 2,6-diisopropilfenilo (Dis) impidiendo el aislamiento del carbeno libre [37]. La síntesis del silanol tipo (Z₁O)Si(O^tBu)₂(OH) (Z₁ = 1,3-bis(Mes)-5,5-dimetil-4,6-dioxohexahidropirimidina) (**1**) a partir de **1c** fue posible debido a que **1c** presenta fuertes propiedades donadoras σ debido a que sus electrones de no enlace pueden ocupar el mismo orbital híbrido sp² para formar un singulete (con electrones apareados) lo que permite la adición oxidante entre el carbeno en estado de oxidación (II) y el Si(O^tBu)₂(OH)₂.

Se obtuvieron cristales de suficiente calidad para determinar la estructura cristalina del silanol **1** (*Figura 3*). Los parámetros de la celda monoclinica P2₁ obtenida son *a* = 9.5143(3), *b* = 18.2822(6), *c* = 10.1373(3) Å y β = 111.3608(6)°. La estructura de **1** muestra una geometría tetraédrica distorsionada con carácter tetraédrico (THC) de 74.5 % [50] de la unidad SiO₄ (ángulos de enlace ≈

109.5°) donde los ángulos más próximos a los de un tetraedro perfecto son aquellos que incluyen a los enlaces (C)O-Si-O('Bu) 102.95(6)° y 109.30(6)°, ('Bu)O-Si-O('Bu) 109.30(7)°, (C)O-Si-O(H) 104.65(6)°, mientras que los ángulos más abiertos son aquellos que tienen mayor impedimento estérico entre los grupos O'Bu y el OH (('Bu)O-Si-O(H) 113.42(6)° y 116.40(7)). Las distancias de enlace están en el intervalo esperado, de acuerdo con la base de datos cristalográfica (Cambridge Structural Database) [41], con tres distancias de enlace Si-O semejantes y una (al grupo voluminoso incorporado) de mayor longitud de **1** son Si-O(H) 1.611(1) Å, Si-O('Bu) 1.613(1) y 1.610(1) Å y C-O(Si) 1.405(2) Å, Si-O(C) 1.656(1) Å.

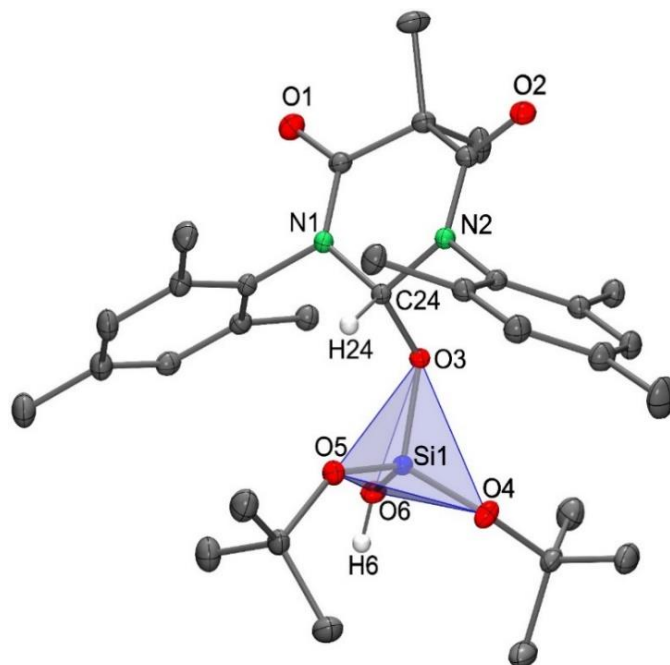


Figura 3. Estructura molecular del compuesto **1** con elipsoides térmicos con un 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno enlazados a carbonos fueron eliminados para mayor claridad con excepción del protón del carbono C24.

Cabe mencionar, que en un intento de sintetizar a **2** sin la necesidad de aislar a **2c** el ('BuO)₂Si(OH)₂ fue agregado al crudo de reacción de preparación de **2c**. El producto se caracterizó mediante resonancia magnética nuclear de ¹H, y el espectro muestra señales esperadas para el silanol (*Figura 4*). Dicha información combinada a la espectrometría de masas EM-IE m/z (%) = 478(30) [M-(O'Bu)₂]⁺, y espectroscopía infrarroja donde se presenta una banda débil en $\tilde{\nu}$ 3358 cm⁻¹ del grupo OH, indicando la formación del silanol de interés. El análisis y comparación con la información obtenida sobre los silanoles **1** y **2** se puede observar el efecto estérico de los sustituyentes al menos en solución mediante RMN de ¹H, donde **1** presenta una señal simple en δ 1.24 ppm correspondiente a sus dos grupos 'Bu, mientras que, en el caso de **2** se observan dos señales indicando un ambiente electrónico distinto de cada uno de los grupos 'Bu presentes en la molécula. Esto se puede deber a la forma en la cual los sustituyentes se acomodan en la molécula debido al residuo orgánico que difiere en cada silanol. Esta aseveración fue también corroborada con RMN de ¹³C. Con base en esto, se podría esperar que la reactividad de los silanoles **1** y **2** para formar metalosilicatos esté influenciada

por el impedimento estérico del grupo **Z** que controla la asociación de las especies monometálicas a través de enlaces dativos intermoleculares $M \cdots O$ o sustitución múltiple del metal .

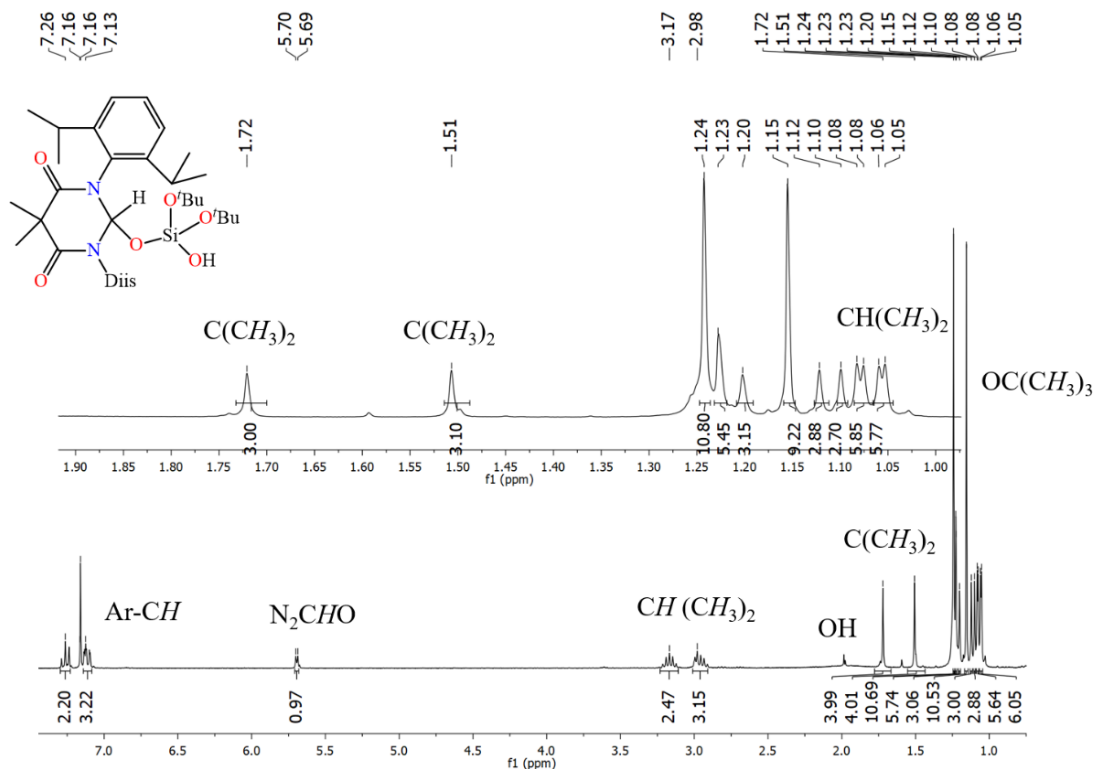


Figura 4. Espectro de RMN de ^1H de **2**.

7.2 Comparación con $\text{LGa}(\text{H})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{OH})$ (b).

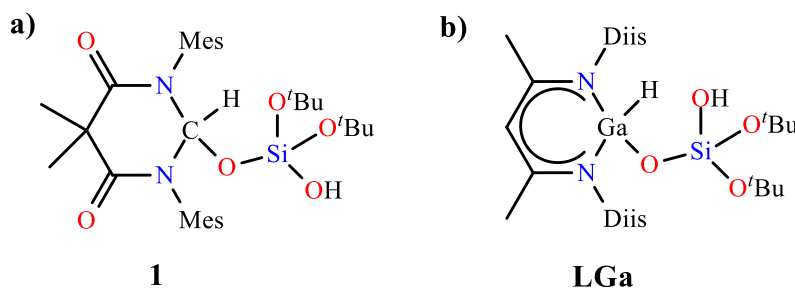


Figura 5. Modelo molecular de (a) **1** y (b) $\text{LGa}(\text{H})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2$.

Existe un compuesto galosilicato análogo sintetizado por nuestro grupo de investigación, del cual fue basado la síntesis de los silanoles en este proyecto (*Figura 5*). Al realizar un análisis de la estructura del ligante **1** con el galosilicato $\text{LGa}(\text{H})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{OH})$ (b, $\text{L} = \text{HC}\{\text{C}(\text{Me})\text{NAr}\}_2^-$; $\text{Ar} = \text{Diis}$, se logró observar que al realizar la sustitución del átomo de Ga por un átomo de C las distancias de los enlaces $\text{Si}-\text{O}(\text{C})$ 1.656(1) Å, $\text{Si}-\text{O}(\text{H})$ 1.611(1) Å, $\text{Si}-\text{O}(\text{tBu})$ 1.613(1) y 1.61(1) Å son menores en comparación con los enlaces análogos del compuesto de Ga [$\text{Ga}-\text{O}(\text{Si})$ (1.815(2) Å), $\text{Si}-\text{O}(\text{H})$ (1.638(1) Å), $\text{Si}-\text{O}(\text{tBu})$ 1.627(1) y 1.623(1) Å], lo cual se debe al tamaño de Ga (124 ppm), la

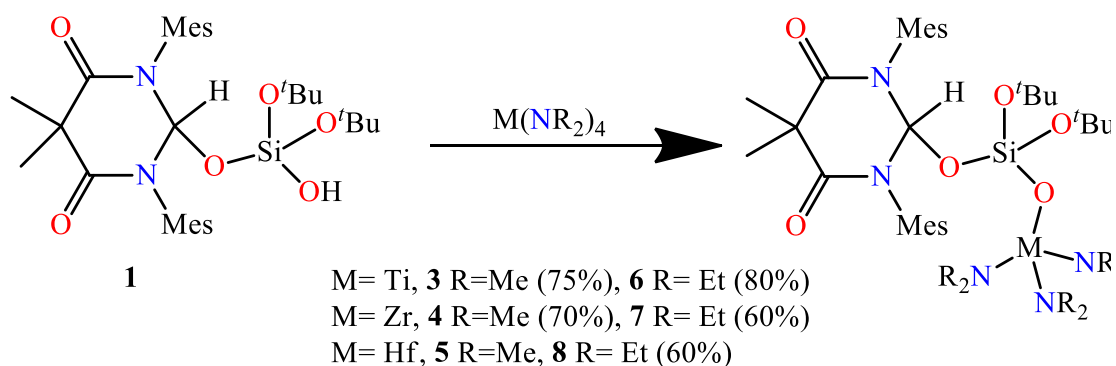
electronegatividad y a la acidez del centro metálico. Sin embargo, la distancia del enlace Si–O(C) 1.656(1) Å es menor en el compuesto **1** en comparación a $\text{LGa(H)}(\mu\text{-O})\text{Si(O}^t\text{Bu)}_2(\text{OH})$.

La distorsión del tetraedro de la unidad silicato en **1** (THC = 74.5%) es menor con respecto al galosilicato (b) (THC = 56.7 %) [50]. Los ángulos de enlace en **1** son (C)O–Si–O(H) 104.65(6)°, (C)O–Si–O(^tBu) 109.30(7)° y 113.42(6)°, (^tBu)O–Si–O(^tBu) 109.30(7)°, (^tBu)O–Si–O(H) 104.65(6)° y 116.40(7)° son más agudos a los del galosilicato (a) Ga–O–Si 133.7(1)°, Ga–O–Si–O(H) 106.3(1)°, (Ga)O–Si–O(^tBu) 106.9(1)° y 116.1(1)°, (^tBu)O–Si–O(H) 111.7(1)° y 109.7(7)°. El ángulo menor en **1** es 105.8(1)° de (^tBu)O–Si–O(^tBu) debido al mayor espacio alrededor del átomo de silicio. El silanol **1** no es soluble en agua, sin embargo, es soluble en disolventes como metanol, etanol, THF, tolueno. Cabe mencionar que la sustitución de Ga en la estructura permite que el silanol **1** sea estable frente a H₂O y O₂ de la atmósfera y en solución, dicha afirmación fue corroborada al disolver a **1** en una solución 1:1 THF/H₂O, la solución se calentó 80°C por 4 horas, posteriormente se le retiró los disolventes a presión reducida y se caracterizó el sólido obtenido mediante RMN de ¹H, corroborando que el silanol **1** es estable en presencia de agua.

7.3 Síntesis de metalosilicatos

Los silanoles así obtenidos se utilizaron en un estudio estructural y de reactividad con precursores metálicos de metales de los grupos 4 y 13. Este estudio permitió observar la influencia del tamaño del metal y de la acidez del centro metálico a la estructura final del metalosilicato y así poder evaluar los límites de la protección estérica proporcionada por los silanoles diseñados en este proyecto.

El ligante **1** se utilizó para la síntesis de metalosilicatos moleculares con unidades Si–O–M, donde M es un metal del grupo 4 (M(NR₂)₄, M = Ti, Zr, Hf, R = Me, Et) donde el impedimento estérico, así como el centro metálico y el sustituyente R, proporcionaron una reactividad particular. Para realizar la síntesis de los metalosilicatos se dejó reaccionar el silanol con los precursores metálicos a baja temperatura (–78 °C). En reacciones tipo ácido-base con los amidos metálicos, principalmente se obtuvieron compuestos con proporción Si:M 1:1. Los complejos **3–8** (Esquema 5) fueron caracterizados por métodos analíticos tradicionales tales como RMN de ¹H, ¹³C, ²⁹Si, IR, difracción de rayos X de monocristal, espectroscopia de masas.



Esquema 5: Síntesis general para la obtención de metalosilicatos con metales del grupo 4.

De igual manera el ligante **2** se utilizó en pruebas para la síntesis de metalosilicatos, sin embargo, no reaccionó a las mismas condiciones que **1**. Esto debido al mayor impedimento estérico que presenta

2 en el grupo 5,5-dimetil-1,3-bis(Di)-4,6-dioxotetrahidropirimidina, lo cual limita la reacción ácido-base con los precursores metálicos en dichas condiciones.

7.3.1 Reactividad de **1** con $M(NMe_2)_4$, ($M = Ti, Zr, Hf$)

Los complejos **3–5** fueron obtenidos mediante la reacción ácido-base de **1** con $M(NMe_2)_4$, ($M = Ti$ (**3**), Zr (**4**), Hf (**5**)) respectivamente. En el espectro de IR no se observa la banda característica en $\tilde{\nu}$ 3351 cm^{-1} correspondiente a la vibración OH del silanol, indicando que este reaccionó. Los complejos **3** y **4** presentan una relación Si:M (1:1) que se corroboró por RMN de 1H (Tabla 1). En el caso de **5**, utilizando RMN de 1H se determinó que se obtiene mezcla de dos productos, con relación Si:Hf 1:1 y 2:1. Esta reactividad durante la síntesis de los complejos se debe a la diferencia en tamaño de los radios covalentes. Al referirme a Ti(IV) este tiene un radio menor 136 pm [41] en comparación a los demás elementos de la familia ($Zr = 154$, $Hf = 152$ ppm) [41], lo cual limita el número de las unidades de **1** las cuáles se pueden unir al metal debido al impedimento estérico del silanol **1**. Esto confirma *a priori* la hipótesis, que los silanoles con mayor impedimento estérico alrededor del átomo de silicio pueden ser estables y permiten sintetizar modelos moleculares de superficie de sílice modificada. Aunque el tamaño de Zr es mayor con respecto a Ti y similar al de Hf , fue posible encontrar condiciones de reacción adecuadas para obtener también el producto deseado con relación Si:M 1:1 como producto principal. Sin embargo, en el caso de Hf se observó una sustitución múltiple con el silanol debido a la acidez del metal, su baja electronegatividad y su bajo poder de polarización, resultado de la contracción lantánida [42].

Asignación	1	3	4	5
<i>s</i> , 1H, N_2CHO	6.34	6.35	6.44	6.47
<i>s</i> , 18H, $N(CH_3)_3$	-	2.93	2.78	2.80
<i>s</i> , 18H, $OC(CH_3)_3$	1.04	1.07	1.09	1.07

Tabla 1. Asignación de señales (δ , ppm) de los espectros de RMN 1H para los compuestos **1**, **3–5**.

El compuesto **3** cristalizó desde una mezcla de hexano/tolueno en un grupo espacial triclinico $P\bar{1}$ con parámetros de la celda unidad $a = 9.4817(3)$, $b = 12.4978(9)$, $c = 20.2554(8)$ Å; $\alpha = 89.200(5)^\circ$, $\beta = 82.389(7)^\circ$ y $\gamma = 72.526(7)^\circ$. La unidad silicato en el compuesto **3** (Figura 6(a)) tiene un carácter tetraédrico $THC = 81.0\%$, con un grado de distorsión tetraédrica menor que en la unidad silicato del compuesto **1**, donde los ángulos de **3** son (C)O-Si-O(Ti) $105.83(2)^\circ$, (C)O-Si-O(Bu) $109.88(6)^\circ$ y $103.80(6)^\circ$, (Bu)O-Si-O(Bu) $108.76(7)^\circ$, (Bu)O-Si-O(Ti) $113.65(6)^\circ$ y $111.97(6)^\circ$. Por lo tanto, las distancias de enlaces C–O(Si) $1.412(2)$ Å, Si–O(C) $1.659(1)$ Å, Si–O(Ti) $1.594(1)$ Å, Si–O(Bu) $1.619(1)$ y $1.622(1)$ Å y O–Ti $1.883(1)$ Å están en el intervalo esperado. La unidad O-Ti(NMe_2)₃ presenta un valor $THC = 62.8\%$ indicando una geometría tetraédrica distorsionada, con ángulos de O-Ti-N de $119.8(1)^\circ$, $103.4(1)^\circ$, $114.9(6)^\circ$, respectivamente.

Durante la síntesis del compuesto **4** se puede observar el efecto de la temperatura en la formación del producto. A baja temperatura se obtiene un producto con relación Si:Zr 1:1, el cual es posible aislar con un rendimiento del 70%, mientras que a temperatura ambiente se obtiene una mezcla de **4** con un producto con relación Si:Zr 2:1 (**4a**), debido al bajo rendimiento de la reacción, la condensación del silanol y la formación de polímeros de silicio junto con la alta solubilidad del producto, esto limitó su purificación y a su vez la caracterización. La identidad del producto con relación Si:Zr 2:1 (**4a**) se pudo corroborar mediante difracción de rayos X de monocristal, utilizando cristales del crudo de

reacción (Figura 6(b)). El compuesto **4a** cristalizó en un grupo espacial monoclinico $P2_1/n$ cuyos parámetros de la celda son $a = 23.6718(3)$, $b = 17.0788(5)$, $c = 24.349(6)$ Å y $\beta = 90.3620(7)^\circ$. Una de las dos unidades silicato presenta mayor distorsión en la geometría tetraédrica probablemente debido a la presencia de la dimetilamina coordinada al zirconio. Los ángulos O-Si-O están en el rango de $106.31(5)^\circ$ – $113.70(5)^\circ$ para la primera unidad (THC = 81.6%) y $106.31(5)^\circ$ – $115.71(6)^\circ$ para la segunda la segunda (THC = 73.1 %). Las distancias de enlace Si–O están en el intervalo esperado de 1.597(1)–1.669(9) Å [41]. Los átomos de nitrógeno y oxígeno rodean el átomo de zirconio en forma de una bipirámide de base trigonal distorsionada con valor $\tau = 0.77$, valores de τ cercanos a 0 indican una geometría de pirámide de base cuadrada y valores de τ cercanos de 1 indican geometría de bipirámide de base trigonal [43], donde los átomos N(7) y N(5) ocupan posiciones axiales, mientras que los átomos N(6), O(4) y O(10) ocupan posiciones ecuatoriales. Los ángulos de enlace de **4a** más importantes son (Si)O-Zr-O(Si) $124.97(4)^\circ$, (Si)O-Zr-N(C) $108.59(5)^\circ$, $122.12(5)^\circ$, $103.31(4)^\circ$, $91.63(4)^\circ$, (Si)O-Zr-N(H) $83.95(4)^\circ$, $80.10(4)^\circ$ y (C)N-Zr-N(H) $171.25(4)^\circ$. Las distancias de los enlaces Zr–O(Si) 2.017(1) y 2.018(9) Å son más grandes en comparación al enlace (Si)O–Hf 1.975(3) Å del complejo **5**. El metalosilicato **4a** con una relación Si:M 2:1 representa un modelo molecular de catalizador unido a dos unidades Si–OH vecinales.

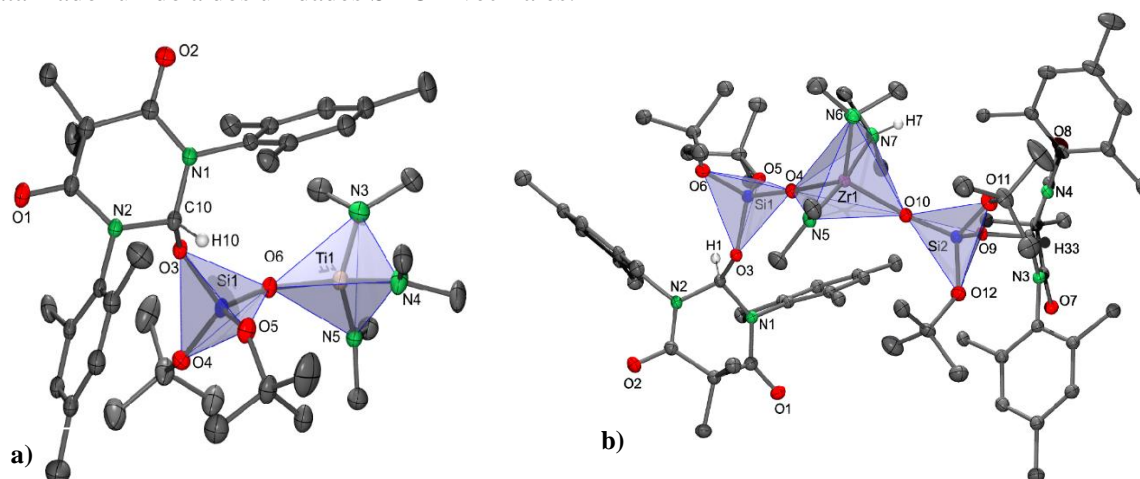


Figura 6. Estructuras moleculares de los compuestos **3 a)** y **4a b)**. Elipsoides térmicos con un 50% de probabilidad. Los átomos de hidrogeno enlazados a carbono fueron eliminados para mayor claridad con excepción del protón del carbono C1.

Del compuesto **5** se obtuvieron cristales de suficiente calidad para obtener una estructura molecular (Figura 7). Sin embargo, los cristales fueron obtenidos del crudo de reacción que contenía dos productos con proporciones Si:Hf 1:1 y 2:1, debido a la alta solubilidad de los compuestos no se pudieron separar y completar la caracterización del compuesto. Los parámetros de la celda unitaria del grupo espacial $P2_1$ obtenida son $a = 14.7230(3)$, $b = 19.9473(6)$, $c = 16.8604(3)$ Å y $\beta = 109.681(6)^\circ$. La estructura molecular de **5** muestra una geometría tetraédrica distorsionada de la unidad silicato (THC = 78.9%), cuyos ángulos son (C)O-Si-O(Hf) $105.83(15)^\circ$, (C)O-Si-O('Bu) $113.0(8)^\circ$ y $112.0(8)^\circ$, ('Bu)O-Si-O('Bu) $111.3(7)^\circ$, ('Bu)O-Si-O(H) $110.8(6)^\circ$ y $103.29(7)^\circ$; las distancia de enlaces están en el intervalo esperado comparado con la base de datos cristalográfica (Cambridge Structural Database), C–O(Si) 1.413(2) Å, Si–O(C) 1.652(2) Å, Si–O(Hf) 1.605(2) Å, Si–O('Bu) 1.610(2) y 1.6193(15) Å [41]. La unidad O-Hf(NMe₂)₃ presenta una geometría tetraédrica

distorsionada con un valor THC = 71.2%, donde los ángulos de O-Hf-N son 110.48 (7)°, 111.86 (6)° y 113.08 (7)°.

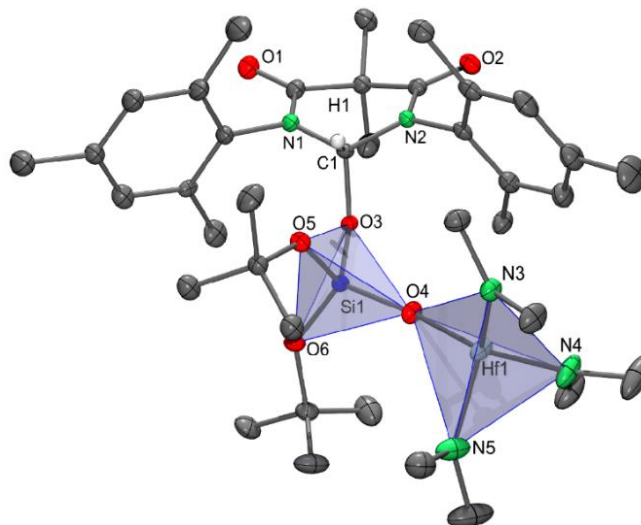


Figura 7. Estructura molecular del compuesto $(ZO)Si(O'Bu)_2OHf(NMe_2)_3$ **5** con elipsoides térmicos con un 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno enlazados a carbono fueron eliminados para mayor claridad con excepción del protón del carbono C1.

7.3.2 Reactividad de **1** con $M(NEt_2)_4$, ($M = Ti, Zr, Hf$)

Con respecto a la reactividad de **1** con los tetrakis(dietil)amiduros de los metales del grupo 4, se obtuvieron los complejos **6–8**. En esta parte del proyecto se utilizó una amina con mayor impedimento estérico, para poder observar el efecto de la amina en la velocidad de la reacción y en la selectividad de formación del producto deseado. Se obtuvieron los compuestos monometálicos **6–8** con una relación Si:M 1:1 como productos únicos.

La caracterización por RMN de 1H de los complejos **6–8** muestra la presencia de una señal que integra para 12H de $N(CH_2CH_3)_3$ y la otra señal para 18H de $N(CH_2CH_3)_3$ (Tabla 2). Por lo tanto, cuando se emplea una amina más voluminosa en comparación a dimetilamina, se pudo observar que la reacción para la formación de los complejos es más lenta y la selectividad de la reacción para formar el monometalossilicato se vuelve preferencial, esto debido al mayor tiempo de reacción entre **1** con los tetrakis(dimetil)amiduros y al tamaño de los grupos dietilamiduro que no permite la reacción de otro silanol con el centro metálico.

Tabla 2. Asignación de señales (δ , ppm) en los espectros de RMN 1H para los compuestos **1**, **6–8**.

Asignación	1	6	7	8
s, 1H, N_2CHO	6.34	6.57	6.51	6.51
q, 12H, $N(CH_2CH_3)_3$	-	3.59	3.29	3.32
t, 18H, $N(CH_2CH_3)_3$	-	1.07	1.08	1.08
s, 18H, $OC(CH_3)_3$	1.04	1.00	1.02	1.07

Se obtuvieron cristales de suficiente calidad para obtener la estructura molecular del metalossilicato **6**

(Figura 7). Los parámetros de la celda unitaria perteneciente al grupo espacial $P\bar{1}$ son $a = 12.1299(4)$, $b = 13.4374(4)$, $c = 15.0995(4)$ Å, $\alpha = 90.9557(6)^\circ$, $\beta = 102.5865(6)^\circ$ y $\gamma = 91.6078(6)^\circ$. La estructura del metalosilicato muestra una distorsión en la geometría tetraédrica de silicio con valor THC = 73.9%, en la cual los ángulos son (Ti)O-Si-O('Bu) $115.25(5)^\circ$ y $113.32(4)^\circ$, ('Bu)O-Si-O('Bu) $108.89(5)^\circ$, (Ti)O-Si-O(C) $106.85(4)^\circ$, ('Bu)O-Si-O(C) $109.55(4)^\circ$ y $102.30(4)^\circ$. Las distancias de enlace Si-O y Ti-O están en los intervalos esperados ($1.5975(8)$ – $1.6658(8)$ Å) y ($1.8899(8)$ Å), respectivamente. La unidad O-Ti(NEt₂)₃ con THC = 69.4% indica una geometría tetraédrica distorsionada donde los ángulos O-Ti-N están en el intervalo $102.94(4)$ – $117.70(4)^\circ$ y las distancias de enlace son Ti-N $1.892(1)$, $1.899(1)$ y $1.904(2)$ Å.

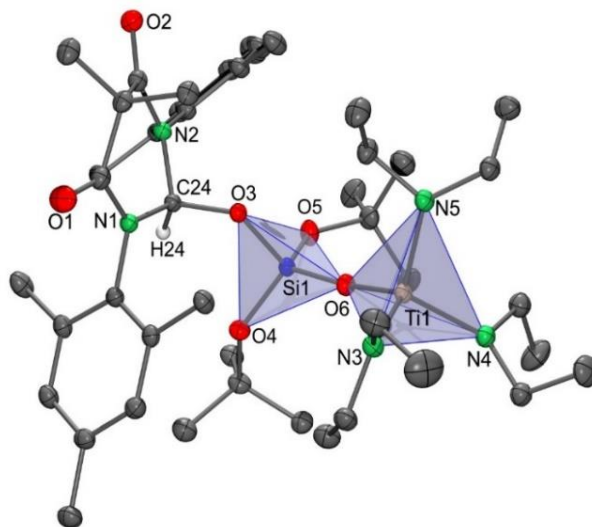


Figura 8. Estructura molecular del compuesto $(ZO)Si(O^tBu)_2OTi(NEt_2)_3$ **6** con elipsoides térmicos con un 50% de probabilidad. Los átomos de hidrogeno enlazados a carbono fueron eliminados para mayor claridad con excepción del protón del carbono C1.

7.3.3 Análisis comparativo de **1**, **3** y **6**.

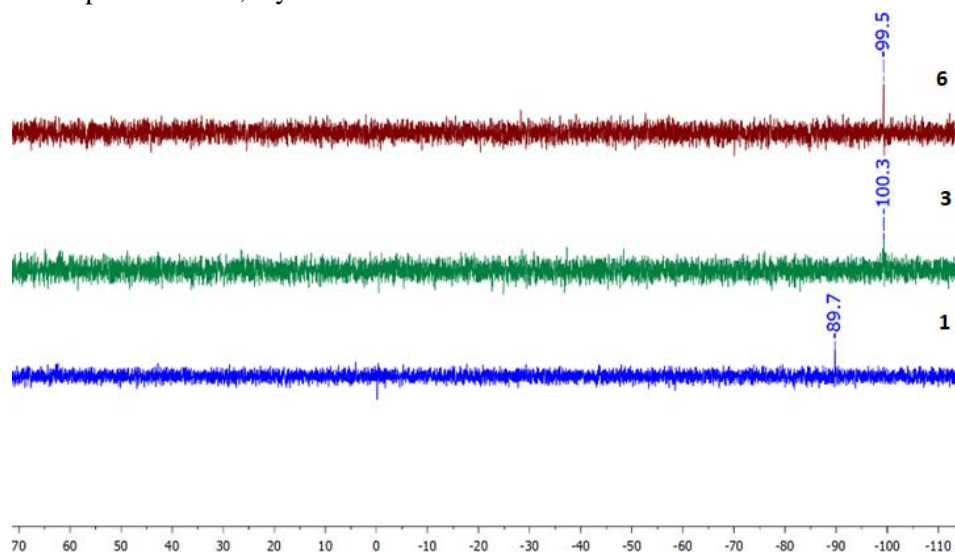
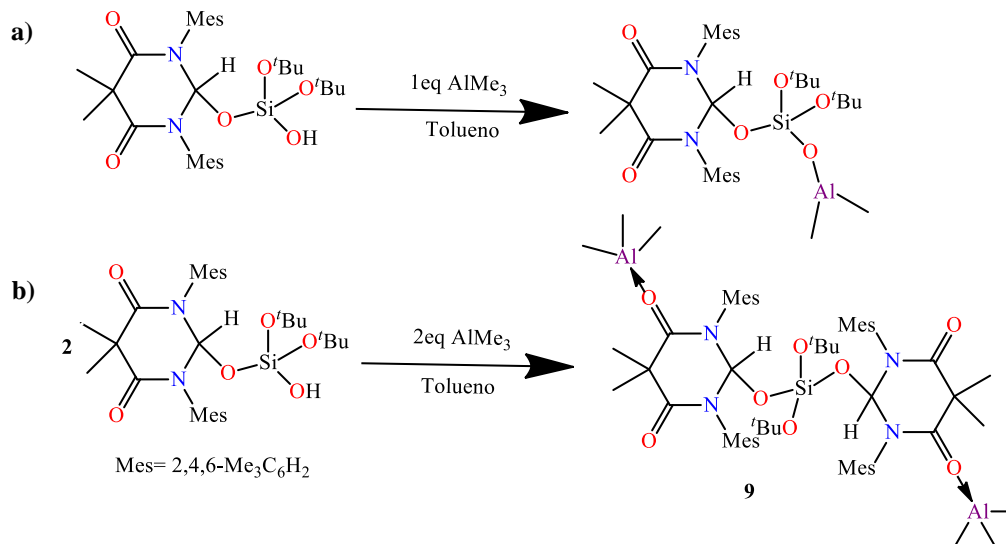


Figura 9. Espectros de RMN de ^{29}Si de los compuestos **1**, **3** y **6**.

El ligante **1** presenta una señal en $\delta -89.7$ ppm en RMN de ^{29}Si (Figura 9), desplazamiento que se encuentra en el rango esperado para un silicato (-89 a -100 ppm) [51], mientras que los compuestos **2** y **6** presentan una señal en $\delta -100.4$ y -99.5 ppm, respectivamente. En este caso debido a la diferencia de electronegatividades en los enlaces Si–O–H, Si (1.90), O (3.4), H (2.2) y Ti (1.54) [38] la densidad electrónica de la unidad Si–O–Ti se desplaza ligeramente al enlace Si–O en **3** y **6**. La pequeña diferencia en el desplazamiento químico observado para los compuestos **3** y **6** se debe a diferencia del efecto inductivo de los grupos Me y Et, respectivamente.

7.3.4 Reactividad de **1** con AlMe_3

Al realizar pruebas de reactividad con trimetilaluminio AlMe_3 por medio de adición lenta y a baja temperatura se observó la formación de un solo producto (Esquema 6). El producto obtenido (**9**) no corresponde al producto deseado y no representa un modelo molecular debido a la ausencia del enlace Si–O–Al. En este caso, el precursor metálico causó una condensación de dos unidades de **1** resultando en la formación de un nuevo silicato **9**, el cual tiene unido dos residuos orgánicos **Z** a un grupo silicato y cada fragmento **Z** tiene coordinado a una molécula de AlMe_3 uno de los grupos carbonilos.



Esquema 6: Síntesis general para la obtención de metalosilicatos de Al. a) Síntesis del metalosilicato deseado. b) Síntesis para la obtención del producto **9**.

El producto **9** cristalizó en un grupo espacial monoclinico $C2/c$ cuyos parámetros de la celda son $a = 32.1002(3)$, $b = 10.1680(8)$, $c = 26.4202(8)$ Å y $\beta = 126.253(7)^\circ$, donde la nueva unidad silicato formada presenta una distorsión en la geometría tetraédrica (THC = 73.9%) (Figura 10). Los ángulos de enlace (C)O–Si–O(C) $108.49(6)^\circ$ y $111.12(6)^\circ$, $^t\text{BuO–Si–O(C)}$ $117.24(1)^\circ$ y las distancias de enlace están en el intervalo esperado. La distancia O–Al es de $1.898(1)$ Å. La unidad O– AlMe_3 con valor THC = 57.7% indica una geometría tetraédrica próxima a una pirámide de base trigonal.

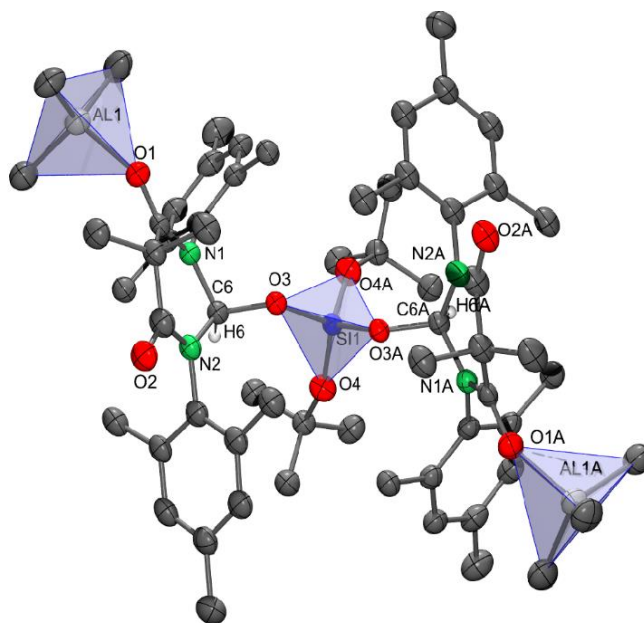


Figura 10. Estructura molecular del compuesto $((Z,O)Si(O'Bu)_2)_2(AlMe_3)$ (**9**) con elipsoides térmicos con un 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno enlazados a carbono fueron eliminados para mayor claridad con excepción del protón del carbono C6.

8. Conclusiones

La adición oxidante de $(tBuO)_2Si(OH)_2$ a un carbeno tipo 1,3-bis(aril)-pirimidin-2-il representa una ruta fácil para la síntesis de silanoles tipo $(Z,O)Si(O'Bu)_2(OH)$ ($Z = 5,5$ -dimetil-4-6-dioxo-1,3-bis(Mes)-2-(1*H*)tetrahidropirimidina) donde la mayor ventaja es evitar el uso de la sustitución nucleofílica para introducir el tercer sustituyente voluminoso al átomo de silicio. La estabilidad del silanol **1** a condiciones atmosféricas en presencia de H_2O , se debe a la menor reactividad que presenta **1** a los análogos aluminosilicatos y galosilicatos, al intercambiar Ga o Al por carbono. La presencia del grupo Si–OH en el compuesto permitió su uso en reacciones ácido-base con los amiduros de metales del grupo 4 y trimetil aluminio, permitiendo obtener siete compuestos. Se observó que el uso de tetrakis(diethyl)amiduros de metales del grupo 4 conduce a la formación de un solo producto con proporción Si:M 1:1, mientras que el uso de dimetil amiduros de Ti y Zr producen bajo las condiciones óptimas un solo producto con relación 1:1 y el dimetil amiduro de Hf produce dos productos con relación Si:Hf 1:1 y 2:1. La reacción de **1** con trimetil aluminio causa una condensación de dos unidades de **1**, y coordinación de $AlMe_3$ a uno de los grupos carbonilos de cada unidad. Por lo tanto, se puede decir que el silanol **1** representa un buen modelo molecular de grupo Si–OH aislado y permite la estabilización de metalosilicatos monometálicos. Las condiciones de reacción para la formación de metalosilicatos con **1**, no son óptimas para la obtención de metalosilicatos con el ligante **2**, debido a su mayor impedimento estérico el cual hace que la reacción sea más lenta.

9. Metodología

9.1 Consideraciones General

Todas las manipulaciones descritas fueron realizadas bajo atmósfera de nitrógeno seco utilizando técnicas Schlenk y de caja de guantes. Los disolventes utilizados se secaron en el purificador de disolventes MBraun SPS equipado con columnas de secado tipo Grubbs. Los $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$, $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ y $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$ fueron adquiridos de Aldrich, mientras que $\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4$, $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$ y $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ fueron sintetizados acorde a la literatura [13]. El C_6D_6 fue secado usando una aleación Na/K y posteriormente destilado. Los experimentos de RMN de ^1H y ^{13}C fueron realizados en un equipo Bruker AVANCE III de 300 MHz y referenciados utilizando las señales de los protones residuales o ^{13}C del disolvente deuterado. Los espectros de IR fueron analizados en un espectrómetro Bruker Alpha con módulo ATR con cristal de diamante en el intervalo $\tilde{\nu}$ 4000–400 cm^{-1} colocado dentro de una caja de guantes. La manipulación de los espectros se realizó mediante el software Opus. Los datos cristalográficos fueron obtenidos en un difractor Bruker Apex Duo, equipado con detector de área Apex II CCD y microfuentes INCOATEC I μ S de molibdeno y cobre con monocromador de espejos. La solución y refinamiento de las estructuras se realizó con el software SHELXT, SHELXL y SHELXLE. La espectrometría de masas se realizó en un equipo Shimadzu GCMS-QP2010 Plus por impacto electrónico EM-EI en el rango de 50–1090 m/z utilizando técnica de inyección directa. Los puntos de fusión fueron determinados en un aparato Buchi-B-450.

9.2 Síntesis y caracterización de compuestos

9.2.1 5,5-dimetil-4-6-dioxo-1,3-bis(Mes)-2-(1H)tetrahidropirimidinilideno (**1c**)

Se utilizó el procedimiento informado con modificaciones [25].

A una solución de 2-cloro-5,5-dimetil-4-6-dioxo-1,3-bis(Mes)-2-(1H)tetrahidropirimidinilideno (600 mg, 3.3 mmol) en tolueno (10 mL) fue añadida una solución de LiHMDS (280 mg, 2.4 mmol) en tolueno. La solución fue agitada por 30 minutos a temperatura ambiente, después se percoló para remover el cloruro de litio. Posteriormente, se removió el disolvente a presión reducida, obteniendo un sólido amarillo. ^1H NMR (300 MHz, TMS, C_6D_6) δ (ppm): 6.8 (s, 4H, Ar-H), 2.1 (s, 18H, Ar- CH_3), 1.5 (s, 6H, C(CH_3) $_2$).

9.2.2 5,5-dimetil-4-6-dioxo-1,3-bis(Dis)-2-(1H)tetrahidropirimidinilideno (**2c**)

A una solución de 2-cloro-2,6-diisopropilfenil-5,5-dimetil-4,6-dioxohexahidropirimidina (600 mg, 2.2 mmol) en tolueno (10 mL) fue agregada lentamente una solución de LiHMDS (250 mg, 2.4 mmol) en tolueno. La solución fue agitada por 30 minutos a temperatura ambiente, después se percoló para remover el cloruro de litio. Posteriormente, se removió el disolvente a presión reducida, obteniendo un sólido amarillo. RMN de ^1H (300 MHz, TMS, C_6D_6) δ (ppm) = 7.27 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 2H, Ar-CH), 7.15 (m, 4H, Ar-CH), 3.09 (sept., $^3J = 6.9$ Hz, 4H, Ar i Pr-CH), 1.55 (s, 6H, C(CH_3) $_2$), 1.21 (d, $^3J = 6.9$ Hz, 12H, Ar i Pr-CH $_3$), 1.17 (d, $^3J = 6.9$ Hz, 12H, Ar i Pr-CH $_3$).

9.2.3 (Z_1O)Si(O i Bu) $_2$ (OH) ($\text{Z}_1 = 1,3$ -bis(aril)tetrahidropirimidina, aril = 2,4,6-Me $_3$ C $_6$ H $_2$) (**1**)

Una solución de (i BuO) $_2$ Si(OH) $_2$ (600 mg, 2.92 mmol) en tolueno (10 mL) se enfrió hasta alcanzar la temperatura de -78°C . Posteriormente, se agregó gota a gota una solución de **1c** (1.00 g, 2.65 mmol) en tolueno (10 mL) a -78°C . Después de 2 horas de agitación, se retiró el disolvente a presión reducida. El sólido obtenido se lavó con una mezcla hexano/acetona (1:2) para eliminar las impurezas.

El producto resultante es un sólido blanco con rendimiento de 75%, punto de fusión de 140–143 °C (desc.); FT-IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3351 (md, OH), 2978 (d, CH), 2927 (d, CH₂), 2871 (d, CH₃), 1685 (m, C=O), 1642 (m, C–N), 1021 (f, Si–O), 850 (m, Ti–O); RMN de ¹H (300 MHz, TMS, C₆D₆) δ (ppm) = 6.75 (s, 2H, CH-Mes), 6.71 (s, 2H, CH-Mes), 6.34 (s, 1H, N₂CHO), 2.48 (s, 6H, Ar-CH₃), 2.22 (s, 6H, Ar-CH₃), 2.02 (s, 6H, Ar-CH₃), 1.96 (s, 3H, C(CH₃)₂), 1.92 (s, 3H, C(CH₃)₂), 1.25 (s, 1H, Si–OH), 1.03 ppm (s, 18H, OC(CH₃)₃); RMN de ¹³C (300 MHz, TMS, C₆D₆) δ (ppm) = 169.3 (C=O), 137.8, 137.0, 134.4, 132.9, 128.4, 128.4 (Ar), 87.9 (N₂CHO), 72.1 (C(CH₃)₂), 46.0 (OC(CH₃)₃), 29.5 (OC(CH₃)₃), 26.6, 20.8 (C(CH₃)), 19.4, 18.1, 17.1 (Ar-CH₃); RMN de ²⁹Si (300 MHz, TMS, C₆D₆) δ (ppm) = –89.7; EM-IE: m/z (%) = 584 (10) [M]⁺, 424 (20) [M– O^tBu]⁺, 377 (10) [M– Si(O)₂(O^tBu)₂]⁺, 354 (90) [M–Si(O)₂(O^tBu)C₉H₁₁]⁺, 161 (35) [M–C₁₂H₂₄NO₆Si]⁺, 120 (20) [M–C₁₂H₂₄NO₆Si]⁺.

9.2.4 **Z₂O**Si(O^tBu)₂(OH) (**Z₂** = 1,3-bis(aril)tetraahidropirimidina; aril = 2,6-ⁱPr₂C₆H₃ (**2**))

Una solución de (tBuO)₂Si(OH)₂ (600 mg, 2.92mmol) en tolueno (10 mL) se enfrió hasta alcanzar la temperatura –78 °C. Posteriormente, se agregó gota a gota una solución de **2c** en tolueno (10 mL) a –78 °C. Después de 2 horas de agitación a la solución resultante se le retira el disolvente a presión reducida, El sólido obtenido se lavó con una mezcla hexano/acetona (1:2) para eliminar las impurezas. El producto resultante es un sólido blanco con rendimiento de 70 %, con punto de fusión de 173–174 °C (desc.), FT-IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3358 (m, OH), 2964 (d, CH), 2931 (d, CH₂), 2869 (d, CH₃), 1673 (m, C=O), 1638 (m, C–N), 1050 (mf, Si–O), 804 (m), RMN de ¹H (300 MHz, TMS, C₆D₆) δ (ppm) = 7.26 (d, 2H, ³J_{H-H} = 7.25 Hz, *p*-CH-Ar), 7.13 (dd, 4H, ³J_{H-H} = 7.14 Hz, *meta*-CH-Ar), 5.70 (d, 1H, N₂CHO), 3.17 (*sep*, 3H, ³J_{H-H} = 3.2 Hz, CH(CH₃)₂), 2.98 (*sep*, 3H, ³J_{H-H} = 3.2 Hz, CH(CH₃)₂), 1.72 (s, 3H, C(CH₃)₂), 1.51 (s, 3H, C(CH₃)₂), 1.24 (s, 9H, OC(CH₃)₃), 1.23 (s, 6H, CH(CH₃)₂), 1.15 (s, 9H, OC(CH₃)₃), 1.12 (s, 3H, CH(CH₃)₂), 1.10 (s, 3H, CH(CH₃)₂), 1.08 (d, 6H, ³J_{H-H} = 1.08 Hz, CH(CH₃)₂), 1.06 (d, 6H, ³J_{H-H} = 1.06 Hz, CH(CH₃)₂); EM-IE: m/z (%) = 478(30) [M– (O^tBu)₂]⁺, 302 (60) [M– Si(O)₂(O^tBu)C₁₁H₁₅]⁺, 204 (100) [M–C₁₄H₂₃NO₆Si]⁺, 43 (20) [M–C₁₂H₂₄NO₆Si]⁺.

9.2.5 **(ZO)**Si(O^tBu)₂OTi(NMe₂)₃ (**3**)

A una solución de **1** (200 mg, 0.342 mmol) en tolueno (20 mL) fue añadida gota a gota en un lapso de 10 minutos a temperatura ambiente una solución de Ti(NMe₂)₄ (76.7 mg, 0.342 mmol) en tolueno (20 mL). Después de 4 horas de agitación a la solución amarilla resultante se retiró el disolvente a presión reducida. El crudo de reacción fue precipitado mediante saturación con hexano. El producto resultante es un sólido amarillo con un rendimiento de 75%, con punto de fusión 164–166 °C (desc.), FT-IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2972 (d, CH), 2927 (d, CH₂), 1694 (m, C=O), 1663 (m, C–N), 992 (f, Si–O), 853 (m), 773 (m, Ti–O); RMN de ¹H (300 MHz, TMS, C₆D₆) δ (ppm) = 6.83 (s, 2H, CH-Mes), 6.75 (s, 2H, CH-Mes), 6.54 (s, 1H, N₂CHO), 2.93 (s, 18H, N-(CH₃)₃), 2.57 (s, 6H, Ar-CH₃), 2.31 (s, 6H, Ar-CH₃), 2.15 (s, 6H, Ar-CH₃), 2.09 (s, 3H, C(CH₃)₂), 1.96 (s, 3H, C(CH₃)₂), 1.07 (s, 18H, OC(CH₃)₃); RMN de ¹³C (300 MHz, TMS, C₆D₆) δ (ppm) = 169.2 (C=O), 137.7, 135.3, 133.5, 133.1, 128.3, 127.4 (Ar), 88.1 (N₂CHO), 70.6 (OC(CH₃)₃), 45.9 (C(CH₃)₂), 42.6 (N(CH₃)₂), 29.1 (OC(CH₃)₃), 26.1, 19.5 (C-CH₃), 18.9, 18.2, 17.3 (Ar-CH₃). RMN de ²⁹Si (300 MHz, TMS, C₆D₆) δ (ppm) = –100.3; EM-IE: m/z (%) = 354 (90) [M–Si(O)₂(O^tBu)C₉H₁₁Ti(N(CH₃)₃)₃]⁺, 135 (100) [M–C₂₉H₅₄N₄O₆SiTi]⁺.

9.2.6 **(ZO)**Si(O^tBu)₂OZr(NMe₂)₃ (**4**)

Una solución de **1** (200 mg, 0.342 mmol) en tolueno (20 mL) fue añadida gota a gota en un lapso de

10 minutos a una solución a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ de $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ (137.23 mg, 0.513 mmol) en tolueno (10 mL). Después de 6 horas de agitación, a la solución resultante le fue retirado el disolvente a presión reducida; el crudo de reacción es lavado con hexano. El producto resultante **4** es un sólido con un rendimiento de 70 % con punto de fusión $171\text{--}173\text{ }^{\circ}\text{C}$ (desc.); RMN de ^1H (300 MHz, TMS, C_6D_6) δ (ppm) = 6.82 (*s*, 2H, *CH*-Mes), 6.75 (*s*, 2H, *CH*-Mes), 6.44 (*s*, 1H, N_2CHO), 2.78 (*s*, 18H, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$), 2.57 (*s*, 6H, *Ar-CH}_3*), 2.29 (*s*, 6H, *Ar-CH}_3*), 2.14 (*s*, 6H, *Ar-CH}_3*), 2.06 (*s*, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.95 (*s*, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.09 (*s*, 18H, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$); RMN de ^{13}C (300 MHz, TMS, C_6D_6) δ (ppm) = 170.0 ($\text{C}=\text{O}$), 138.6, 136.5, 134.3, 133.9, 128.8, 128.4 (*Ar*), 88.8 (N_2CHO), 71.5 ($\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 46.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 40.7 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 29.9 ($\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 27.0, 20.5 (C-CH_3), 19.8, 18.9, 18.0 (*Ar-CH}_3*). EI-MS: *m/z* (%) = 377 (70) $[\text{M-Si}(\text{O})_2(\text{O}^t\text{Bu})\text{Zr}(\text{NMe}_2)_3]^+$, 354 (95) $[\text{M-Si}(\text{O})_2(\text{O}^t\text{Bu})\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Zr}(\text{N}(\text{CH}_3)_3)]^+$, 161 (100) $[\text{M-C}_{33}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_6\text{SiTi}]^+$, 145(80) $[\text{M-C}_{34}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_6\text{SiTi}]^+$.

9.2.7(ZO)Si(O^tBu)₂OHf(NMe₂)₃ (**5**)

A una solución de **1** (200mg, 0.342 mmol) en tolueno fue añadida gota a gota en un lapso de 10 minutos a una solución a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ de $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$ (181.99 mg, 0.513 mmol) en tolueno (10mL). Después de 8 horas de agitación la solución resultante se le fue retirado el disolvente a presión reducida, el crudo de reacción es precipitado con hexano. El sólido obtenido es mezcla de compuestos. Sin embargo, el producto mayoritario es el compuesto **5** (sólido blanco); RMN de ^1H (300 MHz, TMS, C_6D_6) δ (ppm) = 6.83 (*s*, 2H, *CH*-Mes), 6.75 (*s*, 2H, *CH*-Mes), 6.46 (*s*, 1H, N_2CHO), 2.84 (*s*, 18H, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$), 2.51 (*s*, 6H, *Ar-CH}_3*), 2.35 (*s*, 6H, *Ar-CH}_3*), 2.18 (*s*, 6H, *Ar-CH}_3*), 2.09 (*s*, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.93 (*s*, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 0.92 (*s*, 18H, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$).

9.2.8(ZO)Si(O^tBu)₂OTi(NEt₂)₃ (**6**)

A una solución de **1** (200mg, 0.342 mmol) en tolueno (10 mL) le fue añadida gota a gota en un lapso de 10 minutos a temperatura ambiente una solución de $\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4$ (115.03 mg, 0.342 mmol) en tolueno (10 mL). Después de 4 horas de agitación, a la solución amarilla resultante se le retiró el disolvente a presión reducida, y el crudo de reacción fue precipitado mediante saturación con hexano. El producto resultante es un sólido amarillo con un rendimiento de 80 % con punto de fusión de $185\text{--}187\text{ }^{\circ}\text{C}$ (desc.); FT-IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2969 (d, CH), 2929 (d, CH_2), 2870 (d, CH_3), 1696 (m, $\text{C}=\text{O}$), 1666 (m, C-N), 973 (f, Si-O), 770 (m, Ti-O); RMN de ^1H (300 MHz, TMS, C_6D_6) δ (ppm) = 6.87 (*s*, 2H, *CH*-Mes), 6.77 (*s*, 2H, *CH*-Mes), 6.57 (*s*, 1H, N_2CHO), 3.59 (*c*, 12H, $^3J_{\text{H-H}} = 5.6\text{ Hz}$, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 2.56 (*s*, 6H, *Ar-CH}_3*), 2.32 (*s*, 6H, *Ar-CH}_3*), 2.16 (*s*, 6H, *Ar-CH}_3*), 2.05 (*s*, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.95 (*s*, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.81 (*t*, 18H, $^3J_{\text{H-H}} = 1.0$, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 1.00 ppm (*s*, 18H, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$); RMN de ^{13}C (300 MHz, TMS, C_6D_6) δ = 170.0 ($\text{C}=\text{O}$), 138.6, 136.2, 133.5, 134.5, 129.6, 128.4 (*Ar*), 88.8 (N_2CHO), 71.4 ($\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 46.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 45.5 ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 30.2 ($\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 27.0, 20.3 (C-CH_3), 19.8, 19.3, 18.3 (*Ar-CH}_3*), 13.8 ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$); RMN de ^{29}Si (300 MHz, TMS, C_6D_6) δ (ppm) = -99.53 ; EM-IE: *m/z* (%) = 377 (90) $[\text{M-Si}(\text{O})_2(\text{O}^t\text{Bu})\text{Ti}(\text{NEt}_2)_3]^+$, 135 (80) $[\text{M-C}_{33}\text{H}_{66}\text{N}_5\text{O}_6\text{SiTi}]^+$, 92 (90) $[\text{M-C}_{37}\text{H}_{70}\text{N}_5\text{O}_6\text{SiTi}]^+$.

9.2.9(Z₁O)Si(O^tBu)₂OZr(NEt₂)₃ (**7**)

A una solución de **1** (200 mg, 0.342 mmol) en tolueno fue añadida gota a gota en un lapso de 10 minutos a una solución a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ de $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$ (194.79 mg, 0.513 mmol) en tolueno (10 mL). Después de 6 horas de agitación, a la solución resultante se le retiró el disolvente a presión reducida, el crudo de reacción es lavado con hexano, el producto resultante **5** es un sólido blanco con un rendimiento de

60 %, punto de fusión de 160–163 °C (desc.), RMN de ^1H (500 MHz, TMS, C_6D_6) δ (ppm) = 6.89 (s, 2H, CH-Mes), 6.77 (s, 2H, CH-Mes), 6.5 (s, 1H, N_2CHO), 3.29 (c, 12H, $^3J_{\text{H-H}} = 2.3$ Hz, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 2.59 (s, 6H, Ar- CH_3), 2.31 (s, 6H, Ar- CH_3), 2.17 (s, 6H, Ar- CH_3), 2.07 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.96 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.13 (t, 18H, $^3J_{\text{H-H}} = 1.13$ Hz, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 1.02 (s, 18H, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$); EM-IE: m/z (%) = 584 (70) $[\text{M}-\text{Zr}(\text{N}(\text{Et}_2)_3)]^+$, 377 (95) $[\text{M}-\text{Si}(\text{O})_2(\text{O}^t\text{Bu}) \text{Zr}(\text{N}(\text{Et}_2)_3)]^+$, 161 (100) $[\text{M}-\text{C}_{35}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_6\text{SiZr}]^+$, 145 (80) $[\text{M}-\text{C}_{33}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_6\text{SiZr}]^+$.

9.2.10 (ZO)Si(O^tBu)₂OHf(NEt₂)₃ (**8**)

A una solución de **1** (200 mg, 0.342 mmol) en tolueno (10 mL) fue añadida gota a gota en un lapso de 10 minutos a una solución a -78 °C de Hf(NEt₂)₄ (239.56 mg, 0.513 mmol) en tolueno (10 mL). Después de 8 horas de agitación, la solución resultante se le retiró el disolvente a presión reducida, el crudo de reacción es lavado con hexano mediante el uso de un filtro poroso; el producto resultante **7** es un sólido blanco con un rendimiento de 60 %, con punto de fusión de 138–140°C (desc.); FT-IR $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$: 2969 (d, CH), 2928 (d, CH₂), 2871 (d, CH₃), 1695 (m, C=O), 1665 (m, C–N), 993 (f, Si–O), 694 (m, Ti–O), RMN de ^1H (500 MHz, TMS, C_6D_6) δ (ppm) = 6.88 (s, 2H, CH-Mes), 6.77 (s, 2H, CH-Mes), 6.51 (s, 1H, N_2CHO), 3.35 (c, 12H, $^3J_{\text{H-H}} = 3.0$ Hz, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 2.58 (s, 6H, Ar- CH_3), 2.31 (s, 6H, Ar- CH_3), 2.16 (s, 6H, Ar- CH_3), 2.06 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.95 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.13 (t, 18H, $^3J_{\text{H-H}} = 1.13$ Hz, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 1.00 (s, 18H, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$); EM-IE: m/z (%) = 354 (90) $[\text{M}-\text{Si}(\text{O})_2(\text{O}^t\text{Bu})\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Zr}(\text{N}(\text{Et}_2)_3)]^+$, 377 (70) $[\text{M}-\text{Si}(\text{O})_2(\text{O}^t\text{Bu})\text{Hf}(\text{N}(\text{Et}_2)_3)]^+$, 161 (100) $[\text{M}-\text{C}_{35}\text{H}_{55}\text{N}_4\text{O}_6\text{SiHf}]^+$, 135 (80) $[\text{M}-\text{C}_{33}\text{H}_{66}\text{N}_5\text{O}_6\text{SiHf}]^+$.

9.2.11 (AlMe₃) [((ZO)Si(O^tBu)₂)₂] (**9**)

A una solución de **1** (200 mg, 0.342 mmol) en tolueno le fue añadida gota a gota una solución 1 M a -78 °C de AlMe₃ (0.342 mL, 0.342 mmol) en hexano. Después de 2 horas de agitación a la solución resultante se retiró el disolvente a presión reducida; el crudo de reacción es precipitado con hexano el producto resultante **9** es un sólido blanco con rendimiento 20 %, con punto de fusión 200–201°C, RMN de ^1H (300 MHz, TMS, C_6D_6) δ (ppm) = 6.73 (s, 4H, CH-Mes), 6.70 (s, 4H, CH-Mes), 6.61 (s, 2H, N_2CHO), 2.79 (s, 6H, Ar- CH_3), 2.57 (s, 6 H, Ar- CH_3), 2.26 (s, 6H, Ar- CH_3), 2.18 (s, 6H, Ar- CH_3), 2.14 (s, 6H, Ar- CH_3), 2.08 (s, 6 H, Ar- CH_3), 2.08 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.04 (s, 18H, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 0.77 (s, 18H, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$).

10. Referencias

- [1] a) J. Singh, C. Lamberti, J. A. van Bokhoven, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 4754–4766. b) R. Prins, V. H. J. Debeer, G. A. Somorjai, *Catal. Rev.: Sci. Eng.* 1989, *31*, 1–41. c) M. Jeon, J. Han, J. Park, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1539–1549. d) C. Coperet, A. Comas-Vives, M. P. Conley, D. P. Estes, A. Fedorov, V. Mougel, H. Nagae, F. Nunez-Zarur, P. A. Zhizhko, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 323–421.
- [2] V. Chandrasekhar, R. Boomishankar, S. Nagendran, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5847–5910.
- [3] J. F. Haw, W. Song, D. M. Marcus, J. B. Nicholas, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 317–326.
- [4] F. Rascon, R. Wischert, C. Coperet, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1449–1456.
- [5] L. T. Zhuravlev, *Colloids Surf. A* **2000**, *173*, 1–38.
- [6] D. Solis Ibarra, M. Velázquez-Hernández, R. Huerta-Lavorie, V. Jancik, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8907–8917.
- [7] R. Huerta-Lavorie, D. Solis Ibarra, D. V. Baéz-Rodríguez, M. Reyes-Lezama, M. Zavala-Segovia, V. Jancik, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6934–6943.
- [8] C. G. Lugmair, K. L. Fajdala, T. D. Tilley, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 888–898.
- [9] R. Anwander, I. Nagl, M. Widenmeyer, G. Engelhardt, O. Groeger, C. Palm, T. Roser, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 3532–3544.
- [10] J. D. A. Pelletier, J.-M. Basset, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 664–677.
- [11] L. T. Zhuravlev, *Colloids Surf., A* **2000**, *173*, 1–38.
- [12] V. Dal Santo, F. Liguori, C. Pirovano, M. Guidotti, *Molecules* **2010**, *15*, 3829–3856.
- [13] M. E. Bartram, T. A. Michalske, J. W. Rogers, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4453–4463.
- [14] G. Busca, C. Lorenzelli, U. Krempner, H. R. Janger-Fiedler, K. Weichert, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3203–3211.
- [15] V. César, N. Lugan, G. Lavigne, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 361–365.
- [16] F. Bini, C. Rosier, R. P. Saint-Arroman, E. Neumann, C. Dablemont, A. de Mallmann, F. Lefebvre, G. P. Niccolai, J.M. Basset, M. Crocker, *Organometallics*, **2006**, *25*, 3743–3760.
- [17] C. Copéret, A. Comas-Vives, M. P. Conley, D. P. Estes, A. Fedorov, V. Mougel, H. Nagae, F. Núñez-Zarur, P. A. Zhizhko, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 323–421.
- [18] M. J. Velásquez-Hernández, A. Torres-Huerta, U. Hernández-Balderas, D. Martínez-Otero, A. Núñez-Pineda, V. Jancik, *Polyhedron*, **2017**, *122*, 161–171.
- [19] R. Huerta-Lavorie, D. V. Báez-Rodríguez, J. García-Ríos, E. Martínez-Vollbert, D. Martínez-Otero, V. Jancik, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 6069–6078.
- [20] M. Stöcker, *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, *29*, 3–48.
- [21] M. G. Clerici, G. Belussi, U. Romano, *J. Catal.* **1991**, *129*, 159–167.
- [22] J. F. Haw, W. Song, D. M. Marcus, J. B. Nicholas, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 317–326.
- [23] a) A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363. b) C. Heinemann, T. Muller, Y. Apeloig, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2023–2038. c) A. J. Arduengo III, H. V. Rasika, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530–5534. d) A. J., Arduengo III, J. R. Goerlich W.J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11027–11028. e) J. W. Runyon, *J. Chem.* **2011**, *64*, 1165–1172.
- [24] M. de J. Velásquez-Hernández, A. Torres-Huerta, U. Hernández-Balderas, D. Martínez-Otero, A. Núñez-Pineda, V. Jancik, *Polyhedron* **2017**, *122*, 305–313.
- [25] E. C. Taylor, W. A. Ehrhart, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 1108–1112.
- [26] M. Iglesias, D. J. Beetstra, J. C. Knight, L.L. Ooi, A. Stasch, S. Coles, L. Male, M. B., Hursthouse, K. J. Cavell, A. Dervisi, I. A. Fallis, *Organometallics* **2008**, *27*, 3279–3289.

- [27] A. R. Evans, R. Martin, G. A. Taylor, C. H. M. Yap, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1987**, 1635–1640.
- [28] A. Carter, A. Mason, M. A. Baker, D. G. Bettler, A. Changas, C. D. McMillen, D. Tapu, *Organometallics* **2017**, *36*, 1867–1872.
- [29] V. César, N. Lugan, G. Lavigne, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 361–365.
- [30] H. Balthis, E. G. Rochow, D. G.; J. C. Bailar (Ed.), *Inorganic syntheses*, vol. 4, Wiley & Sons, Hoboken, NJ, **2007**, 45–47, Part. IV.
- [31] L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33–72;
- [32] C. Brinker, G. Scherer (Eds.), *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, E. U. A., **1990**.
- [33] a) D. G. H. Ballard, *Adv. Catal.* **1973**, *23*, 263–274; b) J. P. Candlin, H. Thomas, *Adv. Chem. Ser.* **1974**, *132*, 212; c) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 8 (Eds.: Yu. I. Yermakov, B. N. Kuznetsov, V. A. Zakharov), Elsevier, Amsterdam, **1981**
- [34] C. Kremperner, M. Kockerling, H. Reinke, K. Weichert, *Polyhedron*, **2004**, *23*, 2475–2479.
- [35] C. Kremperner, U. Janger-Fiedler, H. Reinke, K. Weichert, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3203–3211.
- [36] C. Kremperner, U. Janger-Fiedler, M. Kockerling, H. Reinke, *Organometallics* **2009**, *28*, 382–385.
- [37] T. W. Hudnall, C. W. Bielawski; *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16039–1604.
- [38] V. Jancik, F. Rascón-Cruz, R. Cea-Olivares, R. A. Toscano, *Chem. Commun.* **2007**, 4528–4530.
- [39] R. C. Klet, Y. Liu, T. C. Wang, J. T. Hupp; *J. Mater. Chem. A*, **2016**, *4*, 1479–1485.
- [40] P. Pyykko, *J. Phys. Chem. A*, **2015**, *119*, 2326–2337.
- [41] V. Jancik, F. Rascon-Cruz, R. Cea-Olivares, R. A. Toscano, *Chem. Commun.*, 2007, 4528–4530.
- [42] M. Beaudoin, S. L. Scott, *Organometallics* **2001**, *20*, 237–239.
- [43] A. W. Addison, T. N. Rao ; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, **1984**, *7*, 1349–1984.
- [44] M. W. Bouwkamp, A. A. Batinas, P. T. Witte, T. Hubregtse, J. Dam, A. Meetsma, J. H. Teuben, B. Hessen, *Organometallics* **2008**, *27*, 4071–4082.
- [45] P. J. Walsh, A. M. Baranger, R. G. Bergman, *J Am Chem Soc* **1992**, *114*, 1708–1719.
- [46] D. D. Devore, J. D. Lichtenhan, F. Takusagawa, E. A. Maatta, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7408–7416.
- [47] E. A. Maatta, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2560–2561.
- [48] F. Preuss, H. Becker, *Z. Naturforsch B* **1986**, *41*, 185–190.
- [49] J. I. Song, S. Gambarotta, *Chem-Eur J* **1996**, *2*, 1258–1263.
- [50] H. Hopfl, *J. Organometallic Chem*, **1999**, *581*, 129–149.
- [51] U. Hermann, H. Marsmann, F. Uhlig; ²⁹Si NMR Database System (PC based, see also <http://www.silicium-nmr.de>).
- [52] Wynberg, H.; Meijer, E. W. *Organic Reactions*, The ReimereTiemann 1982, Vol. 28. Chapter 1, pp. 1–36.