



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Facultad de Estudios Superiores (FES) Cuautitlán, Facultad de Química, Instituto de Química, Instituto de Investigaciones en Materiales, Instituto de Ciencias Nucleares

Síntesis y Caracterización de Sistemas Aluminosilicato Heterobimetálicos con Elementos de Transición Tempranos y Lantánidos

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. Raúl Huerta Laviorie

TUTOR

Dr. Vojtech Jancik

Centro Conjunto de Investigación en
Química Sustentable UAEM-UNAM

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

Dr. Antonio Campero Celis

Universidad Autónoma Metropolitana,
Iztapalapa

Dr. Armando Marín Becerra

Facultad de Química, UNAM

MÉXICO, D. F. MARZO DEL 2013

Jurado asignado

Dr. Antonio Campero Celis	Presidente
Dr. Hugo Torrens Miquel	Vocal
Dr. Raymundo Cea Olivares	Vocal
Dr. Noé Zúñiga Villarreal	Vocal
Dr. Ivan Castillo Pérez	Secretario

Declaratoria

Este trabajo se realizó en el laboratorio 1–1 del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y en el laboratorio 1 de Química Inorgánica en el Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable de la Universidad Autónoma del Estado de México-Universidad Nacional Autónoma de México (CCIQS UAEMex-UNAM) bajo la asesoría del Dr. Vojtech Jancik; así como, en el laboratorio del Dr. Reiner Anwander en la Universidad de Tubinga en Alemania.

Los resultados de este trabajo fueron presentados en los Encuentros de Química Inorgánica EQI–2009, en la ciudad de Toluca, Edo. de México, y EQI–2011, en la ciudad de Guadalajara, Jalisco, en la modalidad de cartel y oral, respectivamente. Además, se presentaron resultados en la 239th ACS National Meeting & Exposition, llevada a cabo en la ciudad de San Francisco California, EUA, en modalidad oral, en el 3rd EuCheMS Chemistry Congress 2010, realizado en la ciudad de Nuremberg, Alemania, y en el Terrae Rarae 2010, efectuado en la ciudad de Bayreuth, Alemania, ambos en la modalidad de cartel. También, se presentaron resultados en el Simposio Interno del Instituto de Química de la UNAM de los años 2009 a 2012, del CCIQS UAEMex-UNAM en el periodo 2010 a 2012 y en el QuimiUNAM en los años 2009 a 2011 todos ellos en la modalidad de cartel, a excepción del la edición 2011 de éste último que se llevó a cabo una exposición oral del trabajo.

La investigación de este trabajo es original, hasta la fecha se ha publicado un artículo derivado de ésta [R. Huerta-Lavorie, F. Rascón-Cruz, D. Solis-Ibarra, N. Zavala-Segovia, V. Jancik, **Soluble Aluminotitanosilicates and Their Zirconium and Hafnium Analogues**, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4795-4799, *Anexo E*] y ninguna parte de los resultados aquí presentados pertenece a otro trabajo de tesis.

Raúl Huerta Lavorie, 2013.

A mi querida familia y a los grandes amigos, gracias.

Agradecimientos

Al Dr. Vojtech Jancik por la valiosa tutela, compromiso, apoyo y confianza otorgadas a lo largo del proyecto de doctorado que resultó en éste trabajo de tesis.

A los integrantes del Comité Tutor, Dr. Antonio Campero Celis y Dr. Armando Marín Becerra, del Comité Tutor Ampliado, Dra. Erika Martín Arrieta y Dr. Ivan Castillo Pérez, así como del Jurado Asignado, Dr. Antonio Campero Celis, Dr. Hugo Torrens Miquel, Dr. Raymundo Cea Olivares, Dr. Noé Zúñiga Villarreal y Dr. Ivan Castillo Pérez cuyas aportaciones en tiempo y forma han fomentado un mejor enfoque y análisis en el desarrollo del presente trabajo, así como en mi formación académica.

Al Dr. Reiner Anwander por la valiosa aportación al trabajo con los elementos de las tierras raras realizada con un gran compromiso y profesionalismo.

Al personal del Instituto de Química de la UNAM y del CCIQS UAEMex-UNAM en especial a los técnicos de RMN: M. en C. Ma. de las Nieves Zavala Segovia, M. en C. Elizabeth Huerta Salazar, Q. Ma. de los Ángeles Peña Gonzalez, Dra. Isabel Chávez Uribe y Dra. Beatriz Quiroz García, de espectrometría de masas: M. en C. Lizbeth Triana Cruz, Ing. Q. Luís Velazco Ibarra y Dr. Francisco Javier Pérez Flores, de espectroscopía de infrarrojo: Q. F. B. Ma. del Rocío Patiño Maya, de análisis elemental: M. en C. Alejandra Núñez Pineda, Q. Eréndira García Ríos y M. en C. Lucía del Carmen Márquez y de difracción de Rayos-X: Dra. Marisol Reyes Lezama, Dr. Diego Martínez Otero, Dr. Rubén A. Toscano y M. en C. Simón Hernández Ortega.

Al Pogrado en Ciencias Químicas y todo su personal por el gran apoyo otorgado a lo largo de mis estudios.

A todos los integrantes del grupo de trabajo del Dr. Vojtech Jancik en particular a Dana V. Báez Rodríguez, Miriam de J. Vásquez Hernández, M. en C. Kimberly Thomson Montero, Dra. Ana Paulina Gómora Figueroa, Dr. Fernando Rascón Cruz y al Dr. Diego Solís Ibarra, por el trabajo conjunto, las excelentes discusiones y las increíbles experiencias, así como al grupo de investigación del Dr. Reiner Anwander en especial al Dr. Martin Dietrich, Dr. Olaf Michel, Dr. Alan Croizier por las colaboraciones y discusiones académicas.

Al CONACyT por el apoyo económico otorgado para realizar mis estudios de doctorado al asignar la beca 195791, así como la Beca Mixta en la modalidad complemento monetario durante los meses de junio a octubre del 2010 durante la estancia académica en el grupo del Dr. Reiner Anwander en la Universidad de Tübinga, Alemania. Se reconoce el finaciamiento para el desarrollo del trabajo experimental al CONACYT (proyecto 79531) y a la DGAPA-UNAM (PAPIIT IN211910).

Por último, agradezco a todos aquellos que han participado de algún modo en el desarrollo de este trabajo y no se encuentren mencionados en los párrafos anteriores.

Símbolos y abreviaturas

ΔH	Cambio en la entalpía
δ	Desplazamiento químico
$\gamma\text{-C}$	Átomo de carbono en la posición gama
(P , T)	Camino mínimo de distorsión entre P y T
$\Delta_Q(\mathbf{P}, \mathbf{T})$	La desviación de Q del camino ideal de distorsión entre los poliedros P y T
$\Delta(\text{T-4}, \text{SP-4})$	La desviación de un átomo del camino ideal de distorsión entre un tetraedro y un cuadrado
$\Delta(\text{SPY-5}, \text{TBPY-5})$	La desviación de un átomo del camino ideal de distorsión entre una pirámide de base cuadrada y una bipirámide trigonal
$\Delta(\text{OC-6}, \text{PPY-6})$	La desviación de un átomo del camino ideal de distorsión entre un octaedro y una pirámide pentagonal
$\varphi(\mathbf{P} \rightarrow \mathbf{T})$	Coordenada general de interconversión entre los poliedros P y T
$\varphi(\text{T-4}, \text{SP-4})$	Coordenada general de interconversión de un átomo entre un tetraedro y un cuadrado
$\varphi(\text{SPY-5}, \text{TBPY-5})$	Coordenada general de interconversión de un átomo entre una pirámide de base cuadrada y una bipirámide trigonal
$\varphi(\text{OC-6}, \text{PPY-6})$	Coordenada general de interconversión de un átomo entre un octaedro y una pirámide pentagonal
μ	Puente
ρ	Densidad
$\tilde{\nu}$	Número de onda en espectroscopía de infrarrojo
Å	Angstrom ($1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$)
AE	Análisis elemental
Ar	2,6- ⁱ Pr ₂ C ₆ H ₃ (2,6-di-isopropilfenilo)
arom.	Aromático
^t Bu	Grupo <i>tert</i> -butilo
br	Señal ancha
calc.	Calculado
Cp	Ciclopentadienilo
CShM	Medida continua de la forma
CSM	Medida continua de la simetría
<i>d</i>	Señal doble

dq	Señal tipo doble cuarteto
d^n	Número de átomos de deuterio por molécula
DABCO	1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano
DDPH	2-((2,6-diisopropilfenil)-amino)-4-((2,6-diisopropilfenil)imino)-2-penteno
desc.	Descomposición
E	Átomo de oxígeno (O) o elemento calcógeno (S, Se, Te)
EM	Espectrometría de masas
ES	Electrospray
eV	Electronvolts
g	Gramos
h	Horas
HP-6	Hexágono
HRMS	Espectrometría de masas de alta resolución
Hz	Hertz
^iPr	Grupo <i>iso</i> -propilo
IE	Impacto electrónico
IR	Espectroscopía de infrarrojo
JPPY-5	Pirámide pentagonal de Johnson (J2)
JTBPY-5	Bipirámide trigonal de Johnson (J2)
K	Kelvin
kJ/mol	kilojoule por mol
L	$\text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})]^{2-}$; Ar = 2, 6- $^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$
Ln	Elemento de las tierras raras (Metal del grupo 3 o lantánido)
m	Señal múltiple
<i>m</i>	Posición <i>meta</i> en un anillo aromático
M	Metal
<i>M</i>	Concentración molar
M^+	Ión molecular
Me	Grupo metilo
mL	Mililitros
mmol	Milimol

m/z	Relación masa/carga
<i>o</i>	Posición <i>orto</i> en un anillo aromático
OC-6	Octaedro
<i>p</i>	Posición <i>para</i> en un anillo aromático
Pf.	Punto de fusión
PP-5	Pentágono
ppm	Partes por millón
PPY-6	Pirámide pentagonal
prom.	Promedio
R, R'	Sustituyente orgánico
Rend.	Rendimiento
Refls.	Reflexiones
RMN	Resonancia magnética nuclear
<i>s</i>	Señal simple
<i>s</i>	Banda fuerte
SBU	Unidad secundaria de construcción
sept.	Septeto
<i>sh</i>	Banda ancha u hombro
SHAPE	Programa para el análisis estereoquímico de fragmentos moleculares bajo la medida contúnua de la forma y herramientas asociadas
SP-4	Cuadrado
SPY-5	Pirámide de base cuadrada
SS-4	Sube y baja o silla de montar (octaedro <i>cis</i> -divacante)
SSP	Precursor de una sola fuente
$S_Q(\mathbf{P})$	Medida de la forma o simetría de Q respecto al poliedro ideal P
$S(\text{HP}-6)$	Medida de la forma de un átomo respecto a un hexágono
$S(\text{JPPY}-5)$	Medida de la forma de un átomo respecto a una pirámide de base pentágonal de Johson
$S(\text{JTBPY}-5)$	Medida de la forma de un átomo respecto a una bipirámide trigonal de Johnson
$S(\text{OC}-6)$	Medida de la forma de un átomo respecto a un octaedro
$S(\text{PP}-5)$	Medida de la forma de un átomo respecto a un pentágono
$S(\text{PPY}-6)$	Medida de la forma de un átomo respecto a una pirámide pentagonal

<i>S</i> (SP-4)	Medida de la forma de un átomo respecto a un cuadrado
<i>S</i> (SPY-5)	Medida de la forma de un átomo respecto a una pirámide de base cuadrada
<i>S</i> (SS-4)	Medida de la forma de un átomo respecto a una silla de montar
T	Sitio tetraédrico en materiales tipo zeolita
T-4	Tetraedro
TBPY-5	Bipirámide trigonal
TPR-6	Prisma trigonal
THF	Tetrahidrofurano
thf	Tetrahidrofurano coordinado
V	Volumen
<i>vs</i>	Banda muy fuerte
<i>vw</i>	Banda muy débil
<i>vOC</i> -5	Octaedro vacante (pirámide cuadrada de Johnson, J1)
<i>w</i>	Banda débil
X	Elemento halógeno (F, Cl, Br, I)
<i>Z, Z'</i>	Grupo funcional -H, -OH, -OEt, -SH, -SeH, -NH ₂ , -NHEt.
Z	Número de moléculas por celda unitaria

Contenido

Símbolos y Abreviaturas.....	vi
Contenido.....	x
1. Resumen/Abstract.....	1
2. Introducción.....	5
3. Antecedentes.....	7
3.1 Zeolitas y la relación reactividad estructura.....	7
3.1 Distorsión continua de la simetría y su cálculo mediante el programa SHAPE 2.0.....	8
3.2 Metalosilicatos y silicatos heterobimetálicos moleculares.....	10
3.3 Precursores metálicos.....	13
3.3.1 Precursores lantánidos.....	13
3.3.2 Precursores de aluminio.....	15
3.3.2.1 Síntesis de sistemas aluminosilicato mediante el uso de precursores LAIZZ'.....	16
4. Objetivo general.....	20
4.1 Objetivos particulares.....	20
5. Hipótesis.....	21
6. Parte experimental.....	22
6.1 Optimización de la síntesis de 1 y síntesis de ligantes 3 y 4	22
6.2 Síntesis de aluminosilicatos heterobimetálicos con metales del grupo 4.....	23
6.2.1 Síntesis de 1a_{Ti} – 1b_{Hf}	23
6.2.2 Síntesis de 4a_{Zr} – 4b_{Hf}	26
6.2.3 Síntesis de 3a_{Ti} y 3a_{Hf}	27
6.3 Síntesis de aluminosilicatos heterobimetálicos con metales de las tierras raras.....	28
6.3.1 Síntesis de 1a_{CeCp} – 1a_{ErCp}	28
6.3.2 Síntesis de 2a'_{CeCp} – 2a'_{YCp} y 2a_{SmCp} – 2a_{ErCp}	31
6.3.3 Síntesis de 1a_{La} , 1b_Y – 1b_{Ce(IV)}	32
6.3.4 Síntesis de 4b_Y – 4b_{Nd}	34
6.3.5 Síntesis de 3a_Y , 3a_{La} y 3b_Y – 3b_{Nd}	34
7. Resultados y discusión.....	37
7.1 Síntesis de los ligantes 3 y 4	37

7.1.1.1	Recapitulación del comportamiento químico observado en la síntesis de 3 y 4	44
7.2	Síntesis de aluminosilicatos moleculares con elementos del grupo 4.....	45
7.2.1	Aluminosilicatos con metales del grupo 4 derivados de 1	45
7.2.1.1	Recapitulación del comportamiento químico observado para 1a_{Ti} – 1b_{Hf}	53
7.2.2	Aluminodisilicatos con metales del grupo 4 derivados de 4	53
7.2.2.1	Recapitulación del comportamiento químico observado en la síntesis de 4a_{Zr} – 4b_{Hf} ...	61
7.2.3	Hidruroaluminosilicatos con metales del grupo 4 derivados de 3	61
7.2.3.1	Recapitulación del comportamiento químico observado en la síntesis de 3a_{Ti} y 3a_{Hf} ...	65
7.3	Síntesis de aluminosilicatos heterobimetálicos derivados de metales del grupo 3 y lantánidos.....	67
7.3.1	Aluminosilicatos heterobimetálicos derivados de LnCp ₃ y 1	67
7.3.1.1	Recapitulación del comportamiento químico observado en la síntesis de 1a_{CeCp} – 1a_{ErCp}	77
7.3.2	Aluminosilicatos heterobimetálicos derivados de LnCp ₃ y 2	78
7.3.2.1	Recapitulación del comportamiento químico observado en la síntesis de 2a_{CeCp} – 2a_{ErCp}	89
7.4	Síntesis de aluminosilicatos heterobimetálicos derivados de amiduros del grupo 3 y lantánidos.....	91
7.4.1	Aluminosilicatos heterobimetálicos derivados de Ln[N(SiMe ₃) ₂] ₃ o Ln[N(SiHMe ₂) ₂] ₃ (thf) ₂ y 1	91
7.4.1.1	Recapitulación del comportamiento químico observado en la síntesis de 1a_{La} y 1b_Y – 1b_{Ce(IV)}	101
7.4.2	Aluminosilicatos heterobimetálicos derivados de Ln[N(SiHMe ₂) ₂] ₃ (thf) ₂ y 4	101
7.4.2.1	Recapitulación del comportamiento químico observado en la síntesis de 4b_Y – 4b_{Nd}	108
7.4.3	Aluminosilicatos heterobimetálicos derivados de Ln[N(SiHMe ₂) ₂] ₃ (thf) ₂ y 3	108
7.4.3.1	Recapitulación del comportamiento químico observado en la síntesis de 3a_Y – 3b_{Nd}	115
8.	Epílogo de la reactividad observada	116
8.1	Epílogo de la reactividad de los aluminosilicatos 1 , 2 , 3 y 4 con metales del grupo 4.....	116
8.2	Epílogo de la reactividad de los aluminosilicatos 1 , 2 , 3 y 4 con LnCp ₃	117
8.3	Epílogo de la reactividad de los aluminosilicatos moleculares 1 , 2 , 3 y 4 con Ln[N(SiMe ₃) ₂] ₃ o Ln[N(SiHMe ₂) ₂] ₃ (thf) ₂	118
9.	Conclusiones	120
10.	Bibliografía	123

Anexo A	<i>A1 – A8</i>
Anexo B	<i>B1 – B3</i>
Anexo C	<i>C1 – C14</i>
Anexo D	<i>D1 – D12</i>
Anexo E	<i>E1 – E5</i>

1. Resumen

La escasez de aluminosilicatos moleculares como modelos estructurales o funcionales para el estudio de materiales tipo zeolita contrasta con el constante desarrollo de este tipo de compuestos en estado sólido y su amplia gama de aplicaciones. En este contexto, nuestro grupo de trabajo ha desarrollado los aluminosilicatos moleculares $\text{LAl(OH)(}\mu\text{-O)Si(OH)(O'Bu)}_2$ (**1**) y $\text{LAl(SH)(}\mu\text{-O)Si(OH)(O'Bu)}_2$ (**2**) { $\text{L} = [\text{HC}\{\text{C(Me)N(Ar)}\}_2]$, $\text{Ar} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ }, que se suman al hidruro aluminosilicato $\text{LAl(H)(}\mu\text{-O)Si(OH)(O'Bu)}_2$ (**3**) y al aluminodisilicato $\text{LAl}[(\mu\text{-O)Si(OH)(O'Bu)}_2]_2$ (**4**) sintetizados a lo largo de este proyecto. En su conjunto estos ligantes pueden conterner grupos terminales -H , -OH o -SH susceptibles a reacciones posteriores de sustitución. Los compuestos **1** – **4** se preparan usando reacciones ácido base entre el diterbutoxisilanodiol [$(\text{tBuO})_2\text{Si(OH)}_2$] y precursores de aluminio LAlZ_2 ($\text{Z} = \text{H}$ o SH). En este trabajo se estudia la reactividad de los compuestos **1** – **4** ante precursores metálicos de los grupos 3, 4 y lantánidos con la finalidad de preparar sistemas heteromultimetálicos.

En esta tesis se presentan los resultados de las reacciones entre **1** a **4** y uno o dos equivalentes de amiduros de los elementos del grupo 4 [$\text{M(NR}_2)_4$, $\text{M} = \text{Ti}$ o Zr , $\text{R} = \text{Me}$; $\text{M} = \text{Zr}$ o Hf , $\text{R} = \text{Et}$] que generaron cinco familias de aluminosilicatos moleculares con metales del grupo 4 conformados por: aluminosilicatos cíclicos [$\text{LAl}(\mu\text{-O)}_2\text{Si}(\mu\text{-O})(\text{O'Bu})_2$] $\text{M(NR}_2)_2$ (**1a_M**; $\text{M} = \text{Ti}$, $\text{R} = \text{Me}$; $\text{M} = \text{Zr}$ o Hf , $\text{R} = \text{Et}$) o espirocíclicos [$\text{LAl}(\mu\text{-O)}_2\text{Si}(\mu\text{-O})(\text{O'Bu})_2$] $_2\text{M}$ (**1b_M**; $\text{M} = \text{Ti}$, Zr , Hf), aluminosilicatos-hidruros [$\text{LAl(H)}(\mu\text{-O)Si}(\mu\text{-O})(\text{O'Bu})_2$] $\text{M(NR}_2)_3$ (**3a_M**, $\text{M} = \text{Ti}$, $\text{R} = \text{Me}$, $\text{M} = \text{Hf}$, $\text{R} = \text{Et}$) y aluminodisilicatos cíclicos $\text{LAl}[(\mu\text{-O)Si}(\mu\text{-O})(\text{O'Bu})_2]_2\text{M(NEt}_2)_2$ (**4a_M**; $\text{M} = \text{Zr}$ o Hf , $\text{R} = \text{Et}$) o espirocíclicos { $\text{LAl}[(\mu\text{-O)Si}(\mu\text{-O})(\text{O'Bu})_2]_2$] $_2\text{M}$ (**4b_M**; $\text{M} = \text{Ti}$, Zr o Hf). Los derivados de **1** (**1a_M**, **1b_M**) o de **4** (**4a_M**, **4b_M**) forman ciclos completamente inorgánicos con conectividades análogas a anillos presentes en materiales tipo zeolita y su estudio estructural aporta elementos para explicar la escasez de ciclos inorgánicos de seis miembros, respecto a anillos de mayor tamaño, en éstos compuestos en estado sólido.

Posteriormente, se muestran los resultados de las reacciones entre los ligantes **1** a **4** y compuestos con elementos de las *tierras raras* (Ln), conformados por los metales ytrio, lantano (grupo 3) y lantánidos, mediante el uso de los ciclopentadienuros (LnCp_3) o los amiduros ($\text{Ln}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{thf})_2$) correspondientes. En la primera sección, se describe la formación de los derivados organometálicos obtenidos de la reacción entre LnCp_3 y el ligante **1** o **2**. Los compuestos **1a_{LnCp}** que presentan tres modos de coordinación distintos [$\text{LAl(OH)}(\mu\text{-O)Si}(\mu\text{-OH})(\text{O'Bu})_2$] LnCp_3 ($\text{Ln} = \text{Ce}$, Nd), [$\text{LAl}(\mu\text{-O)}_2\text{Si}(\mu^3\text{-O})(\text{O'Bu})_2$] $_2\text{Sm}_2\text{Cp}_2$ y [$\text{LAl}(\mu\text{-OH)}(\mu\text{-O)Si}(\mu\text{-O})(\text{O'Bu})_2$] MCp_2 ($\text{Ln} = \text{Gd}$, Tb , Dy , Er e Y) de acuerdo a la acidez del metal lantanoide. Así como, los sistemas simétricos **2a_{LnCp}** ($[\text{LAl}(\mu\text{-S})(\mu\text{-O)Si}(\mu\text{-O})(\mu\text{-O'Bu})(\text{O'Bu})\text{LnCp}]_2$, $\text{Ln} = \text{Ce}$, Sm , Gd , Tb , Er e Y) y asimétricos **2a'_{LnCp}** ($\{[\text{LAl}(\mu\text{-S})(\mu\text{-O)Si}(\mu^3\text{-O})(\text{O'Bu})_2]_2\text{Ln}\}\text{LnCp}_2$, $\text{Ln} = \text{Y}$, Sm), análogos entre sí y en donde el modo de enlace del ligante depende de la temperatura de reacción. La diferencia del modo de enlace de los ligantes en las series de compuestos **1a_{LnCp}** ante **2a_{LnCp}** y **2a'_{LnCp}** es asociada a dos factores: un incremento en la acidez de los átomos de

hidrógeno de los grupos terminales Al–OH < Al–SH < Si–OH en los ligantes **1** o **2** y a la dificultad de desplazar los ligantes ciclopentadienilo de la esfera de coordinación de los lantanoides usados, éstos se considera influyen en la sustitución de los átomos de hidrógeno en los grupos Al–OH y Si–OH de **1** con los lantanoides usados. En la sección posterior, se detalla la síntesis y caracterización de los compuestos obtenidos a partir de las reacciones entre $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_3](\text{thf})_2$ y los ligantes **1** – **4** de donde se aislaron cinco familias de aluminosilicatos moleculares: aluminosilicatos cíclicos $[\text{LAl}(\mu\text{-O})_2\text{Si}(\mu^3\text{-O})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2\text{La}_2[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_2$ (**1a_{La}**) y espirocíclicos $[\text{LAl}(\mu\text{-O})_2\text{Si}(\mu\text{-O})(\text{O}^t\text{Bu})_2][\text{LAl}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\mu\text{-O})(\text{O}^t\text{Bu})_2]\text{Ln}$ (**1b_{Ln}**; Ln = Y, La, Ce), hidruro aluminosilicatos-hidruros $[\text{LAl}(\text{H})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2]\text{Ln}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2](\text{thf})_n$ (**3a_{Ln}**; Ln = Y, n = 1; Ln = La, Nd, n = 0), o $[\text{LAl}(\text{H})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2\text{Ln}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]$ (**3b_{Ln}**; Ln = Y, La, Nd) y aluminodisilicatos espirocíclicos $\{\text{LAl}[(\mu\text{-O})\text{Si}(\mu\text{-O})_{1/2}(\mu\text{-OH})_{1/2}(\mu\text{-O}^t\text{Bu})_{1/2}(\text{O}^t\text{Bu})_{3/2}]_2\} \{\text{LAl}[(\mu\text{-O})\text{Si}(\mu\text{-O})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2\} \text{Ln}$ (**4b_{Ln}**; Ln = Y, La, Ce, Nd). Los resultados obtenidos mostraron la posibilidad de sustituir de forma sistemática los ligantes **1** a **4** y en conjunto con lo realizado en la primera sección, permitió observar características inherentes al comportamiento químico de los metales de las tierras raras, por ejemplo: la tendencia a incrementar el número de coordinación, procesos de reordenamiento de ligante y equilibrios sutiles entre los factores termodinámicos y cinéticos de los sistemas.

La descripción y el análisis estructural de 47 compuestos sin precedente en la literatura se basan en estudios de resonancia magnética nuclear (RMN) multinuclear y espectroscopía de infrarrojo (IR), así como análisis elemental o espectrometría de masas en alta resolución (EM) para aquellos compuestos en los que se encontró un método de ionización adecuado. Se determinaron las estructuras cristalinas y moleculares mediante experimentos de difracción de rayos-X para una buena parte de los aluminosilicatos heterobimetálicos sintetizados y se calculó la geometría de coordinación para los átomos metálicos y de Si, mediante el uso del programa SHAPE 2.0, con la finalidad de realizar comparaciones estructurales con sistemas silicato para los casos en los que fuese pertinente.

1.1 Summary

The low number of reports on molecular alumosilicates and their use as structural or functional models for the study of zeolitic materials is in a striking contrast with the constant progress in the area of solid-state alumosilicates materials and their wide areas of applications. In this context, our group has reported on the molecular alumosilicates $\text{LAl}(\text{OH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (**1**) and $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (**2**) $\{\text{L} = [\text{HC}\{\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})\}_2], \text{Ar} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\}$, which sum up to the alumosilicate-hydride $\text{LAl}(\text{H})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (**3**) and the alumodisilicate $\text{LAl}[(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$ (**4**) presented in this thesis. These ligands contain terminal $-\text{H}$, $-\text{OH}$ or $-\text{SH}$ groups susceptible to posterior substitution reactions. The compounds **1** – **4** were obtained by acid-base reactions between the silanediol $(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$ and the aluminum precursors LAlZ_2 ($\text{Z} = \text{H}$ or SH). The reactivity of the compounds **1** – **4** in the presence of metallic precursors with metals from the groups 3, 4 and lanthanides was explored and a wide gamma of heteromultimetallic systems have been obtained.

Herein, we present the results of the reactions between **1** – **4** and one or two equivalents of group 4 amides $[\text{M}(\text{NR}_2)_4]$, $\text{M} = \text{Ti}$ or Zr , $\text{R} = \text{Me}$; $\text{M} = \text{Zr}$ or Hf , $\text{R} = \text{Et}$] which produced five families of molecular group 4 alumosilicates containing: six-membered cyclic $[\text{LAl}(\mu\text{-O})_2\text{Si}(\mu\text{-O})(\text{O}^t\text{Bu})_2]\text{M}(\text{NR}_2)_2$ (**1a_M**; $\text{M} = \text{Ti}$, $\text{R} = \text{Me}$; $\text{M} = \text{Zr}$ or Hf , $\text{R} = \text{Et}$) and spiro-cyclic $[\text{LAl}(\mu\text{-O})_2\text{Si}(\mu\text{-O})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2\text{M}$ (**1b_M**; $\text{M} = \text{Ti}$, Zr , Hf), alumosilicate-hydride $[\text{LAl}(\text{H})(\mu\text{-O})\text{Si}(\mu\text{-O})(\text{O}^t\text{Bu})_2]\text{M}(\text{NR}_2)_3$ (**3a_M**, $\text{M} = \text{Ti}$, $\text{R} = \text{Me}$, $\text{M} = \text{Hf}$, $\text{R} = \text{Et}$) and eight-membered cyclic $\text{LAl}[(\mu\text{-O})\text{Si}(\mu\text{-O})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2\text{M}(\text{NEt}_2)_2$ (**4a_M**; $\text{M} = \text{Zr}$ or Hf , $\text{R} = \text{Et}$) and spiro-cyclic $\{\text{LAl}[(\mu\text{-O})\text{Si}(\mu\text{-O})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2\}_2\text{M}$ (**4b_M**; $\text{M} = \text{Ti}$, Zr or Hf) inorganic cores. The compounds **1a_M**, **1b_M**, **4a_M** and **4b_M** contain inorganic rings with similar connectivity to those found in zeolite systems and their structural study suggests that the low abundance of inorganic six-membered rings in the solid-state compounds could be caused by an increased ring tension.

Furthermore, the reactions between **1** – **4** and tetramethyldisilazane $(\text{Ln}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_3](\text{thf})_2)$ or the cyclopentadienyl (LnCp_3) derivatives of the rare earth metals were investigated. In the first section, the formation of the organometallic derivatives obtained in the reactions between LnCp_3 and the ligands **1** or **2** is described. The compounds **1a_{LnCp}** present three different coordination modes $[\text{LAl}(\text{OH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\mu\text{-O})(\text{O}^t\text{Bu})_2]\text{LnCp}_3$ ($\text{Ln} = \text{Ce}$, Nd), $[\text{LAl}(\mu\text{-O})_2\text{Si}(\mu^3\text{-O})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2\text{Sm}_2\text{Cp}_2$ and $[\text{LAl}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\mu\text{-O})(\text{O}^t\text{Bu})_2]\text{MCp}_2$ ($\text{Ln} = \text{Gd}$, Tb , Dy , Er e Y) as a dependence of the acidity of the lanthanide metal. Also, the temperature dependent isomerization of the symmetric **2a_{LnCp}** ($[\text{LAl}(\mu\text{-S})(\mu\text{-O})\text{Si}(\mu\text{-O})(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})\text{LnCp}]_2$, $\text{Ln} = \text{Ce}$, Sm , Gd , Tb , Er e Y) into the asymmetric **2a'_{LnCp}** ($\{[\text{LAl}(\mu\text{-S})(\mu\text{-O})\text{Si}(\mu^3\text{-O})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2\text{Ln}\}\text{LnCp}_2$, $\text{Ln} = \text{Y}$, Sm) derivatives is presented. The comparison between the coordination modes of the ligands in **1a_{LnCp}** and **2a_{LnCp}**, **2a'_{LnCp}** is associated with factors: the acidity of the hydrogen atom in the terminal groups $\text{Al}-\text{OH} < \text{Al}-\text{SH} < \text{Si}-\text{OH}$ and the difficulty to replace the cyclopentadienyl ligands. Finally, the synthesis and characterization of the compounds obtained from the reactions between $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_3](\text{thf})_2$ and the ligands **1**, **3** or **4** are reported. Five different families of molecular lanthanide

alumosilicates where isolated from these reactions. Among them are: the six-membered cyclic $[\text{LaAl}(\mu\text{-O})_2\text{Si}(\mu^3\text{-O})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2\text{La}_2[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_2$ (**1a_{La}**) and spiro-cyclic lanthanide alumosilicates $[\text{LaAl}(\mu\text{-O})_2\text{Si}(\mu\text{-O})(\text{O}^t\text{Bu})_2][\text{LaAl}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\mu\text{-O})(\text{O}^t\text{Bu})_2]\text{Ln}$ (**1b_{Ln}**; Ln = Y, La, Ce), the alumosilicate-hydrides $[\text{LaAl}(\text{H})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2]\text{Ln}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_2(\text{thf})_n$ (**3a_{Ln}**; Ln = Y, n = 1; Ln = La, Nd, n = 0) and $[\text{LaAl}(\text{H})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2\text{Ln}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]$ (**3b_{Ln}**; Ln = Y, La, Nd), as well as the eight-membered spiro-cyclic lanthanide aluodisilicates $\{\text{LaAl}[(\mu\text{-O})\text{Si}(\mu\text{-O})_{1/2}(\mu\text{-OH})_{1/2}(\mu\text{-O}^t\text{Bu})_{1/2}(\text{O}^t\text{Bu})_{3/2}]_2\}\{\text{LaAl}[(\mu\text{-O})\text{Si}(\mu\text{-O})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2\}\text{Ln}$ (**4b_{Ln}**; Ln = Y, La, Ce, Nd). These results showed the systematic substitution of the silazane ligands by **1 – 4** and together with the products isolated from reactions with LnCp_3 , it is possible to observe a chemical behavior typical for the rare earth metals, such as: the tendency to increase the coordination number, the reorganization process of ligands and a subtle relationship between the thermodynamic and kinetic factors of these systems.

In total, 47 compounds with no direct precedent in the literature are reported in this work. Their description and structural analysis are based on multinuclear magnetic resonance studies (NMR), infrared spectroscopy (IR), elemental analysis or high-resolution mass spectrometry (ESI-HRMS, only for those compounds in which an adequate ionization method was found). The crystalline and molecular structures were unambiguously determined by X-ray diffraction experiments for almost all of the here reported heterobimetallic alumosilicates. The structural analysis of these structural data was completed with the evaluation of the coordination geometry of the metallic and Si atoms using the program SHAPE 2.0 and the results were used in a structural comparison with zeolitic materials.

2. Introducción

La corteza terrestre tiene una composición aproximada de los elementos O = 46.0 %, Si = 27.0 %, Al = 8.20 %, Fe = 6.3 %, Ca = 5.0 %, Mg = 2.9 %, Na = 2.3 %, K = 1.5 %, Ti = 0.66 %, P = 0.1 % que en su mayoría se encuentran presentes en forma de óxidos con distintas proporciones ($\text{SiO}_2 = 60.6$ %, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 15.9$ %, $\text{FeO} = 6.7$ %, $\text{CaO} = 6.4$ %, $\text{MgO} = 4.7$ %, $\text{Na}_2\text{O} = 3.1$ %, $\text{TiO}_2 = 0.7$ %, $\text{P}_2\text{O}_5 = 0.1$ %).^[1] De acuerdo a los datos anteriores, es comprensible que las rocas contengan a éstos elementos, los cuales se encuentran en forma de compuestos en estado sólido de composición, estructura y propiedades físicas definidas, mejor conocidos como minerales; éstos son formados por procesos biogeoquímicos y se conforman principalmente por silicatos (SiO_4^{4-}) que incorporan a su estructura átomos de Al, Fe, Ca, Mg u otros elementos en distintas proporciones. Los minerales, se encuentran clasificados en seis familias de acuerdo a la estructura de la unidad SiO_4^{4-} : Nesosilicatos (SiO_4^{4-} , tetraédrico), Sorosilicatos ($\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, tetraedros dobles), Ciclosilicatos ($\text{T}_x\text{O}_{3x}^{2x-}$, tetraedros conectados donde T = catión tetracoordinado), Inosilicatos (SiO_4^{4-} , tetraedros conectados por cadenas de SiO_3 o Si_4O_{11}), Filosilicatos (Si_2O_5 , tetraedros en capas paralelas) y Tectosilicatos (SiO_2 , redes tridimensionales de silicatos tetraédricos).^[2] La última familia representa alrededor del 75 % de los silicatos presentes en la corteza terrestre y comprende a los cuarzos, compuestos constituidos por Si y O, así como a los aluminosilicatos, que contienen Al, Si, O y otros elementos en menor cantidad. Las zeolitas forman parte del grupo de los aluminosilicatos y son materiales microporosos que absorben agua de forma natural, de donde adquieren su nombre (*zeo* = ebullición, *lithos* = piedra; 1756, Axel Fredrik Cronstedt).^[3]

El uso de minerales a lo largo de la historia de la humanidad se relaciona principalmente con pigmentos o piezas de ornato, a las que se les atribuye un estatus en la sociedad (sodalita, nefrita o jade, entre otros) o propiedades curativas (distintos tipos de cuarzo); sin embargo, algunos de ellos llamaron su atención por la forma en que interactúan con la materia como la magnetita (Fe_3O_4 , propiedades magnéticas), cal (CaO , CaCO_3 , como aglutinante en construcción o como abrasivo en cocina) o la pirita (FeS_2 , fuente de ignición). En periodos más recientes los silicatos y en particular las zeolitas han llamado la atención en la industria alimenticia, de la salud, nuclear o petroquímica por su uso como agentes secantes, mallas moleculares, catalizadores o soporte de catalizadores.^[4] Esto impulsó el desarrollo de materiales sintéticos con nuevas composiciones y arreglos en estado sólido,^[5] incrementando el número de redes cristalinas tipo zeolita a 226 de las cuales únicamente 40 se encuentran en la naturaleza.^[6] Sin embargo, el crecimiento exponencial en la síntesis y caracterización de sistemas tipo zeolita, así como su aplicación en distintas áreas de la industria, ha superado por mucho a la descripción y comprensión de los principios químicos inherentes a cada sistema.

En este tenor, el desarrollo de compuestos moleculares que de forma estructural o funcional asemejen a los materiales en estado sólido ha permitido un mejor entendimiento de los mecanismos de reacción y principios químicos que rigen el comportamiento de estos sistemas y con base en ello, mejorar el

desempeño de los materiales existentes o el diseño y síntesis de nuevos compuestos en estado sólido.^[7, 9-11] Sin embargo, el mayor reto en la síntesis de compuestos discretos con distintas proporciones de los elementos con mayor abundancia en la corteza terrestre radica en: las altas energías de enlace entre ellos ($\Delta H_{\text{Si-O}} = 800.0 \text{ KJ/mol}$, $\Delta H_{\text{Al-O}} = 511.0 \text{ KJ/mol}$),^[8] la alta acidez del átomo de aluminio y los cambios conformacionales de los precursores usados en la síntesis de materiales, lo cual dificulta el control en el grado de asociación en los productos. A pesar de ello, se ha logrado obtener una cantidad importante de compuestos moleculares modelo en el ámbito funcional, modelando la superficie de sistemas sólidos y basados principalmente en el desarrollo de siloxanos^[7] y silsesquioxanos.^[9] En el contexto estructural, la construcción de arreglos análogos a los encontrados en minerales, conocidos como Unidades Secundarias de Construcción (Secondary Building Units o SBU's por sus siglas en inglés), se ha logrado a partir de siloxanos, silsesquioxanos, azasilicatos y es posible encontrar también un aluminosilicato molecular.^[10] Inclusive, algunos compuestos moleculares han sido usados en la síntesis de materiales en estado sólido, bajo el enfoque del desarrollo de precursores de una sola fuente (Single Source Precursors o SSP's por sus siglas en inglés)^[11], partiendo de metalosilicatos que posteriormente son transformados mediante procesos térmicos a sistemas en estado sólido.^[12]

De acuerdo a lo anterior, es claro que el enfoque molecular aplicado a la química de materiales ha tenido una influencia importante en el desarrollo del área a pesar de que el uso de silicatos y metalosilicatos como modelos funcionales y estructurales es limitado. Aunado a ello, es importante considerar que la actividad catalítica de los materiales tipo silicato, metalosilicato o aluminosilicato y en particular de las zeolitas como catalizadores se encuentra en función de su estructura microporosa y el tamaño de poro.^[13] Por ende, el diseño y síntesis de sistemas moleculares que contengan la unidad silicato y reproduzcan de forma adecuada la estructura encontrada en zeolitas o porciones de ésta, se considera relevante en el contexto del análisis estructural enfocado a aportar elementos para elucidar los factores que influyen en la estabilización de los sistemas moleculares y en estado sólido, cuyo control podría derivar en la síntesis de compuestos más complejos.^[14]

3. Antecedentes

El estudio de la materia a partir de la reproducción de las condiciones y propiedades observadas en un sistema definido ha podido realizarse mediante metodologías reduccionistas, teóricas o experimentales, permitiendo el desarrollo paulatino del conocimiento humano. De este modo se ha encontrado una relación importante entre la estructura y las propiedades físicas o químicas de un sistema, lo que ha derivado en metodologías enfocadas a realizar un cambio sistemático en la composición y estructura de la materia con la finalidad de determinar los efectos sobre el comportamiento químico o físico. En la química de superficies, de materiales, bioquímica, electroquímica y bioinorgánica, entre otras, el uso de sistemas moleculares ha permitido reproducir las características encontradas en sistemas más complejos y mediante su descripción realizar extrapolaciones adecuadas para elucidar los principios químicos y físicos que determinan su comportamiento. Por ende, se han desarrollado una cantidad importante de metodologías que permiten realizar una descripción detallada de las características estructurales de la materia con el propósito de encontrar una mejor correlación ante las propiedades observadas y así racionalizar un sistema definido de forma precisa.

3.1 Zeolitas y la relación reactividad-estructura.

Las zeolitas son aluminosilicatos sólidos que poseen estructuras microporosas diversas y cuya principal propiedad química es la acidez que presentan.^[3] Estas características han permitido su aplicación en distintas áreas principalmente como mallas moleculares o agentes catalíticos.^[4,5] Por su costo reducido y eficiencia en los procesos químicos que realizan, se han desarrollado una cantidad importante de zeolitas sintéticas modificando la composición química y por ende su estructura y propiedades. En este contexto, el número de redes cristalinas tipo zeolita ha aumentado de forma importante lo que se traduce en una gran diversidad de redes tridimensionales formadas por la repetición periódica de anillos inorgánicos de diversos tamaños con conectividades T-O-T (T = sitio tetraédrico). Éstos reciben códigos de acuerdo al número de átomos de oxígeno en el ciclo; así, en un sistema de 4 átomos habrá dos de oxígeno y recibirá el nombre de 2R, donde la letra R representa la inicial de la palabra anillo en inglés (R = ring). Es importante destacar que, el ciclo de menor tamaño que ocurre de forma natural en las zeolitas es el 4R (ocho miembros) y como es de esperarse los ciclos de menor tamaño, 2R y 3R, son muy escasos ya que su síntesis requiere de metodologías especiales.^[6] La reactividad química observada en las zeolitas se encuentra íntimamente relacionada con el tamaño de estos ciclos inorgánicos y la acidez que el material presenta en su conjunto, de forma particular su uso en catálisis está relacionado con su función como: catalizadores o soporte de catalizadores. En el primer caso se han desarrollado modelos catalíticos que correlacionan la estabilización de especies intermediarias de hidrocarburos en procesos de refinamiento en función del tamaño del poro y la acidez del material, formando *albercas de hidrocarburos*, en donde la zeolita aporta el lugar en el que se estabilizan los intermediarios en un proceso de transformación química.^[13-14] Para el segundo caso, se han diseñado una cantidad importante

de metalosilicatos y metalosiloxanos moleculares como modelos de superficie funcionales que permiten racionalizar la reactividad química observada en estado sólido.^[8-12] Sin embargo, el estudio sistemático de las características estructurales de los materiales tipo zeolita mediante el diseño y desarrollo de compuestos moleculares modelo ha sido limitado y puede representar una oportunidad importante para encontrar los principios químicos que relacionan las propiedades químicas con la estructura en estos sistemas.

3.2 *Distorsión continua de la simetría y su cálculo mediante el programa SHAPE 2.0*

Uno de los paradigmas del conocimiento químico es la correlación de algunas propiedades de la materia con las leyes de simetría. En este contexto, el análisis de los elementos y operaciones de simetría de un objeto nos permite asociarlo a un grupo puntual o espacial definido y conocer las características que comparte con otros sistemas dentro del mismo conjunto. Sin embargo, el estudio de las propiedades de la materia en función de un grupo puntual o espacial determinado puede no correlacionar con los cambios graduales de la naturaleza por lo que el análisis del fenómeno con base en principios de simetría rígidos puede conllevar a la exclusión de información sutil obtenida a lo largo de la observación experimental y por ende perder su interpretación teórica. Este es el caso de las transiciones en espectros electrónicos, propiedades dinámicas y de vibración en moléculas, efecto del campo cristalino y campo ligante en ambientes de simetría distorsionada o las reglas de simetría para la conservación de la simetría orbital y coordenadas de reacción, entre otros ejemplos, lo que ha impulsado el desarrollo de propuestas para el manejo de la simetría con base en principios más flexibles.

En este contexto, se ha planteado el uso de parámetros estructurales de una sustancia con la finalidad de compararlos con figuras geométricas ideales, llamadas formas politópicas, y así definir una medida de la simetría o de la forma trazando un *camino de reacción geométrico* que permita racionalizar el cambio gradual de dichas características.^[15] Esto se puede realizar a partir del análisis de parámetros relacionados con la forma, como son los ángulos diedros o de torsión, usados por Porai-Koshits y Aslanov,^[14a] y generalizados posteriormente por Muetterties y Guggemberger^[14b] o con base en coordenadas de simetría, implementadas por Murray-Rust, Bürgi y Dunitz,^[16] y generalizadas posteriormente por el grupo del Prof. Avnir.^[17] Este último grupo determinó el contenido de la simetría de un objeto en función de rotaciones y reflexiones, definiendo la medida continua de la simetría como *la cuantificación de la distancia de movimiento mínima que los puntos de un objeto deben de recorrer para ser transformados en una figura de la simetría deseada*. De forma subsecuente, Avnir *et al.* implementaron esta metodología a una serie de poliedros perfectos, análogos a los encontrados en los diversos números de coordinación, abriendo la posibilidad de analizar la geometría de un *átomo central* en un compuesto bajo el enfoque del cambio continuo de la simetría. Así, al calcular la distancia mínima [$S_Q(\mathbf{P})$] de un arreglo atómico (Q) respecto a un poliedro ideal (\mathbf{P}) se logra establecer una escala numérica y normalizada independiente del tamaño del sistema.^[18] El algoritmo propuesto permite

determinar el *contenido de la simetría* de un sistema al compararlo con una estructura deseada que pertenece a un grupo de simetría específico o el *contenido de forma* al cotejarlo con una estructura ideal predeterminada, realizando así una medida continua de la simetría o de la forma (CSM o CShM por sus siglas en inglés), respectivamente, como establecieron Alvarez, Avnir, Llundell y Pinsky.^[19] De este modo, en el caso de los octaedros la CSM y la CShM [$S(O_h)$] son equivalentes ya que todos poseen una simetría O_h , a diferencia de los prismas trigonales, en donde existe un número infinito de poliedros que poseen una simetría D_{3h} , según la elección de los vértices, por lo que la comparación de un arreglo de átomos con una estructura ideal predeterminada sería estrictamente una CShM [$S(D_{3h})$]. (Figura 1)

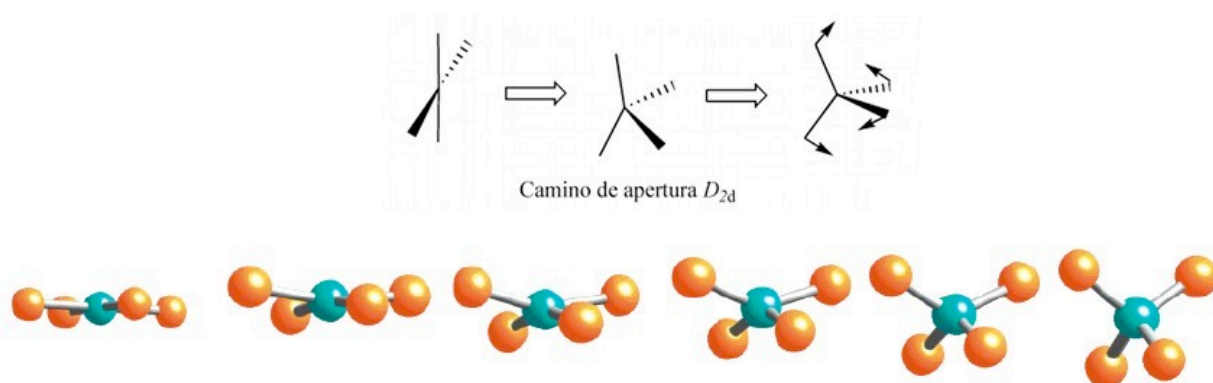


Figura 1. Mecanismo de interconversión de un tetraedro a un cuadrado.

De forma subsecuente, el grupo del Prof. Alvarez consideró pertinente determinar el camino de distorsión de dos poliedros con el mismo número de vértices \mathbf{P} y \mathbf{T} a partir de la CShM [$S_X(\mathbf{P})$ y $S_X(\mathbf{T})$] de una serie de estructuras intermedias \mathbf{X} , que al cumplir con la condición de presentar un valor mínimo de $S_X(\mathbf{T})$ para una magnitud determinada de $S_X(\mathbf{P})$ dentro del intervalo $0 < S_X(\mathbf{T}) < S_T(\mathbf{P})$, podrá ser definido como *camino mínimo de distorsión* [(\mathbf{P}, \mathbf{T})] análogo al *camino de reacción geométrico*, propuesto con anterioridad. Éste se encuentra en función de una constante característica para cada par de poliedros llamada *constante mínima de distorsión* o *ángulo mínimo de distorsión*. Es importante destacar, que al definir \mathbf{P} y \mathbf{T} como poliedros ideales involucrados en modelos moleculares de distorsión como son: el camino de elongación [transformación de un tetraedro (T-4) a un cuadrado (SP-4)], la pseudo rotación de Berry [transformación de una pirámide de base cuadrada (SPY-5) a una bipirámide trigonal (TBPY-5)] o el giro de Bailar [transformación de un octaedro (OC-6) a un prisma trigonal (TPR-6)] correlaciona perfectamente con lo obtenido a partir del cálculo del *camino mínimo de distorsión* para cada uno de los casos [(T-4,SP-4), (SPY-5,TBPY-5) y (OC-6,TPR-6)], respectivamente]. El contar con un (\mathbf{P}, \mathbf{T}) único para cada par de poliedros ideales permite determinar: el porcentaje en que se aleja un arreglo de átomos definido (Q) del comportamiento ideal, mediante la *desviación del camino ideal de distorsión* [$\Delta_Q(\mathbf{P}, \mathbf{T})$],^[20] y la posición relativa de Q a lo largo del *camino mínimo de distorsión* entre \mathbf{P} y \mathbf{T} , con base en la *coordenada general de interconversión de poliedros* [$\varphi(\mathbf{P} \rightarrow \mathbf{T})$]. Ésta última indica el porcentaje de la

distorsión de Q en función de dos poliedros ideales definidos y se considera confiable para magnitudes de $\Delta_Q(\mathbf{P}, \mathbf{T}) < 15 \%$.^[21] (Figura 2)

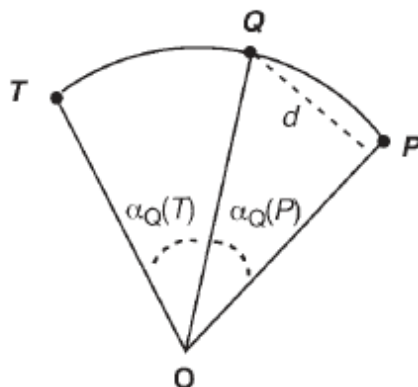


Figura 2. Representación esquemática del camino ideal de distorsión entre los puntos \mathbf{P} y \mathbf{T} , así como la posibilidad de asignar una posición en esta trayectoria al punto \mathbf{Q} , donde \mathbf{O} es el origen.

De acuerdo a lo descrito anteriormente, el análisis estructural completo de Q, en el marco de la CShM, implica evaluar la medida de la forma con respecto a todos los poliedros ideales con los que comparte el mismo número de vértices [$S_Q(\mathbf{P}), S_Q(\mathbf{T}), \dots$], en donde el menor valor numérico se encuentra asociado con una mayor semejanza. Posteriormente, se determina la magnitud con la que Q se desvía de un camino de distorsión ideal entre dos poliedros de nuestro interés $\Delta_Q(\mathbf{P}, \mathbf{T})$ y si cumple con $\Delta_Q(\mathbf{P}, \mathbf{T}) < 15 \%$ se calcula su porcentaje de distorsión $\varphi_Q(\mathbf{P} \rightarrow \mathbf{T})$ en función de los poliedros ideales elegidos. En este tenor, el grupo del Prof. Alvarez diseñó el programa SHAPE 2.0^[22] que permite evaluar la medida de la forma mediante el cálculo de los parámetros antes descritos a partir de la comparación entre polígonos o poliedros ideales y un grupo de puntos, por ejemplo posiciones atómicas, con base en los algoritmos planteados en el contexto de CShM para sistemas con 2 y hasta 12 vértices. Finalmente, este programa ha sido usado exitosamente para determinar la CShM de una cantidad importante de compuestos de coordinación tetra y hexacoordinados con la finalidad de realizar un mapeo estructural detallado y así correlacionar las leyes de la simetría con el comportamiento físico y químico de la materia.^[23]

3.3 Metalosilicatos y silicatos heterobimetálicos moleculares.

El desarrollo de compuestos moleculares que nos permitan realizar un símil con lo observado en sistemas aluminosilicato requiere de la descripción de las partes que los componen. Así, es posible definir a la unidad silicato como aquella que contiene un átomo de silicio unido a cuatro átomos de oxígeno (SiO_4^{2-}) mediante la formación de cuatro enlaces covalentes de alta energía ($\Delta H_{\text{Si-O}} = 800.0 \text{ KJ/mol}$),^[7] lo que la hace una de las más estables en la naturaleza. Sin embargo en el contexto de la síntesis de compuestos discretos, esta característica dificulta el control sobre el número de átomos de oxígeno unidos

al átomo de silicio, ya que, la unión de cada equivalente de oxígeno ($-\text{OR}^*$ donde $\text{R}^* =$ alquilo, arilo, amino) incrementa de forma importante la acidez del átomo central y por ende la velocidad de reacción ante otro equivalente de $-\text{OR}^*$. Este comportamiento está asociado a la tendencia del Si a formar oligómeros, lo que es explotado en el desarrollo de siliconas con diversas aplicaciones en la industria aeronáutica y de la salud, entre otras.^[24]

La reactividad del átomo central se ha controlado mediante dos enfoques: la reducción en la acidez del átomo de silicio o a partir de principios estéricos. Así, es posible reducir la acidez del átomo central al limitar el número de átomos de oxígeno unidos a éste, lo que ha derivado en el uso de mono, di y trisilanoles con grupos alquilo, arilo o amino unidos al átomo de silicio como precursores en la síntesis de siloxanos, silsesquioxanos o azasilicatos.^[7,8] Éstos han permitido la síntesis de SBU's: [(2,4,6-Me₃C₆H₂)N(SiMe₃)Si(OAl^{*i*}Bu)(OAl^{*i*}Bu₂)O]₂,^[25] [(2,4,6-Me₃C₆H₂)N(SiMe₃)SiO₃Al-dioxano]₄,^[25] [(2,6-^{*i*}Pr₂C₆H₃)N(SiMe₂^{*i*}Pr)SiO₃Al·THF]₄,^[26] y [2,6-Et₂C₆H₃N(SiMe₃)SiO₃Al(DABCO)]₄·1,4-dioxano (DABCO = 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano),^[27] como modelos estructurales y en el caso de los dos primeros grupos, en desarrollo de modelos de superficie, en particular los derivados de silsesquioxanos al contar con una acidez similar a la encontrada en sílice o en materiales tipo zeolita (*Figura 3*).^[28]

En lo relativo al control estérico, el uso de alcoholes o alcóxidos con grupos alquilo voluminosos ha llevado al uso casi exclusivo de monosilanoles, debido a que la acidez del átomo de Si dificulta el trabajo con silanodíoles y no ha permitido el desarrollo de silanotrioles con estas características. De forma particular, destaca el amplio uso del tri-terbutoxisilanol [(^{*t*}BuO)₃Si(OH)], con el fin de obtener metalosilicatos moleculares usados en la síntesis de modelos de superficie y de materiales en estado sólido.^[9,13,14] La síntesis de metalosilicatos fue explorada originalmente por Abe *et al.*^[29] y posteriormente aplicada de forma general por el grupo del Prof. Tilley. Ésta se basa en el uso de diferentes equivalentes de (^{*t*}BuO)₃Si(OH) ante un precursor metálico: amidos de metales transicionales tetravalentes [M(NEt₂)₄; M = Ti, Zr, Hf, Cr] o alcóxidos de aluminio {[Al(O^{*i*}Pr)₃]₄}; e implementaron una variante a ésta, mediante la reacción de metátesis entre CuBr₂ y la sal de sodio del silanol [NaOSi(O^{*t*}Bu)₃]. Estas metodologías permitieron obtener una cantidad importante de metalosilicatos M[OSi(O^{*t*}Bu)₃]₄ (M = Ti, Zr, Hf), Cr[OSi(O^{*t*}Bu)₃]₃(NHEt₂)₂, Cr[OSi(O^{*t*}Bu)₃]₂(NHEt₂)₂, Al[OSi(O^{*t*}Bu)₃]₃(thf), Cu[OSi(O^{*t*}Bu)₃]₂(py)₂ (py = piridina), usados posteriormente como SSP's en la síntesis de materiales en estado sólido.^[9]

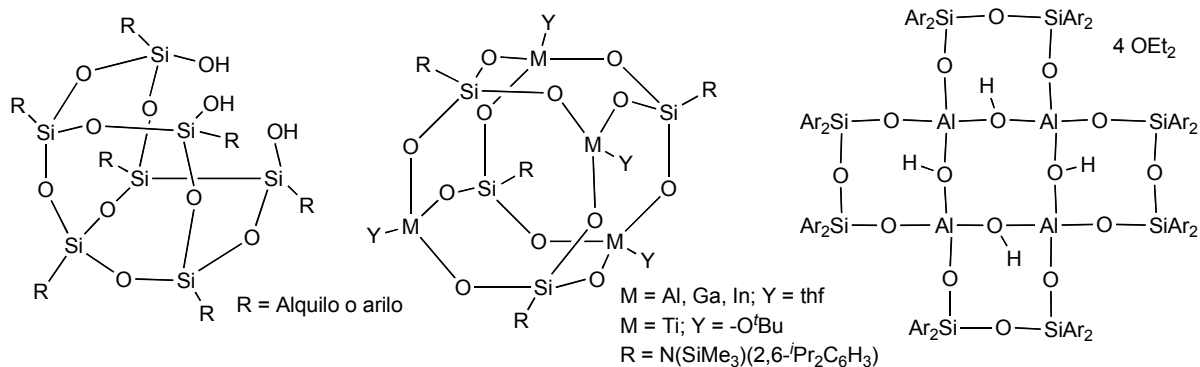
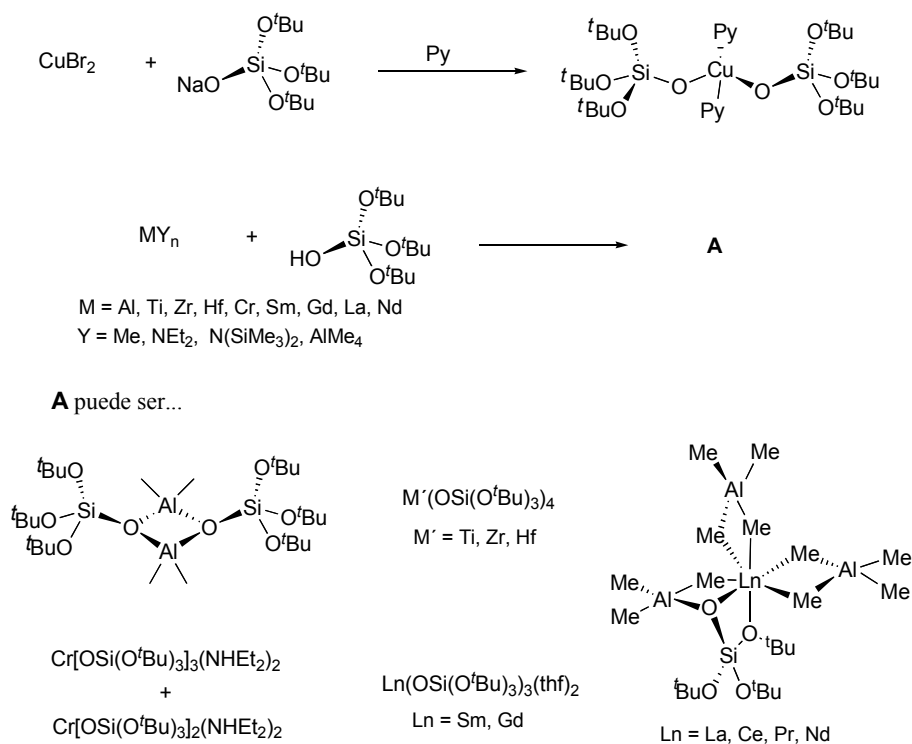


Figura 3. Siloxanos, silsesquioxanos y azasilicatos usados como modelos estructurales o funcionales de materiales tipo zeolita.

Aplicando un sistema de reacción similar, el grupo del Prof. Anwander uso aluminatos de metales del grupo 3 y lantánidos en la síntesis de lantánido aluminosilicatos los cuales mostraron actividad catalítica en la polimerización de isopreno.^[30] De forma paralela, Hou *et al.* realizaron la síntesis de lantánido silicatos de Sm^{II} y Sm^{III} con el fin de explorar la química redox de samario (*Esquema 1*).^[31]



Esquema 1. Síntesis de diversos metalosilicatos a partir de reacciones de metátesis (arriba) o ácido-base (abajo).

Estos compuestos han aportado una cantidad importante de conocimiento en sus respectivas áreas, sin embargo, no fueron diseñados con el afán de modelar la estructura interna de los compuestos en estado sólido o heterobimetálicos por lo que su uso en la construcción de sistemas más complejos se considera inadecuado. Por lo tanto, se considera necesario desarrollar precursores con grupos funcionales susceptibles a ser sustituidos de forma subsecuente y que permitan obtener conectividades O-T-O-T-O-T-

O (T = sitio tetraédrico) análogas a las encontradas en la estructura de minerales, en particular en redes microporosas tipo zeolita, por el amplio compendio de estructuras conocidas y su amplia gama de aplicaciones.^[4,32] En este contexto, los metalosilicatos moleculares con grupos funcionales (–OH) que puedan ser sustituidos son considerados precursores ideales en la síntesis de sistemas aluminosilicato heterobimetálicos.

3.4 Precursores metálicos

De acuerdo a lo encontrado en el trabajo experimental con silanoles, el diseño de una metodología de síntesis para la construcción de un sistema tipo metalosilicato heterobimetálico debe de partir de reacciones ácido-base o de metátesis consecutivas entre dos precursores metálicos adecuados y silanodiolos o los silóxidos correspondientes [$(^t\text{RO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$, $(^t\text{RO})_2\text{Si}(\text{OM}^1)_2$; R = alquilo o arilo, M = metal]. La presencia de un hidróxido terminal (M–OH) en el precursor metálico o un grupo funcional susceptible a una reacción de hidrólisis, que permita obtener el M–OH, facilitaría la síntesis de derivados que presenten la conectividad $\text{M}^1\text{-O-Si-O-M}^2\text{-O}$ deseada. En este contexto, se conocen pocos compuestos con metales de transición tempranos o de aluminio que presenten grupos terminales M–OH ya que es común observar la dimerización de éstos, con la consecuente integración de unidades M–O–M, debido a las altas energías de enlace M–O [$\Delta H_{\text{M-O}} = 595.0 - 801.7$ (Y – Hf), 511 (Al) KJ/mol]. Con el fin de evitar esta unión, se ha implementado el uso de ligantes voluminosos lo que ha permitido aislar compuestos inusuales tales como $\text{Cp}^*_2\text{M}(\text{OH})_2$ (M = Ti, Zr),^[33] $\text{LAl}(\text{OH})_2$ y $[\text{LAl}(\text{OH})]_2(\mu\text{-O})$.^[34,53] Sin embargo, no se ha logrado sintetizar ningún derivado lantánido con estas características. La dificultad de obtener derivados con grupos –OH terminales para estos últimos metales, muestra un incremento importante en la oxofilia, así como, un comportamiento particular en su reactividad por lo que se considera conveniente la documentación de los principios básicos que definen su comportamiento químico.

3.3.1 Precursores lantánidos.

De forma general, los metales de transición tempranos pueden ser considerados ácidos de Lewis duros, en particular aquellos encontrados en el primer periodo, al ser comparados con el resto de los elementos del bloque d. En este tenor, conforme incrementa la dureza del metal transicional, los electrones de los orbitales de valencia tipo “*d*” se encuentran más próximos al núcleo reduciendo la covalencia de los enlaces formados y el impacto que provoca la unión de un ligante en la energía de los orbitales *d* de valencia, lo que se traduce en una mayor dificultad para modular la reactividad del átomo metálico mediante la unión de un ligante.^[1]

Los metales lantánidos o metales transicionales internos también son considerados ácidos de Lewis duros. Sin embargo, los electrones en los orbitales de valencia 4*f* incrementan su proximidad al núcleo respecto a los encontrados en orbitales *d* y se encuentran apantallados de forma adecuada por los orbitales 5*s*² y 5*p*⁶, lo que reduce de forma importante la influencia de fuerzas externas sobre éstos. Así,

los electrones en los orbitales $4f$ difícilmente son perdidos o se ven afectados por la unión de un ligante, lo que se refleja en la tendencia al estado de oxidación Ln^{3+} y en espectros de absorción con bandas definidas para estos iones a lo largo de toda la serie de metales de lantánidos. Este comportamiento contrasta con lo observado en los metales del bloque d donde se pueden encontrar una cantidad importante de estados de oxidación en los metales y espectros de absorción con bandas anchas, efecto provocado por vibraciones de ligantes. Por ende, los metales lantánidos forman enlaces preponderantemente iónicos con poca direccionalidad y entalpías que dependen de la electronegatividad del átomo donador, así como una velocidad de intercambio de ligante rápida en disolución, todas estas características asociadas a interacción pequeña entre los orbitales del metal y el ligante.^[1] Esto provoca que el comportamiento de los metales lantánidos se encuentre relacionado fuertemente con el tamaño del radio atómico y dureza, fenómeno reflejado en el número de coordinación de distintas especies homolépticas,^[35] aunado al comportamiento químico de distintos sistemas catalíticos basados en metales lantánidos (Figura 4).^[36]

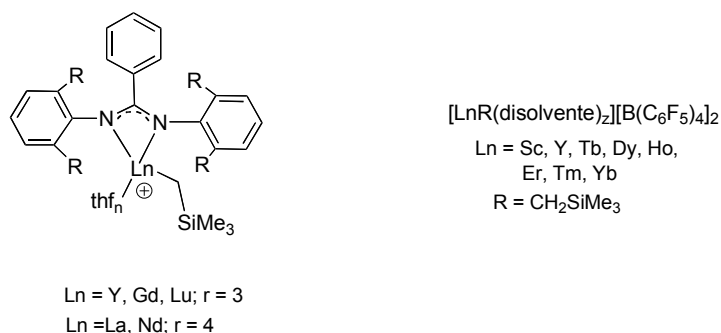


Figura 4. Catalizadores lantánidos usados en la síntesis de olefinas cuya actividad se encuentra en función del radio atómico.

En este contexto, los metales del grupo 3 presentan un comportamiento químico muy parecido al de los metales lantánidos trivalentes, en particular Ytrio (Y) y Lantano (La), lo que permite catalogarlos de forma conjunta en el grupo de elementos metálicos conocidos como *tierras raras*^[1d] (representados como $\text{Ln} = \text{Y, La} - \text{Lu}$, en este trabajo) y realizar su estudio de forma sistemática con base en la variación gradual del radio atómico. Por ende, es conveniente elegir precursores metálicos homolépticos accesibles para la mayor cantidad de elementos en la serie de los metales de las tierras raras. Entre aquellos que cumplen estas características se encuentran los cloruros metálicos ($\text{LnCl}_3 \cdot n\text{thf}$; $\text{Ln} = \text{Y} - \text{Lu}$),^[37] usados en reacciones de metátesis ante sales del precursor deseado. Sin embargo, una desventaja importante de esta metodología es la tendencia a retener iones Li^+ al usar sales de este metal, comportamiento atribuido a la tendencia de los metales lantánidos a formar compuestos con números de coordinación grandes. A pesar de ello, este tipo de reacciones se han empleado en la síntesis de derivados lantánidos homolépticos accesibles para la mayor parte de los elementos de la serie como son: ciclopentadienuros (LnCp_3 ; $\text{Ln} = \text{Sc} - \text{Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb}$),^[38] trimetilsililmetiluros ($\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_n$; $\text{Ln} = \text{Y, n} = 3$, $\text{Ln} = \text{Sm, Tb, Er, Yb, n} = 2$),^[39] alcóxidos ($[\text{Ln}(\text{OR})_3]_n$; $\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$; $\text{R} = \textit{i}\text{Bu, } \textit{i}\text{Pr, Ar; } n = 1 - 4$)^[40]

hexametilendisilazanuros ($\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$; $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Yb}, \text{Lu}$)^[41] y tetrametilendisilazanuros ($\text{Ln}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{thf})_2$; $\text{Ln} = \text{Sc} - \text{Nd}, \text{Er}, \text{Lu}$)^[42] en donde la tendencia a incrementar el número de coordinación del átomo metálico se controla a partir de la unión de ligandos de gran impedimento estérico o la coordinación de disolventes donadores de Lewis. De forma subsecuente, el uso de los precursores mencionados anteriormente ha permitido acceder a una cantidad importante de aluminatos de metales lantánidos ($\text{Ln}[\text{AlR}_4]_3$; $\text{Ln} = \text{Y} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Ho}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) (Figura 5).^[43]

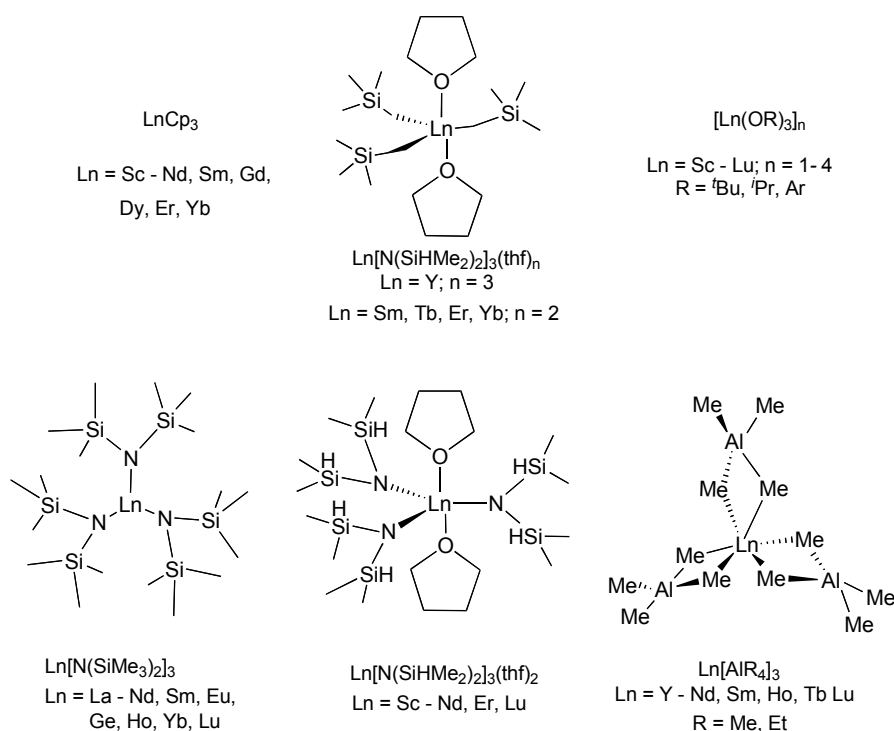


Figura 5. Precursores de metales de las tierras raras homolépticos accesibles para una parte importante de los elementos de la serie.

En este tenor, la conectividad encontrada en $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{thf}$, LnCp_3 o $[\text{Ln}(\text{OR})_3]_n$ y la magnitud de la interacción agóstica en $\text{Ln}[\text{AlMe}_4]_3$ son un claro ejemplo de la influencia del radio atómico en el comportamiento químico de los metales lantánidos.

3.3.2 Precursores de aluminio.

En lo relativo a la química de aluminio ha sido posible estabilizar al metal con diversos grupos funcionales terminales susceptibles a posteriores reacciones de sustitución (H, Cl, Br, OH, SH) usando ligandos bidentados como, *o*-[(dimetilfenilamino)metil]fenilo $\{[(^i\text{Pr})_2\text{ATI}]^-\}$ ^[44] *N*-isopropil-2-(isopropilamino)troponimina $\{[(o-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4)]^-\}$ ^[45] o derivados de β -dicetoiminos $\{[\text{HC}\{\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})\}_2]^- \}$,^[46] a partir de la formación de enlaces covalentes o de tipo donador aceptor con átomos de C, N, O. De este modo se han obtenido los compuestos $[(^i\text{Pr})_2\text{ATI}]\text{AlH}_2$, $[(o-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4)]\text{AlBr}_2$, $\{[(o-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4)](\text{H})\text{Al}(\mu-\text{H})\}_2$, $[\text{HC}\{\text{C}(\text{Me})\text{N}(o\text{-Tol})\}_2]\text{AlCl}_2$,

$[\text{HC}\{\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{o-Tol})\}_2]\text{AlMeCl}$ (donde *o-tol* = *orto*-tolilo) y LAlZZ' ($\text{L} = [\text{HC}\{\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})\}_2]^-$, $\text{Ar} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$; $\text{Z}, \text{Z}' = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NH}_2, \text{OH}, \text{SH}, \text{SeH}$) entre otros.^[46-53] (Figura 6)

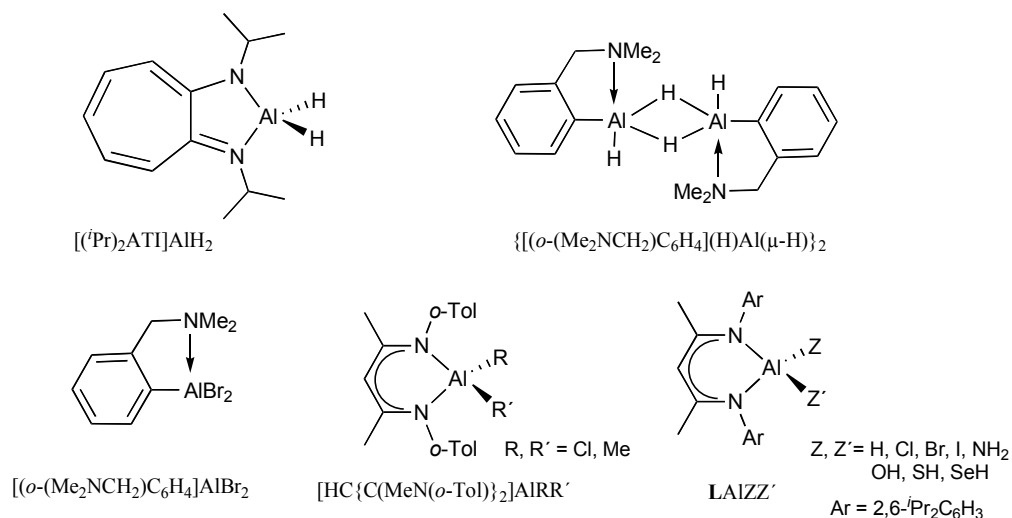
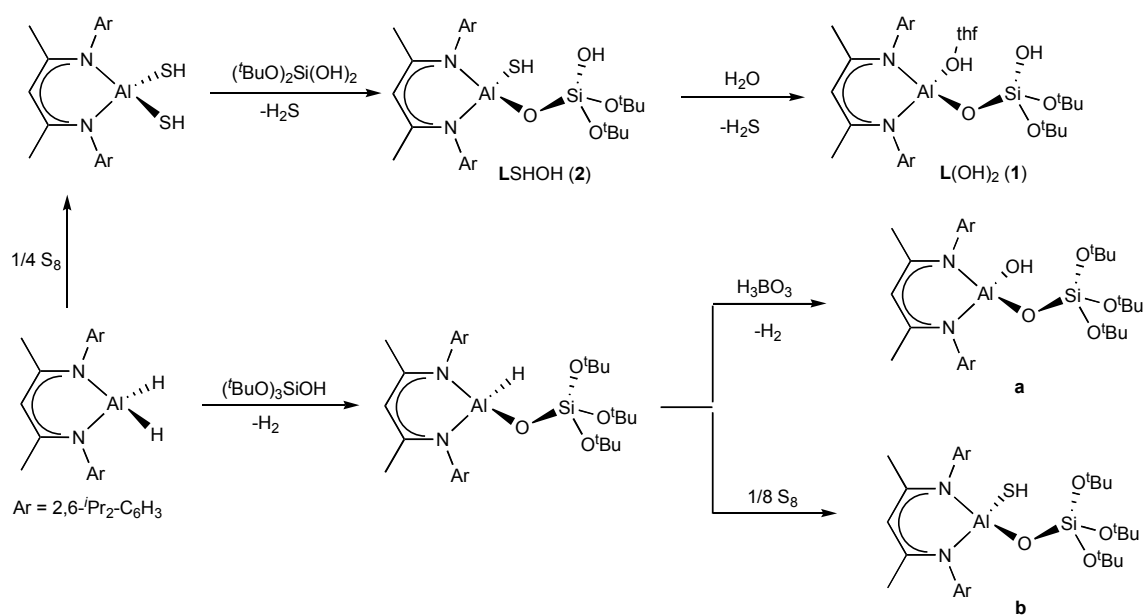


Figura 6. Distintos precursores de aluminio con grupos terminales susceptibles a reacciones de sustitución.

Es importante destacar que el uso del β -dicetoiminato, 2-((2,6-diisopropilfenil)amino)-4-((2,6-diisopropilfenil)imino)-2-penteno (**L**) presente en los últimos compuestos, es el único ligante que ha permitido estabilizar grupos Al-OH terminales, a partir de reacciones de hidrólisis controlada. Aunado a ello, el uso de estos derivados ha permitido la síntesis sistemática de compuestos de aluminio heterobimetálicos con metales transicionales y representativos propuestos como modelos estructurales de minerales o funcionales en la catálisis de olefinas.^[47]

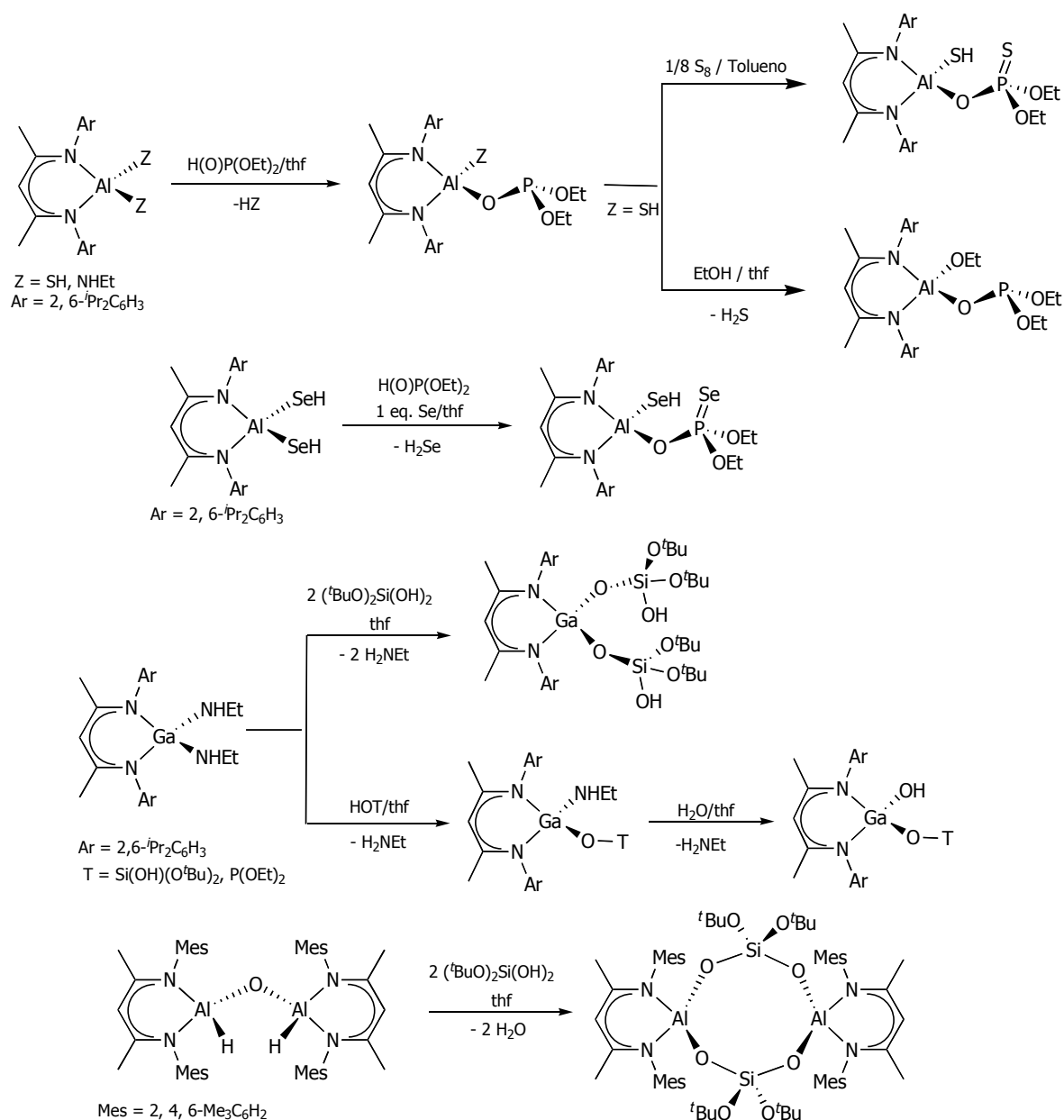
3.2.2.1 Síntesis de sistemas aluminosilicato mediante el uso de precursores LAlZZ' .

La sustitución sistemática de precursores LAlH_2 ,^[48] $\text{LAl}(\text{SH})_2$,^[49] $\text{LAl}(\text{NH}_2)_2$,^[50] LAlI_2 ,^[51] $\text{LAlMe}(\text{OH})$ ^[52] y $[\text{LAl}(\text{OH})]_2(\mu\text{-O})$ ^[53] en la síntesis de nuevos precursores de aluminio o sistemas multimetálicos, constata que la estabilización del átomo de aluminio mediante el uso del ligante **L** permite tener una variedad importante de grupos funcionales terminales que actúan como buenos grupos salientes en reacciones ácido/base o de metátesis.^[54] Con base en ello, nuestro grupo de trabajo planteó la síntesis de ligantes tipo aluminosilicato con grupos $-\text{OH}$ terminales de la forma $\text{LAl}(\text{EH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2$ ($\text{E} = \text{O}, \text{S}$) susceptibles a posteriores reacciones de sustitución. Esto se logró partiendo de los precursores LAlH_2 o $\text{LAl}(\text{SH})_2$ y los silanoles $(^t\text{BuO})_3\text{Si}(\text{OH})$ o el di-terbutoxisilanol ($(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$, respectivamente, lo que permitió obtener los derivados $\text{LAl}(\text{H})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ (**a**) y $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (**2**). La hidrólisis controlada de los grupos $-\text{H}$ o $-\text{SH}$ derivó en aislamiento de $\text{LAl}(\text{OH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ (**b**) y $\text{LAl}(\text{OH}\cdot\text{thf})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (**1**), que en su conjunto conformaron la primera familia de aluminosilicatos moleculares solubles en disolventes orgánicos con grupos $-\text{H}$, $-\text{SH}$ u $-\text{OH}$ terminales (Esquema 2).^[55]



Esquema 2. Síntesis de compuestos aluminosilicato moleculares **1**, **2**, **a** y **b**.

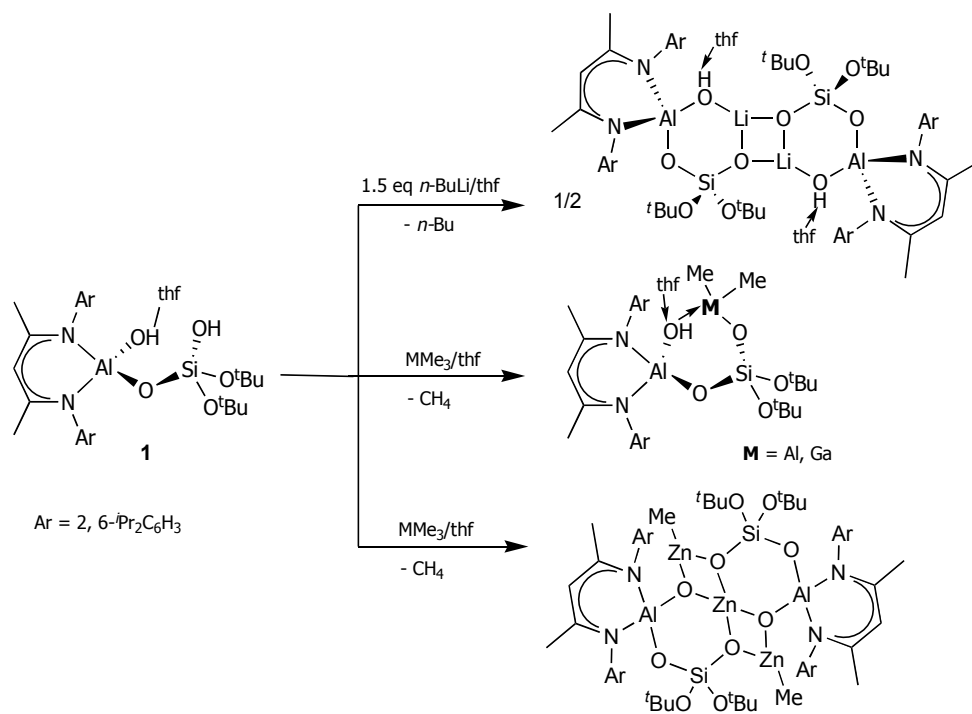
La síntesis de los compuestos **1**, **2**, **a** y **b**, impulsó el trabajo dentro de nuestro grupo enfocado en el desarrollo de sistemas aluminofosfito $\text{LAl}(\text{Z})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2$ ($\text{Z} = \text{SH}, \text{SeH}, \text{OEt}, \text{NHet}$) y aluminofosfato $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{S})(\text{OEt})_2$,^[56] así como, galosilicato $\{[\text{LGa}(\text{OH}\text{-thf})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2, \text{LGa}[(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2\}$,^[57] galofosfito $\text{LGa}(\text{Z})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2$ ($\text{Z} = \text{NHet}, \text{OH}$) y galofosfato $\text{LGa}(\text{OH})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{S})(\text{OEt})_2$, algunos de ellos usados en la síntesis de derivados multimetálicos.^[56c,57c] En este contexto, también se ha explorado el uso de un dihidruro de aluminio con un ligante β -dicetoiminato de menor impedimento estérico, $^{\text{Mes}}\text{LAlH}_2$ ($^{\text{Mes}}\text{L} = \{\text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Mes})]_2\}^-$; Mes = mesitilo), que resultó en la síntesis del aluminosilicato cíclico $\{^{\text{Mes}}\text{LAl}(\mu\text{-O})[\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2](\mu\text{-O})\}_2$ mediante la condensación de dos grupos $-\text{SiOH}$ terminales, lo que muestra el cumplimiento de la regla de Lowenstein a nivel molecular y el gran impacto que provoca el cambio en el impedimento estérico del ligante sobre la reactividad del sistema (*Esquema 3*).^[58]



Esquema 3. Síntesis de metalosilicatos, metalofosfitos y metalofosfatos de aluminio y galio estabilizados por β -dicetoiminatos.

De forma particular, se ha informado la síntesis de las sales de litio de los ligandos **1** y **2**, así como, sobre las reacciones ácido base entre **1** y ZnMe_2 o GaMe_3 lo que manifestó la posibilidad de usar este nuevo grupo de compuestos en la síntesis de derivados aluminosilicato heterobimetálicos (Esquema 4).^[59]

Con base en lo anterior, se consideró pertinente realizar un estudio de la reactividad de los ligandos **1**, **2**, **a** y **b** ante diversos precursores metálicos con el fin de conocer los principios químicos involucrados en su reactividad y evaluar su uso como modelos estructurales de sistemas aluminosilicato en estado sólido.



Esquema 4. Síntesis de aluminosilicatos bimetálicos de Li, Al, Ga y Zn a partir de **1**.

4. Objetivo general

Estudiar la reactividad de los ligantes **1**, **2**, **a** y **b** frente a compuestos de metales de transición de los grupos 3 (Y, La), 4 (Ti, Zr, Hf) y lantánidos (Ce – Er) con el fin de sintetizar y caracterizar de forma sistemática aluminosilicatos heterobimetálicos moleculares con conectividades M-O-Si-O-Al (M = metal transicional), en donde se evaluará la influencia del metal sobre la estructura resultante y su posible uso como modelos estructurales de materiales tipo zeolita.

4.1 Objetivos particulares

Sintetizar y caracterizar cuatro familias de aluminosilicatos heterobimetálicos moleculares del grupo 4 derivados de los ligantes **1**, **2**, **a** y **b** que contengan al metal transicional en bajo número de coordinación, conectividades M-O-Si-O-Al y permitan realizar comparaciones estructurales con materiales tipo zeolita.

Analizar de forma comparativa la influencia en la reactividad y las características estructurales de los sistemas aislados que ejerce la presencia de los grupos funcionales Al-OH (**1**) y Al-SH (**2**), así como, Si-OH (**1**, **2**) y Si-O^tBu (**a**, **b**) ante precursores de metales del grupo 4.

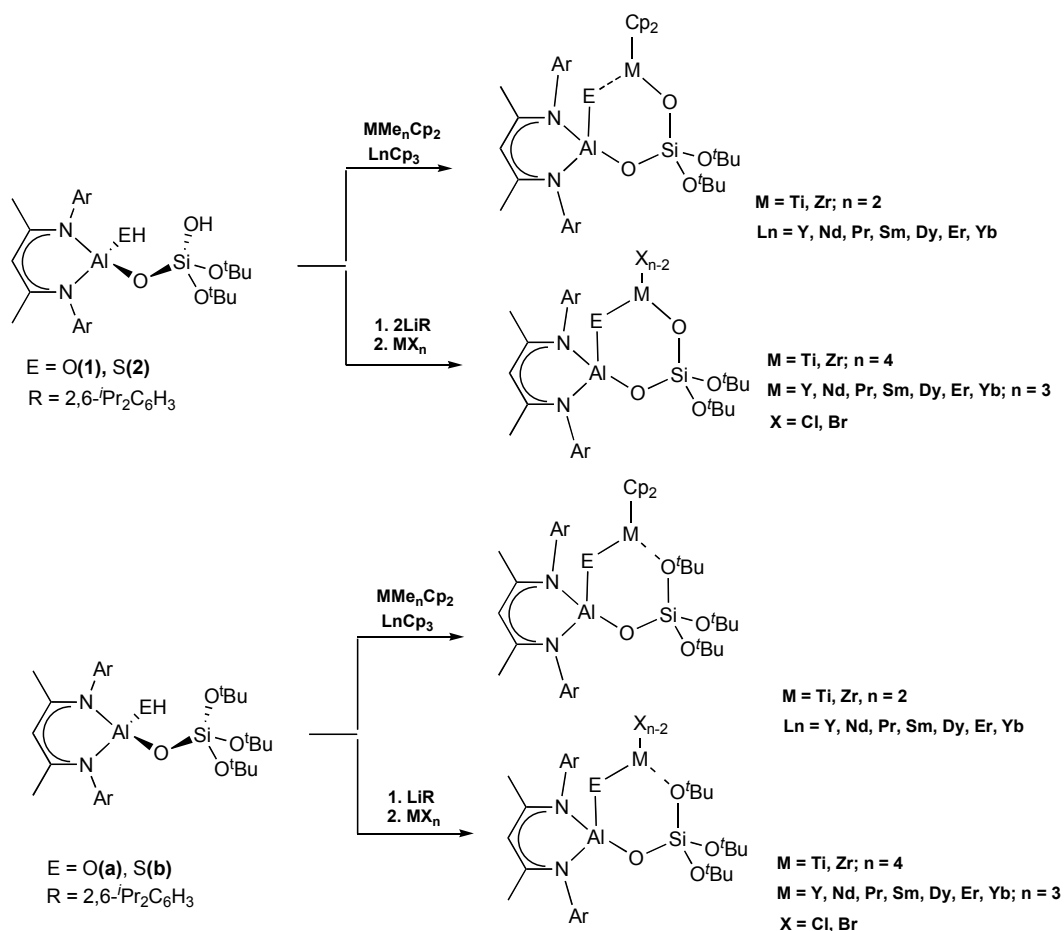
De acuerdo a lo observado para los metales del grupo 4, plantear la síntesis de cuatro familias de aluminosilicatos heterobimetálicos de las tierras raras, usando los ligantes **1**, **2**, **a** y **b**, que contengan metales transicionales en bajo número de coordinación y conectividades Ln-O-Si-O-Al (Ln = metal lantanoide).

Estudiar de forma comparativa el efecto de los distintos grupos funcionales en los ligantes usados ante los precursores de las tierras raras con la finalidad de realizar un análisis global del comportamiento químico de los metales de los grupos 3, 4 y lantánidos frente a los ligantes **1**, **2**, **a** y **b**.

En los casos que sea pertinente, evaluar la posibilidad de usar los aluminosilicatos heterobimetálicos moleculares sintetizados como modelos estructurales de sistemas tipo zeolita análogos y realizar el análisis comparativo correspondiente.

5. Hipótesis

La síntesis de aluminosilicatos heterobimetálicos con conectividades M-O-Si-O-Al será posible a partir de las reacciones entre precursores metálicos de los grupos 3 (Y, La), 4 (Ti, Zr, Hf) o lantánidos (Ce – Er) y los ligantes **1**, **2**, **a** o **b**, favorecidas por la formación de enlaces M–O(Al) (**1**, **a**), M–S(Al) (**2**, **b**), M–O(Si) (**1**, **2**) o M–[μ-O'Bu(Si)] (**a**, **b**). Para ello se propone el uso de reacciones ácido-base entre los ligantes antes mencionados y precursores tipo ciclopentadienuro de los metales de transición de los grupos 3 (Y), 4 (Ti, Zr) y lantánidos (Pr, Nd, Sm, Dy, Er, Yb). Como método alternativo se plantean reacciones de metátesis entre las sales de litio de **1**, **2**, **a** o **b** y los halogenuros metálicos respectivos (*Esquema 5*).



Esquema 5. Metodología propuesta para la síntesis de aluminosilicatos heterobimetálicos con metales transicionales de los grupos 3, 4 y lantánidos.

La síntesis y caracterización de los aluminosilicatos heterobimetálicos moleculares obtenidos permitirá realizar un estudio sistemático de la reactividad con un enfoque periódico. Además, aquellos sistemas que contengan metales transicionales tetracoordinados con conectividad M-O-Si-O-Al podrán ser usados como modelos estructurales de sistemas en estado sólido tipo zeolita y permitirán explorar los principios que rigen su formación.

6. Parte experimental

Procedimientos generales. Los compuestos fueron manipulados bajo atmósfera de N₂ o Ar en una caja de guantes o utilizando técnicas Schlenk y línea de vacío. Los disolventes fueron secados utilizando métodos estándar bajo atmósfera de N₂ o mediante el uso de columnas de Grubs con un sistema MBraun SPS antes de emplearse. Los compuestos M(NR₂)₄ (M = Ti, Zr y R = Me; M = Hf y R = Et), YCl₃, LaCl₃, CeCl₃, NdCl₃, CeCp₃, NdCp₃, SmCp₃, GdCp₃, TbCp₃, YCp₃, SiCl₄, LiAlH₄, NH(SiHMe₂)₂, NH(SiMe₃)₂, HNEt₂, HCp, LiⁿBu y HO^tBu, así como, los elementos Y, Ce, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er y Na fueron adquiridos de los proveedores Aldrich, Alfa Aesar o Strem y usados como fueron recibidos. Los compuestos M(NEt₂)₄ (M = Ti, Zr),^[60] LnCl₃(thf)_n (Ln = Y, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb),^[61] NaCp,^[62] LiNEt₂,^[63] LnCp₃ (Ln = Ce, Nd, Sm, Gd, n = 2; Ln = Yb, n = 3; Ln = Dy, Er, Y, n = 3.5),^[38] Ln[N(SiHMe₂)₂]₃(thf)₂ (Ln = Y, La, Ce, Nd),^[42] Ce[N(SiMe₃)₂]₃,^[64] (HO)₂Si(O^tBu)₂^[65] y LAIH₂^[48] fueron sintetizados a partir de metodologías informadas previamente. Los disolventes deuterados C₆D₆ y tol-*d*⁸ fueron secados con una aleación Na/K, destilados y degasificados antes de ser usados. Los experimentos de RMN multinuclear se llevaron a cabo en distintos espectrómetros: Bruker-AVANCE-DMX-300, Bruker-AVANCE-DMX-400 o VNMR 500 MHz Varian Unity. La espectrometría de masas (ESI-HRMS) se realizó usando un espectrómetro Bruker micrOTOF II acoplado a una caja de guantes MBraun UniLab. Los experimentos de análisis elemental se llevaron a cabo en un equipo Vario micro cube o por Galbraith Laboratories Inc. (Knoxville, TN). Los puntos de fusión de obtuvieron en un tubo capilar en un equipo Buchi Melting Point 545.

Difracción de rayos X. Los monocristales se montaron en un difractómetro Bruker Smart Apex con un detector Apex 1 K o un Bruker APEX DUO equipado con un detector Apex II CCD a 100 K. Los datos fueron colectados con barridos tipo omega e integrados con la celda correspondiente usando el programa SAINT.^[66] La corrección tipo multi-scan de la absorción fue aplicada (SADABS).^[66] Las estructuras se resolvieron por métodos directos (SHELXS)^[67] y fueron refinadas aplicando la matriz completa de los mínimos cuadrados sobre F^2 con SHELXL-97^[67] usando SHELXLE GUI.^[67] Los factores R , R_w , y los indicadores de confianza S se basaron en F^2 . Todos los átomos de hidrógeno fueron refinados de forma isotrópica. De forma particular, los átomos de hidrógeno de los enlaces C–H fueron colocados en posiciones ideales, mientras que los átomos de hidrógeno de los grupos OH, SH, SiH o hidruros fueron localizados en el mapa de densidad electrónica residual y sus posiciones refinadas con U_{iso} fijado al átomo enlazado con restricciones de distancia.

Optimización de la síntesis de LAI(OH·thf)(μ-O)Si(OH)(O^tBu)₂ (**1**). Una disolución de diterbutoxisilanol (O^tBu)₂Si(OH)₂ (0.48 g, 2.30 mmol) en 10 mL de THF es agregada lentamente (durante 3 – 5 min) a una disolución del dihidruro de aluminio LAIH₂ (1.00 g, 2.20 mmol) en 25 mL de THF previamente enfriada a temperatura de fusión del disolvente. La mezcla de reacción se mantiene a baja temperatura por 30 min y posteriormente se agita a temperatura ambiente por 4 h. Se enfría la disolución a temperatura de fusión del THF nuevamente y se agrega lentamente una disolución de agua en THF (0.5 M, 3.52 mL, 1.76 mmol). La mezcla se mantiene a baja temperatura por 10 min y se deja agitando a temperatura ambiente por una noche. Al finalizar el tiempo de reacción, se retiran los productos volátiles y el sólido blanco resultante es lavado con hexano (8 mL).

[LAl(H)(μ -O)Si(OH)(O^tBu)] (**3**): Una disolución de diterbutoxisilanodiol [(^tBuO)₂Si(OH)₂] (0.48 g, 2.3 mmol) en THF (15 mL), respectivamente, es añadida gradualmente durante 3 – 5 min a una disolución del dihidruro de aluminio LAlH₂ (1 g, 2.2 mmol) en THF (25 mL) previamente enfriada a temperatura de fusión del disolvente. La mezcla de reacción se mantiene a baja temperatura por 30 min y posteriormente se agita a temperatura ambiente por 4 h más, resultando en una disolución transparente. Al finalizar la reacción, se retira el disolvente y el producto es obtenido por cristalización en tolueno a – 30 °C como cristales blancos. Rendimiento: 1.29 g (90 %). Pf. 169 – 172 °C (desc.). Análisis elemental (%) calc. para C₃₇H₆₁AlN₂O₄Si (652.96 g·mol⁻¹): C 68.06, H 9.42, N 4.29; encontrado: C 67.58, H 9.47, N 4.16. IR (Drift): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 3687 (w, br, ν (Si)O–H), 3067 vw, 2964 vs, 2928 sh, 2869 w, 1830 (m, vbr, ν Al–H), 1532 vs, 1457 m, 1440 s, 1418 sh, 1389 vs, 1362 m, 1320 s, 1256 w, 1211 sh, 1195 w, 1181 sh, 1100 sh, 1067 vs, 1026 m, 943 vw, 877 w, 847 w, 827 sh, 802 w, 797 w, 759 w, 718 vw, 697 m, 668 m, 640 vw, 594 vw, 551 vw, 535 vw, 511 vw, 481 w, 458 w. ¹H RMN (400 MHz, C₆D₆, 20 °C, disolvente): δ = 0.95 (s, 1 H, SiOH), 1.17 (d, 12 H, ³J_{H-H} = 5.7 Hz, CH(CH₃)₂), 1.21 (s, 18 H, C(CH₃)₂), 1.46 (d, 6 H, ³J_{H-H} = 6.6 Hz, CH(CH₃)₂), 1.57 (s, 6 H, CH₃), 1.58 (d, 6 H, ³J_{H-H} = 6.6 Hz, CH(CH₃)₂), 3.38 (sept., 2 H, ³J_{H-H} = 6.6 Hz, CH(CH₃)₂), 3.43 (sept., 2 H, ³J_{H-H} = 5.7 Hz, CH(CH₃)₂), 4.90 (s, 1 H, γ -H), 7.11–7.22 (m, 6 H, H de Ar) ppm; ¹³C{¹H} (80.61 MHz, C₆D₆, 20 °C, disolvente) δ = 23.4 (CH₃), 25.0, 25.1, 26.3 (CH(CH₃)₂), 28.7, 29.2 (CH(CH₃)₂), 32.0 (C(CH₃)₃), 71.8 (C(CH₃)₃), 97.0 (γ -C), 124.8, 125.0, 127.8, 140.0, 144.8, 145.0 (C de Ar), 170.7 (C=N) ppm; ²⁹Si{¹H} (99.33 MHz, C₆D₆, 20 °C, TMS): δ = – 96 (–O₂Si(O^tBu)₂) ppm.

{LAl[(μ -O)Si(OH)(O^tBu)]₂} (**4**). Una disolución de diterbutoxisilanodiol (^tBuO)₂Si(OH)₂ (0.54 g, 2.59 mmol) en THF (10 mL) es adicionada de forma pausada, durante 6 min, a una disolución del dihidruro de aluminio LAlH₂ (0.50 g, 1.12 mmol) en THF (30 mL) previamente enfriada a temperatura de fusión del disolvente. La mezcla de reacción se mantiene a baja temperatura por 30 min y posteriormente se agita a temperatura ambiente por 14 h más, obteniendo una disolución transparente. Finalmente, se retira el disolvente y dada la alta solubilidad del crudo de reacción en disolventes orgánicos, el producto se obtiene por cristalización en tolueno a – 30 °C, como cristales blancos. Rendimiento: 0.79 g (76 %). Pf. 163 °C (desc.). Análisis elemental (%) calc. para C₄₅H₇₉AlN₂O₈Si₂ (859.27 g·mol⁻¹): C 62.90, H 9.27, N 3.26; encontrado: C 62.56, H 8.22, N 3.00. IR (Drift): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 3690, 3512 (w, br, ν (Si)O–H), 3058 vw, 2974 vs, 2929 sh, 2870 w, 1539 m, 1516 m, 1465 m, 1438 m, 1388 vs, 1364 s, 1318 m, 1297 w, 1246 m, 1194 m, 1178 sh, 1102 s, 1050 vs, 1022 s, 939 w, 879 w, 848 w, 826 w, 800 w, 760 w, 718 vw, 697 w, 669 vw, 646 vw, 550 vw, 536 vw, 494 w, 476 w, 442 w, 427 w, 418 w, 401 w. ¹H RMN (400 MHz, C₆D₆, 20°C, disolvente): δ = 1.22 (d, 12 H, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, CH(CH₃)₂), 1.30 (s, 36 H, C(CH₃)₃), 1.53 (s, 6 H, CH₃), 1.53 (d, 12 H, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, CH(CH₃)₂), 3.04 (s, 2 H, OH), 3.47 (sept, 4 H, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, CH(CH₃)₂), 4.97 (s, 1 H, γ -H), 7.19 (m, 6 H, H de Ar) ppm; ¹³C{¹H} (80.61 MHz, C₆D₆, 20°C, disolvente) δ = 24.1 (CH₃), 25.4 (CH(CH₃)₂), 26.3 (CH(CH₃)₂), 28.7 (CH(CH₃)₂), 31.9 (C(CH₃)₃), 72.2 (C(CH₃)₃), 99.2 (γ -C), 125.1, 127.6, 145.0 (C de Ar), 171.8 (C=N) ppm; ²⁹Si{¹H} (99.33 MHz, C₆D₆, 20 °C, TMS): δ = – 97 (–O₂Si(O^tBu)₂) ppm.

LAl(μ -O)₂Si(O^tBu)₂(μ -O)M(NR₂)₂ (M = Ti (**1a_{Ti}**), R = Me; M = Zr (**1a_{Zr}**), Hf (**1a_{Hf}**), R = Et): Una disolución de LAl(OH·thf)(μ -O)Si(OH)(O^tBu)₂ (0.30 g, 0.41 mmol) en tolueno (15 mL) se sumó de forma paulatina a una disolución en agitación de Ti(NMe₂)₄ (0.10 g, 0.45 mmol) para **1a_{Ti}**, Zr(NEt₂)₄ (0.17 g, 0.45 mmol) para **1a_{Zr}** o Hf(NEt₂)₄ (0.20 g, 0.43 mmol) para **1a_{Hf}** en tolueno (40 mL) a – 78 °C, respectivamente. Cuando la mezcla de reacción alcanzó temperatura ambiente, se mantuvo en estas condiciones por 12 h obteniendo disoluciones ligeramente amarillas. Al concluir el tiempo de reacción, se retiraron todos los productos volátiles y el crudo de

reacción fue lavado con hexano frío (5 mL), filtrado y secado a presión reducida. Los productos fueron cristalizados de tolueno a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$\text{LAl}(\mu\text{-O})_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\mu\text{-O})\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2$ (**1a_{Ti}**): Cristales amarillos. Rendimiento: 0.29 g (89 %). Pf. $215\text{ }^{\circ}\text{C}$ (desc.). ESI-HRMS: (m/z) $\text{C}_{43}\text{H}_{75}\text{AlN}_5\text{O}_5\text{SiTi}$ [$M - \text{NMe}_2 + 2\text{CH}_3\text{CN}$]⁺ calcd. 844.48317, encontrado 844.47798, error 6.1 ppm. ¹H RMN (300.53 MHz, C_6D_6 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, disolvente): $\delta = 1.11$ (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.12 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.22 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.46 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.52 (s, 6 H, CH_3), 1.71 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.95 (s, 12 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.34 (sept., 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.48 (sept., 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.93 (s, 1 H, $\gamma\text{-H}$), 7.09–7.22 (m, 12 H, H de Ar) ppm; ¹³C{¹H} (75.57 MHz, C_6D_6 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, disolvente): $\delta = 23.8$, 24.1, 24.9, 25.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.1, 29.0 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 31.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 44.5 (NCCH_3), 71.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 97.3 ($\gamma\text{-C}$), 124.6, 124.7, 140.8, 144.7, 144.9 (C de Ar), 171.4 (C=N) ppm; ²⁹Si{¹H} (99.33 MHz, C_6D_6 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = -96$ ($\text{O}_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2$) ppm.

$\text{LAl}(\mu\text{-O})_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\mu\text{-O})\text{Zr}(\text{NEt}_2)_2$ (**1a_{Zr}**): Cristales blancos. Rendimiento: 0.30 g (82 %). Pf. $236\text{--}238\text{ }^{\circ}\text{C}$ (desc.). ESI-HRMS: (m/z) $\text{C}_{51}\text{H}_{84}\text{AlN}_8\text{O}_5\text{SiZr}$ [$M - \text{NEt}_2 + 5\text{CH}_3\text{CN}$]⁺ calcd. 1033.51909, encontrado 1033.51164, error 7.2 ppm. ¹H RMN (300.52 MHz, C_6D_6 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, disolvente): $\delta = 1.09$ (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.14 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.22 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.22 (t, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9\text{ Hz}$, NCH_2CH_3), 1.47 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.49 (s, 6 H, CH_3), 1.69 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.01 (dq, 2 H, $^2J_{\text{H-H}} = 13.2\text{ Hz}$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9\text{ Hz}$, NCH_2CH_3), 3.14 (dq, 2 H, $^2J_{\text{H-H}} = 13.2\text{ Hz}$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9\text{ Hz}$, NCH_2CH_3), 3.37 (sept, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.48 (sept, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.88 (s, 1 H, $\gamma\text{-H}$), 7.11–7.19 (m, 12 H, H de Ar) ppm; ¹³C{¹H} (75.57 MHz, C_6D_6 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, disolvente) $\delta = 15.9$ (NCH_2CH_3), 23.8, 24.1, 24.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.9 (CH_3), 25.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 27.8, 28.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 45.0 (NCH_2CH_3), 71.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 97.2 ($\gamma\text{-C}$), 124.4, 140.9, 144.4, 144.6 (C de Ar), 171.0 (C=N) ppm; ²⁹Si{¹H} (99.33 MHz, C_6D_6 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = -97$ ($\text{O}_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2$) ppm.

$\text{LAl}(\mu\text{-O})_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\mu\text{-O})\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2$ (**1a_{Hf}**): Polvo blanco. Rendimiento: 0.31 g (77 %). Pf. $213\text{ }^{\circ}\text{C}$ (desc.). ESI-HRMS: (m/z) $\text{C}_{51}\text{H}_{89}\text{AlN}_7\text{O}_5\text{SiHf}$ [$M + H + 3\text{CH}_3\text{CN}$]⁺ calcd. 1114.5976, encontrado 1114.5919, error 5.1 ppm. ¹H RMN (500 MHz, C_6D_6 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, disolvente): $\delta = 1.10$ (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.15 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.23 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.23 (t, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0\text{ Hz}$, NCH_2CH_3), 1.50 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.51 (s, 6 H, 2 CH_3), 1.69 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.01 (dq, 2 H, $^2J_{\text{H-H}} = 13.2\text{ Hz}$, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0\text{ Hz}$, NCH_2CH_3), 3.14 (dq, 2 H, $^2J_{\text{H-H}} = 13.2\text{ Hz}$, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0\text{ Hz}$, NCH_2CH_3), 3.38 (sept, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.48 (sept, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.91 (s, 1 H, $\gamma\text{-H}$), 7.11–7.22 (m, 12 H, H de Ar) ppm; ¹³C{¹H} (75.57 MHz, C_6D_6 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, disolvente) $\delta = 16.3$ (NCH_2CH_3), 24.0, 24.3, 25.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.2 (CH_3), 25.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.1, 29.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 44.9 (NCH_2CH_3), 71.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 97.5 ($\gamma\text{-C}$), 124.6, 124.7, 141.2, 144.6, 144.8 (C de Ar), 171.3 (C=N) ppm; ²⁹Si{¹H} (99.33 MHz, C_6D_6 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = -95$ ($\text{O}_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2$) ppm.

{ $\text{LAl}(\mu\text{-O})_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\mu\text{-O})$ }₂M [M = Ti (**1b_{Ti}**), Zr (**1b_{Zr}**), Hf (**1b_{Hf}**): Una disolución de $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ (0.06 g, 0.27 mmol) para **1b_{Ti}**, $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ (0.07 g, 0.26 mmol) para **1b_{Zr}** o $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ (0.13 g, 0.28 mmol) para **1b_{Hf}** en tolueno (10 mL), respectivamente, fue adicionada gota a gota a una disolución en agitación de $\text{LAl}(\text{OH}\text{-thf})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (0.40 g, 0.54 mmol) en tolueno (40 mL) a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. A continuación, la mezcla de reacción alcanzó temperatura ambiente lentamente y se mantuvo en agitación durante 16 h, al cabo de las cuales se observó una disolución

transparente. Así, los productos volátiles fueron removidos y el crudo de reacción lavado con hexano frío (5 mL), filtrado y secado a presión reducida para obtener un polvo blanco. El producto de reacción fue cristalizado de tolueno a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

{ $\text{LAl}(\mu\text{-O})_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\mu\text{-O})_2$ }_2\text{Ti} (**1b_{Ti}**) Polvo blanco. Rendimiento: 0.26 g (70 %). Pf. $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ (desc.). ESI-HRMS: (m/z) $\text{C}_{74}\text{H}_{119}\text{Al}_2\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Si}_2\text{Ti}$ [$M + H$]⁺ Calcd. 1381.75796, Encontrado 1381.75860, error: -0.5 ppm. ^1H RMN (300.53 MHz, C_6D_6 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, disolvente): $\delta = 1.08$ (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.11 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.16 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.17 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.34 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.41 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.48 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.52 (s, 6 H, CH_3), 1.54 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.68 (s, 6 H, CH_3), 1.71 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.93 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.14 (sept, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.38 (sept, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.64 (sept, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.19 (sept, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 5.05 (s, 2 H, $\gamma\text{-H}$), 6.99–7.42 (m, 24 H, H de Ar) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.57 MHz, C_6D_6 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, disolvente): $\delta = 23.4, 23.9, 24.2, 24.7, 24.8, 24.9, 25.9, 26.2$ ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.7, 27.5 (CH_3), 28.4, 28.7, 28.8, 28.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.5, 31.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 71.0, 71.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 98.7 ($\gamma\text{-CH}$), 124.0, 124.3, 125.1, 125.23, 127.1, 127.5, 128.3, 143.4, 144.5, 146.0 (C de Ar), 170.8, 172.4 ($\text{C}=\text{N}$) ppm; $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (99.33 MHz, C_6D_6 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = -96$ ($\text{O}_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2$) ppm.

{ $\text{LAl}(\mu\text{-O})_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\mu\text{-O})_2$ }_2\text{Zr} (**1b_{Zr}**): Polvo blanco. Rendimiento: 0.29 g (75 %). Pf. $232 - 234\text{ }^{\circ}\text{C}$ (desc.). ESI-HRMS: (m/z) $\text{C}_{74}\text{H}_{119}\text{Al}_2\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Si}_2\text{Zr}$ [$M + H$]⁺ calcd. 1424.71689, encontrado 1424.71828, error -1.0 ppm. ^1H RMN (300.53 MHz, C_6D_6 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, disolvente): $\delta = 1.09$ (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.10 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.16 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.17 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.33 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.45 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.49 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.50 (s, 6 H, CH_3), 1.54 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.64 (s, 6 H, CH_3), 1.64 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.95 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.18 (sept, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.41 (sept, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.58 (sept, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.10 (sept, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 5.00 (s, 2 H, $\gamma\text{-CH}$), 7.10–7.32 (m, 24 H, H de Ar) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.57 MHz, C_6D_6 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, disolvente) $\delta = 23.2, 23.9, 24.0, 24.3, 24.7, 24.9, 25.5, 25.7$ ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.7, 28.1 (CH_3), 28.6, 28.7, 28.8, 28.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.6, 31.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 70.7, 70.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 98.4 ($\gamma\text{-C}$), 124.1, 124.4, 124.7, 124.9, 140.1, 141.6, 144.5, 145.5, 145.6 (C de Ar), 170.8, 171.8 ($\text{C}=\text{N}$) ppm; $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (99.33 MHz, C_6D_6 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = -95$ ($\text{O}_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2$) ppm.

{ $\text{LAl}(\mu\text{-O})_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\mu\text{-O})_2$ }_2\text{Hf} (**1b_{Hf}**): Polvo blanco. Rendimiento: 0.33 g (81 %). Pf. $225\text{ }^{\circ}\text{C}$ (desc.). ESI-HRMS: (m/z) $\text{C}_{74}\text{H}_{119}\text{Al}_2\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Si}_2\text{Hf}$ [$M + H$]⁺ calcd. 1513.75651, encontrado 1513.75178, error: 3.1 ppm. ^1H RMN (300.53 MHz, C_6D_6 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, disolvente): $\delta = 1.08$ (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.10 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.16 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.18 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.34 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.44 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.48 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.52 (s, 6 H, CH_3), 1.54 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.63 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.65 (s, 6 H, CH_3), 1.93 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.18 (sept, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.40 (sept, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.62 (sept, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.10 (sept, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 5.02 (s, 2 H, $\gamma\text{-CH}$), 6.99–7.41 (m, 24 H, H de Ar) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.57 MHz, C_6D_6 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, disolvente): $\delta = 23.3, 23.9, 24.1, 24.4, 24.7, 24.9, 25.5, 25.7$ ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.6, 28.2 (CH_3), 28.4, 28.7, 28.8, 28.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.5, 31.6, ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 70.8, 70.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 98.4 ($\gamma\text{-CH}$), 124.1, 124.4, 124.8, 124.9,

127.0, 127.4, 140.2, 141.7, 143.6, 144.6, 145.6, 145.6 (C de Ar), 170.8, 171.9 (C=N) ppm; $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (99.33 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = -94$ ($\text{O}_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2$) ppm.

$\text{LAl}[(\mu\text{-O})\text{Si}(\mu\text{-O})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2\text{M}(\text{NEt}_2)_2$ [M = Zr (**4a_{Zr}**), Hf (**4a_{Hf}**)]: Una disolución de $\text{LAl}[(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$ (**4**) (0.30 g, 0.35 mmol) en tolueno (15 mL) se agregó pausadamente a una disolución en agitación de $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$ (0.14 g, 0.38 mmol) para **4a_{Zr}** o $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ (0.18 g, 0.38 mmol) para **4a_{Hf}** en tolueno (30 mL) a -78 °C, respectivamente. La mezcla de reacción se mantuvo por 12 h en agitación a temperatura ambiente, tras las cuales se observaron disoluciones transparentes. Posteriormente, fueron retirados todos los productos volátiles y dada la alta solubilidad del producto crudo de reacción en disolventes orgánicos éste fue obtenido mediante cristalización en tolueno a -30 °C.

$\text{LAl}[(\mu\text{-O})\text{Si}(\mu\text{-O})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2\text{Zr}(\text{NEt}_2)_2$ (**4a_{Zr}**): Cristales blancos. Rendimiento: 0.28 g (74 %). Pf. 273 – 275 °C (desc.). Análisis elemental (%) calc. para $\text{C}_{53}\text{H}_{97}\text{AlN}_4\text{O}_8\text{Si}_2\text{Zr}$ ($1092.74 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 58.25, H 8.95, N 5.13; encontrado C 57.87, H 8.92, N 5.00. ^1H RMN (500 MHz, $\text{tol-}d_8$, 0 °C, disolvente): $\delta = 1.07$ (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.10 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.24 (t, 12 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ NCH₂CH₃), 1.43 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.47 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.54 (s, 6 H, CH_3), 1.58 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.62 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.18 (dq, 4 H, $^2J_{\text{H-H}} = 13.8$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, NCH₂CH₃), 3.28 (sept, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.34 (dq, 4 H, $^2J_{\text{H-H}} = 13.8$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, NCH₂CH₃), 3.84 (sept, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 5.05 (s, 1 H, $\gamma\text{-H}$), 7.12–7.20 (m, 6 H, H de Ar) ppm.

$\text{LAl}[(\mu\text{-O})\text{Si}(\mu\text{-O})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2$ (**4a_{Hf}**): Cristales blancos. Rendimiento: 0.30 g (73 %). Pf. 269 – 271 °C (desc.). Análisis elemental (%) calc. para $\text{C}_{53}\text{H}_{97}\text{AlN}_4\text{O}_8\text{Si}_2\text{Hf}$ ($1180.61 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 53.95, H 8.29, N 4.75; encontrado C 53.08, H 8.20, N 4.52. ^1H RMN (500 MHz, $\text{tol-}d_8$, -10 °C, disolvente): $\delta = 1.08$ (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.10 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.24 (t, 12 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz, NCH₂CH₃), 1.43 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.47 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.53 (s, 6 H, CH_3), 1.58 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.63 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.26 (br, 4 H, NCH₂CH₃), 3.26 (sept, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.36 (br, 4 H, NCH₂CH₃), 3.82 (sept, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 5.04 (s, 1 H, $\gamma\text{-H}$), 7.13–7.18 (m, 6 H, H de Ar) ppm.

$\{\text{LAl}[(\mu\text{-O})\text{Si}(\mu\text{-O})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2\}_2\text{M}$ [M = Ti (**4b_{Ti}**), Zr (**4b_{Zr}**), Hf (**4b_{Hf}**)]: Una disolución de $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ (0.05 g, 0.23 mmol) para **4b_{Ti}**, $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ (0.06 g, 0.23 mmol) para **4b_{Zr}** o $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ (0.11 g, 0.23 mmol) para **4b_{Hf}** en tolueno (10 mL), respectivamente, fue adicionada gota a gota a una disolución en agitación de $\text{LAl}[(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$ (**1**) (0.40 g, 0.46 mmol) en tolueno (30 mL) a -78 °C. Posteriormente, el sistema se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 14 h, resultando en una disolución transparente. De forma subsecuente, se retiró el disolvente y dada la alta solubilidad del producto crudo en disolventes orgánicos éste fue obtenido mediante cristalización en tolueno a -30 °C.

$\{\text{LAl}[(\mu\text{-O})\text{Si}(\mu\text{-O})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2\}_2\text{Ti}$ (**4b_{Ti}**): Cristales blancos. Rendimiento: 0.27 g (66 %). Pf. 126 °C (desc.). Análisis elemental (%) calc. para $\text{C}_{90}\text{H}_{154}\text{Al}_2\text{N}_4\text{O}_{16}\text{Si}_4\text{Ti}$ ($1762.38 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 61.34, H 8.81, N 3.18; encontrado: C 61.62, H 8.88, N 2.74. ^1H RMN (500 MHz, $\text{tol-}d_8$, -10 °C, disolvente): $\delta = 1.00$ (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.02 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.07 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.30 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.31 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.44 (s, 6 H, CH_3), 1.48 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.48 (s, 6 H, br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.52 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.58 (s, 6 H, CH_3), 1.61 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.63 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.68

(s, 18 H, C(CH₃)₃), 1.91 (d, 6 H, ³J_{H-H} = 6.5 Hz, CH(CH₃)₂), 3.24 (sept, 2 H, ³J_{H-H} = 6.5 Hz, CH(CH₃)₂), 3.40 (sept, 2 H, ³J_{H-H} = 6.5 Hz, CH(CH₃)₂), 3.55 (sept, 2 H, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, CH(CH₃)₂), 3.69 (sept, 2 H, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, CH(CH₃)₂), 4.93 (s, 2 H, γ-H), 7.14–7.42 (m, 12 H, H de Ar) ppm.

{LAl[(μ-O)Si(μ-O)(O^tBu)₂]₂]₂Zr (**4b_{Zr}**): Cristales blancos. Rendimiento: 0.28 g (68 %). Pf. 121 °C (desc.). Análisis elemental (%) calc. para C₉₀H₁₅₄Al₂N₄O₁₆Si₄Zr (1805.73 g·mol⁻¹): C 59.86, H 8.60, N 3.10; encontrado: C 59.51, H 8.70, N 2.88. ¹H RMN (500 MHz, tol-*d*₈, -10 °C, disolvente): δ = 1.00 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 1.08 (s, 12 H, br, CH(CH₃)₂), 1.21 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 1.37 (d, 6 H, ³J_{H-H} = 6.0 Hz, CH(CH₃)₂), 1.48 (s, 6 H, CH₃), 1.48 (s, 6 H, br, CH(CH₃)₂), 1.53 (s, 12 H, br, CH(CH₃)₂), 1.53 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 1.59 (s, 6 H, CH₃), 1.63 (d, 12 H, ³J_{H-H} = 6.5 Hz, CH(CH₃)₂), 1.67 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 1.83 (d, 6 H, ³J_{H-H} = 6.5 Hz, CH(CH₃)₂), 3.21 (sept, 2 H, ³J_{H-H} = 6.5 Hz, CH(CH₃)₂), 3.37 (sept, 2 H, br, CH(CH₃)₂), 3.72 (sept, 4 H, br, CH(CH₃)₂), 5.00 (s, 2 H, γ-H), 7.14–7.31 (m, 12 H, H de Ar) ppm.

{LAl[(μ-O)Si(μ-O)(O^tBu)₂]₂]₂Hf (**4b_{Hf}**): Cristales blancos. Rendimiento: 0.25 g (58 %). Pf. 132 °C (desc.). Análisis elemental (%) calc. para C₉₀H₁₅₄Al₂N₄O₁₆Si₄Hf (1893.00 g·mol⁻¹): C 57.10, H 8.20, N 2.96; encontrado: C 57.11, H 8.34, N 2.83. ¹H RMN (500 MHz, tol-*d*₈, -10 °C, disolvente): δ = 1.00 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 1.07 (d, 6 H, br, CH(CH₃)₂), 1.08 (d, 6 H, ³J_{H-H} = 6.25 Hz, CH(CH₃)₂), 1.22 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 1.37 (d, 6 H, ³J_{H-H} = 6.25 Hz, CH(CH₃)₂), 1.48 (s, 6 H, CH₃), 1.48 (s, 6 H, br, CH(CH₃)₂), 1.53 (s, 12 H, br, CH(CH₃)₂), 1.53 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 1.59 (s, 6 H, CH₃), 1.63 (d, 12 H, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, CH(CH₃)₂), 1.67 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 1.82 (d, 6 H, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, CH(CH₃)₂), 3.21 (sept, 2 H, ³J_{H-H} = 6.25 Hz, CH(CH₃)₂), 3.36 (sept, 2 H, ³J_{H-H} = 6.25 Hz, CH(CH₃)₂), 3.71 (sept, 4 H, br, CH(CH₃)₂), 5.01 (s, 2 H, γ-H), 7.14–7.30 (m, 12 H, H de Ar) ppm.

[LAl(H)(μ-O)Si(μ-O)(O^tBu)₂]M(NR₂)₃ (M = Ti (**3a_{Ti}**), R = Me; M = Hf (**3a_{Hf}**), R = Et): Una disolución de LAl(H)(μ-O)Si(OH)(O^tBu)₂ (0.30 g, 0.46 mmol) en tolueno (15 mL) fue añadida lentamente a una disolución en agitación de Ti(NMe₂)₄ (0.10 g, 0.46 mmol) para **3a_{Ti}**, Hf(NEt₂)₄ (0.21 g, 0.46 mmol) para **3a_{Hf}** en tolueno (30 mL) a -70 °C, respectivamente. A continuación, la mezcla de reacción se mantuvo en agitación a temperatura ambiente por 14 h obteniendo disoluciones ligeramente amarillas. Finalmente, se retiró el disolvente de la reacción y dada la alta solubilidad del producto crudo en disolventes orgánicos éste se obtuvo por cristalización desde tolueno a -30 °C.

[LAl(H)(μ-O)Si(μ-O)(O^tBu)₂]Ti(NMe₂)₃ (**3a_{Ti}**). Cristales amarillos. Rendimiento: 0.31 g (81 %). Pf. 143 – 145 °C (desc.). Análisis elemental (%) calc. para C₄₃H₇₈AlN₅O₄SiTi (832.04 g·mol⁻¹): C 62.07, H 9.45, N 8.42; encontrado: C 62.30, H 9.59, N 8.38. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 1848 (w, vbr, ν Al-H). ¹H RMN (500 MHz, C₆D₆, 20 °C, disolvente): δ = 1.18 (d, 6 H, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, CH(CH₃)₂), 1.20 (d, 6 H, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, CH(CH₃)₂), 1.22 (s, 18 H, CH(CH₃)₂), 1.46 (d, 6 H, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, CH(CH₃)₂), 1.52 (s, 6 H, CH₃), 1.60 (d, 6 H, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, CH(CH₃)₂), 3.14 (s, 18 H, N(CH₃)₂), 3.41 (sept., 2 H, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, CH(CH₃)₂), 3.46 (sept., 2 H, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, CH(CH₃)₂), 4.91 (s, 1 H, γ-H), 7.11–7.20 (m, 6 H, H de Ar) ppm; ¹³C{¹H} (100.76 MHz, C₆D₆, 20 °C, disolvente) δ = 23.7 (CH₃), 24.8, 25.1, 25.3, 26.5 (CH(CH₃)₂), 28.7, 29.2 (CH(CH₃)₂), 32.1 (C(CH₃)₃), 45.4 (N(CH₃)₂), 71.2 (C(CH₃)₃), 97.2 (γ-C), 124.9, 127.5, 141.0, 144.5, 144.8 (C de Ar), 170.6 (C=N) ppm. ²⁹Si{¹H} (99.33 MHz, C₆D₆, 20 °C, TMS): δ = -106 (-O₂Si(O^tBu)₂) ppm.

[LAl(H)(μ-O)Si(OH)(O^tBu)₂]Hf(NEt₂)₃ (**3a_{Hf}**). Cristales blancos. Rendimiento: 0.27 g (56 %). Pf. 148 – 153 °C (desc.). Análisis elemental (%) calc. para C₄₉H₉₀AlN₅O₄SiHf (1046.83 g·mol⁻¹): C 56.22, H 8.67, N 6.69; encontrado:

C 56.27, H 8.93, N 6.42. IR (ATR): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ 1827 (w, vbr, ν Al–H). ^1H RMN (500 MHz, C_6D_6 , 20 °C, disolvente): δ = 1.17 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.19 (s, 18 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.19 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.20 (t, 18 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 1.47 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.49 (s, 6 H, CH_3), 1.58 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.37 (sept., 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.42 (q, 12 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 3.45 (sept., 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.90 (s, 1 H, γ -H), 7.12–7.18 ppm (m, 6 H, H de Ar); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.76 MHz, C_6D_6 , 20 °C, disolvente) δ = 23.8 (CH_3), 24.8, 25.0, 25.4, 26.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.7, 29.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 32.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 43.6 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 71.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 97.4 (γ -C), 124.9, 125.0, 127.6, 141.1, 144.4, 144.9 (C de Ar), 170.8 (C=N) ppm. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (99.33 MHz, C_6D_6 , 20 °C, TMS): δ = –99.5 ($-\text{O}_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2$) ppm.

[$\text{LAl}(\text{OH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\mu\text{-OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2$] LnCp_3 [$\text{Ln} = \text{Ce}$ ($\mathbf{1a}_{\text{CeCp}}$), Nd ($\mathbf{1a}_{\text{NdCp}}$)], {[$\text{LAl}(\mu\text{-O})_2\text{Si}(\mu^3\text{-O})(\text{O}^t\text{Bu})_2$] $_2\text{Sm}$ } SmCp_2 ($\mathbf{1a}_{\text{SmCp}}$), [$\text{LAl}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\mu\text{-O})(\text{O}^t\text{Bu})_2$] LnCp_2 [$\text{Ln} = \text{Y}$ ($\mathbf{1a}_{\text{YCp}}$), Gd ($\mathbf{1a}_{\text{GdCp}}$), Tb ($\mathbf{1a}_{\text{TbCp}}$), Dy ($\mathbf{1a}_{\text{DyCp}}$), Er ($\mathbf{1a}_{\text{ErCp}}$)] : Una disolución de $\text{LAl}(\text{OH}\cdot\text{thf})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (0.30 g, 0.41 mmol) en tolueno (15 mL) fue agregada lentamente a una suspensión en agitación de YCp_3 (0.11 g, 0.38 mmol) para $\mathbf{1a}_{\text{YCp}}$, CeCp_3 (0.13 g, 0.38 mmol) para $\mathbf{1a}_{\text{CeCp}}$, NdCp_3 (0.13 g, 0.38 mmol) para $\mathbf{1a}_{\text{NdCp}}$, SmCp_3 (0.13 g, 0.38 mmol) para $\mathbf{1a}_{\text{SmCp}}$, GdCp_3 (0.14 g, 0.38 mmol) para $\mathbf{1a}_{\text{GdCp}}$, TbCp_3 (0.14 g, 0.38 mmol) para $\mathbf{1a}_{\text{TbCp}}$, DyCp_3 (0.14 g, 0.38 mmol) para $\mathbf{1a}_{\text{DyCp}}$ o ErCp_3 (0.14 g, 0.38 mmol) para $\mathbf{1a}_{\text{ErCp}}$ en tolueno (30 mL) a –78 °C, respectivamente. La suspensión formada se mantuvo en agitación a temperatura ambiente por 14 h resultando en una disolución transparente del color del compuesto aislado. A continuación, se redujo el volumen de tolueno hasta formar nuevamente una suspensión con la finalidad de formar una disolución sobresaturada del producto crudo de reacción de donde se obtuvo éste por cristalización a temperatura ambiente.

[$\text{LAl}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\mu\text{-O})(\text{O}^t\text{Bu})_2$] YCp_2 ($\mathbf{1a}_{\text{YCp}}$): Cristales blancos. Rendimiento: 0.26 g (78 %). Pf. 229 °C (desc.). Análisis elemental (%) calc. para $\text{C}_{47}\text{H}_{68}\text{AlN}_2\text{O}_5\text{SiY}$ (885.03 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 63.78, H 7.74, N 3.17; encontrado: C 63.42, H 8.01, N 3.11. IR (ATR): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ 3639 (vw, br, ν (Al)O–H), 2962 s, 1541 s, 1436 w, 1388 s, 1361 s, 1313 m, 1259 s, 1192 w, 1099 w, 1038 m, 1014 s, 986 vs, 936 w, 911 w, 876 vw, 788 s, 764 vs, 696 s, 657 m, 529 vw, 479 m, 443 m, 399 m. ^1H RMN (500 MHz, C_6D_6 , 20 °C, disolvente): δ = 1.01 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.06 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.38 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.39 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.40 (s, 6 H, CH_3), 1.67 (s, 1 H, Al–OH), 1.75 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.99 (sept, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.37 (sept, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.94 (s, 1 H, γ -H), 6.04 (s, 10 H, Cp), 7.05 – 7.24 (m, 12 H, H de Ar) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125.95 MHz, C_6D_6 , 20 °C, disolvente): δ = 24.5, 24.6, 24.7, 25.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.6 (CH_3), 28.8, 28.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 71.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 98.8 (γ -C), 111.2 (Cp–CH), 124.6, 126.2, 128.5, 141.1, 142.5, 145.7 (C de Ar), 173.5 (C=N) ppm; $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (99.33 MHz, C_6D_6 , 20 °C, TMS): δ = –98 ($-\text{O}_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2$) ppm.

[$\text{LAl}(\text{OH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\mu\text{-OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2$] CeCp_3 ($\mathbf{1a}_{\text{CeCp}}$): Cristales blancos. Rendimiento: 0.22 g (58 %). Pf. 266 °C (desc.). Análisis elemental (%) calc. para $\text{C}_{52}\text{H}_{71}\text{AlCeN}_2\text{O}_5\text{Si}$ (999.31 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 62.50, H 7.16, N 2.80; encontrado: C 60.73 (–1.77 error), H 7.66, N 2.52. IR (ATR): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ 3600 (w, br, ν (Al)O–H), 3088 vw, 3065 vw, 2965 m, 2929 sh, 2869 w, 1621 vw, 1591 vw, 1533 s, 1462 m, 1437 m, 1383 s, 1366 s, 1316 m, 1251 m, 1182 m, 1102 sh, 1050 s, 1006 vs, 939 m, 891 w, 830 m, 802 s, 750 vs, 699 sh, 642 w, 604 w, 536 vw, 503 vw, 455 w, 406 w. ^1H RMN (300 MHz, C_6D_6 , 20 °C, disolvente): Ver Apéndice A.

[**LaI**(OH)(μ -O)Si(μ -OH)(O^tBu)₂]**NdCp₃** (**1a_{NdCp}**): Cristales azules. Rendimiento: 0.26 g (69 %). Pf. 137 °C (desc.). Análisis elemental (%) calc. para C₅₂H₇₁AlNdN₂O₅Si (1003.44 g·mol⁻¹): C 62.24, H 7.13, N 2.79; encontrado: C 59.24 (-2.5 error), H 7.08, N 1.68 (-0.61 error). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 3604 (w, br, v (Al)O-H), 3064 vw, 2962 m, 2928 sh, 2868 w, 1621 m, 1540 s, 1462 w, 1438 m, 1383 s, 1363 s, 1318 m, 1253 m, 1179 m, 1098 sh, 1049 s, 1008 vs, 937 m, 892 sh, 825 w, 801 s, 776 sh, 756 vs, 724 sh, 698 sh, 602 w, 534 vw, 498 vw, 477 vw, 461 vw, 434 vw, 407 w. ¹H RMN (300 MHz, C₆D₆, 20 °C, disolvente): *Ver Apéndice A*.

{[**LaI**(μ -O)₂Si(μ^3 -O)(O^tBu)₂]₂Sm}**SmCp₂** (**1a_{SmCp}**): Cristales amarillos. Rendimiento: 0.25 g (75 %). Pf. 255 °C (desc.). Análisis elemental (%) calc. para C₈₄H₁₂₆Al₂N₄O₁₀Si₂Sm₂ (1762.77 g·mol⁻¹): C 57.23, H 7.20, N 3.18; encontrado: C 56.81, H 7.21, N 2.66. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 2962 s, 2929 sh, 2869 w, 1530 s, 1462 w, 1438 m, 1386 s, 1362 m, 1318 m, 1180 m, 1094 sh, 1015 vs, 937 m, 873 m, 798 vs, 759 s, 726 m, 691 m, 601 w, 537 vw, 507 w, 483 m. ¹H RMN (300 MHz, C₆D₆, 20 °C, disolvente): *Ver Apéndice A*.

[**LaI**(μ -OH)(μ -O)Si(μ -O)(O^tBu)₂]**GdCp₂** (**1a_{GdCp}**): Cristales blancos. Rendimiento: 0.29 g (81 %). Pf. 247 °C (desc.). Análisis elemental (%) calc. para C₄₇H₆₈AlN₂O₅SiGd (953.37 g·mol⁻¹): C 59.21, H 7.19, N 2.94; encontrado: C 58.69, H 7.48, N 2.91. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 3642 (vw, br, v (Al)O-H), 2962 m, 2930 sh, 2871 w, 1621 vw, 1541 s, 1461 w, 1436 w, 1387 m, 1361 m, 1340 vw, 1313 m, 1247 m, 1192 m, 1178 m, 1102 vw, 1040 m, 1013 s, 985 vs, 936 m, 902 m, 878 sh, 824 vw, 805 vw, 761 s, 696 m, 657 m, 641 sh, 590 vw, 544 vw, 528 vw, 496 vw, 478 w, 438 m. ¹H RMN (300 MHz, C₆D₆, 20 °C, disolvente): *Ver Apéndice A*.

[**LaI**(μ -OH)(μ -O)Si(μ -O)(O^tBu)₂]**TbCp₂** (**1a_{TbCp}**): Cristales blancos. Rendimiento: 0.26 g (72 %). Pf. 226 °C (desc.). Análisis elemental (%) calc. para C₄₇H₆₈AlN₂O₅SiTb (955.05 g·mol⁻¹): C 59.11, H 7.18, N 2.93; encontrado: C 58.55, H 7.38, N 2.77. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 3643 (vw, br, v (Al)O-H), 2961 m, 2930 sh, 2869 w, 1621 w, 1590 vw, 1541 s, 1461 w, 1437 w, 1387 m, 1361 m, 1340 vw, 1314 w, 1256 m, 1192 w, 1177 w, 1102 vw, 1099 vw, 1039 m, 1014 s, 986 vs, 936 w, 904 vw, 866 vw, 787 s, 761 s, 697 m, 659 w, 642 sh, 591 vw, 528 vw, 477 m, 440 m. ¹H RMN (300 MHz, C₆D₆, 20 °C, disolvente): *Ver Apéndice A*.

[**LaI**(μ -OH)(μ -O)Si(μ -O)(O^tBu)₂]**DyCp₂** (**1a_{DyCp}**): Cristales blancos. Rendimiento: 0.28 g (76 %). Pf. 274 °C (desc.). Análisis elemental (%) calc. para C₄₇H₆₈AlN₂O₅SiDy (958.62 g·mol⁻¹): C 58.89, H 7.15, N 2.92; encontrado: C 58.39, H 7.43, N 2.80. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 3642 (vw, br, v (Al)O-H), 2961 m, 2929 sh, 2869 w, 1620 m, 1543 s, 1461 vw, 1437 w, 1388 m, 1361 m, 1339 vw, 1315 w, 1278 vw, 1248 m, 1191 m, 1177 m, 1100 vw, 1040 m, 1014 s, 986 vs, 936 vw, 905 w, 876 vw, 822 w, 803 m, 786 m, 762 s, 697 m, 658 m, 642 sh, 528 vw, 496 w, 477 m, 440 m. ¹H RMN (300 MHz, C₆D₆, 20 °C, disolvente): *Ver Apéndice A*.

[**LaI**(μ -OH)(μ -O)Si(μ -O)(O^tBu)₂]**ErCp₂** (**1a_{ErCp}**): Cristales rosas. Rendimiento: 0.24 g (65 %). Pf. 301 °C (desc.). Análisis elemental (%) calc. para C₄₇H₆₈AlN₂O₅SiEr (963.38 g·mol⁻¹): C 58.60, H 7.11, N 2.91; encontrado: C 58.56, H 7.37, N 2.80. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 3642 (vw, br, v (Al)O-H), 3053 vw, 2959 s, 2928 sh, 2867 m, 1619 m, 1588 vw, 1546 vs, 1484 sh, 1461 m, 1439 m, 1379 m, 1362 m, 1318 m, 1275 sh, 1254 m, 1175 m, 1100 m, 1040 sh, 1015 s, 989 vs, 935 m, 820 w, 788 s, 759 s, 728 m, 698 s, 657 m, 641 sh, 615 sh, 527 vw, 496 sh, 477 w, 438 w, 399 vw, 383 vw. ¹H RMN (300 MHz, C₆D₆, 20 °C, disolvente): *Ver Apéndice A*.

[LAl(μ-S)(μ-O)Si(μ-O)(μ-O^tBu)(O^tBu)LnCp]₂ [Ln = Y (**2a_{YCP}**), Ce (**2a'_{CeCP}**), Pr (**2a'_{PrCP}**), Nd (**2a'_{NdCP}**), Sm (**2a_{SmCP}**), Gd (**2a_{GdCP}**), Tb (**2a_{TbCP}**), Er (**2a_{ErCP}**): Una disolución de LAl(SH)(μ-O)Si(OH)(O^tBu)₂ (0.30 g, 0.44 mmol) en tolueno (15 mL) fue añadida de forma gradual a una suspensión en agitación de YCp₃ (0.12 g, 0.42 mmol) para **2a_{YCP}**, CeCp₃ (0.14 g, 0.42 mmol) para **2a'_{CeCP}**, PrCp₃ (0.14 g, 0.42 mmol) para **2a'_{PrCP}**, NdCp₃ (0.14 g, 0.42 mmol) para **2a'_{NdCP}**, SmCp₃ (0.14 g, 0.42 mmol) para **2a_{SmCP}**, GdCp₃ (0.15 g, 0.42 mmol) para **2a_{GdCP}**, TbCp₃ (0.15 g, 0.42 mmol) para **2a_{TbCP}** o ErCp₃ (0.15 g, 0.42 mmol) para **2a_{ErCP}** en tolueno (30 mL) a -78 °C, respectivamente. La mezcla de reacción se mantuvo a temperatura ambiente durante 14 h al cabo de las cuales se obtuvo una disolución transparente del color del compuesto aislado. Finalmente, se redujo el volumen de tolueno y el producto fue cristalizado a -30 °C.

[L(μ-S)Al(μ-O)Si(μ-O)(μ-O^tBu)(O^tBu)YCp]₂ (**2a_{YCP}**): Cristales blancos. Rendimiento: 0.23 g (65 %). Pf. 197 °C (desc.). Análisis elemental de **2a_{YCP}**· 2.05 Tol, (%) calc. para C_{98.35}H_{136.05}Al₂N₄O₈S₂Si₂Y₂ (1854.25 g·mol⁻¹): C 63.48, H 7.71, N 3.01; encontrado: C 63.48, H 8.18, N 2.97. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 2965 s, 2928 sh, 2870 w, 1622 vw, 1587 vw, 1533 s, 1463 m, 1432 m, 1385 s, 1366 s, 1318 s, 1287 w, 1246 s, 1195 s, 1178 s, 1073 m, 1001 vs, 966 m, 931 s, 900 vs, 869 s, 818 w, 799 s, 773 vs, 729 s, 694 s, 591 m, 537 s, 514 s, 483 s, 461 s, 416 s, 388 w. ¹H RMN (500 MHz, C₆D₆, 20 °C, disolvente): δ = 1.04 (d, 6 H, ³J_{H-H} = 6.4 Hz, CH(CH₃)₂), 1.12 (d, 6 H, ³J_{H-H} = 6.3 Hz, CH(CH₃)₂), 1.14 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 1.17 (d, 6 H, ³J_{H-H} = 6.5 Hz, CH(CH₃)₂), 1.17 (d, 6 H, ³J_{H-H} = 6.5 Hz, CH(CH₃)₂), 1.22 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 1.36 (s, 6 H, CH₃), 1.37 (d, 6 H, ³J_{H-H} = 6.3 Hz, CH(CH₃)₂), 1.39 (d, 6 H, ³J_{H-H} = 6.6 Hz, CH(CH₃)₂), 1.41 (s, 6 H, CH₃), 1.52 (d, 6 H, ³J_{H-H} = 6.4 Hz, CH(CH₃)₂), 1.82 (d, 6 H, ³J_{H-H} = 6.6 Hz, CH(CH₃)₂), 3.24 (sept, 2 H, ³J_{H-H} = 6.4 Hz, NCH₂CH₃), 3.40 (sept, 2 H, ³J_{H-H} = 6.3 Hz, CH(CH₃)₂), 4.08 (sept, 2 H, ³J_{H-H} = 6.6 Hz, CH(CH₃)₂), 4.74 (sept, 2 H, ³J_{H-H} = 6.5 Hz, CH(CH₃)₂), 5.02 (s, 2 H, γ-H), 6.78 (s, 10 H, Cp), 7.01 – 7.53 (m, 12 H, H de Ar) ppm; ¹³C{¹H} (100.76 MHz, C₇D₈, 20 °C, disolvente): δ = 24.8, 25.0, 25.1, 25.4, 25.6, 25.7, 26.1 (CH(CH₃)₂), 26.5, 28.0, 28.8 (CH(CH₃)₂), 29.3, 29.3(CH₃), 30.4 (CH(CH₃)₂), 32.1, 32.8 (C(CH₃)₃), 73.0, 77.3 (C(CH₃)₃), 100.7 (γ-CH), 113.2 (Cp-CH), 124.1, 127.0, 127.8, 128.6, 128.8, 129.6, 143.2, 144.2, 144.7, 144.8, 146.6, 147.8 (C de Ar), 171.1, 172.3 (C=N) ppm; ²⁹Si{¹H} (99.33 MHz, C₆D₆, 20 °C, TMS): δ = -99, -99 (-O₂Si(O^tBu)₂) ppm.

{[LAl(μ-S)(μ-O)Si(μ³-O)(O^tBu)₂]₂Ce}CeCp₂ (**2a'_{CeCP}**): Cristales amarillos. Rendimiento: 0.25 g (68 %). Pf. 199 °C (desc.). Análisis elemental de **2a'_{CeCP}**· 1.60 Tol, (%) calc. para C_{95.20}H_{138.80}Al₂N₄O₈S₂Si₂Ce₂ (1921.62 g·mol⁻¹): C 59.50, H 7.28, N 2.92; encontrado: C 59.42, H 7.48, N 2.83. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 2957 s, 2923 vs, 2868 m, 1530 s, 1461 m, 1436 m, 1389 vs, 1365 s, 1316 m, 1252 m, 1178 m, 1062 s, 1037 s, 997 s, 956 w, 937 vw, 883 vs, 817 w, 797 m, 757 vs, 705 m, 685 m, 594 vw, 555 vw, 532 m, 481 vs, 403 m. ¹H RMN (300 MHz, C₆D₆, 20 °C, disolvente): *Ver Apéndice A*.

{[LAl(μ-S)(μ-O)Si(μ³-O)(O^tBu)₂]₂Pr}PrCp₂ (**2a'_{PrCP}**): Cristales verdes. Rendimiento: 0.20 g (54 %). Pf. 189 °C (desc.). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 2962 s, 2928 vs, 2868 m, 1621 s, 1548 vs, 1462 m, 1437 m, 1386 s, 1362 vs, 1320 m, 1276 vw, 1252 m, 1177 m, 1045 s, 1014 vs, 907 w, 821 vw, 799 w, 757 vs, 696 m, 596 vw, 531 w, 482 m, 440 w, 402 m. ¹H RMN (300 MHz, C₆D₆, 20 °C, disolvente): *Ver Apéndice A*.

{[LAl(μ-S)(μ-O)Si(μ³-O)(O^tBu)₂]₂Nd}NdCp₂ (**2a'_{NdCP}**): Cristales azules. Rendimiento: 0.24 g (65 %). Pf. 199 °C (desc.). Análisis elemental de **2a'_{NdCP}**· 0.70 Tol, (%) calc. para C_{88.90}H_{131.60}Al₂N₄O₈S₂Si₂Nd₂ (1847.07 g·mol⁻¹): C 57.97, H 7.19, N 3.02; encontrado: C 57.52, H 7.52, N 2.79. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 2964 s, 2870 m, 1622 s, 1531 s, 1462 m, 1435 m, 1389 vs, 1364 s, 1318 m, 1255 m, 1177 m, 1095 sh, 1056 s, 1016 vs, 989 s, 957 vw, 935 w, 908 vw, 878

s, 795 s, 758 vs, 730 m, 696 m, 679 m, 641 vw, 611 vw, 591 vw, 533 m, 481 vs, 403 m. ^1H RMN (300 MHz, C_6D_6 , 20 °C, disolvente): *Ver Apéndice A.*

$[\text{L}(\mu\text{-S})\text{Al}(\mu\text{-O})\text{Si}(\mu\text{-O})(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})\text{SmCp}]_2$ ($2\mathbf{a}_{\text{SmCp}}$): Cristales amarillos. Rendimiento: 0.22 g (58 %). Pf. 243 °C (desc.). Análisis elemental de $2\mathbf{a}_{\text{SmCp}}$: 0.50 Tol, (%) calc. para $\text{C}_{87.50}\text{H}_{130.00}\text{Al}_2\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_2\text{Si}_2\text{Sm}_2$ ($1840.91 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 57.08, H 7.12, N 3.04; encontrado: C 57.08, H 7.33, N 2.93. IR (ATR): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ 2964 s, 2869 m, 1622 w, 1528 s, 1464 m, 1438 m, 1384 vs, 1363 s, 1318 s, 1245 m, 1178 s, 1067 s, 1010 vs, 972 m, 931 m, 901 vs, 800 m, 757 vs, 728 m, 691 m, 639 vw, 590 m, 533 m, 508 sh, 484 s, 458 s, 435 m, 408 m. ^1H RMN (300 MHz, C_6D_6 , 20 °C, disolvente): *Ver Apéndice A.*

$[\text{L}(\mu\text{-S})\text{Al}(\mu\text{-O})\text{Si}(\mu\text{-O})(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})\text{GdCp}]_2$ ($2\mathbf{a}_{\text{GdCp}}$): Cristales blancos. Rendimiento: 0.24 g (64 %). Pf. 274 °C (desc.). Análisis elemental de $2\mathbf{a}_{\text{GdCp}}$: 0.40 Tol, (%) calc. para $\text{C}_{86.80}\text{H}_{129.20}\text{Al}_2\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_2\text{Si}_2\text{Gd}_2$ ($1845.49 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 56.49, H 7.07, N 3.04; encontrado: C 56.50, H 7.33, N 2.84. IR (ATR): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ 3064 vw, 2964 m, 2928 sh, 2869 w, 1622 vw, 1589 vw, 1528 s, 1463 m, 1436 m, 1386 vs, 1365 s, 1318 s, 1247 m, 1199 w, 1178 m, 1068 s, 1013 vs, 970 m, 932 m, 901 vs, 800 m, 760 vs, 729 m, 692 m, 642 vw, 592 w, 553 w, 535 m, 508 sh, 485 s, 460 m, 410 w. ^1H RMN (300 MHz, C_6D_6 , 20 °C, disolvente): *Ver Apéndice A.*

$[\text{L}(\mu\text{-S})\text{Al}(\mu\text{-O})\text{Si}(\mu\text{-O})(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})\text{TbCp}]_2$ ($2\mathbf{a}_{\text{TbCp}}$): Cristales blancos. Rendimiento: 0.26 g (68 %). Pf. 226 °C (desc.). IR (ATR): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ 3065 vw, 2965 m, 2928 sh, 2870 w, 1623 vw, 1588 vw, 1529 s, 1464 m, 1436 m, 1386 vs, 1365 s, 1318 m, 1247 m, 1199 m, 1178 m, 1060 s, 1014 vs, 970 m, 933 m, 897 s, 799 m, 761 vs, 728 m, 693 m, 642 w, 592 w, 554 vw, 536 w, 510 m, 483 s, 460 s, 411 w, 391 vw. ^1H RMN (300 MHz, C_6D_6 , 20 °C, disolvente): *Ver Apéndice A.*

$[\text{L}(\mu\text{-S})\text{Al}(\mu\text{-O})\text{Si}(\mu\text{-O})(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})\text{ErCp}]_2$ ($2\mathbf{a}_{\text{ErCp}}$): Cristales rosas. Rendimiento: 0.22 g (57 %). Pf. 236 °C (desc.). Análisis elemental de $2\mathbf{a}_{\text{ErCp}}$: 0.75 Tol, (%) calc. para $\text{C}_{89.25}\text{H}_{132.00}\text{Al}_2\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_2\text{Si}_2\text{Er}_2$ ($1897.70 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 56.48, H 7.01, N 2.95; encontrado: C 56.04, H 7.20, N 2.71. IR (ATR): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ 3061 vw, 2964 m, 2928 sh, 2869 w, 1622 vw, 1532 s, 1463 m, 1437 m, 1387 s, 1364 s, 1318 m, 1255 m, 1196 w, 1177 m, 1010 vs, 930 w, 897 vs, 799 s, 763 vs, 727 m, 692 m, 644 w, 594 w, 554 w, 536 w, 512 m, 482 s, 462 s, 414 w. ^1H RMN (300 MHz, C_6D_6 , 20 °C, disolvente): *Ver Apéndice A.*

$\{[\text{LAl}(\mu\text{-S})(\mu\text{-O})\text{Si}(\mu^3\text{-O})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2\text{Ln}\}\text{LnCp}_2$ [$\text{Ln} = \text{Y}$ ($2\mathbf{a}'_{\text{YCp}}$), Sm ($2\mathbf{a}'_{\text{SmCp}}$)] Una disolución de $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (0.30 g, 0.44 mmol) en tolueno (15 mL) fue adicionada de forma pausada a una suspensión en agitación de YCp_3 (0.12 g, 0.42 mmol) para $2\mathbf{a}'_{\text{YCp}}$ o SmCp_3 (0.14 g, 0.42 mmol) para $2\mathbf{a}'_{\text{SmCp}}$ en tolueno a -78 °C. La mezcla de reacción se mantuvo a temperatura ambiente por 14 h resultando en una disolución amarilla. Posteriormente, se redujo el volumen de disolvente hasta formar una suspensión, la cual fue calentada hasta formar una disolución sobresaturada del producto crudo de reacción de donde se obtuvo el compuesto por cristalización a temperatura ambiente.

$\{[\text{LAl}(\mu\text{-S})(\mu\text{-O})\text{Si}(\mu^3\text{-O})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2\text{Y}\}\text{YCp}_2$ ($2\mathbf{a}'_{\text{YCp}}$): Cristales blancos. Rendimiento: 0.23 g (65 %). Pf. 190 °C (desc.). Análisis elemental de $2\mathbf{a}'_{\text{YCp}}$: 1.10 Tol, (%) calc. para $\text{C}_{91.70}\text{H}_{134.80}\text{Al}_2\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_2\text{Si}_2\text{Y}_2$ ($1773.20 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 62.11, H 7.66, N 3.16; encontrado: C 62.11, H 7.75, N 3.10. IR (ATR): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ 2965 s, 2928 sh, 2870 w, 1622 vw, 1587 vw, 1533 s, 1463 m, 1432 m, 1385 s, 1366 s, 1318 s, 1287 w, 1246 s, 1195 s, 1178 s, 1073 m, 1001 vs, 966 m, 931 s, 900 vs, 869 s, 818 w, 799 s, 773 vs, 729 s, 694 s, 591 m, 537 s, 514 s, 483 s, 461 s, 416 s, 388 w. ^1H RMN (500 MHz,

C₇D₈, 20 °C, disolvente): $\delta = 1.03$ (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.04 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.19 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.24 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 1.33 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 1.38 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.39 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.46 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.49 (s, 6 H, CH₃), 1.52 (s, 6 H, CH₃), 1.63 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.87 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz, CH(CH₃)₂), 3.43 (sept, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, NCH₂CH₃), 3.49 (sept, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, CH(CH₃)₂), 3.88 (sept, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz, CH(CH₃)₂), 4.17 (sept, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$ Hz, CH(CH₃)₂), 4.90 (s, 2 H, γ -H), 6.06 (s, 10 H, Cp), 6.97 – 7.27 (m, 12 H, H de Ar) ppm; ¹³C{¹H} (75.57 MHz, C₇D₈, 20 °C, disolvente): $\delta = 24.5, 25.2, 25.3, 25.4, 25.6$ (CH(CH₃)₂), 28.5, 28.9 (CH(CH₃)₂), 29.4, 29.6 (CH₃), 30.0, 32.4 (CH(CH₃)₂), 32.6, 32.8 (C(CH₃)₃), 74.7, 75.9 (C(CH₃)₃), 98.9 (γ -CH), 112.5 (Cp-CH), 124.0, 124.4, 126.0, 126.2, 126.3, 127.6, 142.8, 143.2, 143.7, 143.9, 145.6, 147.1 (C de Ar), 170.8, 171.4 (C=N) ppm; ²⁹Si{¹H} (99.33 MHz, C₆D₆, 20 °C, TMS): $\delta = -95, 95$ (–O₂Si(O^tBu)₂) ppm.

{[LAl(μ -S)(μ -O)Si(μ^3 -O)(O^tBu)₂]₂Sm}SmCp₂ (**2a'**_{SmCp}): Cristales amarillos. Rendimiento: 0.28 g (74 %). Pf. 196 – 198 °C (desc.). Análisis elemental de **2a'**_{SmCp} · 0.45 Tol, (%) calc. para C_{87.15}H_{129.60}Al₂N₄O₈S₂Si₂Sm₂ (1836.31 g·mol⁻¹): C 57.00, H 7.11, N 3.05; encontrado: C 57.01, H 7.29, N 2.83. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 2966 m, 2869 w, 1531 s, 1463 m, 1434 m, 1391 s, 1365 s, 1342 vw, 1317 m, 1252 s, 1176 m, 1097 w, 1058 m, 1021 s, 988 m, 969 w, 935 w, 909 vw, 875 vs, 820 w, 794 s, 775 sh, 759 vs, 731 m, 680 m, 642 vw, 611 vw, 591 w, 533 m, 481 vs, 405 m. ¹H RMN (300 MHz, C₆D₆, 20 °C, disolvente): *Ver Apéndice A*.

{[L(μ -O)Al(μ -O)Si(μ -O)(μ -O^tBu)(O^tBu)LaN(SiHMe₂)₂]₂ (**1a**_{La}): Una disolución de LAl(OH-thf)(μ -O)Si(OH)(O^tBu)₂ (0.16 g, 0.22 mmol) en tolueno (4 mL) a – 30 °C fue agregada gota a gota a una disolución de La[N(SiHMe₂)₂]₃(thf)₂ (0.15 g, 0.22 mmol) en tolueno (4 mL) a – 30 °C. La mezcla de reacción se calentó lentamente hasta llegar a temperatura ambiente y se mantuvo bajo agitación por 4h, obteniendo una disolución transparente. A continuación, se retiraron todos los compuestos volátiles y el producto crudo de reacción fue disuelto en tolueno de donde cristalizó a – 30 °C como cristales blancos. Rendimiento: 0.14 g (68 %). Análisis elemental de **1a**_{La} · 0.90 Tol, (%) calc. de C_{88.30}H_{153.20}Al₂La₂N₆O₁₀Si₆ (1959.16 g·mol⁻¹): C 54.13, H 7.88, N 4.29; encontrado: C 54.12, H 7.91, N 4.16. ¹H RMN (400 MHz, C₇D₈, 20 °C, disolvente): $\delta = 0.34$ (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 2.2$ Hz, SiH(CH₃)₂), 0.37 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 2.2$ Hz, SiH(CH₃)₂), 1.05 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.06 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.07 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 1.18 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 1.32 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.37 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.43 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.46 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.47 (s, 6 H, CH₃), 1.57 (s, 6 H, CH₃), 1.72 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.99 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, CH(CH₃)₂), 3.24 (sept., 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, CH(CH₃)₂), 3.30 (sept, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz, CH(CH₃)₂), 3.73 (sept, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, CH(CH₃)₂), 4.20 (sept, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, CH(CH₃)₂), 5.00 (s, 2 H, γ -H), 5.13 (sept, 4 H, $^3J_{\text{H-H}} = 2.2$ Hz, SiH(CH₃)₂), 6.99–7.32 (m, 12 H, H de Ar) ppm; ¹³C{¹H} (100.76 MHz, C₆D₆, 20 °C, disolvente) $\delta = 4.5, 4.9$ (SiH(CH₃)₂), 23.6, 23.8, 24.5, 24.8, 24.9 (CH(CH₃)₂), 25.2, 25.4 (CH₃), 28.5, 29.4 (CH(CH₃)₂), 32.0, 32.2 (C(CH₃)₃), 70.3, 73.8 (C(CH₃)₃), 97.6 (γ -C), 124.4, 124.6, 125.2, 125.5, 127.4, 142.6, 143.1, 143.3, 143.8, 145.2, 146.0 (C de Ar), 171.0 (C=N) ppm.

[LAl(μ -O)₂Si(O^tBu)₂(μ -O)][LAl(μ -OH)(μ -O)Si(O^tBu)₂(μ -O)]Ln [Ln = Y (**1b**_Y), La (**1b**_{La}), Ce (**1b**_{Ce(III)}): Una disolución de LAl(OH-thf)(μ -O)Si(OH)(O^tBu)₂ (0.22 g, 0.30 mmol) en tolueno (3 mL) a – 30 °C fue agregada de forma paulatina a una disolución en agitación de Y[N(SiHMe₂)₂]₃(thf)₂ (0.10 g, 0.15 mmol) para **1b**_Y, La[N(SiHMe₂)₂]₃(thf)₂ (0.10 g, 0.15 mmol) para **1b**_{La} o Ce[N(SiHMe₂)₂]₃(thf)₂ (0.10 g, 0.15 mmol) para **1b**_{Ce(III)}, en tolueno (5 mL) a – 30 °C, respectivamente. Después de que la mezcla de reacción alcanzó temperatura ambiente, se

agitó por 4 h, resultando en disoluciones transparentes. A continuación, los compuestos volátiles fueron retirados y el producto crudo de reacción se redisolvió en tolueno de donde se obtuvieron cristales de éste a temperatura ambiente.

[$\text{La}(\mu\text{-O})_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\mu\text{-O})$][$\text{La}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\mu\text{-O})$] Y (**1b_Y**): Cristales blancos. Rendimiento: 0.09 g (84 %). Análisis elemental de **1b_Y** · 0.45 Tol, (%) calc. para $\text{C}_{77.15}\text{H}_{122.60}\text{Al}_2\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Si}_2\text{Y}$ (1465.20 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 63.24, H 8.43, N 3.82; encontrado: C 63.22, H 8.82, N 3.75. IR (Drift): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ 3646 (w, br, v (Al)O–H). ^1H RMN (400 MHz, C_6D_6 , 20 °C, disolvente): δ = 1.13 (*d*, 12 H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 6.8 Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.19 (*s*, 36 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.37 (*d*, 12 H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 6.9 Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.53 (*s*, 12 H, CH_3), 1.56 (*d*, 12 H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 6.9 Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.72 (*d*, 12 H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 6.8 Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.45 (*s*, 1 H, AlOH), 3.33 (sept, 4 H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 6.9 Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.62 (sept, 4 H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 6.8 Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.89 (*s*, 1 H, $\gamma\text{-H}$), 6.96–7.20 (m, 12 H, *H* de Ar) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.76 MHz, C_6D_6 , 20 °C, disolvente) δ = 23.9, 24.5, 25.0, 25.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.2 (CH_3), 28.8, 29.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 32.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 70.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 98.0 ($\gamma\text{-C}$), 124.7, 125.0, 127.7, 140.8, 144.6, 144.7 (*C* de Ar), 171.5 (*C=N*) ppm.

[$\text{La}(\mu\text{-O})_2\text{Si}(\text{OtBu})_2(\mu\text{-O})$][$\text{La}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OtBu})_2(\mu\text{-O})$] La (**1b_{La}**): Cristales blancos. Rendimiento: 0.09 g (82 %). Análisis elemental de **1b_{La}** · 0.70 Tol, (%) calc. para $\text{C}_{78.90}\text{H}_{124.60}\text{Al}_2\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Si}_2\text{La}$ (1538.20 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 61.60, H 8.16, N 3.64; encontrado: C 61.63, H 8.29, N 3.73. IR (ATR): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ 3646 (w, br, v (Al)O–H). ^1H RMN (400 MHz, C_6D_6 , 20 °C, disolvente): δ = 1.12 (*d*, 12 H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 6.8 Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.20 (*s*, 36 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.33 (*d*, 12 H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 7.0 Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.50 (*s*, 12 H, CH_3), 1.58 (*d*, 12 H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 6.8 Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.62 (*d*, 12 H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 7.0 Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.67 (*s*, 1 H, AlOH), 3.32 (sept, 4 H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 6.8 Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.66 (br, 4 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.83 (*s*, 2 H, $\gamma\text{-H}$), 6.96–7.36 (m, 12 H, *H* de Ar) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.76 MHz, C_6D_6 , 20 °C, disolvente) δ = 23.8, 24.3, 25.1, 25.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.2 (CH_3), 28.6, 29.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 32.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 70.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 98.0 ($\gamma\text{-C}$), 124.6, 125.2, 127.7, 129.7, 144.4, 144.7 (*C* de Ar), 171.1 (*C=N*) ppm.

[$\text{La}(\mu\text{-O})_2\text{Si}(\text{OtBu})_2(\mu\text{-O})$][$\text{La}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OtBu})_2(\mu\text{-O})$] Ce (**1b_{Ce(III)}**): Cristales ligeramente amarillos. Rendimiento: 0.09 g (83 %). Análisis elemental (%) calc. para $\text{C}_{74}\text{H}_{119}\text{Al}_2\text{CeN}_4\text{O}_{10}\text{Si}_2$ (1475.01 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 60.26, H 8.13, N 3.80; encontrado: C 57.12, H 7.93, N 3.40. IR (Drift): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ 3655 (w, br, v (Al)O–H). ^1H RMN (400 MHz, C_6D_6 , 20 °C, disolvente): *Ver página 90*.

[$\text{La}(\mu\text{-O})_2\text{Si}(\text{OtBu})_2(\mu\text{-O})$] $_2\text{Ce}$ (**1b_{Ce(IV)}**): Una disolución de diclororuro de iondofenilo (III) (0.04 g, 0.14 mmol) en tolueno (3 mL) a –30 °C fue añadida rápidamente a una disolución en agitación de **1b_{Ce(III)}** (0.40 g, 0.27 mmol) en tolueno (5 mL) a –30 °C, en la sombra y recubriendo el sistema de reacción con papel aluminio. De forma subsecuente, la mezcla de reacción alcanzó temperatura ambiente y se mantuvo en agitación por 4 h, de donde se obtuvo una disolución ámbar. Posteriormente, se redujo el volumen de disolvente y el producto se obtuvo por cristalización a temperatura ambiente como cristales ámbar. Rendimiento: 0.13 g (58 %). Análisis elemental de **1b_{Ce(IV)}** · 1.15 Tol, (%) calc. para : $\text{C}_{82.05}\text{H}_{127.20}\text{Al}_2\text{CeN}_4\text{O}_{10}\text{Si}_2$ (1579.80 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 62.37, H 8.11, N 3.55; encontrado: C 62.41, H 8.36, N 3.54. ^1H RMN (400 MHz, C_6D_6 , 20 °C, disolvente): δ = 1.08 (*d*, 6 H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 5.8 Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.12 (*s*, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.13 (*d*, 6 H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 5.9 Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.16 (*d*, 6 H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 5.8 Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.21 (*s*, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.39 (*d*, 6 H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 5.8 Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.44 (*s*, 6 H, CH_3), 1.51 (*d*, 6 H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 5.9 Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.54 (*d*, 6 H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 5.9 Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.57 (*s*, 12 H, CH_3), 1.83 (*d*, 6 H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 5.8 Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.30 (*d*, 6 H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 5.8 Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.21 (sept, 2 H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 5.9 Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.34 (sept, 2 H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 5.8 Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.55 (sept, 2 H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 5.9 Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.23 (sept, 2 H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 5.8 Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.87 (*s*, 1 H, $\gamma\text{-H}$), 6.96–7.37 (m, 12 H, *H* de Ar) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.76 MHz, C_6D_6 , 20 °C, disolvente): δ = 23.8, 24.8, 25.0, ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.0

(CH₃), 29.2 (CH(CH₃)₂), 32.1 (C(CH₃)₃), 70.8 (C(CH₃)₃), 98.4 (γ-CH), 123.9, 124.8, 129.7, 145.2 (C de Ar), 171.3 (C=N) ppm.

{LAl[(μ-O)Si(μ-O)_{1/2}(μ-OH)_{1/2}(μ-O^tBu)_{1/2}(O^tBu)_{3/2}]₂} {LAl[(μ-O)Si(μ-O)(O^tBu)₂]₂} Ln [Ln = Y (**4b_Y**), La (**4b_{La}**), Ce (**4b_{Ce}**), Nd (**4b_{Nd}**): Una disolución de LAl[(μ-O)Si(OH)(O^tBu)₂]₂ (0.30 g, 0.35 mmol) en tolueno (3 mL) a -30 °C fue agregada lentamente a una disolución en agitación de Y[N(SiHMe₂)₂]₃(thf)₂ (0.11 g, 0.18 mmol) para **4a_Y**, La[N(SiHMe₂)₂]₃(thf)₂ (0.12 g, 0.18 mmol) para **4a_{La}**, Ce[N(SiHMe₂)₂]₃(thf)₂ (0.12 g, 0.18 mmol) para **4a_{Ce}**, Nd[N(SiHMe₂)₂]₃(thf)₂ (0.12 g, 0.18 mmol) para **4a_{Nd}** en tolueno (5 mL) a -30 °C, respectivamente. La mezcla de reacción alcanzó temperatura ambiente y se mantuvo en agitación por 4 h, formando disoluciones transparentes. Se retiraron los productos volátiles y el producto crudo de reacción fue disuelto en una mezcla de hexano/tolueno desde donde se cristalizó el producto a -30 °C.

{LAl[(μ-O)Si(μ-O)_{1/2}(μ-OH)_{1/2}(μ-O^tBu)_{1/2}(O^tBu)_{3/2}]₂} {LAl[(μ-O)Si(μ-O)(O^tBu)₂]₂} Y (**4b_Y**): Cristales blancos. Rendimiento: 0.21 g (66 %). (%) calc. para C₉₀H₁₅₅Al₂N₄O₁₆Si₄Y (1804.42 g·mol⁻¹): C 59.91, H 8.66, N 3.10; encontrado: C 58.25, H 8.62, N 2.94. IR (Drift): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 3566 (vw, br, ν (Si)O-H), 3062 vw, 2970 s, 2929 sh, 2871 w, 1549 sh, 1524 s, 1497 sh, 1464 m, 1657 m, 1437 m, 1398 vs, 1368 sh, 1360 s, 1319 m, 1240 w, 1195 m, 1176 sh, 1107 m, 1076 m, 1038 s, 1018 s, 978 s, 959 m, 938 w, 876 vw, 846 vw, 819 w, 799 w, 778 vw, 762 vw, 729 vw, 697 w, 537 vw, 517 w, 494 w, 476 vw, 465 w, 438 w, 408 w. ¹H RMN (400 MHz, C₆D₆, 20 °C, disolvente): δ = 1.10 (s, 36 H, C(CH₃)₃), 1.10 (br, 12 H, CH(CH₃)₂), 1.30 (s, 1 H, Si-OH), 1.43 (br, 12 H, CH(CH₃)₂), 1.54 (br, 12 H, CH(CH₃)₂), 1.62 (s, 12 H, CH₃), 1.68 (s, 36 H, C(CH₃)₃), 1.93 1.54 (br, 12 H, CH(CH₃)₂), 3.31 (br, 4 H, CH(CH₃)₂), 3.82 (br, 4 H, CH(CH₃)₂), 5.00 (s, 2 H, γ-H), 7.01-7.39 (m, 12 H, H de Ar) ppm.

{LAl[(μ-O)Si(μ-O)_{1/2}(μ-OH)_{1/2}(μ-O^tBu)_{1/2}(O^tBu)_{3/2}]₂} {LAl[(μ-O)Si(μ-O)(O^tBu)₂]₂} La (**4b_{La}**): Cristales blancos. Rendimiento: 0.19 g (56 %). (%) calc. para C₉₀H₁₅₅Al₂N₄O₁₆Si₄La (1854.42 g·mol⁻¹): C 58.29, H 8.42, N 3.02; encontrado: C 58.60, H 9.10, N 3.10. IR (Drift): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 3587 (vw, br, ν (Si)O-H), 3062 vw, 2969 s, 2929 sh, 2871 w, 1539 sh, 1522 s, 1465 m, 1457 m, 1437 m, 1400 vs, 1361 m, 1320 m, 1241 m, 1195 m, 1177 m, 1103 m, 1087 m, 1069 s, 1018 vs, 960 vs, 876 vw, 854 w, 819 w, 800 w, 762 w, 730 vw, 696 w, 643 vw, 534 vw, 494 w, 449 w.

{LAl[(μ-O)Si(μ-O)_{1/2}(μ-OH)_{1/2}(μ-O^tBu)_{1/2}(O^tBu)_{3/2}]₂} {LAl[(μ-O)Si(μ-O)(O^tBu)₂]₂} Ce (**4b_{Ce}**): Cristales blancos. Rendimiento: 0.18 g (54 %). (%) calc. para C₉₀H₁₅₅Al₂N₄O₁₆Si₄Ce (1855.63 g·mol⁻¹): C 58.25, H 8.42, N 3.02; encontrado: C 57.48, H 8.76, N 2.90. IR (Drift): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 3568 (vw, br, ν (Si)O-H), 3062 vw, 2970 s, 2929 sh, 2871 w, 1522 s, 1465 m, 1458 m, 1437 m, 1398 vs, 1361 s, 1319 m, 1241 m, 1195 m, 1177 sh, 1103 m, 1067 m, 1049 s, 1018 vs, 958 s, 938 m, 878 vw, 848 w, 820 w, 800 w, 776 sh, 761 w, 729 vw, 696 w, 652 vw, 595 vw, 536 vw, 515 sh, 494 w, 476 sh, 464 sh, 449 vw, 406 w.

{LAl[(μ-O)Si(μ-O)_{1/2}(μ-OH)_{1/2}(μ-O^tBu)_{1/2}(O^tBu)_{3/2}]₂} {LAl[(μ-O)Si(μ-O)(O^tBu)₂]₂} Nd (**4b_{Nd}**): Cristales ligeramente azules. Rendimiento: 0.21 g (63 %). (desc.). (%) calc. para C₉₀H₁₅₅Al₂N₄O₁₆Si₄Nd (1859.76 g·mol⁻¹): C 58.12, H 8.40, N 3.01; encontrado: C 57.01, H 8.40, N 2.74. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) 3627 (vw, br, ν (Si)O-H), 2964 s, 2928 sh, 2870 w, 1623 vw, 1525 m, 1464 w, 1438 m, 1390 s, 1362 s, 1319 m, 1258 m, 1193 m, 1177 sh, 1103 m, 1067 m, 1049 s, 1018 vs, 959 s, 938 s, 876 vw, 848 vw, 820 w, 800 w, 759 m, 695 m, 654 w, 534 vw, 492 m, 476 m, 400 w.

[LAl(H)(μ-O)Si(OH)(O^tBu)₂]₂Ln[N(SiHMe₂)₂]₂ [Ln = Y (**3a_Y**), La (**3a_{La}**): Una disolución de LAl(H)(μ-O)Si(OH)(O^tBu)₂ (0.16 g, 0.24 mmol) en tolueno (4 mL) a -30 °C fue agregada de forma gradual a una disolución en

agitación de $Y[N(\text{SiHMe}_2)_3](\text{thf})_2$ (0.15 g, 0.24 mmol) para **3a_Y**, $La[N(\text{SiHMe}_2)_3](\text{thf})_2$ (0.17 g, 0.24 mmol) para **3a_{La}** en tolueno (4 mL) a $-30\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. La mezcla de reacción alcanzó temperatura ambiente y se mantuvo en agitación por 4 h, tras las cuales se obtuvieron disoluciones transparentes. Después de remover todos los productos volátiles, el crudo de reacción fue redisoluto en tolueno de donde se cristalizó el compuesto a temperatura ambiente.

$[LaI(H)(\mu-O)Si(OH)(O^tBu)_2]Y[N(\text{SiHMe}_2)_2](\text{thf})$ (**3a_Y**). Cristales blancos. Rendimiento: 0.15 g (59 %). Análisis elemental de **3a_Y** · 0.20 Tol, (%) calc. para: $C_{50.40}H_{97.60}AlN_4O_5Si_5Y$ ($1096.03\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 55.23, H 8.98, N 5.11; encontrado: C 55.16, H 8.94, N 4.98. IR (Drift): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ 2082 (m, vbr, ν Si–H), 2040 (w, vbr, ν Si–H), 1852 (w, vbr, ν Al–H). ^1H RMN (400 MHz, C_6D_6 , $20\text{ }^\circ\text{C}$, disolvente): $\delta = 0.42$ (*d*, 24 H, $^3J_{\text{H-H}} = 3.0$ Hz, $\text{SiH}(\text{CH}_3)_2$), 1.18 (*d*, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.19 (*d*, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.25 (*s*, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.50 (*d*, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.52 (*s*, 6 H, CH_3), 1.56 (*m*, 4 H, $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$), 1.62 (*d*, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.38 (*sept.*, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.43 (*sept.*, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.03 (*m*, 4 H, $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$), 4.93 (*s*, 1 H, $\gamma\text{-H}$), 5.03 (*sept.*, 4 H, $^3J_{\text{H-H}} = 3.0$ Hz, $\text{SiH}(\text{CH}_3)_2$), 6.99–7.38 (*m*, 6 H, *H* de Ar) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.76 MHz, C_6D_6 , $20\text{ }^\circ\text{C}$, disolvente) $\delta = 3.6$ ($\text{SiH}(\text{CH}_3)_2$), 23.0, 23.5, 24.6, 24.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.1 ($\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$), 25.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.5 ($\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$), 28.4, 28.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 32.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 73.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 97.0 ($\gamma\text{-C}$), 124.6, 124.6, 127.3, 140.8, 144.0, 144.5 (*C* de Ar), 170.6 (*C=N*) ppm.

$[LaI(H)(\mu-O)Si(OH)(O^tBu)_2]La[N(\text{SiHMe}_2)_2](\text{thf})$ (**3a_{La}**). Cristales blancos. Rendimiento: 0.16 g (63 %). IR (Drift): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ 2058 (m, vbr, ν Si–H), 1843 (w, vbr, ν Al–H). ^1H RMN (400 MHz, C_6D_6 , $20\text{ }^\circ\text{C}$, disolvente): $\delta = 0.42$ (*d*, 24 H, $^3J_{\text{H-H}} = 2.5$ Hz, $\text{SiH}(\text{CH}_3)_2$), 1.18 (*d*, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.19 (*d*, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.25 (*s*, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.50 (*d*, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.42 (*m*, 4 H, $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$), 1.52 (*s*, 6 H, CH_3), 1.62 (*d*, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.38 (*sept.*, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.43 (*sept.*, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.74 (*br*, 1 H, *H*–Al), 4.21 (*m*, 4 H, $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$), 4.93 (*s*, 1 H, $\gamma\text{-H}$), 5.03 (*sept.*, 4 H, $^3J_{\text{H-H}} = 2.5$ Hz, $\text{SiH}(\text{CH}_3)_2$), 6.99–7.20 (*m*, 6 H, *H* de Ar) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.76 MHz, C_6D_6 , $20\text{ }^\circ\text{C}$, disolvente) $\delta = 3.6$ ($\text{SiH}(\text{CH}_3)_2$), 23.0, 23.5, 24.6, 24.8, 25.1, 25.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.5 (*thf*), 28.4, 28.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 32.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 73.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 97.0 ($\gamma\text{-C}$), 124.5, 124.6, 127.3, 140.8, 144.0, 144.5 (*C* de Ar), 170.6 (*C=N*) ppm.

$[LaI(H)(\mu-O)Si(OH)(O^tBu)_2]Ln[N(\text{SiHMe}_2)_2]$ [*Ln* = Y (**3b_Y**), La (**3b_{La}**), Nd (**3b_{Nd}**)]: Una disolución de $LaI(H)(\mu-O)Si(OH)(O^tBu)_2$ (0.22 g, 0.34 mmol) en tolueno (3 mL) a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ fue adicionada gota a gota a una disolución de $Y[N(\text{SiHMe}_2)_3](\text{thf})_2$ (0.11 g, 0.17 mmol) para **3b_Y**, $La[N(\text{SiHMe}_2)_3](\text{thf})_2$ (0.12 g, 0.17 mmol) para **3b_{La}**, $Nd[N(\text{SiHMe}_2)_3](\text{thf})_2$ (0.12 g, 0.17 mmol) para **3b_{Nd}** en tolueno (5 mL) a $-30\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. La disolución resultante se mantuvo en agitación a temperatura ambiente por 4 h más. Posteriormente, los compuestos volátiles fueron retirados y el sólido remanente fue redisoluto en tolueno, de donde se cristalizó el producto a temperatura ambiente.

$[LaI(H)(\mu-O)Si(OH)(O^tBu)_2]Y[N(\text{SiHMe}_2)_2](\text{thf})$ (**3b_Y**). Cristales blancos. Rendimiento: 0.20 g (79 %). Análisis elemental de **3b_Y** · 0.05 Tol, (%) calc. para: $C_{78.35}H_{134.40}Al_2N_5O_8Si_4Y$ ($1529.74\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 61.51, H 8.86, N 4.58; encontrado: C 61.48, H 8.47, N 4.42. IR (Drift): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ 2107 (m, vbr, ν Si–H), 1855 (w, vbr, ν Al–H). ^1H RMN (400 MHz, C_6D_6 , $20\text{ }^\circ\text{C}$, disolvente): $\delta = 0.51$ (*d*, 12 H, $^3J_{\text{H-H}} = 3.0$ Hz, $\text{SiH}(\text{CH}_3)_2$), 1.16 (*d*, 12 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.19 (*d*, 12 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.20 (*s*, 36 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.54 (*s*, 12 H, CH_3), 1.54 (*d*, 12 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.58 (*d*, 12 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.33 (*sept.*, 4 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.43 (*sept.*, 4 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.93 (*s*, 2 H, $\gamma\text{-H}$), 5.18 (*sept.*, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 3.0$ Hz, $\text{SiH}(\text{CH}_3)_2$), 6.96–7.36 (*m*,

12 H, *H* de Ar) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.76 MHz, C_6D_6 , 20 °C, disolvente) $\delta = 4.2$ (SiH(CH $_3$) $_2$), 23.6, 24.6, 24.7, 25.3 (CH(CH $_3$) $_2$), 26.4 (CH $_3$), 28.7, 28.8 (CH(CH $_3$) $_2$), 31.8 (C(CH $_3$) $_3$), 73.5 (C(CH $_3$) $_3$), 97.0 falta (γ -C), 124.4, 124.8, 127.2, 141.1, 143.8, 144.8 (C de Ar), 170.7 (C=N) ppm.

[LaI(H)(μ -O)Si(OH)(*O*'Bu) $_2$] $_2$ La[N(SiHMe $_2$) $_2$] (**3b_{La}**). Cristales blancos. Rendimiento: 0.24 g (89 %). Análisis elemental de **3b_{La}** · 0.30 Tol, (%) calc. para $\text{C}_{80.10}\text{H}_{136.40}\text{Al}_2\text{LaN}_5\text{O}_8\text{Si}_4$ (1602.74 g·mol $^{-1}$): C 60.02, H 8.58, N 4.37; encontrado: C 60.05, H 8.13, N 4.35. IR (Drift): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ 2054 (m, vbr, ν Si-H), 1828 (w, vbr, ν Al-H). ^1H RMN (400 MHz, C_6D_6 , 20 °C, disolvente): $\delta = 0.48$ (*d*, 12 H, $^3J_{\text{H-H}} = 3.0$ Hz, SiH(CH $_3$) $_2$), 1.16 (*d*, 12 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, CH(CH $_3$) $_2$), 1.19 (*s*, 36 H, C(CH $_3$) $_3$), 1.19 (*d*, 12 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, CH(CH $_3$) $_2$), 1.53 (*s*, 12 H, CH $_3$), 1.55 (*d*, 12 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, CH(CH $_3$) $_2$), 1.58 (*d*, 12 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, CH(CH $_3$) $_2$), 3.37 (sept., 4 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, CH(CH $_3$) $_2$), 3.41 (sept., 4 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, CH(CH $_3$) $_2$), 4.42 (br, 2 H, *H*-Al), 4.92 (*s*, 2 H, γ -H), 5.12 (sept., 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 3.0$ Hz, SiH(CH $_3$) $_2$), 6.96–7.35 (m, 12 H, *H* de Ar) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.76 MHz, C_6D_6 , 20 °C, disolvente) $\delta = 3.6$ (SiH(CH $_3$) $_2$), 23.4, 24.6, 24.7, 25.2 (CH(CH $_3$) $_2$), 26.5 (CH $_3$), 28.6, 28.8 (CH(CH $_3$) $_2$), 32.0 (C(CH $_3$) $_3$), 72.6 (C(CH $_3$) $_3$), 97.2 (γ -C), 124.5, 124.7, 127.2, 140.9, 144.0, 144.8 (C de Ar), 170.5 (C=N) ppm.

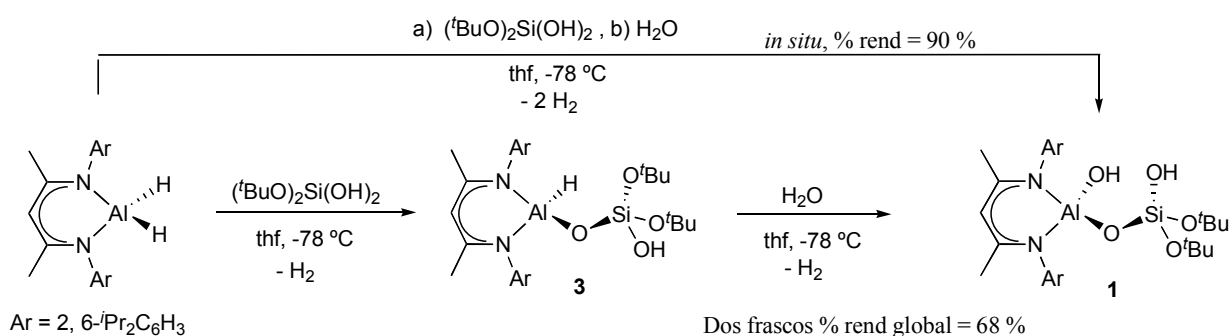
[LaI(H)(μ -O)Si(OH)(*O*'Bu) $_2$] $_2$ Nd[N(SiHMe $_2$) $_2$] (**3b_{Nd}**). Cristales blancos. Rendimiento: 0.22 g (82 %). Análisis elemental de **3b_{Nd}** · 0.45 Tol, (%) calc. para: $\text{C}_{47.45}\text{H}_{90.80}\text{AlN}_4\text{O}_4\text{Si}_5\text{Nd}$ (1093.05 g·mol $^{-1}$): C 52.14, H 8.37, N 5.13; encontrado: C 52.18, H 8.67, N 4.32. IR (ATR): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ 2962 m, 2869 w, 2062 (vw, vbr, ν Si-H), 1822 (w, vbr, ν Al-H), 1525 s, 1465 w, 1438 m, 1387 vs, 1364 s, 1318 s, 1243 m, 1180 m, 1090 m, 1044 vs, 1020 s, 970 w, 936 vs, 877 m, 837 vw, 818 vw, 797 m, 760 s, 688 s, 654 s, 639 s, 597 w, 533 m, 492 vs, 388 m. ^1H RMN (300 MHz, C_6D_6 , 20 °C, disolvente): *Ver Apéndice A*.

7. Resultados y discusión.

Los compuestos aluminosilicato **1**, **2**, **a** y **b** son susceptibles a reacciones de sustitución dada la presencia de grupos terminales Al–OH, Al–SH o Al–H en combinación con grupos Si–OH o Si–O^tBu y pueden ser considerados buenos precursores en la síntesis de sistemas aluminosilicato heterobimetálicos como fue mostrado en trabajo previo.^[59] Así, se propuso explorar la síntesis de derivados multimetálicos con metales de los primeros grupos del bloque transicional partiendo de **1**, debido a que la presencia de dos grupos –OH terminales sobre el ligante se consideró un factor importante en la síntesis de derivados estables mediante la formación de enlaces M–O favorecidos energéticamente.

7.1 Síntesis de los ligantes **3** y **4**.

En un principio, se estudió la posibilidad de optimizar la ruta de síntesis del compuesto **1**. Así, al considerar la síntesis del aluminosilicato **b**, en donde la formación del enlace AlO–Si(O^tBu)₃ se realiza a partir de la reacción entre el (tBuO)₃Si(OH) y el dihidruro de aluminio LAlH₂ en THF, se consideró pertinente plantear una reacción análoga entre el mismo precursor de aluminio y el (tBuO)₂Si(OH)₂. De este sistema, fue posible aislar el hidruro aluminosilicato LAl(H)(μ-O)Si(OH)(O^tBu)₂ (**3**) en 90 % de rendimiento mediante cristalización de una disolución del producto crudo en tolueno a –30 °C. Posteriormente, el grupo Al–H presente en **3** fue hidrolizado mediante la adición de una disolución 0.5 M de agua en THF a una disolución del hidruro aluminosilicato en el mismo disolvente, formando el grupo funcional Al–OH deseado, aislando **1** con un rendimiento global del 68% (*Esquema 6*). Así, fue posible reemplazar el dihidrosulfuro de aluminio LAl(SH)₂ como precursor de partida, reduciendo en un paso de reacción la metodología conocida.^[55a] Además, la pureza del crudo de reacción en la síntesis de **3** mostró su carácter cuantitativo por lo que se consideró realizar ambas reacciones *in situ*. Con esto, se logró obtener **1** con un rendimiento total del 90%, la reducción de una etapa en la metodología de reacción y se desarrolló la síntesis del primer hidruro aluminosilicato.



Esquema 6. Síntesis de **1** mediante la hidrólisis controlada del aluminosilicato hidruro **3**.

El compuesto **3** fue caracterizado en estado sólido y en disolución. El estudio en disolución fue realizado mediante RMN de ¹H, ¹³C y ²⁹Si en C₆D₆ y sugiere la formación de un enlace Al–OSi(OH)(O^tBu)₂ al observar un patrón de señales para el esqueleto hidrocarbonado del ligante β-

dicetoiminato que refleja una reducción en la simetría de $C_{2v} \rightarrow C_s$, respecto al precursor AlH_2 por la unión de dos grupos funcionales no equivalentes al átomo de Al (Apéndice C, Figura 7, Tabla 1).

Tabla 1. Asignación de las señales (δ , ppm) en los espectros de RMN 1H para AlH_2 , **1**, **2**, **3** y **4** en C_6D_6 .

Asignación	AlH_2	1	2	3	4
γ -CH	1 s 4.92	1 s 4.89	1 s 4.87	1 s 4.90	1 s 4.97
CH (iPr)	1 sep 3.47	2 sep 3.41, 2.28	2 sep 3.63, 3.40	2 sep 3.43, 3.38	1 sep 3.47
CH_3 (iPr)	2 d 1.45, 1.18	4 d 1.55 – 1.11	4 d 1.55 – 1.07	3 d 1.58 – 1.17	2 d 1.53, 1.22
CH_3	1 s 1.60	1 s 1.54	1 s 1.54	1 s 1.57	1 s 1.53
CH_3 (tBu)		1 s 1.15	1 s 1.14	1 s 1.21	1 s 1.30
OH		2 s 2.71, 0.98	2 s 1.53, -0.45 ^[a]	1 s 0.91	1 s 3.04
Simetría	C_{2v}	C_s	C_s	C_s	C_{2v}

[a] Señal para el átomo de hidrógeno en el grupo -SH.

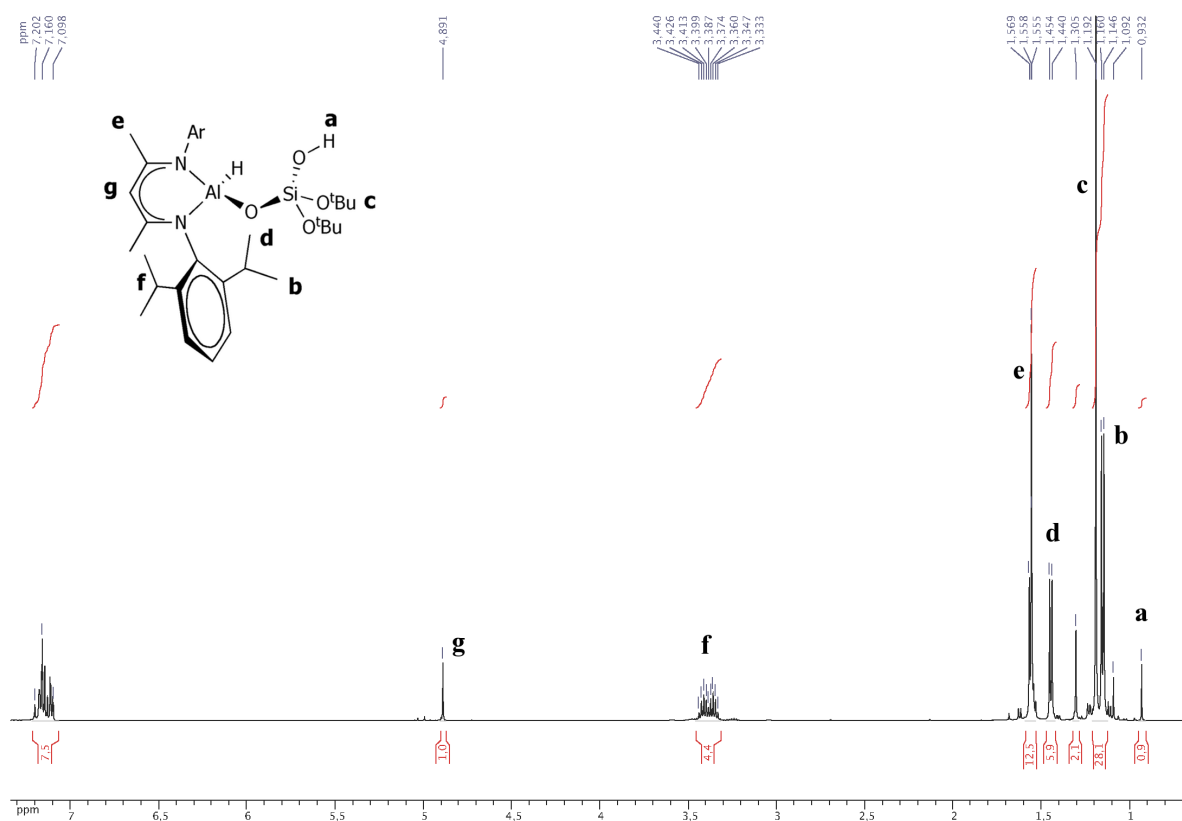


Figura 7. Espectro de RMN 1H de **3** en C_6D_6 .

En los distintos espectros de RMN se encontraron señales que corresponden al grupo $-Si(OH)(O^tBu)_2$ enlazado al átomo de aluminio [RMN 1H , $^{13}C\{^1H\}$ y $^{29}Si\{^1H\}$ $\delta = 0.95$ (SiOH), 1.21 (CCH₃), 32.0 (CCH₃), 71.8 (CCH₃) y -96 (SiO₄) ppm, respectivamente] con desplazamientos similares a los observados para los

aluminosilicatos moleculares $\{\text{Me}_2\text{Al}[\mu\text{-OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3]\}_2$ [RMN ^1H , ^{13}C y ^{29}Si : 1.40 (CCH₃), 32.7 (CCH₃), 74.4 (CCH₃) y -100.18 (SiO₄) ppm, respectivamente] y $[\text{Me}^t\text{BuO)AlOSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3]$ [RMN ^1H , ^{13}C y ^{29}Si δ = 1.46 (CCH₃), 31.9 (CCH₃), 71.9 (CCH₃) y -97.84 (SiO₄) ppm].^[12c] De forma complementaria, mediante la técnica de IR en estado sólido fue posible confirmar la presencia del grupo Al-H ($\tilde{\nu}_{\text{Al-H}} = 1830 \text{ cm}^{-1}$), en el intervalo de frecuencias para hidruros terminales de otros compuestos tetraédricos de aluminio ($\tilde{\nu}_{\text{Al-H}} = 1800, 1821, 1832 \text{ cm}^{-1}$ para $[(\text{O}^i\text{Pr})_2\text{ATI}]\text{AlH}_2$,^[44] $\text{LAl}(\text{H})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ ^[55b] y LAlH_2 ,^[48] respectivamente); así como una banda de absorción para el grupo Si-OH ($\tilde{\nu}_{\text{Si-OH}} = 3684 \text{ cm}^{-1}$) probablemente involucrado en un puente de hidrógeno dado el número de onda y el ancho de la banda (Figura 8).

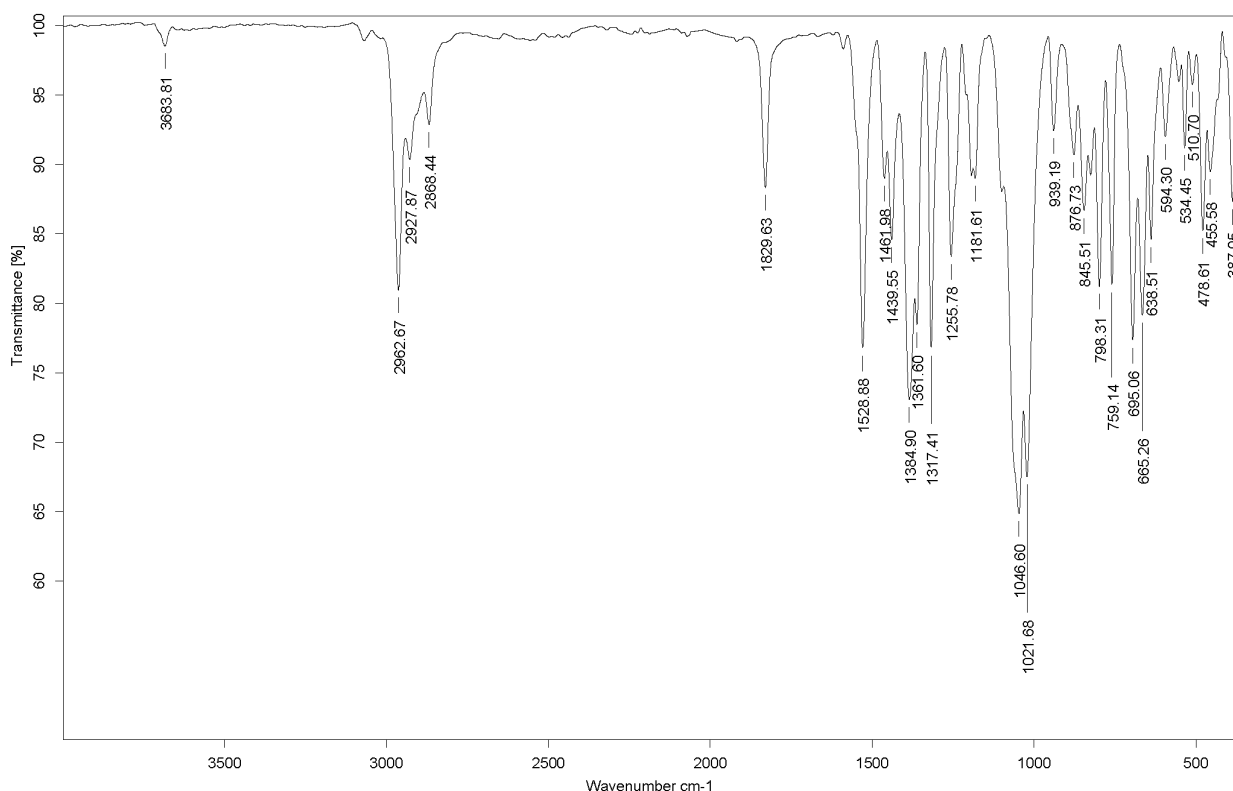
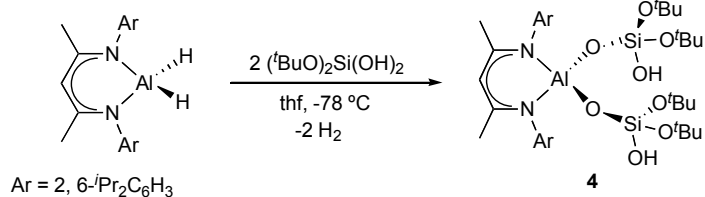


Figura 8. Espectro IR de **3** en estado sólido.

La posibilidad de formar enlaces Al-OSi(OH)(O^tBu)₂ mediante la reacción entre LAH₂ y (OH)₂Si(O^tBu)₂ nos impulsó a tratar de incrementar el número de fragmentos silicato unidos al átomo de aluminio. Así, se llevó a cabo la reacción entre dos equivalentes del silanodiol y uno de LAH₂ para obtener el compuesto LAl[(μ-O)Si(OH)(O^tBu)₂]₂ (**4**) con dos grupos hidroxilo terminales unidos a las unidades silicato (O₃Si-OH) (Esquema 7). Los espectros de RMN multinuclear de **4** en C₆D₆, presentan un patrón de señales que corresponden a un sistema con simetría C_{2v}, indicativo de dos grupos funcionales equivalentes unidos al átomo de aluminio (Figura 9, Tabla 1). La presencia de señales para los dos grupos -Si(OH)(O^tBu)₂ (RMN ^1H , ^{13}C y ^{29}Si : 3.04 (SiOH), 1.21 (CCH₃), 31.9 (CCH₃), 72.2 (CCH₃) y -97 (SiO₄) ppm, respectivamente) y la simetría C_{2v} en disolución sugieren la formación de un aluminodisilicato con dos grupos O₃Si-OH equivalentes.



Esquema 7. Síntesis del aluminosilicato **4**.

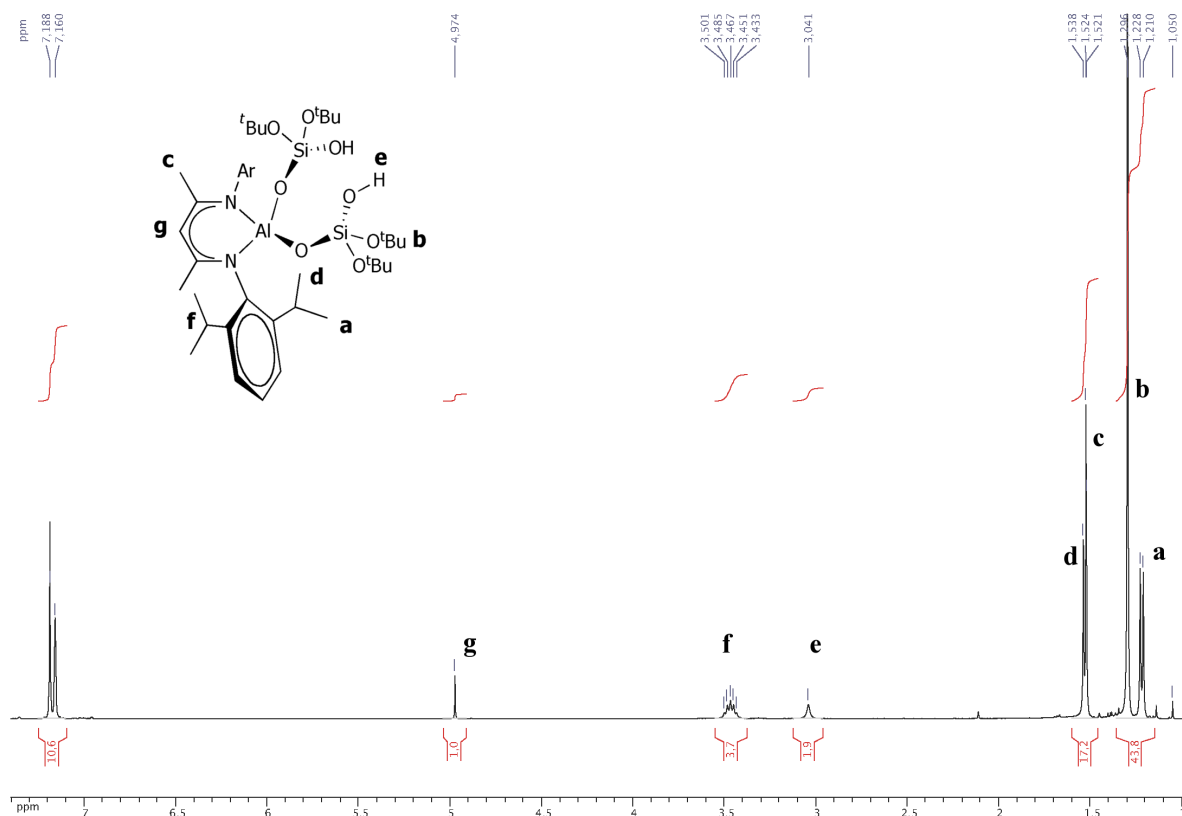


Figura 9. Espectro de RMN ¹H de **4** en C₆D₆.

De forma contrastante, en estado sólido el espectro de IR muestra la presencia de bandas para dos grupos O₃Si–OH no equivalentes ($\tilde{\nu}_{\text{Si-OH}} = 3690, 3505 \text{ cm}^{-1}$), uno de los cuales se encuentra involucrado en un puente de hidrógeno, de acuerdo a la amplitud y el desplazamiento de la banda a menor número de onda (*Figura 10*). La diferencia en el comportamiento del compuesto en estado sólido y en disolución es atribuida a la ruptura del puente de hidrógeno en disolución, lo que podría reducir la rigidez del sistema y así provocar la equivalencia de los grupos O₃Si–OH. Este comportamiento contrasta con lo observado en **1** donde el puente de hidrógeno (Al)–OH---O(CH₂CH₂)₂ encontrado en estado sólido es conservado en disolución.^[55a] Cabe destacar, que **4** se descompone durante tiempos prolongados en thf, evidenciado mediante la aparición de señales que corresponden a la formación del ligante β-dicetoiminato libre en el espectro de RMN ¹H de la mezcla de reacción.

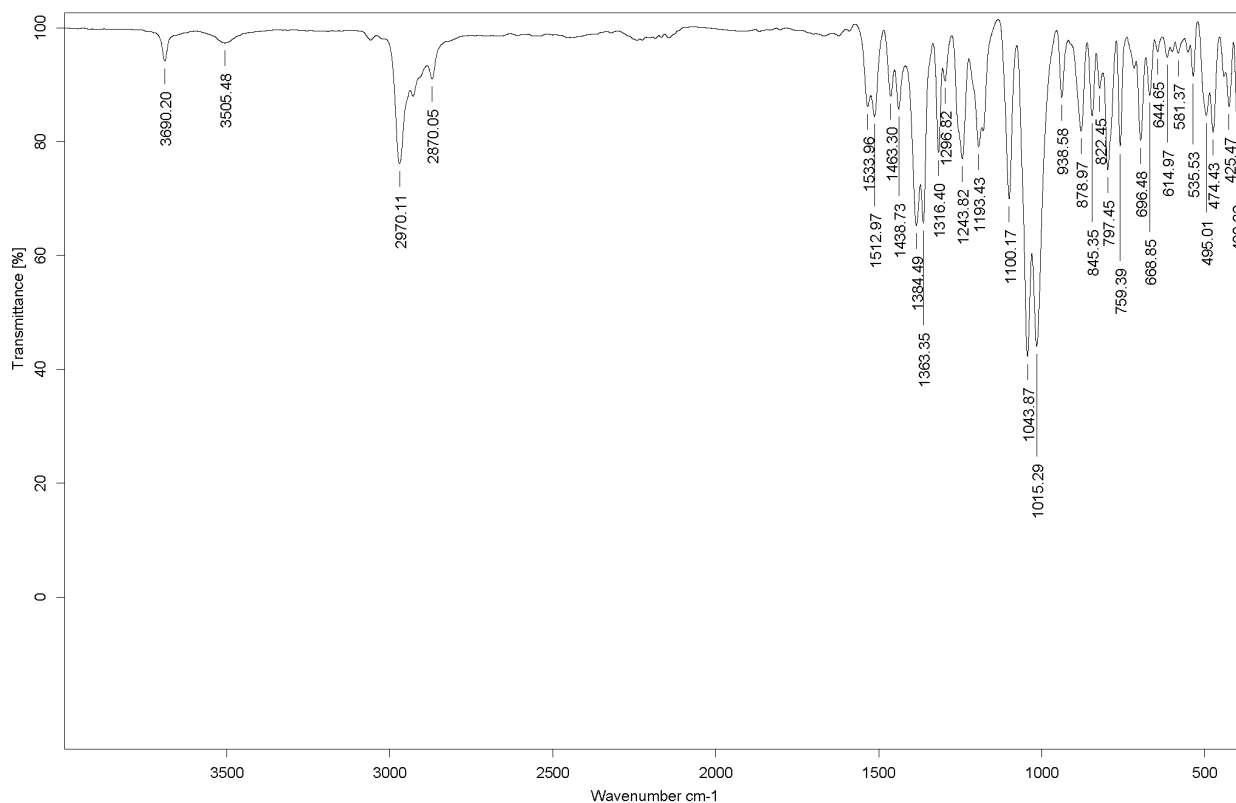


Figura 10. Espectro de IR en estado sólido de **4**.

Los aluminosilicatos **3** y **4** son estables térmicamente en estado sólido por debajo de los 163 °C a partir de donde comienzan a descomponer y su composición fue determinada mediante la técnica de análisis elemental con errores experimentales menores al 0.5% en el contenido de C, H y N para ambos compuestos. Además, fue posible obtener cristales adecuados para realizar experimentos de difracción de Rayos-X de monocristal, determinando así sus estructuras moleculares. Los compuestos cristalizan en sistemas monoclinicos con grupos espaciales $P2_1/c$ y $P2_1/n$, respectivamente, con una molécula del compuesto en la unidad asimétrica. Las estructuras en estado sólido de ambos compuestos permitieron confirmar y describir la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares entre dos grupos Si–OH, para **3**, e intramoleculares entre un grupo Si–OH y un grupo Si–O^tBu para **4**, identificados previamente en estado sólido por espectroscopía de IR (Figura 11). Los compuestos presentan características análogas a los aluminosilicatos **1**, **2**, $\text{Al}[\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_3(\text{}^i\text{PrOH}) \cdot \frac{1}{2}[\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3]_4$ (**c**) y $[(\text{}^i\text{PrO})_2\text{AlOSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$ (**d**), sintetizados previamente.^[68] Por lo tanto, ambos compuestos presentan: geometrías tetraédricas para los átomos de Al y Si y distancias similares para los enlaces Al–O(Si) [1.711(1) (**1**), 1.720(2) (**2**), 1.720(2) (**3**), 1.708(2) (**4**), 1.704(2) (**c**), 1.686(4) (**d**) Å], Si–O(Al) [1.602(2) (**1**), 1.591(2) (**2**), 1.595(2) (**3**), 1.596(2) (**4**), 1.589(2) (**c**), 1.594(6) (**d**) Å] y Al–N [1.892(3) (**1**), 1.888(2) (**2**), 1.903(2) (**3**), 1.891(2) (**4**) Å] (Tabla 2).

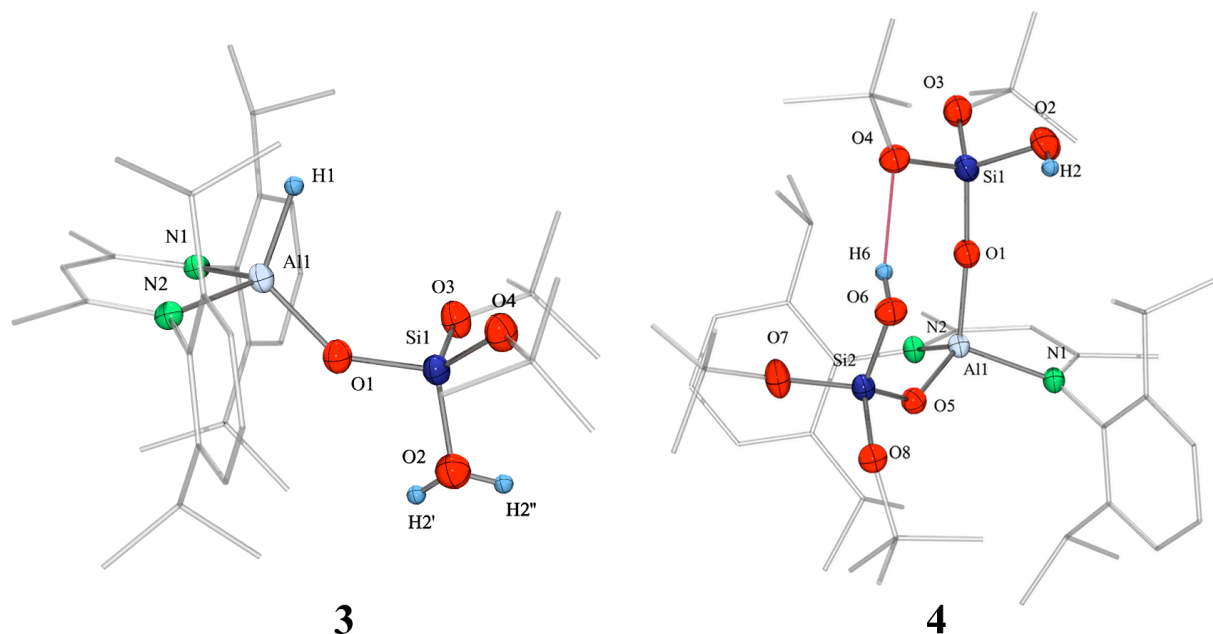


Figura 11. Estructuras moleculares del hidruro aluminosilicato (**3**), mostrando el desorden posicional del átomo de hidrógeno del grupo $-\text{SiOH}$ con una proporción del 50 % a lo largo del arreglo cristalino, y el aluminosilicato (**4**). Ambas estructuras tienen elipsoides térmicos a un 50 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno del esqueleto orgánico de **L** y elipsoides térmicos para los átomos de carbono se eliminaron por razones de claridad.

Tabla 2. Distancias (Å) y ángulos ($^{\circ}$) de enlace elegidos para los aluminosilicatos moleculares **1**, **2**, **3**, **4**, **c** y **d**.

Distancias (Å) / Ángulos ($^{\circ}$)	1	2	3	4	c	d
Al–J ^[a]	1.715(3)	2.222(1)	1.590(2)	1.715(2)		
Al–N ^[b]	1.892(3)	1.888(2)	1.903(2)	1.891(2)		
Al–O(Si)	1.711(2)	1.720(2)	1.720(2)	1.701(2) ^[b]	1.704(2)	1.686(4)
Si–O(Al)	1.602(2)	1.591(2)	1.595(2)	1.586(2)	1.589(2)	1.594(6)
Si–O(H)	1.627(3)	1.611(2)	1.637(2)	1.630(2)		
Si–O(^t Bu) ^[b]	1.624(3)	1.624(2)	1.621(2)	1.624(2)	1.620(3)	1.622(7)
O–Al–J	106.3(1)	112.8(1)	116.3(8)	113.2(1)	113.9(1)	113.0(3) ^[b]
N–Al–N	97.3(1)	97.4(1)	96.3(1)	98.6(1)		
O–Si–O ^[c]	105.2(1)	105.2(1)	106.1(1)	105.8(1)	104.7(1)	105.4(4)
Al–O–Si	132.8(1)	146.5(1)	142.1(1)	136.3(1)	141.4(1)	148.7(4)
				174.7(1)	159.2(2)	149.8(4)

[a] J = O para **1**, **4**, **c**, **d**; J = S para **2**; J = H para **3**. [b] Distancias o ángulos promedio. [c] Intervalo de ángulos.

Los ángulos O-Si-O [104.7(1) – 115.4(1) ° (**3**, **4**)] y N-Al-N [96.3(1) (**3**) y 98.6(1) ° (**4**)] son comparables a lo encontrado en aluminosilicatos derivados de β-dicetoiminos sintetizados con anterioridad [105.2(1) – 112.9(1) ° (**1**, **2**), 97.3(1) (**1**), 97.4(1)° (**2**)]. Sin embargo, los ángulos O-Al-O [106.3(1) (**1**), 113.2(1) (**4**), 113.9(1) (**c**) y 113.0(3) ° (**d**)] y Al-O-Si [132.8(1) (**1**), 146.5(2) (**2**), 142.1(1) (**3**), 136.3(1), 174.7(1) (**4**), 141.4(1), 159.2(2) (**c**), 148.7(4), 149.8(4) ° (**d**)] presentan mayor dispersión de acuerdo a características inherentes a cada compuesto como son: la presencia de un ciclo de cuatro miembros en **d** y puentes de hidrógeno intra o intermoleculares para los aluminosilicatos **1**, **2**, **3** y **4**, en los que se encuentran involucrados los grupos hidróxilo terminales.

La distorsión de las esferas de coordinación de los átomos de Al y Si en los compuestos **1** – **4**, **c** y **d** fueron estudiadas bajo el enfoque de la medida de la forma y la simetría continua (CShM y CSM, por sus siglas en inglés), propuesto por Avnir *et al.*, mediante el uso del programa SHAPE 2.0 diseñado y proporcionado atentamente por el grupo del Prof. Santiago Alvarez de la Universidad de Barcelona. Los cálculos arrojaron valores de $\Delta(T-4, SP-4) < 15\%$ que validan el uso de las magnitudes $\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)$ obtenidas y nos permiten determinar la dimensión de la distorsión tetraédrica respecto a un cuadrado en porcentaje (*Tablas 3, D1 y D2, ver Anexo D*).

Tabla 3. Magnitud (%) de la distorsión tetraédrica [$\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)$] para los átomos de Al y Si en los aluminosilicatos **1** – **d**.

	1	2	3	4	c	d₁	d₂
Al	12.3	16.0	10.9	8.7	10.5	22.0	22.0
Si	5.2	6.1	6.1	5.3	6.4	6.7	6.6

Con base en estos cálculos se puede determinar que los átomos de silicio y aluminio en todos los compuestos presentan geometrías tetraédricas con un intervalo de distorsión del 5.2 – 6.7 % y 8.7 – 22.0 %, respectivamente, con magnitudes de distorsión mayores para el átomo de aluminio que se atribuyen: al ángulo de mordida reducido N-Al-N [97.3(1) (**1**), 97.4(1) (**2**), 96.3(1) (**3**) y 98.6(1)° (**4**)] del ligante β-dicetoiminato, interacciones electrostáticas (**c**) o a la formación de un ciclo de cuatro miembros (**d**). Es importante resaltar que los valores reducidos en la distorsión tetraédrica para los átomos de Si, así como, la baja dispersión entre estos, refleja la similitud de los parámetros geométricos que presentan los átomos en cuestión. Este compartimiento se atribuye a la formación de la unidad silicato (-SiO₄) en **1** – **4**, **c** y **d**, que a pesar de estar conformada por cuatro átomos de oxígeno no equivalentes, pueden ser considerados un modelo molecular adecuado para los sitios tetraédricos encontrados en materiales tipo zeolita dada las similitudes en ángulos, distancias y características geométricas alrededor de los átomos de silicio.

En este tenor, la importancia de la síntesis de los compuestos **3** y **4** radica en la estabilización de sistemas con silanoles unidos a unidades silicato (O₃Si-OH), con tendencia a realizar reacciones de

condensación, y/o hidruros en la misma molécula. El compuesto **3** se caracteriza por contener átomos de hidrógeno con propiedades básicas Al–H y ácidas Si–OH en la misma molécula, de acuerdo a la reactividad mostrada en compuestos anteriores.^[9,24,55] Estos sistemas han sido aislados previamente en compuestos que contienen metales transicionales del grupo 8 o de los últimos dos periodos Fe, Ru, Rh, Ta, Re, Os, Ir cuyos grupos M–H son considerablemente más estables ante reacciones con protones ácidos a comparación del aislado en **3**.^[69] Aunado a ello, la presencia de un hidruro de aluminio terminal próximo a un silicato susceptible de sustitución permite plantear el uso del **3** en el desarrollo de sistemas heterobimetálicos para el estudio de la interacción del grupo Al–H con metales de transición.^[36c,36d,70] Por otro lado, **4** presenta dos grupos O₃Si–OH terminales y representa el primer aluminodisilicato molecular con las características estructurales necesarias para modelar molecularmente grupos Si–OH vecinales en zeolitas en el contexto de la química de superficies.^[28] Además, **4** es un candidato ideal para realizar posteriores reacciones de funcionalización encaminadas a la formación de ciclos de ocho miembros, análogos a los anillos tipo cuatro (4R, por sus siglas en inglés)^[6] presentes en zeolitas, lo que permitiría realizar comparaciones estructurales con los sistemas moleculares derivados de éstas.

*7.1.1.1 Recapitulación del comportamiento químico observado en la síntesis de **3** y **4**.*

La estabilización de los aluminosilicatos **3** y **4** obtenidos a partir del precursor LAIH₂, derivado del ligante 2-((2,6-diisopropilfenil)amino)-4-((2,6-diisopropilfenil)imino)-2-penteno (**L**), se puede atribuir principalmente a la protección estérica ejercida por un ligante altamente voluminoso, que ha mostrado ser un factor determinante al impedir la autocondensación e hidrólisis de los sistemas LAIZX,^[53,71] y a la formación de puentes de hidrógeno intra o intermoleculares. La complementariedad de estas características es clara al racionalizar el fenómeno de descomposición de **4** en disolución, donde la disminución del impedimento estérico sobre los grupos Si–OH terminales y la ruptura del puente de hidrógeno, caracterizado en estado sólido, son considerados factores determinantes en el proceso de degradación del compuesto que deriva en la formación de ligante libre (**LH**).

7.2 Síntesis de aluminosilicatos moleculares con elementos del grupo 4.

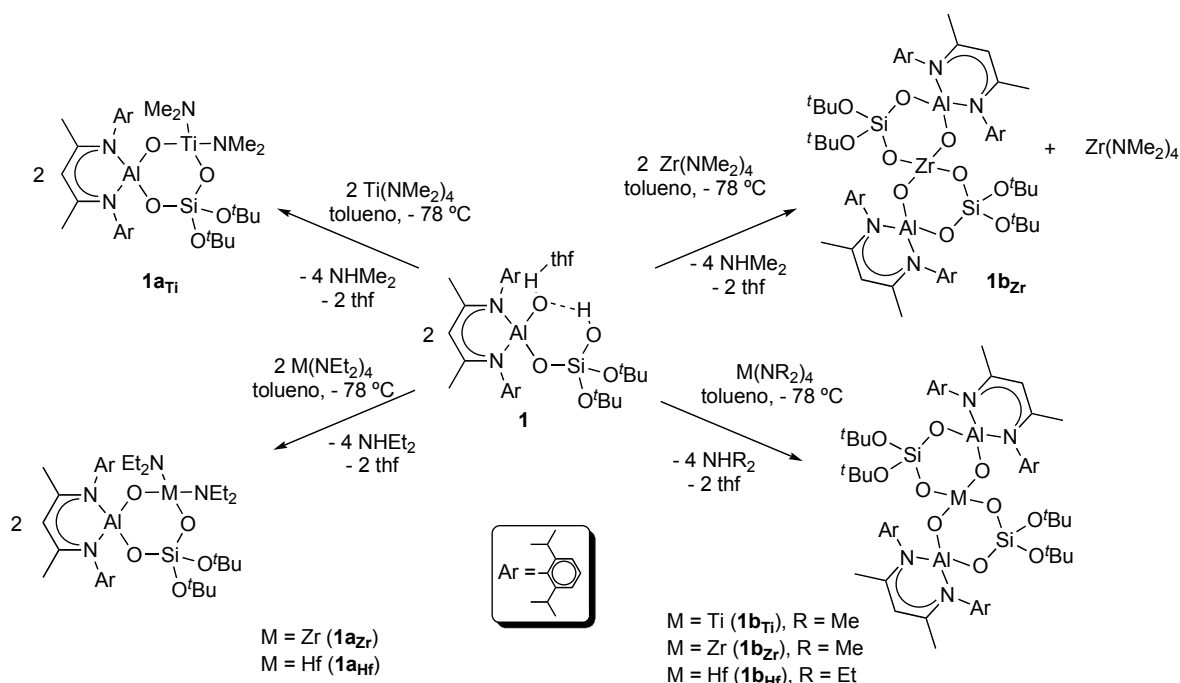
El trabajo en el desarrollo de compuestos heterobimetálicos se inició con el uso de los metales de transición del grupo 4 (M = Ti, Zr, Hf), dado que presentan varias características que fueron consideradas favorables en el aislamiento de sistemas estables. Entre ellas se encuentran: las altas entalpías de enlace M–O ($\Delta H_{\text{Ti-O}} = 672.4$ KJ/mol, $\Delta H_{\text{Zr-O}} = 776.1$ KJ/mol, $\Delta H_{\text{Hf-O}} = 801.7$ KJ/mol) y M–S ($\Delta H_{\text{Ti-S}} = 418.0$ KJ/mol, $\Delta H_{\text{Zr-S}} = 575.3$ KJ/mol),^[7] que favorecen la sustitución sobre los grupos –SH u –OH; la tendencia de formar compuestos con geometría tetraédrica para el metal transicional, con el fin de obtener derivados con estructuras que guarden mayor semejanza a los sistemas tipo zeolita; y los informes previos sobre la síntesis exitosa de metalosilicatos o alumoxanos moleculares con elementos del grupo 4, que sientan las bases que permiten proponer la posibilidad de aislar derivados tipo aluminosilicato análogos.^[12,54a] Aunado a ello, se contempló la importancia que tienen estos metales en la síntesis de materiales y en procesos de polimerización de olefinas, con el fin de determinar la potencial estabilización de aluminosilicatos del grupo 4 con los ligantes **1**, **2**, **3** y **4**.

7.2.1 Aluminosilicatos con metales del grupo 4 derivados de **1**.

De acuerdo a lo descrito previamente, se decidió comenzar la síntesis de los compuestos heterobimetálicos mediante el uso del ligante **1** con la finalidad de favorecer la formación de productos dada la presencia de los grupos Al–OH y Si–OH terminales en la misma molécula. En este contexto, la elección de los precursores de los metales transicionales se basó originalmente en lo informado para la síntesis de los compuestos heterobimetálicos con aluminio y metales del grupo 4 estabilizados con ligantes β -dicetoiminato $\text{LAl}(\mu\text{-S})_2\text{MCP}_2$ y $\text{LAl}(\text{OH})(\mu\text{-O})\text{MCP}_2(\text{SH})$ (M = Ti, Zr).^[72,54a] Por lo tanto, se realizaron las reacciones de metátesis entre la monosal de litio de **1** $\text{LAl}(\text{OH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OLi})(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (**1_{Li}**), informada previamente, y los diclorodieclopentadienil derivados de titanio y zirconio (MCP_2Cl_2 , donde M = Ti, Zr) en THF. Sin embargo, en todos los intentos realizados no fue posible aislar ningún producto, aunado a ello se observó la formación de **L**, en el espectro de RMN ¹H en C₆D₆, signo inequívoco de la descomposición del ligante **1** en el medio de reacción. Debido a los intentos infructuosos por aislar derivados heterobimetálicos a partir de estas reacciones de metátesis, se planteó realizar la sustitución de los grupos hidroxilo presentes en **1** mediante sistemas ácido-base. Así, al considerar que el protón con mayor acidez en el ligante **1** se encuentra en el grupo –O₃SiOH, se decidió emplear los amiduros de los metales del grupo 4 ($\text{M}(\text{NR}_2)_4$, M = Ti, Zr, Hf; R = Alquilo) como precursores metálicos, de forma análoga a lo realizado por el grupo del Prof. Tilley en el contexto de la síntesis de los metalosilicatos moleculares $\text{M}[\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_4$ (M = Ti, Zr, Hf).^[12b,c] En consecuencia, se realizaron las reacciones equimolares entre disoluciones de **1** y el *tetrakis*-dimetilamiduro de titanio o zirconio [$\text{M}(\text{NMe}_2)_4$; M = Ti, Zr] en tolueno a baja temperatura, de donde se obtuvo un compuesto cíclico [$\text{LAl}(\mu\text{-O})_2\text{Si}(\mu\text{-O})(\text{O}^t\text{Bu})_2$]₂Ti(NMe₂)₂ (**1_{Ti}**) y uno espirocíclico [$\text{LAl}(\mu\text{-O})_2\text{Si}(\mu\text{-O})(\text{O}^t\text{Bu})_2$]₂Zr (**1_{Zr}**), respectivamente (*Esquema 8*). La reducción de la temperatura de

reacción así como el incremento en el número de equivalentes de $Zr(NMe_2)_4$ para obtener el producto 1:1 ligante/metal resultaron infructuosos. Sin embargo, al efectuar la reacción equimolar entre **1** y el *tetrakis*-dietilamido de hafnio [$Hf(NEt_2)_4$] fue posible aislar el compuesto cíclico $[LAl(\mu-O)_2Si(\mu-O)(O^tBu)_2]Hf(NEt_2)_2$ (**1a_{Hf}**). La posibilidad de controlar el número de equivalentes del ligante unidos al átomo de titanio alrededor del átomo de Ti, metal más duro del grupo 4, mediante el uso de $M(NMe_2)_4$ sugiere la preponderancia de los factores estéricos en la reactividad del sistema; además, al considerar la similitud de radios covalentes (1.56, 1.57 Å), entalpías de enlace M–O (776, 802 kJ/mol) y comportamiento químico entre Zr y Hf, se sintetizó el *tetrakis*-dietilamido de zirconio [$Zr(NEt_2)_4$] con el propósito de obtener el producto cíclico $[LAl(\mu-O)_2Si(\mu-O)(O^tBu)_2]Zr(NEt_2)_2$ (**1a_{Zr}**). Éste, fue aislado de la reacción equimolar con **1**, haciendo accesible el control de la reactividad entre los metales de mayor radio en la familia con base en fundamentos estéricos. Con base en estos parámetros, se obtuvieron las dos series completas de compuestos: cíclicos $\{[LAl(\mu-O)_2Si(\mu-O)(O^tBu)_2]M(NR_2)_2$ M = Ti (**1a_{Ti}**), R = Me; M = Zr (**1a_{Zr}**), Hf (**1a_{Hf}**), R = Et} y espirocíclicos $\{[LAl(\mu-O)_2Si(\mu-O)(O^tBu)_2]_2M$, M = Ti (**1b_{Ti}**), Zr (**1b_{Zr}**), Hf (**1b_{Hf}**)} en alto rendimiento, para todos los metales del grupo 4, al ajustar el número de equivalentes entre los reactivos y la elección correcta del precursor metálico (*Esquema 8*).

En disolución, los espectros de RMN 1H y ^{13}C de **1a_{Ti}** – **1b_{Hf}** presentaron una secuencia de señales distintiva que corresponde a un grupo puntual C_s para los productos cíclicos (**1a_{Ti}** – **1a_{Hf}**) y C_2 para los espirocíclicos (**1b_{Ti}** – **1b_{Hf}**). (*Tabla 4, Figura 12*)



Esquema 8. Síntesis de los aluminosilicatos del grupo 4 (**1a_{Ti}** – **1b_{Hf}**).

En todos los casos fue posible observar una señal para los átomos en la posición gamma del ligante β -dicetoiminato, característica inequívoca de la presencia de una sola especie en disolución, así como, una

señal alrededor de -95 ppm para el fragmento $-\text{SiO}_4$ en los espectros de RMN ^{29}Si . Además, fue posible asignar señales para los grupos alquilo de los grupos amiduro unidos al metal transicional en los compuestos $\mathbf{1a}_{\text{Ti}} - \mathbf{1a}_{\text{Hf}}$ (RMN ^1H $\delta = 2.95$ (CH_3 , $\mathbf{1a}_{\text{Ti}}$), 3.14 , 3.01 , 1.22 (CH_2CH_3 , $\mathbf{1a}_{\text{Zr}}$), 3.14 , 3.01 , 1.23 (CH_2CH_3 , $\mathbf{1a}_{\text{Hf}}$) ppm), con átomos de hidrógeno diastereotópicos en los grupos $-\text{CH}_2-$ de los últimos dos compuestos, fenómeno atribuido a la rigidez de los sistemas inorgánicos formados (Tabla 4, Figura 12).

Tabla 4. Asignación de las señales (δ , ppm) en los espectros de RMN ^1H para los ejemplos seleccionados ($\mathbf{1}$, $\mathbf{1a}_{\text{Ti}}$ y $\mathbf{1b}_{\text{Ti}}$) en C_6D_6 .

Asignación		1		1a_{Ti}		1b_{Ti}
$\gamma\text{-CH}$	1 s	4.89	1 s	4.93	1 s	5.05
CH (^iPr)	2 sep	3.41, 2.28	2 sep	3.48, 3.34	4 sep	4.19, 3.14
CH ₃ (^iPr)	4 d	1.55, 1.11	4 d	1.71, 1.11	8 d	1.93, 1.11
CH ₃	1 s	1.54	1 s	1.52	2 s	1.68, 1.52
CH ₃ (^tBu)	1 s	1.15	1 s	1.22	2 s	1.16, 1.08
Z	2 s	2.71, 0.98 ^[a]	1 s	2.95 ^[b]		
Simetría en disolución		C_s		C_s		C_2

[a] Z = $-\text{OH}$, [b] Z = $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

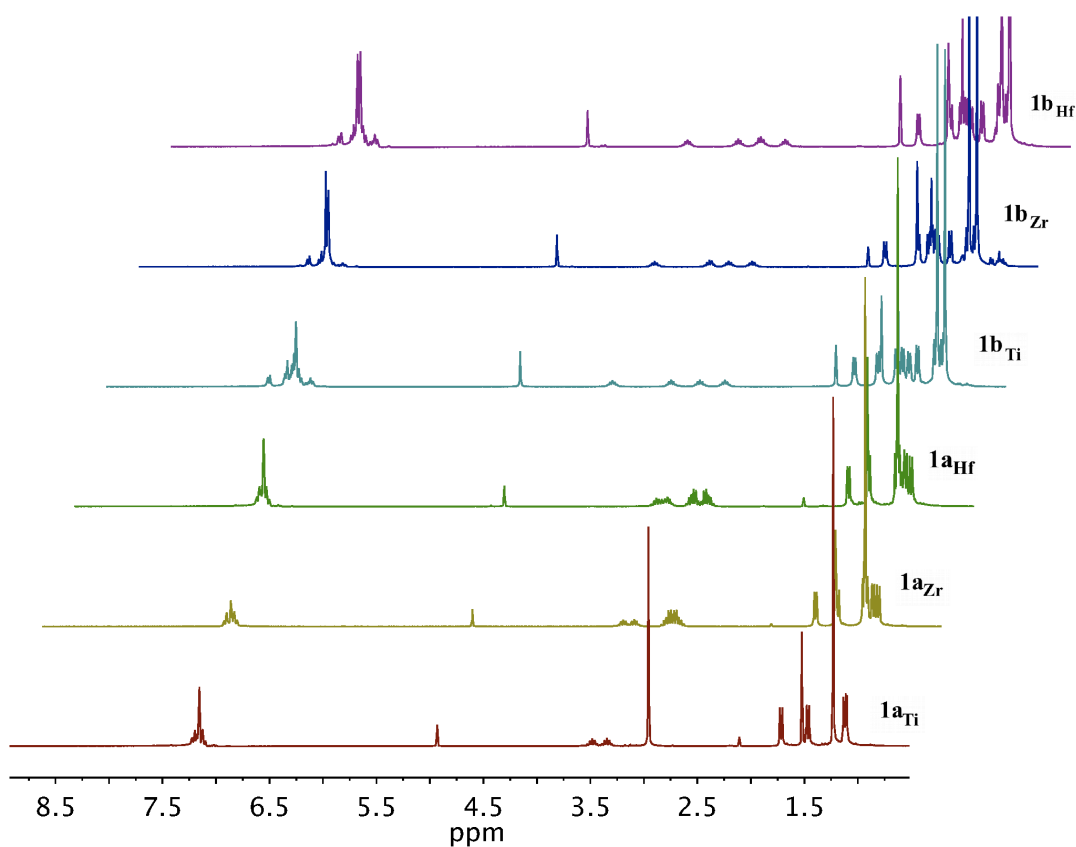


Figura 12. Expansión en la región de $\delta 5 - 1$ ppm de los espectros de RMN ^1H de $\mathbf{1a}_{\text{Ti}} - \mathbf{1b}_{\text{Hf}}$ en C_6D_6 .

De forma complementaria, la ausencia de bandas o señales para grupos –OH terminales en los espectros de IR en estado sólido o de RMN ^1H en disolución de $\mathbf{1a}_{\text{Ti}}$ – $\mathbf{1b}_{\text{Hf}}$, respectivamente, apunta a la sustitución exitosa de $\mathbf{1}$ y la concomitante formación de ciclos los inorgánicos de seis miembros. Además, los compuestos formados son térmicamente estables hasta los 215 °C a partir de donde comienzan a descomponer y fueron caracterizados por espectrometría de masas de alta resolución con ionización por electroespray en disoluciones de THF/Tolueno, observando los picos de fragmentación: $[M - NMe_2 + 2 CH_3CN]^+$ ($\mathbf{1a}_{\text{Ti}}$), $[M - NEt_2 + 5 CH_3CN]^+$ ($\mathbf{1a}_{\text{Zr}}$), $[M + H + 3 CH_3CN]^+$ ($\mathbf{1a}_{\text{Hf}}$) y $[M + H]^+$ ($\mathbf{1b}_{\text{Ti}}$, $\mathbf{1b}_{\text{Zr}}$ o $\mathbf{1b}_{\text{Hf}}$), con patrón isotópico y relaciones masa carga acordes a lo calculado de forma teórica con el simulador del equipo espectrómetro Bruker micrOTOF II (*Figura 13*).

La conectividad propuesta para $\mathbf{1a}_{\text{Ti}}$ – $\mathbf{1b}_{\text{Hf}}$ se confirmó a partir de las estructuras moleculares respectivas. Los experimentos de difracción de Rayos-X de monocristal fueron realizados con cristales obtenidos a partir de disoluciones en tolueno a –30 °C encontrando sistemas cristalinos monoclinicos con grupos espaciales $P2_1/n$ y $P2_1/c$ para los aluminosilicatos de titanio ($\mathbf{1a}_{\text{Ti}}$ y $\mathbf{1b}_{\text{Ti}}$, respectivamente), mientras que los derivados de Zr y Hf cíclicos ($\mathbf{1a}_{\text{Zr}}$, $\mathbf{1a}_{\text{Hf}}$) o espirocíclicos ($\mathbf{1b}_{\text{Zr}}$, $\mathbf{1b}_{\text{Hf}}$) presentaron un fenómeno de isomorfismo, dentro de cada grupo, todos cristalizan en un sistema triclinico en el grupo espacial $P\bar{1}$.

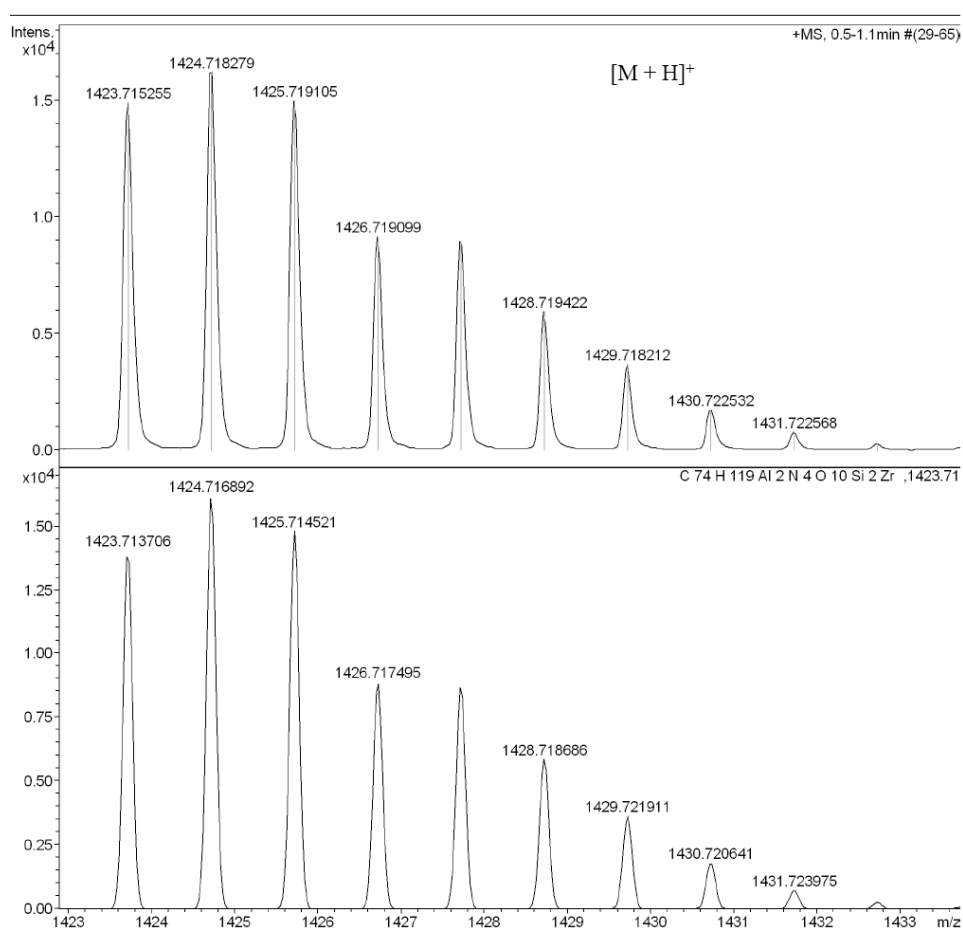


Figura 13. Espectro de espectrometría de masas de $\mathbf{1b}_{\text{Ti}}$ (arriba), simulación del espectro (abajo).

El análisis estructural confirmó la formación de dos anillos de seis miembros completamente inorgánicos con una conectividad M–O–Si–O–Al–O (M = Ti, Zr, o Hf), casi perpendiculares uno respecto al otro, para **1a_{Ti}** – **1b_{Hf}** y átomos metálicos o de silicio con geometrías tetraédricas. Es importante destacar que estos ciclos son similares en conectividad y tamaño a los anillos tipo 3 (3R, por sus siglas en inglés) encontrados en algunos materiales tipo zeolita^[78] y que previo a la síntesis de **1a_{Ti}** – **1b_{Hf}** únicamente existía un compuesto heterobimetálico Ph₂SiOGe(^tBu)₂OSn{(CH₂)₃NMe₂}₂O con un anillo de seis miembros Ge–O–Si–O–Sn–O y características análogas (*Figuras 14 y 15*).^[73]

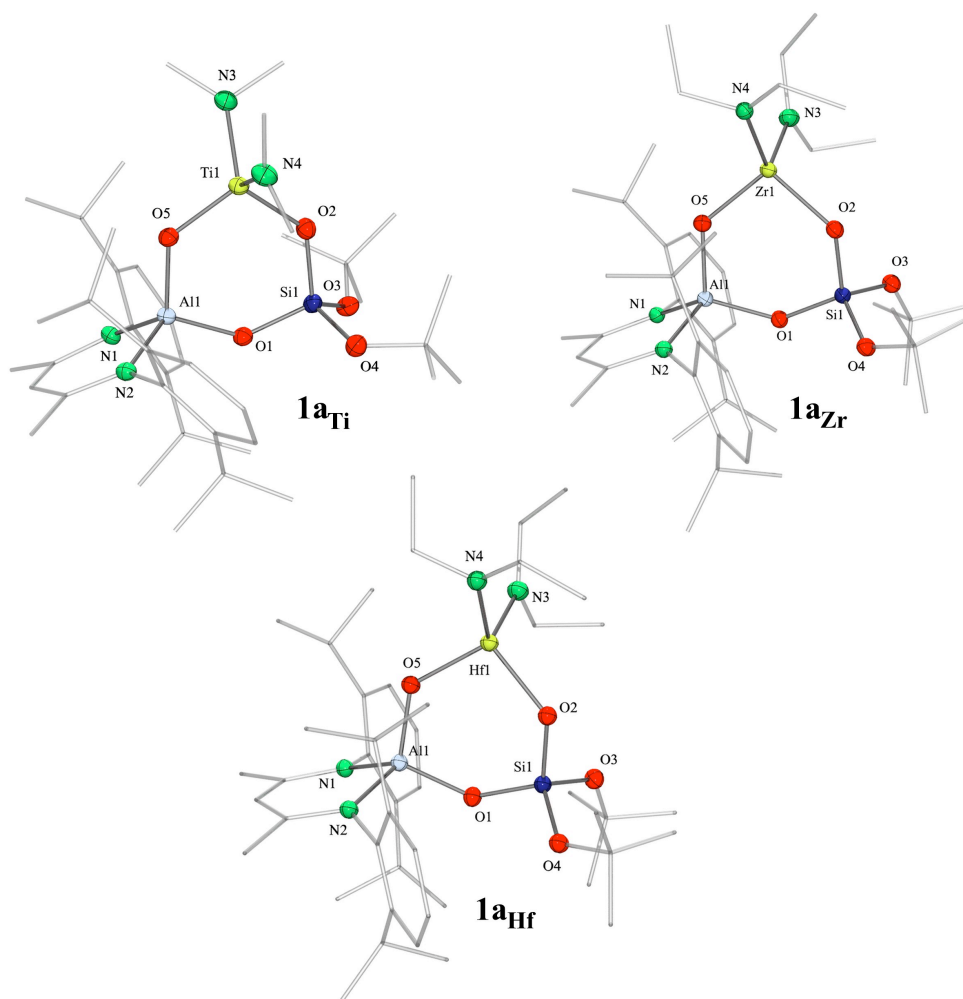


Figura 14. Estructuras moleculares de **1a_{Ti}** – **1a_{Hf}** con elipsoides térmicos a un 50 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno y elipsoides térmicos de los átomos de carbono se omiten por claridad.

Dado que los aluminosilicatos con metales del grupo 4 **1a_{Ti}** – **1b_{Hf}** representan los primeros compuestos en su tipo, es necesario realizar el análisis estructural de los anillos inorgánicos por segmentos. A partir de este enfoque, el fragmento M–O–Al en **1a_{Ti}** – **1b_{Hf}** es posible compararlo con alumoxanos que contienen metales del grupo 4 sintetizados previamente. Éstos presentan distancias Al–O(M) [1.71(2) – 1.743(1) Å]^[54a,74] análogas a las de **1a_{Ti}** – **1b_{Hf}** [1.728(2) – 1.736(2) Å] y longitudes de enlace M–O(Al) [1.801(1), 1.779(2) (**1a_{Ti}**, **1b_{Ti}**), 1.940(1), 1.930(2) (**1a_{Zr}**, **1b_{Zr}**), 1.932(1), 1.922(2) Å (**1a_{Hf}**, **1b_{Hf}**)] que se

encuentran en el intervalo de los alumoxanos derivados de Ti [1.751(1) – 1.820(2) Å],^[54a,74a-e] Zr [1.913(1) – 1.944(2) Å]^[54a,74b-d,f-h] o Hf [1.919(2) Å],^[74a] informados con anterioridad; estas magnitudes muestran una relación directamente proporcional entre la distancia del enlace y el radio covalente del metal transicional. Por otro lado, los ángulos Al-O-M de los compuestos **1a_{Ti}** – **1b_{Hf}** [123.8(1) – 130.3(1)°] son los más agudos observados hasta ahora para este arreglo de átomos, por encontrarse dentro de ciclos de seis miembros, al compararlos con los ángulos análogos para los compuestos acíclicos en **LAlMe(μ-O)TiCpMe₂**^[74d] y **[LAlMe(μ-O)]₂Ti(NMe₂)₂**^[74c] (Al-O-Ti 142.2, 175.6 °, respectivamente), **LAlEt(μ-O)ZrCp₂Me**^[74g] y **LAlMe(μ-O)₂ZrBz₂**,^[74b] (Al-O-Zr 144.4 – 175.6 °, donde Bz = bencilo) o **LAlMe(μ-O)HfCp₂Me**,^[74a] (Al-O-Hf = 158.4 °) (*Tablas 5 y C8*).

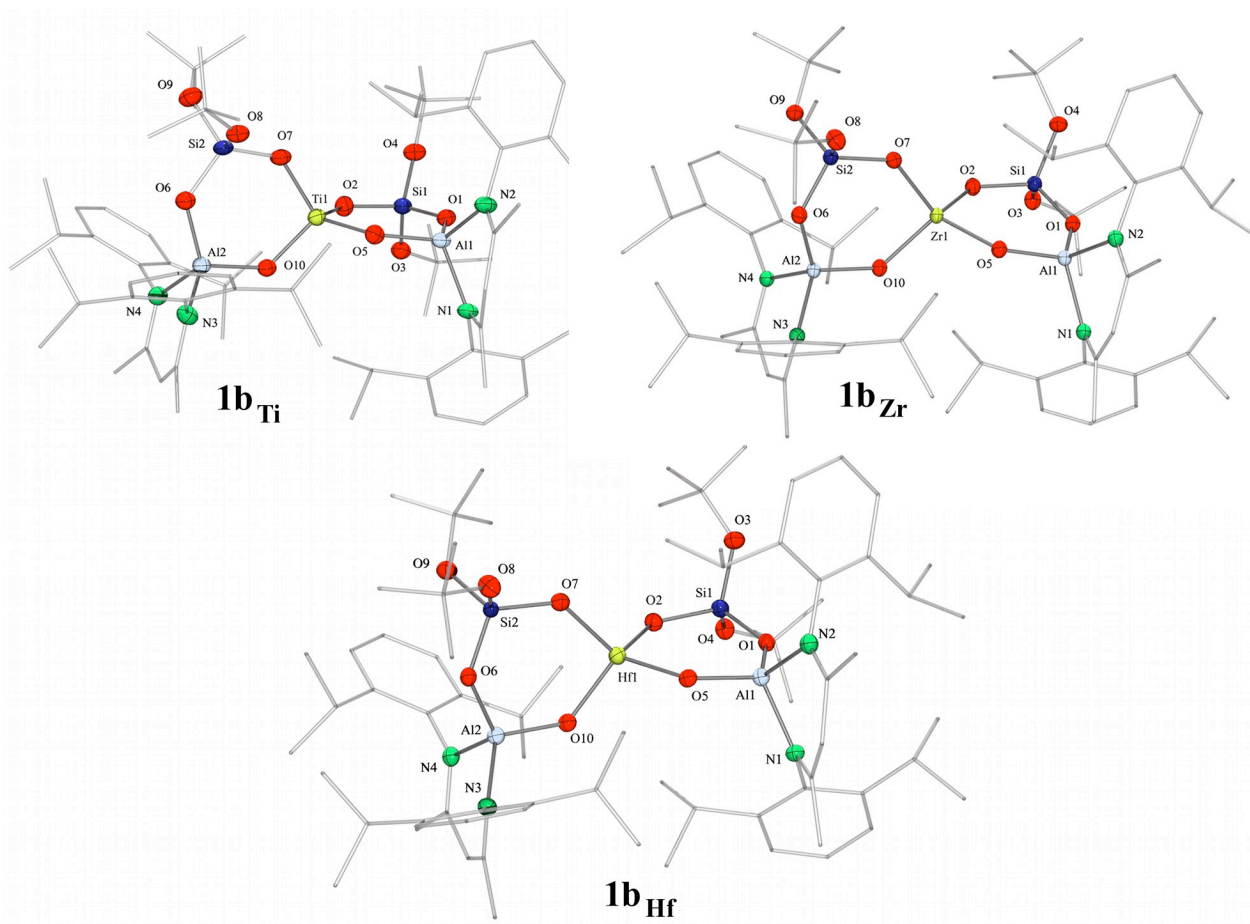


Figura 15. Estructuras moleculares de **1b_{Ti}** – **1b_{Hf}** con elipsoides térmicos a 50 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno, elipsoides térmicos de los átomos de carbono y segunda posición de Si(2)O'Bu₂ en **1b_{Ti}** se omiten por claridad.

Al realizar un análisis equivalente, el fragmento M-O-Si presenta distancias de enlace M–O(Si) para los aluminosilicatos de Ti [1.830(2) – 1.842(2) Å, (**1a_{Ti}**, **1b_{Ti}**), Zr [1.972(2) – 1.987(1) Å, (**1a_{Zr}**, **1b_{Zr}**)] o Hf [1.959(2) – 1.970(1) Å, (**1a_{Hf}**, **1b_{Hf}**)]. Y a su vez son comparables con las encontradas en los metalosilicatos de Ti [1.812(4) – 1.816(4) Å],^[12k,75] Zr [1.945(6) – 2.038(6) Å],^[12e] y Hf [1.912(4) – 2.021(4) Å]^[12e,f] tetravalentes, penta y tetracoordinados obtenidos previamente. Sin embargo, es posible observar una elongación de la distancia Ti–O(Si) ante la reducción en el número de oxidación del átomo de

titanio (Ti^{III}) en Cp*₂Ti(OSi(O^tBu)₃)^[75d] [1.924 (2) Å], o con un número de coordinación de seis, como es el caso de los silicotungstatos sustituidos con titanio [A]₈{ γ -SiTi₂W₁₀O₃₆(OH)(OR)}₂(μ -O)₂] {A = [N(C₄H₉)₄]⁺, [K(18-corona-6)]⁺; R = H, Me} [2.338(3) – 2.415(3) Å].^[75d]

Tabla 5. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace elegidos para los aluminosilicatos heterobimetálicos **1a_{Ti}** – **1b_{Hf}**.

Distancias (Å)/ Ángulos (°)	1a_{Ti} ^[a]	1a_{Zr} ^[b]	1a_{Hf} ^[c]	1b_{Ti} ^[a,d]	1b_{Zr} ^[b,d]	1b_{Hf} ^[c,d]
M–O(Al)	1.801(2)	1.940(1)	1.932(1)	1.779(2)	1.930(2)	1.922(2)
M–O(Si)	1.842(2)	1.987(1)	1.970(1)	1.832(2)	1.976(2)	1.961(2)
M–N ^[d]	1.900(2)	2.046(2)	2.032(2)			
Al–O(M)	1.736(2)	1.730(2)	1.728(2)	1.736(2)	1.730(2)	1.728(2)
Al–O(Si)	1.720(2)	1.731(1)	1.732(1)	1.716(2)	1.718(2)	1.720(2)
Al–N ^[d]	1.901(2)	1.897(2)	1.896(2)	1.886(3)	1.886(2)	1.885(3)
Si–O(Al)	1.608(2)	1.614(1)	1.614(1)	1.618(5)	1.614(2)	1.609(2)
Si–O(M)	1.630(2)	1.631(1)	1.630(2)	1.631(5)	1.626(2)	1.630(2)
Si–O ^t (Bu) ^[d]	1.629(2)	1.627(1)	1.627(2)	1.621(5)	1.625(2)	1.622(2)
Al–O–Si	135.8(1)	134.9(1)	134.8(1)	131.9(1)	132.7(1)	132.6(1)
Al–O–M	128.3(1)	128.5(1)	128.3(1)	130.1(1)	130.3(1)	129.8(1)
M–O–Si	130.5(1)	128.8(1)	128.6(1)	134.7(1)	134.1(1)	133.4(1)
O–Al–O	107.9(1)	108.2(1)	108.1(1)	109.9(1)	111.4(1)	111.3(1)
O–Si–O	109.5(1)	111.1(1)	111.0(1)	109.6(3)	111.4(1)	111.4(1)
O–M–O	105.5(1)	100.6(1)	101.2(1)	102.7(1)	98.4(1)	99.4(1)

[a] M = Ti, [b] M = Zr, [c] M = Hf, [d] Distancias o ángulos promedio.

En lo que respecta a los ángulos Si–O–M, las magnitudes encontradas en **1a_{Ti}** – **1b_{Hf}** [128.6(1) – 134.7(1)°] corresponden a lo esperado para ciclos de seis miembros. Son más agudos que los observados en metalosilicatos del grupo 4 no cíclicos o con anillos de ocho miembros: como {(OPy)₂Ti[(OSi(O^tBu)₃]₂} (OPy = 2-piridilmetoxi)^[75a] y Cp*₂Ti(OSi(O^tBu)₃), (Si–O–Ti = 149.3, 176.9 °, respectivamente), Zr[(OSi(O^tBu)₃]₄^[12e] (Si–O–Zr = 164.4 – 167.8 °), Hf[(OSi(O^tBu)₃]₄^[12e] y Hf(H₂O)[(OSi(O^tBu)₃]₄^[12f] (Si–O–Hf 165.5 – 167.1, 153.0 – 164.1 °, respectivamente). Sin embargo, se encuentran magnitudes similares para los ángulos Si–O–Ti (128.0 – 132.1°) en los ciclos de seis miembros de los [A]₈{ γ -SiTi₂W₁₀O₃₆(OH)(OR)}₂(μ -O)₂]. Siguiendo esta tendencia, los ángulos Si–O–Zr (90.3 – 109.9°) y Si–O–Hf (91.3 – 109.1°) en los los ciclos de cuatro miembros de [(OSi(μ -O^tBu)(O^tBu)₂]₂Zr[(OSi(O^tBu)₃]₄^[12e] y [(OSi(μ -O^tBu)(O^tBu)₂]₂Hf[(OSi(O^tBu)₃]₄^[12e] son más agudos. Las magnitudes analizadas también muestran una similitud importante entre los parámetros estructurales de compuestos análogos con Zr y Hf. Es importante destacar que las distancias de enlace Si–O(M) se mantienen prácticamente invariantes a lo largo de la serie **1a_{Ti}** – **1b_{Hf}** [1.626(2) – 1.636(5) Å], poseen una menor dispersión que las distancias Al–

O(M), M–O(Al) y M–O(Si) ya discutidas y se encuentran en el intervalo observado para los silicatos del grupo 4 mencionados anteriormente [1.585(7) – 1.642(4) Å]. De forma similar, el fragmento Al–O–Si mantiene sus características geométricas, respecto a **1** (Al–O–Si = 132.3(1) °), ante la coordinación del metal del grupo 4. En resumen, las distancias de enlace encontradas para los anillos inorgánicos de **1a_{Ti}** – **1b_{Hf}** son similares a las encontradas en alumoxanos y metalosilicatos que contienen metales del grupo 4 tetra o pentacoordinados con número de oxidación M^{IV}. Mientras que, los ángulos presentan magnitudes acordes al tamaño del ciclo, al ser análogos a compuestos con anillos de seis miembros, agudos respecto a ciclos de mayor tamaño o compuestos acíclicos y obtusos para ciclos de menor tamaño. Esto implica que desde un enfoque estructural la formación de la unidad aluminosilicato no tiene una influencia significativa en lo que respecta a parámetros geométricos de cada uno de los fragmentos: alumoxano (M–O–Al) o metalosilicato (M–O–Si).

La distorsión de la geometría de los átomos de Al, Si y M fue calculada mediante el uso del programa SHAPE 2.0 encontrando valores $\Delta(T-4, SP-4) < 15\%$ para todos los casos que validan el uso de las magnitudes de $\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)$ (Tablas 6, D3 – D5 y D27, ver Anexo D).

Tabla 6. Magnitud (%) de la distorsión tetraédrica [$\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)$] para los átomos de M, Al, Si en **1a_{Ti}** – **1b_{Hf}** y de los sitios T en los anillos 3R de las redes tipo zeolita **Lovd** e **ITQ-40**.

	1a_{Ti} ^[a]	1a_{Zr} ^[b]	1a_{Hf} ^[c]	1b_{Ti} ^[a]	1b_{Zr} ^[b]	1b_{Hf} ^[c]
M	8.6	12.1	11.4	10.4	16.9	15.3
Al	14.1	11.4	11.6	10.6 ^[e]	9.8 ^[e]	9.8 ^[e]
Si	4.6	6.7	6.8	4.9 ^[e]	5.7 ^[e]	5.9 ^[e]
	Lovd		ITQ-40			
T	3.8 ^[e] , 4.9, 5.2, 7.5		8.2			

[a] M = Ti, [b] M = Zr, [c] M = Hf, [d] **Lovd** = Lovdarita, [e] Porcentaje promedio.

Los datos obtenidos muestran que los metales transicionales presentan un intervalo de distorsión tetraédrica entre el 8.6 – 16.9 %, la cual se incrementa de forma directamente proporcional al radio del metal [8.0 (**1a_{Ti}**), 12.1 (**1a_{Zr}**), 11.4 % (**1a_{Hf}**)] o ante la formación de los derivados espirocíclicos [10.4 (**1b_{Ti}**), 16.9 (**1b_{Zr}**), 15.3 % (**1b_{Hf}**)], comportamiento que refleja el incremento en el impedimento estérico de los sistemas a lo largo de la serie **1a_{Ti}** – **1b_{Hf}**. Por otro lado, la deformación tetraédrica de los átomos de Al se encuentra en el intervalo de 9.8 – 14.1 %, similar a lo observado en **1** (12.3 %) dado el ángulo de mordida pequeño del ligante β-dicetoiminato. Estos valores presentan una leve reducción ante la formación de los compuestos espirocíclicos y la coordinación del metal transicional, excepto para **1a_{Ti}** (14.1%) atribuido al valor reducido de la distorsión tetraédrica para Ti y Si. Así mismo, la distorsión de los átomos de silicio es la menor encontrada (4.7 – 6.8 %) y a diferencia de los átomos de aluminio o M se mantiene casi invariante ante la coordinación del metal de transición o la formación de compuestos espirocíclicos. En este contexto, también se realizó un análisis conformacional para los sitios T de los anillos de seis

miembros (3R) presentes en dos materiales tipo zeolita, Lovdarita (**Lovd**) e **ITQ-40**, los cuales tienen una desviación de la geometría tetraédrica de 3.8 – 8.2%. Estos valores se encuentran en el rango de los encontrados para los átomos de silicio en **1a_{Ti}** – **1b_{Hf}** pero son menores a los encontrados en los átomos metálicos, particularmente respecto a aluminio, a causa de factores mencionados con antelación.

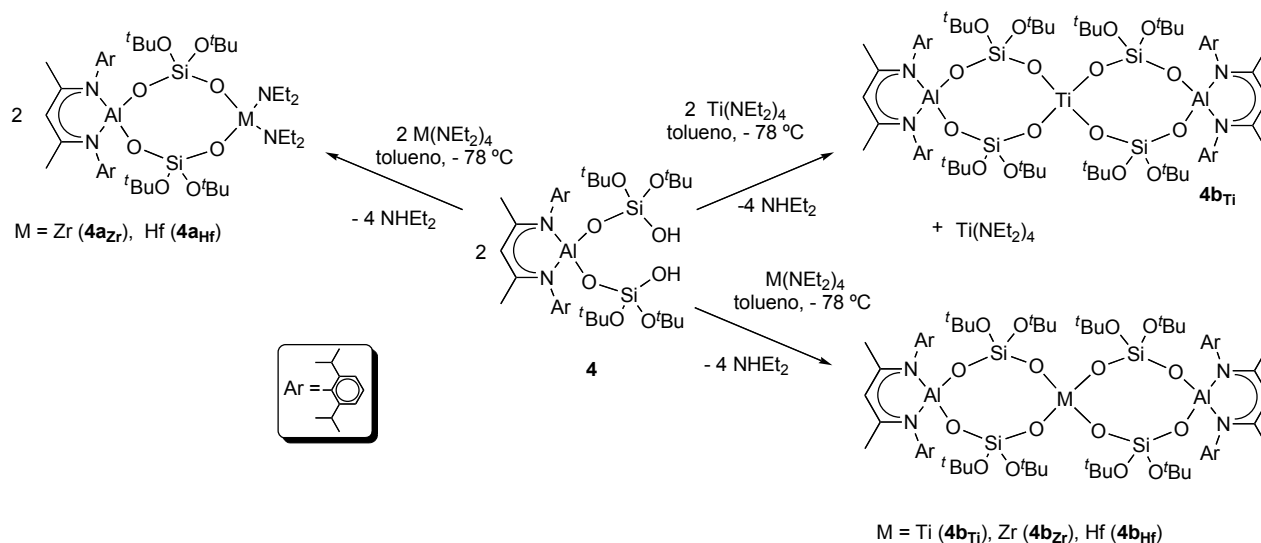
7.2.1.1 *Recapitulación del comportamiento químico observado para 1a_{Ti} – 1b_{Hf}.*

De acuerdo a lo discutido anteriormente, la síntesis de aluminosilicatos con metales del grupo 4 a partir de $M(NR_2)_4$ ($M = Ti, Zr, R = Me; M = Zr, Hf, R = Et$) y **1** muestra la posibilidad de realizar la funcionalización sistemática del ligante, la concomitante formación de ciclos inorgánicos de seis miembros que poseen una conectividad O-Al-O-Si-O-M básica y permite realizar un estudio periódico. Así, es posible determinar que los efectos en la distorsión sobre los metales de transición ante la formación de compuestos espirocíclicos, aunado al enfoque aplicado en el control del número de ligantes enlazados al metal del grupo 4, sugiere la preponderancia de los factores estéricos, tamaño del grupo alquilo del amiduro, sobre los electrónicos, dureza del metal transicional, en estos sistemas. Por otro lado, es de suma importancia destacar que los metalosilicatos y alumoxanos con metales del grupo 4, informados con anterioridad, comparten parámetros estructurales con los fragmentos análogos de **1a_{Ti}** – **1b_{Hf}** por lo que la formación del sistema aluminosilicato no modifica de forma importante las características particulares de cada sección. Aunado a ello, la comparación de los parámetros geométricos de los ciclos de seis miembros en **1a_{Ti}** – **1b_{Hf}** y las unidades 3R en **Lovd** e **ITQ-40** muestra un comportamiento análogo en estos arreglos inorgánicos, lo que permite postular el uso de los compuestos moleculares **1a_{Ti}** – **1b_{Hf}** como modelos estructurales de sistemas tipo zeolita; sin embargo, la magnitud de la distorsión tetraédrica en los compuestos **1b_{Zr}** y **1b_{Hf}** es significativamente mayor a la observada en los sistemas en estado sólido, lo que podría limitar su uso en este contexto.

7.2.2 *Aluminodisilicatos con metales del grupo 4 derivados de 4.*

Los dos grupos terminales $-O_3SiOH$ presentes en el aluminodisilicato **4** y la posible formación de ciclos inorgánicos de ocho miembros a partir de su sustitución, aunado a la retención de la geometría tetraédrica en los metales del grupo 4 de **1a_{Ti}** – **1b_{Hf}**, nos impulsó sintetizar los derivados de **4** correspondientes con la finalidad de obtener sistemas que modelarán de forma adecuada la estructura observada en redes tipo zeolita. Así, se realizaron las reacciones análogas entre un equivalente de los amiduros ($M(NEt_2)_4$; $M = Ti, Zr, Hf$) y uno o dos equivalentes de **4** en tolueno a baja temperatura. De estas, se aislaron dos compuestos cíclicos $LAl[(\mu-O)Si(\mu-O)(O^tBu)_2]_2M(NEt_2)_2$ [$M = Zr$ (**4a_{Zr}**), Hf (**4a_{Hf}**)] y tres espirocíclicos $\{LAl[(\mu-O)Si(\mu-O)(O^tBu)_2]_2\}_2M$ [$M = Ti$ (**4b_{Zr}**), Zr (**4b_{Zr}**), Hf (**4b_{Hf}**)] con anillos inorgánicos de ocho miembros. El incremento en el número de equivalentes del amiduro de titanio, así como el incremento del impedimento estérico de grupo alquilo en el grupo amiduro unido al metal [$Ti(NEt_2)_4$] no condujo a la obtención del derivado cíclico correspondiente (*Esquema 9*). Los aluminodisilicatos con metales del grupo 4, **4a_{Zr}** – **4b_{Hf}**, son altamente solubles en disolventes orgánicos y

mostraron cambios conformacionales en disolución de C_6D_6 a temperatura ambiente, reflejados en señales anchas en los espectros de RMN 1H .



Esquema 9. Síntesis de los aluminosilicatos con metales del grupo 4, **4a_{Zr}** – **4b_{Hf}**.

Por ende, se realizaron experimentos de RMN 1H a baja temperatura para todos los compuestos, encontrando la resolución de la mayoría de las señales anchas entre 0 y -10 °C con una señal para los γ -H, indicativo de una sola especie en el medio a esta temperatura, lo que permite confirmar la pureza del compuesto. Además, se observó una secuencia de señales característica para los derivados cíclicos (**4a_{Zr}**, **4a_{Hf}**, *Figura 16*) y espirocíclicos (**4b_{Ti}** – **4b_{Hf}**, *Figura 16*) que corresponde a una simetría C_s o D_{4h} , respectivamente; que sumadas a la presencia de señales para los grupos $-NEt_2$ en los compuestos cíclicos [RMN 1H δ = 3.34, 3.18, 1.24 ($-CH_2CH_3$, **4a_{Zr}**), 3.36, 3.26, 1.24 ($-CH_2CH_3$, **4a_{Hf}**) ppm (*Tabla 7*)] y la ausencia de bandas para los grupos $-OH$ en los espectros de infrarrojo en estado sólido de **4a_{Zr}** – **4b_{Hf}** indican la deprotonación de los grupos silicato y la formación de enlaces M–O, dando como resultado la formación de compuestos heterobimetálicos con anillos de ocho miembros.

Tabla 7. Asignación de las señales (δ , ppm) en los espectros de RMN 1H para **4** C_6D_6 o **4a_{Zr}** y **4b_{Ti}** en C_7D_8 .

Asignación		4		4a_{Zr}		4b_{Ti}
γ – CH	1 s	4.97	1 s	5.05	1 s	4.89
$-CH-$ (iPr)	1 sep	3.47	2 sep	3.84, 3.28	4 sep	3.69, 3.24
$-CH_3$ (iPr)	2 d	1.53, 1.22	4 d	1.62, 1.10	8 d	1.91, 1.02
$-CH_3$	1 s	1.53	1 s	1.54	2 s	1.58, 1.44
$-CH_3$ (tBu)	1 s	1.30	2 s	1.58, 1.07	4 s	1.68, 1.00
$-Z$	1 s	3.04 ^[a]	1 t	1.24 ^[b]		
Simetría en disolución		C_{2v}		C_s		D_{4h}

[a] Z = $-OH$, [b] Z = $-N(CH_2CH_3)_2$.

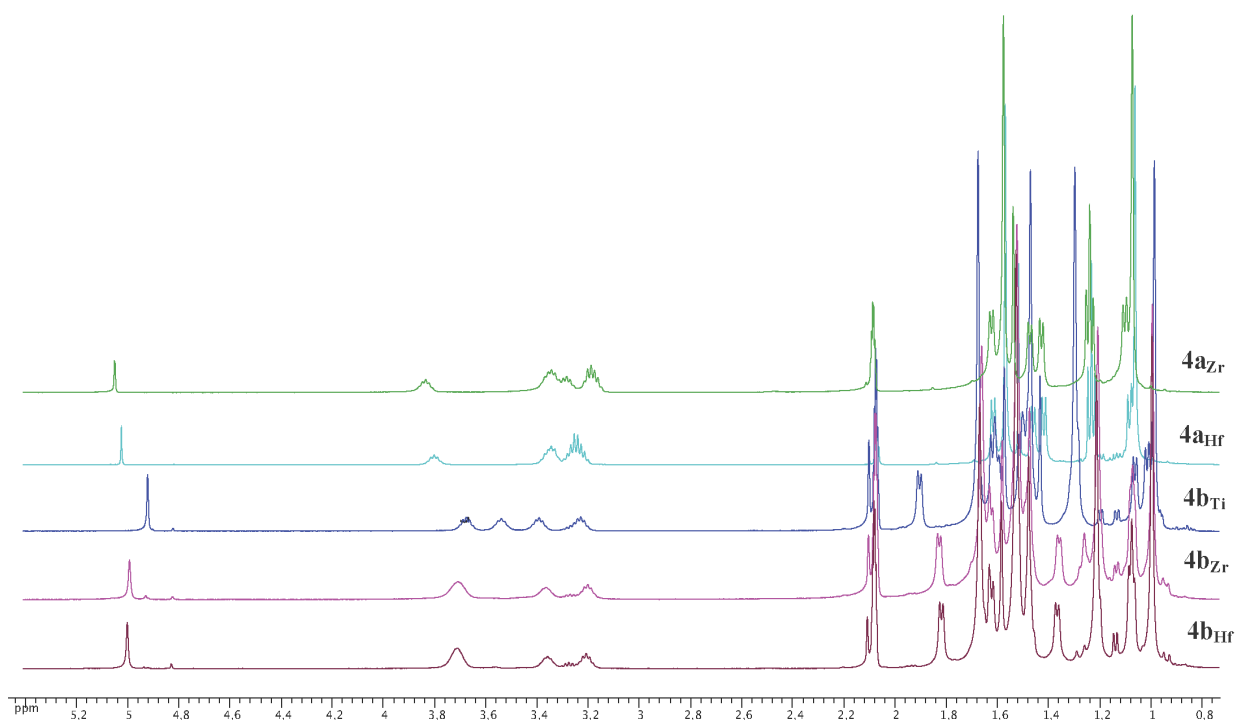


Figura 16. Espectros de RMN ^1H de $4\mathbf{a}_{\text{Zr}} - 4\mathbf{b}_{\text{Hf}}$ en tol-d_3 a $0\text{ }^\circ\text{C}$ y $-10\text{ }^\circ\text{C}$ ($4\mathbf{b}_{\text{Ti}}$) en la región de δ 5.5 – 0.5 ppm.

La aparición de constantes de acoplamiento características para protones diastereotópicos en los grupos $-\text{CH}_2-$ del amiduro presente en los derivados cíclicos $4\mathbf{a}_{\text{Zr}}$ y $4\mathbf{a}_{\text{Hf}}$ ($^2J_{\text{H-H}} \sim 13.5\text{ Hz}$, $^3J_{\text{H-H}} \sim 6.8\text{ Hz}$) mostró la formación de sistemas con anillos de ocho miembros rígidos a baja temperatura. En este contexto, se realizaron experimentos de RMN ^1H a temperatura variable para $4\mathbf{a}_{\text{Zr}}$ y $4\mathbf{b}_{\text{Ti}}$, en donde se encontró una temperatura de coalescencia de 45 y $65\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente, para las transiciones $C_s \rightarrow T_d$ ($4\mathbf{a}_{\text{Zr}}$) y $C_{2v} \rightarrow T_d$ ($4\mathbf{b}_{\text{Ti}}$) en la simetría de los compuestos (Figuras 17 y 18).

Los compuestos cíclicos ($4\mathbf{a}_{\text{Zr}}$, $4\mathbf{a}_{\text{Hf}}$) o espirocíclicos ($4\mathbf{b}_{\text{Ti}} - 4\mathbf{b}_{\text{Hf}}$) son estables térmicamente a temperaturas menores a los 273 o $121\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Hasta la fecha, no ha sido posible ionizarlos por distintas metodologías de espectrometría de masas lo que dificultó complementar su caracterización. A pesar de ello, la composición de $4\mathbf{a}_{\text{Zr}} - 4\mathbf{b}_{\text{Hf}}$ fue confirmada mediante los análisis elementales correspondientes con errores experimentales menores al 0.5% en el contenido de C, H o N. Dada la alta solubilidad de $4\mathbf{a}_{\text{Zr}} - 4\mathbf{b}_{\text{Hf}}$ únicamente fue posible purificarlos mediante cristalización de sus disoluciones en tolueno a $-30\text{ }^\circ\text{C}$, obteniendo así cristales con las características adecuadas para realizar experimentos de difracción de Rayos-X de monocristal. Los derivados cíclicos ($4\mathbf{a}_{\text{Zr}}$, $4\mathbf{a}_{\text{Hf}}$) o espirocíclicos ($4\mathbf{b}_{\text{Ti}} - 4\mathbf{b}_{\text{Hf}}$) son isomorfos y cristalizan en el sistema monoclinico en grupos espaciales $P2_1/c$ o $P2_1/n$, respectivamente.

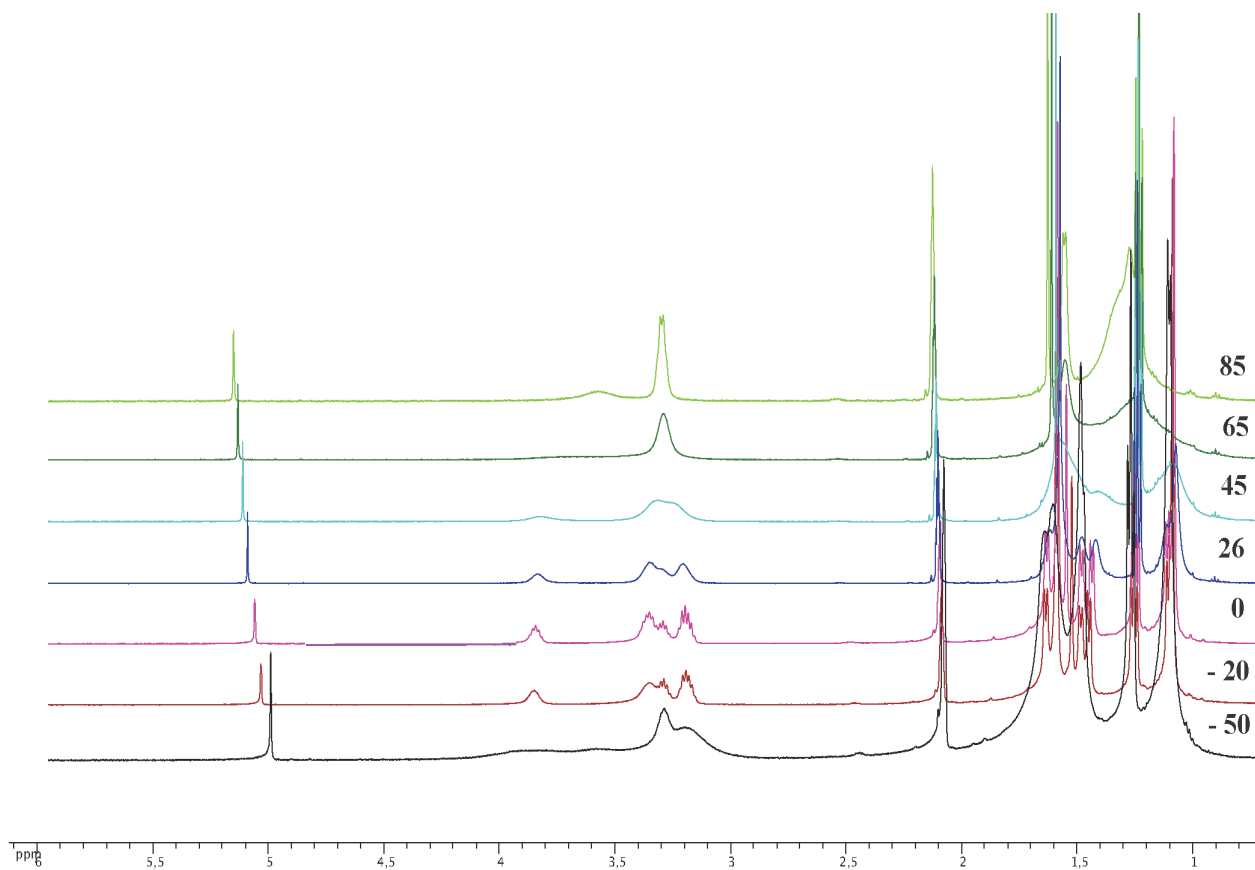


Figura 17. Espectros de RMN ^1H de $4\mathbf{a}_{\text{Zr}}$ en $\text{tol-}d_8$ a temperatura variable en la región de δ 5.5 – 0.5 ppm.

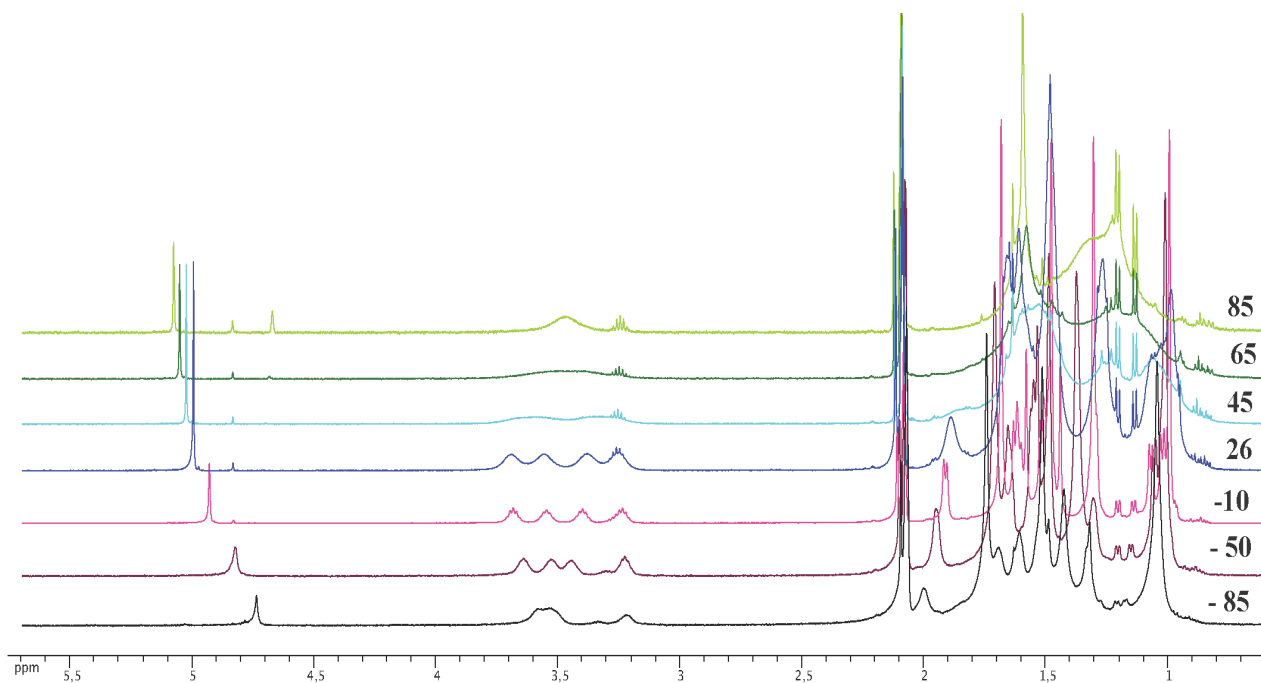


Figura 18. Espectros de RMN ^1H de $4\mathbf{b}_{\text{Ti}}$ en $\text{tol-}d_8$ a temperatura variable en la región de δ 5.5 – 0.5 ppm.

Las estructuras cristalinas confirman la formación de anillos inorgánicos de ocho miembros con una conectividad $-\text{Al-O-Si-O-M-O-Si-O}-$ en una conformación bote/silla para $4\mathbf{a}_{\text{Zr}}$ o $4\mathbf{a}_{\text{Hf}}$ (Figura 19) y de

dos anillos diplanares para **4b_{Ti}** – **4b_{Hf}** (Figura 20), así como átomos de aluminio, silicio y M con geometrías tetraédricas. Los ciclos de ocho miembros formados son similares a los anillos 4R (por sus siglas en inglés), ciclos de menor tamaño encontrados de forma más común en materiales tipo zeolita, lo que permitirá su comparación con este tipo de sistemas.

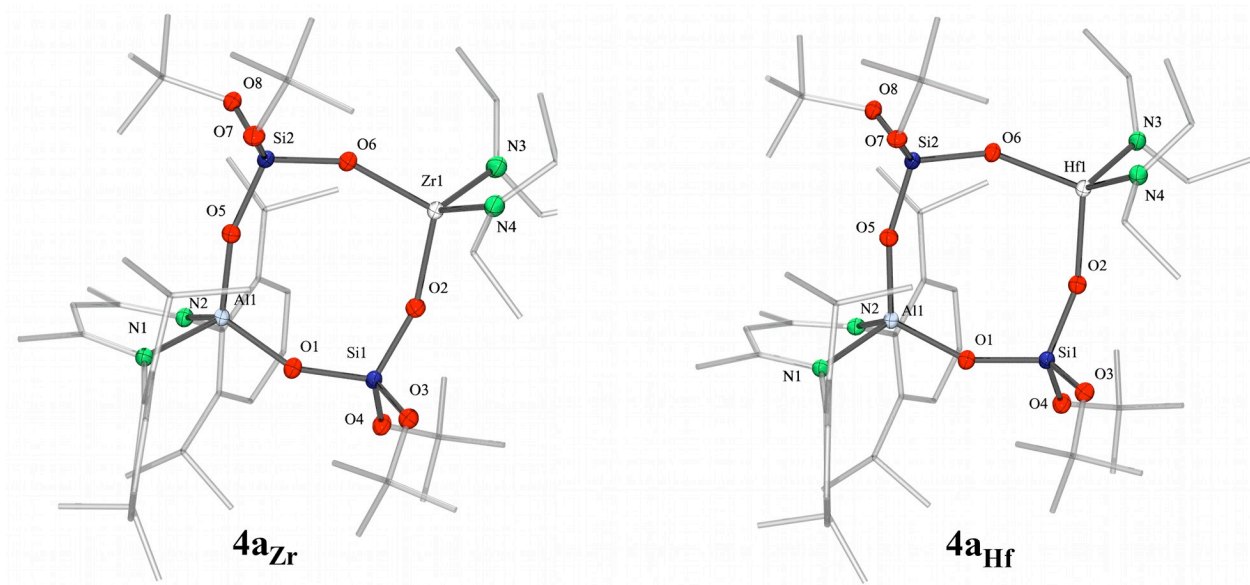


Figura 19. Estructuras moleculares de **4a_{Zr}** y **4b_{Hf}** con elipsoides térmicos a un 50 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno y elipsoides térmicos para los átomos de carbono se omiten por claridad.

Las distancias y ángulos presentes en los anillos inorgánicos se analizaron por fragmentos de acuerdo a lo realizado para **1a_{Ti}** – **1b_{Hf}** (Tablas 8 y C8, ver Anexo C). De este modo, las distancias M–O(Si) varían de acuerdo al radio covalente del metal de transición y son comparables a las encontradas en compuestos análogos. Así, los intervalos de las distancias de enlace en los aluminodisilicatos del grupo 4 son: para titanio 1.800(1) Å (**4b_{Ti}**), para zirconio de 1.941(2) – 1.970(1) Å (**4a_{Zr}**, **4b_{Zr}**) y para hafnio de 1.932(2) – 1.952(2) Å (**4a_{Hf}**, **4b_{Hf}**); éstos son similares a las encontradas para los aluminosilicatos de seis miembros de titanio [1.830(2) – 1.842(2) Å, (**1a_{Ti}**, **1b_{Ti}**)], zirconio [1.972(2) – 1.987(1) Å, (**1a_{Zr}**, **1b_{Zr}**)] o hafnio [1.920(2) – 1.954(2) Å, (**1a_{Hf}**, **1b_{Hf}**)] y por ende a metalosilicatos con metales del grupo 4 penta o tetracoordinados en el estado de oxidación M^{IV} Ti [1.812(4) – 1.816(4) Å],^[12k,75] Zr [1.945(6) – 2.038(6) Å]^[12e] y Hf [1.912(4) – 2.021(4) Å],^[12e,f] informados anteriormente. Asimismo, las distancias Al–O(Si) en **4a_{Zr}** – **4b_{Hf}** [1.709(2) – 1.713(2) Å] se mantienen casi invariantes a lo largo de la serie, son análogas a las observadas en **1** – **4** [1.701(2) – 1.720(2) Å] y por lo tanto a los aluminosilicatos sintetizados previamente por otros grupos [1.686(6) – 1.704(2) Å], discutidos en el capítulo anterior. Una vez más, las distancias Si–O(Al) y Si–O(M) en **4a_{Zr}** – **4b_{Hf}** [1.624(1) – 1.631(2) Å y 1.598(1) – 1.603(1) Å] no varían de forma considerable a lo largo de la serie. Además, son análogas a las encontradas en **1a_{Ti}** – **1b_{Hf}** [1.604(2) – 1.621(5) Å y 1.625(2) – 1.636(5) Å] y se encuentran en el rango de las distancias observadas para los metalosilicatos de aluminio [1.589(2) – 1.641(6) Å] o con metales del grupo 4 [1.585(7) – 1.642(4) Å] ya discutidos.^[12,68,75]

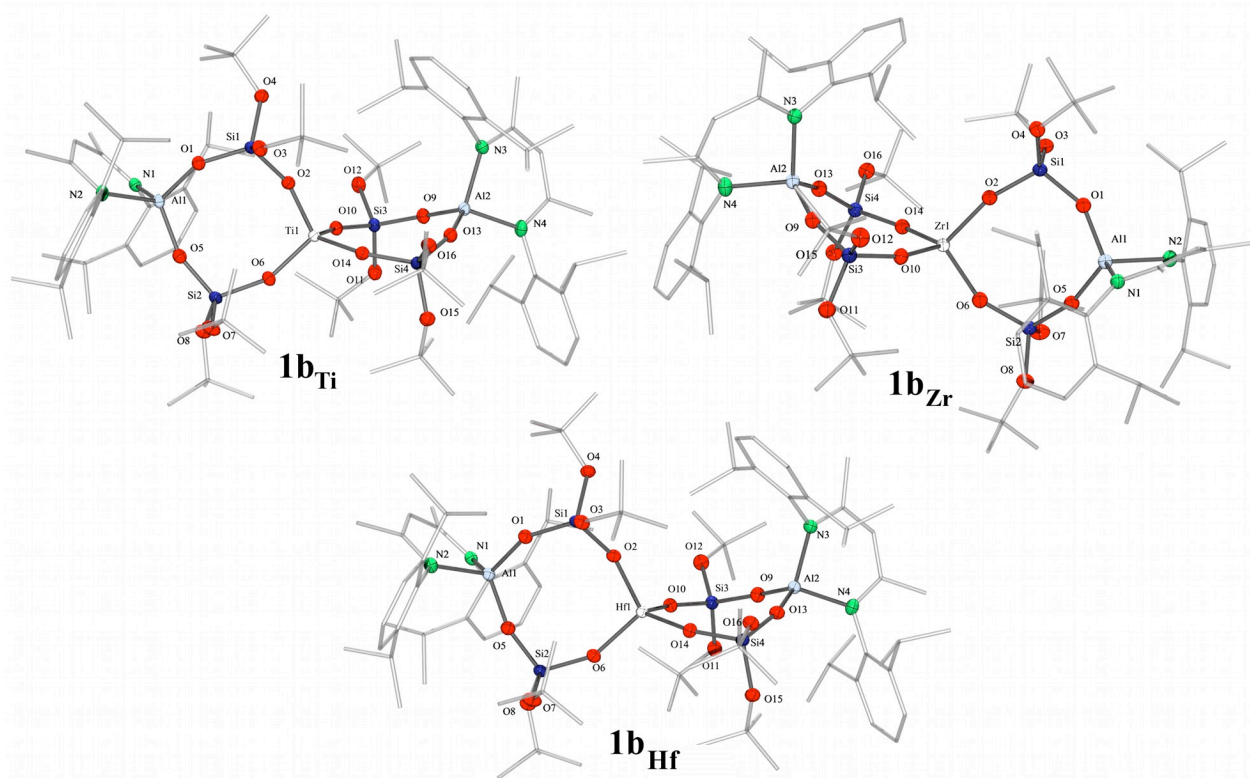


Figura 20. Estructuras moleculares de $4b_{Ti}$ – $4b_{Hf}$ con elipsoides térmicos a un 50 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno y elipsoides térmicos de los átomos de carbono fueron eliminados para mejorar la claridad.

Tabla 8. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace elegidos para los aluminosilicatos heterobimetálicos $4a_{Zr}$ – $4b_{Hf}$.

Distancias (Å)/ Ángulos (°)	$4a_{Zr}$ ^[b]	$4a_{Hf}$ ^[c]	$4b_{Ti}$ ^[a,d]	$4b_{Zr}$ ^[b,d]	$4b_{Hf}$ ^[c,d]
M–O(Si)	1.970(1)	1.952(2)	1.800(1)	1.941(2)	1.932(2)
M–O(N)	2.038(2)	2.024(2)			
Al–O(Si)	1.712(1)	1.712(2)	1.712(1)	1.709(2)	1.713(2)
Al–N ^[d]	1.902(2)	1.902(3)	1.911(2)	1.907(3)	1.908(3)
Si–O(Al)	1.624(1)	1.626(2)	1.641(1)	1.630(2)	1.631(2)
Si–O(M)	1.603(1)	1.603(2)	1.596(1)	1.598(2)	1.598(2)
Si–O(^t Bu) ^[d]	1.634(1)	1.635(2)	1.626(1)	1.625(2)	1.627(2)
Al–O–Si	134.9(1)	134.8(1)	131.9(1)	132.7(1)	132.6(1)
M–O–Si	128.8(1)	128.6(1)	134.7(1)	134.1(1)	133.4(1)
O–Al–O	108.2(1)	108.1(1)	109.9(1)	111.4(1)	111.3(1)
O–Si–O	111.1(1)	111.0(1)	109.6(3)	111.4(1)	111.4(1)
O–M–O	100.6(1)	101.2(1)	102.7(1)	98.4(1)	99.4(1)

[a] M = Ti, [b] M = Zr, [c] M = Hf, [d] Distancias o ángulos promedio.

Es importante destacar que las distancias de enlace Al–O(Si) son semejantes con la reportada para el mineral gismondina (1.71 Å),^[76] mientras que las longitudes de enlace Si–O(Al) correlacionan con el valor promedio encontrado en los materiales tipo zeolita (1.61 Å),^[6] indicando cierta correlación estructural con sistemas en estado sólido.

Por otro lado, las magnitudes de los ángulos internos de los anillos inorgánicos en los aluminosilicatos **4a_{Zr}** – **4b_{Hf}** muestran una ligera reducción ante la formación de compuestos espirocíclicos y su tamaño corresponde al tamaño del ciclo en los compuestos. Por consiguiente, los ángulos O-M-O [104.6(1) – 108.9(1)°] y O-Al-O [112.4(1) – 116.1(1)°], O-Si-O [109.7(1) – 112.5(1) °] en **4a_{Zr}** – **4b_{Hf}**, son más obtusos que los encontrados en los anillos de seis miembros de los aluminosilicatos **1a_{Ti}** – **1b_{Hf}** [O-M-O 98.2(1) – 105.5(1)°; O-Al-O 107.9(1) – 111.5(1)°; O-Si-O 109(1) – 111.4(1)°]. Esta diferencia es más pronunciada en los ángulos Si-O-M [152.2(1) – 159.0(1)° (**4a_{Zr}** – **4b_{Hf}**); 128.6(1) – 134.7(1) ° (**1a_{Ti}** – **1b_{Hf}**)] y Al-O-Si [150.8(1) – 161.7(1)° (**4a_{Zr}** – **4b_{Hf}**); 131.1(1) – 135.8(1)° (**1a_{Ti}** – **1b_{Hf}**)]. Sin embargo, los ángulos en **4a_{Zr}** – **4b_{Hf}** son comparables con los encontrados en metalosilicatos o metaloazasilicatos que poseen ciclos inorgánicos de ocho miembros como es el caso de los compuestos: [(ⁱBuO)₂Ti{μ-O₂Si[OSi(OⁱBu)₃]₂}]₂,^[12i] {^{Mes}LAi(μ-O)[Si(OⁱBu)₂](μ-O)}₂,^[58] [(2,6-ⁱPr₂C₆H₃)N(SiMe₃)Si(OH)O₂Al(ⁱBu)·THF]₂, [(2,6-ⁱPr₂C₆H₃)N(SiMe₂-ⁱPr)SiO₃Al·THF]₄, [(2,6-Me₂C₆H₃)N(SiMe₃)SiO₃Al·THF]₄ y [(2,6-Me₂C₆H₃)N(SiMe₃)SiO₃Al·1,4-dioxano]₄^[77] con ángulos internos O-Ti-O (109.4(2) – 110.0(2) °), O-Al-O (113.2(1) – 117.6(1) °) o O-Si-O (108.9(2) – 113.7(1) °) equivalentes; a diferencia de la dispersión observada en los ángulos donde el átomo de oxígeno se encuentra en el vértice Ti-O-Si (157.5(3) – 161.0(3) °) o Al-O-Si (132.3(2) – 163.0(1) °). Asimismo, los ángulos en **4a_{Zr}** – **4b_{Hf}** son más agudos que aquellos en los metalosilicatos acíclicos o terminales M[OSi(OⁱBu)₃]₄ (M = Zr, Hf),^[12e] Al[OSi(OⁱBu)₃]₃(ⁱPrOH)·½[Al(OⁱPr)₃]₄,^[12j] [(OⁱPr)₂AlOSi(OⁱBu)₃]₂^[12i] y {Me₂Al[μ-OSi(OⁱBu)₃]₂}^[12c] como es posible determinar a partir de los valores para sus ángulos O-M-O (108.2(4) – 110.0(2) °), O-Al-O (113.9(1) – 119.1(3) °) y O-Si-O (104.7(1) – 117.9(7) °); acompañados de magnitudes diversas para los ángulos M-O-Si (157.5(3) – 167.8(4) °) y Al-O-Si (131.9(1) – 159.2(2) °). En resumen, el amplio intervalo de ángulos en donde el átomo de oxígeno es vértice, a comparación de los demás átomos en los anillos inorgánicos, permite plantear que la flexibilidad de los ángulos M-O-Si y Al-O-Si puede ser considerada un factor que reduce la tensión anular en estos sistemas.

La distorsión de la geometría tetraédrica de los átomos de aluminio, silicio y M fue estudiada mediante el uso del programa SHAPE 2.0, encontrando valores Δ(T–4, SP–4) < 15% para todos los átomos, validando así, el análisis de las magnitudes de la distorsión tetraédrica respecto a un cuadrado φ(T–4→ SP–4) obtenidas (Tablas 9, D6 – D8 y D27, ver Anexo D). Con base en estos datos, se puede observar que los metales de transición presentan un rango de distorsión tetraédrica menor (4.6 – 6.7 %) al observado para la serie **1a_{Ti}** – **1b_{Hf}** (8.6 – 16.9 %). Estas magnitudes aumentan de forma proporcional al radio covalente del metal [4.6 (**4b_{Ti}**), 6.6, 6.7 (**4a_{Zr}**, **4b_{Zr}**), 6.1, 5.8 % (**4a_{Hf}**, **4b_{Hf}**)] y no varían significativamente

ante la formación de los derivados espirocíclicos a diferencia de lo encontrado para los derivados análogos del ligante **1**.

Tabla 9. Magnitud (%) de la distorsión tetraédrica [$\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)$] para los átomos de M, Al, Si en **4a_{Zr}** – **4b_{Hf}** y de los sitios T en los anillos 4R de las redes tipo zeolita **AFG**, **BEC**, **AFW** y **APC**.

	4a_{Zr} ^[b]	4a_{Hf} ^[c]	4b_{Ti} ^[a]	4b_{Zr} ^[b]	4b_{Hf} ^[c]
M	6.6	6.1	4.6	6.7	5.8
Al	8.9	9.1	11.4 ^[d]	11.0 ^[d]	11.0 ^[d]
Si	3.6, 6.1	3.5, 6.3	3.3 ^[d] , 5.3	3.4 ^[d] , 4.9	3.3 ^[d] , 4.9
	AFG	BEC	AFW	APC	
T	0.3 ^[d] , 0.1	0.8, 1.0 ^[d]	0.3	0.7, 0.4	

[a] M = Ti, [b] M = Zr, [c] M = Hf, [d] Porcentaje promedio.

Para aluminio, el ángulo de mordida del ligante β-dicetoiminato provoca la mayor magnitud de la deformación tetraédrica (8.9 – 11.9 %), con un incremento despreciable ante la formación de los sistemas **4b_M** y similar a lo observado en **4** (8.7 %). En este contexto, los átomos de Si presentan nuevamente la menor desviación respecto a la geometría tetraédrica 3.0 – 6.1 % y al igual que los átomos de Al o M se mantiene casi invariante ante la coordinación del metal de transición o la formación de compuestos espirocíclicos. Cabe mencionar que es posible correlacionar la distorsión de los átomos de silicio Si1 (~ 6.2 %) y Si2 (~ 3.6 %) en **4a_M** con una conformación bote/silla del anillo inorgánico de ocho miembros y Si1, Si2, Si3 (~ 3.3 %) y Si4 (~ 5.0 %) en **4b_M** con una conformación de dos anillos de ocho miembros diplanares.

De forma análoga, se realizó el cálculo de la distorsión tetraédrica de los sitios T en los anillos de ocho miembros (4R) en las redes tipo zeolita **BEC**, **AFG**, **ABW** y **APC**, cuyas magnitudes son menores (0.1 – 1.0%) a las encontradas en los ciclos de seis miembros en los sistemas 3R (3.8 – 8.2%). Sin embargo, estos valores contrastan con el amplio rango de magnitudes para los ángulos T1-O-T2 en los sistemas 4R [138.4 – 155.0° (**BEC**), 139.1 – 160.2° (**AFG**), 149.4 – 156.8° (**ABW**), 153.6 – 160.1° (**APC**)] y 3R [122.2 – 130.9° (**Lovd**)]. En este contexto, es importante destacar que el comportamiento descrito anteriormente para los sistemas en estado sólido es análogo a lo observado en los ciclos de ocho y seis miembros en **4a_{Zr}** – **4b_{Hf}** y **1a_{Ti}** – **1b_{Hf}**, respectivamente, y por ende con la propuesta del átomo de oxígeno actuando como un factor que reduce la tensión en los anillos. Así, el incremento en la distorsión tetraédrica del metal de transición o de los sitios T en los ciclos de seis miembros de **1a_{Ti}** – **1b_{Hf}** o **Lovd** y **ITQ-40** respecto a los de ocho miembros en **4a_{Zr}** – **4b_{Hf}** o **BEC**, **AFG**, **ABW** y **APC**, refleja una reducción en la eficiencia de este mecanismo conforme incrementa el impedimento estérico en los anillos, fenómeno particularmente evidente en la formación de los compuestos espirocíclicos **1b_{Ti}** – **1b_{Hf}**. De este modo es posible proponer que los sistemas 4R, anillos de menor tamaño encontrados comúnmente en zeolitas, presentan un mecanismo eficaz para liberar la tensión en los ciclos que se basa en la gran flexibilidad de los

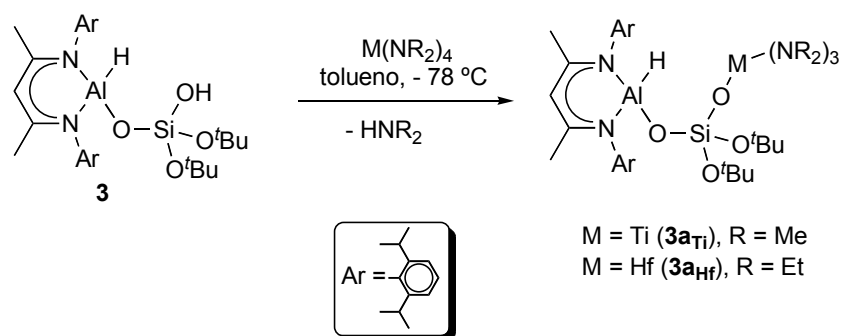
ángulos T1-O-T2, permitiendo así la retención de la geometría tetraédrica en los sitios T en la formación de redes regulares. Estos resultados aportan evidencia experimental que apoya la hipótesis que asocia el incremento en la tensión anular de los sistemas 2R o 3R en redes tipo zeolita con su escasez.^[78]

7.2.2.1 Recapitulación del comportamiento químico observado en la síntesis de **4a_{Zr}** – **4b_{Hf}**.

El uso del ligante **4** ante amiduros de los metales del grupo 4 en tolueno permitió la síntesis sistemática de aluminosilicatos con metales transicionales tetracoordinados que conforman ciclos de ocho miembros con conectividad O-Si-O-Al-O-Si-O-M. Sin embargo, la alta reactividad de **4** ante los precursores transicionales usados evidenció la disminución de la protección estérica ejercida por el ligante β-dicetoiminato, respecto a **1**, y el incremento en el comportamiento nucleofílico del ligante al poseer dos grupos –SiOH, características destacadas con anterioridad al observar la descomposición de **4** en disolución. Esta combinación de factores se manifiesta claramente al intentar la síntesis infructuosa de **4a_{Ti}**, partiendo de **4** y Ti(NEt₂)₄, debido a que no es posible controlar la acidez del átomo transicional con base en principios estéricos. A pesar de ello, los compuestos aislados permitieron confirmar las características estructurales encontradas en los derivados análogos de **1** y aportan mayor evidencia experimental para plantear un mecanismo de dispersión de la tensión anular basado en el amplio rango de valores que adquieren los ángulos con un átomo de oxígeno como vértice. Además, los compuestos **4a_{Zr}** – **4b_{Hf}** son adecuados para su uso como modelos estructurales de sistemas 4R encontrados en materiales tipo zeolita, dado que comparten características importantes, y junto con **1a_{Ti}** – **1b_{Hf}** muestran de forma cuantitativa el incremento de la tensión anular al reducir el tamaño del anillo inorgánico.

7.2.3 Hidruroaluminosilicatos con metales del grupo 4 derivados de **3**.

La síntesis de cuatro series de aluminosilicatos con elementos del grupo 4 a partir de condiciones experimentales similares, nos impulsó a explorar la sustitución sistemática del grupo Si–OH presente en el compuesto **3**, con la finalidad de evaluar la posibilidad de aislar sistemas tipo hidruro aluminosilicato heterobimetálicos basados en **3**. Posteriormente se plantea estudiar la probable interacción del grupo Al–H con los metales de transición del grupo 4 usados.^[70,79] Por ende, se realizaron reacciones entre disoluciones de un equivalente de M(NR₂)₄ [M = Ti, Zr, R = Me; M = Ti, Zr, Hf, R = Et] en tolueno y uno o dos equivalentes de **3** a –95 °C. Sin embargo, a diferencia de los ligantes **1** y **4** únicamente fue posible aislar dos compuestos con fórmulas [LAl(H)(μ-O)Si(μ-O)(O^tBu)₂]M(NR₂)₃ [M = Ti, R = Me (**3a_{Ti}**); M = Hf, R = Et (**3a_{Hf}**)], derivados de las reacciones equimolares correspondientes (*Esquema 10*). Es importante destacar que todos los intentos por aislar el compuesto análogo de Zr o los productos de las reacciones 2:1 ligante/metal no fueron exitosos, a pesar de los múltiples ejemplos de hidruros heterobimetálicos de Al y Zr encontrados en la literatura.^[70,80] En este contexto, los espectros de RMN ¹H de las mezclas de reacción no revelaron algún compuesto o especie mayoritaria aunque fue posible encontrar bandas de vibración para enlaces Al–H en los espectros de IR de las mismas.



Esquema 10. Síntesis de los hidruro aluminosilicatos con metales del grupo 4, $\mathbf{3a}_{\text{Ti}}$ y $\mathbf{3a}_{\text{Hf}}$.

Los compuestos $\mathbf{3a}_{\text{Ti}}$ y $\mathbf{3a}_{\text{Hf}}$ son solubles en disolventes orgánicos y en disolución de C_6D_6 presentan una simetría C_s , con una señal alrededor de -103 ppm para el grupo $-\text{SiO}_4$ de acuerdo a los espectros de RMN ^1H , ^{13}C y ^{29}Si , respectivamente, características similares a las observadas para $\mathbf{3}$ (Tabla 10). Sin embargo, es posible hallar señales para tres grupos amido unidos al metal de transición $-\text{NR}_2$ [RMN ^1H : δ 3.14 (CH_3 , $\mathbf{3a}_{\text{Ti}}$), 3.42, 1.20 (CH_2CH_3 , $\mathbf{3a}_{\text{Hf}}$) ppm], que sumadas a la ausencia de señales o bandas para el grupo $\text{Si}-\text{OH}$ en los espectros de IR en estado sólido, confirman la funcionalización exitosa de $\mathbf{3}$ y la concomitante formación de enlaces $\text{O}_3\text{SiO}-\text{M}(\text{NR}_2)_3$. En este contexto, la retención del hidruro de aluminio fue confirmada al localizar bandas de vibración para el enlace $\text{Al}-\text{H}$ [$\tilde{\nu}_{\text{Al-H}} = 1848$ ($\mathbf{3a}_{\text{Ti}}$), 1827 cm^{-1} ($\mathbf{3a}_{\text{Hf}}$)], a una frecuencia similar a la encontrada en $\mathbf{3}$ ($\tilde{\nu}_{\text{Al-H}} = 1830$ cm^{-1}). (Figura 21)

Tabla 10. Asignación de las señales (δ , ppm) en los espectros de RMN ^1H para $\mathbf{3}$, $\mathbf{3a}_{\text{Ti}}$ y $\mathbf{3a}_{\text{Hf}}$ en C_6D_6 .

Asignación		$\mathbf{3}$		$\mathbf{3a}_{\text{Ti}}$		$\mathbf{3a}_{\text{Hf}}$
γ -CH	1 s	4.90	1 s	4.91	1 s	4.90
CH (^iPr)	2 sep	3.43, 3.38	2 sep	3.46, 3.41	2 sep	3.45, 3.37
CH_3 (^iPr)	3 d	1.58, 1.17	4 d	1.60, 1.18	4 d	1.58, 1.17
CH_3	1 s	1.57	1 s	1.52	1 s	1.49
CH_3 (^tBu)	1 s	1.21	1 s	1.22	1 s	1.19
Z	1 s	0.95	1 s	3.14 ^[b]	1 q, 1 t	3.42, 1.20
Simetría		C_s		C_s		C_s

[a] Z = $-\text{OH}$, [b] Z = $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, [c] Z = $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$.

Los hidruro aluminosilicatos del grupo 4 son estables térmicamente en estado sólido por debajo de los 143 $^\circ\text{C}$ a partir de donde comienzan a descomponer. Su alta reactividad en condiciones atmosféricas y la dificultad por ionizarlos mediante distintas técnicas impidió su caracterización mediante espectrometría de masas. A pesar de ello, su composición quedó confirmada mediante la técnica de análisis elemental con errores experimentales menores al 0.5% en el contenido de C, H y N para ambos compuestos.

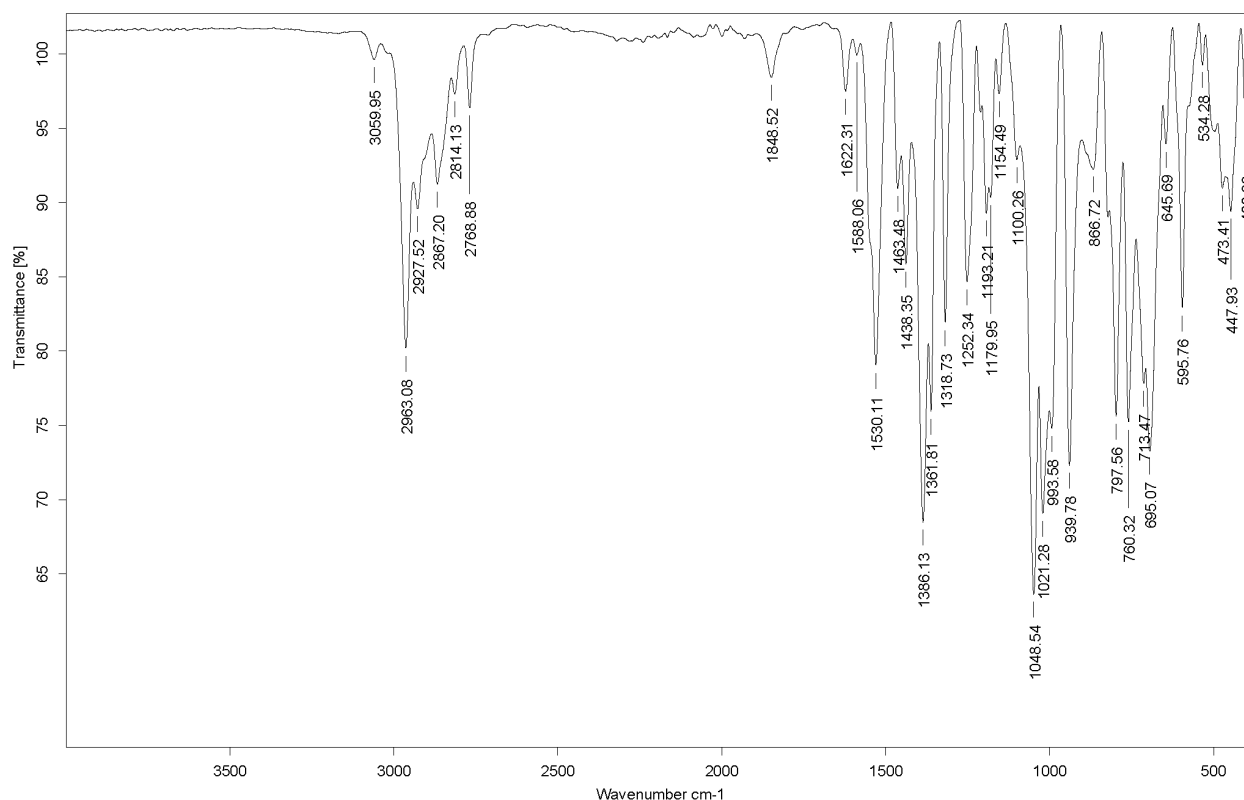


Figura 21. Espectro de IR en estado sólido de **3a_{Ti}**.

Al igual que las series de aluminodisilicatos **4a_M** y **4b_M**, los hidruro aluminosilicatos de Ti (**3a_{Ti}**) y Hf (**3a_{Hf}**) son altamente solubles en disolventes orgánicos y fueron aislados exclusivamente mediante cristalización a partir de disoluciones de las mezclas de reacción en tolueno a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. De este modo, se obtuvieron cristales adecuados para realizar experimentos de difracción de Rayos-X de monocristal, los cuales crecieron en un sistema cristalino monoclinico (**3a_{Ti}**) u ortorrómbico (**3a_{Hf}**) en el grupo espacial $P2_1/n$ y $Pbca$, respectivamente. En las estructuras cristalinas es posible observar los átomos metálicos y de silicio con geometrías tetraédricas y confirmar nuevamente la formación de un enlace $\text{O}_3\text{SiO-M}(\text{NR}_2)_3$ así como la retención del grupo Al-H, cuyo hidruro fue localizado en el mapa de densidad electrónica residual. Estos grupos se encuentran en posición trans y no se encontró ningún tipo de interacción secundaria entre estos a lo largo de la red cristalina (Figura 22).

Las estructuras moleculares de **3a_{Ti}** y **3a_{Hf}** muestran parámetros geométricos similares a los aluminosilicatos del grupo 4 discutidos anteriormente y por ende a metalosilicatos de aluminio, titanio, zirconio o hafnio sintetizados con anterioridad o a algunos materiales tipo zeolita. Así, presentan distancias Al-O(Si) [$1.704(2) - 1.709(1)\text{ \AA}$] y M-O(Si) [$1.837(1)$ (**3a_{Ti}**), $1.950(2)\text{ \AA}$ (**3a_{Hf}**)] en el rango de los aluminosilicatos **1a_{Ti} - 1b_{Hf}** [Al-O(Si) $\sim 1.716(2) - 1.732(2)\text{ \AA}$ (**1a_{Ti} - 1b_{Hf}**); M-O(Si) $\sim 1.830(2) - 1.842(2)$ (**1a_{Ti}, 1b_{Ti}**), $1.959(2) - 1.970(1)\text{ \AA}$ (**1a_{Hf}, 1b_{Hf}**)] y aluminodisilicatos **4a_{Hf} - 4b_{Hf}** [Al-O(Si) $\sim 1.700(1) - 1.721(1)\text{ \AA}$ (**4b_{Ti}, 4a_{Hf} y 4b_{Hf}**); M-O(Si) $\sim 1.792(1) - 1.808(1)$ (**4b_{Ti}**), $1.920(2) - 1.954(2)\text{ \AA}$ (**4a_{Hf}, 4b_{Hf}**)]. De forma análoga a los casos anteriores, los enlaces Si-O(Al) [$1.604(1)$ (**3a_{Ti}**), $1.588(2)\text{ \AA}$

(**3a_{Hf}**) y Si–O(M) [1.611(1) (**3a_{Ti}**), 1.628(2) Å (**3a_{Hf}**)] no varían de forma significativa y son similares a las encontradas en los aluminosilicatos heterobimetálicos **1a_{Ti}** – **4b_{Hf}** [Si–O(Al) ~ 1.592(2) – 1.621(5) Å; Si–O(M) ~ 1.623(1) – 1.647(1) Å] (Tablas 11 y C8).

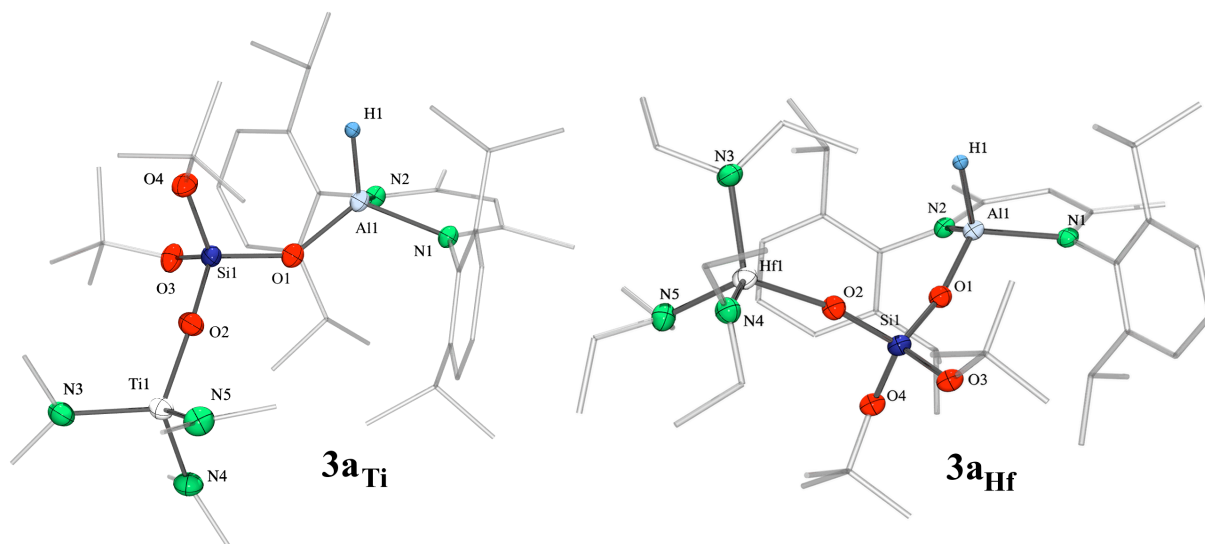


Figura 22. Estructuras cristalinas de **3a_{Ti}** y **3a_{Hf}** con elipsoides térmicos a un 50 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno, elipsoides térmicos para los átomos de carbono y la segunda posición de N(3)Et₂ en **3a_{Hf}** se omiten por claridad.

Tabla 11. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace elegidos para los aluminosilicatos heterobimetálicos **3a_{Ti}** y **3a_{Hf}**.

Distancias (Å)	3a_{Ti} ^[a]	3a_{Hf} ^[b]	Ángulos (°)	3a_{Ti} ^[a]	3a_{Hf} ^[b]
M–O(Si)	1.837(1)	1.950(2)	M–O–Si	170.2(1)	169.3(2)
M–O(N)	1.890(2)	2.035(3)	Al–O–Si	142.2(1)	164.7(2)
Al–O(Si)	1.709(1)	1.704(2)	O–Al–H	113.6(7)	111.4(7)
Al–H	1.520(2)	1.623(2)	O–Si–O	110.2(1)	111.9(1)
Al–N ^[c]	1.898(2)	1.904(2)	O–M–N	109.6(1)	110.0(1)
Si–O(Al)	1.604(1)	1.588(2)			
Si–O(M)	1.611(1)	1.628(2)			
Si–O('Bu) ^[c]	1.625(1)	1.624(2)			

[a] M = Ti, [b] M = Hf, [c] Distancias promedio.

Por otro lado, los ángulos de enlace muestran la naturaleza no cíclica de los compuestos como es posible observar en los ángulos obtusos O–M–N [109.6(1) (**3a_{Ti}**), 110.0(1)° (**3a_{Hf}**)], H–Al–O [113.6(7) (**3a_{Ti}**), 111.4(7)° (**3a_{Hf}**)], O–Si–O [110.2(1) (**3a_{Ti}**), 111.9(1)° (**3a_{Hf}**)], Si–O–M [170.2(1) (**3a_{Ti}**), 169.3(2)° (**3a_{Hf}**)] y Al–O–Si [142.2(1) (**3a_{Ti}**), 164.7(2)° (**3a_{Hf}**)], respecto a los encontrados en los ciclos de seis miembros de **1a_{Ti}** – **1b_{Hf}** [98.2(1) ≤ O–M–O ≤ 105.5(1)°; 107.9(1) ≤ O–Al–O ≤ 111.5(1)°; 109(1) ≤ O–Si–O ≤

111.4(1)°; 128.6(1) ≤ M-O-Si ≤ 134.7(1)°; 131(1) ≤ Al-O-Si ≤ 135.8(1)°] y en consecuencia a metalosilicatos de aluminio, titanio o hafnio que contengan ciclos inorgánicos de menor tamaño. Pero se encuentran cercanos al rango de los valores observados en los anillos de ocho miembros de **4a_{Hf}** – **4b_{Hf}** [104.6(1) ≤ O-M-O ≤ 108.9(1)°; 112.4(1) ≤ O-Al-O ≤ 116.1(1)°; 109.7(1) ≤ O-Si-O ≤ 112.5(1)°; 152.2(1) ≤ M-O-Si ≤ 159.0(1)°; 150.8(1) ≤ Al-O-Si ≤ 161.7(1)°] y por lo tanto a metalosilicatos con ciclos de igual tamaño. Como es de esperarse los ángulos en **3a_{Ti}** y **3a_{Hf}** son comparables a aquellos de los metalosilicatos acíclicos o terminales Hf[OSi(O^tBu)₃]₄,^[12e] Al[OSi(O^tBu)₃]₃(ⁱPrOH)·½[Al(OⁱPr)₃]₄,^[12j] [(OⁱPr)₂AlOSi(O^tBu)₃]₂^[12i] y {Me₂Al[μ-OSi(O^tBu)₃]₂}^[12c] con ángulos O-M-O (108.2(4) – 110.0(2)°), O-Al-O (113.9(1) – 119.1(3)°), O-Si-O (104.7(1) – 117.9(7)°), M-O-Si (157.5(3) – 167.8(4)°) y Al-O-Si (131.9(1) – 159.2(2)°) que una vez más presentan mayor dispersión en los ángulos con el átomo de oxígeno como vértice, dada su flexibilidad.

En este tenor, el cálculo de la distorsión tetraédrica de los átomos metálicos y de silicio con el programa SHAPE 2.0 arrojó valores Δ(T-4, SP-4) < 15% que permiten el uso de las magnitudes encontradas para la distorsión tetraédrica respecto a un cuadrado φ(T-4 → SP-4) (*Tablas 12 y D9 – D11*).

Tabla 12. Magnitud (%) de la distorsión tetraédrica [φ(T-4 → SP-4)] para los átomos de M, Al, Si en **3a_{Ti}** y **3a_{Hf}**.

	3a_{Ti} ^[a]	3a_{Hf} ^[b]
M	3.8	6.7
Al	13.3	12.2
Si	4.1	5.1

[a] M = Ti, [b] M = Hf.

Así se encuentra que la formación de compuestos acíclicos disminuye la influencia de los factores estéricos, lo que se hace patente en la dimensión de la distorsión tetraédrica para el átomo de Ti (3.8 %) en **3a_{Ti}**, la menor de todos los titanio aluminosilicatos obtenidos (4.6 – 10.4 %), y la de Hf (6.7 %) en **3a_{Hf}**, que se acerca a la desviación tetraédrica de **4a_{Hf}** y **4b_{Hf}** (5.8 – 6.1 %) en donde el impedimento estérico se considera mínimo. Sin embargo, la geometría de los átomos de aluminio (12.2 – 13.3 %) y silicio (4.1 – 5.1 %) presentan una distorsión similar a los aluminosilicatos heterobimetálicos discutidos anteriormente (Al ~ 8.9 – 14.1 %; Si ~ 3.0 – 6.8 %), pero respecto a **3** (Al ~ 10.9 %; Si ~ 6.1 %) aumenta o disminuye, respectivamente.

7.2.3.1 Recapitulación del comportamiento químico observado en la síntesis de **3a_{Ti}** y **3a_{Hf}**.

En su conjunto los resultados de la funcionalización sistemática de **3** con amiduros del grupo 4 abren la posibilidad de obtener hidruro aluminosilicatos heterobimetálicos mediante la sustitución del grupo –O₃SiOH con reacciones ácido/base. Es importante mencionar que a pesar de encontrar una cantidad

importante de hidruros mixtos de Al y metales del grupo 4 en la literatura, principalmente de Zr, la sustitución sistemática de **3** en el sistema de reacción propuesto no resultó exitoso. Este comportamiento se asocia a la disminución en el número de enlaces M–O formados en esta serie de compuestos, comparados con los ligantes bidentados **1** y **4**, lo que incrementaría la flexibilidad de los sistemas y por ende su labilidad. Aunado a ello, la reducción en el impedimento estérico de sistema, respecto a los otros ligantes aluminosilicato, podría limitar el control de la reactividad.

7.3 Síntesis de aluminosilicatos heterobimetálicos derivados de metales del grupo 3 y lantánidos.

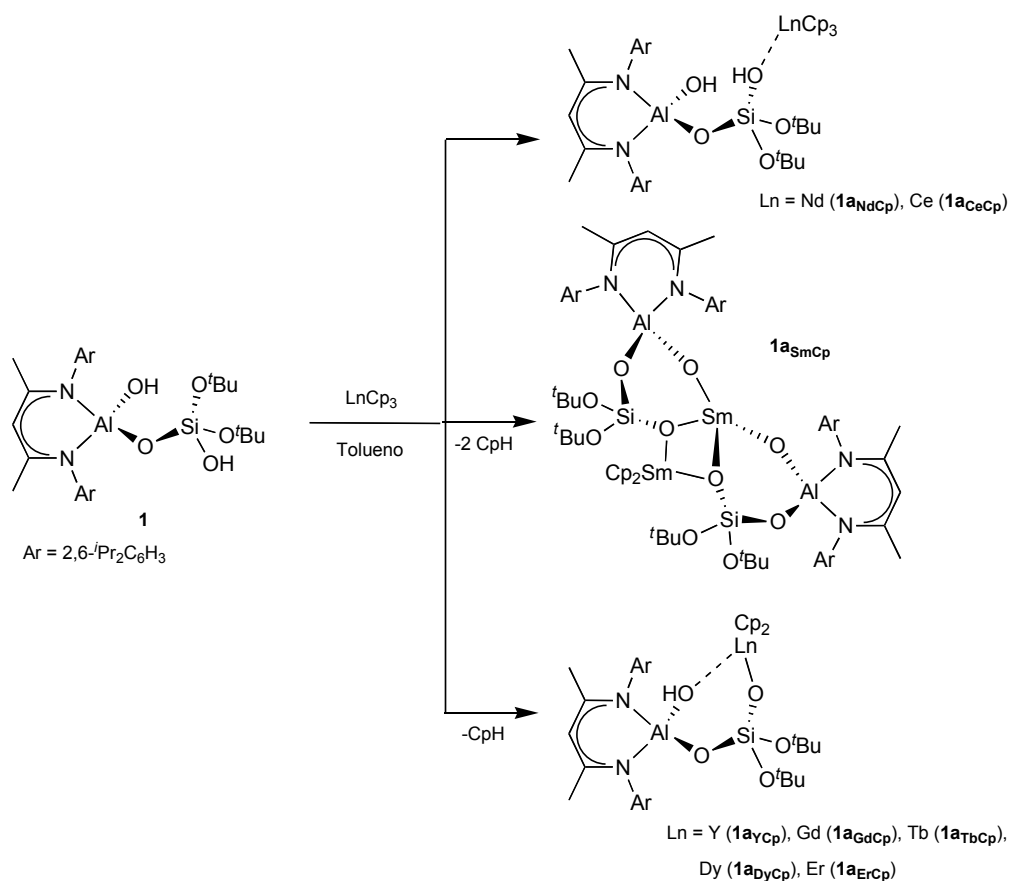
Al demostrar la posibilidad de realizar la sustitución sistemática de los ligantes **1**, **3** y **4** con amiduros del grupo 4, se continuó la síntesis de aluminosilicatos heterobimetálicos partiendo de las reacciones entre **1** – **4** y precursores con elementos de las tierras raras con el fin de complementar el estudio de la reactividad bajo un enfoque periódico. Así, se eligió trabajar con metales lantánidos trivalentes (Ln^{III}) pertenecientes a alguno de los siguientes grupos: radio grande (Ce – Pm), intermedio (Sm – Dy) y pequeño (Ho – Yb), considerando que el comportamiento de los metales lantánidos se encuentra relacionado con el tamaño del radio atómico, así como, por la importancia de estos elementos en sistemas silicato o aluminosilicato heterogéneos, principalmente en catálisis de olefinas.^[36] En este contexto, se propuso incluir en el proyecto a metales del grupo 3 (representados también como Ln^{III} en este trabajo) por la similitud en el comportamiento químico que comparten con metales lantánidos de radio grande (La) o pequeño (Y) en el estado de oxidación III y el hecho de ser diamagnéticos, sirviendo así, como auxiliares en la caracterización de los posibles productos heterobimetálicos mediante la técnica de RMN. Aunado a ello, se planteó una sustitución favorable sobre los grupos –SH u –OH terminales, presentes en los ligantes, con base en las altas entalpías de enlace Ln-O [$\Delta H_{\text{Ln-O}}$ (KJ/mol) = 719.6 (Y), 799.0 (La), 795.0 (Ce), 753.0 (Pr), 703.0 (Nd), 565.0 (Sm), 719.0 (Gd), 711.0 (Tb), 607.0 (Dy), 611 (Ho), 615.0 (Er)] y Ln-S [$\Delta H_{\text{Ln-S}}$ (KJ/mol) = 528.4 (Y), 573.2 (La), 569.0 (Ce), 492.5 (Pr), 471.5 (Nd), 389.0 (Sm), 526.8 (Gd), 515.0 (Tb), 414.0 (Dy), 428.4 (Ho), 418.0 (Er)].^[7] No obstante, la síntesis de compuestos con conectividad Ln-O-Si-O-Al-O se obstaculiza al considerar algunas características importantes de estos metales como son: la tendencia a formar compuestos con Li^+ y/o con altos números de coordinación, la difícil modulación de su reactividad, la alta velocidad de disociación de ligantes y las altas entalpías de hidratación Ln-OH_2 [$\Delta H_{\text{Ln-OH}_2}$ (KJ/mol) = – 3576 (Y), – 3238 (La), – 3370 (Ce), – 3413 (Pr), – 3442 (Nd), – 3515 (Sm), – 3571 (Gd), – 3605 (Tb), – 3637 (Dy), – 3667 (Ho), – 3691 (Er), – 3739 (Yb), – 3760 (Lu)],^[1a] factores que deben de ser considerados al elegir los precursores metálicos.

7.3.1 Aluminosilicatos heterobimetálicos derivados de LnCp_3 y **1**.

Siguiendo un razonamiento análogo al planteado en el trabajo con metales del grupo 4, se decidió iniciar la síntesis de sistemas con lantánidos partiendo de **1**. En este contexto, el desarrollo de lantánido alumoxanos $\text{LAlMe}(\mu\text{-O})\text{Ln}(\text{thf})\text{Cp}_2$ (Ln = Dy, Er, Yb), $\text{LAlMe}(\mu\text{-O})\text{YbCp}_2$ y $\text{LAlMe}(\mu\text{-OH})\text{LnCp}_3$ (Ln = Dy, Er) partiendo de $\text{LAlOH}(\text{Me})$ y *tris*-ciclopentadienuros lantánidos (LnCp_3 ; Ln = Sm, Dy, Er, Yb) en un disolvente coordinante (thf) o no coordinante (tolueno), nos sirvió como precedente para plantear el uso de precursores *tris*-ciclopentadienilo de metales del grupo 3 o lantánidos (LnCp_3). Estos compuestos poseen varias características adecuadas para el estudio sistemático de la reactividad como es la posibilidad de

obtenerlos para la serie completa de metales, su manejo en atmósfera inerte no requiere de métodos elaborados y su síntesis se encuentra informada de forma detallada.^[38]

La síntesis de lantánido aluminosilicatos se realizó a partir de reacciones equimolares entre una disolución de **1** y una suspensión de LnCp_3 ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}$) en tolueno a baja temperatura. De estas se aislaron aductos con lantánidos de radio grande $[\text{LAl}(\text{OH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\mu\text{-OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2]\text{LnCp}_3$ [$\text{Ln} = \text{Ce}$ (**1a_{CeCp}**), Nd (**1a_{NdCp}**)] y compuestos de coordinación con los demás metales de la serie: un derivado policíclico de samario $[\text{LAl}(\mu\text{-O})_2\text{Si}(\mu^3\text{-O})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2\text{Sm}_2\text{Cp}_2$ (**1a_{SmCp}**) o cíclicos con metales de radio intermedio y pequeño $[(\mu\text{-OH})\text{LAl}(\mu\text{-O})\text{Si}(\mu\text{-O})(\text{O}^t\text{Bu})_2]\text{MCp}_2$ [$\text{Ln} = \text{Gd}$ (**1a_{GdCp}**), Tb (**1a_{TbCp}**), Dy (**1a_{DyCp}**), Er (**1a_{ErCp}**) e Y (**1a_{YCp}**)] (*Esquema 11*). Todos los compuestos fueron purificados mediante cristalización de disoluciones sobresaturadas de las mezclas de reacción en tolueno a temperatura ambiente. Es importante destacar que a pesar de realizar estas reacciones en thf o a temperatura de reflujo de tolueno no fue posible realizar la deprotonación del grupo $\text{-O}_3\text{SiOH}$ para los aductos o del Al-OH para los derivados cíclicos, a diferencia de los resultados informados por el grupo del Prof. Roesky, que informan la sustitución del grupo Al-OH en thf para metales lantánidos de radio pequeño.^[54b]



Esquema 11. Síntesis de los lantánido aluminosilicatos **1a_{NdCp}** – **1a_{ErCp}**.

Los compuestos obtenidos son solubles en disolventes orgánicos y los espectros de RMN ^1H de **1a_{NdCp}** – **1a_{ErCp}** en disolución de C_6D_6 revelan señales anchas dentro de una ventana espectral mayor a 14

ppm que se atribuyen a la unión de un átomo paramagnético a **1** (*Ver Anexo A*). El estudio en disolución de esta serie de compuestos se basó principalmente en los experimentos de RMN del derivado diamagnético de ytrio **1a_{YCP}** debido a la dificultad de obtener información de los compuestos paramagnéticos. Así, la secuencia de señales de los espectros de RMN ¹H y ¹³C desplegada por este compuesto, corresponde a una simetría C_s similar a la encontrada en los compuestos cíclicos **1a_{Ti}** – **1a_{Hf}** o acíclicos **3a_{Ti}** y **3a_{Hf}** (*Tabla 13, Figura 23*).

Tabla 13. Asignación de las señales (δ, ppm) en los espectros de RMN ¹H para **1** y **1a_{YCP}** en C₆D₆.

Asignación	1		1a_{YCP}	
γ-CH	1 s	4.89	1 s	4.94
CH (^t Pr)	2 sep	3.41, 2.28	2 sep	3.37, 2.99
CH ₃ (^t Pr)	4 d	1.55, 1.11	4 d	1.75, 1.01
CH ₃	1 s	1.54	1 s	1.39
CH ₃ (^t Bu)	1 s	1.15	1 s	1.40
Z	2 s	2.71, ^[a] 0.98 ^[b]	1 s	6.04, ^[c] 1.67 ^[b]
Simetría	C _s		C _s	

[a] Z = -OH(Si), [b] Z = -OH(Al), [c] Z = -Cp.

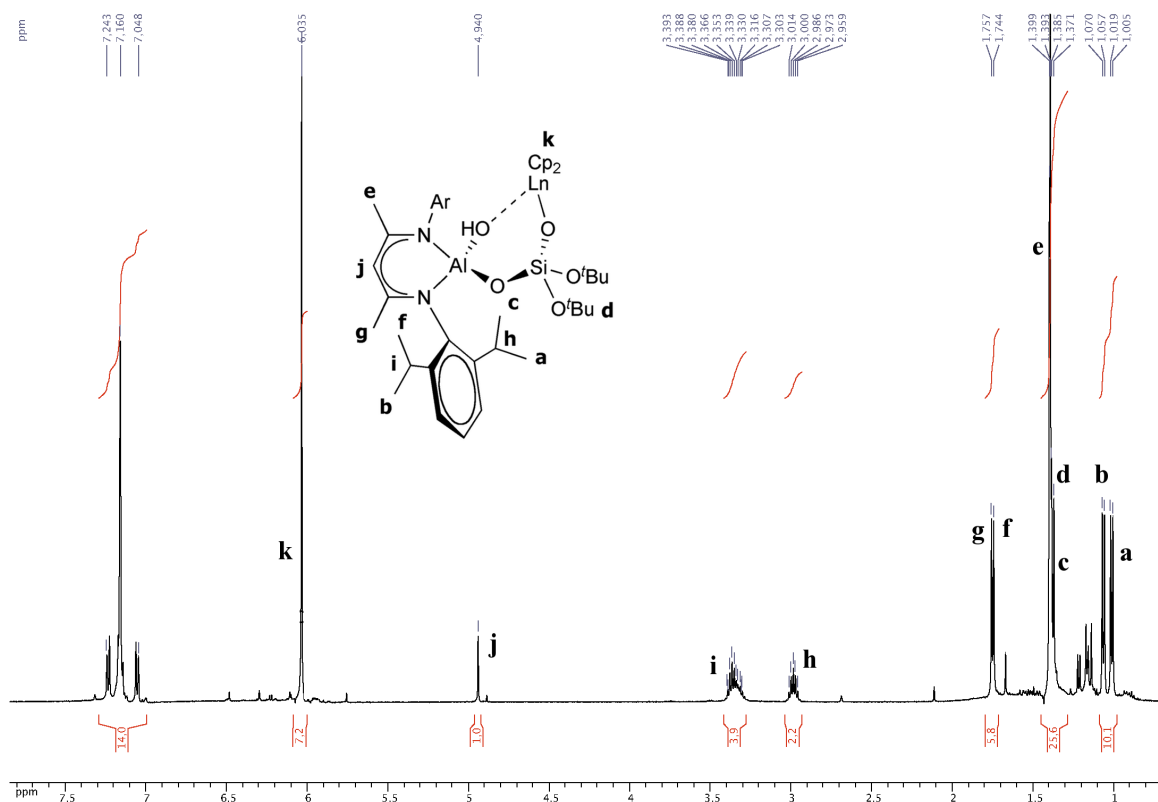


Figura 23. Espectro de RMN ¹H de **1a_{YCP}** en C₆D₆.

Aunado a ello, es posible observar una señal para el átomo de hidrógeno del sustituyente Al–OH (RMN ^1H : 1.67 ppm), otra para dos sustituyentes ciclopentadienilo (Cp^-) unidos al metal Ln (RMN ^1H : 6.04 ppm), así como la desaparición de la asociada al hidrogeno del grupo $\text{O}_3\text{Si–OH}$ cuyo átomo de Si presenta una señal en el espectro de RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ a -98 ppm.

De forma complementaria, el espectro de IR en estado sólido preserva la banda atribuida a la vibración del enlace (Al)O–H ($\mathbf{1a}_{\text{V}\text{Cp}}$; $\tilde{\nu}_{(\text{Al})\text{O-H}} = 3639 \text{ cm}^{-1}$) la cual se ensancha y se encuentra a mayor número de onda que la encontrada en $\mathbf{1}$ ($\tilde{\nu}_{(\text{Al})\text{O-H}} = 3541 \text{ cm}^{-1}$),^[55a] lo que es asociado a un incremento en la rigidez del sistema y permite inferir la posible formación de un enlace secundario por alguno de los átomos del grupo [(Al)O–H]; aunado a ello, es notoria la desaparición de la banda del grupo silanol [(Si)O–H] lo que es asociado a la sustitución del átomo de hidrógeno. De este modo, la evidencia experimental obtenida sugiere la formación de un enlace Ln–OSiO₃ y por ende la síntesis de un compuesto de coordinación. En este contexto, los espectros de IR en estado sólido para el resto de los compuestos mostraron características semejantes ($\mathbf{1a}_{\text{CeCp}}$, $\tilde{\nu}_{(\text{Al})\text{O-H}} = 3600 \text{ cm}^{-1}$; $\mathbf{1a}_{\text{NdCp}}$, $\tilde{\nu}_{(\text{Al})\text{O-H}} = 3604 \text{ cm}^{-1}$; $\mathbf{1a}_{\text{GdCp}}$, $\tilde{\nu}_{(\text{Al})\text{O-H}} = 3642 \text{ cm}^{-1}$; $\mathbf{1a}_{\text{TbCp}}$, $\tilde{\nu}_{(\text{Al})\text{O-H}} = 3643 \text{ cm}^{-1}$; $\mathbf{1a}_{\text{DyCp}}$, $\tilde{\nu}_{(\text{Al})\text{O-H}} = 3642 \text{ cm}^{-1}$; $\mathbf{1a}_{\text{ErCp}}$, $\tilde{\nu}_{(\text{Al})\text{O-H}} = 3642 \text{ cm}^{-1}$) atribuidas a la formación de los lantánido aluminosilicatos correspondientes, a diferencia de lo observado para $\mathbf{1a}_{\text{SmCp}}$, en cuyo espectro no se encontró banda alguna asociada a los grupos hidroxilo, indicativo de la deprotonación de los sustituyentes Al–OH y Si–OH en $\mathbf{1}$.

Los compuestos son estables térmicamente a temperaturas inferiores a 226 °C, a excepción de $\mathbf{1a}_{\text{NdCp}}$ (137 °C), pero todos descomponen por encima de la temperatura de fusión. Así mismo, la dificultad de ionizarlos mediante distintas técnicas no permitió caracterizarlos mediante espectrometría de masas. A pesar de ello, la composición de los productos obtenidos fue determinada por análisis elemental con errores menores al 0.5 % en el contenido de C, H y N, que correlacionan con lantánido aluminosilicatos en proporción 1:1 ligante metal y la retención de dos sustituyentes Cp^- unidos a los metales lantánidos de los compuestos $\mathbf{1a}_{\text{GdCp}}$, $\mathbf{1a}_{\text{TbCp}}$, $\mathbf{1a}_{\text{DyCp}}$, $\mathbf{1a}_{\text{Y}\text{Cp}}$ y $\mathbf{1a}_{\text{ErCp}}$ o un Cp^- para el derivado de samario $\mathbf{1a}_{\text{SmCp}}$. En función de estos datos, fue posible proponer la formación de compuestos de coordinación para los metales de menor tamaño mediante el desplazamiento del átomo de hidrógeno con mayor acidez en $\mathbf{1}$ (Si–OH) para $\mathbf{1a}_{\text{GdCp}} - \mathbf{1a}_{\text{ErCp}}$ y en el caso particular de $\mathbf{1a}_{\text{SmCp}}$, se plantea la subsecuente sustitución del grupo Al–OH que corresponde a la pérdida de dos ligantes Cp^- . Los experimentos de análisis elemental de $\mathbf{1a}_{\text{CeCp}}$ y $\mathbf{1a}_{\text{NdCp}}$ no han sido reproducibles hasta ahora a pesar de realizarlos con especímenes cristalinos frescos de los compuestos.

A lo largo de la purificación de $\mathbf{1a}_{\text{CeCp}} - \mathbf{1a}_{\text{ErCp}}$ fue posible obtener cristales con las características adecuadas para su estudio por difracción de Rayos-X. Estos cristalizaron en un sistema triclinico en un grupo espacial $P\bar{1}$ ($\mathbf{1a}_{\text{CeCp}}$) o PI ($\mathbf{1a}_{\text{NdCp}}$), con 0.5 moléculas de tolueno y una molécula del aducto en la unidad asimétrica. Del mismo modo, los compuestos de coordinación $\mathbf{1a}_{\text{GdCp}} - \mathbf{1a}_{\text{ErCp}}$ cristalizan en el grupo espacial triclinico $P\bar{1}$ con una molécula del derivado en la unidad asimétrica y son isomorfos.

Finalmente, $\mathbf{1a}_{\text{SmCp}}$ cristalizó en el grupo espacial $P2_1/n$ con una molécula del compuesto en la celda unidad. Las estructuras moleculares confirman la formación de compuestos heterobimetálicos con átomos metálicos y de silicio tetracoordinados, así como el modo de enlace propuesto: aductos para $\mathbf{1a}_{\text{CeCp}}$, $\mathbf{1a}_{\text{NdCp}}$ (Figura 24) y compuestos de coordinación para $\mathbf{1a}_{\text{SmCp}} - \mathbf{1a}_{\text{ErCp}}$ mediante la unión del metal lantánido y un grupo silanol [(Si)OH–LnCp₂] o silóxido [(Si)O–LnCp₂] respectivamente, lo que evidencia el incremento en la acidez de los metales lantánidos de radio intermedio o pequeño en este sistema. En las estructuras moleculares de los compuestos $\mathbf{1a}_{\text{CeCp}}$ y $\mathbf{1a}_{\text{NdCp}}$ es posible observar la formación de un enlace de hidrógeno entre el átomo de hidrógeno del grupo silanol, involucrado en el enlace donador aceptor con el metal lantánido, y el oxígeno del grupo –OH unido a aluminio [(Si)O–H---O(H)–Al] que muestra el carácter electrofílico de dicho átomo de hidrógeno.

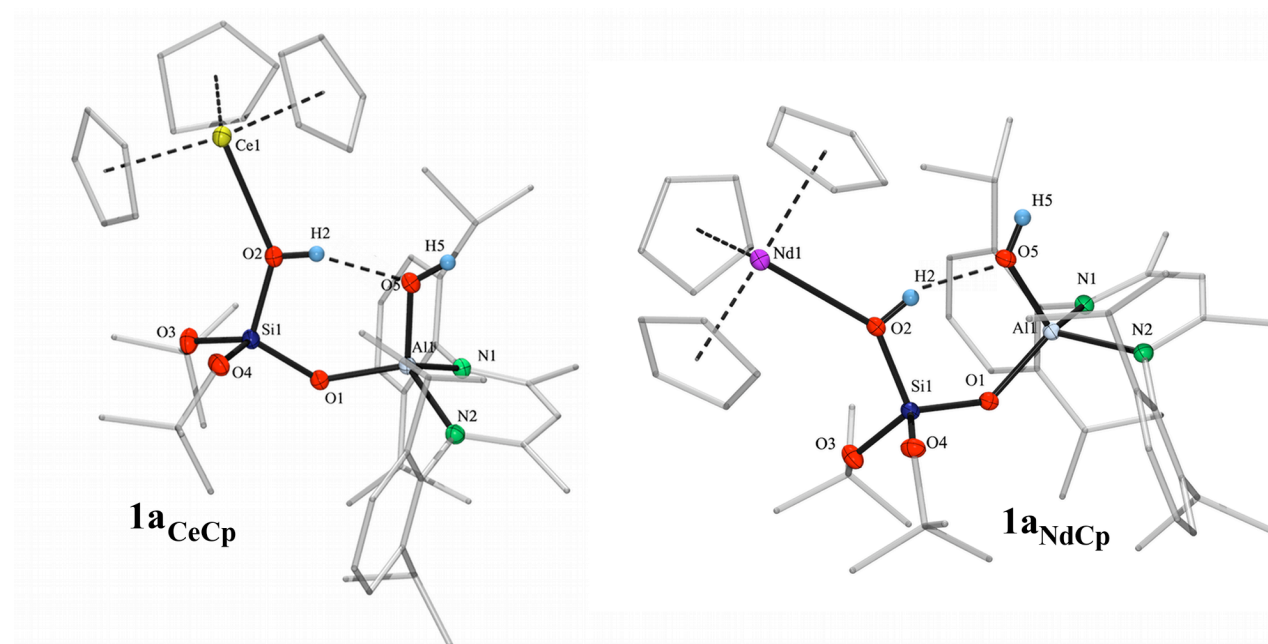


Figura 24. Estructuras moleculares de $\mathbf{1a}_{\text{CeCp}}$ y $\mathbf{1a}_{\text{NdCp}}$ con elipsoides térmicos a un 50 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno y elipsoides térmicos para los átomos de carbono se excluyen por claridad.

Por otro lado, los compuestos $\mathbf{1a}_{\text{GdCp}} - \mathbf{1a}_{\text{ErCp}}$ forman un enlace donador-aceptor entre el átomo de oxígeno del grupo hidróxido y el metal lantánido (Al–(H)O---Ln) generando ciclos inorgánicos de seis miembros con conectividad Ln–O–Si–O–Al–O(H), los cuales presentan un desorden posicional en el 3% del arreglo cristalino (Figura 25). De forma particular, el compuesto de coordinación de samario $\mathbf{1a}_{\text{SmCp}}$ contiene al lantánido con mayor acidez en el sistema al ser el único capaz de sustituir ambos grupos –OH en **1**, formando así un derivado espirocíclico que contiene dos átomos de samario tetracoordinados con distinto ambiente de coordinación {Sm[O(Si)]₂[O(Al)]₂ y SmCp₂[O(Si)]₂} siguiendo un mecanismo probable de disociación de ligante, característica inherente a estos metales (Figura 26).^[1]

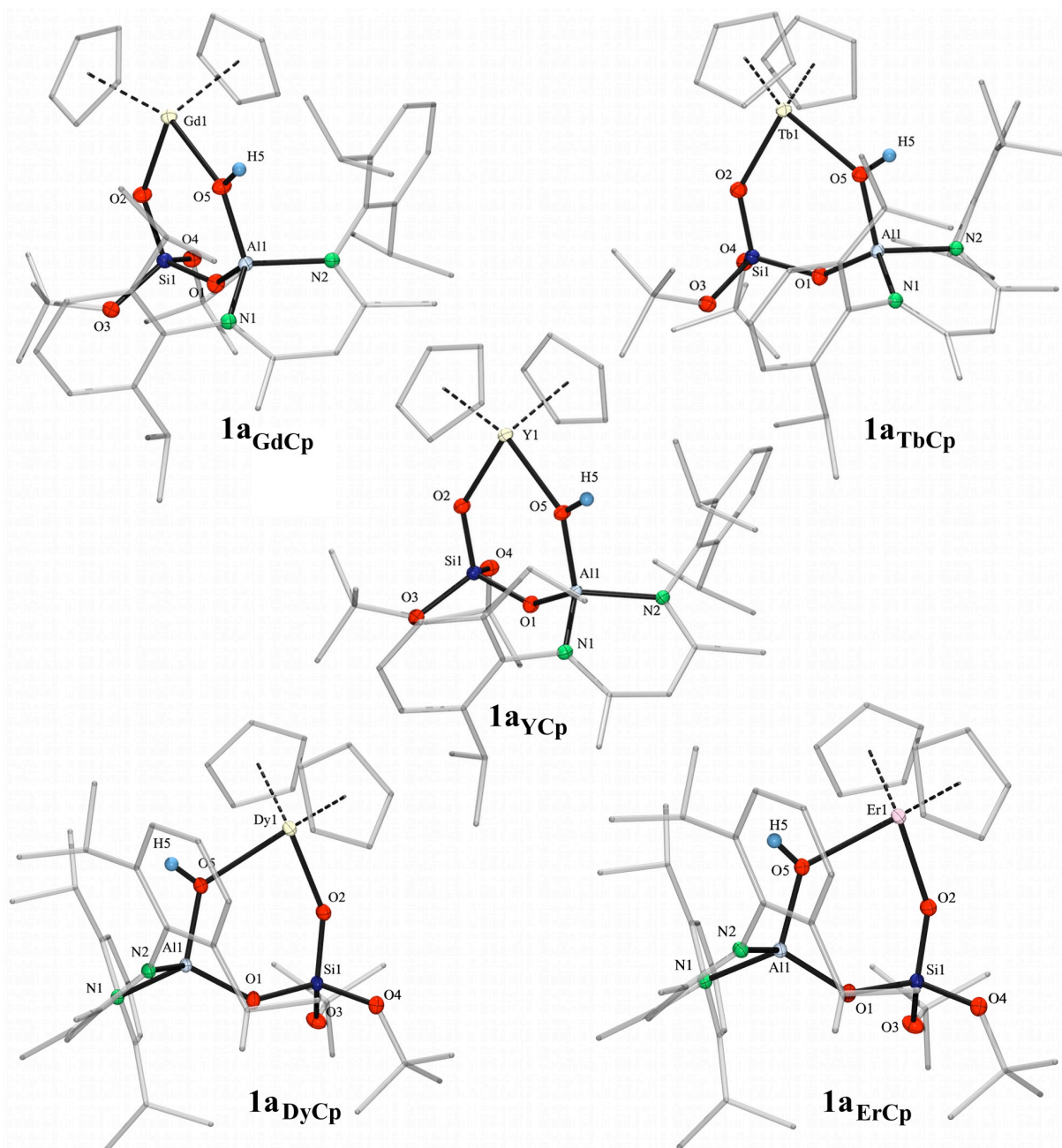


Figura 25. Estructuras moleculares de $1a_{YCp}$ – $1a_{ErCp}$ con elipsoides térmicos a un 50 % de probabilidad. La segunda posición del anillo inorgánico, los átomos de hidrógeno y elipsoides térmicos para los átomos de se omiten por claridad.

Los compuestos $1a_{CeCp}$ – $1a_{ErCp}$ representan los primeros ejemplos de aluminosilicatos heterobimetálicos que contienen metales de tierras raras sintetizados de forma sistemática por lo que el análisis estructural de estos se realiza por fragmentos; aunado a ello, los metales lantanoides se clasifican en tres grupos de acuerdo a la magnitud del radio atómico: grande (La – Nd), mediano (Sm – Gd) y pequeño (Dy – Yb, Y) ya que comparten características estructurales y de reactividad importantes. Bajo esta premisa, las características geométricas de los segmentos Ln–O–Si/Ln–O(H)–Si y Ln–O–Al/Ln–O(H)–Al pueden ser comparadas con metalosilicatos o alumoxanos de tierras raras informados en la literatura (*Tablas 14, C9 y C11, ver Anexo C*).

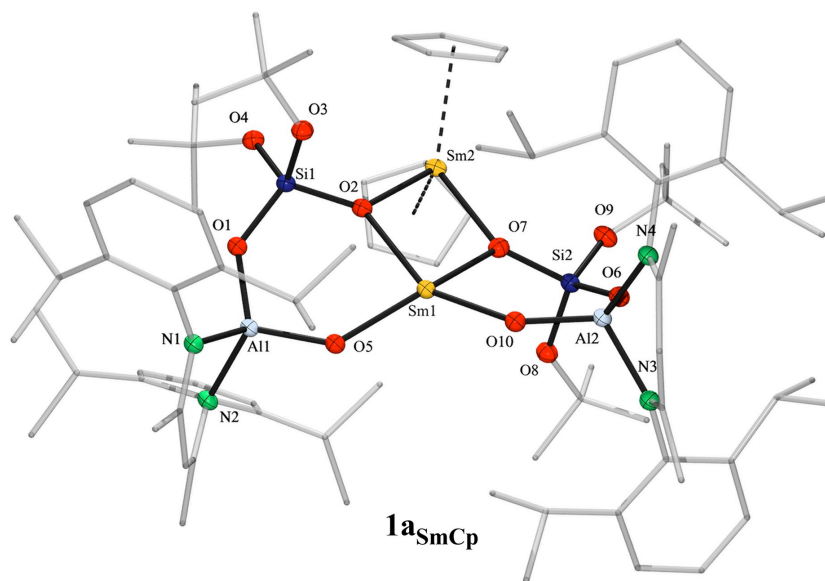


Figura 26. Estructura molecular de $1a_{SmCp}$ con elipsoides térmicos a un 50 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno del esqueleto hidrocarbonado, elipsoides térmicos para los átomos de carbono y la segunda posición de tres grupos 1Pr se eliminaron por claridad.

Las distancias de enlace Ln–O(Si) de los compuestos $1a_{CeCp}$ – $1a_{ErCp}$ [2.548(1) – 2.085(1) Å] disminuyen de forma constante a lo largo de los elementos en el periodo en función del modo de enlace y del radio atómico del metal lantánido, como se describe a continuación. Los aductos presentan las mayores magnitudes de la serie a causa de la naturaleza donador-aceptor del enlace Ln–O(Si) [2.548(1) ($1a_{CeCp}$), 2.522(1) Å ($1a_{NdCp}$)] y al compararla con las encontradas con los únicos metalosilicatos de tierras raras de radio grande {Ln[OSi(O'Bu₃)₃](AlMe₃)(AlMe₄)₂} [Ln–O(Si) = 2.409(2) (La)^[30a] y 2.357(2) Å (Pr)^[30b]] es evidente la reducción en las magnitudes por tratarse de compuestos de coordinación. Por ende, la distancia de enlace Ln–O(Si) es menor para los compuestos de coordinación de la serie [2.394(2), 2.327(2) ($1a_{SmCp}$), 2.127 (1) ($1a_{GdCp}$), 2.108(1) ($1a_{TbCp}$), 2.095(1) ($1a_{DyCp}$), 2.092(1) ($1a_{YCp}$) y 2.085(1) Å ($1a_{ErCp}$)] al principio de la cual resalta una disminución abrupta que muestra la naturaleza tipo puente de los enlaces en el compuesto $1a_{SmCp}$. Asimismo, al confrontar estas distancias con los metalosilicatos de tierras raras de radio intermedio y pequeño informados en la literatura, es posible encontrar una similitud con la distancia promedio Gd–O(Si) (2.139(6) Å) del derivado tetracoordinado {[OSi(O'Bu₃)₃]Gd^{III}($\mu, \eta^5: \eta^5$ -C₅Me₅)Sm^{II}[μ -OSi(O'Bu₃)₃]Sm^{II}}.^[31] Sin embargo, las distancias Sm^{III}–[μ -O(Si)] en $1a_{SmCp}$ (2.327(2), 2.394(2) Å) son menores respecto a las encontradas en el samarosilicato pentacoordinado {Sm^{III}[μ -OSi(O'Bu₃)₃][OSi(O'Bu₃)₃]₂}₂ (2.503(6), 2.701(6) Å)^[31] dado el incremento en el número de coordinación. Pero al cotejar las distancias tipo puente en $1a_{SmCp}$ con los enlaces Sm^{III}–O(Si) en el samarosilicato tetracoordinado {[OSi(O'Bu₃)₃]Sm^{III}($\mu, \eta^5: \eta^5$ -C₅Me₅)Sm^{II}[μ -OSi(O'Bu₃)₃]Sm^{II}} (2.179(7) Å) y el pentacoordinado {Sm^{III}[μ -OSi(O'Bu₃)₃][OSi(O'Bu₃)₃]₂}₂ (2.236(6) Å) se encuentra una reducción en la longitud del enlace a diferencia de las de {(C₅Me₅)Sm^{III}[μ -OSi(O'Bu₃)₃]₂($\mu, \eta^1: \eta^2$ -N₃Ph₂)Sm^{III}OSi(O'Bu₃)} (2.340(3), 2.462(2) Å).^[31] Por otro lado, es importante destacar que la reducción en el número de oxidación

del átomo de samario, por lo tanto su dureza, incrementa la longitud de los enlaces Sm^{II}-O(Si), respecto a las discutidas anteriormente, como se muestra en los metalosilicatos (C₅Me₅)Sm^{II}[μ-O-Si(O^tBu₃)₃]Sm^{II} (2.440 (3), 2.507(3) Å) (Tablas 14, C9 y C11, ver Anexo C).^[31]

Tabla 14. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace elegidos para los aluminosilicatos heterobimetálicos $\mathbf{1a}_{NdCp} - \mathbf{1a}_{YCP}$.

Distancias (Å)/ Ángulos (°)	$\mathbf{1a}_{CeCp}$	$\mathbf{1a}_{NdCp}$	$\mathbf{1a}_{SmCp}$	$\mathbf{1a}_{GdCp}$	$\mathbf{1a}_{TbCp}$	$\mathbf{1a}_{DyCp}$	$\mathbf{1a}_{YCP}$	$\mathbf{1a}_{ErCp}$
Ln(1)-O(Si)	2.548(1)	2.522(1)	2.394(2) ^[a]	2.127(1)	2.108(1)	2.095(1)	2.092(1)	2.085(1)
Ln(2)-O(Si)			2.327(2) ^[a]					
Ln-O(Al)			2.123(2) ^[a]	2.383(1)	2.372(1)	2.364(1)	2.346(1)	2.331(1)
Ln-Cp ^[a]	2.561(1)	2.522(1)	2.460(2)	2.480(1)	2.447(1)	2.398(1)	2.368(1)	2.390(1)
Al-O(Si)	1.726(1)	1.725(1)	1.740(2) ^[a]	1.703(1)	1.705(1)	1.706(1)	1.704(1)	1.704(1)
Al-O(X) ^[b]	1.732(1)	1.733(1)	1.703(2) ^[a]	1.785(1)	1.785(1)	1.784(1)	1.785(1)	1.787(1)
Al-N ^[a]	1.884(1)	1.884(1)	1.917(2)	1.909(1)	1.907(1)	1.907(1)	1.906(1)	1.909(1)
Si-O(Al)	1.610(1)	1.610(1)	1.618(2) ^[a]	1.644(1)	1.643(1)	1.640(1)	1.639(1)	1.639(1)
Si-O(X)	1.669(1)	1.671(1)	1.631(2) ^[a]	1.600(1)	1.601(1)	1.600(1)	1.598(1)	1.598(1)
Si-O(^t Bu) ^[a]	1.628(1)	1.629(1)	1.637(2)	1.638(1)	1.640(1)	1.637(1)	1.636(1)	1.638(1)
Al-O-Si	133.2(1)	133.3(1)	134.0(1) ^[a]	139.2(1)	138.1(1)	138.4(1)	138.6(1)	138.3(1)
Ln(1)-O-Si	141.6(1)	141.8(1)	121.1(1)	140.8(1)	140.4(1)	141.1(1)	140.8(1)	140.5(1)
Ln(2)-O-Si			123.0(1)					
Ln(1)-O-Al			133.8(1)	133.2(1)	133.4(1)	133.9(1)	133.3(1)	133.4(1)
Ln(2)-O-Al			135.3(1)					
(Ln)O-Al-O(Si)	103.3(1)	103.3(1)	111.2(1) ^[a]	105.1(1)	105.2(1)	105.1(1)	105.1(1)	105.1(1)
N-Al-N	97.8(1)	97.8(1)	94.8(1) ^[a]	96.1(1)	96.0(1)	96.0(1)	95.7(1)	95.8(1)
(Ln)O-Si-O(Al)	107.3(1)	107.4(1)	112.6(1) ^[a]	111.4(1)	111.5(1)	111.4(1)	111.3(1)	111.4(1)
(Si)O-Ln-O(Al) ^[a]			90.4(1) ^[a]	84.8(1)	84.1(1)	84.8(1)	85.3(2)	85.5(1)
Ln-O-Ln			106.1(1) ^[a]					
(Si)O-Ln-O(Si)			74.4(1) ^[a]					

[a] Distancias o ángulos promedio, [b]X = H ($\mathbf{1a}_{CeCp}$, $\mathbf{1a}_{NdCp}$), Ln ($\mathbf{1a}_{SmCp} - \mathbf{1a}_{ErCp}$).

En lo relativo a las longitudes de enlace Ln-O(Al) en $\mathbf{1a}_{SmCp} - \mathbf{1a}_{ErCp}$, se encuentra nuevamente un comportamiento en función del tipo de enlace, relación ligante metal y el tamaño del radio atómico similar al descrito anteriormente, con la menor distancia para el derivado espirocíclico $\mathbf{1a}_{SmCp}$ (2.123(2) Å) y magnitudes mayores para aquellos de naturaleza donador-aceptor en los compuestos cíclicos [2.383(1) ($\mathbf{1a}_{GdCp}$), 2.372(1) ($\mathbf{1a}_{TbCp}$), 2.364(1) ($\mathbf{1a}_{DyCp}$), 2.346(1) ($\mathbf{1a}_{YCP}$) y 2.331(1) ($\mathbf{1a}_{ErCp}$) Å] mostrando una clara

reducción a lo largo de la serie. La longitud de enlace Sm–O(Al) en **1a_{SmCp}** (2.123(2) Å) es comparable con las encontradas en los compuestos de coordinación con átomos de samario pentacoordinados **LAl[C(Ph)CH(Ph)](μ-OH)Sm(CH₂SiMe₃)[NN](thf)** (Sm–O(Al) = 2.101(3) Å) o **LAl[C(Ph)CH(Ph)](μ-OH)Sm(OⁱPr)[NN](thf)** (Sm–O(Al) = 2.140(4) Å) {donde [NN] = [2-(ArN=CH)-5-'BuC₄H₂N]}.^[54d] Para el segundo grupo, la distancia Ln–O(Al) es similar a la de los aductos con metales lantánidos tetracoordinados **LAlMe(μ-OH)LnCp₃** [2.500(4) (Sm) y 2.46(2) Å (Dy)]^[54b] pero, como es de esperarse, son mayores a las encontradas en los respectivos compuestos de coordinación **LAlMe(μ-O)LnCp₂(thf)** [2.056(5) (Dy), 2.043(2) (Er) y 2.020(1) Å (Yb)].^[54b] Al igual que los enlaces anteriores, las distancias del segmento Si–O(Ln) en **1a_{CeCp}** – **1a_{ErCp}** presentan valores de acuerdo al modo de enlace, con magnitudes mayores para los aductos [1.669(1) (**1a_{CeCp}**), 1.671(1) Å (**1a_{NdCp}**)] y menores para los compuestos de coordinación en general [1.631(2) (**1a_{SmCp}**), 1.600(1) (**1a_{GdCp}**), 1.601(1) (**1a_{TbCp}**), 1.600(1) (**1a_{DyCp}**), 1.598(1) (**1a_{YCp}**) y 1.598(1) (**1a_{ErCp}**) Å], sin embargo, en estos últimos no se encuentran cambios significativos a lo largo de la serie. De forma particular, las longitudes de enlace Si–O(Ln) en los compuestos de coordinación **1a_{SmCp}** – **1a_{ErCp}** son similares a las encontradas en metalosilicatos de tierras raras informados en la literatura, las cuales tampoco presentan variaciones importantes a lo largo de las distintas familias de compuestos informados: {Ln[OSi(OⁱBu₃)₃](AlMe₃)(AlMe₄)₂} [Si–O(Ln) = 1.627(2) (La)^[30a], 1.629(2) Å (Pr)^[30b]] y {[OSi(OⁱBu₃)₃]Ln^{III}(μ,η⁵:η⁵-C₅Me₅)Sm^{II}[μ-OSi(OⁱBu₃)₃]Sm^{II}} [Si–O(Ln) = 1.589(7) (Sm), 1.574(6) Å (Gd)].^[31] En lo relativo al enlace Al–O(Ln) en **1a_{SmCp}** – **1a_{ErCp}**, también se observa una relación respecto al modo de enlace encontrando el menor valor para el compuesto espirocíclico **1a_{SmCp}** (1.703(2) Å) comparado a los enlaces con carácter donador-aceptor en los derivados cíclicos [1.785(1) (**1a_{GdCp}**), 1.785(1) (**1a_{TbCp}**), 1.784(1) (**1a_{DyCp}**), 1.785(1) (**1a_{YCp}**) y 1.787(1) (**1a_{ErCp}**) Å] o aquellos derivados sin interacción con el metal lantánido [Al–O = 1.732(1) (**1a_{CeCp}**) y 1.733(1) Å (**1a_{NdCp}**)]. Estas longitudes corresponden a lo encontrado en los compuestos de coordinación [Al–O(Ln) = 1.711(4) (Sm), 1.697(4) (Sm), 1.690(2) (Dy), 1.690(6) (Er), 1.692(2) Å (Yb)] y los aductos [Al–OH(Ln) = 1.758(4) (Sm), 1.766(6) Å (Dy)] discutidos anteriormente.

De forma general, los ángulos de enlace en los compuestos **1a_{CeCp}** – **1a_{ErCp}** (*Tablas 14, C10 y C12*) varían levemente de acuerdo al modo de enlace de los compuestos (Ln)O–Si–O(Al) [103.3(1) (**1a_{CeCp}**), **1a_{NdCp}**), 111.2(1) (**1a_{SmCp}**), 105.1(1) ° (**1a_{GdCp}** – **1a_{ErCp}**)], (Ln)O–Al–O(Si) [107.4(1) (**1a_{CeCp}**), **1a_{NdCp}**), 112.6(1) (**1a_{SmCp}**), 111.4(1) ° (**1a_{GdCp}** – **1a_{ErCp}**)] y (Si)O–Ln–O(Al) [90.4(1) (**1a_{SmCp}**), 84.9(1) ° (**1a_{GdCp}** – **1a_{ErCp}**)]. Otro factor importante es el tamaño de los ciclos formados, como es evidente al analizar los ángulos Ln–O–Si en los ciclos de seis miembros a lo largo de **1a_{CeCp}** – **1a_{ErCp}** [140.4(1) – 141.8(1)°] que difieren de los encontrados en **1a_{SmCp}** [122.0 (1)°]. Este comportamiento se atribuye a la formación de puentes de hidrógeno entre (Al)O(H)–HO(Si) en **1a_{CeCp}** y **1a_{NdCp}**, a la naturaleza donador-aceptor del enlace (Al)O(H)–LnO(Si) en los compuestos cíclicos de seis miembros **1a_{GdCp}** – **1a_{ErCp}** o a la formación de un ciclo de cuatro miembros en el compuesto espirocíclico **1a_{SmCp}** con ángulos agudos O–Sm–O [74.4 (1)°] y Sm–(μ-O)–Sm [106.6(1)°] análogo al encontrado en {Sm^{III}[μ-OSi(OⁱBu₃)₃][OSi(OⁱBu₃)₃]₂}₂ (58.1(2)° y

121.9(2)°, respectivamente).^[31] Este ciclo de cuatro miembros provoca un incremento importante en la tensión angular de **1a_{SmCp}** lo que se refleja en una desviación de la geometría tetraédrica del átomo de Sm1 con base en parámetros geométricos. La naturaleza cíclica de los compuestos es evidente al comparar las magnitudes de los ángulos Ln-O-Si en **1a_{CeCp}** – **1a_{ErCp}** [140.4(1) – 141.8(1)°, 122.0(1)° (**1a_{SmCp}**)] con los ángulos obtusos de los lantánido silicatos acíclicos {[OSi(O^tBu₃)₃]Ln^{III}(μ,η⁵:η⁵-C₅Me₅)Sm^{II}[μ-OSi(O^tBu₃)₃]Sm^{II}} [163.7(5) – 164.5(4)°; Ln = Sm, Gd]^[31] y {Sm^{III}[μ-OSi(O^tBu₃)₃][OSi(O^tBu₃)₃]₂}₂ (168.7(4)°)^[31]; o con los ángulos Ln-O-Si agudos en los ciclos de cuatro miembros en {Ln[OSi(O^tBu₃)₃](AlMe₃)(AlMe₄)₂} [110.4(1) (La),^[30a] 111.2(1)° (Pr)^[30b]]. De modo particular, los ángulos de enlace Al-O(H)-Ln o Al-O-Ln de los compuestos **1a_{SmCp}** – **1a_{ErCp}** son comparables a lo largo de la serie [135.3(1) – 133.3(1)°] y son consistentes con su naturaleza cíclica, al ser más agudos que los encontrados en los compuestos de coordinación acíclicos LAlMe(μ-O)LnCp₃ [Al-O-Ln = 167.4(3) (Dy), 168.6(1) (Er), 169.8(1)° (Yb)], LAl[C(Ph)CH(Ph)](μ-OH)Sm(CH₂SiMe₃)[NN](thf) (Sm-O-Al = 178.2(2)°) o LAl[C(Ph)CH(Ph)](μ-OH)Sm(O^tPr)[NN](thf) (Sm-O-Al = 174.2(2)°),^[54d] así como, a los aductos acíclicos LAlMe(μ-OH)LnCp₃ [Al-O(H)-Ln = 151.9(2) (Sm), 153.6(4)° (Dy)].^[54b] Finalmente, cabe destacar que el fragmento Al-O-Si en **1a_{CeCp}** – **1a_{ErCp}** muestra distancias Al–O(Si) (1.740(2) – 1.703(1) Å) y Si–O(Al) (1.610(1) – 1.644(1) Å) semejantes a las observadas en **1** (1.711(2), 1.602(2) Å, respectivamente) y por ende a aluminosilicatos mencionados anteriormente, lo que muestra una influencia reducida ante la coordinación del metal de las tierras raras; sin embargo, el ángulo Al-O-Si en **1** (132.8(1)°) se incrementa ligeramente ante la coordinación de los metales transicionales [133.2(1) – 139.2(1)°] debido a la sustitución del átomo de hidrógeno en el ciclo de seis miembros de **1** por uno de mayor radio atómico.

En resumen, las distancias de enlace Ln–O(Si) y Ln–O(Al) disminuyen de forma constante a lo largo del periodo en función del tipo de enlace y al radio atómico del metal lantánido, a diferencia de los enlaces Si–O(Ln) y Al–O(Ln) en donde el modo de enlace es el único factor que determina su magnitud, como es de esperarse para Al y Si. Por otro lado, los ángulos de enlace varían levemente respecto al modo de coordinación del ligante y no se observa una dispersión importante en ángulos con un átomo de oxígeno como vértice, a diferencia de lo encontrado en los aluminosilicatos con metales del grupo 4 **1a_{Ti}** – **1b_{Hf}** y **4a_{Ti}** – **4b_{Hf}**. Por otro lado, es importante destacar la dispersión en las características estructurales de los derivados de Sm discutidos anteriormente, ante los cambios en los números de oxidación y de coordinación, así como del tipo de ligantes alrededor del metal lantánido atribuido a la baja direccionalidad de los enlaces formados; este comportamiento es similar a lo mostrado anteriormente en los metalosilicatos con metales del grupo 4 aunque se acentúa de forma significativa en Sm debido a una mayor diversidad de números de coordinación.

La distorsión sobre las geometrías de coordinación de los átomos metálicos y de silicio presentes en los compuestos fueron analizadas con el programa SHAPE 2.0. Así, los valores Δ(T–4, SP–4) < 15% para los átomos de Nd, Ce, Al y Si con geometría tetraédrica y de Sm(1) con geometría cuadrada, validan

el uso de las magnitudes de la distorsión $\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)$ o $\varphi(SP-4 \rightarrow T-4)$ encontradas. Sin embargo, se observan valores $\Delta(T-4, SP-4) > 15\%$ para los metales Sm(2), Gd, Tb, Dy, Er e Y, que aunado a magnitudes muy superiores a 1 para todas las mediciones de la forma [S(SP-4), S(SS-4) o S(T-4)] indica que el estudio de la geometría mediante su comparación con poliedros ideales no se considera adecuado, aunque es posible confirmar su naturaleza tetraédrica. Este comportamiento se puede explicar por la poca direccionalidad y el carácter iónico preponderante de los enlaces con metales lantánidos, así como al desorden posicional y térmico alrededor de los átomos lantánidos presentes en las estructuras cristalinas (Tablas 15, D12 – D14, ver Apéndice D).

Tabla 15. Magnitud (%) de la distorsión tetraédrica [$\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)$] para los átomos de Ln, Al, Si en $\mathbf{1a}_{CeCp} - \mathbf{1a}_{YcP}$ o de la distorsión cuadrada [$\varphi(SP-4 \rightarrow T-4)$] para el átomo de Sm1 en $\mathbf{1a}_{SmCp}$.

	$\mathbf{1a}_{CeCp}$ [a]	$\mathbf{1a}_{NdCp}$ [b]	$\mathbf{1a}_{SmCp}$ [c]	$\mathbf{1a}_{GdCp}$ [d]	$\mathbf{1a}_{TbCp}$ [e]	$\mathbf{1a}_{DyCp}$ [f]	$\mathbf{1a}_{YcP}$ [g]	$\mathbf{1a}_{ErCp}$ [h]
Ln	15.2	15.4	34.7 ^[i] , 31.8 ^[j]	25.5	25.4	25.9	25.0	24.6
Al	14.1	14.1	12.5, 11.5	17.1	17.2	17.0	17.4	17.4
Si	5.8	6.0	6.3, 5.5	4.2	4.2	4.3	4.1	4.2

[a] Ln = Ce, [b] Ln = Nd, [c] Ln = Sm, [d] Ln = Gd, [e] Ln = Tb, [f] Ln = Dy, [g] Ln = Y, [h] Ln = Er, [i] = Sm(1), [j] = Sm(2).

Las distorsiones de los átomos de Nd y Ce con geometría tetraédrica en los aductos $\mathbf{1a}_{CeCp}$ (15.4 %) y $\mathbf{1a}_{NdCp}$ (15.2), así como para el átomo de Sm1 con una geometría cuadrada en $\mathbf{1a}_{SmCp}$ (34.7 %) son elevadas al compararlos con los metales transicionales del grupo 4. Este fenómeno se puede atribuir al incremento en el impedimento estérico alrededor del átomo lantanoide y a la reducción en la direccionalidad de los enlaces formados. En este contexto, la geometría preponderantemente cuadrada sobre el átomo de Sm(1) es asociada a una tensión anular mayor en el sistema espirocíclico, similar a lo observado previamente en el átomo de Sm^{II} del compuesto trimetálico Sm^{III}₂Sm^{II}L¹₄ [$L^1 =$ "BuN(CH₂-2-OC₆H₃-3,5-^tBu₂)₂]^[81] estabilizado también por un ligante voluminoso; estas conformaciones contrastan con la geometría tetraédrica distorsionada encontrada en la mayoría de los átomos de samario tetracoordinados.^[82] La distorsión de los átomos de aluminio en los aductos $\mathbf{1a}_{CeCp}$, $\mathbf{1a}_{NdCp}$ (14.1 %), y el espirociclo $\mathbf{1a}_{SmCp}$ (12.5 %) es un poco mayor a las encontrada en **1** (12.3 %) pero en el rango de las observadas en los aluminosilicatos heterobimetálicos del grupo 4 (8.9 – 14.1 %). Pero, los compuestos $\mathbf{1a}_{GdCp} - \mathbf{1a}_{ErCp}$ presentan la mayor distorsión calculada para aluminio (17.0 – 17.4 %) que se puede atribuir a la formación del ciclo inorgánico de seis miembros Al-O(H)-Ln-O-Si-O mediante el enlace de coordinación Al-O(H)---Ln. Es importante destacar que, la distorsión calculada para los átomos de silicio (4.1 – 6.3 %) no cambia con el modo de coordinación del ligante y es la menor respecto a los otros átomos.

7.3.1.1 Recapitulación del comportamiento químico observado en la síntesis de $\mathbf{1a}_{CeCp} - \mathbf{1a}_{ErCp}$.

El uso del LnCp₃ (Ln = Ce, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er e Y) ante **1** en tolueno con el fin de obtener lantánido aluminosilicatos impidió la formación sistemática compuestos con conectividad Al-O-Si-O-Ln-O

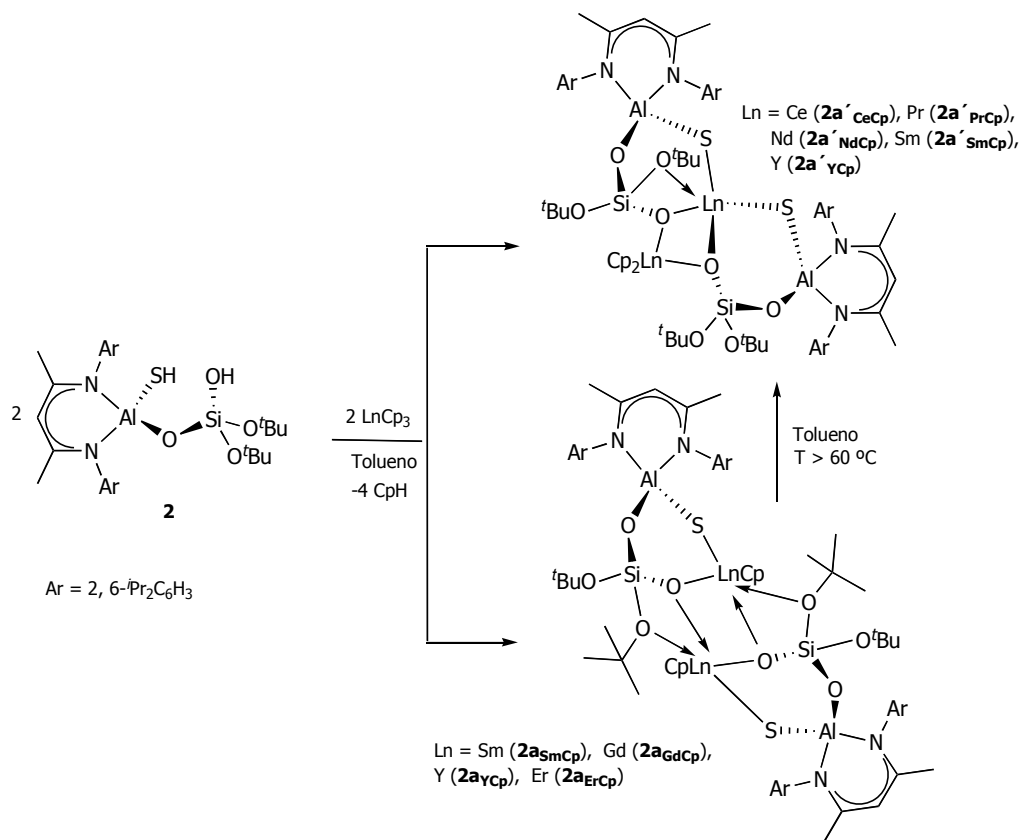
pero mostró cambios en el comportamiento ácido-base de los metales lantánidos y de los átomos de hidrógeno de los grupos hidróxido del ligante. Gracias a esto, es posible observar una mayor acidez para el átomo de hidrógeno del grupo Si–OH, lo que permite su sustitución con átomos lantánidos de radio intermedio o en el caso de los metales de mayor radio, una mayor disponibilidad de los pares de electrones libres en el oxígeno para formar enlaces de carácter donador-aceptor. Este comportamiento contrasta con lo encontrado para el grupo Al–OH, que solo es sustituido con Sm, mostrando un comportamiento de hidróxido metálico para el resto de los metales de la serie. Así, los resultados permiten encontrar una relación entre el carácter ácido del metal transicional y el radio atómico, con un máximo para Sm, lo que resalta la influencia de los factores estéricos impuestos por el sistema al romper una relación directa entre la acidez de los átomos y su dureza, es decir, la disminución gradual del radio atómico a lo largo del periodo. Sin embargo, se propone realizar cálculos teóricos con la finalidad de completar la descripción del sistema de forma cuantitativa.

7.3.2 Aluminosilicatos heterobimetálicos derivados de LnCp₃ y **2**.

De acuerdo al comportamiento observado entre **1** y LnCp₃ se decidió realizar la síntesis de lantánido aluminosilicatos derivados de **2** y LnCp₃, lo que permitiría un estudio de reactividad comparativo entre el comportamiento de los grupos Al–OH en **1** y Al–SH en **2**, así como su influencia sobre la acidez de los metales de las tierras raras. Por ende, se realizaron reacciones equimolares mediante la adición de una disolución de **2** a una suspensión de LnCp₃ (Ln = Ce, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er e Y) en tolueno a – 78 °C, de donde se aislaron los compuestos policíclicos asimétricos {[LAl(μ-S)(μ-O)Si(μ³-O)(O^tBu)₂]₂Ln}LnCp₂ [Ln = Y (**2a'**_{YCp}) y Sm (**2a'**_{SmCp})], con una conectividad análoga a la encontrada en **1a**_{SmCp}, a partir de una disolución sobresaturada del crudo de reacción en tolueno a temperatura ambiente. Dada la dificultad de obtener los compuestos para el resto de la serie de metales lantánidos, se planteó realizar la purificación a partir de la cristalización de la mezcla de reacción en tolueno a – 30 °C de donde se obtuvieron los compuestos policíclicos asimétricos {[LAl(μ-S)(μ-O)Si(μ³-O)(O^tBu)₂]₂Ln}LnCp₂ [Ln = Ce (**2a'**_{CeCp}), Pr (**2a'**_{PrCp}) y Nd (**2a'**_{NdCp})] y simétricos [LAl(μ-S)(μ-O)Si(μ-O)(μ-O^tBu)(O^tBu)LnCp]₂ [Ln = Sm (**2a**_{SmCp}), Gd (**2a**_{GdCp}), Tb (**2a**_{TbCp}), Er (**2a**_{ErCp}) e Y (**2a**_{YCp})]. (Esquema 12)

Los compuestos aislados son altamente solubles en disolventes orgánicos y fueron estudiados en disolución de C₆D₆ por RMN ¹H de donde se obtuvieron espectros con bandas anchas dentro de una ventana espectral superior a las 14 ppm (**2a**_{SmCp} – **2a**_{ErCp}, **2a'**_{CeCp} – **2a'**_{SmCp}) como muestra de la unión de un átomo paramagnético a **2**. En lo que respecta a los derivados diamagnéticos de Ytrio **2a**_{YCp} y **2a'**_{YCp}, los espectros de RMN ¹H y ¹³C muestran una secuencia de señales, con desplazamientos distintos para el esqueleto orgánico del ligante que puede ser asociada a una simetría C_{2v} en ambos casos. Aunado a ello, es posible observar señales para un sustituyente Cp por cada equivalente de **2** y la desaparición de las señales correspondientes a los átomos de hidrógeno de los grupos hidrosulfuro (Al–SH) y silanol (O₃Si–OH). Sin embargo, es notoria la presencia de dos señales en el espectro de RMN ²⁹Si{¹H} alrededor de – 99 ppm que

sumado a lo descrito anteriormente permite proponer la formación de dos compuestos distintos con proporción $(2\text{YcP})_2$ y grupos $-\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ no equivalentes (*Tabla 16 y Figura 27*).



Esquema 12. Síntesis de lantánido tioaluminosilicatos asimétricos $2\text{a}'_{\text{CeCp}} - 2\text{a}'_{\text{YCp}}$ y simétricos $2\text{a}_{\text{YCp}} - 2\text{a}_{\text{ErCp}}$.

Al considerar que la formación de los compuestos 2a_{YCp} y $2\text{a}'_{\text{YCp}}$ difiere en el incremento de la temperatura al aislarlos, se propuso estudiar el comportamiento de 2a_{YCp} en disolución de $\text{tol}-d^8$ a temperaturas mayores a $26\text{ }^\circ\text{C}$ por RMN ^1H , mostrando que existe una reacción de isomerización para formar $2\text{a}'_{\text{YCp}}$, compuesto obtenido previamente de una disolución sobresaturada de tolueno (*Figura 28*).

Tabla 16. Asignación de las señales (δ , ppm) en los espectros de RMN ^1H para **2**, 2a_{YCp} y $2\text{a}'_{\text{YCp}}$ en C_6D_6 .

Asignación	2	2a_{YCp}	$2\text{a}'_{\text{YCp}}$
$\gamma - \text{CH}$	1 s 4.87	1 s 5.02	1 s 4.90
$-\text{CH} - (^i\text{Pr})$	2 sep 3.63, 3.40	4 sep 4.74 – 3.24	4 sep 4.17 – 3.43
$-\text{CH}_3 (^i\text{Pr})$	4 d 1.55 – 1.07	8 d 1.82 – 1.04	8 d 1.87 – 1.03
$-\text{CH}_3$	1 s 1.54	2 s 1.41, 1.36	2 s 1.52, 1.49
$-\text{CH}_3 (^t\text{Bu})$	1 s 1.14	2 s 1.22, 1.14	2 s 1.33, 1.24
$-\text{Z}$	2 s 1.53, ^[a] - 0.45 ^[b]	1 s 6.78 ^[c]	1 s 6.06 ^[c]
Simetría	C_s	C_{2v}	C_{2v}

[a] Z = $-\text{OH}$, [b] Z = $-\text{SH}$, [c] Z = $-\text{Cp}$.

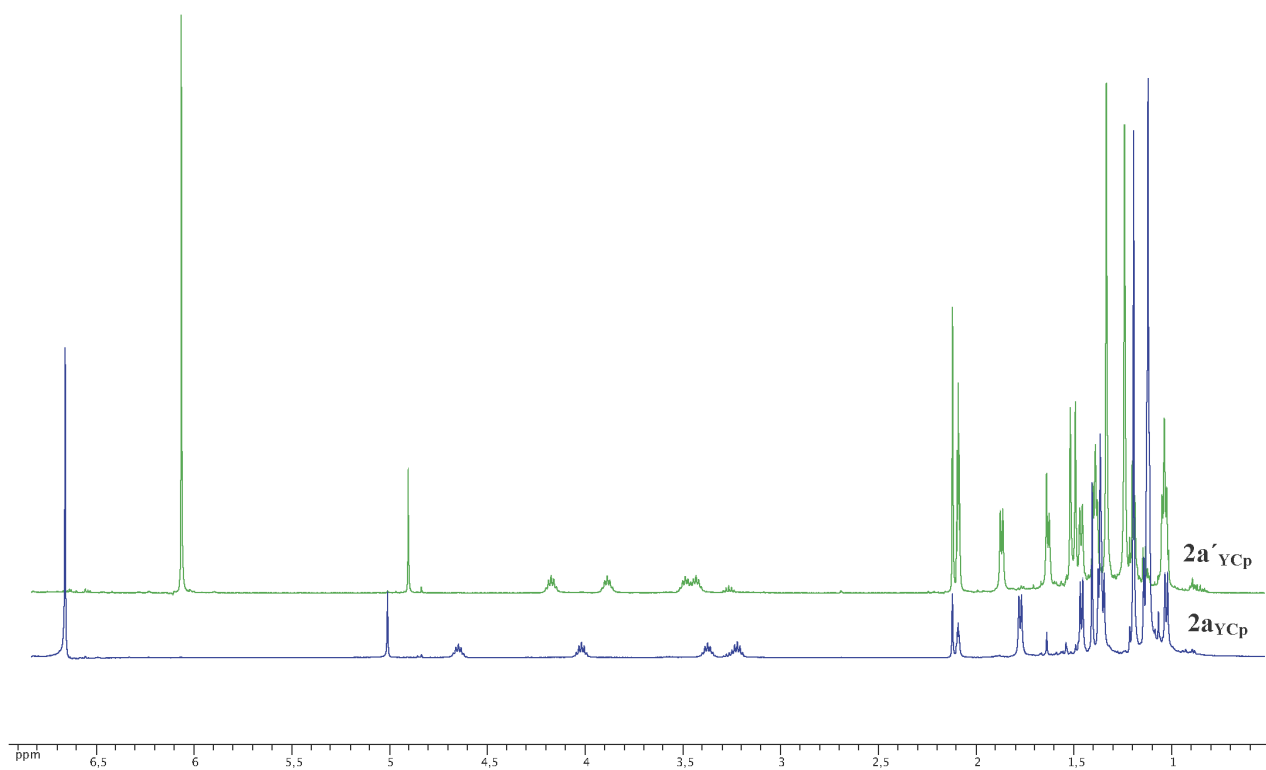


Figura 27. Espectros de RMN 1H de $2a_{YCp}$ y $2a'_{YCp}$ en $tol-d^8$.

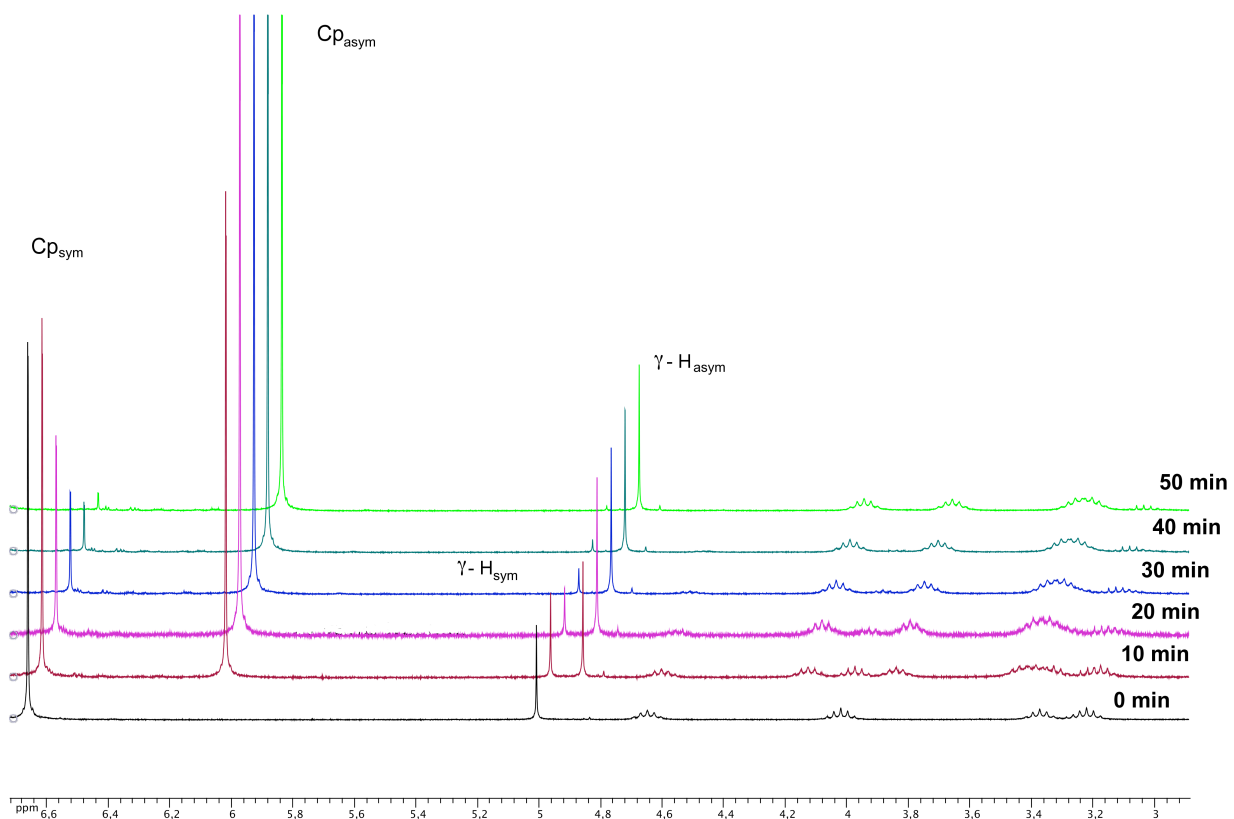


Figura 28. Isomerización de $2a_{YCp}$ a $2a'_{YCp}$ seguida por RMN 1H en $tol-d^8$ a $80\text{ }^\circ\text{C}$ en la región de δ 6.7 – 3.0 ppm.

Los espectros de IR en estado sólido de todos los compuestos ($2a_{SmCp}$ – $2a_{YCp}$, $2a'_{CeCp}$ – $2a'_{YCp}$) mostraron bandas para el esqueleto hidrocarbonado del ligante, así como la ausencia de las atribuidas a los grupos terminales –SH y –OH, lo que se atribuye a la formación de enlaces Ln–O y Ln–S. De forma complementaria, los análisis elementales de los compuestos corresponden a la formación de sistemas $(2LnCp)_2$ con diferentes cantidades de tolueno (*Tabla 17*). Sin embargo, a pesar de que los derivados de **2** son térmicamente estables por debajo de los 196 °C no pudieron ser ionizados por diversas técnicas lo que impidió caracterizarlos mediante espectrometría de masas.

Tabla 17. Análisis elemental de $2a_{CeCp}$ – $2a_{YCp}$, $2a'_{CeCp}$ – $2a'_{YCp}$.

	Fórmula	Teórico	Experimental
$2a_{SmCp} \cdot 0.50$ Tol	$C_{87.50}H_{130.00}Al_2N_4O_8S_2Si_2Sm_2$	C 57.08, H 7.12, N 3.04	C 57.08, H 7.33, N 2.93
$2a_{GdCp} \cdot 0.40$ Tol	$C_{86.80}H_{129.20}Al_2N_4O_8S_2Si_2Gd_2$	C 56.49, H 7.07, N 3.04	C 56.50, H 7.33, N 2.84
$2a_{ErCp} \cdot 0.75$ Tol	$C_{89.25}H_{132.00}Al_2N_4O_8S_2Si_2Er_2$	C 56.48, H 7.01, N 2.95	C 56.04, H 7.20, N 2.71
$2a_{YCp} \cdot 2.05$ Tol	$C_{98.35}H_{136.05}Al_2N_4O_8S_2Si_2Y_2$	C 63.48, H 7.71, N 3.01	C 63.48, H 8.18, N 2.97
$2a'_{CeCp} \cdot 1.60$ Tol	$C_{95.20}H_{138.80}Al_2N_4O_8S_2Si_2Ce_2$	C 59.50, H 7.28, N 2.92	C 59.42, H 7.48, N 2.83
$2a'_{NdCp} \cdot 0.70$ Tol	$C_{88.90}H_{131.60}Al_2N_4O_8S_2Si_2Nd_2$	C 57.97, H 7.19, N 3.02	C 57.52, H 7.52, N 2.79
$2a'_{SmCp} \cdot 0.45$ Tol	$C_{87.15}H_{129.60}Al_2N_4O_8S_2Si_2Sm_2$	C 57.00, H 7.11, N 3.05	C 57.01, H 7.29, N 2.83
$2a'_{YCp} \cdot 1.10$ Tol	$C_{91.70}H_{134.80}Al_2N_4O_8S_2Si_2Y_2$	C 62.11, H 7.66, N 3.16	C 62.11, H 7.75, N 3.10

El estudio de esta serie de compuestos mediante difracción de Rayos-X de monocristal se consideró fundamental para determinar de forma definitiva el modo de enlace en cada uno de los sistemas; por ello, se realizó un esfuerzo importante en la cristalización de los derivados y la posterior solución de las estructuras cristalinas, así como su refinamiento. Con base en ello, fue posible obtener cristales triclinicos adecuados a partir de disoluciones en tolueno de las mezclas de reacción de $2a_{SmCp}$, $2a_{GdCp}$, $2a_{YCp}$ y $2a_{ErCp}$ a – 30 °C; con un grupo espacial $P\bar{1}$, una molécula del compuesto y dos de tolueno en la unidad asimétrica para $2a_{GdCp}$, un sistema $P\bar{1}$ con cuatro moléculas de tolueno y dos del compuesto en la unidad asimétrica para los derivados isomorfos $2a_{YCp}$ y $2a_{ErCp}$, éste último en un sistema maclado conformado por cuatro dominios. Y finalmente, un segundo cristal maclado para $2a_{SmCp}$ con un grupo espacial $P\bar{1}$ que contiene una molécula del compuesto y otra de tolueno en la unidad asimétrica. En su conjunto, las estructuras moleculares de $2a_{SmCp}$ – $2a_{ErCp}$ confirman la sustitución los grupos –SH y –OH en **2** y el reemplazo de dos sustituyentes Cp⁻ de la esfera de coordinación del metal lantánido que derivan en la formación de enlaces Ln–S y Ln–O. Aunado a ello, es posible observar uniones de naturaleza donador-aceptor entre el átomo transicional y los átomos de oxígeno de un grupo terbutóxido (Ln---O^tBu) o de un grupo $[(\mu_3-O)(Si)]$ que puentea ambos metales lantánidos. Esto resulta en la formación de compuestos policíclicos simétricos inorgánicos en proporción LnCp:**2** (*Figura 29*).

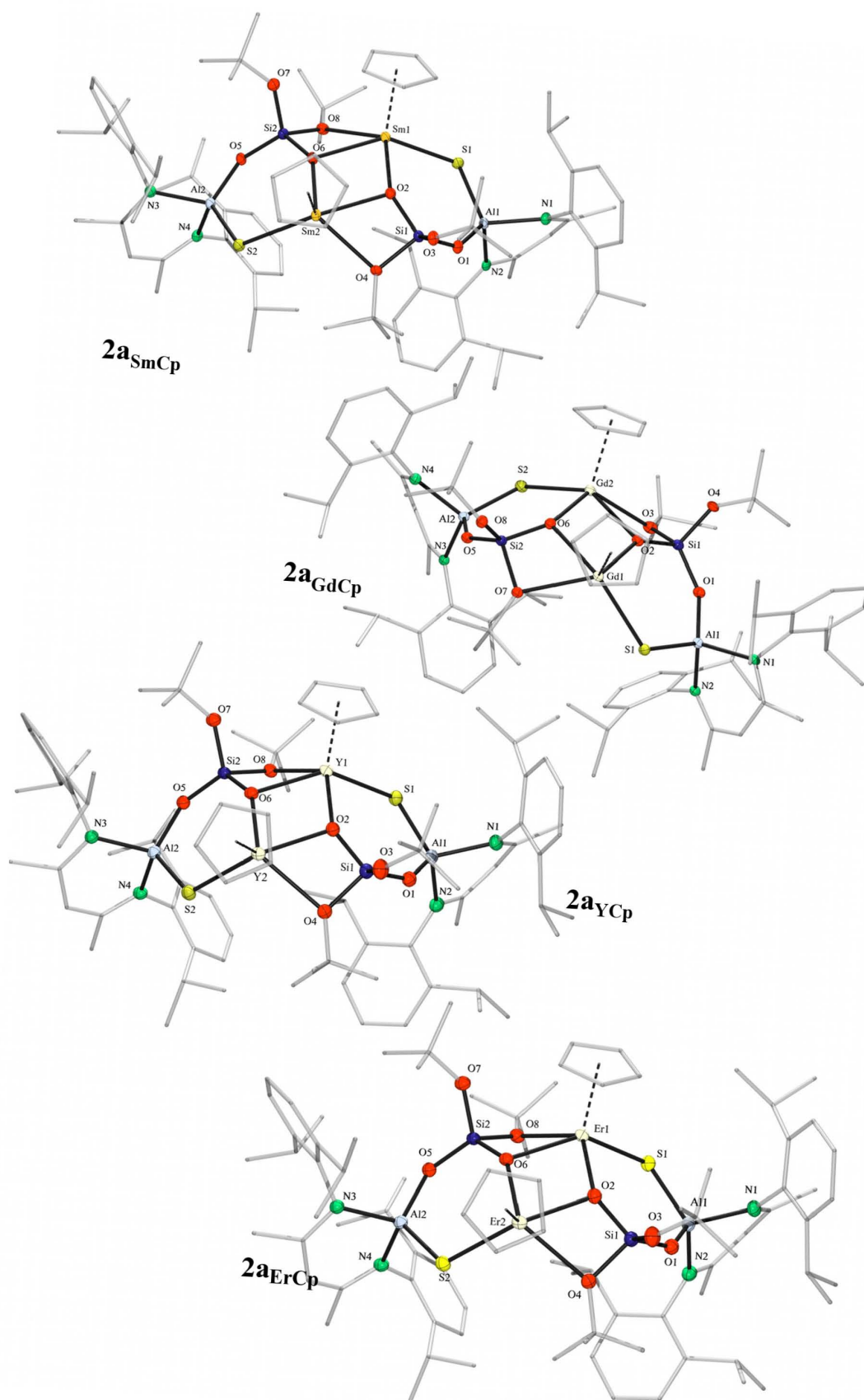


Figura 29. Estructuras moleculares de $2a_{SmCp}$, $2a_{GdCp}$, $2a_{YcP}$ y $2a_{ErCp}$ con elipsoides térmicos a un 50 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno, elipsoides térmicos para los átomos de carbono y segunda posición de los grupos Cp ($2a_{SmCp}$ – $2a_{ErCp}$), iPr ($2a_{YcP}$ y $2a_{ErCp}$), iBu ($2a_{SmCp}$ – $2a_{ErCp}$) o β -dicetoiminato ($2a_{YcP}$) se omiten por claridad.

De forma contrastante, los especímenes triclinicos aislados a partir de una disolución sobresaturada de $2a'_{SmCp}$ cristalizan en un grupo espacial $P\bar{1}$ con cuatro moléculas del compuesto y ocho de tolueno en la celda unitaria; la estructura molecular de éste muestra dos átomos lantánidos pentacoordinados pero a diferencia de los derivados simétricos poseen esferas de coordinación distintas [$LnCp_2S_2(\mu-O^tBu)$ y $LnS_2O_2(\mu-O^tBu)$] conformadas por la formación de dos enlaces Ln–S, dos Ln–O y dos Ln–Cp y cuatro enlaces de naturaleza donador-aceptor con átomos de oxígeno de grupos *ter*-butóxido ($Ln\cdots O^tBu$) o silóxido [$(\mu^3-O(Si))$]; lo que deriva en la estabilización de un compuesto policíclico asimétrico conformado por igual número y tamaño de ciclos pero distinta conectividad que los derivados simétricos (*Figura 30*).

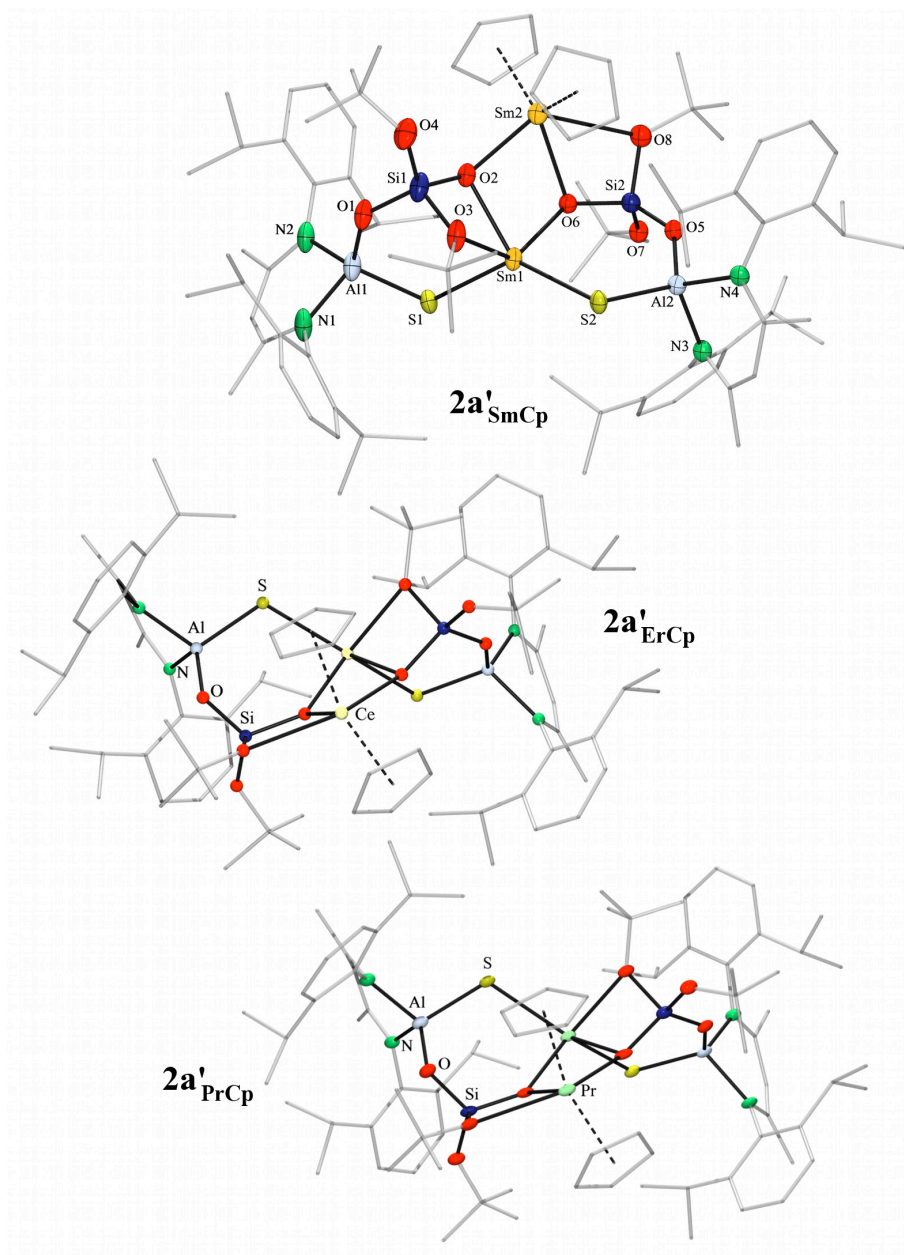


Figura 30. Estructura molecular de $2a'_{SmCp}$ y estudios de conectividad de $2a'_{CeCp}$ y $2a'_{PrCp}$. Los átomos de hidrógeno del esqueleto hidrocarbonado, elipsoides térmicos para los átomos de carbono y segunda posición del grupo tBu unido O(12), así como de los anillos inorgánicos de Al(1) y Al(4) en $2a'_{SmCp}$ se omiten por claridad.

El modo de enlace descrito anteriormente fue encontrado también en los modelos de conectividad calculados a partir de los datos de difracción de los cristales de $2a'_{CeCp}$ y $2a'_{PrCp}$, derivados de metales lantánidos de radio grande, y obtenidos de disoluciones de las mezclas de reacción correspondientes en tolueno a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Lamentablemente, los datos no tenían la calidad necesaria para poder obtener estructuras cristalinas pero ésta fue suficiente para determinar la conectividad de los átomos en los compuestos.

Los estudios de conectividad y el conjunto de la caracterización previa permite proponer que los compuestos derivados de metales lantánidos de radio intermedio o pequeño ($2a_{SmCp} - 2a_{ErCp}$) sintetizados y purificados a temperaturas menores a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ derivan en la formación de compuestos policíclicos simétricos; mientras que aquellos con metales lantánidos de radio grande ($2a'_{CeCp}$, $2a'_{PrCp}$ y $2a'_{NdCp}$) forman derivados policíclicos asimétricos en condiciones similares. Es importante destacar que los compuestos simétricos de radio intermedio o pequeño ($2a_{SmCp}$ y $2a_{YcP}$, respectivamente) sometidos a temperaturas mayores a los $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ comienzan un proceso de isomerización, caracterizado por RMN ^1H , a través de la disociación probable de los compuestos, la migración de un átomo Ln y un sustituyente Cp, formando así, compuestos policíclicos asimétricos ($2a'_{SmCp}$ y $2a'_{YcP}$, respectivamente) análogos a los encontrados en $1a_{SmCp}$, estableciendo a éstos últimos como los derivados termodinámicos del sistema. Aunado a ello, el alto contenido de moléculas de disolvente encontrado en las estructuras moleculares y modelos de conectividad calculados permite explicar el contenido de tolueno en los análisis elementales realizados.

En este contexto, el análisis comparativo de los parámetros geométricos calculados para la estructura cristalina de $2a'_{SmCp}$ respecto a $2a_{SmCp}$ (Tablas 18, 19, C9 y C10) permite observar una reducción en las longitudes de enlace Sm–O(Si), Sm–S(Al) y uno de los enlaces Sm–[μ -O'Bu], respecto al último compuesto, así como un pequeño incremento en la magnitud de los ángulos de los átomos metálicos, acompañada de la reducción significativa de los ángulos con átomos de O o S como vértice para el derivado termodinámico asimétrico $2a'_{SmCp}$. Este comportamiento concuerda con la hipótesis del átomo de oxígeno como factor para liberar la tensión angular planteado anteriormente. Con base en lo anterior y debido a que el número y tipo de enlaces, así como el tamaño de los ciclos inorgánicos formados en ambos compuestos es el mismo, las diferencias estructurales descritas anteriormente se consideran el motivo que determina la mayor estabilidad del compuesto asimétrico termodinámico ($2a'_{SmCp}$) sobre el análogo simétrico cinético ($2a_{SmCp}$).

De forma general, las características geométricas encontradas en las estructuras cristalinas de los compuestos de la serie ($2a'_{SmCp}$, $2a_{SmCp} - 2a_{ErCp}$) son estudiadas por fragmentos de acuerdo a lo realizado anteriormente. Así, las distancias de enlace Ln–[μ -O(Si)], Ln–[μ -O'Bu], Ln–S(Al) y Ln–Cp de los compuestos $2a_{SmCp} - 2a_{ErCp}$ disminuyen a lo largo de la serie en función del radio atómico del metal lantánido, mientras que los enlaces alrededor de los átomos de Al y Si son comparables para todos los compuestos. De forma particular, las cuatro distancias de enlace Ln–[μ -O(Si)] en cada uno de los compuestos se dividen claramente en dos grupos, las tipo compuesto de coordinación {Ln–[μ -O(Si)] =

2.296(4) ($2a'_{\text{SmCp}}$), 2.246(3) ($2a_{\text{SmCp}}$), 2.244(2) ($2a_{\text{GdCp}}$), 2.195(2) ($2a_{\text{YcP}}$), 2.184(3) Å ($2a_{\text{ErCp}}$)} y las de mayor longitud con carácter donador-aceptor {Ln-[μ -O'(Si)] = 2.390(5) ($2a'_{\text{SmCp}}$), 2.438(3) ($2a_{\text{SmCp}}$), 2.396(2) ($2a_{\text{GdCp}}$), 2.330(2) ($2a_{\text{YcP}}$), 2.328(3) Å ($2a_{\text{ErCp}}$)}. Este comportamiento es similar al observado en el metalosilicato {Sm^{III}[μ -OSi(O'Bu₃)₃][OSi(O'Bu₃)₃]₂}^[31] que también contiene dos átomos de samario pentacoordinados con enlaces Sm^{III}-[μ -O(Si)] (2.503(6), 2.701(6) Å) formando un ciclo de cuatro miembros. Estas magnitudes son mayores a las observadas en $2a'_{\text{SmCp}}$ y $2a_{\text{SmCp}}$, ya que provienen de un ciclo de menor tamaño (Tabla 18).

Tabla 18. Distancias (Å) seleccionadas para los aluminosilicatos heterobimetálicos $2a'_{\text{SmCp}}$ y $2a_{\text{SmCp}} - 2a_{\text{ErCp}}$.

Distancias (Å)	$2a'_{\text{SmCp}}$	$2a_{\text{SmCp}}$	$2a_{\text{GdCp}}$	$2a_{\text{YcP}}$	$2a_{\text{ErCp}}$
Ln-O(Si) ^[a]	2.296(4)	2.246(3)	2.244(2)	2.195(2)	2.184(3)
Ln-O(Si) ^[a]	2.390(5)	2.438(3)	2.396(2)	2.330(2)	2.328(3)
Ln-[μ -O'Bu]	2.447(4), 2.863(4)	2.544(3) ^[a]	2.534(2) ^[a]	2.492(2) ^[a]	2.480(3) ^[a]
Ln-S(Al) ^[a]	2.692(3)	2.733(1)	2.690(1)	2.643(1)	2.622(1)
Ln-Cp ^[a]	2.440(5)	2.424(1)	2.422(1)	2.372(1)	2.333(3)
Ln(1)-Ln(2)	3.643(1)	3.776(3)	3.728(3)	3.608(1)	3.595(2)
Al-O(Si) ^[a]	1.750(4)	1.747(3)	1.750(2)	1.753(2)	1.758(3)
Al-S(Ln) ^[a]	2.185(4)	2.176(2)	2.179(1)	2.180(1)	2.184(2)
Al-N ^[a]	1.922(6)	1.942(4)	1.939(2)	1.939(3)	1.931(4)
Si-O(Al) ^[a]	1.604(6)	1.602(3)	1.604(2)	1.603(2)	1.599(4)
Si-O(Ln) ^[a]	1.633(6)	1.618(3)	1.618(2)	1.618(2)	1.615(3)
Si-[μ -O'Bu]	1.665(7)	1.673(3) ^[a]	1.686(2) ^[a]	1.680(2) ^[a]	1.682(3) ^[a]
Si-O'Bu ^[a]	1.632(5)	1.622(3)	1.619(2)	1.618(2)	1.618(4)

[a] Distancias promedio.

Por otro lado, las diferencias en la magnitud de los enlaces Ln-[μ -O(Si)] en $2a_{\text{GdCp}}$ (2.244(2) Å) y $2a_{\text{YcP}}$ (2.195(2) Å) respecto a los enlaces Ln-O(Si) en $1a_{\text{GdCp}}$, {[OSi(O'Bu₃)₃]Gd^{III}(μ , η^5 : η^5 -C₅Me₅)Sm^{II}[μ -OSi(O'Bu₃)₃]Sm^{II}}^[31] (Gd-O(Si) = 2.127(1), 2.139(6) Å, respectivamente) y $1a_{\text{YcP}}$ (Y-O(Si) = 2.092(2) Å) se pueden atribuir a la naturaleza tipo puente del primer enlace, así como al incremento en el número de coordinación del metal transicional y al tipo de átomos donadores. También, es posible correlacionar un menor carácter básico para el átomo de oxígeno del grupo terbutóxido, respecto al de los grupos silóxido puente con carácter donador-aceptor, al encontrar mayores distancias de enlace Ln-[μ -O'Bu] [2.447(4) ($2a'_{\text{SmCp}}$), 2.544(3) ($2a_{\text{SmCp}}$), 2.534(2) ($2a_{\text{GdCp}}$), 2.492(2) ($2a_{\text{YcP}}$), 2.480(3) Å ($2a_{\text{ErCp}}$)] respecto a las Ln-[μ -O'(Si)] [2.390(5) ($2a'_{\text{SmCp}}$), 2.438(3) ($2a_{\text{SmCp}}$), 2.396(2) ($2a_{\text{GdCp}}$), 2.330(2) ($2a_{\text{YcP}}$), 2.328(3) Å ($2a_{\text{ErCp}}$)]. Así mismo, es importante destacar un incremento sustancial en la longitud del enlace Sm-[μ -O'Bu] en $2a'_{\text{SmCp}}$ (2.447(4) Å) y $2a_{\text{SmCp}}$ (2.544(3) Å) respecto al encontrado en el metalosilicato Sm^{III}[μ -

OSi(O^tBu₃)₃][OSi(O^tBu₃)₃]₂}^[31] (1.906(7) Å) que muestra el incremento de la acidez del metal transicional al estar rodeado de donadores duros (*Tabla 18*).

Una de las características más significativas de los compuestos **2a**_{SmCp} – **2a**_{ErCp} y **2a'**_{CeCp} – **2a'**_{YCp} fue el permitir la estabilización del fragmento Ln-S-Al por primera vez en compuestos moleculares por lo que su análisis se realizará comparándolos con otros tiolatos bimetalicos de tierras raras. De este modo, a pesar de las diferencias en número de coordinación, ligantes alrededor del metal de transición y la naturaleza del segundo metal, la longitud de enlace Ln–[μ-S(Al)] en los compuestos de la serie [2.692(3) (**2a'**_{SmCp}), 2.733(1) (**2a**_{SmCp}), 2.690(1) (**2a**_{GdCp}), 2.643(1) (**2a**_{YCp}), 2.622(1) Å (**2a**_{ErCp})] se encuentran muy cercanas al límite inferior de lo informado para los derivados bimetalicos de samario tetracoordinados [(C₅Me₅)₂Sm(μ-SPh)]₂^[83] y {[(C₅Me₅)₂Sm]₂Mo(μ-S₄)(PPh₄)^[84] {Sm–[μ-S(M)] = 2.936(1), 2.790(2) Å, respectivamente}, de gadolinio pentacoordinado [Cp₂Gd(*o*-H₂NC₆H₄S)]₂^[85] {Gd–[μ-S(Al)] = 2.828(2) Å} y de ytrio tetracoordinados [Cp₂Y(μ-SⁿBu)]₂^[86] y [(C₅Me₅)₂Y(μ-SPh)]₂^[83] {Y–[μ-S(Al)] = 2.744(2), 2.898(1) Å, respectivamente} o hexacoordinados {[(Me₃Si)₂NC(NCy)₂]₂Y(μ-SBz)}₂ (Cy = ciclohexilo, Bz = bencilo),^[87] [(Et₃SC)₂Y(μ-SCEt₃)Py₂]₂^[88] y {CpY[μ-η₂:η₁-SC₆H₄N=C(NHCy)NCy](THF)}₂^[85] {Y–[μ-S(Al)] = 2.818(3), 2.849(3), 2.814(2) Å, respectivamente}. Por otro lado, las distancias Al–[μ-S(Ln)] a lo largo de los compuestos de la serie [2.185(4) (**2a'**_{SmCp}), 2.176(1) (**2a**_{SmCp}), 2.179(1) (**2a**_{GdCp}), 2.180(1) (**2a**_{YCp}), 2.184(1) Å (**2a**_{ErCp})] son idénticas a las observadas en la sal del litio del ligante **2** {[LAl(SLi)(μ-O)Si(OLi·2thf)(O^tBu)₂]₂; Al– [μ⁴-S(Li)] = 2.189(1) Å},^[55a] pero menores a las de **2** (Al–SH = 2.222(1) Å) y varían ligeramente a lo largo de los compuestos de la serie a diferencia de lo observado para la unión Si–O(Ln) [1.633(6) (**2a'**_{SmCp}), 1.618(3) (**2a**_{SmCp}), 1.618(2) (**2a**_{GdCp}), 1.618(2) (**2a**_{YCp}), 1.615(3) Å (**2a**_{ErCp})] que se mantiene prácticamente constante.

En lo que respecta al análisis angular es posible encontrar una mayor dispersión en los valores de **2a'**_{SmCp} respecto a **2a**_{SmCp} – **2a**_{ErCp} debido a la naturaleza asimétrica (*Tabla 19*). De forma particular, los ángulos Al-S-Ln [108.5(2), 110.9(1) (**2a'**_{SmCp}), 114.8(1) (**2a**_{SmCp}), 115.1(1) (**2a**_{GdCp}), 116.3(1) (**2a**_{YCp}), 116.4(1)° (**2a**_{ErCp})] y S-Al-O [112.1(3), 114.5(3) (**2a'**_{SmCp}), 114.6(1) (**2a**_{SmCp}), 114.1(1) (**2a**_{GdCp}), 112.4(1) (**2a**_{YCp}), 112.0(1)° (**2a**_{ErCp})] se puede observar una pequeña variación a lo largo de la serie en función del radio atómico del metal transicional. A diferencia de lo observado en los ángulos del mismo ciclo de seis miembros O-Ln-S [88.4(2), 93.8(2) (**2a'**_{SmCp}), 89.9(1) (**2a**_{SmCp}), 90.8(1) (**2a**_{GdCp}), 90.8(1) (**2a**_{YCp}), 91.0(1)° (**2a**_{ErCp})], Al-O-Si [139.1(3) (**2a'**_{SmCp}), 139.9(1) (**2a**_{SmCp}), 140.2(1) (**2a**_{GdCp}), 139.8(1) (**2a**_{YCp}), 139.6(2)° (**2a**_{ErCp})], Ln-O-Si [100.4(3), 137.4(2) (**2a'**_{SmCp}), 145.0(1) (**2a**_{SmCp}), 144.1(1) (**2a**_{GdCp}), 144.0(1) (**2a**_{YCp}), 144.3(2)° (**2a**_{ErCp})], (Al)O-Si-O(Ln) [114.1(4) (**2a'**_{SmCp}), 115.4(1) (**2a**_{SmCp}), 115.2(1) (**2a**_{GdCp}), 115.5(1)° (**2a**_{YCp}), 115.4(2)° (**2a**_{ErCp})]. Los cambios en las magnitudes mostradas son pequeños y se observa principalmente en los ángulos que están conformados por algún átomo de S. Este comportamiento es más claro en los ciclos de cuatro miembros de los tiolatos bimetalicos discutidos anteriormente, que presentan una amplia dispersión para los ángulos M1-S-M2 [86.2(1) – 118.41(2)°] y S-Ln-S [61.59(2) – 101.1(1)°], atribuida a la flexibilidad del calcógeno y a la poca direccionalidad de los enlaces de los metales lantánidos.

Tabla 19. Ángulos (°) de enlace seleccionados para los aluminosilicatos heterobimetálicos $2a'_{SmCp}$ y $2a_{SmCp} - 2a_{ErCp}$.

Ángulos (°)	$2a'_{SmCp}$	$2a_{SmCp}$	$2a_{GdCp}$	$2a_{Y_{Cp}}$	$2a_{ErCp}$
(Si)O-Ln-O(Si)	73.3(2), 76.8(2)	72.6(1) ^[a]	73.2(1) ^[a]	74.3(1) ^[a]	74.4(1) ^[a]
(Si)O-Ln-[μ-O'Bu]	61.0(2)	58.2(1) ^[a]	59.2(1) ^[a]	60.2(1) ^[a]	60.4(1) ^[a]
(Si)O-Ln-S(Al)	88.4(2), 93.8(2)	89.9(1) ^[a]	90.8(1) ^[a]	90.8(1) ^[a]	91.0(1) ^[a]
(Si)O-Al-S(Ln)	112.1(3), 114.5(2)	114.6(1) ^[a]	114.1(1) ^[a]	112.4(1) ^[a]	112.0(1) ^[a]
N-Al-N ^[a]	96.8(3)	94.5(1)	94.8(1)	94.0(1)	94.3(2)
(Al)O-Si-O(Ln) ^[a]	114.1(4)	115.4(1)	115.2(1)	115.5(1)	115.4(2)
(Ln)O-Si-[μ-O'Bu]	94.9(3)	94.9(1) ^[a]	95.2(1) ^[a]	94.6(1) ^[a]	94.5(2) ^[a]
Si-O-Ln	100.4(3), 137.4(2)	145.0(2) ^[a]	144.1(1) ^[a]	144.0(1) ^[a]	144.3(2) ^[a]
Al-O-Si ^[a]	139.1(3)	139.9(2)	140.2(1)	139.8(1)	139.6(2)
Si-[μ-O'(Bu)]-Ln	95.3(3)	97.6(1) ^[a]	96.6(1) ^[a]	95.8(1) ^[a]	95.8(1) ^[a]
Al-S-Ln	108.5(2), 110.9(1)	114.8(1) ^[a]	115.1(1) ^[a]	116.3(1) ^[a]	116.4(1) ^[a]
Ln-O-Ln ^[a]	102.0(2)	107.4(1)	106.8(1)	105.7(1)	105.6(1)

[a] Ángulos promedio.

Los ángulos restantes en $2a'_{SmCp}$, $2a_{SmCp} - 2a_{ErCp}$ son más agudos debido a que se encuentran involucrados en ciclos de cuatro miembros, aunque, también se pueden dividir en aquellos que varían sutilmente en función de la magnitud del radio atómico del metal transicional O-Ln-O [73.3(2), 76.8(2) ($2a'_{SmCp}$), 72.6(1) ($2a_{SmCp}$), 73.2(1) ($2a_{GdCp}$), 74.3(1) ($2a_{Y_{Cp}}$), 74.4(1)° ($2a_{ErCp}$)], Ln-O-Ln [102.0(2) ($2a'_{SmCp}$), 107.4(1) ($2a_{SmCp}$), 106.8(1) ($2a_{GdCp}$), 105.7(1) ($2a_{Y_{Cp}}$), 105.6(1)° ($2a_{ErCp}$)], (Si)O-Ln-(μ-O'Bu) [61.0(2) ($2a'_{SmCp}$), 58.9(1) ($2a_{SmCp}$), 59.2(1) ($2a_{GdCp}$), 60.2(1) ($2a_{Y_{Cp}}$), 60.4(1)° ($2a_{ErCp}$)] o Si-(μ-O'Bu)-Ln [95.3(3) ($2a'_{SmCp}$), 97.6(1) ($2a_{SmCp}$), 96.6(1) ($2a_{GdCp}$), 95.8(1) ($2a_{Y_{Cp}}$), 95.8(1)° ($2a_{ErCp}$)], y aquellos con un comportamiento constante a lo largo de la serie que tienen en común al átomo de Si como vértice (Al)O-Si-O(Ln) [114.1(4) ($2a'_{SmCp}$), 115.4(1) ($2a_{SmCp}$), 115.2(1) ($2a_{GdCp}$), 115.5(1) ($2a_{Y_{Cp}}$), 115.4(2)° ($2a_{ErCp}$)], Ln-Si-(μ-O'Bu) [94.9(3) ($2a'_{SmCp}$), 94.9(1) ($2a_{SmCp}$), 95.2(1) ($2a_{GdCp}$), 94.6(1) ($2a_{Y_{Cp}}$), 94.5(2)° ($2a_{ErCp}$)]. Todos los ángulos presentes en $2a'_{SmCp}$, $2a_{SmCp} - 2a_{Y_{Cp}}$ corresponden a su naturaleza cíclica, como es posible determinar al encontrar similitudes importantes en los ángulos internos de los ciclos de seis miembros en los derivados de **2** y **1**, Ln-O-Si [100.4(3) – 145.0(2)° ($2a'_{SmCp}$, $2a_{SmCp} - 2a_{ErCp}$), 122.0(1) – 141.8(1)° ($1a_{CeCp} - 1a_{ErCp}$)], Ln-E-Al [E = S, 108.5(2) – 116.3(2)° ($2a'_{SmCp}$, $2a_{SmCp} - 2a_{ErCp}$); E = O, 133.2(1) – 135.3(1)° ($1a_{SmCp} - 1a_{ErCp}$)], (Al)E-Ln-O(Si) [E = S, 88.4(2) – 93.8(2)° ($2a'_{SmCp}$, $2a_{SmCp} - 2a_{ErCp}$); E = O, 84.1(1) – 90.4(1)° ($1a_{SmCp} - 1a_{ErCp}$)], (Ln)E-Al-O(Si) [E = S, 112.0(1) – 114.6(1)° ($2a'_{SmCp}$, $2a_{SmCp} - 2a_{ErCp}$); E = O, 103.3(1) – 111.2(1)° ($1a_{CeCp} - 1a_{ErCp}$)] y (Ln)O-Si-O(Al) [114.1(4) – 115.5(1)° ($2a'_{SmCp}$, $2a_{SmCp} - 2a_{ErCp}$), 107.3(1) – 112.6(1)° ($1a_{CeCp} - 1a_{ErCp}$)]. Sin embargo, las pequeñas diferencias en las magnitudes de estos puede ser atribuida principalmente a las diferencias en el radio atómico de los

átomos de azufre y oxígeno. Este comportamiento también se ve reflejado en los ciclos de cuatro miembros en ambos derivados, O-Ln-O [72.6(1) – 76.8(1)° ($2a'_{SmCp}$, $2a_{SmCp} - 2a_{ErCp}$), 74.4 (1)° ($1a_{SmCp}$)] y Ln-O-Ln [102.2(1) – 107.4(1)° ($2a'_{SmCp}$, $2a_{SmCp} - 2a_{ErCp}$), 106.6(1)° ($1a_{SmCp}$)], por ende, los ángulos en $2a'_{SmCp}$, $2a_{SmCp} - 2a_{ErCp}$ serán más agudos que en los aluminosilicatos de las tierras raras acíclicos discutidos anteriormente y comparables a los que poseen anillos equivalentes.

Por último, es posible encontrar cambios muy pequeños en el fragmento Al-O-Si de $2a'_{SmCp}$, $2a_{SmCp} - 2a_{ErCp}$ con distancias Al-O(Si) (1.747(3) – 1.758(3) Å) y Si-O(Al) (1.599(4) – 1.604(2) Å) cercanas a las de **2** (1.720(2), 1.591(2) Å, respectivamente) y por ende a aluminosilicatos mencionados anteriormente, sin embargo el ángulo Al-O-Si en **2** (146.5(1)°) disminuye ante la coordinación de los metales de las tierras raras [139.1(1) – 140.2(1)°] probablemente por la formación de ciclos de seis y cuatro miembros. De forma general la presencia del átomo de azufre en el sistema aluminosilicato provoca una disminución en el impedimento estérico del sistema y por ende, un incremento en la acidez y el número de coordinación de los metales transicionales; por otro lado, el incremento en la dispersión de los parámetros geométricos de $2a'_{SmCp}$, $2a_{SmCp} - 2a_{ErCp}$ respecto a los derivados de **1**, sugiere una reducción en la direccionalidad de los enlaces formados asociada a una reducción en la dureza del átomo donador. Así, es posible encontrar una conectividad más compleja pero que corresponde a la naturaleza de los enlaces o ciclos formados y puede ser comparado con lo observado en fragmentos de compuestos sintetizados con anterioridad. Aunado a ello se propone que la formación de derivados asimétricos termodinámicos se encuentra relacionada con la reducción en la longitud de los enlaces alrededor del centro Ln y de la tensión angular en los sistemas policíclicos basada en la dispersión de magnitudes de los ángulos que poseen un átomo de oxígeno o azufre en el vértice.

La distorsión en la geometría de coordinación de los átomos metálicos y de silicio fue calculada con el programa SHAPE 2.0 arrojando valores de $\Delta(T-4, SP-4) < 15\%$ para los átomos de aluminio y silicio que validan el uso de las magnitudes de la distorsión $\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)$ encontradas. Pero, una vez más se encontraron valores ($\Delta(SPY-5, TBPY-5) > 15\%$ para los metales Ce, Pr, Sm, Gd, Y y Er que aunado a magnitudes muy superiores a uno para todas las mediciones de la forma [S(PP-5), S(JTBPY-5), S(vOC-5), S(TBPY-5) o S(SPY-5)] impide el estudio de la geometría mediante su comparación con poliedros ideales. A pesar de ello, la menor magnitud de la medición de la forma para todos los átomos lantánidos es la de una pirámide de base cuadrada [S(SPY-5) = 4.88 ($2a'_{Ce(1)Cp}$), 6.35 ($2a'_{Ce(2)Cp}$), 4.67 ($2a'_{Pr(1)Cp}$), 4.84 ($2a'_{Sm(1)Cp}$), 4.08 ($2a_{Sm(1)Cp}$), 4.14 ($2a_{Sm(2)Cp}$), 4.72 ($2a_{Gd(1)Cp}$), 4.60 ($2a_{Gd(2)Cp}$), 3.62 ($2a_{Y(1)Cp}$), 3.86 ($2a_{Y(2)Cp}$), 3.78 ($2a_{Er(1)Cp}$), 3.51 ($2a_{Er(2)Cp}$)]. En este caso, el comportamiento se puede atribuir exclusivamente a la baja direccionalidad y el carácter iónico de los enlaces en donde se involucra a un metal lantánido, ya que a diferencia de los lantánido aluminosilicatos derivados de **1** ($1a_{GdCp} - 1a_{ErCp}$) sólo se observa desorden térmico alrededor de uno de los metales transicionales y las magnitudes S(SPY-5) son comparables (*Tablas 19, D15 – D17, ver Anexo D*).

Tabla 20. Valores de la medida de la forma respecto a una pirámide de base cuadrada [$S(SPY-5)$] para los átomos Ln y de la magnitud (%) de la distorsión tetraédrica [$\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)$] para los átomos de Al, Si en $2a_{SmCp} - 2a_{YCp}$.

	$2a_{Sm(1)Cp}^{[a]}$	$2a_{Sm(2)Cp}^{[a]}$	$2a_{Gd(1)Cp}^{[b]}$	$2a_{Gd(2)Cp}^{[b]}$	$2a_{Y(1)Cp}^{[c]}$	$2a_{Y(2)Cp}^{[c]}$	$2a_{Er(1)Cp}^{[d]}$	$2a_{Er(2)Cp}^{[d]}$
Ln	4.08	4.14	4.72	4.60	3.62	3.86	3.78	3.51
Al	16.8	16.5	16.2	16.4	18.3	18.6	18.7	18.2
Si	13.7	14.3	14.3	13.3	13.7	14.5	14.5	13.7
	$2a'_{Ce(1)Cp}^{[e]}$	$2a'_{Ce(2)Cp}^{[e]}$	$2a'_{Pr(1)Cp}^{[f]}$	$2a'_{Pr(2)Cp}^{[f]}$	$2a'_{Sm(1)Cp}^{[a]}$	$2a'_{Sm(2)Cp}^{[a]}$		
Ln	4.88	6.35	4.67	6.08 ^[g]	4.84	5.62 ^[g]		
Al	15.9	16.4	17.1	17.2	16.9	16.0		
Si	12.8	9.8	10.9	11.5	11.8	9.9		

[a] Ln = Sm, [b] Ln = Gd, [c] Ln = Y, [d] = Er, [e] = Ce, [f] = Pr, [g] = Medida de la forma de bipirámide trigonal [S(TBPY-5)].

Por otro lado, la distorsión tetraédrica calculada para los átomos de aluminio en los compuestos de la serie es similar a la observada en los derivados cíclicos $1a_{GdCp} - 1a_{YCp}$ (17.0 – 17.4 %) pero puede ser dividida en dos grupos $2a'_{CeCp} - 2a'_{SmCp}$ (15.9 – 17.2 %) y $2a_{SmCp} - 2a_{ErCp}$ (16.2 – 18.6 %); ésta incrementa para el metal con el menor radio en donde se espera que la formación del ciclo de seis miembros Ln-O-Si-O-Al-S presente un mayor impedimento estérico. En el mismo orden de ideas, los átomos de silicio presentan la mayor distorsión encontrada en $2a'_{CeCp} - 2a'_{SmCp}$ (9.8 – 11.8 %) y $2a_{SmCp} - 2a_{ErCp}$ (13.3 – 14.5 %), respecto a los aluminosilicatos heterobimetálicos discutidos anteriormente (3.0 – 6.8 %), desviándose de la geometría tetraédrica a causa del enlace Ln--[μ -O^tBuSiO₃] formado. Es importante destacar que existe una reducción entre las magnitudes de la distorsión de los átomos de aluminio y silicio de los derivados asimétricos termodinámicos ($2a'_{CeCp} - 2a'_{SmCp}$) respecto a los simétricos cinéticos ($2a_{SmCp} - 2a_{ErCp}$) que permite explicar desde un punto de vista estérico la estabilidad de los primeros conforme a lo planteado con base en el análisis de los parámetros geométricos realizado con antelación.

7.3.2.1 Recapitulación del comportamiento químico observado en la síntesis de $2a_{CeCp} - 2a_{ErCp}$.

En su conjunto, la evidencia experimental muestra la sustitución sistemática de los grupos Al-SH y Si-OH en **2** con los LnCp₃ (Ln = Ce, Sm, Gd, Tb, Er, Y) con metales lantánidos de diversos radios atómicos en un disolvente no coordinante, fenómeno que contrasta con lo observado con **1** e indica un incremento en la acidez del átomo de hidrógeno en el grupo hidrosulfuro (Al-SH) respecto al del grupo Al-OH en **1**. En este contexto, a diferencia de $1a_{CeCp} - 1a_{YCp}$, los compuestos $2a_{SmCp} - 2a_{YCp}$ y $2a'_{CeCp} - 2a'_{YCp}$ forman dos enlaces de naturaleza donador-aceptor, (Ln--O^tBu) y [Ln(1)--O(Si)], resultando en metales de tierras raras pentacoordinados; característica atribuida a la reducción de la imposición estérica del L sobre el sistema dada la presencia de un átomo donador (S) de mayor tamaño. Esto deriva en la formación de lantánido aluminosilicatos policíclicos simétricos ($2a_{SmCp} - 2a_{ErCp}$) y asimétricos ($2a'_{CeCp} - 2a'_{YCp}$) que contienen ciclos inorgánicos de seis y cuatro miembros con conectividades (-Ln-O-Si-O-Al-S)₂ y (-Ln-O-Si-O-) o (-Ln-O-Ln-O-), respectivamente. De forma complementaria, fue posible establecer la

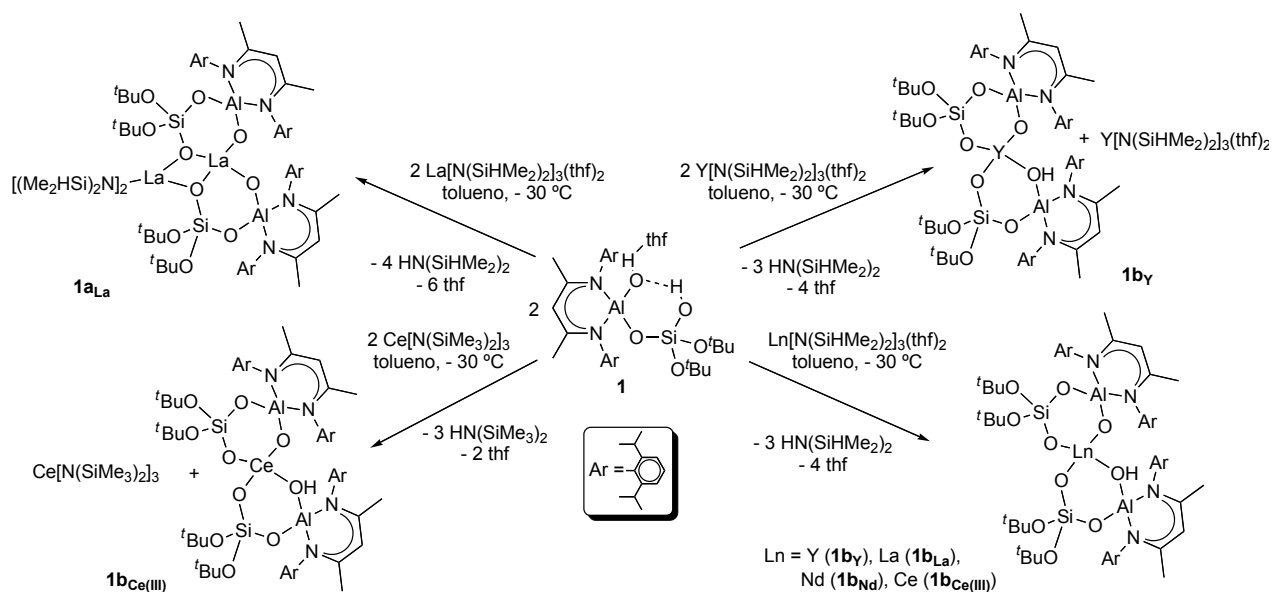
relación entre los dos modos de enlace mediante las reacciones de isomerización de $2\mathbf{a}_{LnCp}$ a $2\mathbf{a}'_{LnCp}$ ($Ln = Y, Sm$; caracterizada por RMN 1H para el metal diamagnético); evidencia que sugiere la formación de un producto termodinámico asimétrico ($2\mathbf{a}'_{LnCp}$) derivado del producto cinético simétrico ($2\mathbf{a}_{LnCp}$) por un probable mecanismo de disociación de ligante. A partir de esta información se puede establecer claramente un modo de enlace preferente en función del radio atómico del metal transicional y por ende de su dureza; en donde la formación de productos termodinámicos se observa para metales blandos o de radio grande ($2\mathbf{a}'_{CeCp} - 2\mathbf{a}'_{NdCp}$) y de productos cinéticos para metales duros o de radio intermedio-pequeño ($2\mathbf{a}_{SmCp} - 2\mathbf{a}_{YCp}$), los cuales al ser calentados a temperaturas mayores a los 80 °C tienden a isomerizar para formar los derivados termodinámicos correspondientes ($2\mathbf{a}'_{SmCp} - 2\mathbf{a}'_{YCp}$) debido a una reducción en la tensión angular de los sistemas. En su conjunto, estos resultados muestran una relación sutil entre los requerimientos electrónicos y termodinámicos de los metales lantánidos en el sistema, así como la tendencia a realizar procesos disociativos. Finalmente, a partir del estudio comparativo de la reactividad entre **1** y **2** ante $LnCp_3$ es posible la influencia de los átomos donadores y el impedimento estérico, características inherentes a cada ligante, sobre la acidez, modo de enlace y número de coordinación de los metales de las tierras raras.

7.4 Síntesis de aluminosilicatos heterobimetálicos derivados de amiduros del grupo 3 y lantánidos.

De acuerdo a lo discutido en la sección anterior, la síntesis de lantánido aluminosilicatos con conectividad Ln-O-Si-O-Al-O mediante la sustitución completa y sistemática de los ligantes **1** – **4** ante precursores LnCp₃ de metales lantanoides con radios covalentes grande, intermedio y pequeño, resultó infructuosa. Por este motivo, se propuso el uso de otro tipo de precursores de metales de las tierras raras y se realizó una estancia de investigación en el grupo del Prof. Anwander con amplia experiencia en el área. A lo largo de ésta se estudió la reactividad los ligantes **1** – **4** en disolventes no coordinantes ante hexametilén y tetrametilén disilazanos de metales de las tierras raras {Ln[N(SiMe₃)₂]₃ y Ln[N(SiHMe₂)₂]₃(thf)₂, respectivamente; Ln = Y, La, Ce, Nd}, por ser accesibles para una buena cantidad de los elementos de la serie, contar con mejores grupos salientes cuyos posibles subproductos de reacción pueden ser removidos del sistema con relativa facilidad y la posibilidad de encontrar su síntesis informada de forma detallada.

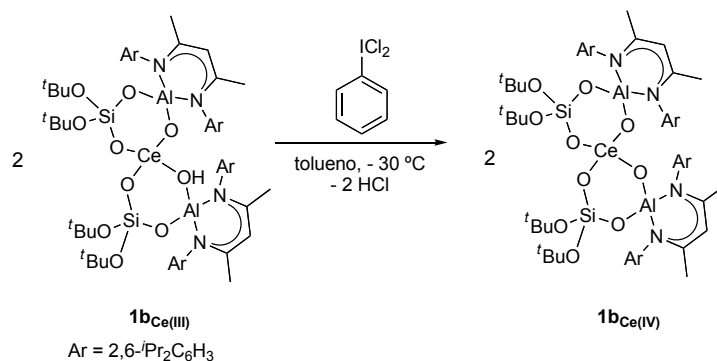
7.4.1 Aluminosilicatos heterobimetálicos derivados de Ln[N(SiMe₃)₂]₃ o Ln[N(SiHMe₂)₂]₃(thf)₂ y **1**.

De acuerdo al enfoque empleado desde el inicio del proyecto, la primera aproximación en la síntesis de lantánido aluminosilicatos a partir de amiduros de metales lantánidos o del grupo 3 fue realizada usando **1** como ligante. De este modo, se realizaron reacciones equimolares entre **1** y los Ln[N(SiHMe₂)₂]₃(thf)₂ (Ln = Y, La) en tolueno a – 30 °C, con el fin de facilitar la caracterización de los posibles productos por RMN. De éstas, se aisló mediante cristalización de disoluciones de tolueno a –30 °C: un derivado policíclico de lantano [LAl(μ-O)₂Si(μ³-O)(O^tBu)₂]₂La₂[N(SiHMe₂)₂]₂ (**1a_{La}**) y un compuesto espirocíclico de ytrio derivado de la reacción 2:1 ligante/metal [LAl(μ-O)₂Si(μ-O)(O^tBu)₂][LAl(μ-OH)(μ-O)Si(μ-O)(O^tBu)₂]Y (**1b_Y**), desplazando completamente los ligantes amiduro del precursor metálico (*Esquema 13*). Una vez confirmada la posibilidad de obtener compuestos heterobimetálicos a partir de los precursores del grupo 3, se adecuaron las condiciones para obtener los productos de las reacciones 2:1 ligante/metal para los metales del grupo 3 y Ce(III) con la finalidad de explorar su química redox, aislando así los compuestos [LAl(μ-O)₂Si(μ-O)(O^tBu)₂][LAl(μ-OH)(μ-O)Si(μ-O)(O^tBu)₂]Ln [Ln = Y (**1b_Y**), La (**1b_{La}**), Ce (**1b_{Ce}**)]. Es importante mencionar que los intentos por obtener el derivado de ytrio de la reacción equimolar han resultado infructuosos. Inclusive el uso de un amiduro con mayor impedimento estérico en lantánidos de radio grande y menor acidez, Ce[N(SiMe₃)₂]₃, resultó en la formación del producto de la reacción 2:1 ligante/metal **1b_{Ce}** atribuido al incremento en la reactividad del precursor metálico dada la ausencia de thf en la esfera de coordinación (*Esquema 13*).



Esquema 13. Síntesis de lantánido aluminosilicatos $\mathbf{1a}_{\text{La}}$, $\mathbf{1b}_Y - \mathbf{1b}_{\text{Ce(III)}}$.

La estabilización del ión Ce^{III} nos permitió explorar la química redox del metal a partir de la mezcla de disoluciones equimolares de $\mathbf{1b}_{\text{Ce}}$ y el agente oxidante dicloruro de iodofenilo (III), usado en la síntesis de $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{R}_3\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{Cp}, \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$),^[89] en tolueno a -30°C ; de esta reacción se aisló un compuesto diamagnético $[\text{La}(\mu\text{-O})_2\text{Si}(\mu\text{-O})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2\text{Ce}$ [$\mathbf{1b}_{\text{Ce(IV)}}$] por cristalización de una disolución de la mezcla de reacción en tolueno a -30°C (Esquema 14).



Esquema 14. Reacción de oxidación de $\mathbf{1b}_{\text{Ce(III)}}$ a $\mathbf{1b}_{\text{Ce(IV)}}$.

Los compuestos $\mathbf{1a}_{\text{La}} - \mathbf{1b}_{\text{Ce(IV)}}$ son solubles en disolventes orgánicos y fueron estudiados en disolución de C_6D_6 mediante RMN ^1H y ^{13}C . En lo relativo al patrón de señales para el esqueleto orgánico del producto de la reacción equimolar, $\mathbf{1a}_{\text{La}}$, es posible observar un patrón que corresponde a una simetría C_s , similar al encontrado en los compuestos espirocíclicos $\mathbf{1b}_{\text{Ti}} - \mathbf{1b}_{\text{Hf}}$, $\mathbf{4b}_{\text{Ti}} - \mathbf{4b}_{\text{Hf}}$ o policíclicos $\mathbf{2a}'_{\text{YCP}}$ y $\mathbf{2a}_{\text{YCP}}$; ésto, sumado a la presencia de señales para un grupo amiduro unido a lantano por cada equivalente de $\mathbf{1}$ y a la ausencia de las señales para los átomos de hidrógeno de los grupos Al-OH y Si-OH sugiere la formación de un compuesto policíclico en proporción 1 a 1 ligante/metal, análogo a los discutidos anteriormente (Tabla 20, Figura 31). De forma contrastante, en condiciones similares la secuencia de las

señales para los derivados diamagnéticos de la reacción 2 a 1 ligante/metal, **1b_Y** y **1b_{La}**, presenta una simetría aparente C_{2v} , similar a la encontrada en **1** pero con desplazamientos ligeramente distintos; aunado a ello, se percibe la desaparición de la señal para los átomos de hidrógeno de los dos grupos Si–OH, el ensanchamiento de uno de los septetos asignado a dos grupos ⁱPr y la retención de una señal para un átomo de hidrógeno de un grupo Al–OH por cada dos equivalentes de **1**. Con base en este patrón de señales, es posible proponer la formación de un sistema espirocíclico en proporción 2 a 1 ligante/metal que presenta cambios conformacionales en disolución por la posible formación y ruptura de un enlace donador aceptor entre el átomo de oxígeno del grupo hidróxido remanente y el metal transicional [(Al)OH---Ln] (Tabla 31, Figura 31).

Tabla 21. Asignación de las señales (ppm) en los espectros de RMN ¹H para **1** y **1a_{YCP}** en C₆D₆.

Asignación	1	1a_{La}	1b_Y	1b_{Ce(IV)}
γ-CH	1 s 4.89	1 s 5.00	1 s 4.89	1 s 4.87
CH (ⁱ Pr)	2 sep 3.41, 2.28	4 sep 4.20 – 3.24	2 sep 3.62, 3.33	4 sep 4.23 – 3.21
CH ₃ (ⁱ Pr)	4 d 1.55 – 1.11	8 d 1.99 – 1.05	4 d 1.72 – 1.13	8 d 2.30 – 1.08
CH ₃	1 s 1.54	2 s 1.57, 1.47	1 s 1.53	2 s 1.57, 1.44
CH ₃ (^t Bu)	1 s 1.15	2 s 1.18, 1.07	1 s 1.19	2 s 1.12, 1.21
Z	2 s 2.71 ^[a] , 0.98 ^[b]	1 s 5.13 ^[c]	1 s 2.45 ^[b]	
Simetría	C _s	C _{2v}	C _{2v}	C _s

[a] Z = Al–OH, [b] Z = Si–OH, [c] Z = –N[SiH(CH₃)₂]₂.

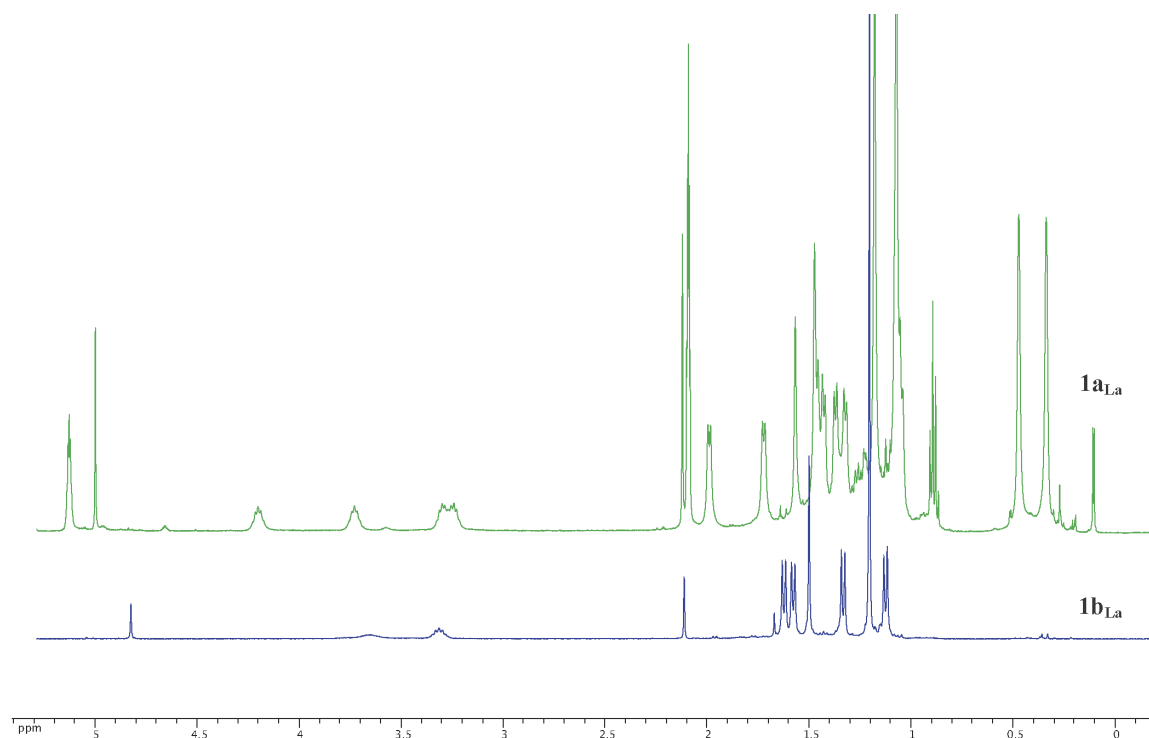


Figura 31. Espectros de RMN ¹H de **1a_{La}** (arriba) y **1b_{La}** (abajo) en C₆D₆ en la región de 5.5 – 0 ppm.

En este contexto, el conjunto de señales anchas encontradas dentro de una ventana espectral mayor a las 14 ppm en el experimento de RMN ^1H de $\mathbf{1b}_{\text{Ce(III)}}$ sugiere la unión de un ión paramagnético a $\mathbf{1}$. Éstas contrastan con las señales definidas en los espectros de RMN ^1H y ^{13}C de $\mathbf{1b}_{\text{Ce(IV)}}$ que presentan un patrón idéntico al encontrado en los aluminosilicatos heterobimetálicos del grupo 4 ($\mathbf{1b}_{\text{Ti}}$ – $\mathbf{1b}_{\text{Hf}}$), asignada a una simetría C_s , y que sumada a la ausencia de las señales para los átomos de hidrógeno de los grupos Al–OH o Si–OH permite proponer la formación de un compuesto espirocíclico con dos equivalentes de $\mathbf{1}$ unidos a un átomo de Ce(IV) derivado de la oxidación exitosa de $\mathbf{1b}_{\text{Ce(III)}}$ (Figura 32).

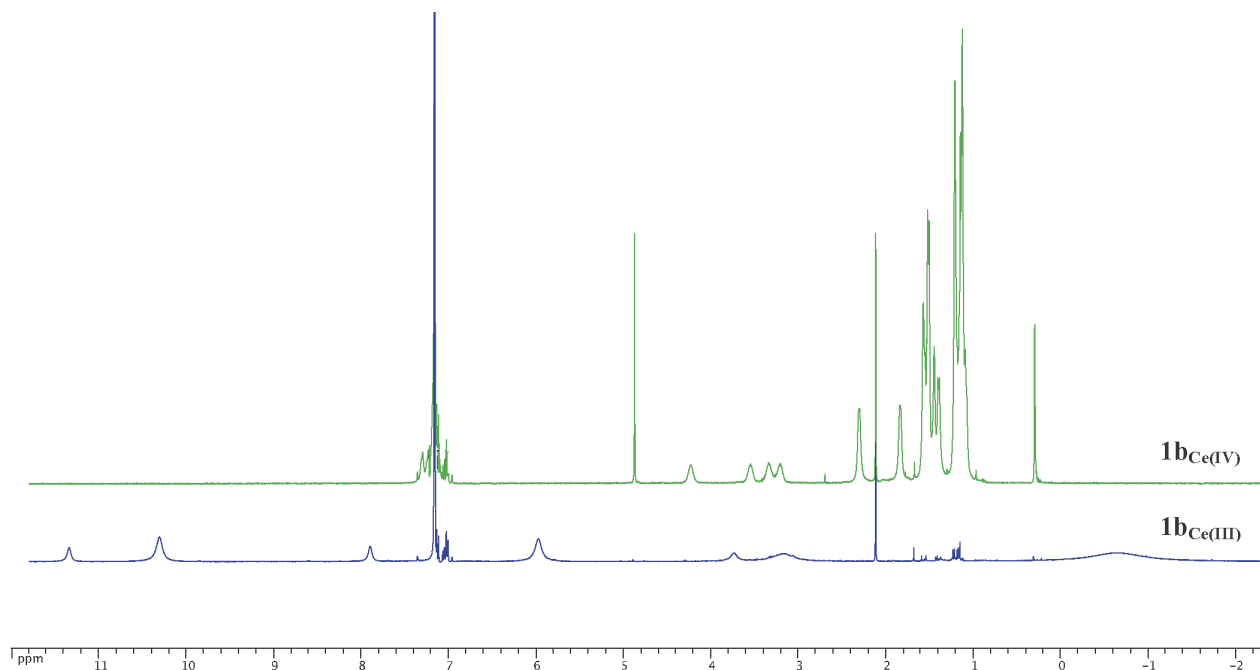


Figura 32. Espectros de RMN ^1H de $\mathbf{1b}_{\text{Ce(III)}}$ (arriba) y $\mathbf{1b}_{\text{Ce(IV)}}$ (abajo) en C_6D_6 en la región de 12 a -2 ppm.

De forma complementaria, la formación de enlaces Ln–O(Si) y Ln–O(Al) en los compuestos discutidos anteriormente es sugerida por la ausencia de bandas para los grupos hidróxido (Si)O–H y (Al)O–H, en los espectros de IR en estado sólido de $\mathbf{1a}_{\text{La}}$ y $\mathbf{1b}_{\text{Ce(IV)}}$, así como por la presencia de una sola banda dentro de la región de los grupos hidróxido en los de $\mathbf{1b}_{\text{Y}}$ – $\mathbf{1b}_{\text{Ce(III)}}$; ésta es asignada a un enlace (Al)O–H ($\tilde{\nu}_{\text{Al-OH}} = 3646 - 3655 \text{ cm}^{-1}$) con una frecuencia de vibración mayor que $\mathbf{1}$ para ($\tilde{\nu}_{(\text{Al})\text{O-H}} = 3541 \text{ cm}^{-1}$) y una relación directamente proporcional entre el número de onda y la masa atómica del metal de transición lo que sugiere la formación de enlace secundarios por alguno de los átomos en el grupo (Al)O–H. En este tenor, el análisis elemental de todos los compuestos se realizó con cristales obtenidos a partir de disoluciones de tolueno o hexano/tolueno a -30 °C y corresponde a la formulación propuesta con una relación ligante:metal 1:1 para $\mathbf{1a}_{\text{La}}$ o 2:1 para $\mathbf{1b}_{\text{Y}}$, $\mathbf{1b}_{\text{Ce(III)}}$ y $\mathbf{1b}_{\text{Ce(IV)}}$, sin embargo se encontraron ligeras desviaciones en el contenido de carbono e hidrógeno atribuidas a la retención de moléculas de disolvente en los cristales usados para la determinación y que al ser consideradas cumplen un error experimental menor al 0.5 %.

Los cristales obtenidos también permitieron realizar experimentos de difracción de rayos-X de monocristal que muestran la formación de sistemas: monoclinicos con grupo espacial $P2_1/c$ conformados por una molécula de $1a_{La}$, 0.5 de hexano y una de tolueno en la unidad asimétrica o dos moléculas de $1b_Y$ y una de tolueno en la unidad asimétrica, así como un grupo espacial $P2_1/n$ para $1b_{La}$ con una molécula del compuesto y dos de tolueno en la celda unidad. Por otra lado, los compuestos $1b_{Ce(III)}$ y $1b_{Ce(IV)}$ cristalizaron en el sistema ortorrómbico en el grupo espacial $Pbca$ con 3 o 2.73 moléculas de tolueno, respectivamente y tres moléculas del compuesto independientes. A pesar del alto grado de desorden fue posible obtener estructuras cristalinas para ambos compuestos a diferencia del modelo de conectividad calculado para $1b_Y$. En este contexto, es importante destacar que la presencia de moléculas de disolvente en los cristales aislados puede explicar la variación en el contenido de carbono e hidrógeno encontrado previamente en los experimentos de análisis elemental. (Figura 33)

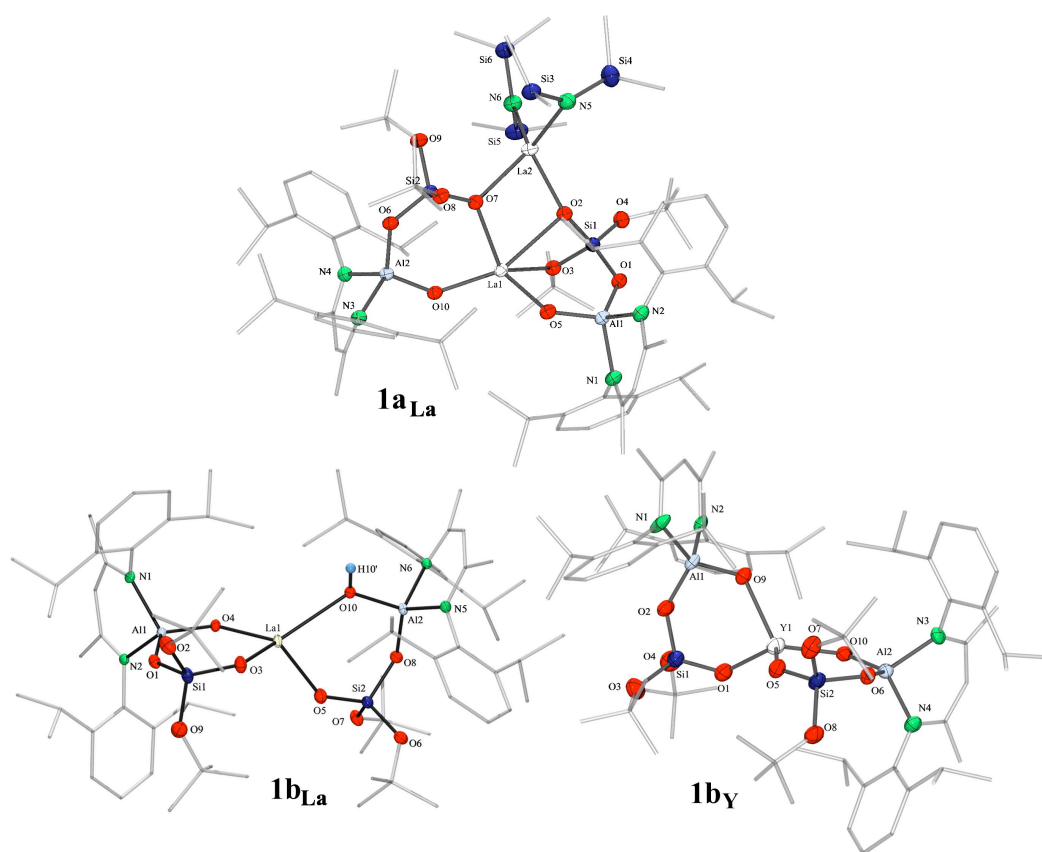


Figura 33. Estructura molecular de $1a_{La}$ y $1b_{La}$, así como estudio de conectividad de $1b_Y$ con elipsoides térmicos a un 50 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno del esqueleto orgánico, elipsoides térmicos para los átomos de carbono y segunda posición del grupo iPr unido al C(24) en $1a_{La}$ se omiten por claridad.

Las estructuras cristalinas, muestran la sustitución de todas las moléculas de thf y dos o tres amiduros del precursor metálico lo que conlleva a la formación de un compuesto policíclico asimétrico $1a_{La}$, análogo a $1a_{SmCp}$, con una conectividad $\{(^iBuO-\mu)Ln(O-Si-O-Al-O)_2Ln[N(SiHMe_2)_2]_2\}$ y átomos de lantano penta o tetracoordinados, así como sistemas espirocíclicos con conectividades $(O-Si-O-Al-OH)Ln(O-Si-O-Al-O)$ ($1b_Y - 1b_{Ce(III)}$) o $(O-Si-O-Al-O)_2Ln$ ($1b_{Ce(IV)}$) para los productos tetracoordinados (Figura 34).

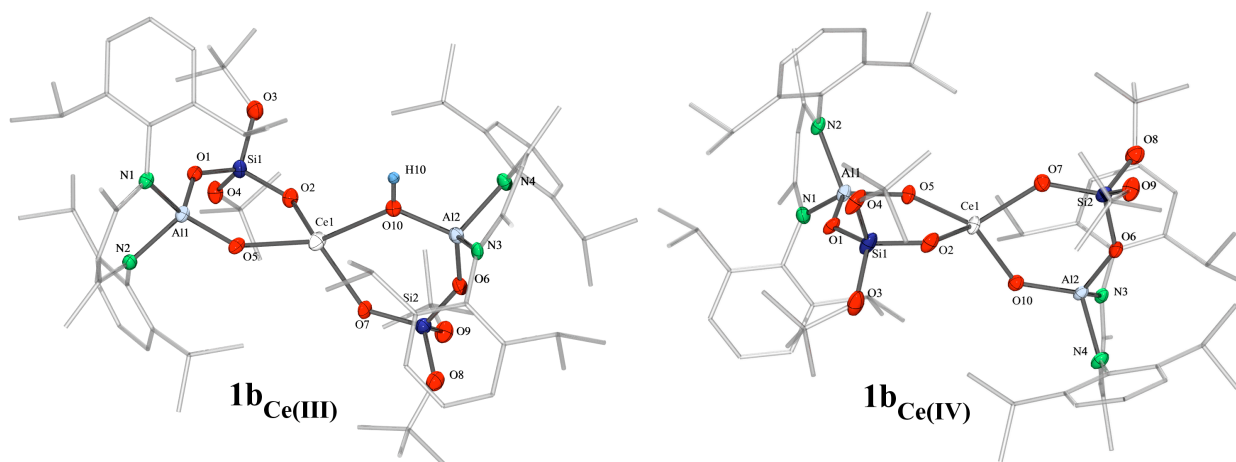


Figura 34. Estructuras moleculares de **1b_{Ce(III)}** y **1b_{Ce(IV)}** con elipsoides térmicos a un 50 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno del esqueleto orgánico, elipsoides térmicos para los átomos de carbono, dos moléculas independientes y segunda posición de grupos ⁱPr y ^tBu en ambos compuestos son eliminados por claridad.

Aunado a ello, el análisis de las distancias de enlace Ln–O(Si) y Ln–O(Al) en **1a_{La}**, **1b_Y** – **1b_{Ce(III)}** permite diferenciar la naturaleza de la unión a partir de la elongación de aquellas con carácter donador-aceptor Ln–O(Si) [2.413(3), 2.659(3) Å (**1a_{La}**)] y Ln–O(Al) [2.097(3), 2.327(3) (**1b_Y**), 2.193(2), 2.598(2) (**1b_{La}**), 2.236(5), 2.457(3) Å (**1b_{Ce(III)}**)]. Este comportamiento contrasta con los dos grupos de distancias equivalentes Ln–O(Si) [2.149(5), 2.146(4) Å] y Ln–O(Al) [2.083(5), 2.080(5) Å] en las tres moléculas independientes de **1b_{Ce(IV)}**, lo que sumado a la reducción en la distancia de los enlaces análogos respecto a **1b_{Ce(III)}**, permite caracterizar desde un enfoque estructural el cambio en el número de oxidación del átomo de cerio entre **1b_{Ce(III)}** y **1b_{Ce(IV)}**, identificado previamente por RMN (*Tabla 22*).

Tabla 22. Distancias (Å) de los enlaces Ln–O para las distintas posiciones en **1b_Y** – **1b_{Ce(IV)}**.

Distancias (Å)	1a_{La}	1b_{YA}	1b_{YB}	1b_{La}	1b_{Ce(III)A}
Ln–O(Si)	2.413(3) ^[a]	2.117(3)	2.102(3)	2.228(3)	2.233(5)
Ln–O(Si)	2.659(3)	2.095(3)	2.092(3)	2.237(3)	2.222(4)
Ln–O(Al)	2.179(3) ^[a]	2.097(3)	2.110(4)	2.193(2)	2.217(5)
Ln–O(Al)	2.659(3) ^[b]	2.327(3)	2.304(3)	2.598(2)	2.453(4)
Distancias (Å)	1b_{Ce(III)B}	1b_{Ce(III)C}	1b_{Ce(IV)A}	1b_{Ce(IV)B}	1b_{Ce(IV)C}
Ln–O(Si)	2.212(4)	2.199(4)	2.177(6)	2.149(5)	2.150(5)
Ln–O(Si)	2.241(4)	2.247(4)	2.150(4)	2.146(4)	2.165(5)
Ln–O(Al)	2.236(4)	2.216(4)	2.042(7)	2.083(5)	2.083(5)
Ln–O(Al)	2.457(3)	2.470(4)	2.073(5)	2.080(5)	2.081(5)

[a] Distancias promedio; [b] Distancia de enlace Ln–[μ-O^tBu].

Dada la singularidad de los compuestos aislados, las características geométricas de **1a_{La}**, **1b_Y** – **1b_{Ce(IV)}** (Tablas 23, 24, C11 – C14) son analizadas por segmentos y comparadas con lantánido alumoxanos o silicatos sintetizados con anterioridad. De modo particular, es importante destacar que las diferencias estructurales entre los derivados de lantano **1a_{La}** y **1b_{La}** resultan evidentes en los ángulos agudos de **1a_{La}**, causado por la formación de ciclos inorgánicos de cuatro miembros, y en la enlongación de los enlaces Ln–O(Si) en **1a_{La}** (2.413(3) Å) respecto a **1b_{La}** (2.232(3) Å) pero en el rango de los del derivado análogo **1a_{SmCp}** (2.394(2) Å) y de los lantánido silicatos de radio grande {Ln[OSi(O^tBu)₃](AlMe₃)(AlMe₄)₂} [Ln–O(Si) = 2.409(2) (La)^[30a] y 2.357(2) Å (Pr)^[30b]], característica atribuida a la naturaleza tipo puente de estos enlaces.

Las distancias de enlace Ln–O(Si) [2.413(3), (**1a_{La}**), 2.232(3) (**1b_{La}**), 2.232(3) (**1b_{Ce(III)}**), 2.148(5) Å (**1b_{Ce(IV)}**)] son mayores a las Ln–O(Al) [2.179(3) (**1a_{La}**), 2.193(2) (**1b_{La}**), 2.236(5) (**1b_{Ce(III)}**), 2.082(5) Å (**1b_{Ce(IV)}**)] de acuerdo a lo observado en los aluminosilicatos del grupo 4 análogos [M–O(Si) ~ 1.830(2) – 1.987(1) Å, M–O(Al) ~ 1.779(2) – 1.940(1) Å para **1a_{Ti}** – **1b_{Hf}**]; comportamiento atribuido a un incremento en la electronegatividad del átomo de oxígeno en el grupo alumoxano (Al–O) respecto al silóxido (Si–O). Estas distancias se encuentran en el orden de lo encontrado para los lantánido aluminosilicatos discutidos previamente [Ln–O(Si) 2.092(1)– 2.327(1) Å (**1a_{SmCp}** – **1a_{ErCp}**), 2.184(3) – 2.296(4) Å (**2a_{SmCp}**, **2a_{SmCp}** – **2a_{ErCp}**); Ln–O(Al) = 2.123(2) Å (**1a_{SmCp}**)] en donde la longitud de los enlaces es directamente proporcional al radio atómico del metal transicional y por ende a lantánido alumoxanos o silicatos sintetizados con antelación. En este contexto, también es posible correlacionar la reducción en la basicidad de los átomos de oxígeno involucrados en uniones tipo donador-aceptor conforme al incremento en la distancia del enlace [Ln–O(Al) = 2.589(2) (**1b_{La}**), 2.457(3) Å (**1b_{Ce(III)}**); Ln–O(Si) = 2.659(3) Å (**1a_{La}**); Ln–[μ–O^tBu] = 2.659(3) Å (**1a_{La}**)]; del mismo modo, estas longitudes se encuentran en el rango de lo observado en los lantánido aluminosilicatos informados en este trabajo [Ln–O(Al) = 2.331(1) – 2.383(1) Å (**1a_{GdCp}** – **1a_{ErCp}**); Ln–O(Si) = 2.522(1) (**1a_{CeCp}**), 2.548(1), 2.328(2) – 2.438(3) Å (**2a_{SmCp}** – **2a_{ErCp}**); Ln–[μ–O^tBu] = 2.447(4) – 2.863(4) Å (**2a_{SmCp}** – **2a_{ErCp}**)] respetando la relación directamente proporcional entre la longitud del enlace y el radio atómico del metal. Sin embargo, esta relación no se conserva al analizar la distancia de los enlaces alrededor de los átomos de aluminio o silicio que se mantienen prácticamente invariantes a lo largo de la serie de los compuestos [Al–O(Ln) = 1.704(3) (**1a_{La}**), 1.712(2) (**1b_{La}**), 1.727(3) (**1b_{Ce(III)}**), 1.734(5) Å (**1b_{Ce(IV)}**); Al–O(Si) = 1.740(3) (**1a_{La}**), 1.706(3) (**1b_{La}**), 1.696(4) (**1b_{Ce(III)}**), 1.708(5) Å (**1b_{Ce(IV)}**); Si–O(Ln) = 1.623(3) (**1a_{La}**), 1.604(3) (**1b_{La}**), 1.600(4) (**1b_{Ce(III)}**), 1.618(5) Å (**1b_{Ce(IV)}**); Si–O(Al) = 1.610(3) (**1a_{La}**), 1.614(3) (**1b_{La}**), 1.619(4) (**1b_{Ce(III)}**), 1.610(5) Å (**1b_{Ce(IV)}**)], comportamiento observado previamente en los aluminosilicatos análogos y por ende en lantánido alumoxanos o silicatos discutidos con anterioridad [Al–O(Ln) = 1.703(2) (**1a_{SmCp}**); Al–O(Si) = 1.703(1) – 1.706(1) Å (**1a_{GdCp}** – **1a_{ErCp}**), 1.747(3) – 1.758(3) Å (**2a_{SmCp}** – **2a_{ErCp}**); Si–O(Ln) = 1.598(1) – 1.601(1) Å (**1a_{GdCp}** – **1a_{ErCp}**), 1.615(3) – 1.618(3) Å (**2a_{SmCp}** – **2a_{ErCp}**); Si–O(Al) = 1.610(1) (**1a_{CeCp}**, **1a_{NdCp}**), 1.639(1) – 1.644(1) (**1a_{GdCp}** – **1a_{ErCp}**), 1.599(4) – 1.604(6) Å (**2a_{SmCp}** – **2a_{ErCp}**)]. De forma particular, se destaca que la formación de enlaces donador-aceptor con el

metal transicional también es evidente ante el incremento en las longitudes de enlace Al–O(Ln) [1.712(2), 1.784(3) (**1b_{La}**), 1.727(4) 1.760(4) Å (**1b_{Ce(III)}**)] y Si–O^tBu [1.625(3), 1.687(3) Å (**1a_{La}**)].

Tabla 23. Distancias de enlace elegidas (Å) para los aluminosilicatos heterobimetálicos **1a_{La}** – **1b_{Ce(IV)}**.

Distancias (Å)	1a_{La}	1b_{La}	1b_{Ce(III)}	1b_{Ce(IV)}
Ln–OSi ^[a]	2.413(3), ^[a] 2.659(3)	2.232(3) ^[a]	2.226(4) ^[a]	2.148(5) ^[a]
Ln–[μ–O ^t Bu]	2.659(3)			
Ln–OAl	2.179(3) ^[a]	2.193(2)	2.236(4)	2.082(5)
Ln–HO(Al)		2.589(2)	2.457(3)	
Ln–N ^[a]	2.401(4)			
Si–O(Al) ^[a]	1.610(3)	1.614(3)	1.619(4)	1.610(5)
Si–O(Ln) ^[a]	1.623(3)	1.604(3)	1.600(4)	1.618(5)
Si–O ^t Bu ^[a]	1.625(3)	1.636(3)	1.632(4)	1.630(6)
Si–[μ–O ^t Bu] ^[a]	1.687(3)			
Al–O(Si) ^[a]	1.740(3)	1.706(3)	1.696(4)	1.708(5)
Al–O(Ln) ^[a]	1.704(3)	1.712(2)	1.727(4)	1.734(5)
Al–OH(Ln)		1.784(3)	1.760(4)	
Al–N ^[a]	1.911(4)	1.896(3)	1.888(4)	1.892(6)

[a] Distancias promedio.

En lo relativo a los ángulos de enlace en los compuestos **1a_{La}**, **1b_{La}** – **1b_{Ce(IV)}** se puede observar de forma general: distancias casi invariantes para el compuesto con mayor simetría de la serie (**1b_{Ce(IV)}**), ángulos agudos para el compuesto policíclico **1a_{La}** que contiene ciclos de cuatro miembros y alta similitud en la mayoría de los valores debido a que los radios atómicos de los metales usados son comparables ($r_{La(III)} = 1.17$ Å, $r_{Ce(III)} = 1.15$ Å, $r_{Ce(IV)} = 1.01$ Å). Así, es posible clasificar los ángulos de acuerdo al tamaño del ciclo que conforman: los obtusos involucrados en anillos de seis miembros y los agudos en ciclos de cuatro miembros; en ambos casos es posible observar una variación de ángulos análogos en los compuestos asimétricos **1a_{La}** y **1b_{La}** o **1b_{Ce(III)}** causada por la coexistencia de un ciclo de cuatro y seis miembros o por la presencia de un enlace tipo donador-aceptor en uno de los anillos de seis miembros, respectivamente (*Tabla 24*).

En el primer grupo, los ciclos de seis miembros poseen ángulos alrededor de los átomos de aluminio [(Si)O–Al–O(Ln) = 109.0(1), 113.0(1) (**1a_{La}**), 109.0(2), 113.0(1) (**1b_{La}**), 110.6(2), 114.0(2) (**1b_{Ce(III)}**), 111.3(3)^o (**1b_{Ce(IV)}**)] o silicio [(Al)O–Si–O(Ln) = 113.6(2) (**1a_{La}**), 112.0(1) (**1b_{La}**), 112.2(2) (**1b_{Ce(III)}**), 111.7(3)^o (**1b_{Ce(IV)}**)] con magnitudes cercanas a lo esperado para una geometría tetraédrica y mayores respecto a los valores para los ángulos alrededor del metal lantánido alejadas de este tipo de

conformación [(Al)O-Ln-O(Si) = 86.7(1), 88.9(1) (**1a_{La}**), 86.4(1), 92.8(1) (**1b_{La}**), 86.7(1), 91.2(1) (**1b_{Ce(III)}**), 91.3(2)^o (**1b_{Ce(IV)}**)].

Tabla 24. Ángulos de enlace (°) elegidos para los aluminosilicatos heterobimetálicos **1a_{La}** – **1b_{Ce(IV)}**.

Ángulos (°)	1a_{La}	1a_{La}	1b_{Ce(III)}	1b_{Ce(IV)}
(Al)O-Ln-O(Si)	86.7(1), 88.9(1)	86.4(1), 92.8(1)	86.7(1), 91.2(1)	91.3(2) ^[a]
(Si)O-Ln-O(Si)	72.5(1), 78.8(1)			
(Si)O-Ln-[μ-O'Bu]	56.6(1)			
(Si)O-Al-O(Ln)	109.0(1), 113.0(1)	109.0(2), 113.0(1)	110.6(2), 114.0(2)	111.3(3) ^[a]
N-Al-N ^[a]	95.2(2)	95.3(2)	97.2(2)	96.6(3)
(Al)O-Si-O(Ln) ^[a]	113.6(2)	112.0(1)	112.2(2)	111.7(3)
(Ln)O-Si-[μ-O'Bu]	98.9(1)			
Ln-O-Ln	101.2(1), 106.4(1)			
Si-O-Ln	94.1(1), 128.9(2)	135.0(2), 139.2(2)	135.0(2), 139.2(2)	136.4(3) ^[a]
Al-O-Ln	130.9(2), 134.6(2)	127.6(1), 125.8(1)	127.6(1), 128.2(2)	132.6(3) ^[a]
Al-O-Si	130.3(2), 136.3(2)	135.6(2), 140.2(2)	135.6(2), 140.2(2)	132.7(3), 135.0(3)

[a] Ángulos promedio.

Por otro lado y conforme a lo encontrado en los sistemas aluminosilicato discutidos anteriormente, los ángulos que poseen un átomo de oxígeno como vértice presentan una mayor dispersión de magnitudes [Si-O-Ln = 128.9(2) (**1a_{La}**), 135.0(2), 139.2(2) (**1b_{La}**), 135.0(2), 139.2(2) (**1b_{Ce(III)}**), 136.4(3)^o (**1b_{Ce(IV)}**); Al-O-Ln = 130.9(2), 134.6(2) (**1a_{La}**), 125.8(1), 127.6(1) (**1b_{La}**), 127.6(1), 128.2(2) (**1b_{Ce(III)}**), 132.6(3)^o (**1b_{Ce(IV)}**); Al-O-Si = 130.3(2), 136.3(2) (**1a_{La}**), 135.6(2), 140.2(2) (**1b_{La}**), 135.6(2), 140.2(2) (**1b_{Ce(III)}**), 132.7(3), 135.0(3)^o (**1b_{Ce(IV)}**)]. Estas magnitudes son similares a las encontradas en los compuestos de coordinación **1a_{SmCp}** – **1a_{ErCp}** con ciclos inorgánicos de seis miembros [(Ln)O-Al-O(Si) ~ 111.4(1) – 112.6(1)^o; (Ln)O-Si-O(Al) ~ 105.1(1) – 111.2(1)^o; (Si)O-Ln-O(Al) ~ 84.9(1) – 90.4(1)^o; Si-O-Ln ~ 122.0(1), 140.4(1) – 141.8(1)^o; Al-O-Ln ~ 133.3(1) – 135.3(1)^o; Al-O-Si ~ 133.2(1) – 139.2(1)^o] las cuales muestran pequeñas desviaciones, atribuidas a las diferencias en el radio atómico de los metales transicionales, pero permiten observar la naturaleza cíclica de los compuestos y con ello inferir que los valores sean más agudos a los de lantánido alumoxanos o silicatos acíclicos discutidos con antelación.^[31]

En el segundo grupo, los ciclos de cuatro miembros presentan ángulos alrededor del metal lantánido [(Si)O-Ln-O(Si) = 72.5(1), 78.8(1)^o (**1a_{La}**); (Si)O-Ln-[μ-O'Bu] = 98.9(1)^o (**1a_{La}**)] menores respecto a los encontrados entorno a los átomos de silicio [(Ln)O-Si-[μ-O'Bu] = 98.9(1)^o (**1a_{La}**)] u oxígeno [Ln-O-Ln = 101.2(1), 106.4(1)^o (**1a_{La}**); Si-O-Ln = 94.1(1), 128.9(2)^o (**1a_{La}**)], en las cuales es posible observar una dispersión importante en los ángulos con un átomo lantánido o de oxígeno como vértice.

Además, estas longitudes son análogas a las encontradas en los ángulos de los ciclos de cuatro miembros de los compuestos: $\mathbf{1a}_{\text{SmCp}}$ [O-Sm-O = 74.4 (1)°; Sm-(μ-O)-Sm = 106.6(1)°], en donde se encontró una desviación a la geometría tetraédrica del átomo de Sm1, y en los lantanosilicatos de radio grande {Ln[OSi(O^tBu₃)₃](AlMe₃)(AlMe₄)₂} [Ln-O-Si = 110.4(1) (La)^[30a], 111.2(1)° (Pr)^[30b]]. Finalmente y acorde a lo observado en todas las series de compuestos sintetizados en este trabajo, la influencia sobre el sistema aluminosilicato ante la coordinación del metal transicional es reducida como se infiere bajo el análisis del fragmento Al-O-Si en $\mathbf{1a}_{\text{La}}$, $\mathbf{1b}_{\text{La}} - \mathbf{1b}_{\text{Ce(IV)}}$ que muestra distancias Al-O(Si) (1.696(4) – 1.740(3) Å) y Si-O(Al) (1.610(3) – 1.619(4) Å) y ángulos Al-O-Si (130.3(2) – 140.2(2)°) en el rango de lo observado para $\mathbf{1}$ (1.711(2) Å, 1.602(2) Å, 132.8(1)°, respectivamente) y por ende a aluminosilicatos mencionados anteriormente.

Es importante destacar que también en esta serie de compuestos se observa un incremento en la dispersión de los ángulos con un átomo de oxígeno o del metal transicional como vértice, acompañadas de una desviación de las características tetraédricas para éste último. Con base en ello, es posible proponer que la dispersión de la tensión angular sigue un mecanismo similar al planteado para los compuestos del grupo 4 ($\mathbf{1a}_{\text{Ti}} - \mathbf{1b}_{\text{Hf}}$, $\mathbf{4a}_{\text{Zr}} - \mathbf{4b}_{\text{Hf}}$) el cual es complementado por la presencia de metales de las tierras raras que suelen presentar una baja direccionalidad en los enlaces formados y por ende una gran diversidad angular.

La distorsión en la geometría de coordinación de los átomos metálicos y de silicio fue calculada con el programa SHAPE 2.0 arrojando valores de $\Delta(\text{T-4}, \text{SP-4}) < 15\%$ para los átomos de Al y Si que validan el uso de las magnitudes de la distorsión encontradas. (Tablas 22, D18 – D20)

Tabla 25. Valores de la magnitud (%) de la distorsión tetraédrica [$\varphi(\text{T-4} \rightarrow \text{SP-4})$] para los átomos lantánidos tetraédricos, de aluminio y silicio en $\mathbf{1a}_{\text{La}}$, $\mathbf{1b}_{\text{La}} - \mathbf{1b}_{\text{Y}}$ y de la medida de la forma respecto a una pirámide de base cuadrada [S(SPY-5)] para el átomo de La(1) en $\mathbf{1a}_{\text{La}}$.

	$\mathbf{1a}_{\text{La(1)}}$ ^[a]	$\mathbf{1a}_{\text{La(2)}}$ ^[a]	$\mathbf{1b}_{\text{La}}$ ^[a]	$\mathbf{1b}_{\text{Ce(III)}}$ ^[b]	$\mathbf{1b}_{\text{Ce(IV)}}$ ^[b]	$\mathbf{1b}_{\text{Y}}$ ^[c]
Ln	5.90 ^[d]	30.1	30.2	29.8	26.4	25.0
Al	15.4	11.0	10.3	9.6	10.2	10.2
Si	8.7	5.2	6.2	5.8	5.8	6.0

[a] La, [b] Ln = Ce, [c] Ln = Y, [d] Ln = [S(SPY-5)].

Por otro lado, las características geométricas calculadas para los átomos tetraédricos de las tierras raras muestran valores de $\Delta(\text{T-4}, \text{SP-4}) > 20\%$ y $\text{S}(\text{T-4}) < 4$, que indican su naturaleza tetraédrica y sugieren una aproximación burda respecto al porcentaje de distorsión [$\varphi(\text{T-4} \rightarrow \text{SP-4}) = 30.1$ ($\mathbf{1a}_{\text{La(1)}}$), 30.2 ($\mathbf{1b}_{\text{La}}$), 29.8 ($\mathbf{1b}_{\text{Ce(III)}}$), 26.4 ($\mathbf{1b}_{\text{Ce(IV)}}$), 25.0 ($\mathbf{1b}_{\text{Y}}$)]. Estos valores corresponden a una desviación importante respecto a la geometría tetraédrica como se esperaba a partir del análisis de las características geométricas descrito con anterioridad. En lo relativo al átomo de La(1) pentacoordinado se observa una medida de la forma que sugiere una geometría de pirámide de base cuadrada (S(SPY-5) = 5.90) pero con una dispersión muy grande al igual que para la desviación del camino de distorsión ($\Delta(\text{SPY-5}, \text{TBPY-5}) < 100\%$). Así, se

observa nuevamente que el estudio de la geometría mediante su comparación con poliedros ideales no es adecuado por la baja direccionalidad y el carácter iónico de los enlaces con metales de las tierras raras.

En lo relativo a la distorsión tetraédrica calculada para los átomos de aluminio muestra que los compuestos espirocíclicos $\mathbf{1b}_{La} - \mathbf{1b}_{Ce(IV)}$ (9.6 – 11.0%) presentan una menor distorsión respecto a la encontrada en el derivado policíclico $\mathbf{1a}_{La}$ (15.4%), aunque ambos grupo se encuentran en el orden de derivados espirocíclicos del grupo 4 $\mathbf{1b}_{Ti} - \mathbf{1b}_{Hf}$ (9.7 – 10.6%) o de lantánidos policíclicos $\mathbf{2a}'_{CeCp} - \mathbf{2a}'_{SmCp}$ (15.9 – 17.2 %), análogos. Por otro lado, la distorsión de los átomos de silicio permite distinguir nuevamente los grupos silicatos involucrados en enlaces $Ln---[\mu-O^tBuSiO_3]$ (8.7%) de los grupos libres (5.2 – 6.2%), los cuales son comparables con grupos análogos [9.8 – 11.8% ($\mathbf{2a}'_{CeCp} - \mathbf{2a}'_{SmCp}$) y 3.0 – 6.8% ($\mathbf{1b}_{Ti} - \mathbf{1b}_{Hf}$)]. La interpretación de estas magnitudes permite proponer que la distorsión sobre los átomos de aluminio señala claramente el incremento en el impedimento estérico del sistema $\mathbf{1a}_{La}$ y aporta elementos para racionalizar la dificultad en obtener compuestos análogos derivados de metales de las tierras raras de radio pequeño como fue el caso de ytrio ($\mathbf{1a}_Y$).

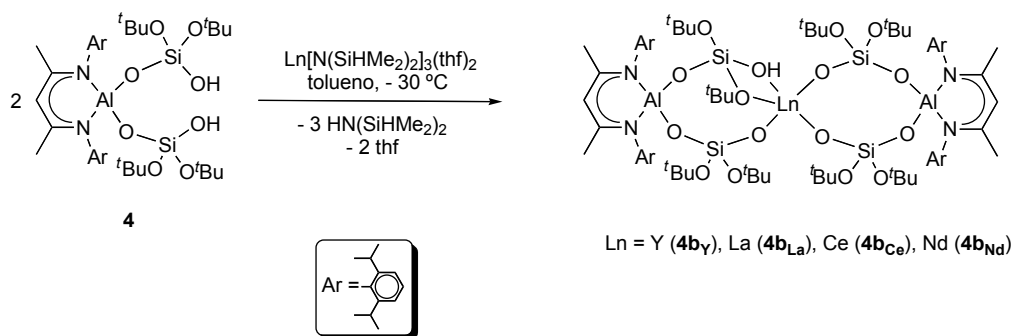
7.4.1.1 Recapitulación del comportamiento químico observado en la síntesis de $\mathbf{1a}_{La}$ y $\mathbf{1b}_Y - \mathbf{1b}_{Ce(IV)}$.

La evidencia experimental sugiere que el uso de los amiduros metálicos $Ln[N(SiMe_3)_2]_3$ o $Ln[N(SiHMe_2)_2]_3(thf)_2$ ante $\mathbf{1}$ en tolueno resulta en la sustitución de los grupos unidos al átomo lantánido en el precursor original, incluyendo a las moléculas de thf, y la concomitante síntesis de los lantánido aluminosilicatos $\mathbf{1a}_{La}$ y $\mathbf{1b}_Y - \mathbf{1b}_{Ce(IV)}$. Estos compuestos presentan la conectividad deseada con átomos transicionales tetra o pentacoordinados, logrando así la desprotonación sistemática de $\mathbf{1}$ con metales de las tierras raras de radio grande y pequeño mediante la selección adecuada del precursor metálico. En este contexto, el control en el número de equivalentes de $\mathbf{1}$ alrededor del átomo transicional sólo se pudo realizar para lantano, resultado que puede ser extrapolado a átomos lantánidos de radio grande; sin embargo, ante el incremento del impedimento estérico en los sistemas y la dureza del metal transicional no fue posible obtener $\mathbf{1a}_Y$ con los amiduros antes mencionados. Además, la formación exclusiva de $\mathbf{1b}_{Ce(III)}$ a partir de la reacción equimolar con $Ce[N(SiMe_3)_2]_3$ confirma un incremento en la acidez del metal lantánido respecto a los precursores tipo $Ln[N(SiMe_3)_2]_3(thf)_2$ y la preponderancia de los factores electrónicos sobre los estéricos en la reactividad del sistema. Respecto al ligante, es importante destacar que la protección tridimensional otorgada por $\mathbf{1}$ permite estabilizar metales lantánidos y del grupo 3 con bajo número de coordinación, así como, un proceso de oxidación de Ce(III) a Ce(IV).

7.4.2 Aluminosilicatos heterobimetálicos derivados de $Ln[N(SiHMe_2)_2]_3(thf)_2$ y $\mathbf{4}$.

A partir de los resultados obtenidos con el uso de amiduros metálicos y $\mathbf{1}$, se decidió trabajar en el desarrollo de compuestos de coordinación derivados de $\mathbf{4}$ y $Ln[N(SiHMe_2)_2]_3(thf)_2$ al considerar que la acidez moderada de estos precursores, respecto a $Ln[N(SiMe_3)_2]_3$, podría permitir un mayor control sobre el número de ligantes alrededor del átomo transicional. Así, se realizó la mezcla de disoluciones de

$\text{Ln}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_3(\text{thf})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Y, La, Ce, Nd}$) y **4** en tolueno a $-35\text{ }^\circ\text{C}$ en una proporción 2 a 1 ligante/metál, de donde se aislaron cuatro compuestos con fórmulas $\{\text{LnAl}[(\mu\text{-O})\text{Si}(\mu\text{-O})_{1/2}(\mu\text{-OH})_{1/2}(\mu\text{-O}^t\text{Bu})_{1/2}(\text{O}^t\text{Bu})_{3/2}]_2\}$ $\{\text{LnAl}[(\mu\text{-O})\text{Si}(\mu\text{-O})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2\}$ Ln [$\text{Ln} = \text{Y}(\mathbf{4b}_\text{Y})$, $\text{La}(\mathbf{4b}_\text{La})$, $\text{Ce}(\mathbf{4b}_\text{Ce})$, $\text{Nd}(\mathbf{4b}_\text{Nd})$] por cristalización de disoluciones de las mezclas de reacción en tolueno a $-30\text{ }^\circ\text{C}$. En lo que respecta a las reacciones equimolares, los cambios en la temperatura, el uso de otros disolventes no coordinantes y modificaciones en los tiempos de reacción no resultaron en la síntesis exitosa de algún producto puro de reacción. (Esquema 15)



Esquema 15. Síntesis de lantánido aluminosilicatos $\mathbf{1b}_\text{Y} - \mathbf{1b}_\text{Nd}$.

Los compuestos son altamente solubles en disolventes orgánicos y el espectro de RMN ^1H en disolución de C_6D_6 muestra la presencia de un patrón de señales anchas para el esqueleto orgánico del derivado de Ytrio $\mathbf{4b}_\text{Y}$ con simetría C_{2v} aparente, así como la ausencia de señales para los grupos amiduro del precursor metálico (Tabla 23, Figura 35). Esto se atribuye a la sustitución completa del metal de transición por dos equivalentes de **4** y la concomitante formación de un compuesto espirocíclico que presenta cambios conformacionales en disolución por la ruptura y formación de un enlace de coordinación $\text{O}_3\text{SiOH} \cdots \text{LnO}_3$, análogo a lo encontrado en disolución para $\mathbf{1b}_\text{Y}$ y $\mathbf{1b}_\text{La}$. El incremento en la amplitud de las señales se acentúa para el derivado diamagnético del metal con mayor radio atómico, $\mathbf{4b}_\text{La}$, en cuyo espectro es posible observar una señal ancha para el átomo $\gamma\text{-H}$ atribuida a la presencia de cambios conformacionales importantes en disolución.

Tabla 26. Asignación de las señales (ppm) en los espectros de RMN ^1H para **4** y $\mathbf{4a}_\text{Y}$ en C_6D_6 .

Asignación	4		$\mathbf{4b}_\text{Y}$	
$\gamma\text{-CH}$	1 s	4.97	1 s	5.00
$\text{-CH-}(\text{}^t\text{Pr})$	1 sep	3.47	2 br	3.82, 3.31
$\text{-CH}_3(\text{}^t\text{Pr})$	2 d	1.53, 1.22	4 br	1.92 – 1.10
-CH_3	1 s	1.53	1 s	1.62
$\text{-CH}_3(\text{}^t\text{Bu})$	1 s	1.30	2 br	1.68, 1.10
-Z	1 s	3.04 ^[a]	1 s	1.30 ^[a]
Simetría	C_{2v}		C_{2v}	

[a] Z = Si-OH

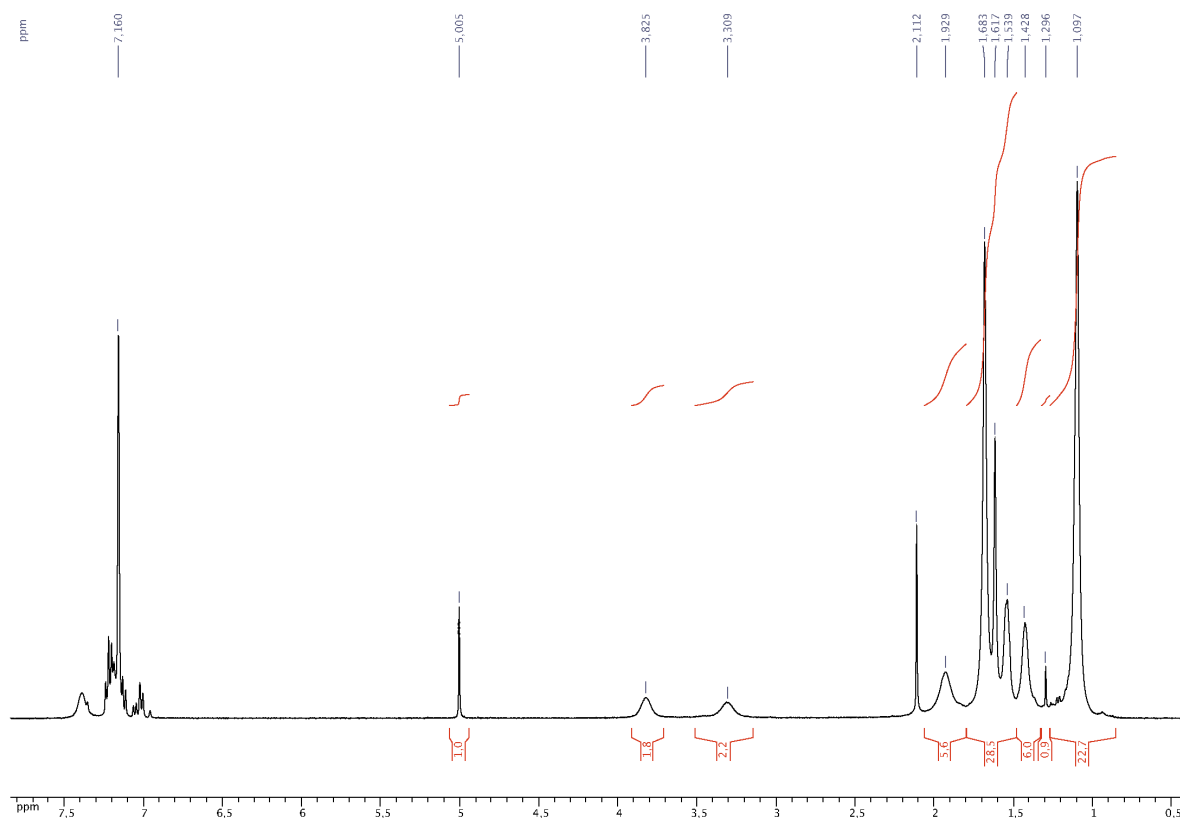


Figura 35. Espectro de RMN ^1H de **4b_Y** en C_6D_6 .

En lo que respecta a los espectros de RMN ^1H de los derivados paramagnéticos es posible observar señales anchas para el esqueleto orgánico de los ligantes en una ventana espectral mayor a 14 ppm, sugiere la unión de un átomo paramagnético al ligante **4**.

De forma complementaria, en los espectros de IR en estado sólido de todos los compuestos se encuentra una sola banda de vibración asignada a un enlace (Si)O–H ($\tilde{\nu}_{(\text{Si})\text{O}-\text{H}} = 3566$ (**4b_Y**), 3587 (**4b_{La}**), 3568 (**4b_{Ce}**), 3627 (**4b_{Nd}**) cm^{-1}), a diferencia de las dos observadas en el espectro de **4** ($\tilde{\nu}_{(\text{Si})\text{O}-\text{H}} = 3690$, 3512 cm^{-1}), lo que se atribuye a la deprotonación de al menos dos grupos silanol y la consecuente formación de enlaces Ln–O. En este contexto, la composición de los compuestos fue determinada de forma definitiva mediante experimentos de análisis elemental los cuales corresponden a una relación 4_2Ln con un error menor al 0.5 %, respecto al contenido esperado para H y N, y entre 0.7 – 1.7 % para el contenido de C calculado, que se puede atribuir a la formación de carburo de aluminio en la cámara de combustión (Al_4C_3) comportamiento observado en algunos compuestos de aluminio (*Tabla 27*).

A pesar de realizar la purificación de los compuestos mediante cristalización, los especímenes obtenidos pierden cristalinidad de forma acelerada, por lo que solamente fue posible realizar experimentos de Rayos–X de monocristal, para **4b_Y** y **4b_{Nd}**. Los cristales monoclinicos aislados crecen en el sistemas cristalinos $P2_1/n$, con cuatro moléculas del compuesto respectivo en la celda unidad y para **4b_{Nd}** también

con una molécula de tolueno por molécula del lantánido aluminosilicato. A pesar de ello, la calidad de los datos de difracción obtenidos para el derivado de Ytrio (**4b_Y**) únicamente permitió realizar un estudio de conectividad.

Tabla 27. Resultados de los experimentos de análisis elemental para los compuestos **4b_Y** – **4b_{Nd}**.

	Fórmula	Teórico	Experimental
4b_Y	C ₉₀ H ₁₅₅ Al ₂ N ₄ O ₁₆ Si ₄ Y	C 59.91, H 8.66, N 3.10	C 58.25, H 8.62, N 2.94
4b_{La}	C ₉₀ H ₁₅₅ Al ₂ N ₄ O ₁₆ Si ₄ La	C 58.29, H 8.42, N 3.02	C 55.76, H 8.45, N 2.85
4b_{Ce}	C ₉₀ H ₁₅₅ Al ₂ N ₄ O ₁₆ Si ₄ Ce	C 58.25, H 8.42, N 3.02	C 57.48, H 8.76, N 2.90
4b_{Nd}	C ₉₀ H ₁₅₅ Al ₂ N ₄ O ₁₆ Si ₄ Nd	C 58.12, H 8.40, N 3.01	C 57.01, H 8.40, N 2.74

Las estructuras cristalinas revelan la formación de compuestos espirocíclicos con conectividad (O-Si-O-Al-O-Si-O)Ln[O-Si-O-Al-O-Si(μ-O'Bu)-OH] mediante el reemplazo de todos los sustituyentes del amiduro original y la deprotonación de tres grupos silanol, provocando la formación de tres enlaces Ln-O(Si). El metal transicional pentacoordinado completa su esfera de coordinación al involucrarse en enlaces de naturaleza donador/aceptor con el grupo silanol remanente [Ln---OH(Si)] y con un sustituyente terbutóxido [Ln---O'Bu(Si)] de la misma unidad silicato [O(H)Si(O'Bu)₂(μ-O'Bu)]. La formación y ruptura de estos enlaces en disolución podría explicar los cambios conformacionales observados en los experimentos de RMN ¹H; sin embargo, no se debe descartar la posible migración intramolecular del ión H⁺ que también podría generar este tipo de patrón en RMN ¹H.

Es importante destacar que en el arreglo cristalino de **4b_{Nd}** se encuentra una segunda especie, en una proporción del 10 % respecto a la descrita anteriormente, con un átomo de neodimio hexacoordinado que forma un segundo enlace [Ln---O'Bu(Si)] y que presenta una conectividad [O-Si(μ-O'Bu)-O-Al-O-Si-O]Nd[O-Si-O-Al-O-Si(μ-O'Bu)-OH] (*Figura 36*). Así, el incremento en el número de especies para los metales de radio grande, mediante la formación de uno o más enlaces Ln---O'Bu(Si), podría explicar la formación de equilibrios conformacionales en disolución de mayor complejidad que corresponde a lo observado en el espectro de RMN ¹H de **4b_{La}**. En lo relativo a los entornos de coordinación de los átomos de aluminio (AlN₂O₂) y silicio (SiO₄) en todos los compuestos es posible observar la retención de geometrías tetraédricas.

Los parámetros geométricos de **4b_{Nd}** presentan distancias de enlace Nd-O(Si) [2.173(3) Å] para tres grupos silóxido excepto para Nd(1)-O(10) [2.600(2) Å] atribuido a la formación de un enlace Nd-OH(Si) de carácter donador-aceptor con el grupo Si-OH remanente. En el caso del confórmero hexacoordinado la única distancia que varía ligeramente es Nd-O(Si) [2.21(2) Å] debido al incremento en el número de coordinación del metal transicional. Sin embargo, estas magnitudes son similares a las encontradas en los aluminosilicatos de tierras raras de radio grande trivalentes **1b_{La}** y **1b_{Ce(III)}** [Ln-O(Si) =

2.232(3) ($\mathbf{1b}_{La}$), 2.226(4) ($\mathbf{1b}_{Ce(III)}$) Å] discutidos con anterioridad. La esfera de coordinación del átomo de Nd se completa mediante la formación de uno o dos enlaces Nd–[μ -O'Bu] [2.647(2) Å] en la especie penta o hexacoordinada, respectivamente. Ésta magnitud es un poco mayor a lo observado en los metales pentacoordinados de radio intermedio y pequeño de mayor dureza en $\mathbf{2a}_{SmCp}$ – $\mathbf{2a}_{YCP}$ [2.492(2) – 2.544(3) Å] o al samario tetracoordinado en $Sm^{III}[\mu-O\text{Si}(O'Bu_3)_3][OSi(O'Bu_3)_3]_2$ (1.906(7) Å).^[31]

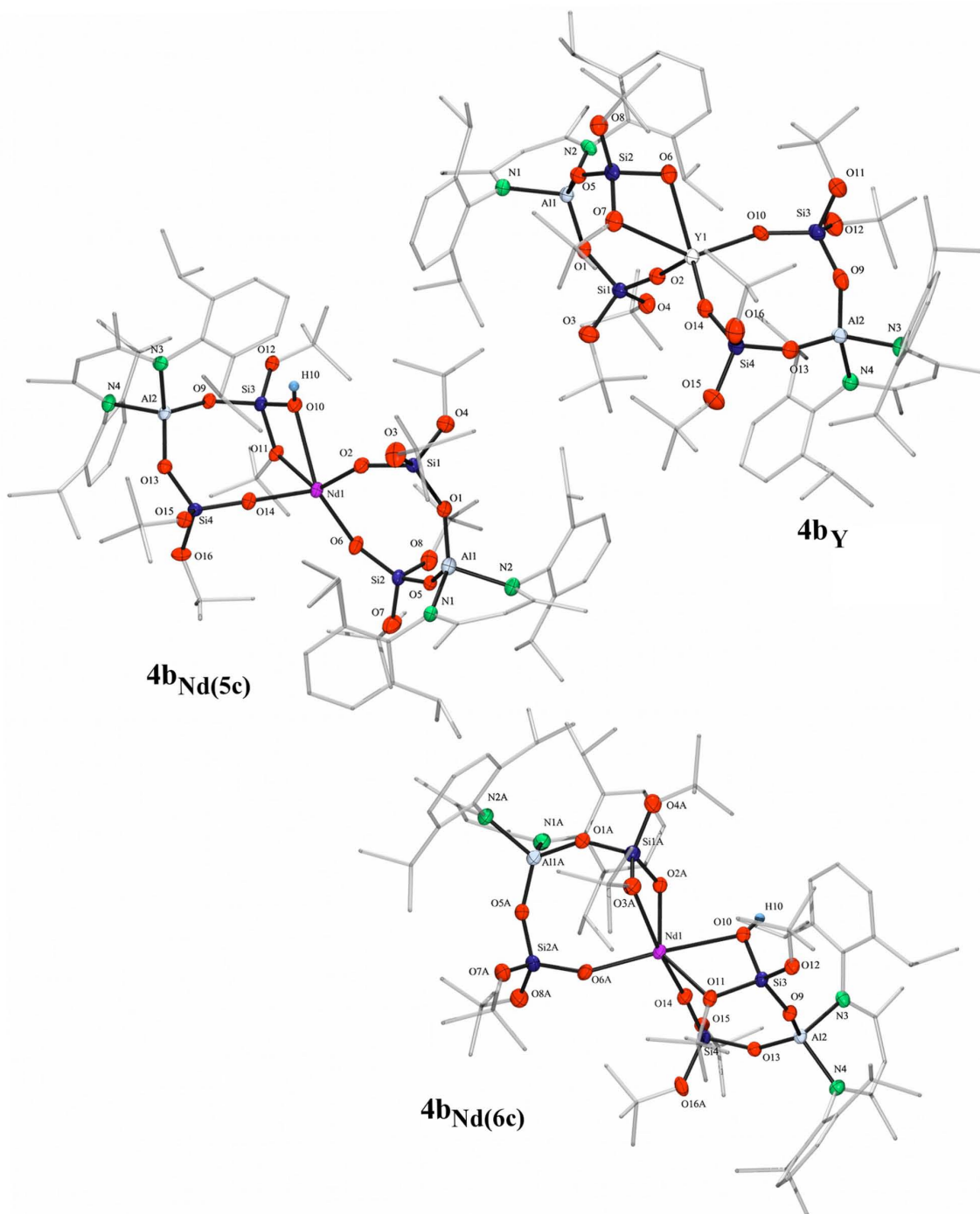


Figura 36. Estudio de conectividad de $\mathbf{1b}_Y$ y estructura molecular de $\mathbf{4b}_{Nd(5c)}$ y $\mathbf{4b}_{Nd(6c)}$ con elipsoides térmicos a un 50 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno en el esqueleto orgánico y elipsoides térmicos de los átomos de carbono se eliminan por claridad.

Por otro lado, al igual que en **2a_{SmCp}** – **2a_{YCp}** la diferencia en las longitudes de enlace Nd–OH(Si) [2.600(2) Å] y Nd–[μ–O'Bu] [2.647(2) Å] muestra un incremento en el carácter básico del oxígeno en el grupo silanol. La formación de este tipo de enlaces también es notoria al comparar la diferencia en la longitud del enlace Si–O(Ln) [1.597(3) Å] ante Si–OH(Ln) [1.652(2) Å] y Si–O'Bu [1.638(3) Å] ante Si–[μ–O'Bu] [1.646(2) Å]; de forma análoga a lo encontrado para el último grupo de enlaces en **2a_{SmCp}** – **2a_{YCp}** [Si–O'Bu ≈ 1.620(3) Å respecto a Si–[μ–O'Bu] ≈ 1.680(3) Å]. Es importante destacar que las distancias Si–O(Nd) [1.597(3) Å] y Si–OH(Ln) [1.625(2) Å] son parecidas a las encontradas en **1a_{La}** – **1b_{Ce(III)}** [Si–O(Ln) = 1.604(3) (**1a_{La}**), 1.600(4) (**1b_{Ce(III)}**) Å] y por ende a metalosilicatos de tierras raras sintetizados con anterioridad (*Tablas 25, C13 y C15*).

Tabla 28. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) elegidos para el lantánido aluminodisilicato **4b_{Nd}**.

Distancias (Å)	4b_{Nd}	Ángulos (°)	4b_{Nd}	Ángulos (°)	4b_{Nd}
Nd–O(Si) ^[a]	2.173(3)	Si–O–Nd ^[c]	157.3(1)	(Si)O–Nd–[μ–O'Bu]	55.0(3),
Nd–O(Si) ^[a,b]	2.21(2)		165.0(1)		62.2(6) ^[b]
Nd–OH(Si)	2.600(2)	Si–O(H)–Nd	105.0(1)	(Al)O–Si–O(Ln) ^[a]	113.5(2)
Nd–[μ–O'Bu] ^[a]	2.647(2)	Si(1A)–O(2A)–Nd(1) ^[b]	106(1)	(Nd)O–Si–[μ–O'Bu]	94.8(1)
Al–OSi ^[a]	1.707(3)	Al–O–Si ^[c]	147.3(1)	(Si)O–Al–O(Si) ^[a]	100(1), ^[b]
Al–N ^[a]	1.910(3)		155.6(2)		115.8(2)
Si–O(Nd) ^[a]	1.597(3)	Si–[μ–O'Bu]–Nd	88.3(6), ^[b]	N–Al–N ^[a]	96.6(2)
Si–OH(Nd)	1.652(2)		101.5(1)		
Si–O(Al) ^[a]	1.604(2)	(Si)O–Nd–O(Si)	97.0(1)	(Si)O–Nd–OH(Si)	87.3(1)
Si–O'Bu ^[a]	1.638(3)	O(2A)–Nd(1)–O(6A)	104(1) ^[b]		
Si–[μ–O'Bu] ^[a]	1.646(2)				

[a] Distancias o ángulos promedio; [b] Conformero hexacoordinado; [c] Rango de magnitudes.

Los ángulos de enlace se pueden agrupar en tres segmentos, los obtusos involucrados en los ciclos de ocho miembros Si–O–Nd [157.3(1) – 165.0(1)°], Al–O–Si [147.3(1) – 155.6(2)°], (Si)O–Nd–O(Si) [97.0(1)°], (Si)O–Al–O(Si) [115.8(2)°] y (Al)O–Si–O(Nd) [113.5(2)°] o los ángulos agudos en los anillos de cuatro miembros Si–O(H)–Nd [105.0(1)°], Si–[μ–O'Bu]–Nd [88.3(6), 101.5(1)°], Si(O)–Nd–[μ–O'Bu] [55.0(3), 62.2(6)°], y (Nd)O–Si–[μ–O'Bu] [94.8(1), 100(1)°], junto con el ángulo Si(1A)–O(2A)–Nd(1) [106(1)°] del conformero hexacoordinado. El tercer grupo está compuesto por los ángulos endocíclicos con el átomo de neodimio como vértice, los cuales se ven afectados por la formación del enlace Nd–[μ–O'Bu] y disminuyen su magnitud respecto a lo esperado para un ciclo interno de ocho miembros (Si)O–Ln–O(Si) [97.0(1)°], (Si)O–Nd–OH(Si) [87.3(1)°] y el O(2A)–Nd(1)–O(6A) [104(1)°] del conformero hexacoordinado. El conjunto de los ángulos encontrados en **4b_{Nd}** corresponden a su naturaleza cíclica, como se puede observar al comparar las magnitudes de aquellos involucrados en anillos de ocho miembros con los

encontrados en los de seis miembros de **1a_{La}**, **1b_{La}** – **1b_{Ce(IV)}** [(Si)O-Al-O(Ln) = 109.0(1) – 114.0(2)°, 111.3(3)°; (Al)O-Si-O(Ln) = 111.7(3) – 113.6(2)°; (Al)O-Ln-O(Si) = 86.7(1) – 92.8(1)°; Si-O-Ln = 128.9(2) – 139.2(2)°; Al-O-Ln = 125.8(2) – 134.6(2)°; Al-O-Si = 130.3(2) – 140.2(2)°] y los de cuatro miembros en [(Si)O-Ln-O(Si) = 72.5(1), 78.8(1) (**1a_{La}**), 74.4 (1)° (**1a_{SmCp}**); (Si)O-Ln-[μ-O^tBu] = 98.9(1)° (**1a_{La}**); (Ln)O-Si-[μ-O^tBu] = 98.9(1)° (**1a_{La}**); Ln-O-Ln = 101.2(1), 106.4(1) (**1a_{La}**), 106.6(1)° (**1a_{SmCp}**); Si-O-Ln = 94.1(1), 128.9(2) (**1a_{La}**)]. Sin embargo, de forma similar a lo discutido en los compuestos análogos del grupo 4 **1b_{Ti}** – **1b_{Hf}** se observan magnitudes similares en el ángulo Si-O-Ln del ciclo de ocho miembros en **1b_{Nd}** (157.3(1), 165.0(1)°) y de los lantánidosilicatos acíclicos {[OSi(O^tBu)₃]₃Ln^{III}(μ,η⁵:η⁵-C₅Me₅)Sm^{II}[μ-OSi(O^tBu)₃]₃Sm^{II}} [Ln-O-Si = 163.7(5) – 164.5(4)°; Ln = Sm, Gd]^[31] y {Sm^{III}[μ-OSi(O^tBu)₃][OSi(O^tBu)₃]₂}₂ (Sm-O-Si = 168.7(4)°).^[31] Es importante mencionar que el análisis angular muestra nuevamente una mayor dispersión en los ángulos con un átomo de oxígeno o lantánido como vértice de acuerdo a lo encontrado en los derivados.

La distorsión de la geometría de los átomos metálicos y de silicio calculadas con el programa SHAPE 2.0 resultaron en magnitudes de Δ(T-4, SP-4) < 15 % que permiten el uso de φ(T-4 → SP-4) para aluminio y silicio; sin embargo, los átomos de neodimio penta o hexacoordinados presentan magnitudes de la desviación del camino de distorsión muy grandes e impiden analizar los valores de las coordenadas de distorsión. A pesar de ello, es posible mencionar que las geometrías de los metales transicionales pentacoordinados son más cercanas a una pirámide de base cuadrada y el átomo de neodimio hexacoordinado a un octaedro, de acuerdo a los valores de S(SPY-5) y S(OC-6) calculados (*Tablas 26, D21 – D23*).

Tabla 29. Magnitud (%) de la distorsión tetraédrica [φ(T-4 → SP-4)] para los átomos de Al, Si en **4b_Y** y **4b_{Nd}**; así como, valores de la medida de la forma respecto a una pirámide de base cuadrada [S(SPY-5)] para los átomos Ln en **4b_Y** y **4b_{Nd}** o respecto a un octaedro para Nd en **4b_{Nd(OH)}**.

	4b_Y ^[a]	4b_{Nd} ^[b]	4b_{Nd(OH)} ^[b]
Ln	2.31	3.04	5.44
Al	11.0 ^[c]	10.3 ^[c]	10.3 ^[c]
Si	4.4 ^[c] , 13.4 ^[d]	5.6 ^[c] , 13.9 ^[d]	5.6 ^[c] , 13.4 ^[d]

[a] Ln = Y, [b] Ln = Nd, [c] Valores promedio, [d] Átomo de Si con un grupo (μ-O)^tBu.

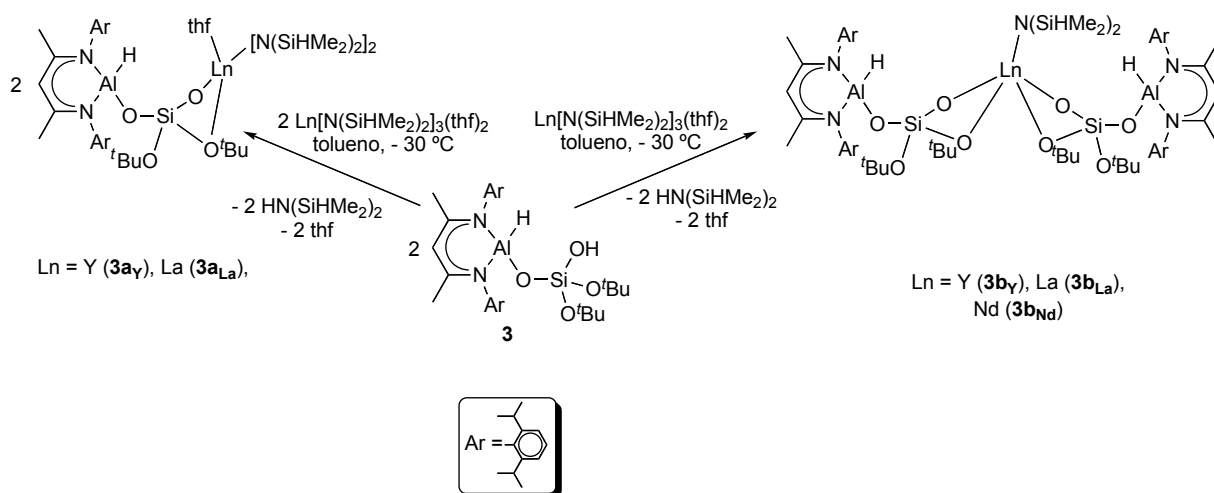
En lo relativo a los átomos de aluminio en **4b_Y** y **4b_{Nd}** se observa una distorsión tetraédrica (10.1 – 11.1 %) mayor a la encontrada en **4** (8.7 %) y dentro del rango de la calculada para los aluminosilicatos del grupo 4 análogos (10.4 – 11.9 % en **4b_{Ti}** – **4b_{Hf}**). Por otro lado, los átomos de Si muestran una menor distorsión (3.4 – 6.4 %), similar a lo observado en **4** (5.3 %) y **4b_{Ti}** – **4b_{Hf}** (3.0 – 5.3 %), excepto cuando uno de los grupos –O^tBu en el grupo silicato se encuentra involucrado en un enlace Ln---O^tBu(Si) (12.8 – 13.9 %).

7.4.2.1 Recapitulación del comportamiento químico observado en la síntesis de **4b_Y** – **4b_{Nd}**.

Los resultados de las reacciones entre **4** y $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_3(\text{thf})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Y, La, Ce, Nd}$) muestran que la elección correcta del precursor metálico permite realizar la deprotonación sistemática del ligante con lantánidos de radio atómico grande o pequeño, mediante el remplazo de todos los sustituyentes unidos al amiduro original. Así como, la posibilidad de obtener compuestos con conectividad $[\text{O-Si-O-Al-O-Si-O}]_{\text{Ln}}[\text{O-Si-O-Al-O-Si}(\mu\text{-O}^t\text{Bu})\text{-OH}]$ o $[\text{O-Si}(\mu\text{-O}^t\text{Bu})\text{-O-Al-O-Si-O}]_{\text{Ln}}[\text{O-Si-O-Al-O-Si}(\mu\text{-O}^t\text{Bu})\text{-OH}]$, esta última exclusivamente para los lantánidos de radio grande. En este tenor, la presencia de átomos lantánidos penta y hexacoordinados, evidencia la disminución del impedimento estérico impuesto por **4**, respecto a **1**, así como el cambio gradual en el comportamiento químico conforme disminuye el radio atómico del metal transicional. Sin embargo, el incremento en el número de enlaces tipo donador aceptor $\text{Ln}\text{---OH}(\text{Si})$ o $\text{Ln}\text{---O}^t\text{Bu}(\text{Si})$ y la tendencia del metal lantánido a disociarse de estos, se traduce en la formación de equilibrios conformacionales complejos en disolución. Finalmente, la reducción en la protección estérica de **4** puede ser considerada el factor principal que influye en la falta de control sobre el número de equivalentes del ligante alrededor del metal transicional, inclusive con metales de radio grande y acidez reducida, reflejado en la dificultad de aislar productos puros de las reacciones equimolares con los precursores usados.

7.4.3 Aluminosilicatos heterobimetálicos derivados de $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_3(\text{thf})_2]$ y **3**.

El sistema de reacción descrito anteriormente probó ser adecuado para la síntesis de aluminosilicatos de tierras raras mediante la sustitución sistemática de **1** y **4**. Con base en ello, se trabajó en el desarrollo de lantánido hidruro aluminosilicatos derivados de **3**, debido a la posibilidad de estabilizar un metal lantánido próximo a un enlace Al-H es considerada de gran interés en los sistemas de polimerización de olefinas DIBAH/NdCl_3 , $\text{DIBAH/NdCl}_3/\text{Al}^t\text{Bu}_3$, $\text{DIBAH/Nd}(\text{OR})_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ [$\text{DIBAH} = \text{hidruro de diisobutil-laluminio} (\text{AlH}^t\text{Bu}_2)$; $-\text{OR} = \text{carboxilato o alcóxido}$], en los procesos de intercambio de hidruro entre Al y Ln en $\text{DIBAH/LnRN}(\text{SiHMe}_2)_2$ ($\text{Ln} = \text{Y, Ho}$; $\text{R} = [\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2]^{2-}$)^[90] y en la síntesis de hidruros de metales de tierras raras.^[36c,d,91] Por ende, se realizaron reacciones entre disoluciones de tolueno a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ de $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_3(\text{thf})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Y, La, Nd}$) y otra con uno o dos equivalentes de **3**. De las reacciones equimolares se aislaron $[\text{LAl}(\text{H})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_{\text{Ln}}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_2(\text{thf})_n$ [$\text{Ln} = \text{Y}$ (**3a_Y**), $n = 1$; $\text{Ln} = \text{La}$ (**3a_{La}**), Nd (**3a_{Nd}**), $n = 0$] y de los sistemas 2 a 1 ligante/metal $[\text{LAl}(\text{H})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2\text{Ln}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]$ [$\text{Ln} = \text{Y}$ (**3b_Y**), La (**3b_{La}**), Nd (**3b_{Nd}**)], todos ellos por cristalización de las disoluciones de las mezclas de reacción en tolueno a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ (*Esquema 16*).



Esquema 16. Síntesis de lantánido hidruros aluminosilicatos **3a_Y**, **3a_{La}**, **3b_Y** – **3b_{Nd}**.

Los compuestos son solubles en disolventes orgánicos y fueron estudiados en disolución de C_6D_6 por RMN ^1H y ^{13}C en donde es posible encontrar una secuencia de señales para el esqueleto orgánico del ligante, similar al observado en **3**, pero se detecta la ausencia de la señal correspondiente al átomo de hidrógeno del grupo Si–OH y la incorporación de señales para grupos amídico unidos al metal transicional en relación 1 a 1 respecto al $\gamma\text{-H}$, para los compuestos de las reacciones equimolares (**3a_Y**, **3a_{La}**), y 1 a 2, para los productos de los sistemas en igual relación metal/ligante (**3b_Y**, **3b_{La}**) (Tabla 27).

Tabla 30. Asignación de las señales (δ , ppm) en los espectros de RMN ^1H para **3**, **3a_Y** y **3b_Y** en C_6D_6 .

Asignación	3		3a_Y		3b_Y	
$\gamma\text{-CH}$	1 s	4.90	1 s	4.93	1 s	4.93
-CH- (^iPr)	2 sep	3.43, 3.38	2 sep	3.43, 3.38	2 sep	3.43, 3.33
-CH_3 (^iPr)	3 d	1.58 – 1.17	4 d	1.62 – 1.18	4 d	1.58 – 1.16
-CH_3	1 s	1.57	1 s	1.52	1 s	1.54
-CH_3 (^tBu)	1 s	1.21	1 s	1.25	1 s	1.20
-Z	1 s	0.95	1 s	5.03 ^[b]	1 t	5.18 ^[b]
Simetría	C_s		C_s		C_s	

[a] Z = –OH, [b] Z = –N[SiH(CH₃)₂]₂.

De forma particular, es posible encontrar señales anchas para los átomos de hidrógeno de los grupos hidruro (Al–H) en los derivados de lantano **3a_{La}** y **3b_{La}** (3.74, 4.42 ppm, respectivamente), por un probable incremento en la velocidad de relajación de este átomo respecto al hidruro en **3** y en los derivados del grupo 4 análogos (**3a_{Ti}** y **3a_{Hf}**). En lo relativo a los derivados de las reacciones equimolares **3a_Y** y **3a_{La}**, la presencia de señales para una molécula de thf unida al metal de transición muestra la dificultad de desplazarlo del precursor metálico al usar un equivalente de **3**. (Figura 37)

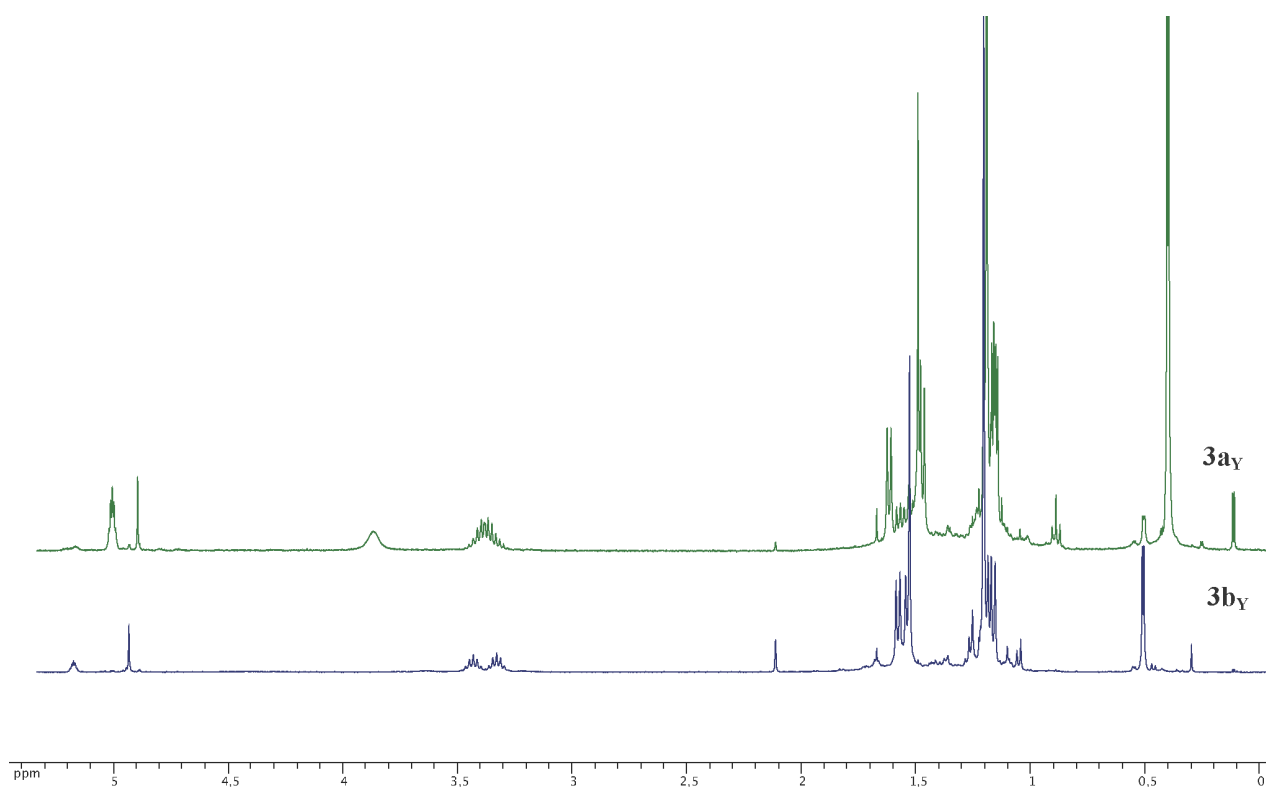


Figura 37. Espectros de RMN ^1H de $3\mathbf{a}_\text{Y}$ (arriba) y $3\mathbf{b}_\text{Y}$ (abajo) en C_6D_6 en la región de 5.5 – 0 ppm.

De forma complementaria, la presencia de los grupos hidruro pudo ser confirmada mediante experimentos de IR en estado sólido para todos los compuestos, cuyos espectros mostraron bandas para los grupos Al–H [$\tilde{\nu}_{\text{Al-H}} = 1852$ ($3\mathbf{a}_\text{Y}$), 1843 ($3\mathbf{a}_{\text{La}}$), 1855 ($3\mathbf{b}_\text{Y}$), 1828 ($3\mathbf{b}_{\text{La}}$), 1822 cm^{-1} ($3\mathbf{b}_{\text{Nd}}$)] y Si–H [$\tilde{\nu}_{\text{Si-H}} = 2082$, 2040 ($3\mathbf{a}_\text{Y}$), 2058 ($3\mathbf{a}_{\text{La}}$), 2107 ($3\mathbf{b}_\text{Y}$), 2054 ($3\mathbf{b}_{\text{La}}$), 2062 cm^{-1} ($3\mathbf{b}_{\text{Nd}}$)], en frecuencias similares a las encontradas en 3 ($\tilde{\nu}_{\text{Al-H}} = 1830 \text{ cm}^{-1}$) y $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{thf})_2$ ($\tilde{\nu}_{\text{Si-H}} = 2051 - 2072$, 2041 – 1931 cm^{-1}).^[42] Estas magnitudes presentan una relación inversamente proporcional entre el valor del número de onda y del radio atómico del metal transicional lo que podría sugerir alguna interacción con el metal. Aunado a ello, se observa la ausencia de la banda asignada al enlace Si–OH en 3 , lo que en conjunto sugiere la formación de enlaces Ln–O y por ende la formación exitosa de lantánido hidruro aluminosilicatos. En este tenor, se planteó realizar experimentos con $3\mathbf{b}_{\text{La}}$ de RMN ^1H en $\text{tol-}d_8$ a temperatura variable con la finalidad de fomentar el intercambio de ligantes entre el átomo de Al–H y el La–N(SiHMe₂)₂, aunque no se observa el proceso inclusive después de mantener la muestra por varias horas a 80 °C.

Los experimentos de análisis elemental de los compuestos $3\mathbf{a}_\text{Y} - 3\mathbf{b}_{\text{Nd}}$ corresponden a la formulación propuesta con una relación 1:1 ($3:\text{Ln}$) para $3\mathbf{a}_\text{Y}$ y $3\mathbf{a}_{\text{La}}$ o 2:1 ($3:\text{Ln}$) para $3\mathbf{b}_\text{Y} - 3\mathbf{b}_{\text{Nd}}$, de acuerdo al contenido de C, H, y N, pero presentan variaciones mayores al 0.5 % en el contenido de C e H, de forma análoga a lo observado en $1\mathbf{a}_\text{Y} - 1\mathbf{b}_{\text{Ce(IV)}}$, atribuidas a la retención de moléculas de disolvente en los cristales usados para la determinación que al ser consideradas en el cálculo de los datos experimentales correlacionan de forma adecuada con lo esperado (*Tabla 31*).

Tabla 31. Resultados de los experimentos de análisis elemental para los compuestos **3a_Y** – **3b_{Nd}**.

	Fórmula	Teórico	Experimental
3a_Y · 0.20 Tol	C _{50.40} H _{97.60} AlN ₄ O ₅ Si ₅ Y	C 55.23, H 8.98, N 5.11	C 55.16, H 8.94, N 4.98
3b_Y · 0.05 Tol	C _{78.35} H _{134.40} Al ₂ N ₅ O ₈ Si ₄ Y	C 61.51, H 8.86, N 4.58	C 61.48, H 8.47, N 4.42
3b_{La} · 0.30 Tol	C _{80.10} H _{136.40} Al ₂ LaN ₅ O ₈ Si ₄	C 60.02, H 8.58, N 4.37	C 60.05, H 8.13, N 4.35
3b_{Nd} · 0.45 Tol	C _{81.15} H _{137.60} Al ₂ N ₅ O ₈ Si ₄ Nd	C 60.09, H 8.55, N 4.32	C 60.13, H 8.85, N 4.22

La mayoría de los cristales obtenidos a partir de la purificación de los lantánido aluminosilicatos presentaron la calidad suficiente para ser usados en experimentos de difracción de rayos-X de monocristal. Los derivados de ytrio, **3a_Y** y **3b_Y** cristalizan de tolueno en un sistema triclinico *P* con cuatro o dos moléculas del compuesto en la celda unitaria, respectivamente, además de dos moléculas de tolueno para **3b_Y**. A partir de disoluciones hexano/tolueno de **3b_{La}** o **3b_{Nd}** se aislaron cristales monoclinicos en un grupo espacial *C2/c* con cuatro moléculas del compuesto y una molécula de hexano o tolueno en la celda unitaria, respectivamente. Las estructuras moleculares revelan compuestos con conectividad (H-Al-O-Si(μ-O'Bu)-O-)Ln(thf) (**3a_Y**) y (H-Al-O-Si(μ-O'Bu)-O-)₂Ln (**3b_{La}** – **3b_Y**) con átomos lantánidos pentacoordinados y átomos de aluminio o silicio tetracoordinados. Aunado a ello, es importante destacar que fue posible ubicar el átomo de hidrógeno del grupo hidruro de **3b_{La}** – **3b_Y** en el mapa de densidad electrónica residual, a pesar de ello no se observa ningún tipo de interacción entre este grupo y los metales transicionales a diferencia de lo encontrado en hidruros de las tierras raras informados anteriormente (*Figura 38*).^[91]

El análisis de las características geométricas de los compuestos se realiza del modo propuesto en las secciones anteriores. Así, las distancias de enlace alrededor del metal de transición en **3a_Y** – **3b_Y** disminuyen en función del radio atómico de éste {Ln–O(Si) = 2.282(3) (**3b_{La}**), 2.232(1) (**3b_{Nd}**), 2.142(3) (**3b_Y**), 2.153(3) Å (**3a_Y**); Ln–[μ-O'Bu] = 2.595(3) (**3b_{La}**), 2.552(1) (**3b_{Nd}**), 2.428(3) (**3b_Y**), 2.434(3) Å (**3a_Y**); Ln–N = 2.415(6) (**3b_{La}**), 2.356(3) (**3b_{Nd}**), 2.279(5) (**3b_Y**), 2.250(4) Å (**3a_Y**)} a diferencia de los valores constantes observados para las longitudes de los enlaces alrededor de los átomos de aluminio y silicio {Al–O(Si) ≈ 1.710(4) Å, Al–H ≈ 1.49(4) Å, Si–O(Ln) ≈ 1.596(3) Å, Si–O(Al) ≈ 1.1.603(3) Å, Si–O'Bu ≈ 1.624(4) Å, Si–[μ-O'Bu] ≈ 1.700(3) Å (**3a_Y** – **3b_Y**)}. De estas magnitudes se puede diferenciar entre los enlaces sencillos Ln–O(Si) [2.282(3) – 2.142(3) Å] Si–O'Bu [1.596(3) Å] frente a los de naturaleza donador-aceptor Ln–[μ-O'Bu] [2.595(3) – 2.428(3) Å], Si–[μ-O'Bu] [1.700(3) Å] comportamiento similar a lo observado en el aluminosilicato de neodimio **4b_{Nd}** {Nd–O(Si) = 2.173(3) Å; Si–O'Bu = 1.638(3) Å; Nd–[μ-O'Bu] = 2.647(2) Å; Si–[μ-O'Bu] = 1.646(2) Å}. Es importante destacar que todas las distancias discutidas son parecidas a las encontradas en **1a_{La}** – **1b_{Ce(III)}** [Ln–O(Si) = 2.232(3) (**1b_{La}**), 2.226(4) (**1b_{Ce(III)}**) Å; Si–O'Bu = 1.615(3) – 1.636(3) Å; La–[μ-O'Bu] = 2.637(3) Å (**1b_{La}**); Si–[μ-O'Bu] = 1.687(2) Å (**1a_{La}**)] y por ende a metalosilicatos de tierras raras informados (*Tablas 29, C13 y C14*).

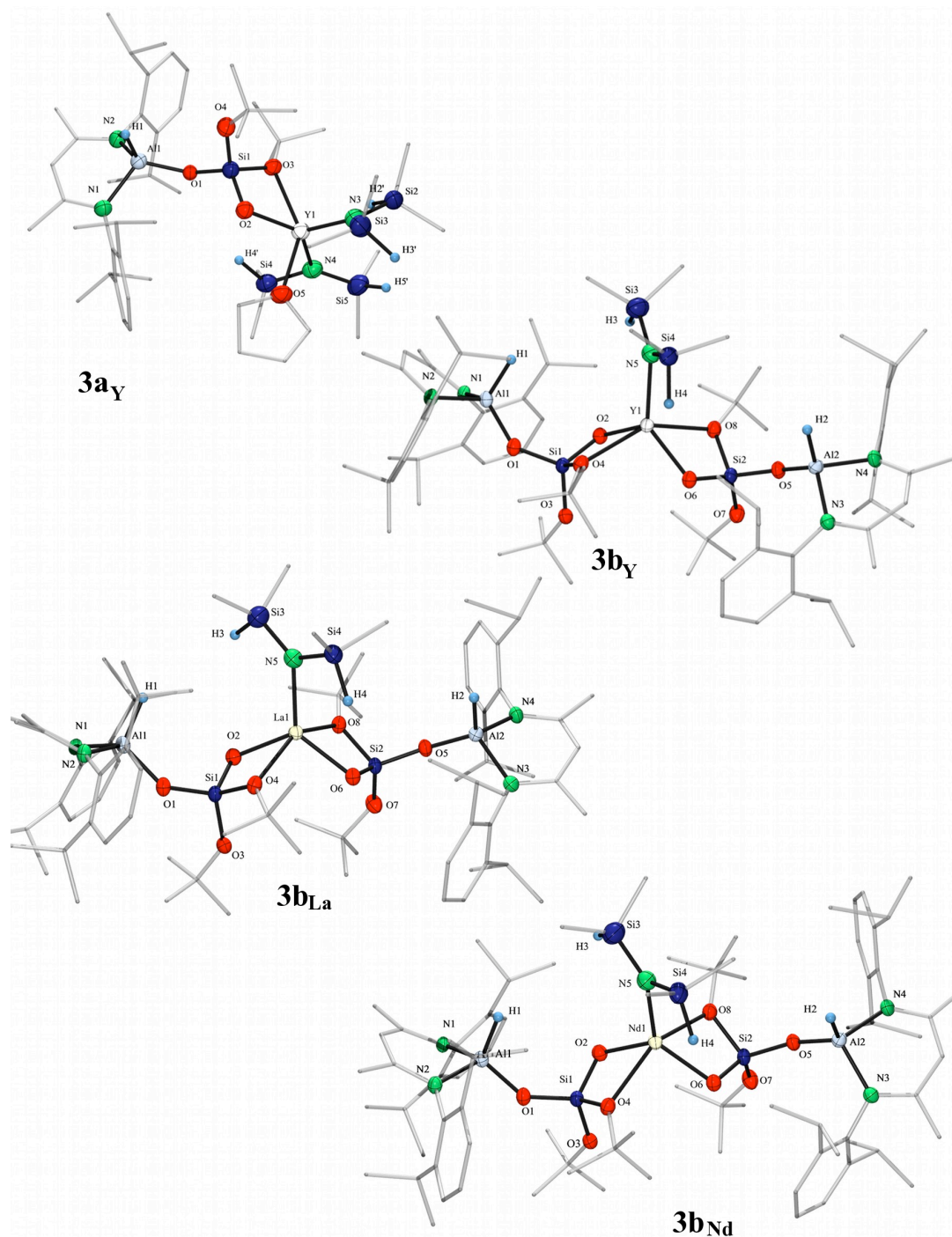


Figura 38. Estructuras moleculares de **3a_Y**, **3b_Y**, **3b_{La}** y **3b_{Nd}** con elipsoides térmicos a un 50 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno del esqueleto orgánico, elipsoides térmicos para los átomos de carbono, segunda molécula de **3a_Y** y la segunda posición de los grupos Al–O (**3b_Y**), ¹Pr (**3b_Y**), ⁴Bu (**3a_Y**) y N(SiHMe₂)₂ (**3b_Y** – **3b_{Nd}**) se eliminaron por razones de claridad.

Al igual que lo observado en **4b_{Nd}**, los ángulos de enlace del fragmento inorgánico en **3a_Y** – **3b_Y** se pueden agrupar en tres segmentos, los obtusos involucrados en la parte acíclica, Al–O–Si [136.8(2) – 154.6(2)°] y H–Al–O(Si) [114(2)°], los ángulos intermedios o exocíclicos (Si)O–Ln–O(Si) [116.3(1) – 118.8(1)°], (Si)O–Ln–N [107.7(1) – 129.2(2)°], (Si)O–Ln–O(X) [92.9(1) – 105.7(1)° (**3b_{La}** – **3b_Y**)], (Al)O–Si–O(Ln) [115.5(2) – 118.4(2)°] y (Al)O–Si–O^tBu [104.1(1) – 117.1(2)°] o los agudos que conforman los

anillos de cuatro miembros Si- $[\mu\text{-O}^t\text{Bu}]$ -Nd [92.0(1) – 93.7(1)°], Si(O)-Ln- $[\mu\text{-O}^t\text{Bu}]$ [60.3(1) – 64.4(1)°], y (Ln)O-Si- $[\mu\text{-O}^t\text{Bu}]$ [95.9(2) – 96.6(2)°] en donde también se encuentra el ángulo que involucra al oxígeno de la molécula de thf en **3a_Y** (Si)O-Ln-O(X) [81.1(1)°], fenómeno atribuido al impedimento estérico alrededor del átomo de ytrio causado por la presencia de dos grupos $-\text{N}[\text{Si}(\text{H})\text{Me}_2]_2$. En general, los ángulos discutidos anteriormente se encuentran en función del radio atómico del metal transicional con mayores magnitudes para lantano y neodimio.

Tabla 32. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace elegidos para los aluminosilicatos heterobimetálicos **3a_Y** – **3b_{Nd}**.

Distancias (Å)/ Ángulos (°)	3b_{La}	3b_{Nd}	3b_Y	3a_Y
Ln–O(Si)	2.282(3)	2.232(1)	2.142(3) ^[a]	2.153(3)
Ln- $[\mu\text{-O}^t\text{Bu}]^{\text{[a]}}$	2.595(3)	2.552(1)	2.428(3)	2.434(3)
Ln–O(thf)				2.347(3)
Ln–N	2.415(6)	2.356(3)	2.279(5)	2.250(4) ^[a]
Al–O(Si)	1.705(3)	1.707(2)	1.711(3) ^[a]	1.718(4)
Al–H	1.47(4)	1.49(2)	1.50(3) ^[a]	
Al–N ^[a]	1.905(4)	1.902(2)	1.904(4)	1.913(4)
Si–O(Al)	1.602(3)	1.600(1)	1.594(3) ^[a]	1.586(3)
Si–O(Ln)	1.599(3) ^[a]	1.597(2) ^[a]	1.602(3) ^[a]	1.613(3)
Si–O ^t Bu ^[a]	1.625(3)	1.628(1)	1.618(3)	1.624(4)
Si- $[\mu\text{-O}^t\text{Bu}]$	1.701(3) ^[a]	1.695(1) ^[a]	1.700(3) ^[a]	1.702(3)
Al–O–Si	152.3(2)	154.1(1)	141.0(2), 154.6(2)	136.8(2)
O–Al–H	115(2)	114(1)	114(1)	
N–Al–N ^[a]	95.7(2)	95.6(1)	95.8(2)	95.6(2)
(Si)O–Ln–N	118.1(3)	116.9(1)	114.1(2), 129.2(2)	107.7(1), 110.3(1)
(Al)O–Si–O(Ln)	118.4(2)	118.1(1)	115.5(2), 118.2(2)	117.2(2)
(Al)O–Si–(O ^t Bu)	117.1(2)	104.1(1)	104.3(2), 111.6(2)	107.0(2)
Si–O–Ln	109.3(2)	108.8(1)	107.0(1) ^[a]	106.7(2)
Si- $[\mu\text{-O}^t\text{Bu}]$ -Ln	93.7(1)	93.0(1)	92.4(1) ^[a]	92.0(1)
(Si)O–Ln–O(Si)	118.8(1)	118.3(1)	116.3(1)	
(Si)O–Ln- $[\mu\text{-O}^t\text{Bu}]$	60.3(1)	61.4(1)	64.4(1) ^[a]	64.4(1)
(Si)O–Ln–O(X) ^[b]	105.7(1)	104.5(1)	92.9(1), 101.5(1)	81.1(1)
(Al)O–Si- $[\mu\text{-O}^t\text{Bu}]$	96.5(2)	96.4(1)	95.9(2)	96.6(2)

[a] Distancias o ángulos promedio, [b] X = O(thf) (**3a_Y**), $\mu\text{-O}^t\text{Bu}$ del 2^{do} ciclo (**3b_Y** – **3b_{Nd}**).

Además, el conjunto de los ángulos encontrados en $3a_Y - 3b_Y$ corresponde a su naturaleza acíclica o cíclica, como se puede determinar comparando los ángulos obtusos de la sección no cíclica Al-O-Si [136.8(2) – 154.6(2)°] con los valores de los encontrados en los ciclos de ocho [147.3(1), 155.6(2)° ($4b_{Nd}$)] y seis miembros [Al-O-Si = 130.3(2) – 140.2(2)° ($1a_{La}$, $1b_{La} - 1b_{Ce(IV)}$)]. Y como es de esperarse, los ángulos agudos en los ciclos de cuatro miembros en $3a_Y - 3b_Y$ son similares a los observados en los ciclos análogos de los aluminosilicatos de las tierras raras discutidos hasta ahora: Si-[μ -O'Bu]-Nd [92.0(1) – 93.7(1)° ($3a_Y - 3b_Y$); 88.3(6)° ($4b_{Nd(6c)}$), 101.5(1)° ($4b_{Nd(5c)}$)], Si(O)-Ln-[μ -O'Bu] [60.3(1) – 64.4(1)° ($3a_Y - 3b_Y$); 62.2(6)° ($4b_{Nd(6c)}$), 54.8(1)° ($4b_{Nd(5c)}$)], y (Ln)O-Si-[μ -O'Bu] [95.9(2) – 96.6(2)° ($3a_Y - 3b_Y$); 100(1)° ($4b_{Nd(6c)}$), 94.8(1)° ($4b_{Nd}$)]. Por lo tanto, estas magnitudes se encuentran en el rango de lo observado para los alumoxanos y metalosilicatos de tierras raras ya informados.

La distorsión geométrica de los átomos metálicos y de silicio fue calculada con el programa SHAPE 2.0. En lo relativo a los metales lantánidos arrojó valores muy grandes y similares para la medida de la forma de S(TBPY-5) y S(SPY-5), así como magnitudes de $\Delta(\text{SPY-5}, \text{TBPY-5}) > 20\%$ lo que imposibilita asignar un poliedro ideal para los metales de transición en $3a_Y$, $3b_Y - 3b_{Nd}$. Este comportamiento, previamente observado en los lantánido aluminosilicatos discutidos en este trabajo, se encuentran acentuado en los compuestos $3a_Y$, $3b_Y - 3b_{Nd}$ en donde el ligante β -dicetoiminato ejerce la menor protección estérica y el carácter iónico preponderante de los enlaces que involucran a estos metales transicionales se puede manifestar de forma más evidente (Tablas 30, D24 – D26).

Tabla 33. Magnitud (%) de la distorsión tetraédrica [$\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)$] para los átomos de Al, Si en $3a_Y$ y $3b_Y - 3b_{Nd}$; así como, valores de la medida de la forma respecto a una pirámide de base cuadrada [S(SPY-5)] para los átomos Ln.

	$3a_Y$ ^[a]	$3b_Y$ ^[a]	$3b_{La}$ ^[b]	$3b_{Nd}$ ^[c]
Ln ^[e]	3.11	5.17	6.66	6.40
Al	16.2	14.2 ^[d]	14.7 ^[d]	14.1 ^[d]
Si	13.0 ^[d]	13.3 ^[d]	13.8 ^[d]	13.8 ^[d]

[a] Ln = Y, [b] Ln = La, [c] Ln = Nd, [d] Valores promedio, [e] S(SPY-5).

Por otro lado, las magnitudes $\Delta(T-4, SP-4) < 15\%$ para los átomos de aluminio y silicio en los compuestos validan el uso de los valores de la coordenada general de distorsión, que colocan los átomos de aluminio con una distorsión de la geometría tetraédrica elevada (14.0 – 16.2 %) respecto a los valores calculados para: **3** (10.9 %), los hidruro aluminosilicatos del grupo 4 (12.2 – 13.3 %) y los lantánido aluminosilicatos derivados de **1** y **4** (10.1 – 11.1 %), pero en el rango de la distorsión encontrada para $1a_{LnCp}$ y $2a_{LnCp}$ (14.1 – 18.6 %) con enlaces Ln---O(H)Al o Ln---O'Bu(Si), respectivamente. En lo relativo a los átomos de silicio, todos se encuentran unidos a grupos μ -O'Bu y por ende presentan valores para la distorsión tetraédrica elevados (12.8 – 13.9 %), similares a los calculados anteriormente para grupos análogos presentes en los derivados $2a_{LnCp}$ y $4b_{Ln}$ (12.8 – 14.5 %). De este modo, la desviación respecto a

cualquier geometría ideal para el metal transicional, aunada a la formación de enlaces Ln---O'Bu(Si) pueden ser considerados factores determinantes en la distorsión tetraédrica elevada de los átomos de aluminio en los compuestos.

7.4.3.1 *Recapitulación del comportamiento químico observado en la síntesis de 3a_Y – 3b_{Nd}.*

La evidencia experimental muestra la funcionalización sistemática de **3** con amiduros del grupo 3 y lantánidos demostrando la posibilidad de obtener hidruro aluminosilicatos heterobimetálicos mediante la sustitución sistemática del grupo –O₃SiOH mediante reacciones ácido-base. Aunado a ello, fue posible controlar el número de equivalentes del ligante alrededor del metal transicional a pesar del incremento en la acidez de los metales usados, pero se observa la retención de una molécula de thf al usar un solo equivalente de **3**. La formación de enlaces Ln---[μ-O'Bu(Si)] e interacciones Ln---H(Si) en los compuestos con átomos lantánidos pentacoordinados altamente distorsionados son características que en su conjunto evidencian la reducción del impedimento estérico de **3** respecto a los ligantes estudiados en este trabajo y corresponde a lo observado para los metales de grupo 4. Finalmente, las estructuras moleculares de los compuestos y los estudios de RMN ¹H a temperatura variable de **3b_{La}** indican que la presencia de un átomo transicional próximo al grupo Al–H en los sistemas sintetizados no pudo ser correlacionada con algún tipo de interacción entre estos, a pesar de encontrar pequeños cambios en las características espectroscópicas de este grupo como son: un menor tiempo de relajación del átomo de hidrógeno en RMN ¹H para los derivados de lantano y el desplazamiento de las bandas de IR en función del radio atómico del metal transicional. La falta de interacción entre los grupos mencionados anteriormente se atribuye a: la reducción de la acidez de Lewis del metal transicional por la formación de enlaces Ln---[μ-O'Bu(Si)], el poco carácter ácido de Lewis del átomo de aluminio tetracoordinado y la presencia de un hidruro de aluminio con poco carácter básico, al ser comparado con DIBAH, precursor usado para reacciones de intercambio con amiduros lantánidos.^[90]

8. Epílogo de la reactividad observada.

El trabajo con los ligantes aluminosilicato **1**, **2**, **3**, **4** y precursores de metales de transición tempranos permitió realizar un estudio de la reactividad química de los sistemas con un enfoque periódico, del cual es posible extraer generalizaciones valiosas que deben de ser consideradas en el diseño de futuros aluminosilicatos heterobimetálicos. En lo relativo al análisis estructural, el *Anexo C* contiene las características de todos los compuestos ordenadas conforme al grupo del metal transicional que contienen (*Tablas C8 – C14*).

8.1 Epílogo de la reactividad de los aluminosilicatos **1**, **2**, **3** y **4** con metales del grupo 4.

La síntesis exitosa de cinco grupos de aluminosilicatos heterobimetálicos del grupo 4 muestra la relación entre factores estéricos y electrónicos bien conocida en química sintética (*Figura 39*). Así, al usar el ligante **1**, en donde la protección ejercida por el ligante es considerable, la modulación de la reactividad de los $M(NR_2)_4$ [$M = Ti, Zr, R = Me, Et; M = Hf, R = Et$] se puede conseguir mediante principios espaciales, al incrementar el número de carbonos sobre el sustituyente alquilo del amiduro metálico. Sin embargo, para los compuestos **3** y **4** en donde la protección del ligante β -dicetoiminato es menor, el control de la reactividad es limitado. Por otro lado, el uso de disolventes no coordinantes llevó a la síntesis de derivados moleculares con metales tetracoordinados que asemejan de mejor forma las redes tipo zeolita y permiten realizar comparaciones estructurales que aportan elementos para explicar la abundancia de los sistemas 4R sobre los 3R o 2R en estado sólido, con base en la distribución eficiente de la tensión anular. Finalmente, a lo largo del desarrollo de este trabajo no fue posible aislar aluminosilicatos del grupo 4 derivados de **2**, aunque recientemente estos derivados han sido preparados por otros miembros de nuestro grupo al implementar variantes a la metodología presentada en este trabajo.

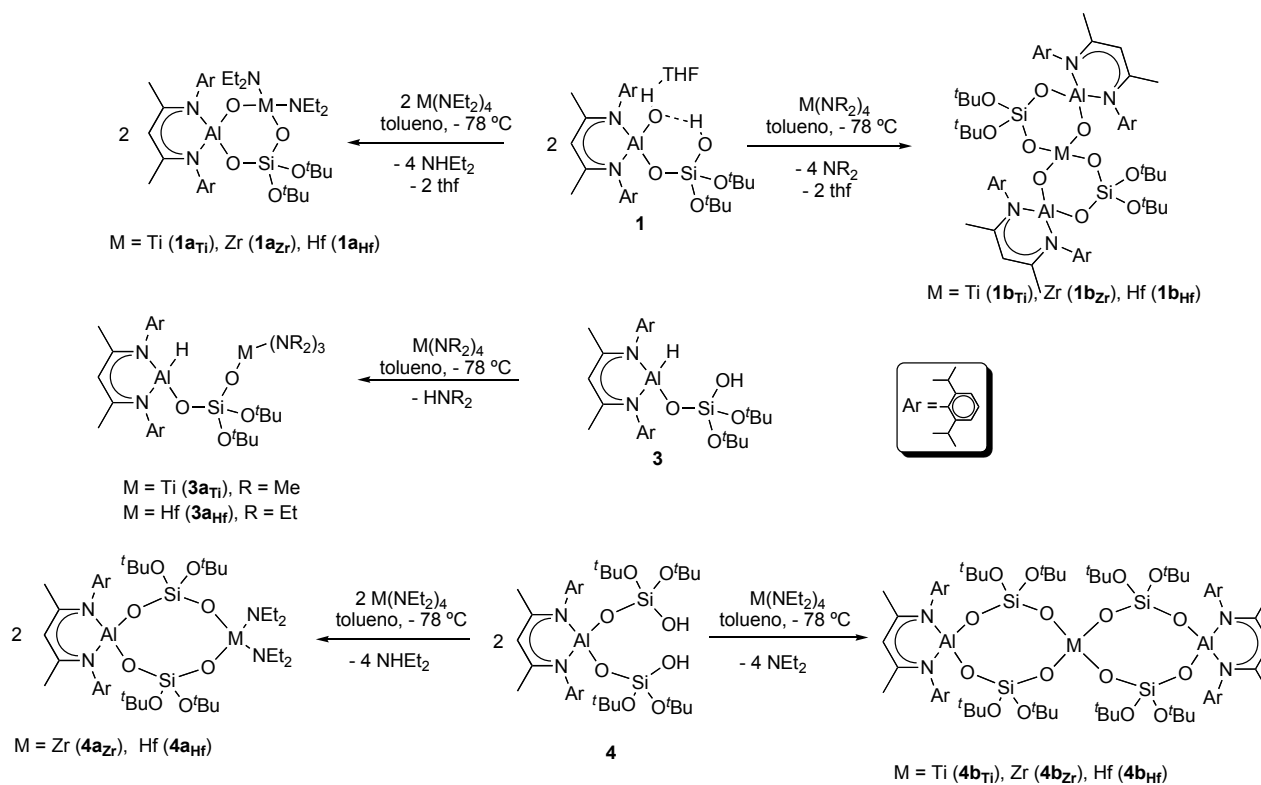


Figura 39. Reactividad observada entre los ligantes **1**, **3** o **4** y amiduros del grupo **4**.

8.2 Epílogo de la reactividad de los aluminosilicatos **1**, **2**, **3** y **4** con LnCp_3 .

La síntesis de lantánido aluminosilicatos partiendo de precursores ciclopentadienuros metálicos muestra la diferencia en el comportamiento ácido base de los átomos de hidrógeno en los grupos Al–OH y Al–SH en los ligantes **1** y **2**, respectivamente. Asimismo, muestra la variación en el impedimento estérico presente en los sistemas ante el incremento del radio atómico del átomo donador, oxígeno en **1** o azufre en **2**, evidente en el número de coordinación del metal lantánido en los compuestos aislados. Además, mostró varias características de los metales lantánidos como son, la tendencia a realizar equilibrios de disociación y la sutil correlación entre los requerimientos electrónicos y termodinámicos en el sistema. También se pudieron observar características periódicas muy claras como son, la similitud en reactividad de ytrio con metales lantánidos de radio pequeño y el cambio de la acidez a lo largo de la serie de elementos de las tierras raras en función del radio atómico del metal transicional. Sin embargo, el uso de estos precursores lantánidos no permitió realizar la sustitución sistemática del ligante **1** con el fin de obtener ciclos inorgánicos conteniendo una conectividad Ln–O–Si–O–Al–O por lo que se consideró pertinente trabajar con otro tipo de precursores lantánidos. Finalmente, de las reacciones equimolares entre LnCp_3 y los ligantes **3** o **4** en el sistema de reacción descrito anteriormente no fue posible aislar ningún producto puro al realizar las reacciones a temperatura ambiente o a reflujo. Aún así, los espectros de IR de las mezclas de reacción

los derivados del ligante **1** presentan nuevamente un número de coordinación bajo para un átomo lantánido y por ende coordinativamente insaturado, además, los sistemas formados presentan una estabilidad adecuada para realizar la oxidación química del átomo de Ce(III). Por otro lado, el incremento en el número de coordinación del metal lantánido a cinco o seis al usar **4**, sugiere una mayor dificultad en la síntesis y descripción de sistemas tipo zeolita con metales de lantánidos o del grupo 3, en particular con aquellos de mayor radio. En este contexto, también se puede correlacionar la reducción del control estérico mediante el uso del ligante **3**, con el número de interacciones secundarias en las que se involucra y el incremento en la distorsión geométrica del metal transicional, lo que implica que la elección del precursor metálico y los grupos $-O^tBu$ presentes en el ligante dificultan el estudio del intercambio de grupos entre los enlaces $Al-H$ vs $Ln-N(SiHMe_2)_2$. Finalmente, de las reacciones equimolares entre **2** y $Ln[N(SiHMe_2)_2]_3(thf)_2$ ($Ln = Y, La$) fue posible realizar estudios de conectividad y de RMN 1H preliminares que corresponden a la formación de compuestos espirocíclicos simétricos en proporción $(2Ln)_2$ similares a $2a_{LnCp}$, sintetizados y aislados de forma análoga a éstos últimos (*Figura 41*).

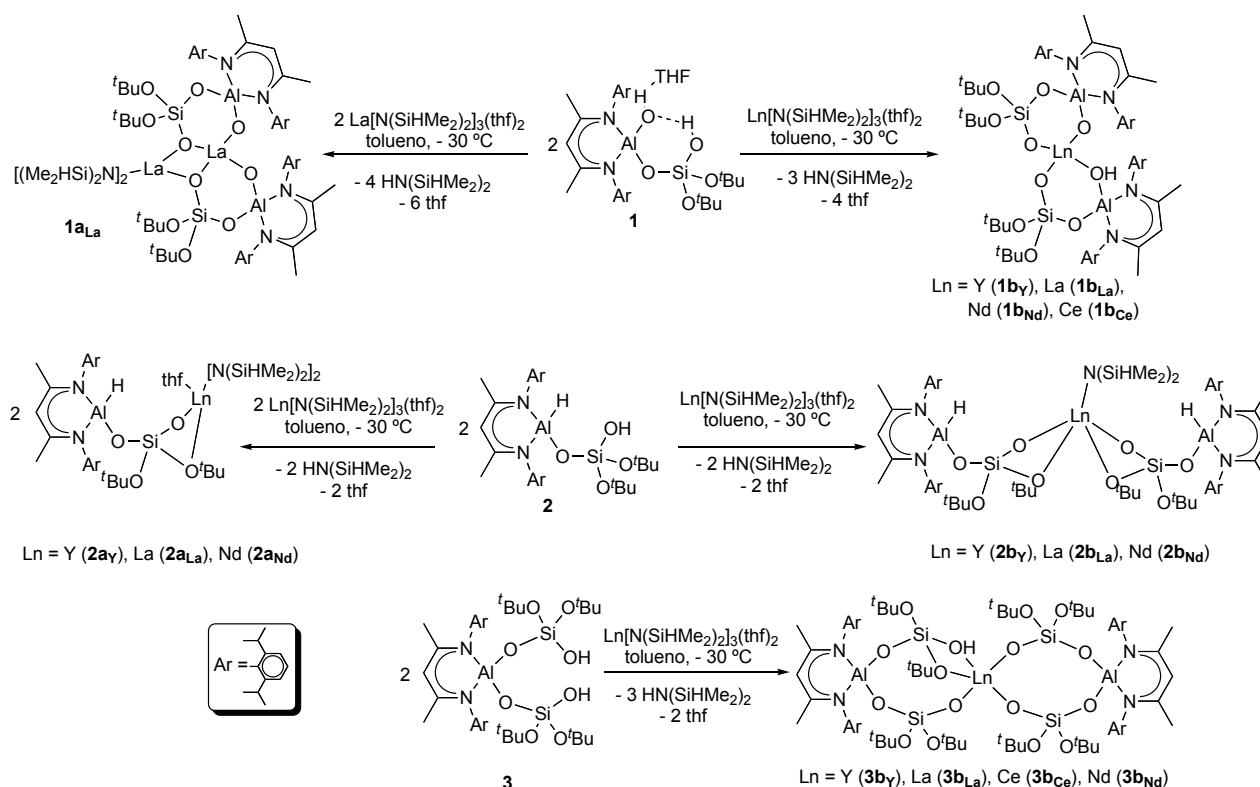


Figura 41. Reactividad observada entre los ligantes **1**, **3** o **4** y amiduros de metales de las tierras raras.

9. Conclusiones.

La protección estérica de los derivados de aluminio de DDPH permitió aislar dos nuevos ligantes aluminosilicato **3** y **4**, con grupos funcionales terminales Si–OH y Al–H cuya estabilidad se incrementa dada la formación de enlaces de hidrógeno en el estado sólido.

La síntesis de aluminosilicatos heterobimetálicos a partir de la sustitución sistemática de **1** – **4** es factible mediante el uso de amiduros de metales transicionales tempranos con base en principios ácido base, a diferencia de lo observado con precursores organometálicos o en el caso de reacciones de metátesis con halogenuros metálicos.

La reactividad diversa observada entre los precursores de metales del grupo 3 o lantánidos y los ligantes **1** – **4**, a diferencia de lo encontrado con los elementos del grupo 4, permite considerar como un acierto el realizar la aproximación inicial al comportamiento químico de los ligantes ante distintas condiciones de reacción mediante el uso de precursores metálicos del grupo 4.

Los ligantes **1** – **4** presentan un comportamiento químico en función del impedimento estérico inherente a cada compuesto, así como, las características ácido base de los átomos presentes en los grupos terminales, Al–OH, Al–SH, Al–H o Si–OH, y del metal transicional en el precursor usado, lo que determina la cantidad y el tipo de enlaces M–O(Al), M–S(Al), M–O(Si), M–HO(Al), M–HO(Si) o M–HO(Si) formados, y por ende el número de coordinación del átomo transicional.

El control de la reactividad de los ligantes **1** – **4** frente a metales transicionales fue logrado a partir del uso de amiduros como precursores metálicos en disolventes no coordinantes, con base en principios estéricos para los metales del grupo 4 y modulando la acidez del átomo transicional para los metales del grupo 3 o lantánidos.

La síntesis de aluminosilicatos heterobimetálicos a partir de amiduros metálicos, elegidos con base en lo observado en la química de metalosilicatos, contrasta con la reactividad limitada de precursores organometálicos empleados en la química de alumoxanos, y sugiere un predominio de los principios químicos que afectan al fragmento silicato; comportamiento atribuido a la mayor acidez del átomo de hidrógeno en el grupo Si–OH respecto al de Al–OH.

La evidencia experimental ha mostrado un incremento importante en la acidez de Ti^{IV} en comparación con los metales más pesados del grupo, así como una similitud importante en el comportamiento químico de Zr^{IV} y Hf^{IV} que concuerda con lo esperado de acuerdo a la semejanza en radios atómicos, entalpías de enlace y el número de electrones en la capa de valencia.

El uso de disolventes no coordinantes y amiduros del grupo 4 permitió aislar cinco familias de aluminosilicatos heterobimetálicos con metales transicionales tetraédricos cuya caracterización estructural

permitió realizar comparaciones entre los compuestos moleculares **1a_{Ti}** – **1b_{Hf}** o **4a_{Hf}** – **4b_{Hf}** y los anillos 3R o 4R presentes en materiales tipo zeolita, respectivamente.

El comportamiento de los precursores metálicos del grupo 3 y lantánidos ante **1** – **4** en disolventes no coordinantes, evidenció la similitud entre Y o La y metales lantánidos de radio pequeño o grande, respectivamente. Éstos, forman derivados que poseen enlaces con carácter preponderantemente iónico y baja direccionalidad, átomos lantánidos con números de coordinación de cuatro o mayores, así como con un equilibrio sutil entre factores cinéticos y termodinámicos, todas éstas, características inherentes a los metales de las tierras raras.

El uso de LnCp₃ permitió determinar la diferencia en el carácter ácido del átomo de hidrógeno en el grupo Al–OH respecto al de Al–SH, el incremento periódico de la acidez del metal lantánido conforme disminuye el tamaño del radio atómico y la síntesis de productos cinéticos **2a_{LnCp}** y termodinámicos **2a'_{LnCp}**, que sugieren un modo de coordinación preferente para este tipo de metales de acuerdo a las condiciones de reacción.

La posibilidad de controlar el número de equivalentes de **1** alrededor del metal transicional mediante el uso de Ln[N(SiHMe₂)₂]₃(thf)₂, a diferencia de lo observado para Ln[N(SiMe₃)₂]₃, manifiesta la importancia de los factores termodinámicos sobre los factores estéricos en este sistema.

El impedimento estérico ejercido por **1** ha permitido obtener sistemas robustos que estabilizan metales del grupo 3, 4 o lantánidos con número de coordinación de cuatro e inclusive pueden soportar condiciones altamente oxidantes en la reacción de oxidación de Ce(III) a Ce(IV).

El uso de **2** como precursor aluminosilicato permitió obtener derivados lantánidos con enlaces Ln–S(Al), sin embargo se presentaron dificultades experimentales para aislar derivados de este ligante con metales del grupo 4.

Los hidruro aluminosilicatos heterobimetálicos derivados de **3** permiten observar la reducción del impedimento estérico impuesto por el ligante manifestado en la distorsión de las geometrías de coordinación de los metales transicionales, en los que se estabiliza un grupo Al–H próximo a un metal transicional, sin interacción aparente, y abre la posibilidad de obtener hidruros mixtos.

La sustitución sistemática de **4** permitió obtener aluminodisilicatos heterobimetálicos cíclicos y espirocíclicos con ciclos de ocho miembros similares a los encontrados en sistemas tipo zeolita, lo que permitió su comparación estructural, y abre la posibilidad de su uso como modelo de superficie de grupos silanol vecinales en zeolitas o silicatos al usar precursores metálicos adecuados.

El uso adecuado de los principios ácido-base basados en la reactividad y su correlación con los conceptos duro-blando en función de los radios atómicos representan una herramienta valiosa que permite racionalizar el comportamiento químico de un sistema.

El análisis estructural de los aluminosilicatos heterobimetálicos del grupo 4 y lantanoides permite observar que la presencia de la unidad M-O-Si-O-Al-O o Ln-O-Si-O-Al-O no modifica de forma significativa los parámetros observados en los fragmentos alumoxano M-O-Al o metalosilicato M-O-Si en estos sistemas moleculares.

Las magnitudes de los ángulos en el fragmento M-O-Si-O-Al-O en los compuestos cíclicos y no cíclicos de los aluminosilicatos heterobimetálicos sintetizados pueden ser relacionadas con el tamaño del anillo o el carácter lineal de los compuestos.

El análisis de los parámetros geométricos obtenidos de los datos cristalográficos acompañados del estudio de la conformación de los metales y átomos de Si en los compuestos mediante el uso del programa SHAPE 2.0 resultaron herramientas valiosas en elucidar los factores que permiten la estabilización de los compuestos moleculares obtenidos, así como de materiales tipo zeolita con base en analogías pertinentes.

En los sistemas aluminosilicato heterobimetálicos sintetizados se puede observar de forma constante la tendencia de la unidad SiO_4^{2-} a retener los parámetros geométricos, ángulos y distancias de enlace, y conformacionales, geometría tetraédrica con una distorsión reducida, en los compuestos no cíclicos o con ciclos de 4, 6, y 8 miembros, a diferencia de lo observado para los átomos metálicos.

11. Bibliografía

- ¹ a) A. F. Holleman, E. Wiberg, en *Inorganic Chemistry*, 34va edición, Academic Press and Walter de Gruyter, Berlin, Alemania, **1995**; b) F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5ta edición, Wiley-Interscience Publications and John Wiley and Sons, Inc. EUA, **1988**; c) J. E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter en *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4ta edición, Harper-Collins, New York, EUA, **1993**; d) A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 3ra edición, Longman Scientific and Technical, Essex, Inglaterra, **1992**; e) F. A. Cotton, G. Wilkinson, P. L. Gaus, *Basic Inorganic Chemistry*, 3ra edición, John Wiley and Sons, Inc. EUA, **1995**.
- ² W. A. Deer, R. A. Howie, J. Zussman en *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*, 2da edición, Longman, London, UK, 1992.
- ³ Ch. Baelocher, W. M. Meier, D. H. Olson en *Atlas of Zeolite Framework Types*, Elsevier, Ámsterdam, **2001**.
- ⁴ a) R. Szostak, *Molecular Sieves*, 2nd Ed. Thomson Science: Inglaterra, **1998**; b) S. Bhatia, *Zeolite Catalysis: Principles and Applications*, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 1990.
- ⁵ J. V. Smith, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 149–182.
- ⁶ International Zeolites Association (IZA), <http://www.iza-structure.org/default.htm>.
- ⁷ B. Marciniak, H. Maciejewski, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 223, 301–335.
- ⁸ J. A. Kerr, *CRC Handbook of Chemistry and Physics 1999-2000*, (Editor D. R. Lide), CRC Press, Boca Raton, Florida, **2000**.
- ⁹ a) D. B. Cordes, P. D. Lickiss, F. Rataboul, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 2081–2173; b) R. Duchateau, R. J. Harmsen, H. C. L. Abenhuis, R. A. van Santen, A. Meetsma, S. K.-H. Thiele, M. Kranenburg, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 3130–3135.
- ¹⁰ G. Anantharaman, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, J. Pinkas, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 970–973; b) R. Murugavel, M. G. Walawalkar, M. Dan, H. W. Roesky, C. N. R. Rao, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 763–774; c) Y. I. Smolin, Y. F. Shepelev, A. S. Ershov, D. Khobbel, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **1987**, 297, 1377–1380.
- ¹¹ M. Veith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2405–2412.
- ¹² a) A. K. McMullen, T. D. Tilley, A. N. Rheingold, S. J. Geib, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3772–3774; b) K. W. Terry, T. D. Tilley, *Chem. Mater.* **1991**, 3, 1001–1003; c) K. W. Terry, P. G. Ganzel, T. D. Tilley, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 1290–1295; d) K. Su, T. D. Tilley, M. J. Sailor, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3459–3468; e) K. W. Terry, C. G. Lugmair, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9745–9756; f) C. G. Lugmair, T. D. Tilley, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 764–769; g) R. Rulkens, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9959–9960; h) M. P. Coles, C. G. Lugmair, K. W. Terry, T. D. Tilley, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 122–131; i) K. L. Furdala, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 10133–10134; j) C. G. Lugmair, K. L. Furdala, T. D. Tilley, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 888–98; k) R. L. Brutchey, B. V. Mork, D. J. Sirbully, P. Yang, T. D. Tilley, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 238, 1–12.
- ¹³ a) J. F. Haw, W. Song, D. M. Marcus, J. B. Nicholas, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 317–326; b) W. Song, D. M. Marcus, H. Fu, J. O. Ehresmann, J. F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 3844–3845.
- ¹⁴ J. A. Boscoboinik, X. Yu, B. Yang, F. D. Fischer, R. Wlodarczyk, M. Sierka, S. Shaikhutdinov, J. Sauer, H.-J. Freund, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 6005–6008.
- ¹⁵ a) M. A. Porai-Koshits, L. A. Aslanov, *Zh. Strukt. Khim.* **1972**, 13, 266; b) E. L. Muetterties, L. J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 1748–1756.
- ¹⁶ a) P. Murray-Rust, H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, *Acta Cryst. B*, **1978**, 34, 1787–1793; b) P. Murray-Rust, H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, *Acta Cryst. B*, **1978**, 34, 1793–1803.
- ¹⁷ H. Zbrodsky, S. Peleg, D. Avnir, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7843–7851.
- ¹⁸ M. Pinsky, D. Avnir, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 5575–5582.
- ¹⁹ S. Alvarez, D. Avnir, M. Llunell, M. Pinsky, *New J. Chem.* **2002**, 26, 996–1009.
- ²⁰ D. Casanova, J. Cirera, M. Llunell, P. Alemany, D. Avnir, S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1755–1763.
- ²¹ a) J. Cirera, E. Ruiz, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 3162–3167; b) S. Alvarez, P. Alemany, D. Casanova, J. Cirera, M. Llunell, D. Avnir, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 1693–1708.
- ²² SHAPE 2.0, *Program for the Stereochemical Analysis of Molecular Fragments by Means of Continuous Shape Measures and Associated Tools* por M. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, P. Alemany, S. Alvarez en Universitat de Barcelona, Barcelona, España **2010**.
- ²³ a) J. Cirera, P. Alemany, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 190–207; b) J. Echeverría, S. Alvarez, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 10965–10970.
- ²⁴ a) C. A. Burkhard, E. G. Rochow, H. S. Booth, J. Hartt, *Chem. Rev.* **1947**, 69, 97–149; b) M. J. Owen, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1980**, 19, 97–103; c) D. Seyferth, *Organometallics*, **2001**, 20, 4978–4992.
- ²⁵ V. Chandrasekhar, R. Murugavel, A. Voigt, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Organometallics* **1996**, 15, 918–922.

- ²⁶ A. Klemp, H. Hatop, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5832–5836.
- ²⁷ G. Prabhusankar, R. Muragavel, R. J. Butcher, *Organometallics*, **2005**, *24*, 2124–2128.
- ²⁸ C. Copéret, M. Chabanas, R. P. Saint-Arroman, J.-M. Basset, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 157–181.
- ²⁹ Y. Abe, I. Kijima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, *43*, 466; b) Y. Abe, K. Hayama, I. Kijima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 1258.
- ³⁰ a) A. Fischbach, M. G. Klimpel, M. Widenmeyer, E. Herdtweck, W. Scherer, R. Anwander, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2234–2239; b) M. Zimmermann, N. Å. Frøystein, A. Fischbach, P. Sirsch, H. M. Dietrich, K. W. Törnroos, E. Herdtweck, R. Anwander, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8784–8800.
- ³¹ M. Nishiura, Z. Hou, Y. Wakatsuki, *Organometallics*, **2004**, *23*, 1359–1368.
- ³² a) H. García, H. D. Roth, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3947–4007; b) W. Song, D. M. Marcus, H. Fu, J. O. Ehresmann, J. F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3844–3845; c) Y. Tao, H. Kanoh, L. Abrams, K. Kaneko, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 896–910; d) Z.-M. Cui, Q. Liu, W.-G. Song, L.-J. Wan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6512–6515; e) D. Lesthaeghe, B. De Sterck, V. Van Speybroeck, G. B. Marin, M. Waroquier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *47*, 1311–1314.
- ³³ a) P.-M. Pellny, V. V. Burlakov, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 910; b) R. Bortolin, V. Patel, I. Munday, N. J. Taylor, A. J. Carty, *Chem. Commun.* **1985**, 456–458.
- ³⁴ a) G. Bai, Y. Peng, H. W. Roesky, J. Li, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1132–1135.
- ³⁵ G. Occhipinti, C. Meermann, H. M. Dietrich, R. Litlablø, F. Auras, K. W. Törnroos, C. Maichle-Mössmer, V. R. Jensen, R. Anwander, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6323–6337.
- ³⁶ a) S. Arndt, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5075–5079; b) S. Bambirra, M. W. Bouwkamp, A. Meetsma, B. Hessen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9182–9183; c) L. Friebe, O. Nuyken, W. Obrecht, *Adv. Polym. Sci.* **2006**, *204*, 1–154; d) A. Fischbach, R. Anwander, *Adv. Polym. Sci.* **2006**, *204*, 155–281.
- ³⁷ M. D. Taylor, *Chem. Rev.* **1962**, *62*, 503–511.
- ³⁸ J. M. Birmingham, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 42–44.
- ³⁹ F. T. Edelman, D. M. M. Freckmann, H. Schumann, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1851–1896.
- ⁴⁰ T. J. Boyle, L. A. M. Ottley, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1896–1917.
- ⁴¹ D. C. Bradley, J. S. Ghotra, F. A. Hart, *Dalton* **1973**, 1021–1023.
- ⁴² R. Anwander, O. Runte, J. Eppinger, G. Gerstberger, E. Herdtweck, M. Spiegler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 847–858.
- ⁴³ a) M. Zimmermann, N. Å. Frøystein, A. Fischbach, P. Sirsch, H. M. Dietrich, K. W. Törnroos, E. Herdtweck, R. Anwander, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8784–8800.
- ⁴⁴ H. V. Rasika-Dias, W. Jin, R. E. Ratcliff, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6100–6105.
- ⁴⁵ H. S. Isom, A. H. Cowley, A. Decken, F. Sissingh, S. Corbelin, R. J. Lagow, *Organometallics* **1995**, *14*, 2400–2406.
- ⁴⁶ H. W. Roesky, S. Singh, V. Jancik, V. Chandrasekhar, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 969–981; b) B. Qian, D. L. Ward, M. R. Smith III, *Organometallics* **1998**, *17*, 3070–3076.
- ⁴⁷ S. K. Mandal, H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 248–259.
- ⁴⁸ C. Cui, H. W. Roesky, H. Hao, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1815–1817.
- ⁴⁹ V. Jancik, Y. Peng, H. W. Roesky, J. Li, D. Neculai, A. M. Neculai, R. Herbst-Irmer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1452–1453.
- ⁵⁰ V. Jancik, L. W. Pineda, J. Pinkas, H. W. Roesky, D. Neculai, A. M. Neculai, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2142–2145.
- ⁵¹ G. Bai, Y. Peng, H. W. Roesky, J. Li, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1132–1135.
- ⁵² S. Singh, S. S. Kumar, V. Chandrasekhar, H.-J. Ahn, M. Biadene, H. W. Roesky, N. S. Hosmane, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 4940–4943.
- ⁵³ G. Bai, H. W. Roesky, J. Li, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5502–5506.
- ⁵⁴ a) V. Jancik, H. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6016–6018; b) J. Chai, V. Jancik, S. Singh, H. Zhu, C. He, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, N. S. Hosmane, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7521–7528; c) Y. Yang, T. Schulz, M. John, A. Ringe, H. W. Roesky, D. Stalke, J. Magull, H. Ye, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2585–2592; d) J. Hao, J. Li, C. Cui, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7453–7459.
- ⁵⁵ a) V. Jancik, F. Rascón-Cruz, R. Cea-Olivares, R. A. Toscano, *Chem. Commun.* **2007**, 4528–4530; b) F. Rascón-Cruz, R. Huerta-Lavorie, V. Jancik, R. A. Toscano, R. Cea-Olivares, *Dalton Trans.* **2009**, 1195–1200.
- ⁵⁶ a) A. P. Gómora-Figueroa, V. Jancik, R. Cea-Olivares, R. A. Toscano, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10749–10753; b) V. Jancik, A. P. Gómora-Figueroa, M. Moya-Cabrera, R. A. Toscano, R. Cea-Olivares, *Synth. React. Inorg., Met.-Org., Nano-Met. Chem.* **2007**, *37*, 741–744; c) Tesis de doctorado, Ana Paulina Gómora Figueroa, Universidad Nacional Autónoma de México, **2010**.

- ⁵⁷ a) D. Solis-Ibarra, A. P. Gómora-Figueroa, N. Zavala-Segovia, V. Jancik, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4564–4571; b) D. Solis-Ibarra, M. de J. Velásquez-Hernández, R. Huerta-Lavorie, V. Jancik, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8007–8917; c) Tesis de doctorado, Diego Solis Ibarra, Universidad Nacional Autónoma de México, **2011**.
- ⁵⁸ S. González-Gallardo, V. Jancik, A. A. Delgado-Robles, M. Moya-Cabrera, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4226–4228.
- ⁵⁹ Tesis de doctorado, Luis Fernando Rascón Cruz, Universidad Nacional Autónoma de México, **2009**.
- ⁶⁰ D. Bradley, I. Thomas, *J. Chem. Soc.* **1960**, *137*, 3857–3861.
- ⁶¹ S.-H. Wu, Z.-B. Ding, X.-J. Li, *Polyhedron*, **1994**, *13*, 2679–2681.
- ⁶² T. K. Panda, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Organometallics*, **2003**, *22*, 877–878.
- ⁶³ R. G. Jones, G. Karmas, G. A. Martin Jr., H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 4285–4286.
- ⁶⁴ D. C. Bradley, J. S. Gothra, F. A. Hart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1021–1023.
- ⁶⁵ J. Beckmann, D. Dakternieks, A. Duthie, M. L. Larchin, E. R. T. Tiekink, *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, *17*, 52–62.
- ⁶⁶ Bruker *SAINTE and SADABS*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2007**.
- ⁶⁷ A short history of SHELX: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- ⁶⁸ C. G. Lugmair, K. L. Fajdala, T. D. Tilley, *Organometallics*, **2002**, *14*, 888–898.
- ⁶⁹ a) D. L. Thorn, T. H. Tulip, *Organometallics* **1982**, *1*, 1580–1586; b) E. M. Carnahan, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4166–4174; c) R. Goikhman, M. Aizenberg, H.-B. Kraatz, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5865–5866; d) J. R. Galsworthy, C. E. Housecroft, R. L. Ostrander, A. L. Rheingold, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *492*, 211–216; e) E. Lucenti, D. Roberto, C. Roveda, R. Ugo, A. Sironi, *Organometallics*, **2000**, *19*, 1051–1059; f) G. D'Alfonso, V. Formaggio, D. Roberto, R. Ugo, E. Lucenti, L. Carlucci, *Organometallics*, **2003**, *22*, 3271–3278; g) A. Aranz, C. Moreno, M.-L. Marcos, J. Gonzalez-Velasco, C. Pastor, R.-M. Medina, M.-J. Macazaga, *Organometallics*, **2011**, *30*, 1838–1851.
- ⁷⁰ S. M. Baldwin, J. E. Bercaw, L. M. Henling, M. W. Day, H. H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1805–1813.
- ⁷¹ a) H. Zhu, J. Chai, V. Jancik, H. W. Roesky, W. A. Merrill, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10170–10171.
- ⁷² V. Jancik, H. W. Roesky, D. Neculai, A. M. Neculai, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6192–6196.
- ⁷³ J. Beckmann, K. Jurkschat, N. Pieper, M. Schürmann, *Chem. Commun.* **1999**, 1095–1096.
- ⁷⁴ a) P. M. Gurubasavaraj, S. K. Mandal, H. W. Roesky, R. B. Oswald, A. Pal, M. Noltemeyer, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1056–1061; b) G. B. Nikiforov, H. W. Roesky, T. Schulz, D. Stalke, M. Witt, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6435–6443; c) S. K. Mandal, P. M. Gurubasavaraj, H. W. Roesky, R. B. Oswald, J. Magull, A. Ringe, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7594–7600; d) P. M. Gurubasavaraj, H. W. Roesky, B. Nekoueiashahraki, A. Pal, R. Herbst-Irmer, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5324–5331; e) F. Calderazzo, U. Englert, G. Pampaloni, R. Santi, A. Sommacchi, M. Zinna, *Dalton Trans.* **2005**, 914–922; f) G. Bai, S. Singh, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3449–3455; g) Y. Yang, P. M. Gurubasavaraj, H. Ye, Z. Zhang, H. W. Roesky, P. G. Jones, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1455–1461; h) Y. Yang, T. Schulz, M. John, Z. Yang, V. M. Jimenez-Perez, H. W. Roesky, P. M. Gurubasavaraj, D. Stalke, H. Ye, *Organometallics* **2008**, *27*, 769–777.
- ⁷⁵ a) T. J. Boyle, R. M. Sewell, L. A. M. Ottley, H. D. Pratt III, C. J. Quintana, S. D. Bunge, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1825–1835; b) B. Nohora, P. Mialane, A. Dolbecq, E. Rivière, C. J. Marrot, F. Shécheresse, *Dalton Trans.* **2009**, 2703–2705; c) C. G. Lugmair, T. D. Tilley, *Z. Naturforsch.* **2004**, *59b*, 1540–1547; d) Y. Goto, K. Kamata, K. Yamaguchi, K. Uehara, S. Hikichi, N. Mizuno, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2347–2356; e) J. C. Clark, S. Saengerds, G. T. Eldridge, C. Campana, C. E. Barnes, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3213–3222; f) V. Varga, I. Cisarova, R. Gyepes, M. Horacek, J. Kubista, K. Mach, *Organometallics* **2009**, *28*, 1748–1757.
- ⁷⁶ K. Fischer, *Am. Mineral.* **1963**, *48*, 664–672.
- ⁷⁷ a) M. L. Montero, I. Usón, H. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 2103–2104; b) V. Chandrasekhar, R. Muragavel, A. Voight, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Organometallics*, **1996**, *15*, 918–922.
- ⁷⁸ a) G. O. Brunner, W. M. Meier, *Nature*, **1989**, *337*, 146; b) T. E. Gier, X. Bu, P. Feng, G. D. Stucky, *Nature*, **1998**, *395*, 154–155; c) X. Bu, P. Feng, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11204–11205.
- ⁷⁹ a) J. P. Collman, R. R. Gagne, T. R. Halbert, J.-C. Marchon, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7870–7872; b) A. I. Sizov, T. M. Zvukova, B. M. Bulychev, V. K. Belsky, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *603*, 167–173.
- ⁸⁰ a) N. Etkin, A. J. Hoskin, D. G. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11420–11424; b) A. I. Sizov, T. M. Zvukova, B. M. Bulychev, V. K. Belsky, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *619*, 36–42; c) A. I. Sizov, T. M. Zvukova, A. V. Khvostov, V. K. Belsky, A. I. Stash, B. M. Bulychev, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *681*, 167–173.
- ⁸¹ H. Guo, H. Zhou, Y. Yao, Y. Zhang, Q. Shen, *Dalton Trans.* **2007**, 3555–3561.
- ⁸² a) G. Qi, Y. Lin, J. Hu, *Polyhedron*, **1995**, *14*, 413–415; b) W. J. Evans, R. Anwender, M. A. Ansari, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5–6; c) Z. Hou, A. Fujita, Y. Zhang, T. Miyano, H. Yamazaki, Y. Wakatsuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 754–766; d) Y. Yao, Q. Shen, K. Yu, *Acta Cryst.* **2000**, *C56*, 1330–1331; e) H.-M. Sommerfeldt, C.

-
- Meermann, K. W. Törnroos, R. Anwander, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4696–4705; f) G. B. Deacon, P. C. Junk, G. J. Moxey, K. Ruhlandt-Senge, C. St. Prix, M. F. Zuniga, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5503–5519.
- ⁸³ W. J. Evans, B. M. Schmiede, S. E. Lorenz, K. A. Miller, T. M. Champagne, J. W. Ziller, A. G. DiPasquale, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8555–8563.
- ⁸⁴ W. J. Evans, M. A. Ansari, J. W. Ziller, *Organometallics*, **1995**, *14*, 3–4.
- ⁸⁵ J. Zhang, L. Ma, Y. Han, F. H. Z. Zhang, R. Cai, Z. Chen, X. Zhou, *Dalton Trans.* **2009**, 3298–3305.
- ⁸⁶ Y. Li, C. Pi, J. Zhang, X. Zhou, Z. Chen, L. Weng, *Organometallics*, **2005**, *24*, 1982–1988.
- ⁸⁷ Z. Zhang, L. Zhang, Y. Li, L. Hong, Z. Chen, X. Zhou, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5715–5722.
- ⁸⁸ A. P. Purdy, A. D. Berry, C. F. George, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3370–3375.
- ⁸⁹ P. Dröse, A. L. Crozier, S. Lashkari, J. Gottfriedsen, S. Blaurock, C. G. Hrib, C. Maichle-Mössmer, C. Schädle, R. Anwander, F. T. Edelmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14046–14047.
- ⁹⁰ M. G. Klimpel, P. Sirsch, W. Scherer, R. Anwander, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 574–577.
- ⁹¹ M. Ephritikhine, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2193–2242.

Espectros de RMN ^1H de los derivados paramagnéticos.

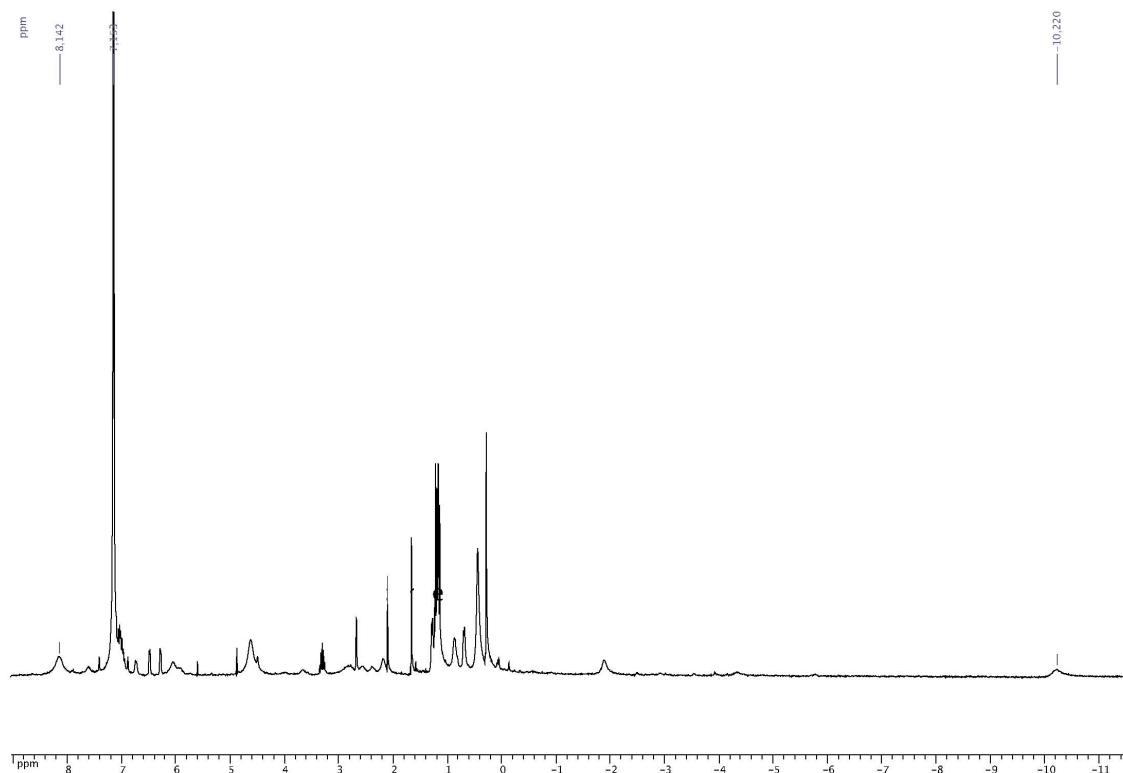


Figura 1. Espectro de RMN ^1H de $1a_{\text{CeCp}}$ en C_6D_6 .

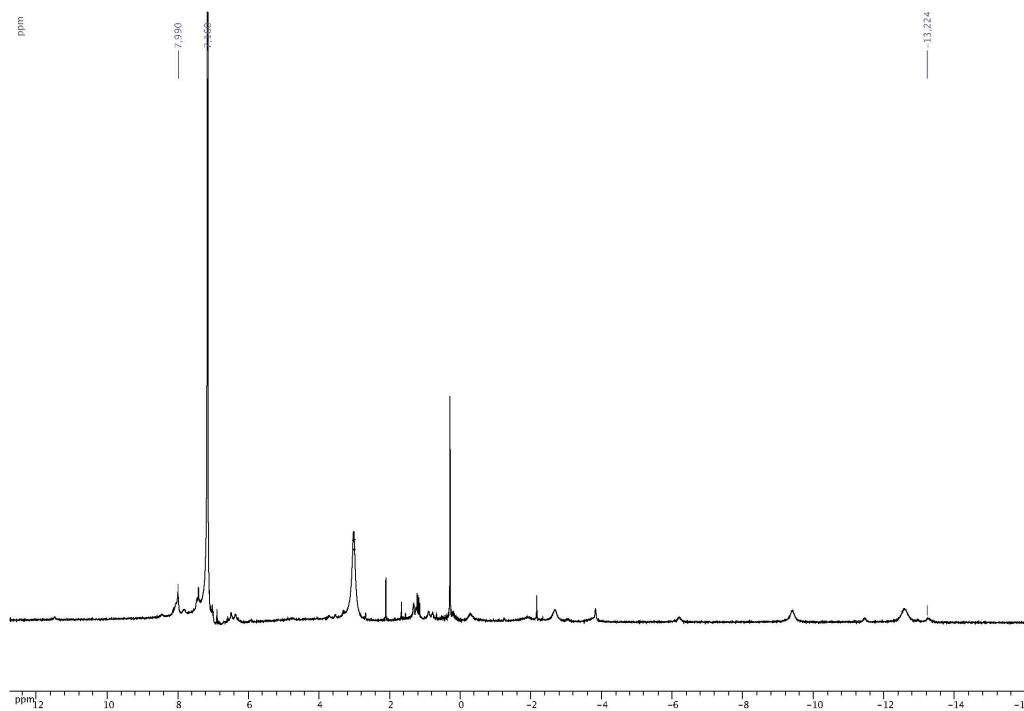


Figura 2. Espectro de RMN ^1H de $1a_{\text{NaCp}}$ en C_6D_6 .

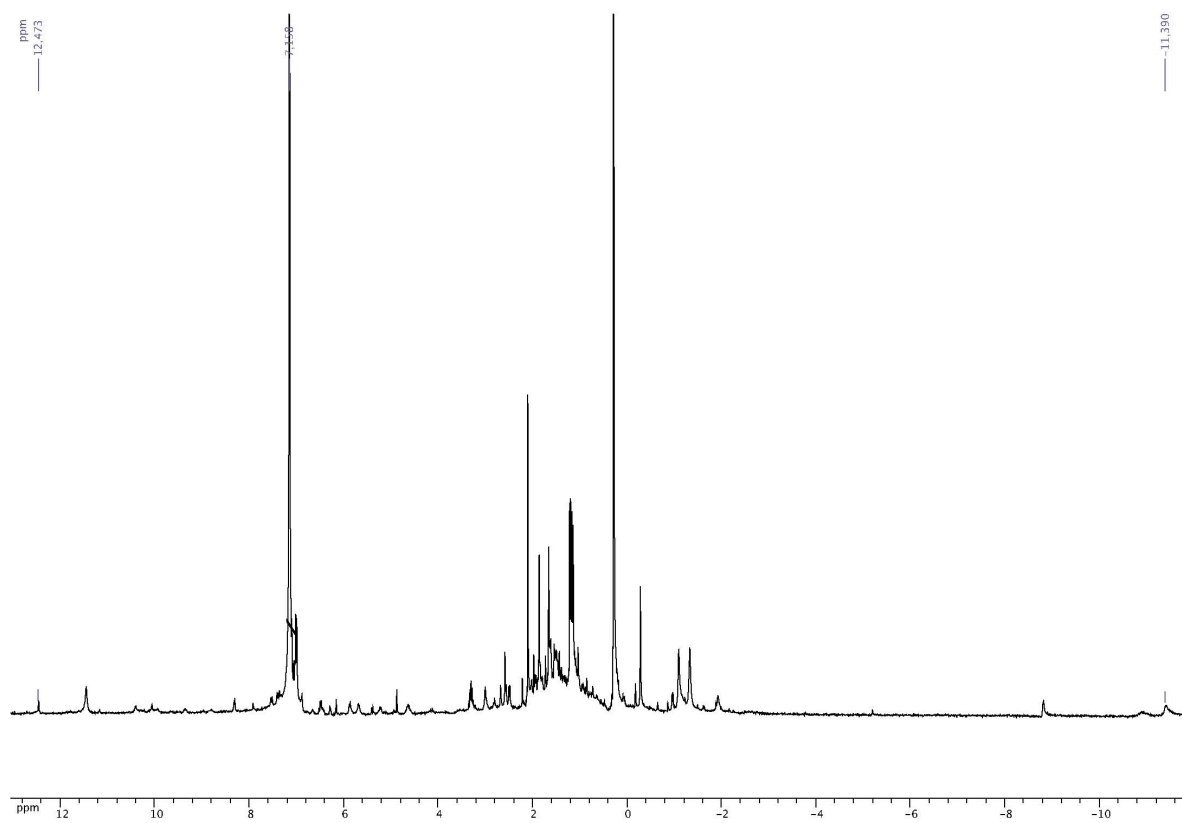


Figura 3. Espectro de RMN ^1H de $1a_{\text{SmCp}}$ en C_6D_6 .

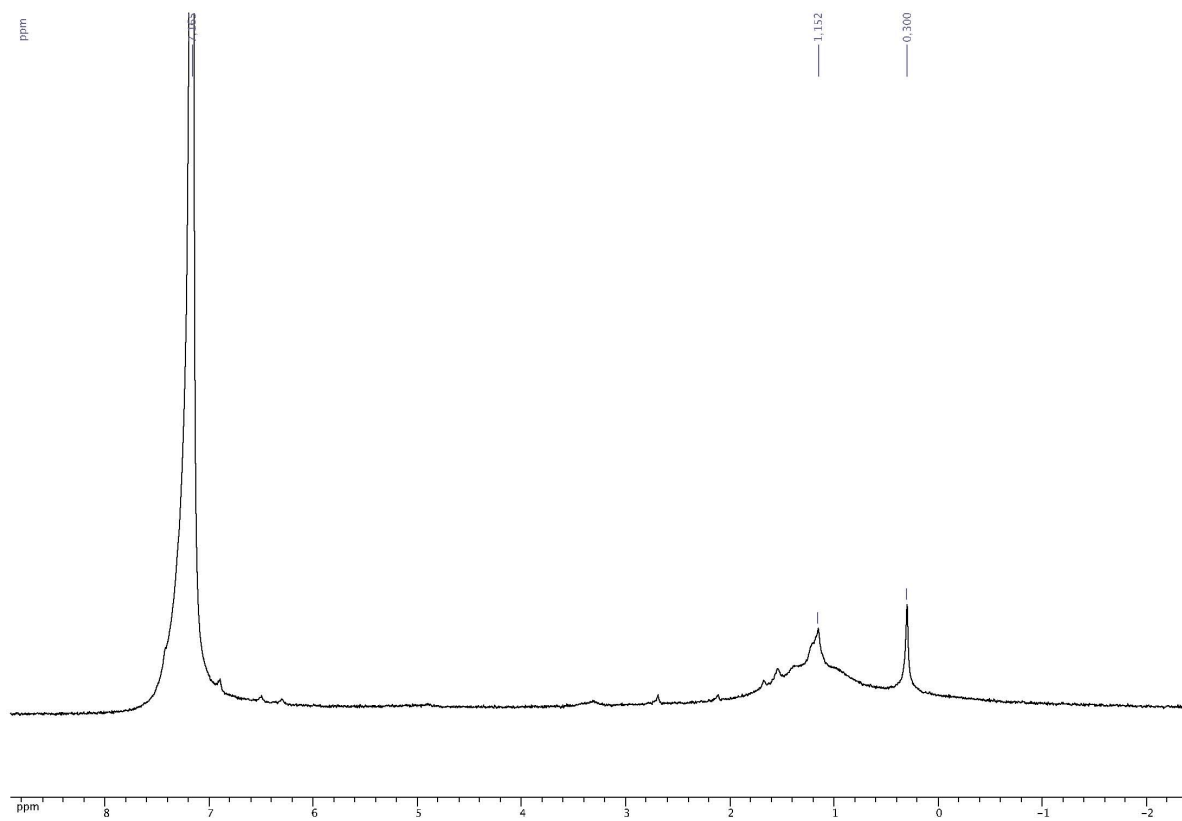


Figura 4. Espectro de RMN ^1H de $1a_{\text{GdCp}}$ en C_6D_6 .

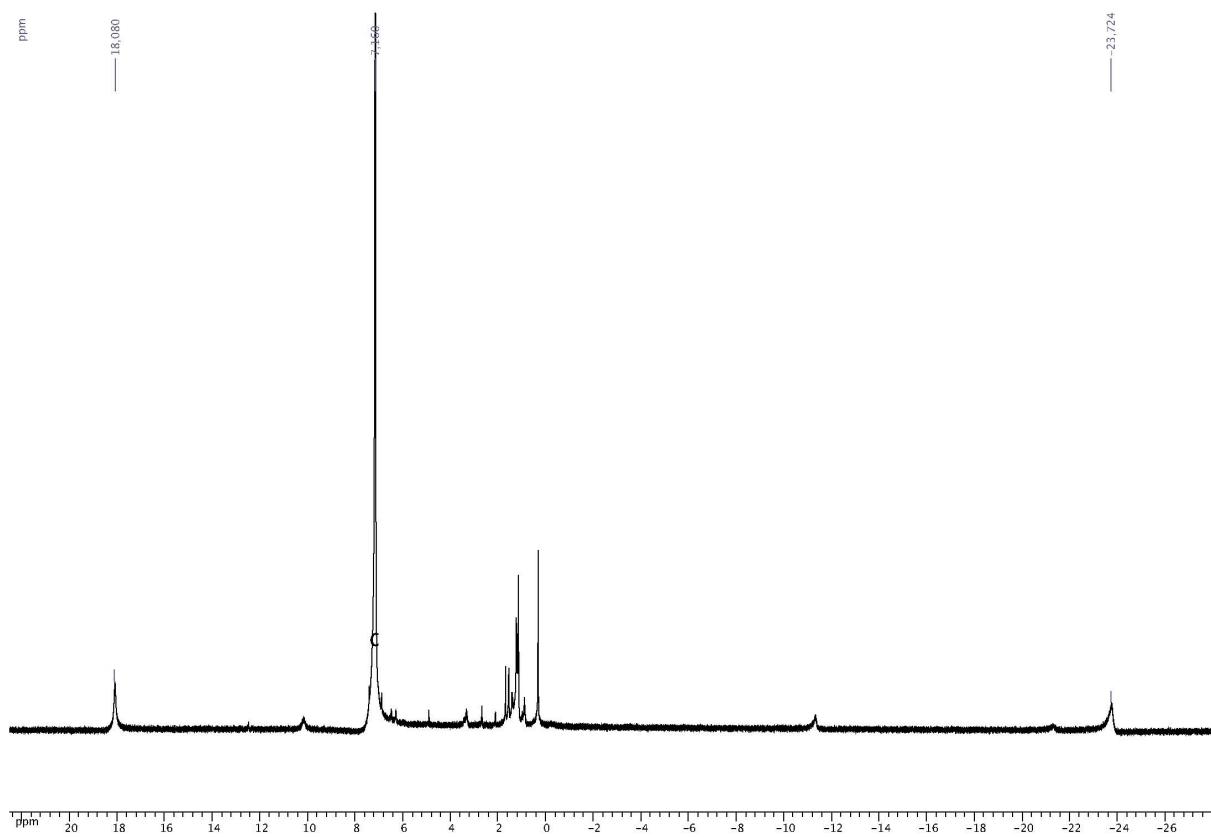


Figura 5. Espectro de RMN ^1H de $1\mathbf{a}_{\text{TbCP}}$ en C_6D_6 .

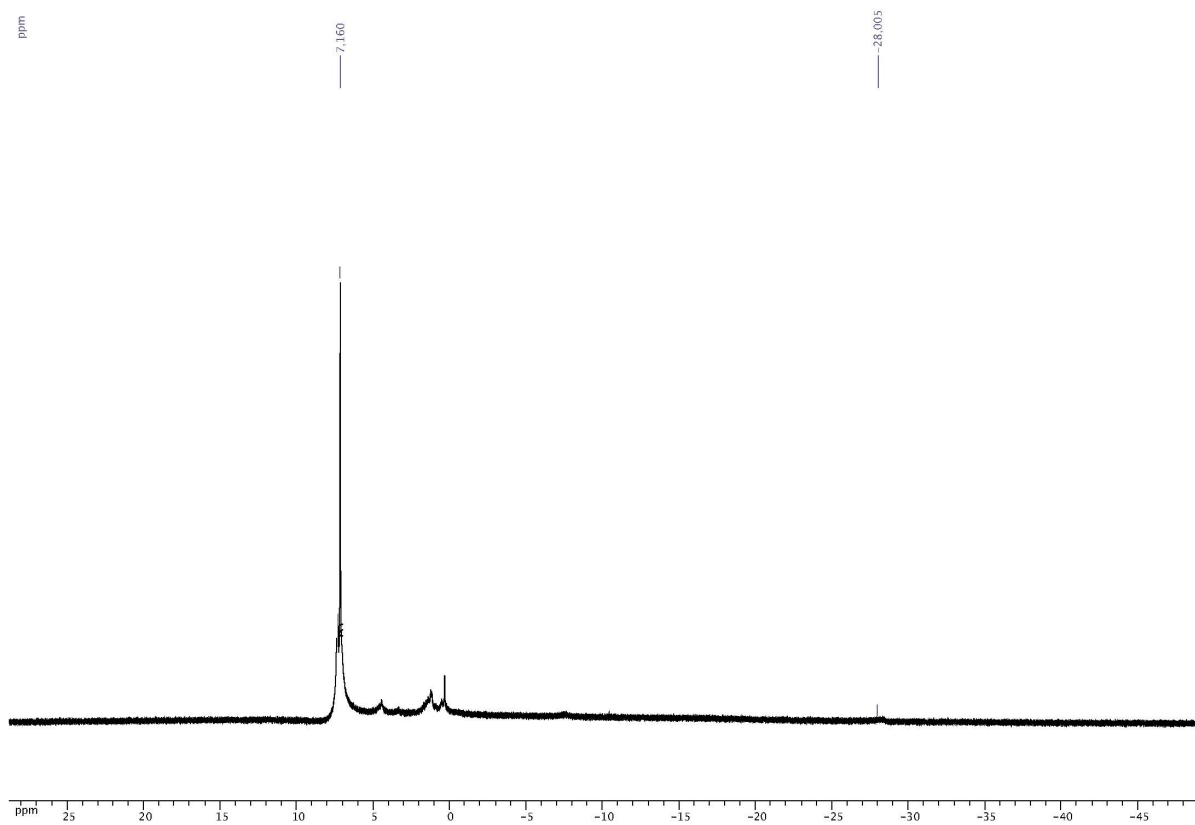


Figura 6. Espectro de RMN ^1H de $1\mathbf{a}_{\text{DyCP}}$ en C_6D_6 .

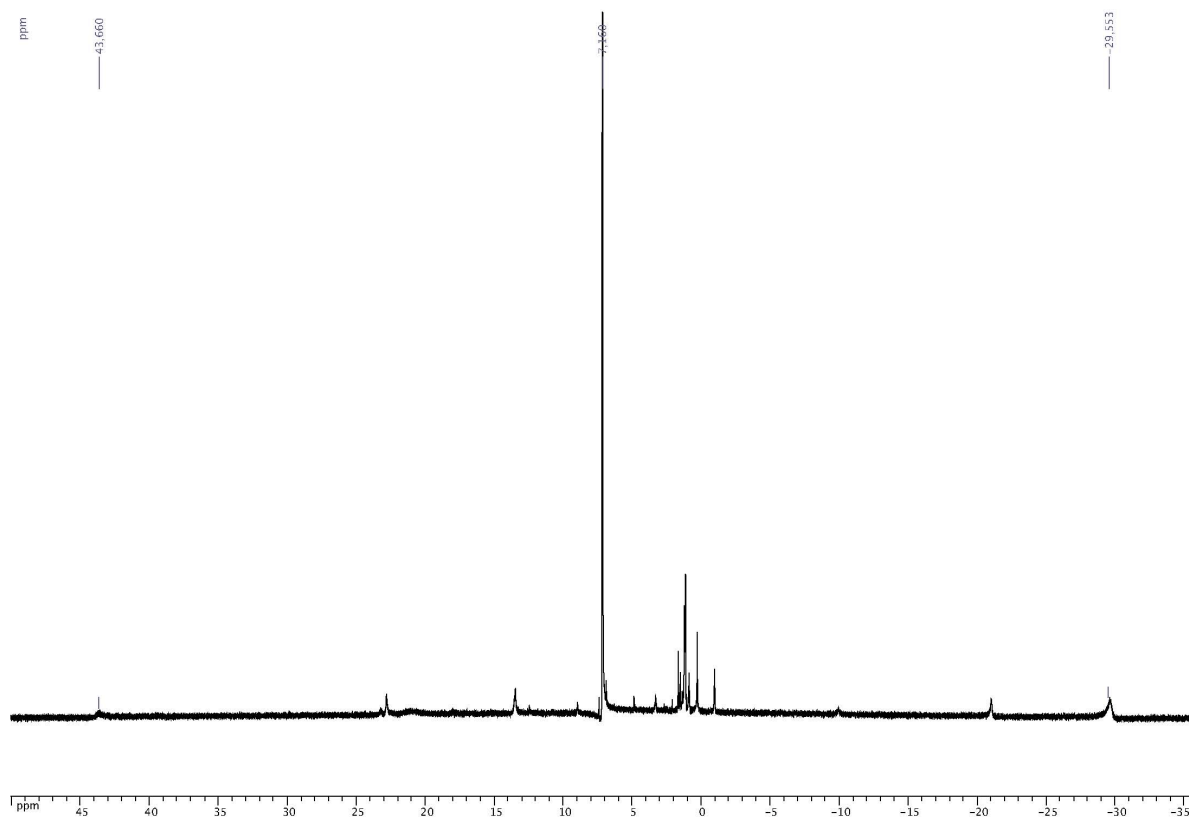


Figura 7. Espectro de RMN ^1H de $1a_{\text{ErCp}}$ en C_6D_6 .

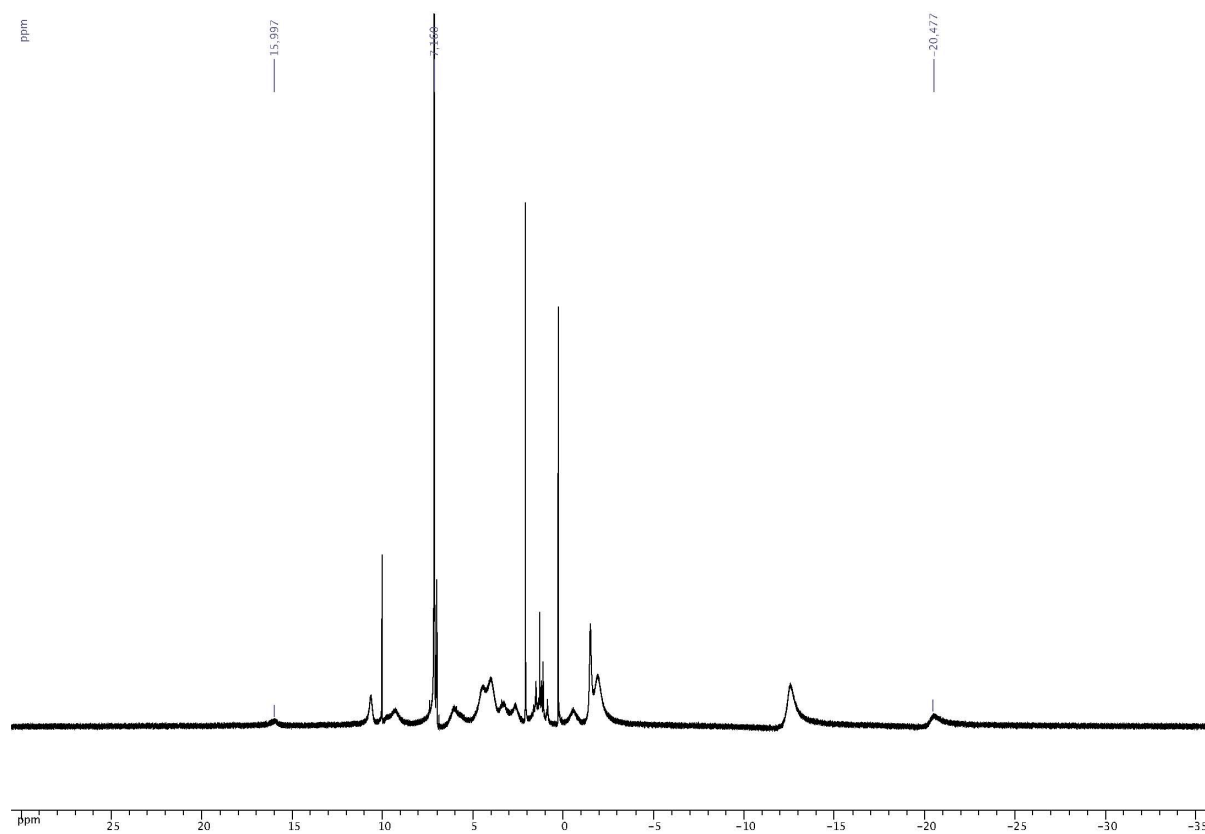


Figura 8. Espectro de RMN ^1H de $2a'_{\text{CeCp}}$ en C_6D_6 .

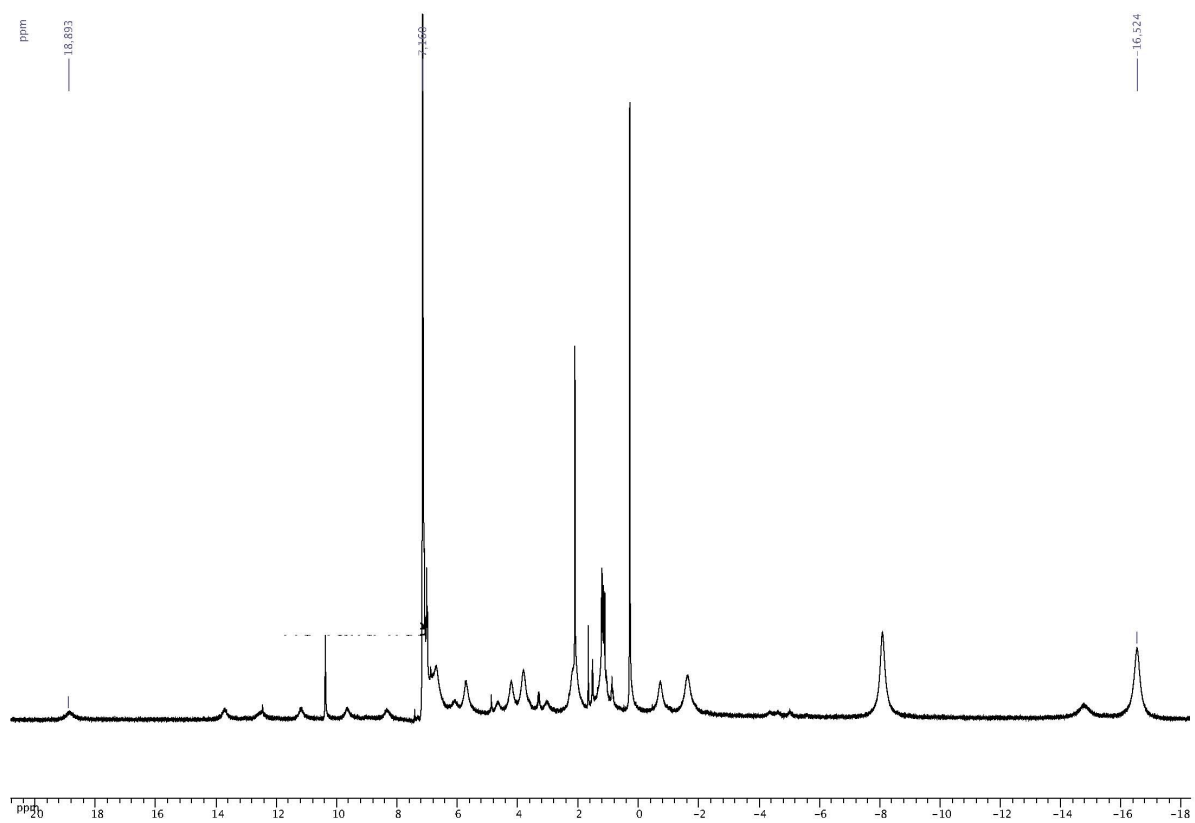


Figura 9. Espectro de RMN 1H de $2a'_{NiCp}$ en C_6D_6 .

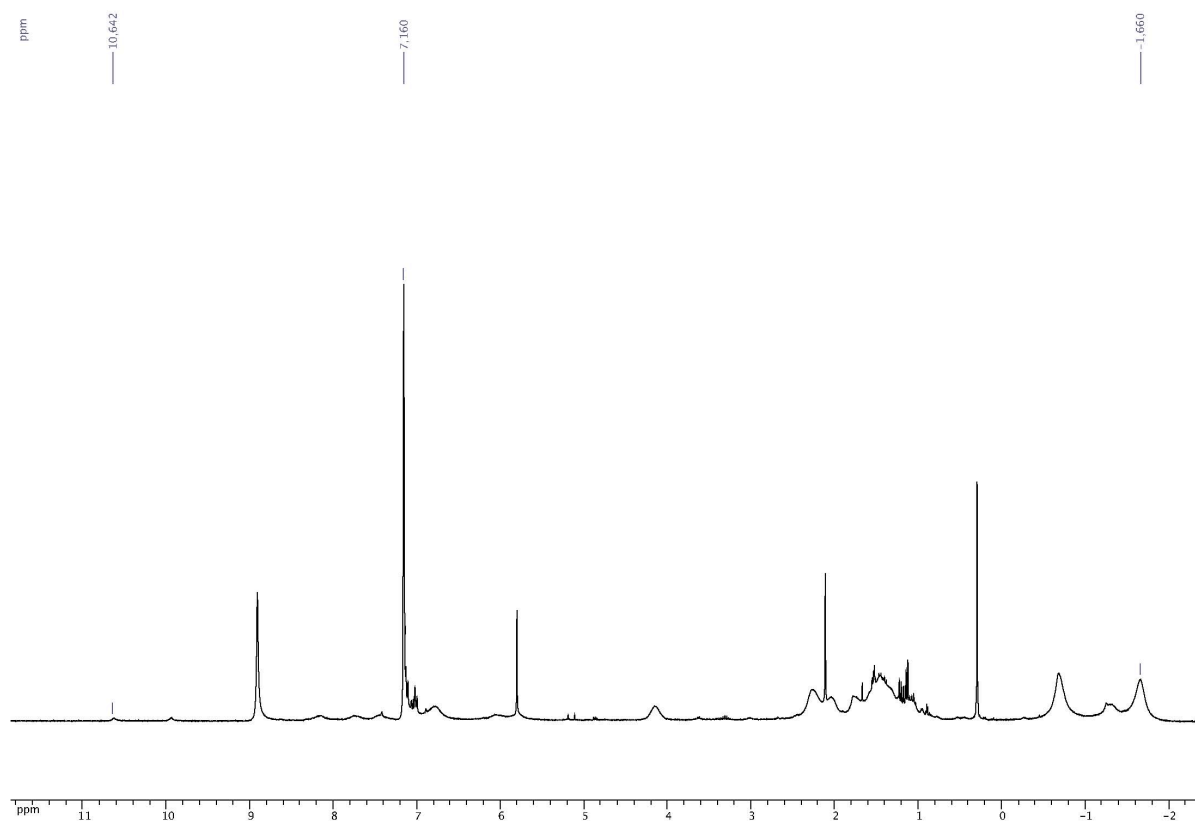


Figura 10. Espectro de RMN 1H de $2a'_{SmCp}$ en C_6D_6 .

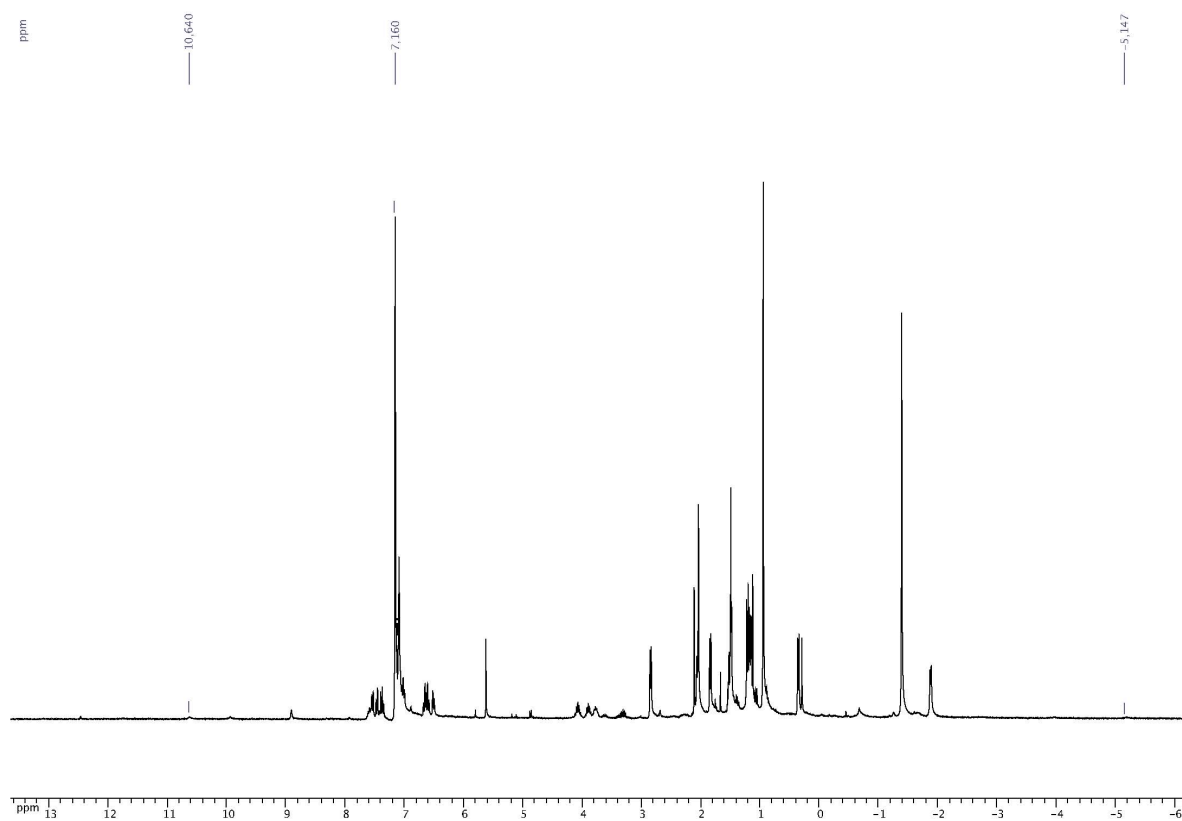


Figura 11. Espectro de RMN ^1H de $2a_{\text{SmCp}}$ en C_6D_6 .

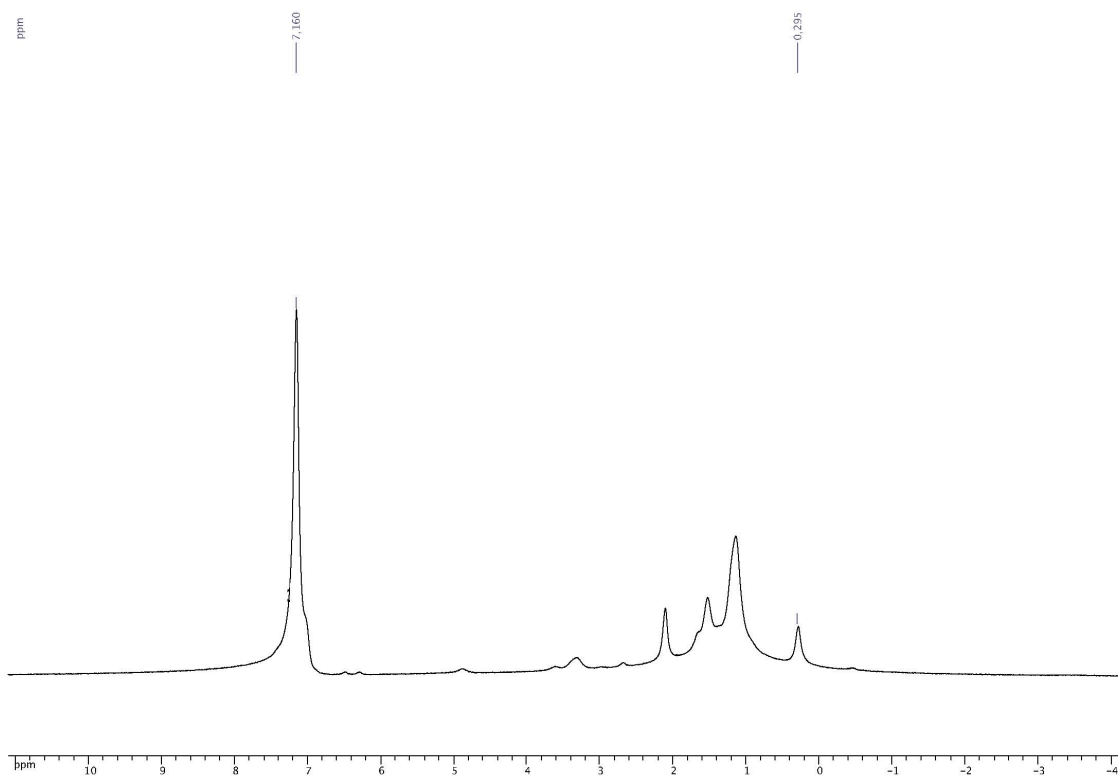


Figura 12. Espectro de RMN ^1H de $2a_{\text{GaCp}}$ en C_6D_6 .

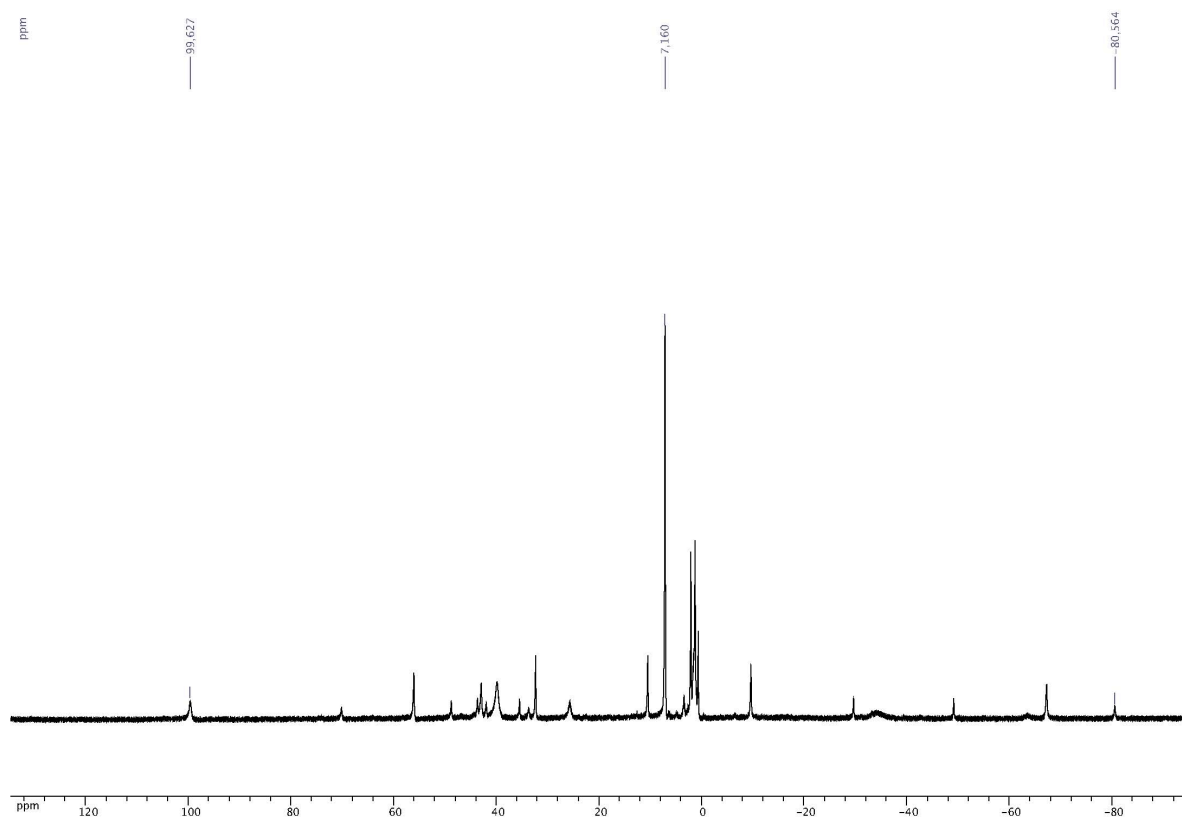


Figura 13. Espectro de RMN ^1H de $2a_{\text{TbCP}}$ en C_6D_6 .

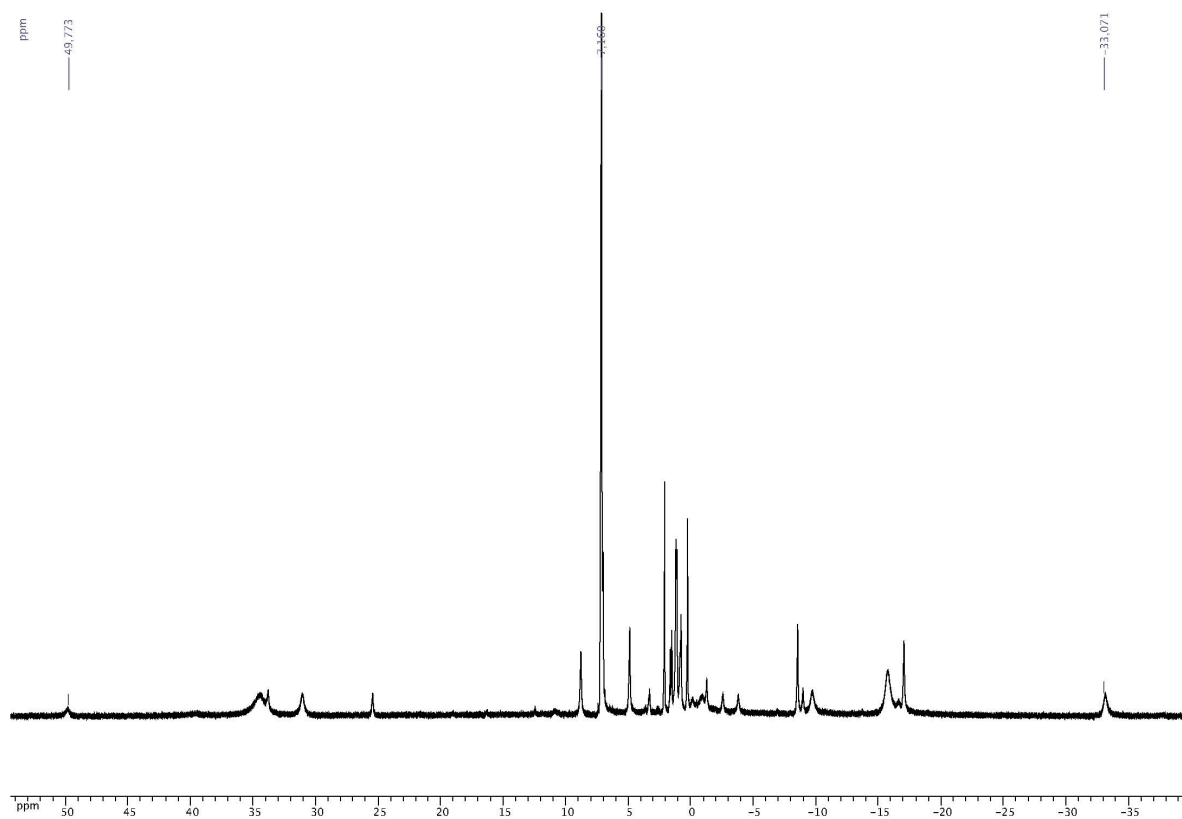


Figura 14. Espectro de RMN ^1H de $2a_{\text{ErCP}}$ en C_6D_6 .

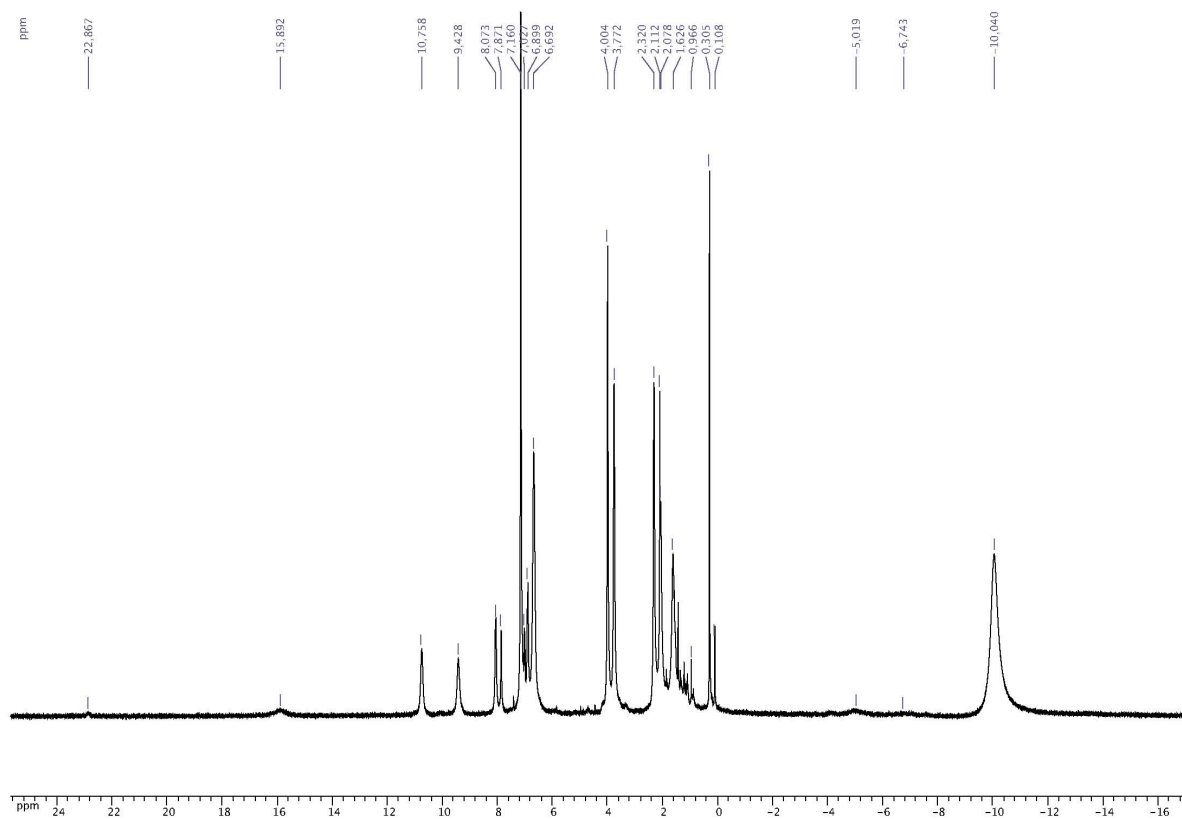


Figura 15. Espectro de RMN ^1H de $3b_{\text{Na}}$ en C_6D_6 .

Anexo B

El estudio en disolución mediante RMN ^1H y ^{13}C de los sistemas LAIXZ (donde X y Z son grupos funcionales unidos a aluminio) se puede facilitar al observar los cambios de simetría de los derivados formados, fenómeno que se refleja en el patrón de señales para el esqueleto hidrocarbonado de los espectros obtenidos. Así, para el caso de LAIX_2 (donde $X = Z$) normalmente se observa una simetría C_{2v} en disolución.

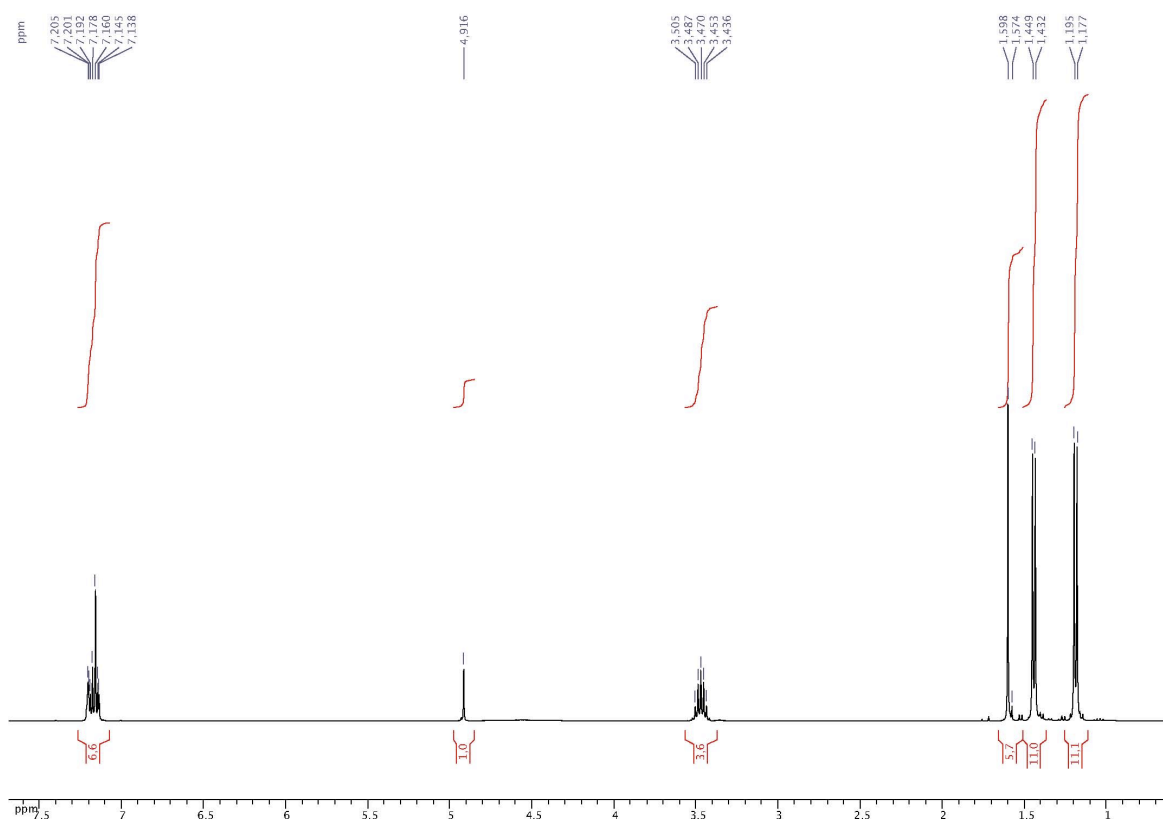


Figura 1. Espectro de RMN ^1H del dihidruro de aluminio LAIH_2 en C_6D_6 .

Al sustituir el átomo de aluminio con dos grupos inequivalentes LAIXZ, los espectros de RMN ^1H y ^{13}C en disolución revelan un incremento en el número de señales debido a una reducción en la simetría del esqueleto hidrocarbonado de ligante al grupo puntual C_s en disolución, como es el caso de los compuestos **1**, **2** y **3**, así como, de los derivados cíclicos **1a_{Ti}** – **1a_{Hf}** a las que se suman señales que corresponden a los sustituyentes alquilo del amiduro transicional correspondiente.

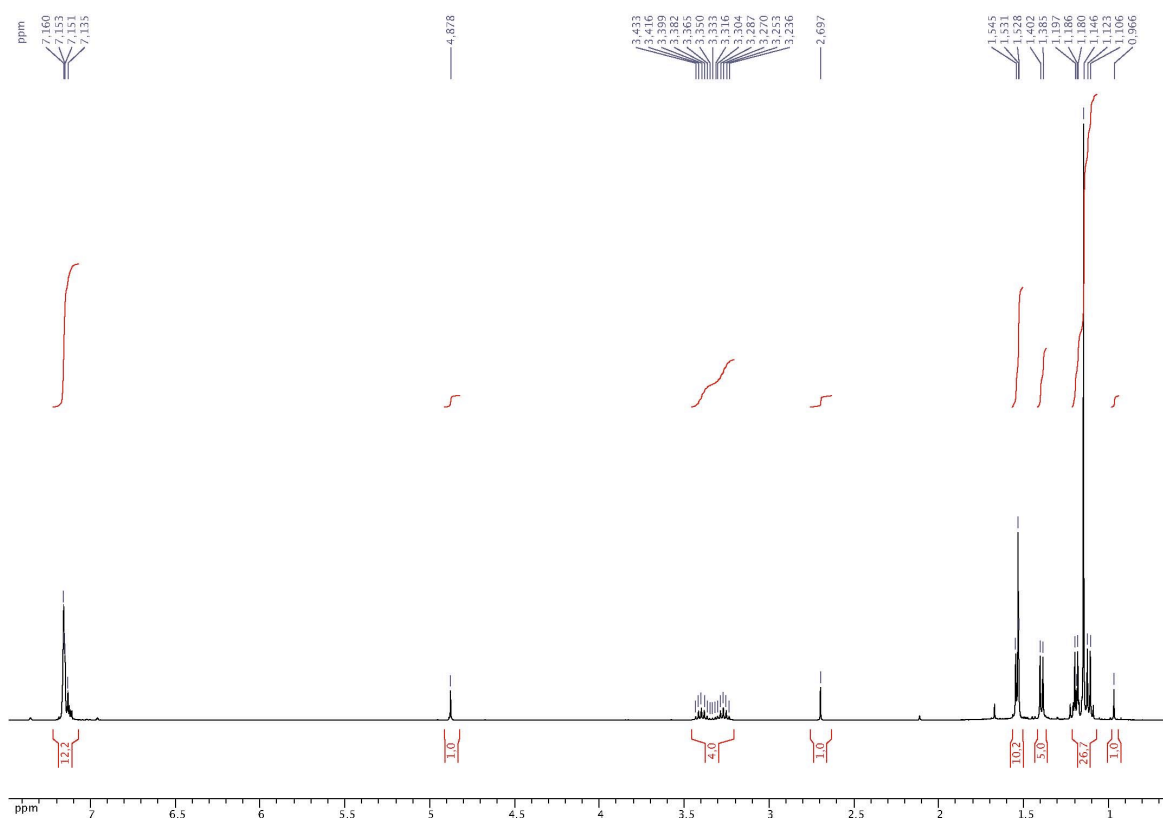


Figura 2. Espectro de RMN ^1H de **1** en C_6D_6 .

De forma particular, a lo largo de la caracterización por RMN en disolución de los derivados heterobimetálicos espirocíclicos **1b_{Ti}** – **1b_{Hf}**, **4b_{Ti}** – **4b_{Hf}**, **1a_{SmCp}**, **1a_{Ce(IV)}**, **2a_{YCp}** y **2a_{YCp'}**, su formación se ha podido asociar a la aparición de un nuevo incremento en el número de señales para el esqueleto hidrocarbonado del ligante β-dicetoiminato que de forma general corresponde a una simetría C_{2v} en disolución.

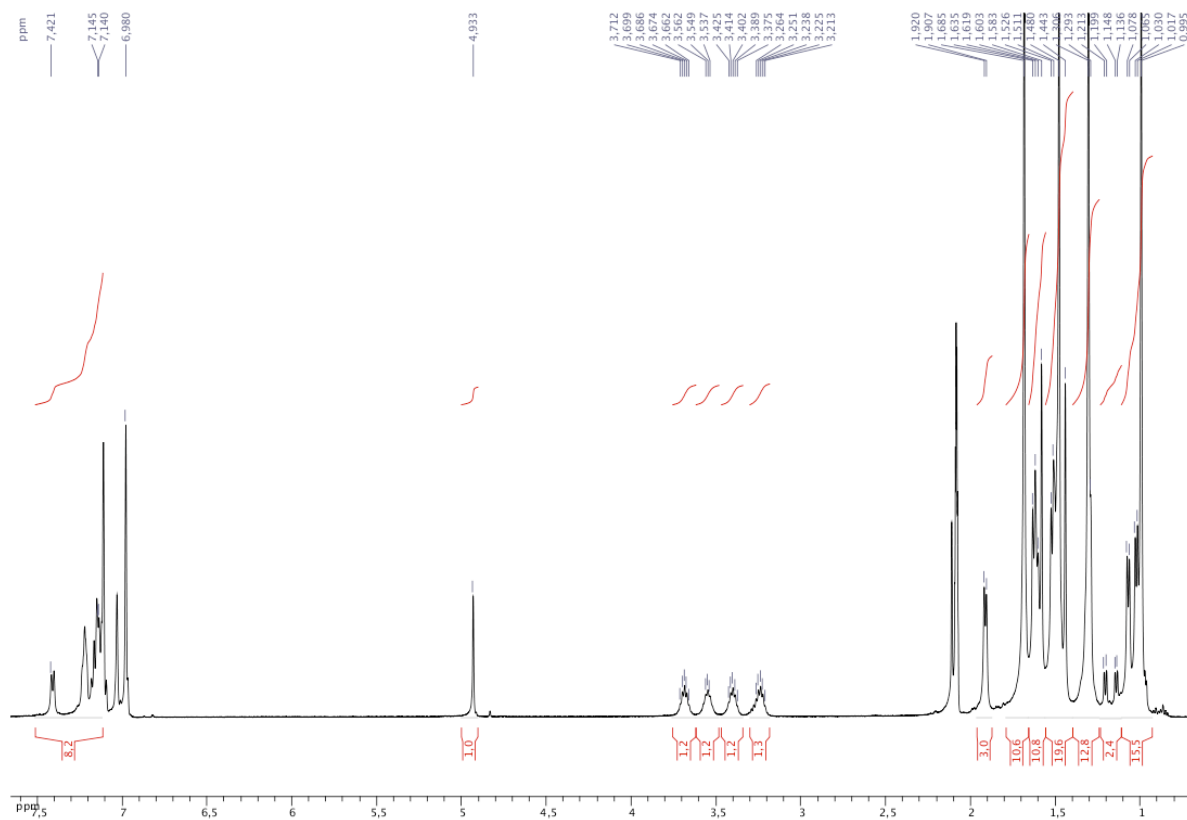


Figura 3. Espectro de RMN 1H de **1b_{Ti}** en $tol-d^7$ a $-10\text{ }^\circ C$.

Información cristalográfica.

Tabla C1. Información cristalográfica de **3**, **4**, **1a_{Ti}** – **1a_{Hf}**.

	3	4	1a_{Ti} ·0.76 C ₄ H ₈ O	1a_{Zr}	1a_{Hf}
Formula	C ₃₇ H ₆₁ AlN ₂ O ₄ Si	C ₄₅ H ₇₉ AlN ₂ O ₈ Si ₂	C _{44.04} H _{77.08} AlN ₄ O _{5.76} SiTi	C ₄₅ H ₇₉ AlN ₄ O ₅ SiZr	C ₄₅ H ₇₉ AlHfN ₄ O ₅ Si
Moiety formula	C ₃₇ H ₆₁ AlN ₂ O ₄ Si	C ₄₅ H ₇₉ AlN ₂ O ₈ Si ₂	C ₄₁ H ₇₁ AlN ₄ O ₅ SiTi · 0.76 C ₄ H ₈ O	C ₄₅ H ₇₉ AlN ₄ O ₅ SiZr	C ₄₅ H ₇₉ AlHfN ₄ O ₅ Si
fw	652.95	859.26	857.79	902.41	989.68
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Temp, K	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
<i>l</i> , Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>a</i> , Å	11.262(2)	14.278(2)	11.448(1)	11.094(1)	11.107(1)
<i>b</i> , Å	13.419(2)	20.082(3)	21.185(3)	14.231(2)	14.217(1)
<i>c</i> , Å	25.579(4)	17.910(2)	20.459(3)	17.392(2)	17.401(2)
α , deg	90	90	90	83.49(2)	83.30(2)
β , deg	92.49(2)	103.98(2)	94.65(2)	73.93(2)	73.73(1)
γ , deg	90	90	90	68.12(1)	68.16(2)
<i>V</i> , Å ³	3862.0(11)	4983.2(12)	4946(1)	2448.3(6)	2448.2(5)
<i>Z</i>	4	4	4	2	2
$\rho_{\text{calcd.}}$, g·cm ⁻³	1.123	1.145	1.152	1.224	1.343
<i>m</i> , mm ⁻¹	0.121	0.138	0.260	0.312	2.218
<i>F</i> (000)	1424	1872	1858	968	1032
Crystal size,	0.30 x 0.27 x 0.09	0.33 x 0.32 x 0.25	0.35 x 0.26 x 0.24	0.45 x 0.41 x 0.31	0.26 x 0.21 x 0.13
<i>q</i> range for data collection, deg	1.59 to 25.03	1.55 to 25.04	1.78 to 25.04	1.95 to 25.05	1.54 to 25.36
Index ranges	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -30 ≤ <i>l</i> ≤ 30	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16 -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -25 ≤ <i>k</i> ≤ 24 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
No. of reflns collected	44997	38132	44653	20161	33348
No. of indep. reflns (<i>R</i> _m)	6817 (0.0433)	8771 (0.0384)	8701 (0.0644)	8593 (0.0266)	8924 (0.0209)
No. of data / restraints / parameters	6817 / 228 / 474	8771 / 783 / 662	8701 / 206 / 589	8593 / 0 / 534	8924 / 0 / 534
GoF on <i>F</i> ²	1.088	1.090	1.047	1.047	1.069
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ , ^b (<i>I</i> > 2 <i>s</i> (<i>I</i>))	0.0520, 0.1228	0.0529, 0.1231	0.0522, 0.1233	0.0321, 0.0766	0.0195, 0.0488
<i>R</i> ₁ , ^[a] <i>wR</i> ₂ , ^[b] (all data)	0.0598, 0.1280	0.0624, 0.1285	0.0711, 0.1324	0.0368, 0.0792	0.0202, 0.0491
Largest diff. peak / hole, e·Å ⁻³	0.615 / -0.280	0.408 / -0.323	0.758 / -0.493	0.424 / -0.354	1.073 / -0.385

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

Tabla C1. Información cristalográfica de **1b_{Ti}** – **1b_{Hf}** y **4a_{Zr}** – **4a_{Hf}**.

	1b_{Ti} · C ₇ H ₈	1b_{Zr} · 3 C ₇ H ₈	1b_{Hf} · 3 C ₇ H ₈	4a_{Zr}	4a_{Hf}
Formula	C ₈₁ H ₁₂₆ Al ₂ N ₄ O ₁₀ Si ₂ Ti	C ₉₅ H ₁₄₂ Al ₂ N ₄ O ₁₀ Si ₂ Zr	C ₉₅ H ₁₄₂ Al ₂ HfN ₄ O ₁₀ Si ₂	C ₅₃ H ₉₇ AlN ₄ O ₈ Si ₂ Zr	C ₅₃ H ₉₇ AlHfN ₄ O ₈ Si ₂
Moiety formula	C ₇₄ H ₁₁₈ Al ₂ N ₄ O ₁₀ Si ₂ Ti · C ₇ H ₈	C ₇₄ H ₁₁₈ Al ₂ N ₄ O ₁₀ Si ₂ Zr · 3 C ₇ H ₈	C ₇₄ H ₁₁₈ Al ₂ HfN ₄ O ₁₀ Si ₂ · 3 C ₇ H ₈	C ₅₃ H ₉₇ AlN ₄ O ₈ Si ₂ Zr	C ₅₃ H ₉₇ AlHfN ₄ O ₈ Si ₂
fw	1473.90	1701.49	1788.76	1092.73	1180.00
Crystal system	Monoclinic	Triclinic	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>
Temp, K	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
<i>l</i> , Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>a</i> , Å	12.345(2)	13.155(2)	13.137(2)	12.4257(4)	12.4329(7)
<i>b</i> , Å	33.499(6)	16.035(2)	16.022(3)	13.0671(5)	13.0387(7)
<i>c</i> , Å	20.214(4)	24.711(3)	24.704(4)	37.4401(13)	37.4929(19)
α , deg	90	101.54(2)	101.67(2)		
β , deg	93.879(4)	101.90(3)	101.82(2)	91.881(1)	91.999(1)
γ , deg	90	102.00(2)	101.96(3)		
<i>V</i> , Å ³	8341(3)	4825.7(15)	4813.6(17)	6075.8(4)	6074.2(6)
<i>Z</i>	4	2	2	4	4
$\rho_{\text{calcd.}}$, g·cm ⁻³	1.174	1.171	1.234	1.195	1.290
<i>m</i> , mm ⁻¹	0.209	0.213	1.183	0.285	1.821
<i>F</i> (000)	3184	1828	1892	2352	2480
Crystal size,	0.51 x 0.29 x 0.25	0.49 x 0.28 x 0.22	0.47 x 0.44 x 0.24	0.29 x 0.28 x 0.10	0.29 x 0.28 x 0.10
<i>q</i> range for data collection, deg	1.76 to 25.08	1.64 to 25.03	1.91 to 25.38	1.65 to 25.04	1.93 to 25.06
Index ranges	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -39 ≤ <i>k</i> ≤ 38 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -29 ≤ <i>l</i> ≤ 29	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -29 ≤ <i>l</i> ≤ 29	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -44 ≤ <i>l</i> ≤ 44	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -44 ≤ <i>l</i> ≤ 43
No. of reflns collected	51293	51439	40602	53465	27998
No. of indep. reflns (<i>R</i> _m)	14731 (0.0766)	16998 (0.0459)	17537 (0.0415)	10754 (0.0304)	10749 (0.0407)
No. of data / restraints / parameters	14731 / 1389 / 1255	16998 / 1610 / 1304	17537 / 1525 / 1321	10754 / 0 / 648	10749 / 0 / 648
GoF on <i>F</i> ²	1.016	1.023	1.025	1.035	1.037
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > 2 <i>s</i> (<i>I</i>))	0.0616, 0.1378	0.0423, 0.0983	0.0350, 0.0753	0.0297, 0.0693	0.0291, 0.0597
<i>R</i> ₁ , ^[a] <i>wR</i> ₂ ^[b] (all data)	0.0953, 0.1551	0.0563, 0.1048	0.0515, 0.0833	0.0352, 0.0721	0.0381, 0.0626
Largest diff. peak / hole, e·Å ⁻³	0.424 / -0.351	0.528 / -0.447	1.347 / -0.667	0.713 / -0.331	0.673 / -0.543

$$[a] = R_1 = S||F_o| - |F_c||/S|F_o|, [b] = wR_2 = [Sw(F_o^2 - F_c^2)^2/S(F_o^2)^2]^{1/2}.$$

Tabla C2. Información cristalográfica de **4b_{Ti}** – **4b_{Hf}** y **3a_{Ti}**, **3a_{Hf}**.

	4b_{Ti} · 2.73 C ₇ H ₈	4b_{Zr} · 2.88 C ₇ H ₈	4b_{Hf} · 2.83 C ₇ H ₈	3a_{Zr}	3a_{Hf}
Formula	C _{109.11} H _{175.84} Al ₂ N ₄ O ₁₆ Si ₄ Ti	C _{110.16} H _{177.04} Al ₂ N ₄ O ₁₆ Si ₄ Zr	C _{109.81} H _{176.64} Al ₂ HfN ₄ O ₁₆ Si ₄	C ₄₃ H ₇₈ AlN ₅ O ₄ SiTi	C ₄₉ H ₉₀ AlHfN ₅ O ₄ Si
Moiety formula	C ₉₀ H ₁₅₄ Al ₂ N ₄ O ₁₆ Si ₄ Ti, 2.73 C ₇ H ₈	C ₉₀ H ₁₅₄ Al ₂ N ₄ O ₁₆ Si ₄ Zr, 2.88 C ₇ H ₈	C ₉₀ H ₁₅₄ Al ₂ HfN ₄ O ₁₆ Si ₄ , 2.83 C ₇ H ₈	C ₄₃ H ₇₈ AlN ₅ O ₄ SiTi	C ₄₉ H ₉₀ AlHfN ₅ O ₄ Si
fw	2013.92	2071.06	2153.72	832.07	1046.82
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Orthorhombic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>Pbca</i>
Temp, K	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
<i>l</i> , Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>a</i> , Å	12.7898(13)	12.768(2)	12.777(2)	11.995(2)	16.304(2)
<i>b</i> , Å	46.817(5)	46.784(5)	46.851(5)	20.400(3)	19.204(2)
<i>c</i> , Å	19.4595(19)	19.654(3)	19.643(2)	20.247(3)	34.883(4)
α , deg				90	90
β , deg	90.127(2)	90.24(3)	90.32(2)	97.95(2)	90
γ , deg				90	90
<i>V</i> , Å ³	11652(2)	11740(3)	11758(3)	4906.8(13)	10922(2)
<i>Z</i>	4	4	4	4	8
<i>r</i> _{calcd.} , g·cm ⁻³	1.148	1.172	1.217	1.126	1.273
<i>m</i> , mm ⁻¹	0.190	0.209	1.002	0.258	1.991
<i>F</i> (000)	4362	4464	4582	1808	4400
Crystal size,	0.54 x 0.39 x 0.10	0.464 x 0.446 x 0.348	0.320 x 0.268 x 0.244	0.44 x 0.43 x 0.38	0.29 x 0.27 x 0.26
<i>q</i> range for data collection, deg	1.67 to 25.04	1.67 to 25.05	1.67 to 25.36	1.87 to 25.04	1.71 to 25.05
Index ranges	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -55 ≤ <i>k</i> ≤ 55 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -55 ≤ <i>k</i> ≤ 43 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -56 ≤ <i>k</i> ≤ 50 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -24 ≤ <i>k</i> ≤ 24 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19 -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22 -41 ≤ <i>l</i> ≤ 41
No. of reflns collected	102523	77646	95220	27819	82969
No. of indep. reflns (<i>R</i> _{int})	20505 (0.0516)	20695 (0.0587)	21420 (0.0485)	8588 (0.0398)	9606 (0.0556)
No. of data / restraints / parameters	20505 / 1134 / 1570	20695 / 1568 / 1609	21420 / 1365 / 1609	8588 / 0 / 521	9606 / 250 / 649
GoF on <i>F</i> ²	1.086	1.110	1.106	1.020	1.095
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > 2 <i>s</i> (<i>I</i>))	0.0530, 0.1227	0.0615, 0.1397	0.0415, 0.0909	0.0418, 0.1001	0.0341, 0.0691
<i>R</i> ₁ , ^[a] <i>wR</i> ₂ ^[b] (all data)	0.0664, 0.1298	0.0764, 0.1464	0.0478, 0.0935	0.0541, 0.1070	0.0450, 0.0728
Largest diff. peak / hole, e ⁻ Å ⁻³	0.607 / -0.397	0.718 / -0.554	1.502 / -1.081	0.362 / -0.195	0.949 / -0.803

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

Tabla C3. Información cristalográfica de **1a_{CeCp}** – **1a_{DyCp}**.

	1a_{CeCp} · 0.5 C₇H₈	1a_{NdCp} · 0.5 C₇H₈	1a_{SmCp} · 3.0 C₇H₈	1a_{GdCp}	1a_{TbCp}	1a_{DyCp}
Formula	C _{55.50} H ₈₀ AlCeN ₂ O ₅ Si	C _{55.50} H ₈₀ AlN ₂ NdO ₅ Si	C ₁₀₈ H ₁₅₂ Al ₂ N ₄ O ₁₀ Si ₂ Sm ₂	C ₄₇ H ₇₀ AlGdN ₂ O ₅ Si	C ₄₇ H ₇₀ AlN ₂ O ₅ SiTb	C ₄₇ H ₇₀ AlDyN ₂ O ₅ Si
Moiety formula	C ₅₂ H ₇₆ AlN ₂ CeO ₅ Si, 0.5 · C ₇ H ₈	C ₅₂ H ₇₆ AlN ₂ NdO ₅ Si, 0.5 · C ₇ H ₈	C ₈₄ H ₁₂₈ Al ₂ N ₄ O ₁₀ Si ₂ Sm ₂ , 3 · C ₇ H ₈	C ₄₇ H ₇₀ AlGdN ₂ O ₅ Si	C ₄₇ H ₇₀ AlN ₂ O ₅ SiTb	C ₄₇ H ₇₀ AlDyN ₂ O ₅ Si
fw	1050.41	1054.53	2041.15	955.37	957.04	960.62
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Monoclinic	Triclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	<i>P</i>	<i>I</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>
Temp, K	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
<i>l</i> , Å	0.71073	0.71073	1.54178	0.71073	0.71073	0.71073
<i>a</i> , Å	14.3039(5)	14.3004(6)	12.4539(2)	11.1795(7)	11.1853(3)	11.1891(4)
<i>b</i> , Å	14.3901(5)	14.3557(6)	28.3349(3)	13.2474(8)	13.1997(4)	13.2289(4)
<i>c</i> , Å	16.1140(6)	16.0951(6)	28.8705(3)	17.2798(10)	17.2640(5)	17.2598(6)
α , deg	66.984(1)	67.054(1)	90	85.013(1)	85.002(1)	85.021(1)
β , deg	77.597(1)	77.662(1)	91.863(1)	75.502(1)	75.480(1)	75.513(1)
γ , deg	63.185(1)	63.143(1)	90	68.976(1)	69.049(1)	68.978(1)
<i>V</i> , Å ³	2721.53(17)	2711.71(19)	10182.4(2)	2312.7(2)	2304.35(11)	2308.91(13)
<i>Z</i>	2	2	4	2	2	2
$\rho_{\text{calcd.}}$, g·cm ⁻³	1.282	1.291	1.331	1.372	1.379	1.382
<i>m</i> , mm ⁻¹	0.921	1.042	9.414	1.524	1.625	1.709
<i>F</i> (000)	1104	1108	4272	994	996	998
Crystal size, mm ³	0.36 x 0.22 x 0.21	0.22 x 0.13 x 0.13	0.25 x 0.15 x 0.14	0.20 x 0.11 x 0.10	0.33 x 0.30 x 0.16	0.36 x 0.33 x 0.18
<i>q</i> range for data collection, deg	1.68 to 25.05	1.69 to 25.04	2.19 to 66.65	1.22 to 30.03	2.09 to 36.32	2.01 to 27.48
Index ranges	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14
	-17 ≤ <i>k</i> ≤ 17	-17 ≤ <i>k</i> ≤ 17	-33 ≤ <i>k</i> ≤ 33	-18 ≤ <i>k</i> ≤ 18	-21 ≤ <i>k</i> ≤ 21	-17 ≤ <i>k</i> ≤ 17
	-19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-34 ≤ <i>l</i> ≤ 34	-24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-28 ≤ <i>l</i> ≤ 28	-22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
No. of reflns collected	64746	70962	112477	50585	71337	50353
No. of indep. reflns (<i>R</i> _{int})	9589 (0.0228)	9579 (0.0224)	17881 (0.0304)	13550 (0.0272)	21927 (0.0216)	10597 (0.0160)
No. of data / restraints / parameters	9589 / 536 / 756	9579 / 354 / 710	17881 / 1348 / 1380	13550 / 1224 / 733	21927 / 1224 / 733	10597 / 1240 / 733
GoF on <i>F</i> ²	1.095	1.058	1.025	1.061	1.040	1.078
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0183, 0.0455	0.0164, 0.0411	0.0296, 0.0794	0.0224, 0.0536	0.0191, 0.0465	0.0184, 0.0502
<i>R</i> ₁ , ^[a] <i>wR</i> ₂ ^[b] (all data)	0.0191, 0.0459	0.0171, 0.0415	0.0306, 0.0802	0.0265, 0.0556	0.0213, 0.0474	0.0188, 0.0505
Largest diff. peak / hole, e·Å ⁻³	0.795 / -0.375	0.432 / -0.396	2.123 / -0.749	1.179 / -0.781	1.348 / -0.659	1.021 / -0.578

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

Tabla C4. Información cristalográfica de **1a_YCp**, **1a_{Er}Cp**, **2a_{Sm}Cp** – **2a_{Er}Cp**.

	1a_YCp	1a_{Er}Cp	2a_{Sm}Cp · C ₇ H ₈	2a_{Gd}Cp · 2 C ₇ H ₈	2a_YCp · 2 C ₇ H ₈	2a_{Er}Cp · 2 C ₇ H ₈
Formula	C ₄₇ H ₇₀ AlN ₂ O ₅ SiY	C ₄₇ H ₇₀ AlErN ₂ O ₅ Si	C ₉₁ H ₁₃₆ Al ₂ N ₄ O ₈ S ₂ Si ₂ Sm ₂	C ₉₈ H ₁₄₄ Al ₂ Gd ₂ N ₄ O ₈ S ₂ Si ₂	C ₉₈ H ₁₄₄ Al ₂ N ₄ O ₈ S ₂ Si ₂ Y ₂	C ₉₈ H ₁₄₄ Al ₂ Er ₂ N ₄ O ₈ S ₂ Si ₂
Moiety formula	C ₄₇ H ₇₀ AlN ₂ O ₅ SiY	C ₄₇ H ₇₀ AlErN ₂ O ₅ Si	C ₈₄ H ₁₂₈ Al ₂ N ₄ O ₈ S ₂ Si ₂ Sm ₂ , C ₇ H ₈	C ₈₄ H ₁₂₈ Al ₂ Gd ₂ N ₄ O ₈ S ₂ Si ₂ , 2·C ₇ H ₈	C ₈₄ H ₁₂₈ Al ₂ N ₄ O ₈ S ₂ Si ₂ Y ₂ , 2·C ₇ H ₈	C ₈₄ H ₁₂₈ Al ₂ Er ₂ N ₄ O ₈ S ₂ Si ₂ , 2·C ₇ H ₈
fw	887.03	965.38	1889.00	1994.93	1858.25	2014.95
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Triclinic	Triclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i>	<i>P</i>
Temp, K	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
<i>l</i> , Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	1.54178	1.54178
<i>a</i> , Å	11.1787(5)	11.1775(4)	12.2736(9)	12.2705(6)	13.2725(4)	13.2727(4)
<i>b</i> , Å	13.1734(6)	13.1602(5)	19.2661(14)	19.0661(10)	20.7408(7)	20.7339(5)
<i>c</i> , Å	17.2734(7)	17.2621(6)	20.4326(15)	22.8771(11)	36.4720(10)	36.4296(9)
α , deg	84.884(1)	84.913(1)	83.402(2)	100.391(1)	87.797(2)	87.873(1)
β , deg	75.472(1)	75.417(1)	89.365(2)	100.658(1)	84.974(2)	84.980(1)
γ , deg	69.106(1)	69.177(1)	71.965(2)	106.867(1)	84.917(1)	85.032(1)
<i>V</i> , Å ³	2300.45(17)	2296.91(14)	4562.2(6)	4875.2(4)	9957.4(5)	9944.9(5)
<i>Z</i>	2	2	2	2	4	4
<i>r</i> _{calcd.} · g·cm ⁻³	1.281	1.396	1.375	1.359	1.240	1.346
<i>m</i> , mm ⁻¹	1.358	1.918	1.421	1.489	2.770	4.253
<i>F</i> (000)	944	1002	1968	2076	3952	4184
Crystal size, mm ³	0.25 x 0.12 x 0.09	0.16 x 0.13 x 0.10	0.14 x 0.12 x 0.07	0.16 x 0.14 x 0.12	0.254 x 0.089 x 0.084	0.299 x 0.269 x 0.054
<i>q</i> range for data collection, deg	1.65 to 26.38	1.22 to 33.15	1.41 to 25.10	1.65 to 25.04	2.14 to 66.71	1.22 to 63.74
Index ranges	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14
	-16 ≤ <i>k</i> ≤ 16	-20 ≤ <i>k</i> ≤ 20	-22 ≤ <i>k</i> ≤ 22	-22 ≤ <i>k</i> ≤ 22	-24 ≤ <i>k</i> ≤ 24	-24 ≤ <i>k</i> ≤ 24
	-21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-26 ≤ <i>l</i> ≤ 26	0 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-27 ≤ <i>l</i> ≤ 27	0 ≤ <i>l</i> ≤ 43	-0 ≤ <i>l</i> ≤ 42
No. of reflns collected	45974	67655	16201	58202	34084	32660
No. of indep. reflns (<i>R</i> _{int})	9398 (0.0296)	17508 (0.0329)	16201 (0.0878)	17246 (0.0440)	34084 (0.0359)	32660 (0.0725)
No. of data / restraints / parameters	9398 / 1233 / 733	17508 / 1219 / 733	16201 / 509 / 1184	17246 / 874 / 1318	34084 / 3654 / 2747	32660 / 3270 / 2863
GoF on <i>F</i> ²	1.035	1.049	1.014	1.015	1.014	1.117
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0254, 0.0633	0.0224, 0.0513	0.0341, 0.0731	0.0272, 0.0553	0.0306, 0.0706	0.0391, 0.1000
<i>R</i> ₁ , ^[a] <i>wR</i> ₂ ^[b] (all data)	0.0289, 0.0649	0.0266, 0.0530	0.0475, 0.0789	0.0415, 0.0601	0.0357, 0.0734	0.0420, 0.1030
Largest diff. peak / hole, e·Å ⁻³	0.419 / -0.384	0.709 / -0.710	0.949 / -0.916	0.705 / -0.568	0.697 / -0.373	1.075 / -1.040

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

Tabla C5. Información cristalográfica de **2a'**_{SmCp}, **1a**_{La}, **1b**_{La} – **1b**_{Ce(IV)}.

	2a' _{SmCp} · 2 C ₇ H ₈	1a _{La} · 0.5C ₆ H ₁₄ , C ₇ H ₈	1b _{La} · 2 C ₇ H ₈	1b _{Ce(III)} · C ₇ H ₈	1b _{Ce(IV)} · 0.91 C ₇ H ₈
Formula	C ₉₈ H ₁₄₄ Al ₂ N ₄ O ₈ S ₂ Si ₂ Sm ₂	C ₉₂ H ₁₆₁ Al ₂ La ₂ N ₆ O ₁₀ Si ₆	C ₈₈ H ₁₃₅ Al ₂ LaN ₄ O ₁₀ Si ₂	C ₈₁ H ₁₂₇ Al ₂ CeN ₄ O ₁₀ Si ₂	C _{80.35} H _{125.25} Al ₂ CeN ₄ O ₁₀ Si ₂
Moiety formula	C ₈₄ H ₁₂₈ Al ₂ N ₄ O ₈ S ₂ Si ₂ Sm ₂ , 2 C ₇ H ₈	C ₈₂ H ₁₄₆ Al ₂ La ₂ N ₆ O ₁₀ Si ₆ , 0.5 C ₆ H ₁₄ , C ₇ H ₈	C ₇₄ H ₁₁₉ Al ₂ LaN ₄ O ₁₀ Si ₂ , 2C ₇ H ₈	C ₇₄ H ₁₁₉ Al ₂ CeN ₄ O ₁₀ Si ₂ , C ₇ H ₈	C ₇₄ H ₁₁₈ Al ₂ CeN ₄ O ₁₀ Si ₂ , 0.91 C ₇ H ₈
fw	1981.13	2011.59	1658.05	1567.13	1557.52
Crystal system	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic	Orthorhombic	Orthorhombic
Space group	<i>P</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>
Temp, K	296(2)	113(2)	100(2)	123(2)	100(2)
<i>l</i> , Å	1.54178	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>a</i> , Å	12.8369(2)	27.770(3)	12.1356(4)	30.5752(16)	30.0844(10)
<i>b</i> , Å	27.5981(5)	16.7237(16)	44.2868(14)	24.4803(13)	24.4540(10)
<i>c</i> , Å	28.6270(5)	25.890(3)	17.2462(6)	69.652(4)	70.221(3)
α , deg	103.045(1)	90	90	90	90
β , deg	90.910(1)	117.543(1)	101.701(1)	90	90
γ , deg	90.688(1)	90	90	90	90
<i>V</i> , Å ³	9877.6(3)	10661.2(18)	9076.3(5)	52134(5)	51660(4)
<i>Z</i>	4	4	4	24	24
<i>r</i> _{calcld.} , g·cm ⁻³	1.332	1.253	1.213	1.198	1.202
<i>m</i> , mm ⁻¹	10.057	0.927	0.572	0.626	0.631
<i>F</i> (000)	4136	4236	3528	19992	19856
Crystal size, mm ³	0.28 x 0.25 x 0.02	0.2 x 0.15 x 0.11	0.269 x 0.176 x 0.074	0.4 x 0.3 x 0.3	0.25 x 0.17 x 0.10
<i>q</i> range for data collection, deg	1.58 to 66.72	1.51 to 27.13	1.21 to 25.06	1.10 to 25.05	1.11 to 25.07
Index ranges	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -32 ≤ <i>k</i> ≤ 32 -32 ≤ <i>l</i> ≤ 34	-35 ≤ <i>h</i> ≤ 35 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21 -33 ≤ <i>l</i> ≤ 33	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -52 ≤ <i>k</i> ≤ 52 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-36 ≤ <i>h</i> ≤ 36 -29 ≤ <i>k</i> ≤ 29 -82 ≤ <i>l</i> ≤ 82	-35 ≤ <i>h</i> ≤ 20 -24 ≤ <i>k</i> ≤ 29 -80 ≤ <i>l</i> ≤ 83
No. of reflns collected	60227	139420	87575	583267	183378
No. of indep. reflns (<i>R</i> _{int})	31681 (0.0394)	23560 (0.0547)	16073 (0.0435)	46105 (0.0910)	45456 (0.1059)
No. of data / restraints / parameters	31681 / 5568 / 3416	23560 / 637 / 1291	16073 / 297 / 1067	46105 / 4147 / 3805	45456 / 4788 / 3874
GoF on <i>F</i> ²	1.023	1.143	1.249	1.189	1.014
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > 2 <i>s</i> (<i>I</i>))	0.0587, 0.1353	0.0491, 0.1128	0.0506, 0.1019	0.0789, 0.1707	0.0869, 0.1958
<i>R</i> ₁ , ^[a] <i>wR</i> ₂ ^[b] (all data)	0.0836, 0.1509	0.0659, 0.1245	0.0542, 0.1039	0.0976, 0.1797	0.1589, 0.2411
Largest diff. peak / hole, e ⁻ ·Å ⁻³	1.706 / -1.063	2.182 / -1.605	1.165 / -1.444	6.151 / -3.780	5.020 / -1.920

$$[a] = R_1 = S||F_o| - |F_c||/S|F_o|, [b] = wR_2 = [Sw (F_o^2 - F_c^2)^2/S(F_o^2)^2]^{1/2}.$$

Tabla C6. Información cristalográfica de **4b_{Nd}**, **3a_Y**, **3b_Y** – **3b_{Nd}**.

	4b_{Nd} · 0.23 C ₆ H ₁₄ , 0.27 · C ₇ H ₈	3a_Y	3b_Y · 2.5 C ₇ H ₈	3b_{La} · C ₆ H ₁₄	3b_{Nd} · C ₇ H ₈
Formula	C _{93.27} H _{160.37} Al ₂ N ₄ NdO ₁₆ Si ₄	C ₄₉ H ₉₆ AlN ₄ O ₅ Si ₅ Y	C _{95.50} H ₁₅₄ Al ₂ N ₅ O ₈ Si ₄ Y	C ₈₄ H ₁₄₈ Al ₂ LaN ₅ O ₈ Si ₄	C ₈₅ H ₁₄₂ Al ₂ N ₅ NdO ₈ Si ₄
Moiety formula	C ₉₀ H ₁₅₅ Al ₂ N ₄ NdO ₁₆ Si ₄ , 0.228 · C ₆ H ₁₄ , 0.272 · C ₇ H ₈	C ₄₉ H ₉₆ AlN ₄ O ₅ Si ₅ Y	C ₇₈ H ₁₃₄ Al ₂ N ₅ O ₈ Si ₄ Y, 2.5 C ₇ H ₈	C ₇₈ H ₁₃₄ Al ₂ LaN ₅ O ₈ Si ₄ , C ₆ H ₁₄	C ₇₈ H ₁₃₄ Al ₂ N ₅ NdO ₈ Si ₄ , C ₇ H ₈
fw	1904.45	1077.64	1755.47	1661.30	1672.60
Crystal system	Monoclinic	Triclinic	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Temp, K	100(2)	100(2)	100(2)	292(2)	100(2)
<i>l</i> , Å	0.71073	1.54178	0.71073	1.54178	0.71073
<i>a</i> , Å	12.7152(5)	15.6702(16)	12.2343(11)	20.9171(9)	21.0049(13)
<i>b</i> , Å	34.8421(13)	19.384(2)	14.2016(12)	12.5518(5)	12.4910(7)
<i>c</i> , Å	23.4501(9)	21.002(2)	31.089(3)	36.0413(15)	35.937(2)
α , deg	90	87.580(6)	101.882(7)	90	90
β , deg	96.758(1)	85.840(6)	90.456(7)	91.372(3)	91.208(2)
γ , deg	90	77.816(5)	103.465(7)	90	90
<i>V</i> , Å ³	10316.8(7)	6217.1(11)	5131.7(8)	9459.8(7)	9426.9(10)
<i>Z</i>	4	4	2	4	4
<i>r</i> _{calcd.} , g·cm ⁻³	1.226	1.151	1.136	1.166	1.179
<i>m</i> , mm ⁻¹	0.627	2.705	0.684	4.548	0.671
<i>F</i> (000)	4072	2320	1894	3560	3572
Crystal size, mm ³	0.233 x 0.163 x 0.156	0.21 x 0.12 x 0.11	? x ? x ?	0.21 x 0.18 x 0.03	0.33 x 0.196 x 0.166
<i>q</i> range for data collection, deg	1.46 to 25.38	2.11 to 66.98	1.78 to 25.00	2.45 to 67.27	1.90 to 25.06
Index ranges	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14	-24 ≤ <i>h</i> ≤ 24	-24 ≤ <i>h</i> ≤ 24
	-42 ≤ <i>k</i> ≤ 41	-23 ≤ <i>k</i> ≤ 23	-16 ≤ <i>k</i> ≤ 14	-14 ≤ <i>k</i> ≤ 14	-14 ≤ <i>k</i> ≤ 14
	-28 ≤ <i>l</i> ≤ 28	0 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-36 ≤ <i>l</i> ≤ 36	-42 ≤ <i>l</i> ≤ 42	-35 ≤ <i>l</i> ≤ 42
No. of reflns collected	123570	21422	34923	34426	32558
No. of indep. reflns (<i>R</i> _{int})	18942 (0.0494)	21422 (0.0000)	17002 (0.0907)	8389 (0.0985)	8348 (0.0418)
No. of data / restraints / parameters	18942 / 4557 / 1878	21422 / 129 / 1295	17002 / 2293 / 1507	8389 / 96 / 559	8348 / 303 / 631
GoF on <i>F</i> ²	1.053	1.062	1.112	1.016	1.056
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0387, 0.0811	0.0529, 0.1363	0.0775, 0.1226	0.0538, 0.1087	0.0279, 0.0607
<i>R</i> ₁ , ^[a] <i>wR</i> ₂ ^[b] (all data)	0.0512, 0.0869	0.0593, 0.1405	0.1248, 0.1339	0.0755, 0.1180	0.0311, 0.0620
Largest diff. peak / hole, e ⁻ ·Å ⁻³	0.610 / -0.633	0.538 / -0.810	0.403 / -0.431	0.458 / -0.477	0.329 / -0.465

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

Tabla C7. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace elegidos para los aluminosilicatos heterobimetálicos con metales del grupo 4 **1a_{Ti} – 1b_{Hf}, 4a_{Zr} – 4b_{Hf}, 3a_{Ti} y 3a_{Hf}.**

	1a_{Ti}	1a_{Zr}	1a_{Hf}	1b_{Ti}	1b_{Zr}	1b_{Hf}	4a_{Zr}	4a_{Hf}	4b_{Ti}	4b_{Zr}	4b_{Hf}	3a_{Ti}	3a_{Hf}
M–O(Al)	1.801(2)	1.940(1)	1.932(1)	1.779(2) ^[a]	1.930(2) ^[a]	1.922(2) ^[a]							
M–O(Si)	1.842(2)	1.987(1)	1.970(1)	1.832(2) ^[a]	1.976(2) ^[a]	1.961(2) ^[a]	1.970(1)	1.952(2)	1.800(1) ^[a]	1.941(2) ^[a]	1.932(2) ^[a]	1.837(1)	1.950(2)
M–N ^[a]	1.892(2)	2.046(2)	2.032(2)				2.038(2)	2.024(2)				1.890(2)	2.035(3)
Al–O(M)	1.736(2)	1.730(2)	1.728(2)	1.736(2) ^[a]	1.730(2) ^[a]	1.728(2) ^[a]							
Al–O(Si)	1.720(2)	1.731(1)	1.732(1)	1.716(2) ^[a]	1.718(2) ^[a]	1.720(2) ^[a]	1.712(1) ^[a]	1.712(2) ^[a]	1.712(1) ^[a]	1.709(2) ^[a]	1.713(2) ^[a]	1.709(1)	1.704(2)
Al–N ^[a]	1.901(2)	1.898(2)	1.896(2)	1.886(3)	1.886(2)	1.885(3)	1.902(2)	1.902(3)	1.911(2)	1.907(3)	1.908(3)	1.898(2)	1.904(2)
Si–O(M)	1.630(2)	1.631(1)	1.630(2)	1.64(2) ^[a]	1.626(2) ^[a]	1.630(2) ^[a]	1.624(1) ^[a]	1.626(2) ^[a]	1.641(1) ^[a]	1.630(2) ^[a]	1.631(2) ^[a]	1.611(1)	1.628(2)
Si–O(Al)	1.608(2)	1.614(1)	1.614(1)	1.62(2) ^[a]	1.614(2) ^[a]	1.609(2) ^[a]	1.603(1) ^[a]	1.603(2) ^[a]	1.596(1) ^[a]	1.598(2) ^[a]	1.598(2) ^[a]	1.604(1)	1.588(2)
Si–O ^t Bu ^[a]	1.630(2)	1.627(1)	1.627(2)	1.621(5)	1.625(2)	1.622(2)	1.634(1)	1.635(2)	1.626(1)	1.625(2)	1.627(2)	1.625(1)	1.624(2)
Al–O–Si	135.8(1)	134.9(1)	134.8(1)	131.9(1) ^[a]	132.7(1) ^[a]	132.6(1) ^[a]	155.4(1) ^[a]	155.3(1) ^[a]	155.8(1) ^[a]	156.8(1) ^[a]	156.6(1) ^[a]	142.2(1)	164.7(2)
Al–O–M	128.3(1)	128.5(1)	128.3(1)	130.1(1) ^[a]	130.3(1) ^[a]	129.8(1) ^[a]							
M–O–Si	130.5(1)	128.8(1)	128.6(1)	134.7(1) ^[a]	134.1(1) ^[a]	133.4(1) ^[a]	153.7(1) ^[a]	153.8(1) ^[a]	157.3(1) ^[a]	156.2(1) ^[a]	155.8(1) ^[a]	170.2(1)	169.3(2)
O–M–O	105.5(1)	100.6(1)	101.2(1)	102.7(1) ^[a]	98.4(1) ^[a]	99.4(1) ^[a]	108.8(1)	108.9(1)	106.6(1) ^[a]	104.9(1) ^[a]	105.6(1) ^[a]		
N–M–N	103.8(1)	106.0(1)	103.8(1)				103.6(1)	103.9(1)				106.4(1)	103.6(2)
O–Al–O	107.9(1)	108.2(1)	108.1(1)	109.9(1) ^[a]	111.4(1) ^[a]	111.3(1) ^[a]	116.1(1)	115.9(1)	112.4(1) ^[a]	113.4(1) ^[a]	113.4(1) ^[a]		
O–Si–O	109.5(1)	111.1(1)	111.0(1)	109.4(1) ^[a]	111.4(1) ^[a]	111.4(1) ^[a]	111.6(1)	111.5(1)	110.7(1) ^[a]	110.8(1) ^[a]	110.8(1) ^[a]	110.2(1)	111.9(1)

[a] Distancias o ángulos de enlace promedio.

Tabla C8. Distancias (Å) de enlace elegidas para los aluminosilicatos heterobimetálicos con metales de las tierras raras **1a_{CeCp}** – **1a_{ErCp}**, **2a_{SmCp}** – **2a_{ErCp}** y **2a_{SmCp}**.

	1a_{CeCp} ^[b]	1a_{NdCp} ^[b]	1a_{SmCp} ^[b]	1a_{GdCp} ^[b]	1a_{TbCp} ^[b]	1a_{DyCp} ^[b]	1a_{YCp} ^[b]	1a_{ErCp} ^[b]	2a_{SmCp} ^[c]	2a_{SmCp} ^[c]	2a_{GdCp} ^[c]	2a_{YCp} ^[c]	2a_{ErCp} ^[c]
Ln–X(Al)			2.123(2)	2.383(1)	2.372(1)	2.364(1)	2.346(1)	2.331(1)	2.692(3)	2.733(1)	2.690(1)	2.643(1)	2.622(1)
Ln–O(Si)	2.522(1)	2.548(1)	2.394(2), 2.327(2)	2.127(1)	2.108(1)	2.095(1)	2.092(1)	2.085(1)	2.296(4), 2.390(5)	2.246(3), 2.438(3)	2.244(2), 2.396(2)	2.195(2), 2.330(2)	2.184(3), 2.328(3)
Ln–O(^t Bu)									2.447(4), 2.863(4)	2.544(3)	2.534(2)	2.492(2)	2.480(3)
Ln–Cp ^[a]	2.522(1)	2.561(1)	2.460(2)	2.480(1)	2.447(1)	2.398(1)	2.368(1)	2.390(1)	2.440(5)	2.424(1)	2.422(1)	2.372(1)	2.333(3)
Al–X(Ln)	1.733(1)	1.732(1)	1.703(2) ^[a]	1.785(1)	1.785(1)	1.784(1)	1.785(1)	1.787(1)	2.185(4) ^[a]	2.176(2) ^[a]	2.179(1) ^[a]	2.180(1) ^[a]	2.184(2) ^[a]
Al–O(Si)	1.725(1)	1.726(1)	1.740(2) ^[a]	1.703(1)	1.705(1)	1.706(1)	1.704(1)	1.704(1)	1.750(4) ^[a]	1.747(3) ^[a]	1.750(2) ^[a]	1.753(2) ^[a]	1.758(3) ^[a]
Al–N ^[a]	1.884(1)	1.884(1)	1.917(2)	1.909(1)	1.907(1)	1.907(1)	1.906(1)	1.909(1)	1.922(6)	1.942(4)	1.939(2)	1.939(3)	1.931(4)
Si–O(Ln)	1.671(1)	1.669(1)	1.631(2) ^[a]	1.600(1)	1.601(1)	1.600(1)	1.598(1)	1.598(1)	1.633(6) ^[a]	1.618(3) ^[a]	1.618(2) ^[a]	1.618(2) ^[a]	1.615(3) ^[a]
Si–O(Al)	1.610(1)	1.610(1)	1.618(2) ^[a]	1.644(1)	1.643(1)	1.640(1)	1.639(1)	1.639(1)	1.604(6) ^[a]	1.602(3) ^[a]	1.604(2) ^[a]	1.603(2) ^[a]	1.599(4) ^[a]
Si–O ^t Bu ^[a]	1.629(1)	1.628(1)	1.637(2)	1.638(1)	1.640(1)	1.637(1)	1.636(1)	1.638(1)	1.632(5)	1.622(3)	1.619(2)	1.618(2)	1.618(4)
Si–μO ^t Bu									1.665(7) ^[a]	1.673(3) ^[a]	1.686(2) ^[a]	1.680(2) ^[a]	1.682(3) ^[a]

[a] Distancias de enlace promedio, [b] = X = O, [c] X = S.

Tabla C9. Angulos (°) de enlace elegidos para los aluminosilicatos heterobimetálicos con metales de las tierras raras **1a_{CeCp}** – **1a_{ErCp}**, **2a_{SmCp}** – **2a_{ErCp}** y **2a_{SmCp}**.

	1a_{CeCp} ^[b]	1a_{NdCp} ^[b]	1a_{SmCp} ^[b]	1a_{GdCp} ^[b]	1a_{TbCp} ^[b]	1a_{DyCp} ^[b]	1a_{YCp} ^[b]	1a_{ErCp} ^[b]	2a_{SmCp} ^[c]	2a_{SmCp} ^[c]	2a_{GdCp} ^[c]	2a_{YCp} ^[c]	2a_{ErCp} ^[c]
Al-O-Si	133.3(1)	133.2(1)	134.0(1)	139.2(1)	138.1(1)	138.4(1)	138.6(1)	138.3(1)	139.1(3)	139.9(2)	140.2(1)	139.8(1)	139.6(2)
Al-X-Ln	128.3(1)	128.5(1)	133.8(1), 135.3(1)	133.2(1)	133.9(1)	133.4(1)	133.4(1)	133.3(1)	108.5(2), 110.9(1)	114.8(1) ^[a]	115.1(1) ^[a]	116.3(1) ^[a]	116.4(1) ^[a]
Ln-O-Si	141.8(1)	141.6(1)	122.0(1), 131.4(1)	140.8(1)	140.4(1)	141.1(1)	140.8(1)	140.5(1)	100.4(3), 137.4(2)	145.0(2) ^[a]	144.1(1) ^[a]	144.0(1) ^[a]	144.3(2) ^[a]
Ln-O-Ln			106.6(1)						102.0(2) ^[a]	107.4(1) ^[a]	106.8(1) ^[a]	105.7(1) ^[a]	105.6(1) ^[a]
Ln-[μ-O ^t Bu]-Si									95.3(3)	97.6(1)	96.6(1)	95.8(1)	95.8(1)
(Si)O-Ln-X(Al)			90.4(1)	84.8(1)	84.1(1)	84.8(1)	85.3(2)	85.5(1)	88.4(2), 93.8(2)	89.9(1) ^[a]	90.8(1) ^[a]	90.8(1) ^[a]	91.0(1) ^[a]
(Si)O-Ln-O(Si)			74.4(1)						73.3(2), 76.8(2)	72.6(1) ^[a]	73.2(1) ^[a]	74.3(1) ^[a]	74.4(1) ^[a]
(Si)O-Ln-[μ-O ^t Bu]									61.0(2)	58.2(1)	59.2(1)	60.2(1)	60.4(1)
(Si)O-Al-X	103.3(1)	103.3(1)	111.2(1) ^[a]	105.1(1)	105.2(1)	105.1(1)	105.1(1)	105.1(1)	112.1(3), 114.5(2)	114.6(1) ^[a]	114.1(1) ^[a]	112.4(1) ^[a]	112.0(1) ^[a]
(Al)O-Si-O(Ln)	107.4(1)	107.3(1)	112.6(1) ^[a]	111.4(1)	111.5(1)	111.4(1)	111.3(1)	111.4(1)	114.1(4) ^[a]	115.4(1) ^[a]	115.2(1) ^[a]	115.5(1) ^[a]	115.4(2) ^[a]
(Ln)O-Si-[μ-O ^t Bu]									94.9(3)	94.9(1)	95.2(1)	94.6(1)	94.5(2)

[a] Angulos de enlace promedio, [b] = X = O, [c] X = S.

Tabla C10. Distancias (Å) de enlace elegidas para los aluminosilicatos heterobimetálicos con metales de las tierras raras **1a_{CeCp}** – **1a_{ErCp}**, **1a_{La}** y **1b_{La}** – **1b_{Ce(IV)}**.

	1a_{CeCp} ^[b]	1a_{NdCp} ^[b]	1a_{SmCp} ^[b]	1a_{GdCp} ^[b]	1a_{TbCp} ^[b]	1a_{DyCp} ^[b]	1a_{YCp} ^[b]	1a_{ErCp} ^[b]	1a_{La} ^[c]	1b_{La} ^[c]	1b_{Ce(III)} ^[c]	1b_{Ce(IV)} ^[c]
Ln–O(Al)			2.123(2) ^[a]	2.383(1)	2.372(1)	2.364(1)	2.346(1)	2.331(1)	2.179(3) ^[a]	2.193(2), 2.589(2)	2.236(4), 2.457(3)	2.082(5) ^[a]
Ln–O(Si)	2.522(1)	2.548(1)	2.394(2), 2.327(2)	2.127(1)	2.108(1)	2.095(1)	2.092(1)	2.085(1)	2.413(3) ^[a] , 2.659(3)	2.232(3) ^[a]	2.226(4) ^[a]	2.148(5) ^[a]
Ln–μO('Bu)									2.637(3)			
Ln–R ^[a]	2.522(1)	2.561(1)	2.460(2)	2.480(1)	2.447(1)	2.398(1)	2.368(1)	2.390(1)	2.401(4)			
Al–O(Ln)	1.733(1)	1.732(1)	1.703(2) ^[a]	1.785(1)	1.785(1)	1.784(1)	1.785(1)	1.787(1)	1.704(3) ^[a]	1.712(2), 1.784(3)	1.727(4), 1.760(4)	1.734(5) ^[a]
Al–O(Si)	1.725(1)	1.726(1)	1.740(2) ^[a]	1.703(1)	1.705(1)	1.706(1)	1.704(1)	1.704(1)	1.740(3) ^[a]	1.706(3) ^[a]	1.696(4) ^[a]	1.708(5) ^[a]
Al–N ^[a]	1.884(1)	1.884(1)	1.917(2)	1.909(1)	1.907(1)	1.907(1)	1.906(1)	1.909(1)	1.911(4)	1.896(3)	1.888(4)	1.892(6)
Si–O(Ln)	1.671(1)	1.669(1)	1.631(2) ^[a]	1.600(1)	1.601(1)	1.600(1)	1.598(1)	1.598(1)	1.623(3) ^[a]	1.604(3) ^[a]	1.600(4) ^[a]	1.618(5) ^[a]
Si–O(Al)	1.610(1)	1.610(1)	1.618(2) ^[a]	1.644(1)	1.643(1)	1.640(1)	1.639(1)	1.639(1)	1.610(3) ^[a]	1.614(3) ^[a]	1.619(4) ^[a]	1.610(5) ^[a]
Si–O'Bu ^[a]	1.629(1)	1.628(1)	1.637(2)	1.638(1)	1.640(1)	1.637(1)	1.636(1)	1.638(1)	1.625(3)	1.636(3)	1.632(4)	1.630(6)
Si–μO'Bu									1.687(3)			

[a] Distancias de enlace promedio, [b] R = Cp, [c] R = N(SiHMe₂)₂.

Tabla C11. Ángulos (°) de enlace elegidos para los aluminosilicatos heterobimetálicos con metales de las tierras raras **1a_{CeCp}** – **1a_{ErCp}**, **1a_{La}** y **1b_{La}** – **1b_{Ce(IV)}**.

	1a_{CeCp} ^[b]	1a_{NdCp} ^[b]	1a_{SmCp} ^[b]	1a_{GdCp} ^[b]	1a_{TbCp} ^[b]	1a_{DyCp} ^[b]	1a_{YCp} ^[b]	1a_{ErCp} ^[b]	1a_{La} ^[c]	1b_{La} ^[c]	1b_{Ce(III)} ^[c]	1b_{Ce(IV)} ^[c]
Al-O-Si	133.3(1)	133.2(1)	134.0(1) ^[a]	139.2(1)	138.1(1)	138.4(1)	138.6(1)	138.3(1)	130.3(2), 136.3(2)	135.6(2), 140.2(2)	135.6(2), 140.2(2)	132.7(3), 135.0(3)
Al-O-Ln	128.3(1)	128.5(1)	133.8(1), 135.3(1)	133.2(1)	133.9(1)	133.4(1)	133.4(1)	133.3(1)	130.9(2), 134.6(2)	127.6(1), 125.8(1)	127.6(1), 128.2(2)	132.6(3) ^[a]
Ln-O-Si	141.8(1)	141.6(1)	122.0(1), 131.4(1)	140.8(1)	140.4(1)	141.1(1)	140.8(1)	140.5(1)	94.1(1), 128.9(2)	135.0(2), 139.2(2)	135.0(2), 139.2(2)	136.4(3) ^[a]
Ln-O-Ln			106.6(1) ^[a]						101.2(1), 106.4(1)			
Ln-[μ-O ^t Bu]-Si									93.2(1)			
(Si)O-Ln-O(Al)			90.4(1) ^[a]	84.8(1)	84.1(1)	84.8(1)	85.3(2)	85.5(1)	86.7(1), 88.9(1)	92.8(1), 86.4(1)	91.2(1), 86.7(1)	91.3(2) ^[a]
(Si)O-Ln-O(Si)			74.4(1) ^[a]						72.5(1), 78.8(1)			
(Si)O-Ln-[μ-O ^t Bu]									56.6(1)			
(Si)O-Al-O(Ln)	103.3(1)	103.3(1)	111.2(1) ^[a]	105.1(1)	105.2(1)	105.1(1)	105.1(1)	105.1(1)	109.0(1), 113.0(1)	109.0(2), 113.0(1)	114.0(2), 110.6(2)	111.3(3) ^[a]
(Al)O-Si-O(Ln)	107.4(1)	107.3(1)	112.6(1) ^[a]	111.4(1)	111.5(1)	111.4(1)	111.3(1)	111.4(1)	113.6(2) ^[a]	112.0(1) ^[a]	112.2(2) ^[a]	111.7(3) ^[a]
(Ln)O-Si-[μ-O ^t Bu]									98.9(1)			

[a] Ángulos de enlace promedio, [b] R = Cp, [c] R = N(SiHMe₂)₂.

Tabla C12. Distancias (Å) de enlace elegidas para los aluminosilicatos heterobimetálicos con metales de las tierras raras **1a_{La}**, **1b_{La}** – **1b_{Ce(IV)}**, **4b_{Nd}**, **3a_Y** y **3b_Y** – **3b_{La}** – **3b_{Nd}**.

	1a_{La}	1b_{La}	1b_{Ce(III)}	1b_{Ce(IV)}	4b_{Nd(5c)}	4b_{Nd(6c)}	3a_Y	3b_Y	3b_{La}	3b_{Nd}
Ln–O(Al)	2.179(3) ^[a]	2.193(2), ^[a] 2.589(2)	2.236(4), ^[a] 2.457(3)	2.082(5) ^[a]						
Ln–O(Si)	2.413(3) ^[a]	2.232(3) ^[a]	2.226(4) ^[a]	2.148(5) ^[a]	2.173(3) ^[a]	2.173(3), ^[a] 2.21(2)	2.153(3)	2.142(3) ^[a]	2.282(3) ^[a]	2.232(1) ^[a]
Ln–OH(Si)	2.659(3)				2.600(2)	2.600(2)				
Ln–O ^t Bu)	2.637(3)				2.647(2)	2.647(2)	2.434(3)	2.428(3)	2.595(3)	2.552(1)
Ln–N ^[a]	2.401(4)						2.250(4)	2.279(5)	2.415(6)	2.356(3)
Al–O(Ln) ^[a]	1.704(3)	1.712(2)	1.727(4)	1.734(5)						
Al–OH(Ln)		1.784(3)	1.760(4)							
Al–O(Si)	1.740(3) ^[a]	1.706(3) ^[a]	1.696(4) ^[a]	1.708(5) ^[a]	1.707(3) ^[a]	1.707(3) ^[a]	1.718(4)	1.711(3) ^[a]	1.705(3) ^[a]	1.707(2) ^[a]
Al–N ^[a]	1.911(4)	1.896(3)	1.888(4)	1.892(6)	1.910(3)	1.910(3)	1.913(4)	1.904(4)	1.905(4)	1.902(2)
Si–O(Ln)	1.623(3) ^[a]	1.604(3) ^[a]	1.600(4) ^[a]	1.618(5) ^[a]	1.597(3) ^[a]	1.597(3) ^[a]	1.586(3)	1.594(3) ^[a]	1.602(3) ^[a]	1.600(1) ^[a]
Si–OH(Ln)					1.652(2)	1.652(2)				
Si–O(Al)	1.610(3) ^[a]	1.614(3) ^[a]	1.619(4) ^[a]	1.610(5) ^[a]	1.604(2) ^[a]	1.604(2) ^[a]	1.613(3)	1.602(3) ^[a]	1.599(3) ^[a]	1.597(2) ^[a]
Si–O ^t Bu ^[a]	1.625(3)	1.636(3)	1.632(4)	1.630(6)	1.638(3)	1.638(3)	1.624(4)	1.618(3)	1.625(3)	1.628(1)
Si–μO ^t Bu	1.687(3)				1.646(2)	1.646(2) ^[a]	1.702(3)	1.700(3) ^[a]	1.701(3) ^[a]	1.695(1) ^[a]

[a] Distancias de enlace promedio.

Tabla C13. Ángulos (°) de enlace elegidos para los aluminosilicatos heterobimetálicos con metales de las tierras raras **1a_{La}**, **1b_{La}** – **1b_{Ce(IV)}**, **4b_{Nd}**, **3a_Y** y **3b_Y** – **3b_{Nd}**.

	1a_{La}	1b_{La}	1b_{Ce(III)}	1b_{Ce(IV)}	4b_{Nd(5c)}	4b_{Nd(6c)}	3a_Y	3b_Y	3b_{La}	3b_{Nd}
Al-O-Si	130.3(2), 136.3(2)	135.6(2), 140.2(2)	135.6(2), 140.2(2)	132.7(3), 135.0(3)	147.3(1) 155.6(2)	147.3(1) 155.6(2)	136.8(2)	141.0(2) 154.6(2)	152.3(2)	154.1(1)
Al-O-Ln	130.9(2), 134.6(2)	127.6(1), 125.8(1)	127.6(1), 128.2(2)	132.6(3)						
Ln-O-Si	94.1(1), 128.9(2)	135.0(2), 139.2(2)	135.0(2), 139.2(2)	136.4(3) ^[a]	157.3(1), 165.0(1)	106(1), 165.0(1)	106.7(2)	107.0(1) ^[a]	109.3(2) ^[a]	108.8(1) ^[a]
Ln-O(H)-Si					105.0(1)	105.0(1)				
Ln-O-Ln	101.2(1), 106.4(1)									
Ln-[μ-O'Bu]-Si	93.2(1)				101.5(1)	88.3(6) ^[a]	92.0(1)	92.4(1) ^[a]	93.7(1) ^[a]	93.0(1) ^[a]
(Si)O-Ln-O(Al)	86.7(1), 88.9(1)	86.4(1), 92.8(1)	86.7(1), 91.2(1)	91.3(2) ^[a]						
(Si)O-Ln-O(Si)	72.5(1), 78.8(1)				87.3(1), 97.0(1)	87.3(1), 104(1)		116.3(1) ^[a]	118.8(1) ^[a]	118.3(1) ^[a]
(Si)O-Ln-[μ-O'Bu]	56.6(1)				54.8(1)	62.2(6)	64.4(1)	64.4(1), 101.5(1)	60.3(1), 105.7(1)	61.4(1), 104.5(1)
(Si)O-Al-O	109.0(1), 113.0(1)	109.0(2), 113.0(1)	110.6(2), 114.0(2)	111.3(3) ^[a]	115.8(2) ^[a]	115.8(2) ^[a]				
(Al)O-Si-O(Ln)	113.6(2) ^[a]	112.0(1) ^[a]	112.2(2) ^[a]	111.7(3) ^[a]	113.5(2) ^[a]	113.5(2) ^[a]	117.2(2) ^[a]	115.5(2), 118.2(2)	118.4(2) ^[a]	118.1(1) ^[a]
(La)O-Si-[μ-O'Bu]	98.9(1)				94.8(1)	100(1) ^[a]	96.6(2)	95.9(2) ^[a]	96.5(2) ^[a]	96.4(1) ^[a]

[a] Ángulos de enlace promedio.

Anexo D

La distorsión de los átomos metálicos y de silicio en los compuestos caracterizados mediante difracción de Rayos-X de monocristal en este trabajo fue estudiada bajo el enfoque de la medida de la forma y la simetría continua (CShM y CSM, por sus siglas en inglés) propuesto por Avnir *et. al.* mediante el uso del programa SHAPE 2.0 diseñado y proporcionado atentamente por el grupo del Prof. Santiago Alvarez, de la Universidad de Barcelona. Con este programa, se analizó la medida de la forma respecto a los poliedros ideales: tetraedro [S(T-4)], cuadrado [S(SP-4)] y silla de montar [S(SS-4)] para compuestos tetracoordinados; pentágono [S(PP-5)], bipirámide trigonal de Jonhson [S(JTBPY-5)], octaedro vacante [S(vOC-5)], bipirámide trigonal [S(TBPY-5)] y pirámide de base cuadrada [S(SPY-5)] para compuestos pentacoordinados; así como, hexágono [S(HP-6)], pirámide pentagonal de Jonhson [S(JPPY-5)], pirámide pentagonal [S(PPY-6)], pirámide trigonal [S(TPR-6)], octaedro [S(OC-6)], para compuestos hexacoordinados. La menor magnitud de la medida de la forma, para cada uno de los números de coordinación descritos, permite determinar a que poliedro ideal se asemeja la geometría de coordinación del compuesto en cuestión y así determinar entre que poliedros debe de ser comparado. Posteriormente, el cálculo de la desviación del camino de distorsión entre los poliedros deseados [$\Delta(T-4, SP-4)$, $\Delta(SPY-5, TBPY-5)$, $\Delta(OC-6, PPY-6)$, respectivamente] debe de resultar en valores menores al 15% para poder hacer uso del valor obtenido al determinar la coordenada general de distorsión [$\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)$, $\varphi(SPY-5, TBPY-5)$, , respectivamente] que indica la magnitud de la distorsión geométrica, en porcentaje, entre los poliedros ideales usados para la comparación [en cada caso: tetraedro ideal (T-4 = 0%) vs cuadrado ideal (SP-4 = 100%), pirámide de base cuadrada (SPY-5 = 0%) vs bipirámide trigonal (TBPY-5 = 100%) y octaedro (OC-6 = 0%) vs pirámide pentagonal (PPY-6 = 100%)].

Resultados de la distorsión sobre la geometría tetraédrica de los átomos de aluminio y silicio en **1 – d** calculada mediante el uso del programa SHAPE 2.0. (Tablas D1 y D2)

Tabla D1. Valores de $S(SP-4)$, $S(SS-4)$, $S(T-4)$, $\Delta(T-4, SP-4)$ y $(\varphi(T-4 \rightarrow SP-4))$ para los átomos de Al en **1 – d**.

	1	2	3	4	c	d	d_a
$S(SP-4)^{[a]}$	30.08	31.58	31.23	31.28	31.53	29.41	29.43
$S(SS-4)^{[b]}$	8.60	9.17	8.56	8.50	8.14	8.92	8.94
$S(T-4)^{[c]}$	0.572	0.965	0.446	0.285	0.418	1.82	1.82
$\Delta(T-4, SP-4)^{[d]}$	6.6	12.9	7.2	5.1	7.4	15.1	15.1
$\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)^{[e]}$	12.3	16.0	10.9	8.7	10.5	22.0	22.0

[a] $S(SP-4)$ = cuadrado, [b] $S(SS-4)$ = silla de montar, [c] $S(T-4)$ = tetraedro, [d] $\Delta(T-4, SP-4)$ = Desviación del camino de distorsión, [e] $(\varphi(T-4 \rightarrow SP-4))$ = coordenada general de distorsión, donde T-4 (0%) y SP-4 (100%).

Tabla D2. Valores de $S(SP-4)$, $S(SS-4)$, $S(T-4)$, $\Delta(T-4, SP-4)$ y $(\varphi(T-4 \rightarrow SP-4))$ para los átomos de Si en **1-d**.

	1	2	3	4	4a	c^f	d^f
$S(SP-4)^{[a]}$	30.92	30.67	30.25	31.84	31.40	30.16	30.28
$S(SS-4)^{[b]}$	8.80	8.71	8.18	8.91	9.00	8.33	8.38
$S(T-4)^{[c]}$	0.102	0.140	0.140	0.106	0.155	0.170	0.165
$\Delta(T-4, SP-4)^{[d]}$	1.0	1.4	0.7	2.7	3.0	0.9	1.3
$\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)^{[e]}$	5.2	6.1	6.1	5.3	6.4	6.7	6.6

[a] $S(SP-4)$ = cuadrado, [b] $S(SS-4)$ = silla de montar, [c] $S(T-4)$ = tetraedro, [d] $\Delta(T-4, SP-4)$ = Desviación del camino de distorsión, [e] $(\varphi(T-4 \rightarrow SP-4))$ = coordenada general de distorsión, donde T-4 (0%) y SP-4 (100%). [f] Valores promedio.

Resultados de la distorsión sobre la geometría tetraédrica de los átomos de metálicos y de silicio en **1a_{Ti} – 1b_{Hf}** calculada mediante el uso del programa SHAPE 2.0. (*Tablas D3 – D5*)

Tabla D3. Valores de $S(SP-4)$, $S(SS-4)$, $S(T-4)$, $\Delta(T-4, SP-4)$ y $(\varphi(T-4 \rightarrow SP-4))$ para los átomos de M en **1a_{Ti} – 1b_{Hf}**.

	1a_{Ti}	1a_{Zr}	1a_{Hf}	1b_{Ti}	1b_{Zr}	1b_{Hf}
$S(SP-4)^{[a]}$	29.56	28.97	29.16	28.93	26.65	27.24
$S(SS-4)^{[b]}$	8.16	6.92	7.00	8.05	7.38	7.51
$S(T-4)^{[c]}$	0.283	0.552	0.492	0.412	1.083	0.887
$\Delta(T-4, SP-4)^{[d]}$	2.0	4.4	4.1	2.7	5.1	4.5
$\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)^{[e]}$	8.6	12.1	11.4	10.4	16.9	15.3

[a] $S(SP-4)$ = cuadrado, [b] $S(SS-4)$ = silla de montar, [c] $S(T-4)$ = tetraedro, [d] $\Delta(T-4, SP-4)$ = Desviación del camino de distorsión, [e] $(\varphi(T-4 \rightarrow SP-4))$ = coordenada general de distorsión, donde T-4 (0%) y SP-4 (100%).

Tabla D4. Valores de $S(SP-4)$, $S(SS-4)$, $S(T-4)$, $\Delta(T-4, SP-4)$ y $(\varphi(T-4 \rightarrow SP-4))$ para los átomos de Al en **1a_{Ti} – 1b_{Hf}**.

	1a_{Ti}	1a_{Zr}	1a_{Hf}	1b_{Ti}	1b_{Tb}
$S(SP-4)^{[a]}$	26.81	29.32	29.26	29.71	28.81
$S(SS-4)^{[b]}$	7.08	8.11	8.11	8.01	7.86
$S(T-4)^{[c]}$	0.752	0.495	0.508	0.414	0.421
$\Delta(T-4, SP-4)^{[d]}$	2.5	4.4	4.5	4.1	2.6
$\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)^{[e]}$	14.1	11.4	11.6	10.5	10.6
	1b_{Zr}	1b_{Zrb}	1b_{Hf}	1b_{Hfb}	
$S(SP-4)^{[a]}$	30.05	29.38	29.93	29.25	
$S(SS-4)^{[b]}$	8.30	8.07	8.24	8.02	
$S(T-4)^{[c]}$	0.367	0.359	0.366	0.373	
$\Delta(T-4, SP-4)^{[d]}$	4.1	2.8	3.9	2.8	
$\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)^{[e]}$	9.8	9.7	9.8	9.9	

[a] $S(SP-4)$ = cuadrado, [b] $S(SS-4)$ = silla de montar, [c] $S(T-4)$ = tetraedro, [d] $\Delta(T-4, SP-4)$ = Desviación del camino de distorsión, [e] $(\varphi(T-4 \rightarrow SP-4))$ = coordenada general de distorsión, donde T-4 (0%) y SP-4 (100%).

Tabla D5. Valores de $S(SP-4)$, $S(SS-4)$, $S(T-4)$, $\Delta(T-4, SP-4)$ y $(\varphi(T-4 \rightarrow SP-4))$ para los átomos de Si en $1a_{Ti} - 1b_{Hf}$.

	$1a_{Ti}$	$1a_{Zr}$	$1a_{Hf}$	$1b_{Ti}$	$1b_{Tib}$
$S(SP-4)^{[a]}$	31.14	30.93	30.90	31.16	30.90
$S(SS-4)^{[b]}$	8.79	8.78	8.73	8.86	8.46
$S(T-4)^{[c]}$	0.079	0.170	0.173	0.100	0.084
$\Delta(T-4, SP-4)^{[d]}$	0.8	2.5	2.5	1.3	0.5
$\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)^{[e]}$	4.6	6.7	6.8	5.1	4.7
	$1b_{Zr}$	$1b_{Zrb}$	$1b_{Hf}$	$1b_{Hfb}$	
$S(SP-4)^{[a]}$	31.64	31.42	31.60	31.35	
$S(SS-4)^{[b]}$	9.02	8.96	9.03	8.87	
$S(T-4)^{[c]}$	0.093	0.158	0.099	0.170	
$\Delta(T-4, SP-4)^{[d]}$	2.0	3.1	2.1	3.3	
$\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)^{[e]}$	4.9	6.5	5.1	6.7	

[a] $S(SP-4)$ = cuadrado, [b] $S(SS-4)$ = silla de montar, [c] $S(T-4)$ = tetraedro, [d] $\Delta(T-4, SP-4)$ = Desviación del camino de distorsión, [e] $(\varphi(T-4 \rightarrow SP-4))$ = coordenada general de distorsión, donde T-4 (0%) y SP-4 (100%).

Resultados de la distorsión sobre la geometría tetraédrica de los átomos de metálicos y de silicio en $4a_{Zr} - 4b_{Hf}$ calculada mediante el uso del programa SHAPE 2.0. (Tablas D6 – D8)

Tabla 1. Valores de $S(SP-4)$, $S(SS-4)$, $S(T-4)$, $\Delta(T-4, SP-4)$ y $(\varphi(T-4 \rightarrow SP-4))$ para los átomos de M en $4a_{Zr} - 4b_{Hf}$.

	$4a_{Zr}$	$4a_{Hf}$	$4b_{Ti}$	$4b_{Zr}$	$4b_{Hf}$
$S(SP-4)^{[a]}$	31.82	32.07	31.34	30.74	31.02
$S(SS-4)^{[b]}$	8.57	8.51	8.94	8.71	8.84
$S(T-4)^{[c]}$	0.16	0.14	0.079	0.171	0.126
$\Delta(T-4, SP-4)^{[d]}$	3.9	3.9	1.1	2.2	1.7
$\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)^{[e]}$	6.6	6.1	4.6	6.7	5.8

[a] $S(SP-4)$ = cuadrado, [b] $S(SS-4)$ = silla de montar, [c] $S(T-4)$ = tetraedro, [d] $\Delta(T-4, SP-4)$ = Desviación del camino de distorsión, [e] $(\varphi(T-4 \rightarrow SP-4))$ = coordenada general de distorsión, donde T-4 (0%) y SP-4 (100%).

Tabla D7. Valores de $S(SP-4)$, $S(SS-4)$, $S(T-4)$, $\Delta(T-4, SP-4)$ y $(\varphi(T-4 \rightarrow SP-4))$ para los átomos de Al en $4a_{Zr} - 4b_{Hf}$.

	$4a_{Zr}$	$4a_{Hf}$	$4b_{Ti}$	$4b_{Tib}$	$4b_{Zr}$	$4b_{Zrb}$	$4b_{Hf}$	$4b_{Hfb}$
$S(SP-4)^{[a]}$	31.65	31.63	28.06	29.11	28.22	29.36	28.26	29.34
$S(SS-4)^{[b]}$	9.18	9.16	7.78	8.16	7.86	8.18	7.86	8.21
$S(T-4)^{[c]}$	0.30	0.31	0.53	0.46	0.51	0.41	0.50	0.41
$\Delta(T-4, SP-4)^{[d]}$	6.0	6.1	2.6	3.6	2.6	3.5	2.6	3.5
$\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)^{[e]}$	8.9	9.1	11.9	11.0	11.6	10.4	11.5	10.5

[a] $S(SP-4)$ = cuadrado, [b] $S(SS-4)$ = silla de montar, [c] $S(T-4)$ = tetraedro, [d] $\Delta(T-4, SP-4)$ = Desviación del camino de distorsión, [e] $(\varphi(T-4 \rightarrow SP-4))$ = coordenada general de distorsión, donde T-4 (0%) y SP-4 (100%).

Tabla D8. Valores de $S(SP-4)$, $S(SS-4)$, $S(T-4)$, $\Delta(T-4, SP-4)$ y $(\varphi(T-4 \rightarrow SP-4))$ para los átomos de Si en $4a_{Zr} - 4b_{Hf}$.

	$4a_{Zr}$	$4a_{Zrb}$	$4a_{Hf}$	$4a_{Hfb}$	$4b_{Ti}$	$4b_{Tib}$	$4b_{Tic}$	$4b_{Tid}$
$S(SP-4)^{[a]}$	31.43	32.25	31.46	32.34	32.11	32.32	32.33	31.09
$S(SS-4)^{[b]}$	9.01	9.20	9.05	9.24	9.28	9.20	9.37	8.70
$S(T-4)^{[c]}$	0.143	0.049	0.149	0.046	0.034	0.055	0.037	0.105
$\Delta(T-4, SP-4)^{[d]}$	2.8	1.7	3.0	1.7	0.9	2.0	1.4	1.4
$\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)^{[e]}$	6.1	3.6	6.3	3.5	3.0	3.8	3.1	5.3
	$4b_{Zr}$	$4b_{Zrb}$	$4b_{Zrc}$	$4b_{Zrd}$	$4b_{Hf}$	$4b_{Hfb}$	$4b_{Hfc}$	$4b_{Hfd}$
$S(SP-4)^{[a]}$	32.09	32.25	32.46	31.13	32.12	32.19	32.32	31.16
$S(SS-4)^{[b]}$	9.23	9.25	9.36	8.75	9.26	9.23	9.37	8.76
$S(T-4)^{[c]}$	0.045	0.052	0.034	0.092	0.040	0.051	0.037	0.092
$\Delta(T-4, SP-4)^{[d]}$	1.3	1.8	1.5	1.1	1.1	1.7	1.4	1.2
$\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)^{[e]}$	3.5	3.7	3.0	4.9	3.2	3.7	3.1	4.9

[a] $S(SP-4)$ = cuadrado, [b] $S(SS-4)$ = silla de montar, [c] $S(T-4)$ = tetraedro, [d] $\Delta(T-4, SP-4)$ = Desviación del camino de distorsión, [e] $(\varphi(T-4 \rightarrow SP-4))$ = coordenada general de distorsión, donde T-4 (0%) y SP-4 (100%).

Resultados de la distorsión sobre la geometría tetraédrica de los átomos de metálicos y de silicio en $3a_{Ti}$ y $3a_{Hf}$ calculada mediante el uso del programa SHAPE 2.0. (Tablas D9 – D11)

Tabla D9. Valores de $S(SP-4)$, $S(SS-4)$, $S(T-4)$, $\Delta(T-4, SP-4)$ y $(\varphi(T-4 \rightarrow SP-4))$ para los átomos de M en $3a_{Ti}$ y $3a_{Hf}$.

	$3a_{Ti}$	$3a_{Hf}$
$S(SP-4)^{[a]}$	31.89	32.21
$S(SS-4)^{[b]}$	8.96	8.40
$S(T-4)^{[c]}$	0.06	0.17
$\Delta(T-4, SP-4)^{[d]}$	1.3	4.8
$\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)^{[e]}$	3.8	6.7

[a] $S(SP-4)$ = cuadrado, [b] $S(SS-4)$ = silla de montar, [c] $S(T-4)$ = tetraedro, [d] $\Delta(T-4, SP-4)$ = Desviación del camino de distorsión, [e] $(\varphi(T-4 \rightarrow SP-4))$ = coordenada general de distorsión, donde T-4 (0%) y SP-4 (100%).

Tabla D10. Valores de $S(SP-4)$, $S(SS-4)$, $S(T-4)$, $\Delta(T-4, SP-4)$ y $(\varphi(T-4 \rightarrow SP-4))$ para los átomos de Al en $3a_{Ti}$ y $3a_{Hf}$.

	$3a_{Ti}$	$3a_{Hf}$
$S(SP-4)^{[a]}$	30.20	29.32
$S(SS-4)^{[b]}$	8.27	8.22
$S(T-4)^{[c]}$	0.67	0.56
$\Delta(T-4, SP-4)^{[d]}$	7.8	5.1
$\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)^{[e]}$	13.3	12.2

[a] $S(SP-4)$ = cuadrado, [b] $S(SS-4)$ = silla de montar, [c] $S(T-4)$ = tetraedro, [d] $\Delta(T-4, SP-4)$ = Desviación del camino de distorsión, [e] $(\varphi(T-4 \rightarrow SP-4))$ = coordenada general de distorsión, donde T-4 (0%) y SP-4 (100%).

Tabla D11. Valores de $S(SP-4)$, $S(SS-4)$, $S(T-4)$, $\Delta(T-4, SP-4)$ y $(\varphi(T-4 \rightarrow SP-4))$ para los átomos de Si en $3a_{Ti}$ y $3a_{Hf}$

	$3a_{Ti}$	$3a_{Hf}$
$S(SP-4)^{[a]}$	31.57	31.39
$S(SS-4)^{[b]}$	8.83	8.92
$S(T-4)^{[c]}$	0.06	0.10
$\Delta(T-4, SP-4)^{[d]}$	1.1	1.7
$\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)^{[e]}$	4.1	5.1

[a] $S(SP-4)$ = cuadrado, [b] $S(SS-4)$ = silla de montar, [c] $S(T-4)$ = tetraedro, [d] $\Delta(T-4, SP-4)$ = Desviación del camino de distorsión, [e] $(\varphi(T-4 \rightarrow SP-4))$ = coordenada general de distorsión, donde T-4 (0%) y SP-4 (100%).

Resultados de las distorsión sobre las geometrías de coordinación de los átomos metálicos y de silicio presentes en los compuestos $1a_{CeCp} - 1a_{ErCp}$ calculada con el programa SHAPE 2.0. (Tablas D12 – D14)

Tabla D12. Valores de $S(SP-4)$, $S(SS-4)$, $S(T-4)$, $\Delta(T-4, SP-4)$ y $(\varphi(T-4 \rightarrow SP-4))$ para los átomos de Ln en $1a_{CeCp} - 1a_{ErCp}$.

	$1a_{CeCp}$	$1a_{NdCp}$	$1a_{Sm(1)Cp}$	$1a_{Sm(2)Cp}$	$1a_{GdCp}$
$S(SP-4)^{[a]}$	31.90	30.98	4.49	26.89	30.11
$S(SS-4)^{[b]}$	7.95	7.89	9.58	8.79	7.36
$S(T-4)^{[c]}$	0.87	0.90	18.26	3.78	2.45
$\Delta(T-4, SP-4)^{[d]}$	12.7	11.3	6.4	20.4	19.9
$\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)^{[e]}$	15.2	15.4	34.7 ^[f]	31.8	25.5
	$1a_{TbCp}$	$1a_{DyCp}$	$1a_{YcP}$	$1a_{ErCp}$	
$S(SP-4)^{[a]}$	30.28	30.01	30.51	30.72	
$S(SS-4)^{[b]}$	7.38	7.51	7.28	7.22	
$S(T-4)^{[c]}$	2.42	2.52	2.35	2.28	
$\Delta(T-4, SP-4)^{[d]}$	20.1	20.1	20.1	20.1	
$\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)^{[e]}$	25.4	25.9	25.0	24.6	

[a] $S(SP-4)$ = cuadrado, [b] $S(SS-4)$ = silla de montar, [c] $S(T-4)$ = tetraedro, [d] $\Delta(T-4, SP-4)$ = Desviación del camino de distorsión, [e] $(\varphi(T-4 \rightarrow SP-4))$ = coordenada general de distorsión, donde T-4 (0%) y SP-4 (100%), [f] $(\varphi(SP-4 \rightarrow T-4))$ = coordenada general de distorsión, donde SP-4 (0%) y T-4 (100%).

Tabla D13. Valores de $S(SP-4)$, $S(SS-4)$, $S(T-4)$, $\Delta(T-4, SP-4)$ y $(\varphi(T-4 \rightarrow SP-4))$ para los átomos de Al en $1a_{CeCp} - 1a_{ErCp}$.

	$1a_{CeCp}$	$1a_{NdCp}$	$1a_{SmCp}$	$1a_{SmCp1}$	$1a_{GdCp}$
$S(SP-4)^{[a]}$	28.50	28.47	29.88	30.79	25.56
$S(SS-4)^{[b]}$	7.81	7.77	8.39	8.52	6.77
$S(T-4)^{[c]}$	0.75	0.75	0.59	0.50	1.10
$\Delta(T-4, SP-4)^{[d]}$	5.6	5.5	6.5	7.1	3.2
$\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)^{[e]}$	14.1	14.1	12.5	11.5	17.1
	$1a_{TbCp}$	$1a_{DyCp}$	$1a_{YcP}$	$1a_{ErCp}$	
$S(SP-4)^{[a]}$	25.46	25.56	25.35	25.29	
$S(SS-4)^{[b]}$	6.78	6.81	6.72	6.71	
$S(T-4)^{[c]}$	1.11	1.10	1.14	0.14	
$\Delta(T-4, SP-4)^{[d]}$	3.1	3.1	3.1	3.0	
$\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)^{[e]}$	17.2	17.0	17.4	17.4	

[a] $S(SP-4)$ = cuadrado, [b] $S(SS-4)$ = silla de montar, [c] $S(T-4)$ = tetraedro, [d] $\Delta(T-4, SP-4)$ = Desviación del camino de distorsión, [e] $(\varphi(T-4 \rightarrow SP-4))$ = coordenada general de distorsión, donde T-4 (0%) y SP-4 (100%).

Tabla D14. Valores de $S(SP-4)$, $S(SS-4)$, $S(T-4)$, $\Delta(T-4, SP-4)$ y $(\varphi(T-4 \rightarrow SP-4))$ para los átomos de Si en $1a_{CeCp} - 1a_{ErCp}$.

	$1a_{CeCp}$	$1a_{NdCp}$	$1a_{SmCp}$	$1a_{SmCp1}$	$1a_{GdCp}$
$S(SP-4)^{[a]}$	31.57	31.47	32.28	32.76	31.71
$S(SS-4)^{[b]}$	8.59	8.54	8.93	9.12	8.94
$S(T-4)^{[c]}$	0.13	0.13	0.15	0.12	0.08
$\Delta(T-4, SP-4)^{[d]}$	2.7	2.7	4.5	4.5	1.4
$\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)^{[e]}$	5.8	6.0	6.3	5.5	4.2
	$1a_{TbCp}$	$1a_{DyCp}$	$1a_{YcP}$	$1a_{ErCp}$	
$S(SP-4)^{[a]}$	31.72	31.67	31.62	31.66	
$S(SS-4)^{[b]}$	8.95	8.92	8.87	8.89	
$S(T-4)^{[c]}$	0.07	0.07	0.07	0.06	
$\Delta(T-4, SP-4)^{[d]}$	1.3	1.4	1.2	1.2	
$\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)^{[e]}$	4.2	4.3	4.1	4.2	

[a] $S(SP-4)$ = cuadrado, [b] $S(SS-4)$ = silla de montar, [c] $S(T-4)$ = tetraedro, [d] $\Delta(T-4, SP-4)$ = Desviación del camino de distorsión, [e] $(\varphi(T-4 \rightarrow SP-4))$ = coordenada general de distorsión, donde T-4 (0%) y SP-4 (100%).

Resultados de la distorsión en la geometría de coordinación de los átomos metálicos y de silicio en $2a_{SmCp} - 2a_{YCp}$ calculada con el programa SHAPE 2.0. (Tablas D15 – D17)

Tabla D15. Valores de $S(PP-5)$, $S(JTBPY-5)$, $S(vOC-5)$, $S(TBPY-5)$, $S(SPY-5)$ y $\Delta(SPY-5, TBPY-5)$ para los átomos de Ln en $2a_{SmCp} - 2a_{YCp}$.

	$2a_{Sm(1)Cp}$	$2a_{Sm(2)Cp}$	$2a_{Gd(1)Cp}$	$2a_{Gd(2)Cp}$	$2a_{Y(1)Cp}$	$2a_{Y(2)Cp}$	$2a_{Er(1)Cp}$
$S(PP-5)^{[a]}$	28.74	29.63	28.04	29.11	33.52	28.00	28.06
$S(JTBPY-5)^{[b]}$	9.85	9.04	9.40	9.67	8.97	10.61	10.64
$S(vOC-5)^{[c]}$	7.79	7.61	7.26	7.42	7.46	7.08	7.04
$S(TBPY-5)^{[d]}$	7.87	7.40	7.23	7.38	6.63	8.01	7.97
$S(SPY-5)^{[e]}$	4.72	4.60	4.08	4.14	3.62	3.86	3.78
$\Delta(SPY-5, TBPY-5)^{[f]}$	114.9	109.9	103.1	105.0	92.9	106.9	105.9
	$2a_{Er(2)Cp}$	$2a'_{Ce(1)Cp}$	$2a'_{Ce(2)Cp}$	$2a'_{Pr(1)Cp}$	$2a'_{Pr(2)Cp}$	$2a'_{Sm(1)Cp}$	$2a'_{Sm(2)Cp}$
$S(PP-5)^{[a]}$	33.44	34.37	31.79	34.20	32.46	32.80	33.58
$S(JTBPY-5)^{[b]}$	8.84	11.23	10.53	12.36	9.68	13.25	8.66
$S(vOC-5)^{[c]}$	7.32	8.34	9.16	8.48	9.17	8.67	8.86
$S(TBPY-5)^{[d]}$	6.54	8.74	6.73	9.21	6.08	8.65	5.62
$S(SPY-5)^{[e]}$	3.51	4.88	6.35	4.67	6.30	4.84	6.03
$\Delta(SPY-5, TBPY-5)^{[f]}$	91.0	123.3	120.9	124.7	114.7	122.2	108.1

[a] $S(PP-5)$ = pentágono, [b] $S(JTBPY-5)$ = bipirámide trigonal de Jonhson, [c] $S(vOC-5)$ = octaedro vacante, [d] $S(TBPY-5)$ = bipirámide trigonal, [e] $S(SPY-5)$ = pirámide de base cuadrada, [f] $\Delta(SPY-5, TBPY-5)$ = Desviación del camino de distorsión.

Tabla D16. Valores de $S(SP-4)$, $S(SS-4)$, $S(T-4)$, $\Delta(T-4, SP-4)$ y $(\varphi(T-4 \rightarrow SP-4))$ para los átomos de Al en $2a_{SmCp} - 2a_{YCp}$.

	$2a_{SmCp(a)}$	$2a_{SmCp(b)}$	$2a_{GdCp(a)}$	$2a_{GdCp(b)}$	$2a_{YCp(a)}$	$2a_{YCp(b)}$	$2a_{ErCp(a)}$
$S(SP-4)^{[a]}$	30.27	30.63	30.07	30.64	27.85	26.77	26.73
$S(SS-4)^{[b]}$	8.60	9.04	8.25	8.73	7.81	7.20	7.15
$S(T-4)^{[c]}$	1.07	1.30	0.99	1.02	1.26	1.31	1.32
$\Delta(T-4, SP-4)^{[d]}$	11.5	11.8	10.5	11.7	8.6	7.0	7.0
$\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)^{[e]}$	16.8	16.5	16.2	16.4	18.3	18.6	18.7
	$2a_{ErCp(b)}$	$2a'_{CeCp(a)}$	$2a'_{CeCp(b)}$	$2a'_{PrCp(a)}$	$2a'_{PrCp(b)}$	$2a'_{SmCp(a)}$	$2a'_{SmCp(b)}$
$S(SP-4)^{[a]}$	27.94	30.51	27.95	28.74	31.14	28.98	30.96
$S(SS-4)^{[b]}$	7.89	8.85	8.01	7.95	8.85	7.71	8.36
$S(T-4)^{[c]}$	1.25	0.96	1.01	1.01	1.12	1.08	0.97
$\Delta(T-4, SP-4)^{[d]}$	8.7	11.0	6.9	9.0	13.4	9.3	11.9
$\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)^{[e]}$	18.2	15.9	16.4	17.1	17.2	16.9	16.0

[a] $S(SP-4)$ = cuadrado, [b] $S(SS-4)$ = silla de montar, [c] $S(T-4)$ = tetraedro, [d] $\Delta(T-4, SP-4)$ = Desviación del camino de distorsión, [e] $(\varphi(T-4 \rightarrow SP-4))$ = coordenada general de distorsión, donde T-4 (0%) y SP-4 (100%).

Tabla D17. Valores de $S(SP-4)$, $S(SS-4)$, $S(T-4)$, $\Delta(T-4, SP-4)$ y $(\varphi(T-4 \rightarrow SP-4))$ para los átomos de Si en $2a_{SmCp} - 2a_{YCp}$.

	$2a_{SmCp(a)}$	$2a_{SmCp(b)}$	$2a_{GdCp(a)}$	$2a_{GdCp(b)}$	$2a_{YCp(a)}$	$2a_{YCp(b)}$	$2a_{ErCp(a)}$
$S(SP-4)^{[a]}$	28.78	28.37	28.21	29.02	28.92	29.01	28.90
$S(SS-4)^{[b]}$	7.86	7.46	7.40	8.09	7.67	7.85	7.81
$S(T-4)^{[c]}$	0.71	0.77	0.77	0.67	0.71	0.79	0.80
$\Delta(T-4, SP-4)^{[d]}$	5.7	5.5	5.3	5.7	6.0	6.9	6.8
$\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)^{[e]}$	13.7	14.3	14.3	13.3	13.7	14.5	14.5
	$2a_{ErCp(b)}$	$2a'_{CeCp(a)}$	$2a'_{CeCp(b)}$	$2a'_{PrCp(a)}$	$2a'_{PrCp(b)}$	$2a'_{SmCp(a)}$	$2a'_{SmCp(b)}$
$S(SP-4)^{[a]}$	28.98	29.99	29.96	30.75	30.14	30.54	30.27
$S(SS-4)^{[b]}$	7.71	8.26	7.90	8.37	8.51	8.74	8.62
$S(T-4)^{[c]}$	0.71	0.62	0.36	0.44	0.50	0.53	0.34
$\Delta(T-4, SP-4)^{[d]}$	6.0	7.0	3.9	6.4	5.9	6.9	4.5
$\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)^{[e]}$	13.7	12.8	9.8	10.9	11.5	11.8	9.9

[a] $S(SP-4)$ = cuadrado, [b] $S(SS-4)$ = silla de montar, [c] $S(T-4)$ = tetraedro, [d] $\Delta(T-4, SP-4)$ = Desviación del camino de distorsión, [e] $(\varphi(T-4 \rightarrow SP-4))$ = coordenada general de distorsión, donde T-4 (0%) y SP-4 (100%).

Resultados de la distorsión en la geometría de coordinación de los átomos metálicos y de silicio en los compuestos $1a_{La}$ y $1b_Y - 1b_{Ce(IV)}$ calculadas con el programa SHAPE 2.0. (Tablas D18 – D20)

Tabla D18. Valores de $S(SP-4)$, $S(SS-4)$, $S(T-4)$, $\Delta(T-4, SP-4)$ y $(\varphi(T-4 \rightarrow SP-4))$ para los átomos de Ln tetraédricos en $1a_{La} - 1b_{Ce(IV)}$ y de $S(PP-5)$, $S(JTBPY-5)$, $S(vOC-5)$, $S(TBPY-5)$, $S(SPY-5)$ y $\Delta(SPY-5, TBPY-5)$ para La(1) en $1a_{La}$.

	$1a_{La(1)}$	$1a_{La(2)}$	$1b_{La}$	$1b_{Ce(III)1}$	$1b_{Ce(III)2}$	$1b_{Ce(IV)1}$	$1b_{Ce(IV)2}$	$1b_Y(1)$	$1b_Y(2)$
$S(SP-4)^{[a]}$	22.72 ^[f]	26.26	25.76	26.72	27.01	25.29	25.80	27.77	27.11
$S(SS-4)^{[b]}$	9.05 ^[g]	7.47	7.36	7.59	7.51	7.12	7.40	7.04	6.97
$S(T-4)^{[c]}$	7.47 ^[h]	3.38	3.83	3.44	3.19	2.64	2.58	2.34	2.39
$\Delta(T-4, SP-4)^{[d]}$	7.02 ^[i]	17.5	18.5	18.6	18.0	12.1	12.8	15.1	14.2
$\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)^{[e]}$	5.90 ^[j]	30.1	32.0	30.3	29.2	26.5	26.2	24.9	25.2

[a] $S(SP-4)$ = cuadrado, [b] $S(SS-4)$ = silla de montar, [c] $S(T-4)$ = tetraedro, [d] $\Delta(T-4, SP-4)$ = Desviación del camino de distorsión, [e] $(\varphi(T-4 \rightarrow SP-4))$ = coordenada general de distorsión, donde T-4 (0%) y SP-4 (100%), [f] $S(PP-5)$ = pentágono, [g] $S(JTBPY-5)$ = bipirámide trigonal de Jonhson, [h] $S(vOC-5)$ = octaedro vacante, [i] $S(TBPY-5)$ = bipirámide trigonal, [j] $S(SPY-5)$ = pirámide de base cuadrada.

Tabla D19. Valores de $S(SP-4)$, $S(SS-4)$, $S(T-4)$, $\Delta(T-4, SP-4)$ y $(\varphi(T-4 \rightarrow SP-4))$ para los átomos de Al en $1a_{La} - 1b_{Ce(IV)}$.

	$1a_{La(1)}$	$1a_{La(2)}$	$1b_{La(a)}$	$1b_{La(b)}$	$1b_{Ce(III)a}$	$1b_{Ce(III)b}$	$1b_{Ce(III)c}$
$S(SP-4)^{[a]}$	26.12	30.04	31.03	29.30	31.60	30.45	31.25
$S(SS-4)^{[b]}$	7.12	8.11	8.54	7.40	9.04	8.47	8.94
$S(T-4)^{[c]}$	0.90	0.47	0.36	0.44	0.33	0.36	0.33
$\Delta(T-4, SP-4)^{[d]}$	2.6	5.4	5.8	3.8	6.4	4.8	5.7
$\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)^{[e]}$	15.4	11.1	9.8	10.8	9.4	9.8	9.3
	$1b_{Ce(III)d}$	$1b_{Ce(IV)a}$	$1b_{Ce(IV)b}$	$1b_{Ce(IV)c}$	$1b_{Ce(IV)d}$	$1b_{Y(a)}$	$1b_{Y(b)}$
$S(SP-4)^{[a]}$	30.90	31.08	30.81	31.34	29.89	29.63	31.05
$S(SS-4)^{[b]}$	8.66	8.98	8.60	9.12	8.52	8.34	8.99
$S(T-4)^{[c]}$	0.37	0.38	0.40	0.34	0.44	0.42	0.38
$\Delta(T-4, SP-4)^{[d]}$	5.7	6.1	5.9	6.1	4.8	4.1	6.1
$\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)^{[e]}$	9.9	10.0	10.3	9.5	10.8	10.5	10.0

[a] $S(SP-4)$ = cuadrado, [b] $S(SS-4)$ = silla de montar, [c] $S(T-4)$ = tetraedro, [d] $\Delta(T-4, SP-4)$ = Desviación del camino de distorsión, [e] $(\varphi(T-4 \rightarrow SP-4))$ = coordenada general de distorsión, donde T-4 (0%) y SP-4 (100%).

Tabla D20. Valores de $S(SP-4)$, $S(SS-4)$, $S(T-4)$, $\Delta(T-4, SP-4)$ y $(\varphi(T-4 \rightarrow SP-4))$ para los átomos de Si en $1a_{La} - 1b_{Ce(IV)}$.

	$1a_{La(1)}$	$1a_{La(2)}$	$1b_{La(a)}$	$1b_{La(b)}$	$1b_{Ce(III)a}$	$1b_{Ce(III)b}$	$1b_{Ce(III)c}$
$S(SP-4)^{[a]}$	31.68	32.58	31.81	31.02	31.74	31.98	31.82
$S(SS-4)^{[b]}$	8.69	8.92	8.92	8.59	8.98	8.87	8.96
$S(T-4)^{[c]}$	0.28	0.10	0.11	0.19	0.13	0.13	0.11
$\Delta(T-4, SP-4)^{[d]}$	5.8	3.9	2.7	3.1	3.2	3.4	2.8
$\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)^{[e]}$	8.7	5.2	5.4	7.1	5.9	5.8	5.4
	$1b_{Ce(III)d}$	$1b_{Ce(IV)a}$	$1b_{Ce(IV)b}$	$1b_{Ce(IV)c}$	$1b_{Ce(IV)d}$	$1b_{Y(a)}$	$1b_{Y(b)}$
$S(SP-4)^{[a]}$	31.69	31.67	31.81	31.82	30.98	31.52	31.87
$S(SS-4)^{[b]}$	8.67	9.11	8.93	9.10	8.60	8.70	9.01
$S(T-4)^{[c]}$	0.14	0.12	0.10	0.10	0.19	0.17	0.11
$\Delta(T-4, SP-4)^{[d]}$	3.2	2.7	2.6	2.6	3.0	3.5	2.8
$\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)^{[e]}$	6.1	5.6	5.2	5.2	7.1	6.6	5.3

[a] $S(SP-4)$ = cuadrado, [b] $S(SS-4)$ = silla de montar, [c] $S(T-4)$ = tetraedro, [d] $\Delta(T-4, SP-4)$ = Desviación del camino de distorsión, [e] $(\varphi(T-4 \rightarrow SP-4))$ = coordenada general de distorsión, donde T-4 (0%) y SP-4 (100%).

Resultados de la distorsión sobre la geometría de los átomos metálicos y de silicio en **4b_Y**, **4b_{Nd}** y **4b_{Nd(OH)}** calculadas con el programa SHAPE 2.0. (*Tablas D21 – D23*).

Tabla D21. Valores de $S(PP-5)$, $S(JTBPY-5)$, $S(vOC-5)$, $S(TBPY-5)$, $S(SPY-5)$ y $\Delta(SPY-5, TBPY-5)$ para los átomos de Ln en **4b_Y**, **4b_{Nd}** y **4b_{Nd(OH)}**.

	4b_Y	4b_{Nd}		4b_{Nd(OH)}
$S(PP-5)^{[a]}$	30.35	28.91	$S(HP-6)^{[h]}$	27.76
$S(JTBPY-5)^{[b]}$	10.03	10.06	$S(JPPY-5)^{[i]}$	25.17
$S(TBPY-5)^{[c]}$	7.51	7.93	$S(PPY-6)^{[j]}$	21.71
$S(vOC-5)^{[d]}$	3.86	4.48	$S(TPR-6)^{[k]}$	14.05
$S(SPY-5)^{[e]}$	2.31	3.04	$S(OC-6)^{[l]}$	5.44
$\Delta(SPY-5, TBPY-5)^{[f]}$	19.7	20.8	$\Delta(OC-6, PPY-6)^{[m]}$	23.2
$\varphi(SPY-5 \rightarrow TBPY-5)^{[g]}$	24.8	28.5	$\varphi(OC-6 \rightarrow PPY-6)^{[n]}$	40.3

[a] $S(PP-5)$ = pentágono, [b] $S(JTBPY-5)$ = bipirámide trigonal de Jonhson, [c] $S(TBPY-5)$ = bipirámide trigonal, [d] $S(vOC-5)$ = octaedro vacante, [e] $S(SPY-5)$ = pirámide de base cuadrada, [f] $\Delta(SPY-5, TBPY-5)$ = Desviación del camino de distorsión, [g] $\varphi(SPY-5 \rightarrow TBPY-5)$ = Coordenada general de distorsión, donde SPY-5 (0%) y TBPY-5 (100%); [h] $S(HP-6)$ = hexágono, [i] $S(JPPY-5)$ = pirámide pentagonal de Jonhson, [j] $S(PPY-6)$ = pirámide pentagonal, [k] $S(TPR-6)$ = pirámide trigonal, [l] $S(OC-6)$ = octaedro, [m] $\Delta(OC-6, PPY-6)$ = Desviación del camino de distorsión, [n] $\varphi(OC-6 \rightarrow PPY-6)$ = Coordenada general de distorsión, donde OC-6 (0%) y PPY-6 (100%).

Tabla D22. Valores de $S(SP-4)$, $S(SS-4)$, $S(T-4)$, $\Delta(T-4, SP-4)$ y $\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)$ para los átomos de Al en **4b_Y** y **4b_{Nd}**.

	4b_Y	4b_{Y(b)}	4b_{Nd}	4b_{Nd(b)}
$S(SP-4)^{[a]}$	29.16	30.04	30.10	29.82
$S(SS-4)^{[b]}$	7.56	8.55	8.52	7.77
$S(T-4)^{[c]}$	0.47	0.46	0.42	0.39
$\Delta(T-4, SP-4)^{[d]}$	3.8	5.2	4.8	4.0
$\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)^{[e]}$	11.0	11.1	10.5	10.1

[a] $S(SP-4)$ = cuadrado, [b] $S(SS-4)$ = silla de montar, [c] $S(T-4)$ = tetraedro, [d] $\Delta(T-4, SP-4)$ = Desviación del camino de distorsión, [e] $\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)$ = coordenada general de distorsión, donde T-4 (0%) y SP-4 (100%).

Tabla D23. Valores de $S(SP-4)$, $S(SS-4)$, $S(T-4)$, $\Delta(T-4, SP-4)$ y $\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)$ para los átomos de Si en **4b_Y**, **4b_{Nd}** y **4b_{Nd(OH)}**.

	4b_Y	4b_{Y(μ-O)}	4b_{Y(c)}	4b_{Y(d)}	4b_{Nd}	4b_{Nd(μ-O)}	4b_{Nd(c)}	4b_{Nd(μ-O)}
$S(SP-4)^{[a]}$	32.54	30.03	32.55	32.00	31.73	29.58	31.38	29.99
$S(SS-4)^{[b]}$	9.41	8.71	8.63	9.14	8.56	8.29	8.74	8.65
$S(T-4)^{[c]}$	0.04	0.68	0.13	0.10	0.08	0.73	0.15	0.62
$\Delta(T-4, SP-4)^{[d]}$	2.0	7.6	4.5	2.8	1.9	7.3	3.0	7.0
$\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)^{[e]}$	3.4	13.4	5.9	5.1	4.7	13.9	6.4	12.8

[a] $S(SP-4)$ = cuadrado, [b] $S(SS-4)$ = silla de montar, [c] $S(T-4)$ = tetraedro, [d] $\Delta(T-4, SP-4)$ = Desviación del camino de distorsión, [e] $\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)$ = coordenada general de distorsión, donde T-4 (0%) y SP-4 (100%).

Resultados de la distorsión sobre la geométrica de los átomos metálicos y de silicio estudiada mediante el uso del programa SHAPE 2.0 (*Tablas D24 – D26*)

Tabla D24. Valores de $S(PP-5)$, $S(vOC-5)$, $S(JTBPY-5)$, $S(TBPY-5)$, $S(SPY-5)$ y $\Delta(SPY-5, TBPY-5)$ para los átomos de Ln en $3a_Y$, $3b_Y$ – $3b_{Nd}$.

	$3a_Y$	$3b_Y$	$3b_{La}$	$3b_{Nd}$
$S(PP-5)^{[a]}$	32.42	25.85	28.33	28.28
$S(vOC-5)^{[b]}$	5.76	9.29	10.12	9.84
$S(JTBPY-5)^{[c]}$	7.27	7.08	6.90	6.50
$S(TBPY-5)^{[d]}$	4.92	5.35	5.61	5.29
$S(SPY-5)^{[e]}$	3.11	5.17	6.66	6.40
$\Delta(SPY-5, TBPY-5)^{[f]}$	27.3	24.0	33.7	32.7
$\varphi(SPY-5 \rightarrow TBPY-5)^{[g]}$	28.8	37.3	42.5	41.6

[a] $S(PP-5)$ = pentágono, [b] $S(vOC-5)$ = octaedro vacante, [c] $S(JTBPY-5)$ = bipirámide trigonal de Jonhson, [d] $S(TBPY-5)$ = bipirámide trigonal, [e] $S(SPY-5)$ = pirámide de base cuadrada, [f] $\Delta(SPY-5, TBPY-5)$ = Desviación del camino de distorsión, [g] $\varphi(SPY-5 \rightarrow TBPY-5)$ = Coordenada general de distorsión, donde SPY-5 (0%) y TBPY-5 (100%).

Tabla D25. Valores de $S(SP-4)$, $S(SS-4)$, $S(T-4)$, $\Delta(T-4, SP-4)$ y $\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)$ para los átomos de Al en $3b_Y$ y $3b_{Nd}$.

	$3a_Y$	$3b_Y$	$3b_Y$	$3b_{La}$	$3b_{La}$	$3b_{Nd}$	$3b_{Nd}$
$S(SP-4)^{[a]}$	30.72	31.20	31.05	31.16	31.16	31.13	31.13
$S(SS-4)^{[b]}$	7.91	8.32	8.44	8.16	8.16	8.12	8.12
$S(T-4)^{[c]}$	0.99	0.79	0.74	0.82	0.82	0.75	0.75
$\Delta(T-4, SP-4)^{[d]}$	11.7	10.8	10.0	10.9	10.9	10.2	10.2
$\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)^{[e]}$	16.2	14.5	14.0	14.7	14.7	14.1	14.1

[a] $S(SP-4)$ = cuadrado, [b] $S(SS-4)$ = silla de montar, [c] $S(T-4)$ = tetraedro, [d] $\Delta(T-4, SP-4)$ = Desviación del camino de distorsión, [e] $\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)$ = coordenada general de distorsión, donde T-4 (0%) y SP-4 (100%).

Tabla D26. Valores de $S(SP-4)$, $S(SS-4)$, $S(T-4)$, $\Delta(T-4, SP-4)$ y $\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)$ para los átomos de Si en $3b_Y$, $3b_{Nd}$ y $3b_{Nd(OH)}$.

	$3a_{Y(\mu-O)}$	$3b_{Y(\mu-O)}$	$3b_{Y(\mu-O,b)}$	$3b_{La(\mu-O)}$	$3b_{La(\mu-O,b)}$	$3b_{Nd(\mu-O)}$	$3b_{Nd(\mu-O,b)}$
$S(SP-4)^{[a]}$	29.79	29.27	29.73	29.85	29.86	29.94	29.94
$S(SS-4)^{[b]}$	8.02	8.38	8.04	8.04	8.04	8.13	8.13
$S(T-4)^{[c]}$	0.64	0.56	0.78	0.72	0.72	0.72	0.72
$\Delta(T-4, SP-4)^{[d]}$	6.8	5.1	8.1	7.7	7.7	7.9	7.9
$\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)^{[e]}$	13.0	12.2	14.4	13.8	13.8	13.8	13.8

[a] $S(SP-4)$ = cuadrado, [b] $S(SS-4)$ = silla de montar, [c] $S(T-4)$ = tetraedro, [d] $\Delta(T-4, SP-4)$ = Desviación del camino de distorsión, [e] $\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)$ = coordenada general de distorsión, donde T-4 (0%) y SP-4 (100%).

Tabla D27. Valores de $S(SP-4)$, $S(SS-4)$, $S(T-4)$, $\Delta(T-4, SP-4)$ y $\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)$ para los sitios T en los sistemas 4R (AFG , BEC , ABW , APC) y 3R ($Lovd$, $ITQ-40$) en redes tipo zeolita.

	AFG_{T1}	AFG_{T2}	AFG_{T3}	BEC_{Ti}	BEC_{T2}	BEC_{T3}	ABW	APC_{T1}
$S(SP-4)^{[a]}$	33.22	33.21	33.28	33.14	32.74	33.21	33.32	33.25
$S(SS-4)^{[b]}$	9.69	9.70	9.77	9.63	9.54	9.58	9.73	9.69
$S(T-4)^{[c]}$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$\Delta(T-4, SP-4)^{[d]}$	0.1	0.0	0.1	0.4	0.0	0.8	0.3	0.5
$\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)^{[e]}$	0.3	0.3	0.1	0.8	1.0	1.0	0.3	0.7
	APC_{T1}	$Lovd_{T1}$	$Lovd_{T2}$	$Lovd_{T3}$	$Lovd_{T4}$	$Lovd_{T5}$	$ITQ-40$	
$S(SP-4)^{[a]}$	33.22	32.81	32.12	31.78	31.34	30.19	31.82	
$S(SS-4)^{[b]}$	9.70	9.10	9.28	8.59	8.70	7.98	8.96	
$S(T-4)^{[c]}$	0.00	0.06	0.09	0.06	0.10	0.21	0.26	
$\Delta(T-4, SP-4)^{[d]}$	0.2	3.0	2.8	1.1	1.7	2.0	5.6	
$\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)^{[e]}$	0.4	3.9	4.9	3.8	5.2	7.5	8.2	

[a] $S(SP-4)$ = cuadrado, [b] $S(SS-4)$ = silla de montar, [c] $S(T-4)$ = tetraedro, [d] $\Delta(T-4, SP-4)$ = Desviación del camino de distorsión, [e] $\varphi(T-4 \rightarrow SP-4)$ = coordenada general de distorsión, donde T-4 (0%) y SP-4 (100%).

Soluble Alumotitanosilicates and Their Zirconium and Hafnium Analogues

Raúl Huerta-Lavorie,^[a] Fernando Rascón-Cruz,^[b] Diego Solís-Ibarra,^[a]
Nieves Zavala-Segovia,^[a] and Vojtech Jancik^{*[a]}

Keywords: Aluminum / Titanium / Silicates

The synthesis of molecular heterometallic alumosilicates in good yields has been achieved by reaction between $\text{LAl}(\text{OH}\cdot\text{thf})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}t\text{Bu})_2$ (**1**, $\text{L} = [\text{HC}\{\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})\}_2]^-$, $\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) and group 4 amides. These reactions lead to inorganic cycles (type I) and spirocycles (type II) containing six-membered rings with unprecedented inorganic cores $(\text{O}\text{-Al}\text{-O}\text{-Si}\text{-O})_n\text{M}$ ($n = 1, 2$; $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ and Hf). Noteworthy,

for the heavier metals, Zr and Hf, higher steric bulk in the alkyl substituent of the amide moiety is required to obtain type I compounds. The solid-state structures for all compounds were determined and reveal a tetrahedral environment for all metal atoms, dihedral angles close to 90° for spirocyclic compounds, and isomorphous structures for the Zr and Hf derivatives.

Introduction

An important component of the earth's crust are multi-metallic silicates and alumosilicates, which is reflected in its elemental composition (46.6% O, 27.8% Si, 8.1% Al). Many of these minerals are important catalysts in various chemical processes. In particular, zeolites such as N-erionite, ZSM-5 and Ni-ZSM-5 have been widely used as drying agents, in cracking processes, dehydration reactions, and for hydrogenation or dehydrogenation of alkenes.^[1] However, little is known about the catalytic mechanisms of these systems. Thus, it is not surprising that many research groups have focused on the preparation of model compounds to gain a deeper insight into the catalytic process. However, because of the low kinetic barriers for the formation and breaking of the Al–O and Si–O bonds, which are similar for numerous reactions,^[2] and because of the high Lewis acidity of aluminum, it is highly difficult to control the degree of association in these compounds. Inseparable mixtures of products are the result of these reactions in most of the cases. The situation is further complicated when two metals are used.

Results and Discussion

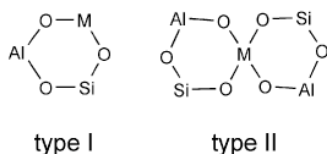
Recently, we have reported on the preparation of the unique alumosilicate precursor $\text{LAl}(\text{OH}\cdot\text{thf})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}t\text{Bu})_2$ (**1**, $\text{L} = [\text{HC}\{\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})\}_2]^-$, $\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) containing two terminal OH groups attached to the aluminum and silicon atoms.^[3] We became interested in whether this precursor can be used for the preparation of molecular heterobimetallic alumosilicates containing the M–O–Si–O–Al–O (M = metal) six-membered ring. To the best of our knowledge, only one similar simple heterobimetallic six-membered ring (Sn–O–Si–O–Ge–O) has been structurally characterized in the siloxane $\text{Ph}_2\text{SiOGe}(t\text{Bu})_2\text{OSn}\{(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2\}_2\text{O}$.^[4] We have focused on metals of group 4 because of its relevance in heterometallic catalytic transformations.^[5] Nevertheless, this choice brings also a synthetic challenge, as, to date, only a few compounds containing the three elements Al, Si, and M (M is titanium or zirconium) have been fully described. In none of these compounds is there an oxygen bridge between any two of these elements.^[6] Furthermore, no compound containing Al, Si, and Hf has been structurally authenticated so far. This is obviously because of the high Lewis acidity of the metal atoms and the competition for the formation of the M–O bonds, as reported recently.^[7] However, acid–base reactions of **1** with $\text{M}(\text{NMe}_2)_4$ (M = Ti, Zr) or $\text{M}(\text{NEt}_2)_4$ (M = Zr, Hf) in different ratios and under different conditions led to the isolation of unprecedented molecular heterobimetallic alumosilicates with the inorganic cores O–Al–O–Si–O–M (type I, M = Ti, Zr, Hf) or $(\text{O}\text{-Al}\text{-O}\text{-Si}\text{-O})_2\text{M}$ (type II, M = Ti, Zr, Hf) (Scheme 1).

Thus, the reaction between **1** and $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ in a 1:1 ratio gave the monomeric compound $[\text{LAl}(\mu\text{-O})_2\text{Si}(\text{O}t\text{Bu})_2(\mu\text{-O})\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2]$ (**2**) in a nearly quantitative yield. However, when $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ was used under the same conditions, the

[a] Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Personal de la UNAM, Car. Toluca-Atlacomulco km 14.5, Toluca 50200, Estado de México, México
Fax: +52-55-5616-2217
E-mail: vjancik@unam.mx
Homepage: <http://www.iquimica.unam.mx/index.php/departamentos/inorganica/236>

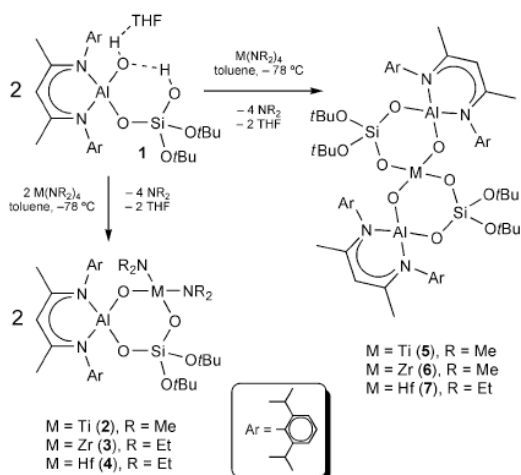
[b] Instituto de Química, UNAM, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán, 04510 México, D.F., México

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/ejic.201100805> or from the author.



Scheme 1. Type I and II inorganic cores based on **1** (M = Ti, Zr, Hf).

spiro-cyclic compound $[\{LAl(\mu-O)_2Si(OtBu)_2(\mu-O)\}_2Zr]$ (**6**) was obtained as the only product. An identical result was expected for the reaction of $Hf(NEt_2)_4$ with **1** under the same conditions, as the covalent radii of Zr and Hf are very similar (1.56 and 1.57 Å, respectively)^[8] and the Hf–O (802 kJ/mol) bond energy is in fact higher than that for Zr–O (776 kJ/mol).^[2c] To our surprise, the monomeric species $[LAl(\mu-O)_2Si(OtBu)_2(\mu-O)Hf(NEt_2)_2]$ (**4**) was isolated in a high yield. All our attempts to synthesize the monomeric derivative $[LAl(\mu-O)_2Si(OtBu)_2(\mu-O)Zr(NMe_2)_2]$ either using an excess of the zirconium precursor, by very slow addition of the solution of **1** into the solution of the zirconium reagent, or using highly diluted solutions of the starting materials led always to the formation of **6** and trace quantities of the desired product $[LAl(\mu-O)_2Si(OtBu)_2(\mu-O)Zr(NMe_2)_2]$. On the other hand, the reaction of $Ti(NMe_2)_4$ and $Hf(NEt_2)_4$ with **1** in a 1:2 molar ratio led to the exclusive formation of the spiro-cyclic compounds $[\{LAl(\mu-O)_2Si(OtBu)_2(\mu-O)\}_2M]$ (**5**, M = Ti, **7**, M = Hf). Therefore, the subtle changes in the alkyl chain from Me to Et in $Zr(NMe_2)_4$ and $Hf(NEt_2)_4$ could be responsible for this behavior. To confirm our theory, **1** was treated with 1 equiv. of $Zr(NEt_2)_4$, and $[LAl(\mu-O)_2Si(OtBu)_2(\mu-O)Zr(NEt_2)_2]$ (**3**) was isolated in high yield, thus completing the series. Scheme 2 summarizes the preparation of compounds **2–7**.



Scheme 2. Preparation of compounds **2–7**.

All compounds are highly soluble in toluene, THF, and CH_2Cl_2 , but only sparingly soluble in hexane or pentane, and crystallize easily from a toluene/hexane mixture. Compounds **3–7** have been isolated as colorless crystalline solids, whereas compound **2** is pale yellow. The 1H and ^{13}C NMR

spectra for all compounds are consistent with their structure. In the case of compounds **2–4**, signals for the alkyl groups of the corresponding NR_2 moieties can be observed, which confirms the formation of the monomeric species, but these are essentially absent in the case of compounds **5–7**, which corroborates the total elimination of the alkylamino ligands and formation of the spiro-cycles. Moreover, IR and 1H NMR spectra are devoid of the signals for the OH groups, which thus confirms the formation of inorganic oxide rings. Compounds **2–7** are thermally stable up to 200 °C, but decomposition of all samples occurred below 250 °C. The ESI-MS spectra reveal $[M + H]^+$ peaks for the spiro-cycles **5–7** at $m/z = 1381.7586$ (**5**), 1424.7183 (**6**) and 1513.7518 (**7**) and $[M + 3 CH_3CN + H]^+$ peaks at $m/z = 1114.5919$ for **4**, whereas for compounds **2** ($m/z = 844.4780$ $[M - NMe_2 + 2 CH_3CN]^+$) and **3** ($m/z = 1033.5116$ $[M - NEt_2 + 5 CH_3CN]^+$), only fragmentation peaks are observed.

The molecular structures of compounds **2–7** were determined by X-ray diffraction studies. Titanium aluminosilicates **2** and **5** crystallize in the monoclinic space groups $P2_1/c$ and $P2_1/n$, respectively, whereas the isomorphous Zr and Hf monomeric derivatives (**3–4**) and the isomorphous spiro-compounds **6** and **7** crystallize in the triclinic space group $P\bar{1}$ (Figures 1 and 2 and Figures S1–S4).^[9]

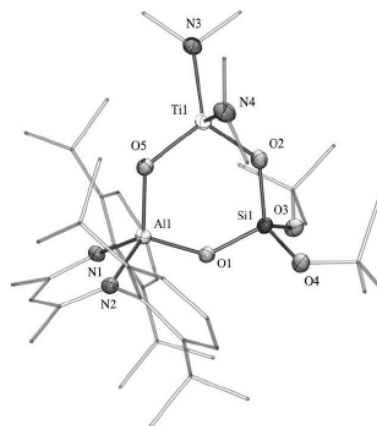


Figure 1. Molecular structure of **2**, hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids are set at 50% probability only for non-carbon atoms. Al1–N1 1.893(2), Al1–N2 1.909(2), Al1–O5 1.736(2), Al1–O1 1.720(2), Si1–O1 1.609(2), Si1–O2 1.630(2), Si1–O3 1.631(2), Si1–O4 1.627(2), Ti1–O5 1.801(2), Ti1–O2 1.843(2), Ti1–N3 1.879(2), Ti1–N4 1.904(2), N1–Al1–N2 96.6(1), O1–Al1–O5 107.9(1), Al1–O1–Si1 135.8(1), O1–Si1–O2 109.5(1), Si1–O2–Ti1 130.5(1), O2–Ti1–O5 105.5(1), Ti1–O5–Al1 128.3(1).

Compounds **2–7** feature unprecedented six-membered inorganic rings that only slightly deviate from planarity [mean deviation: 0.05 (**2**), 0.12 (**3** and **4**), 0.06 Å (average for both rings) (**5–7**)]. In addition, the rings in **5–7** are nearly perpendicular to each other: 91.9° (with Si2) and 96.9° (with Si2a) for **5**,^[10] and 81.1° for **6**, and 81.6° for **7**. In all six heterobimetallic aluminosilicates **2–7**, the metallic atoms (Al, Ti, Zr, Hf) and the Si atoms possess a distorted tetrahedral geometry, and the greatest distortion is located on the aluminum atoms (the N–Al–N angles are between 96.6 and 98.4°). In-

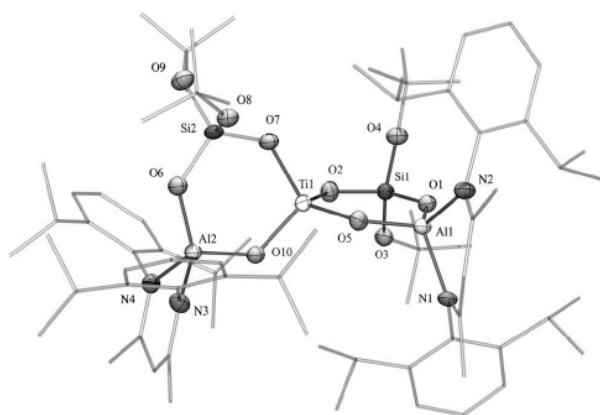


Figure 2. Molecular structure of **5**, hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids are set at 50% probability only for non-carbon atoms. Al1–N1 1.892(2), Al1–N2 1.889(3), Al2–N3 1.878(3), Al2–N4 1.886(3), Al1–O1 1.717(2), Al1–O5 1.736(2), Al2–O6 1.716(2), Al2–O10 1.736(2), Si1–O1 1.616(2), Si1–O2 1.626(2), Si1–O3 1.616(2), Si1–O4 1.625(2), Si2–O6 1.619(5), Si2–O7 1.648(5), Si2–O8 1.619(5), Si2–O9 1.624(5), Ti1–O2 1.830(2), Ti1–O5 1.779(2), Ti1–O7 1.834(2), Ti1–O10 1.783(2), N1–Al1–N2 98.4(1), N3–Al2–N4 98.3(1), O1–Al1–O5 109.4(1), Al1–O1–Si1 131.9(1), O1–Si1–O2 109.8(1), Si1–O2–Ti1 134.7(1), O2–Ti1–O5 102.8(1), Ti1–O5–Al1 130.1(1), O6–Al2–O10 110.4(1), Al2–O6–Si2 131.1(2), O6–Si2–O7 109.0(3), Si2–O7–Ti1 133.4(2), O7–Ti1–O10 102.6(1), Ti1–O10–Al2 129.8(1).

side the inorganic ring, the obtuse angles on all three oxygen atoms compensate for the tetrahedral geometry on the metal and silicon atoms (the tetrahedral angle 109.5° is smaller than the inner angle in a regular hexagon: 120°) (see Tables S1 and S2).

Because of the lack of any similar compounds, only the fragments of the inorganic rings can be compared with the literature data. From this point of view, $M-(\mu-O)-Al$ ($M =$ group 4 metal) is the most interesting part of the ring. To date, only a few compounds with the $Al-(\mu-O)-M$ unit ($M = Ti$,^[11a–11f] $M = Zr$,^[11a,11c–11e,11g–11i] $M = Hf$ ^[11b]) have been structurally characterized. The $Al-O$ and $M-O$ bonds ($M = Ti$ **2** and **5**, $M = Zr$ **3** and **6**, $M = Hf$ **4** and **7**) are in agreement with those observed in the literature; however, compounds **2–7** contain the most acute $Al-O-M$ angles observed up to date. The $Al-O-Ti$ angles observed are between 142.2° [$AlMe(\mu-O)TiCpMe_2$]^[11e] and 175.6° [$AlMe(\mu-O)_2Ti(NMe_2)_2$]^[11d] and the values for $Al-O-Zr$ and $Al-O-Hf$ are 144.4 – 175.6° [$AlEt(\mu-O)ZrCp_2Me$]^[11h] and [$AlMe(\mu-O)_2ZrBz_2$]^[11c] $Bz =$ benzyl] and 158.4° [$AlMe(\mu-O)HfCp_2Me$]^[11b] respectively.

Conclusions

We have prepared unprecedented molecular alumotitanosilicates and their heavier congeners. These compounds are the first examples that include aluminum, silicon, and a group 4 metal connected by oxygen bridges. In addition, these compounds may be very useful for the preparation of alumotitanosilicate materials. Such experiments are already underway.

Experimental Section

Materials: All preparations were performed in a dry and oxygen-free atmosphere (N_2) by using Schlenk and glove-box techniques. Solvents were purified in an Mbraun SPS by using Grubs columns. $Al(OH\cdot thf)(\mu-O)Si(OH)(OrBu)_2$ and $Zr(NEt_2)_4$ were prepared according to literature procedures,^[3,12] whereas $M(NR_2)_4$ (Ti , Zr , $R = Me$, Hf , $R = Et$) were purchased from Aldrich and used as received.

Physical Methods: 1H and ^{13}C NMR spectra were recorded on a JEOL ECLIPSE 300 NMR spectrometer, and the ^{29}Si NMR spectra on a VNMR 500 MHz Varian Unity. Mass spectra (ESI-HRMS) were recorded by using a Bruker micrOTOF II spectrometer coupled with a MBraun UniLab glove-box.

X-Ray Crystallography: Selected crystallographic data are presented in Table S2. Single crystals were mounted on a Bruker APEX DUO diffractometer equipped with an Apex II CCD detector at 100 K. Frames were collected by using omega scans and integrated with SAINT.^[13a] Absorption correction (SADABS)^[13a] was applied. The structures were solved by direct methods (SHELXS)^[13b] and refined by the full-matrix least-squares on F^2 with SHELXL-97.^[13b] Weighted R factors, R_w , and all goodness-of-fit indicators, S , were based on F^2 . All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atoms were placed in idealized positions, with $C-H$ distances of 0.93 and 0.98 Å for sp^2 - and sp^3 -hybridized carbon atoms, respectively, with U_{iso} tied to the parent atom.

$Al(\mu-O)_2Si(OrBu)_2(\mu-O)M(NR_2)_2$ (2**: $M = Ti$, $R = Me$; **3**: $M = Zr$, $R = Et$; **4**: $M = Hf$, $R = Et$):** A solution of $Al(OH\cdot thf)(\mu-O)Si(OH)(OrBu)_2$ (0.30 g, 0.41 mmol) in toluene (15 mL) was added dropwise to a stirred solution of $Ti(NMe_2)_4$ (0.10 g, 0.45 mmol) for **2**, $Zr(NEt_2)_4$ (0.17 g, 0.45 mmol) for **3**, or $Hf(NEt_2)_4$ (0.20 g, 0.43 mmol) for **4**, in toluene (40 mL) at $-78^\circ C$. The reaction mixture was allowed to reach room temperature and stirred for an additional 12 h, which resulted in a clear yellow solution. After all volatiles were removed, the crude product was rinsed with cold hexane (5 mL) and dried under vacuum. The product was recrystallized from toluene.

$Al(\mu-O)_2Si(OrBu)_2(\mu-O)Ti(NMe_2)_2$ (2**):** Yellow crystals. Yield: 0.29 g (89%). M.p. $215^\circ C$ (dec.). ESI-HRMS: calcd. for $C_{43}H_{75}AlN_5O_5SiTi$ [$M - NMe_2 + 2 CH_3CN$]⁺ 844.48317; found 844.47798; error 6.1 ppm. 1H NMR (300.53 MHz, C_6D_6 , $20^\circ C$): $\delta = 1.11$ [d, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 6 H, $CH(CH_3)_2$], 1.12 [d, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 6 H, $CH(CH_3)_2$], 1.22 [s, 18 H, $CH(CH_3)_2$], 1.46 [d, $^3J_{H,H} = 6.7$ Hz, 6 H, $CH(CH_3)_2$], 1.52 [s, 6 H, CH_3], 1.71 [d, $^3J_{H,H} = 6.7$ Hz, 6 H, $CH(CH_3)_2$], 2.95 [s, 12 H, $N(CH_3)_2$], 3.34 [sept., $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 2 H, $CH(CH_3)_2$], 3.48 [sept., $^3J_{H,H} = 6.7$ Hz, 2 H, $CH(CH_3)_2$], 4.93 [s, 1 H, $\gamma-H$], 7.09–7.22 (m, 6 H, H of Ar) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ (75.57 MHz, C_6D_6 , $20^\circ C$): $\delta = 23.8$, 24.1, 24.9, 25.2 [$CH(CH_3)_2$], 28.1, 29.0 [$N(CH_3)_2$], 31.6 [$C(CH_3)_3$], 44.5 ($NCCH_3$), 71.4 [$C(CH_3)_3$], 97.3 ($\gamma-C$), 124.6, 124.7, 140.8, 144.7, 144.9 (C of Ar), 171.4 ($C=N$) ppm. $^{29}Si\{^1H\}$ (99.33 MHz, C_6D_6 , $20^\circ C$): $\delta = -96$ [$O_2Si(OrBu)_2$] ppm.

$Al(\mu-O)_2Si(OrBu)_2(\mu-O)Zr(NEt_2)_2$ (3**):** White crystals. Yield: 0.30 g (82%). M.p. 236 – $238^\circ C$ (dec.). ESI-HRMS: calcd. for $C_{51}H_{84}AlN_8O_5SiZr$ [$M - NEt_2 + 5 CH_3CN$]⁺ 1033.51909; found 1033.51164; error 7.2 ppm. 1H NMR (300.52 MHz, C_6D_6 , $20^\circ C$): $\delta = 1.09$ [d, 6 H, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, $CH(CH_3)_2$], 1.14 [d, 6 H, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, $CH(CH_3)_2$], 1.22 [s, 18 H, $C(CH_3)_3$], 1.22 [t, 12 H, $^3J_{H,H} = 6.9$ Hz, $N(CH_2CH_3)_2$], 1.47 [d, 6 H, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, $CH(CH_3)_2$], 1.49 [s, 6 H, CH_3], 1.69 [d, 6 H, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, $CH(CH_3)_2$], 3.01 [dq, 4 H, $^2J_{H,H} = 13.2$, $^3J_{H,H} = 6.9$ Hz, $N(CH_2CH_3)_2$], 3.14 [dq, 4 H, $^2J_{H,H} = 13.2$, $^3J_{H,H} = 6.9$ Hz, $N(CH_2CH_3)_2$], 3.37 [sept, 2 H,

$^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 3.48 [sept, 2 H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 4.88 (s, 1 H, $\gamma\text{-H}$), 7.11–7.19 (m, 6 H, H of Ar) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.57 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = 15.9$ [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 23.8, 24.1, 24.7 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 24.9 (CH_3), 25.0 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 27.8, 28.8 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 31.3 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 45.0 [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 71.0 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 97.2 ($\gamma\text{-C}$), 124.4, 140.9, 144.4, 144.6 (C of Ar), 171.0 ($\text{C}=\text{N}$) ppm; $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (99.33 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = -97$ [$\text{O}_2\text{Si}(\text{OrBu})_2$] ppm.

[LAl($\mu\text{-O}$) $_2$ Si(OrBu) $_2$ ($\mu\text{-O}$)Hf(NEt $_2$) $_2$] (4): White powder. Yield: 0.31 g (77%). M.p. 213 °C (dec.). ESI-HRMS: calcd. for $\text{C}_{51}\text{H}_{89}\text{AlN}_7\text{O}_5\text{SiHf}$ [$\text{M} + \text{H} + 3 \text{CH}_3\text{CN}$] $^+$ 1114.5976; found 1114.5919; error 5.1 ppm. ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = 1.10$ [d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.15 [d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.23 [s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.23 [t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 12 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 1.50 [d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.51 (s, 6 H, 2 CH_3), 1.69 [d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.01 [dq, $^2J_{\text{H,H}} = 13.2$, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 4 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 3.14 (dq, $^2J_{\text{H,H}} = 13.2$, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 2 H, NCH_2CH_3), 3.38 [sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.48 [sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 4.91 (s, 1 H, $\gamma\text{-H}$), 7.11–7.22 (m, 6 H, H of Ar) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.57 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = 16.3$ [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 24.0, 24.3, 25.0 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 25.2 (CH_3), 25.2 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 28.1, 29.0 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 31.5 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 44.9 [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 71.3 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 97.5 ($\gamma\text{-C}$), 124.6, 124.7, 141.2, 144.6, 144.8 (C of Ar), 171.3 ($\text{C}=\text{N}$) ppm. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (99.33 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = -95$ [$\text{O}_2\text{Si}(\text{OrBu})_2$] ppm.

[LAl($\mu\text{-O}$) $_2$ Si(OrBu) $_2$ ($\mu\text{-O}$) $_2$ M] (5: M = Ti, 6: M = Zr, 7: M = Hf): A solution of $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ (0.06 g, 0.27 mmol) for 5, $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ (0.07 g, 0.26 mmol) for 6, or $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ (0.13 g, 0.28 mmol) for 7, respectively, in toluene (10 mL) was added dropwise to a stirred solution of $\text{LAl}(\text{OH}\cdot\text{thf})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{OrBu})_2$ (0.40 g, 0.54 mmol) in toluene (40 mL) at -78 °C. The reaction mixture was allowed to slowly warm to room temperature and stirred for additional 16 h, which resulted in a yellow solution. After all volatiles were removed, the crude product was rinsed with cold hexane (5 mL), filtered, and then dried under vacuum to give a white powder. The product was recrystallized from toluene.

[LAl($\mu\text{-O}$) $_2$ Si(OrBu) $_2$ ($\mu\text{-O}$) $_2$ Ti] (5): Yield: 0.26 g (70%). M.p. 250 °C (dec.). ESI-HRMS: calcd. for $\text{C}_{74}\text{H}_{119}\text{Al}_2\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Si}_2\text{Ti}$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ 1381.75796; found 1381.75860; error: -0.5 ppm. ^1H NMR (300.53 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = 1.08$ [s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.11 [d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.16 [s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.17 [d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.34 [d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.41 [d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.48 [d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.52 (s, 6 H, CH_3), 1.54 [d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.68 (s, 6 H, CH_3), 1.71 [d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.93 [d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.14 [sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.38 [sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.64 [sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 4.19 [sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 5.05 (s, 2 H, $\gamma\text{-H}$), 6.99–7.42 (m, 12 H, H of Ar) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.57 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = 23.4$, 23.9, 24.2, 24.7, 24.8, 24.9, 25.9, 26.2 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 26.7, 27.5 (CH_3), 28.4, 28.7, 28.8, 28.9 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 31.5, 31.6 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 71.0, 71.1 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 98.7 ($\gamma\text{-CH}$), 124.0, 124.3, 125.1, 125.23, 127.1, 127.5, 128.3, 143.4, 144.5, 146.0 (C of Ar), 170.8, 172.4 ($\text{C}=\text{N}$) ppm. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (99.33 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = -96$ [$\text{O}_2\text{Si}(\text{OrBu})_2$] ppm.

[LAl($\mu\text{-O}$) $_2$ Si(OrBu) $_2$ ($\mu\text{-O}$) $_2$ Zr] (6): Yield: 0.29 g (75%). M.p. 232–234 °C (dec.). ESI-HRMS: calcd. for $\text{C}_{74}\text{H}_{119}\text{Al}_2\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Si}_2\text{Zr}$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ 1424.71689; found 1424.71828; error -1.0 ppm. ^1H NMR (300.53 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = 1.09$ [s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.10 [d, 6 H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.16 [s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.17 [d, 6 H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.33 [d, 6 H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.45 [d, 6 H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.49 [d, 6 H,

$^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.50 (s, 6 H, CH_3), 1.54 [d, 6 H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.64 (s, 6 H, CH_3), 1.64 [d, 6 H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.95 [d, 6 H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.18 [sept, 2 H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.41 [sept, 2 H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.58 [sept, 2 H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 4.10 [sept, 2 H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 5.00 (s, 2 H, $\gamma\text{-CH}$), 7.10–7.32 (m, 12 H, H of Ar) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.57 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = 23.2$, 23.9, 24.0, 24.3, 24.7, 24.9, 25.5, 25.7 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 26.7, 28.1 (CH_3), 28.6, 28.7, 28.8, 28.9 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 31.6, 31.6 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 70.7, 70.9 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 98.4 ($\gamma\text{-C}$), 124.1, 124.4, 124.7, 124.9, 140.1, 141.6, 144.5, 145.5, 145.6 (C of Ar), 170.8, 171.8 ($\text{C}=\text{N}$) ppm; $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (99.33 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = -95$ [$\text{O}_2\text{Si}(\text{OrBu})_2$] ppm.

[LAl($\mu\text{-O}$) $_2$ Si(OrBu) $_2$ ($\mu\text{-O}$) $_2$ Hf] (7): Yield: 0.33 g (81%). M.p. 225 °C (dec.). ESI-HRMS: calcd. for $\text{C}_{74}\text{H}_{119}\text{Al}_2\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Si}_2\text{Hf}$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ 1513.75651; found 1513.75178; error: 3.1 ppm. ^1H NMR (300.53 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = 1.08$ [s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.10 [d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.16 [s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.18 [d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.34 [d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.44 [d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.48 [d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.52 (s, 6 H, CH_3), 1.54 [d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.63 [d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.65 (s, 6 H, CH_3), 1.93 [d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.18 [sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.40 [sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.62 [sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 4.10 [sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 5.02 (s, 2 H, $\gamma\text{-CH}$), 6.99–7.41 (m, 12 H, H of Ar) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.57 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = 23.3$, 23.9, 24.1, 24.4, 24.7, 24.9, 25.5, 25.7 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 26.6, 28.2 (CH_3), 28.4, 28.7, 28.8, 28.9 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 31.5, 31.6, [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 70.8, 70.9 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 98.4 ($\gamma\text{-CH}$), 124.1, 124.4, 124.8, 124.9, 127.0, 127.4, 140.2, 141.7, 143.6, 144.6, 145.6, 145.6 (C of Ar), 170.8, 171.9 ($\text{C}=\text{N}$) ppm. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (99.33 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = -94$ [$\text{O}_2\text{Si}(\text{OrBu})_2$] ppm.

Supporting Information (see footnote on the first page of this article): Complete ^1H NMR spectra, ESI-HRMS mass spectra for all compounds, molecular structures of compounds 2–7 and further X-ray details are presented.

Acknowledgments

Financial support from DGAPA-UNAM (PAPIIT grant nos. IN205108 and IN211910) and CONACyT (grant no. 79531) is greatly acknowledged. R. H.-L. and D. S.-I. gratefully acknowledge the doctoral fellowships provided by CONACyT, (grant nos. 195791 and 268796, respectively).

- [1] a) S. Bhatia in *Zeolite Catalysis: Principles and Applications*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1989, pp. 1–6; b) M. Guisnet, J.-P. Gilson in *Zeolites for Cleaner Technologies* (Ed.: G. J. Hutchings), Imperial College Press, 2002, pp. 1–28.
- [2] a) J. J. Eisch in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Eds.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, 1983; b) J. P. Oliver, R. Kumar, *Polyhedron* 1990, 9, 409–427; c) J. A. Kerr in *CRC Handbook of Chemistry and Physics 1999–2000* (Ed.: D. R. Lide), CRC Press, Boca Raton, Florida, 2000.
- [3] a) V. Jancik, F. Rascón-Cruz, R. Cea-Olivares, R. A. Toscano, *Chem. Commun.* 2007, 4528–4530; b) F. Rascón-Cruz, R. Huerta-Lavorie, V. Jancik, R. A. Toscano, R. Cea-Olivares, *Dalton Trans.* 2009, 1195–1200.
- [4] J. Beckmann, K. Jurkschat, N. Pieper, M. Schürmann, *Chem. Commun.* 1999, 1095–1096.
- [5] a) G. Wilke, *Angew. Chem.* 2003, 115, 5150; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, 42, 5000–5008; b) P. Corradini, G. Guerra, L. Cav-

- allo, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 231–241; c) A. Mukherjee, S. Nembenna, T. K. Sen, S. P. Sarish, P. Kr. Ghorai, H. Ott, D. Stalke, S. K. Mandal, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4054–4058; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3968–3972.
- [6] The reported compounds contain, in general, silylated Cp rings or a SiMe₃ group; a) J. J. Eisch, A. M. Piotrowski, S. K. Brownstein, E. J. Gabe, F. L. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7219–7221; b) E. Y.-X. Chen, W. J. Kruper, G. Roof, D. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 745–746; c) M. Horacek, V. Kupfer, B. Muller, U. Thewalt, K. Mach, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *552*, 75–82; d) M. Garcia-Castro, A. Martin, M. Mena, C. Yelamos, *Organometallics* **2007**, *26*, 408–416; e) A. H. Cowley, G. S. Hair, B. G. McBurnett, R. A. Jones, *Chem. Commun.* **1999**, 437–438; f) S. C. Yoon, B.-J. Bae, I.-H. Suh, J. T. Park, *Organometallics* **1999**, *18*, 2049–2051; g) P. Arndt, A. Spannenberg, W. Baumann, S. Becke, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2885–2890; h) H. Wessel, M. L. Montero, C. Rennekamp, H. W. Roesky, P. Yu, I. Uson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 843–845; i) D. Stalke, F.-Q. Liu, H. W. Roesky, *Polyhedron* **1996**, *15*, 2841–2843; j) G. S. Hair, R. A. Jones, A. H. Cowley, V. Lynch, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1014–1019; k) K. A. Abboud, P. N. Nickias, E. Y.-X. Chen, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2002**, *58*, m41; l) M. Garcia-Castro, A. Martin, M. Mena, C. Yelamos, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7180–7191; m) V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2006**, *25*, 519–522; n) Y.-X. Chen, M. V. Metz, L. Li, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6287–6305; o) Y. Wang, H. Wang, H. Wang, H.-S. Chan, Z. Xie, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 39–43; p) A. D. Horton, A. G. Orpen, *Organometallics* **1992**, *11*, 1193–1201; q) G. Erker, M. Albrecht, C. Kruger, M. Nolte, S. Werner, *Organometallics* **1993**, *12*, 4979–4986; r) M. S. Hill, P. B. Hitchcock, *Organometallics* **2002**, *21*, 3258–3262; s) H. Wessel, C. Rennekamp, H. W. Roesky, M. L. Montero, P. Muller, I. Uson, *Organometallics* **1998**, *17*, 1919–1921; t) V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2004**, *23*, 4160–4165; u) H. Hatop, H. W. Roesky, T. Labahn, A. Fischer, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Organometallics* **2000**, *19*, 937–940; v) Y.-X. Chen, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2582–2583; w) N. Etkin, D. W. Stephan, *Organometallics* **1998**, *17*, 763–765; x) G. Erker, R. Zwettler, C. Kruger, R. Noe, S. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9620–9621.
- [7] G. B. Nikiforov, H. W. Roesky, P. G. Jones, R. B. Oswald, M. Noltemeyer, *Dalton Trans.* **2007**, 4149–4159.
- [8] <http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd/radii/>.
- [9] Selected crystallographic details and selected bond lengths for compounds 2–7 are in the Supporting Information. For full details see CCDC-794271 (2), -794272 (3), -794273 (4), -794274 (5), -794275 (6), -794276 (7). These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.
- [10] The silicate unit containing Si2 in 5 is disordered over two positions with a ratio of 50:50.
- [11] a) V. Jancik, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6170–6172; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6016–6018; b) P. M. Gurubasavaraj, S. K. Mandal, H. W. Roesky, R. B. Oswald, A. Pal, M. Noltemeyer, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1056–1061; c) G. B. Nikiforov, H. W. Roesky, T. Schulz, D. Stalke, M. Witt, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6435–6443; d) S. K. Mandal, P. M. Gurubasavaraj, H. W. Roesky, R. B. Oswald, J. Magull, A. Ringe, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7594–7600; e) P. M. Gurubasavaraj, H. W. Roesky, B. Nekoueshahraki, A. Pal, R. Herbst-Irmer, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5324–5331; f) F. Calderazzo, U. Englert, G. Pampaloni, R. Santi, A. Sommazzi, M. Zinna, *Dalton Trans.* **2005**, 914–922; g) G. Bai, S. Singh, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3449–3455; h) Y. Yang, P. M. Gurubasavaraj, H. Ye, Z. Zhang, H. W. Roesky, P. G. Jones, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1455–1461; i) Y. Yang, T. Schulz, M. John, Z. Yang, V. M. Jimenez-Perez, H. W. Roesky, P. M. Gurubasavaraj, D. Stalke, H. Ye, *Organometallics* **2008**, *27*, 769–777.
- [12] D. C. Bradley, I. M. Thomas, *Proc. Chem. Soc. London* **1959**, 225–226.
- [13] a) Bruker, *SAINTE and SADABS*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2007**; b) a short history of SHELX: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.

Received: August 1, 2011
Published Online: September 21, 2011