



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

**Diseño de Metaloligantes de Galio para la Obtención de Compuestos
Moleculares Multimetálicos**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Diego Solis Ibarra



TUTOR: Dr. Vojtech Jancik

AÑO: 2011

Jurado Asignado

Dr. Jesús Valdés Martínez	Presidente
Dr. Noé Zúñiga Villarreal	Vocal
Dr. Juventino García Alejandre	Vocal
Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez	Vocal
Dra. Eugenia Josefina Aldeco Perez	Secretaria

Declaratoria

Este trabajo se realizó en el laboratorio 1-1 del Instituto de Química y en el Laboratorio de Química Inorgánica 2 del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS) bajo la dirección del Dr. Vojtech Jancik.

Los resultados de este trabajo fueron presentados en el Encuentro de Química Inorgánica EQI-2009 (Toluca, Edo de México) y EQI-2011 (Guadalajara, Jalisco), en el 6th International Congress of Young Students (YoungChem2008) en Cracovia, Polonia y en el 1st EuCheMS Inorganic Chemistry Conference, en Manchester, Inglaterra (2011). También se presentó en los simposios internos (2008, 2010) del Instituto de Química y en el QuimiUNAM 2010.

La investigación resultante de este trabajo es original, hasta la fecha se ha publicado un artículo derivado de esta investigación y ninguna parte de los resultados aquí presentados pertenece a otras tesis.

A los mejores y más amorosos tutores... mis padres.

I grew up with ambition and determination without which I would have been a good deal happier. I thought a lot and developed the far-away look of a dreamer, for it was always the distant heights which fascinated me and drew me to them in spirit. I was not sure what could be accomplished by means of tenacity and little else, but the target was set high and each rebuff only saw me more determined to see at least one major dream through to its fulfillment

Earl Denman

De los dóciles y humildes pueden salir los santos, pero pocas veces los sabios

Santiago Ramón y Cajal

Agradecimientos

Agradezco al Dr. Jancik por el apoyo recibido. También a mi Comité Tutelar y a los miembros del Jurado de este examen, gracias a los cuales este es un mejor trabajo.

Se agradece a todo el personal del Instituto de Química de la UNAM y el Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UNAM-UAEM (CCIQS). En especial a la M en C. Ma. de las Nieves Zavala Segovia por todo el apoyo en la obtención de los espectros de NMR, a la M. En C. Alejandra Nuñez y a la Q.F.B. Ma. del Rocío Patiño Maya (espectros de IR), Lizbeth Triana Cruz (espectroscopía de masas) y a la Dra. Marisol Reyes Lezama y el Dr. Rubén Alfredo Toscano, por su colaboración en los estudios de difracción de rayos-X. Agradezco también al Posgrado en Ciencias Químicas y todo su personal por la ayuda brindada.

A todos mis compañeros (y ex-compañeros) de laboratorio. En particular a Paulina Gómora por toda su ayuda y apoyo, a Raúl Huerta por muchas y excelentes colaboraciones y a Miriam Velásquez.

Agradezco al CONACyT por la beca de doctorado (no. 223863) y beca mixta. El apoyo económico de DGAPA-UNAM (PAPIIT IN-211910) y CONACyT (Proyecto No. 79531) también ha sido indispensable.

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

Abstract

Herein we report on the synthesis of the first families of molecular gallosilicates and gallophosphites. Such families are of interest because of its structural similarity to porous materials such as zeolites and phosphates. As a consequence, this dissertation describes the synthesis and reactivity studies of molecular gallosilicates and phosphites, in particular, our efforts towards a rational design of molecular multimetallic compounds.

In this realm, the reaction between the silanediol $(\text{HO})_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2$ and gallium amides, $\text{LGaCl}(\text{NH}^t\text{Bu})$ and $\text{LGa}(\text{NHEt})_2$ ($\text{L} = [\text{HC}\{\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})\}_2]$, $\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$), respectively, resulted in the facile isolation of molecular gallosilicates $\text{LGaCl}(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (**1**) and $\text{LGa}(\text{NHEt})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (**2**). Compound **2** easily reacts with 1 equivalents of water to form the unique gallosilicate-hydroxide $\text{LGa}(\text{OH}\cdot\text{THF})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (**3**). Furthermore, when $\text{LGa}(\text{NHEt})_2$ reacts with two equivalents of $(\text{HO})_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2$ it is possible to isolate disilicate $\text{LGa}[(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$ (**4**). Compounds **1–4** contain the simple GaOSiO_3 framework and are the first structurally authenticated molecular gallosilicates. These compounds may be used not only as models for gallosilicate-based materials but also as further reagents because of the presence of reactive functional groups attached to both gallium and silicon atoms.

Accordingly, molecular heterometallic compounds were obtained from the reactions between compound **3** and group 4 metal amides $\text{M}(\text{NMe}_2)_4$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) or $\text{M}(\text{NEt}_2)_4$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$), LiHMDS ($\text{HMDS} = \text{bis}(\text{trimethylsilyl})\text{amine}$), AlMe_3 , GaMe_3 or ZnMe_2 . The reactions between compound **4** and group 4 metal amides were also explored. As a result, a wide variety of multimetallic compounds were isolated and fully characterized. The obtained compounds showed considerable structural diversity, with compounds ranging between two and five metal atoms, inorganic cycles and spirocyclics of 6, 8 and up to 12 atoms. Diverse bonding and coordination modes have also been observed.

On the other hand, the reaction of $\text{LGa}(\text{NHEt})_2$ and diethylphosphite ($\text{HP}(\text{O})(\text{OEt})_2$) yielded gallophosphite $\text{LGa}(\text{NHEt})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2$ (**21**), which upon controlled hydrolysis cleanly produced hydroxy-gallophosphite $\text{LGa}(\text{OH})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2$ (**22**). Compounds **21** and **22** were used in reactions with assorted metallic precursors. However, the only multimetallic compound isolated was the one resulting from the reaction between **21** and GaMe_3 , and was identified as the adduct $\text{LGa}(\text{NHEt})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2\text{GaMe}_3$ (**25**). Attempts to oxidize compound **22** to the phosphate $\text{LGa}(\text{OH})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$ (**23**) proved to be futile.

We have attributed the limited reactivity of gallophosphites **21** and **22** to the highly acidic nature of these compounds, particularly that imposed by the Ga-O-P fragments. Such rationalization is in agreement with results obtained for related aluminophosphites, which showed similar behavior.

Furthermore, we have demonstrated in the synthesis of compounds **3** and **22**, that $\text{LGa}(\text{NHEt})_2$ is a very useful precursor as both the amide groups can be replaced stepwise resulting in asymmetric substitutions.

Finally, the multicomponent nature and high thermal stability of the inorganic cores in the obtained multimetallic compounds suggest that they might undergo a clean transformation to mixed-metal oxides.

Abreviaturas

AE	Análisis elemental
Ar	2,6- <i>i</i> Pr ₂ C ₆ H ₃ (2,6-di-isopropilfenilo)
arom.	Aromático
ⁿ Bu	Grupo <i>n</i> -butilo
^t Bu	Grupo <i>tert</i> -butilo
calc.	Calculado
Cp	Ciclopentadienilo
CSD	Cambridge Structural Database
<i>d</i>	Señal doble
<i>d_n</i>	Número de átomos de deuterio por molécula
δ	Desplazamiento químico
desc.	Descomposición
equiv.	Equivalente(s)
EM-IE	Espectrometría de masas por impacto electrónico
Φ	Grupo fenilo
HMDS	Hexametildisilazano
IR	Espectroscopía infrarroja
<i>i</i> Pr	Grupo isopropilo
λ	Longitud de onda
L	Ligante [{{(2,6- <i>i</i> Pr ₂ C ₆ H ₃)NC(Me)} ₂ CH]-
LiHMDS	Hexametildisilazanuro de litio
Ln	Metal lantánido
<i>m</i>	Señal múltiple (multiplete)
$\tilde{\nu}$	Número de onda en espectroscopía infrarroja
μ	Puente
M	Metal

<i>M</i>	Concentración molar
<i>M</i> ⁺	Ion molecular
Me	Grupo metilo
<i>m/z</i>	Relación masa/carga
P.f.	Punto de fusión
ppm	Partes por millón
prom.	Promedio
ρ	Densidad
R, R', R''	Sustituyente orgánico
Rend.	Rendimiento
refls.	Reflexiones
RMN	Resonancia magnética nuclear
<i>s</i>	Señal simple (singulete)
<i>sa</i>	Señal ancha
SBU	Unidad secundaria de construcción
sept.	Septeto
SSP	Precursor de una sola fuente
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
<i>V</i>	Volumen
X	Halógeno (F, Cl, Br, I)
Z	Número de moléculas por celda unitaria

Índice

Abstract.....	7
Abreviaturas.....	9
Índice.....	11
Lista de Figuras.....	12
Lista de Esquemas.....	13
Lista de Tablas.....	13
1 Introducción.....	14
2 Antecedentes.....	15
2.1 Materiales Porosos.....	15
2.1.1 Zeolitas.....	15
2.1.2 Materiales Tipo Fosfato.....	16
2.2 Modelos Moleculares.....	17
2.2.1 Metalosilicatos.....	17
2.2.2 Metalofosfatos y Metalofosfitos.....	19
2.3 Ligantes β -dicetiminato.....	20
2.3.1 Aluminosilicatos con ligantes β -dicetiminato.....	21
2.3.2 Aluminofosfitos con ligantes β -dicetiminato.....	23
2.4 Precursores para la Síntesis de Galosilicatos y Galofosfitos.....	24
3 Hipótesis.....	26
4 Objetivos.....	27
5 Resultados y Discusión.....	28
5.1 Silicatos.....	28
5.1.1 Síntesis de Galosilicatos Bifuncionales.....	28
5.1.2 Síntesis de Galosilicatos Multimetálicos.....	35
5.2 Fosfitos y Fosfatos.....	55
5.2.1 Síntesis de Galofosfitos y Fosfatos Bifuncionales.....	55
5.2.2 Síntesis de Galofosfitos Multimetálicos.....	63
6 Conclusiones.....	66
7 Sección Experimental.....	68
7.1 Consideraciones Generales.....	68
7.2 Materias Primas.....	69
7.3 Síntesis de Compuestos.....	70
7.3.1 Síntesis de $\text{LGa}(\text{Cl})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (1).....	70
7.3.2 Síntesis de $\text{LGa}(\text{NHet})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (2).....	70
7.3.3 Síntesis de $\text{LGa}(\text{OH}\cdot\text{THF})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (3).....	71
7.3.4 Síntesis de $\text{LGa}[(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2]$ (4).....	72
7.3.5 Síntesis de compuestos multimetálicos derivados del compuesto 3	72
7.3.5 Síntesis de compuestos multimetálicos derivados del compuesto 4	78
7.3.6 Síntesis de $\text{LGa}(\text{NHet})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2$ (21).....	81
7.3.7 Síntesis de $\text{LGa}(\text{OH})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2$ (22).....	81

7.3.8 Síntesis de $\text{LGa(OH)(}\mu\text{-O)P(S)(OEt)}_2$ (24)	82
7.3.9 Síntesis de $\text{LGa(NHEt)(}\mu\text{-O)P(OEt)}_2\text{GaMe}_3$ (25).....	83
7.3.10 Síntesis de $\text{LGa(Me)(}\mu\text{-O)P(OEt)}_2$ (26)	84
7.4 Información Cristalográfica	85
8 Referencias	92
9 Publicaciones Derivadas.....	97

Lista de Figuras

Figura 1. Separación de gases usando un material tipo fosfato.....	15
Figura 2. Galosiloxanos informados por Chisholm y Veith.....	18
Figura 3. Ejemplos de galofosfatos moleculares informados.	20
Figura 4. Representación general de un ligante β -dicetiminato.....	20
Figura 5. Ligante β -dicetiminato LH.....	20
Figura 7. Estructuras de los compuestos multimetálicos objetivo propuestos.	26
Figura 8. Espectro de RMN ^1H a 300 MHz del compuesto 3 con (abajo) y sin (arriba) THF.....	30
Figura 9. Espectro de RMN ^1H a 500 MHz y espectro de IR del compuesto 4 (KBr).....	31
Figura 10. Estructuras cristalinas de los compuestos 1-4	33
Figura 11. Espectros de RMN ^1H a 500 MHz de los compuestos 5-11 (C_6D_6).....	37
Figura 12. Espectros de RMN ^1H a 500 MHz de los compuestos 5-11 (C_6D_6) mostrando la región entre 2.8 y 5 ppm.....	38
Figura 13. Espectro $^1\text{H}/^1\text{H}$ gCOSY a 500 MHz del compuesto 11 (C_6D_6).	38
Figura 14. Estructuras cristalinas de los compuestos 5-11	41
Figura 15. Sobreposición de los anillos inorgánicos en los compuestos 5 (azul), 6 (amarillo), 7 (verde) y 8 (rojo).....	42
Figura 16. Sobreposición de los anillos inorgánicos de 9 (azul), 10 (verde) y 11 (rojo).....	42
Figura 17. Estructura cristalina del compuesto 12	45
Figura 18. Estructuras cristalina del compuesto 13	47
Figura 19. Estructura cristalina del compuesto 15	49
Figura 20. Estudio de RMN ^1H a temperatura variable del compuesto 17 (500 MHz, tol-d_8).....	52
Figura 21. Estudio de RMN ^1H a temperatura variable del compuesto 19 (500 MHz, tol-d_8).....	52
Figura 22. Estructuras cristalinas de los compuestos 17 y 20	53
Figura 23. Espectro de RMN ^1H a 500 MHz del compuesto 21 mostrando únicamente la región entre 0 y 5 ppm.....	56
Figura 24. Espectro $^1\text{H}/^1\text{H}$ gCOSY a 500 MHz del compuesto 21	57
Figura 25. Espectro de RMN ^1H a 500 MHz del compuesto 22	58
Figura 26. Estructuras cristalinas de los compuestos 21 y 22	59
Figura 27. Espectro $^1\text{H}/^1\text{H}$ gCOSY a 500 MHz del compuesto 24	62
Figura 28. Estructura cristalina del compuesto 24	63
Figura 29. Estructuras cristalinas de los compuestos 25 y 26	65
Figura 30. Compuestos 1-4	66
Figura 31. Compuestos 5-15	67
Figura 32. Galofosfitos 21 , 22 y 25	67
Figura 33. Espectro de RMN ^1H a 500 MHz del compuesto 16 a 25 °C.....	78
Figura 34. Espectro de RMN ^1H a 500 MHz del compuesto 17 a 25 °C.....	79
Figura 35. Espectro de RMN ^1H a 500 MHz del compuesto 19 a 25 °C.....	80
Figura 36. Espectro de RMN ^1H a 500 MHz del compuesto 20 a 25 °C.....	80

Lista de Esquemas

<i>Esquema 1. Aluminosilicatos informados por Jancik y Cea-Olivares.....</i>	<i>21</i>
<i>Esquema 2. Aluminosilicatos multimetálicos reportados por Jancik, Cea-Olivares y colaboradores.....</i>	<i>22</i>
<i>Esquema 3. Aluminofosfitos reportados por Jancik y colaboradores.....</i>	<i>23</i>
<i>Esquema 4. Aluminofosfitos multimetálicos reportados por Jancik.....</i>	<i>24</i>
<i>Esquema 5. Amiduros de galio y su reactividad.....</i>	<i>25</i>
<i>Esquema 6. Estrategia sintética para la obtención de metaloligantes.....</i>	<i>28</i>
<i>Esquema 7. Obtención del galosilicato 1.....</i>	<i>28</i>
<i>Esquema 8. Síntesis de los compuestos 2 y 3.....</i>	<i>29</i>
<i>Esquema 9. Síntesis del galosilicato 4.....</i>	<i>30</i>
<i>Esquema 10. Síntesis de los compuestos multimetálicos 5–11.....</i>	<i>36</i>
<i>Esquema 11. Síntesis de 12.....</i>	<i>44</i>
<i>Esquema 12. Síntesis de 13 y 14.....</i>	<i>46</i>
<i>Esquema 13. Síntesis de 15.....</i>	<i>48</i>
<i>Esquema 14. Síntesis de los compuestos multimetálicos 16–20.....</i>	<i>51</i>
<i>Esquema 15. Síntesis de los compuestos 21 y 22.....</i>	<i>55</i>
<i>Esquema 16. Síntesis de los compuestos 23 y 24.....</i>	<i>61</i>
<i>Esquema 17. Síntesis de los compuestos 25 y 26.....</i>	<i>64</i>

Lista de Tablas

<i>Tabla 1. Caracterización de los compuestos 1–4 mediante IR y RMN ¹H.....</i>	<i>32</i>
<i>Tabla 2. Distancias (Å) y ángulos (°) selectos para los compuestos 1–4.....</i>	<i>34</i>
<i>Tabla 3. Resumen de datos estructurales para los compuestos 5–11.....</i>	<i>39</i>
<i>Tabla 4. Distancias (Å) y ángulos (°) selectos para los compuestos 5–11.....</i>	<i>40</i>
<i>Tabla 5. Distancias (Å) y ángulos (°) selectos del compuesto 12.....</i>	<i>45</i>
<i>Tabla 6. Distancias (Å) y ángulos (°) selectos del compuesto 13.....</i>	<i>47</i>
<i>Tabla 7. Distancias (Å) y ángulos (°) selectos del compuesto 15.....</i>	<i>49</i>
<i>Tabla 8. Distancias (Å) y ángulos (°) selectos para los compuestos 16–17 y 19–20.....</i>	<i>54</i>
<i>Tabla 9. Distancias(Å) y ángulos(°) selectos para los compuestos 21–22.....</i>	<i>59</i>
<i>Tabla 10. Datos cristalográficos de los compuestos 1–4.....</i>	<i>85</i>
<i>Tabla 11. Datos cristalográficos de los compuestos 5–8.....</i>	<i>86</i>
<i>Tabla 12. Datos cristalográficos de los compuestos 9–11.....</i>	<i>87</i>
<i>Tabla 13. Datos cristalográficos de los compuestos 12–15.....</i>	<i>88</i>
<i>Tabla 14. Datos cristalográficos de los compuestos 16, 17, 19, 20.....</i>	<i>89</i>
<i>Tabla 15. Datos cristalográficos de los compuestos 21, 22 y 24.....</i>	<i>90</i>
<i>Tabla 16. Datos cristalográficos de los compuestos 25 y 26.....</i>	<i>91</i>

1 Introducción

Los compuestos multimetálicos son de interés ya que la presencia de dos o más metales en una molécula pueden conferir a ésta actividades y/o propiedades físicas y químicas novedosas o mejoradas. En general, esto se atribuye a efectos cooperativos entre los centros metálicos.¹ En particular, los materiales porosos multimetálicos de tipo zeolita y fosfato son de interés dadas sus diversas aplicaciones catalíticas y tecnológicas,² tales como en la polimerización de olefinas,³ en el proceso de refinamiento de petróleo,⁴ en la remoción de gases contaminantes,⁵ como agentes secantes,⁶ intercambiadores iónicos,⁷ soportes catalíticos,⁸ entre otros.^{2,9}

Sin embargo, el estudio de los mecanismos de formación y catálisis de estos materiales es difícil y hasta la fecha no se ha logrado el completo entendimiento de los mismos. En este marco, el desarrollo de modelos moleculares que permitan un mejor entendimiento de estos materiales a nivel molecular es fundamental para la química moderna. Las ventajas de obtener sistemas moleculares que representen la composición estructural de materiales son claras, pues éstos pueden verse como modelos de las unidades básicas que componen dichos sistemas, con la virtud de ser entidades discretas solubles, lo que permite utilizarlas para estudiar las reacciones que suceden en estos materiales.¹⁰ Además, dichos sistemas han demostrado ser útiles como precursores de una sola fuente (SSP, *Single Source Precursors*) para la obtención de materiales multimetálicos regulares.^{10a-h,11}

En la literatura se encuentran numerosos ejemplos de modelos moleculares de silicatos, fosfatos y fosfitos de aluminio. Sin embargo, a pesar de que se conocen diversos materiales de tipo galosilicatos^{4b,5a,10f,12} y galofosfatos^{5a,10d,10g,12d,13} con aplicaciones importantes,^{2a,5a,9g} hasta la fecha no existen ejemplos de galosilicatos o galofosfitos moleculares.

En este trabajo se presenta la síntesis de los primeros galosilicatos y galofosfitos moleculares informados hasta el momento, así como su uso en la formación de compuestos moleculares multimetálicos.

2 Antecedentes

2.1 Materiales Porosos

En general, los materiales porosos son de interés comercial y científico gracias a su capacidad de interactuar con átomos, iones y moléculas no sólo en su superficie si no a través de toda su estructura, lo que hace a estos materiales altamente activos y eficientes. Adicionalmente, estos materiales ofrecen la posibilidad de variar la porosidad y composición química de los mismos,^{2,9e,9g} por lo que en las últimas décadas han encontrado diversas aplicaciones; desde el intercambio iónico,^{5b,14} catálisis,^{4b,5a,b,15} adsorción y separación de gases¹⁶ (figura 1), hasta otras aplicaciones como en la síntesis de fármacos finos,^{2a,17} aplicaciones electrónicas^{2a,17} y en la liberación controlada de medicamentos.^{2,9e,9g,18}

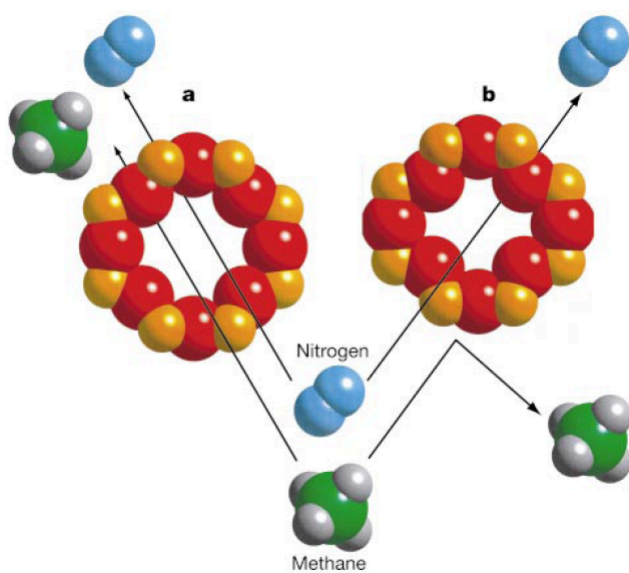


Figura 1. Separación de gases usando un material tipo fosfato (imagen tomada de ref, 2a).

Dada su versatilidad y cristalinidad, dos de los materiales porosos más estudiados son las zeolitas y los fosfatos metálicos. En las secciones 2.1.1 y 2.1.2 se describen las principales características de las zeolitas y los fosfatos metálicos, y en particular, el papel del galio en dichos materiales.

2.1.1 Zeolitas

Las zeolitas pertenecen a una familia de materiales microporosos con gran variedad estructural –los tectosilicatos. La principal característica de las zeolitas es que forman canales tridimensionales de muy diversas estructuras.^{12b,19} Gracias a su variedad estructural y composición química, las zeolitas pueden utilizarse como mallas moleculares o agentes catalíticos.^{2b,6c,6e,12b,15f,15i,20}

Tradicionalmente, las zeolitas son redes tridimensionales formadas de aluminosilicatos con cationes y moléculas de disolventes ocupando el espacio intercrystalino.^{2b,6a,b} Sin embargo, recientemente se ha mostrado que es también posible sintetizar o modificar materiales tipo zeolita mediante la sustitución de los átomos en su esqueleto (i.e Ga por Al).^{4b,15d,21} Asimismo, se ha observado que la inclusión de otros elementos –tanto metales como no metales– en las zeolitas puede generar estructuras novedosas y/o mejorar las propiedades catalíticas del material; inclusive concentraciones extremadamente bajas de otros metales pueden afectar drásticamente las propiedades del material (0.2 % de átomos).^{6c,d} Es por esto que en épocas recientes se han realizado diversos esfuerzos para incorporar uno o más metales dentro de la estructura de diferentes zeolitas.^{2b,6c,d,7}

2.1.1.1 Zeolitas con Galio

Dada su posición relativa en la tabla periódica y sus propiedades químicas, uno de los reemplazos lógicos para el aluminio en el esqueleto de las zeolitas es el galio. La incorporación de galio en estructuras zeolíticas ha mostrado tener un efecto importante en las propiedades de estos materiales.^{5a} De hecho, la incorporación de galio en zeolitas ha resultado en materiales con diversas aplicaciones comerciales. Específicamente, zeolitas con galio se usan para catalizar la alquilación, isomerización y desproporción de compuestos aromáticos, la aromatización de alquenos pequeños (proceso Cyclar),²² así como en la síntesis catalítica de fenol a partir de benceno.^{15c,21b,23}

2.1.2 Materiales Tipo Fosfato

En 1982 se dio a conocer la primera familia de óxidos cristalinos microporosos sintéticos de tipo zeolita – los aluminofosfatos.²⁴ A partir de este descubrimiento, comenzó el desarrollo de un gran número de materiales aluminofosfato con estructuras novedosas y composiciones variadas. Rápidamente estos materiales encontraron un lugar en la industria, donde son utilizados como catalizadores y mallas moleculares para la adsorción y separación de iones o gases.^{2b,5a,9a-e,25}

2.1.2.1 Materiales tipo Fosfato con Galio

En particular, los galofosfatos pueden dar lugar a estructuras similares a las obtenidas con aluminio así como a estructuras completamente novedosas.^{5a,12b} Consecuentemente, estos materiales han sido utilizados en la reducción catalítica de óxidos de nitrógeno^{5a,b,5e,f} y en la activación de etano^{21b,26} y propano.^{15d}

2.2 Modelos Moleculares

El estudio de los mecanismos de formación y catálisis de materiales porosos es complicado y hasta la fecha no se ha logrado el completo entendimiento de los mismos. Otra de las problemáticas en el campo, es conocer el grado de incorporación de los iones metálicos o la posición que ocupan en la estructura final. Sin embargo, los estudios al respecto son por demás complicados,^{2b,4a,6e,27} debido a que el contenido de metales es muy bajo ya que el uso de técnicas espectroscópicas se encuentra limitado por la baja (o nula) solubilidad de estos materiales.

Los modelos moleculares de materiales, son sistemas discretos que representan la composición estructural de los minerales o materiales extendidos, es decir, de las unidades básicas que componen a éstos pero con el atributo de ser entidades discretas solubles, lo que permite utilizarlas para estudiar las reacciones y procesos que suceden dentro de los materiales.^{10c,d,10i,j} Además, dichos sistemas han demostrado ser útiles como precursores de una sola fuente (SSP, *Single Source Precursors*) para la obtención de materiales multimetálicos regulares, pues los métodos tradicionales, como sol-gel, dan lugar a materiales no homogéneos.^{10c,d,11,28}

Los compuestos moleculares que representan las unidades básicas de las zeolitas y de los materiales tipo fosfato son los metalosilicatos y los metalofosfatos respectivamente. A continuación se describen las principales contribuciones en el área de metalosilicatos y metalofosfatos moleculares.

2.2.1 Metalosilicatos

Un metalosilicato está definido como una entidad que contiene la unidad $M-O-SiO_3$, donde M puede ser cualquier metal. Es importante resaltar que este tipo de estructuras son las unidades básicas presentes en zeolitas naturales y sintéticas.^{12d,22a,b}

Los silicatos metálicos tienen una alta tendencia a la autocondensación, por lo que usualmente, son obtenidos como agregados poliméricos amorfos de composición no homogénea, lo que dificulta su estudio y el uso de este tipo de compuestos para reacciones posteriores. Es por esto que tradicionalmente se han usado los siloxanos ($R_nSi(OH)_{4-n}$; R = alquilo, arilo; $n = 1-3$) para el estudio de este tipo de sistemas, ya que a pesar de tener menor similitud estructural y menores posibilidades de funcionar como precursores de una sola fuente, pueden ser sintetizados y manipulados con mayor facilidad gracias a la estabilidad provista por el enlace Si-C.^{10a,10c,10f,10i,j,11b,28a,b,29}

2.2.1.1 Metalosilicatos de Aluminio (Aluminosilicatos)

De manera similar a lo que ocurre con los silicatos, los metales del grupo 13 y en particular el aluminio tienen una alta tendencia a formar agregados oligoméricos.^{12c,28c,29m,30} Consecuentemente, aislar aluminosilicatos discretos es muy difícil, lo que se ve reflejado en el número limitado de aluminosilicatos moleculares informados a la fecha.^{28a,29f,29m,31} De hecho, la mayoría de los aluminosilicatos moleculares conocidos hasta la fecha han sido informados por nuestro grupo de investigación (vea sección 2.3.1).³²

2.2.1.2 Metalosilicatos de Galio (Galosilicatos)

Por razones análogas a las de los aluminosilicatos, la obtención de galosilicatos moleculares se ha visto limitada por la acidez de los centros metálicos y la del silicato, pues los anteriores promueven la auto-asociación y la formación de oligómeros o estructuras extendidas. Adicionalmente, en el caso del galio, la escasez de precursores ha restringido aun más el desarrollo de química en esta área; de hecho, hasta la fecha no se ha documentado la síntesis de algún galosilicato molecular.^{4b,5a,6b,10f,12c,33}

En este sentido, las contribuciones en el área corresponden a la síntesis de sistemas galosiloxano, partiendo de derivados $R_n\text{Si}(\text{OH})_{4-n}$ ($R = \text{alquilo, arilo; } n = 1 - 3$), los cuales han servido para obtener algunas estructuras poliédricas que contienen el fragmento Ga-O-Si (*vide infra*, figura 3). Los siloxanos tienen uno o más enlaces Si-C en lugar de Si-O, lo que los hace más estables (en particular a la hidrólisis) y fáciles de manejar, pero los hace malos como precursores de materiales, ya que dada la estabilidad del enlace Si-C, los materiales resultantes suelen tener contaminación de carburo de silicio (SiC) y carbono cuando son sometidos a los métodos tradicionales para formación de materiales como pirólisis, solvotermólisis o sol-gel.^{10a,10c,10f,10i,j,11b,28a,b,29,34} Algunos ejemplos de galosiloxanos moleculares informados por los grupos de Chisholm³⁵ y Veith,^{11b} se muestran en la figura 2.

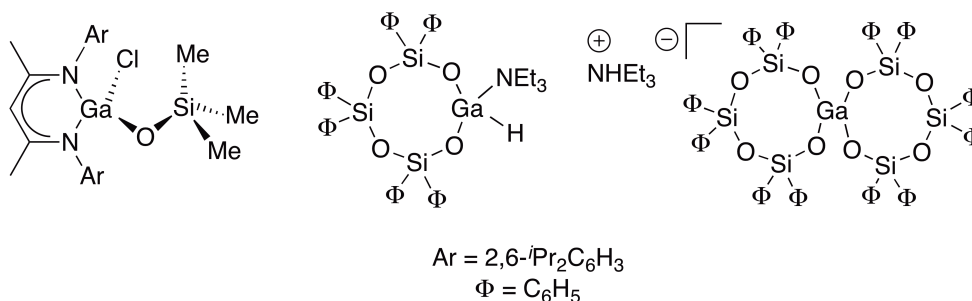


Figura 2. Galosiloxanos informados por Chisholm y Veith.

2.2.2 Metalofosfatos y Metalofosfitos

Los compuestos moleculares que mejor representan a los materiales tipo fosfato son los metalofosfitos y metalofosfatos, los cuales son compuestos que contienen la unidad M–O–P (M = metal) con el átomo de fósforo unido únicamente a oxígenos y en estado de oxidación +III y +V, respectivamente. El interés en metalofosfatos surge poco después de 1982, cuando Flanigen y colaboradores informaron acerca de un nuevo tipo de materiales porosos: los aluminofosfatos, que a su vez han sido utilizados para una gran variedad de aplicaciones (ver sección 2.1.2).^{2a,9g,24,36}

Consecuentemente, en las últimas décadas, el estudio de estos materiales se ha incrementado notablemente, lo que ha generado una gran variedad de metalofosfatos. entre los cuales, aquellos que contienen aluminio y galio son los más estudiados, pues son estos los metales que han producido una mayor variedad de materiales y por lo tanto, un mayor interés.^{2a,6d,9a-d,9g,10e,10g,13a,13e,13g,15g,24-25,31e,36-37}

2.2.2.1 Metalofosfatos y Metalofosfitos del Grupo 13

Dada su relación composicional con el aluminofosfato reportado por Flanigen,²⁴ los metalofosfatos más estudiados han sido los aluminofosfatos y en general los fosfatos con metales del grupo 13.^{2a,9g,36} La mayoría de éstos se han sintetizado utilizando ésteres del ácido fosfórico, $((RO)_2P(O)(OH))$; (R = tert-butil), y $(RO)P(O)(OH)_2$; (R = 2,6-di-isopropil-fenil) como materias primas, los cuales han dado lugar a la formación de fosfatos poliméricos, estructuras bidimensionales y algunos agregados moleculares.^{6d,9b,c,10e,13f,25a,25c,37e,f,38}

Por su parte, los metalofosfitos moleculares del grupo 13 son bastante escasos. A la fecha no se conocen metalofosfitos moleculares con galio, indio o talio y sólo existen un par de informes en los que se ha reportado la síntesis y caracterización estructural de aluminofosfitos moleculares. El primero fue el grupo de trabajo de Richardson^{13g,37b} y más tarde nuestro grupo informó algunos de estos compuestos, los cuales a su vez han sido utilizados en la síntesis de compuestos heterometálicos (sección 2.3.2).³⁹

2.2.2.2 Galofosfatos Moleculares

Es importante destacar que todos los galofosfatos informados hasta el momento tienen carácter oligomérico. La figura 3 muestra algunos ejemplos de galofosfatos moleculares previamente informados.^{13a,13e,13g,37g,40}

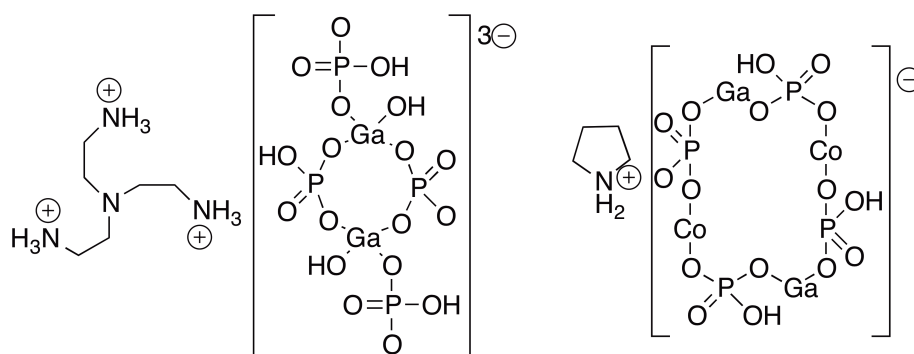


Figura 3. Ejemplos de galofosfatos moleculares informados por Mason.

2.3 Ligantes β -dicetiminato

Debido a su alta acidez, los compuestos con metales del grupo 13 tienden a formar agregados oligo o poliméricos. Consecuentemente, para lograr estabilizar especies discretas con metales del grupo 13 es necesario utilizar un ligante con las características adecuadas que permita conferir a los nuevos compuestos estabilidad electrónica y termodinámica, así como cierto impedimento estérico que evite la formación de agregados.^{6a,41}

Uno de los ligantes más utilizados para este propósito son los ligantes tipo β -dicetiminato.⁴² Entre las características de estos ligantes destacan su capacidad para formar fuertes enlaces con metales y su gran capacidad de modular los requerimientos electrónicos y estéricos del centro metálico, principalmente mediante la variación de R' (figura 4).⁴²

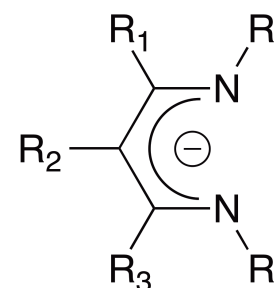


Figura 4. Representación general de un ligante β -dicetiminato.

Se conocen diversos modos de coordinación para ligantes β -dicetiminato en complejos metálicos, sin embargo la principal manera es la N,N' quelato, con el metal fuera del plano formado por el anillo $NCCCN$.⁴²

En particular, el ligante β -dicetiminato $HC[C(Me)N(Ar)]_2H$ (**LH**); $Ar = 2,6$ - $iPr_2C_6H_3$ (figura 5) ha mostrado ser ideal para estabilizar especies discretas con metales del grupo 13. El ligante **L** tiende a conferir estabilidad termodinámica y electrónica a los centros metálicos que coordina, por lo que ha permitido a la obtención de diversos y novedosos compuestos monoméricos del grupo 13. Entre ellos destacan los primeros compuestos monoméricos de aluminio y galio en el estado de oxidación +I, la primera diamida monomérica de galio, entre muchos otros.^{1c,33,42-43}

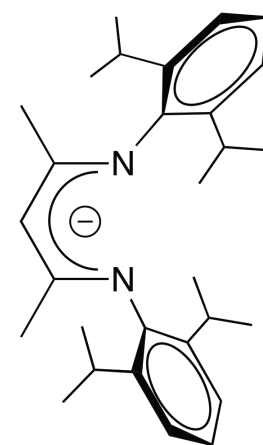
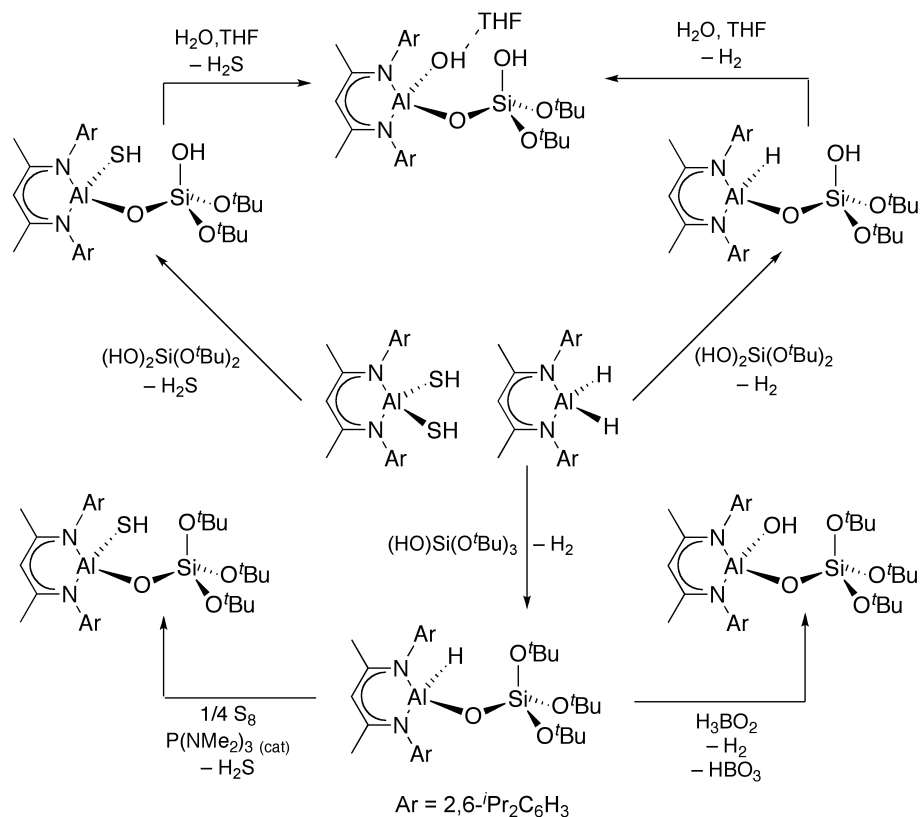


Figura 5. Ligante β -dicetiminato **L**.

El ligante **L** ha sido utilizado para estabilizar aluminosilicatos y aluminofosfitos moleculares, así como sus derivados multimetálicos. En las secciones 2.3.1 y 2.3.2 se discuten las investigaciones pertinentes.

2.3.1 Aluminosilicatos con ligantes β -dicetiminato

Recientemente, se describió la síntesis y caracterización estructural de una familia de aluminosilicatos soportados por un ligante β -dicetiminato. Adicionalmente, se demostró que es posible obtener compuestos con el fragmento Al-O-Si en buenos rendimientos a partir de los derivados: $\text{LAl}(\text{SH})_2$, LAlH_2 y los alcoxisilanoles $(\text{HO})_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2$ y $(\text{HO})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_3$, aprovechando la eliminación de subproductos volátiles como hidrógeno y ácido sulfhídrico para desplazar la reacción hacia productos (esquema 1).³²

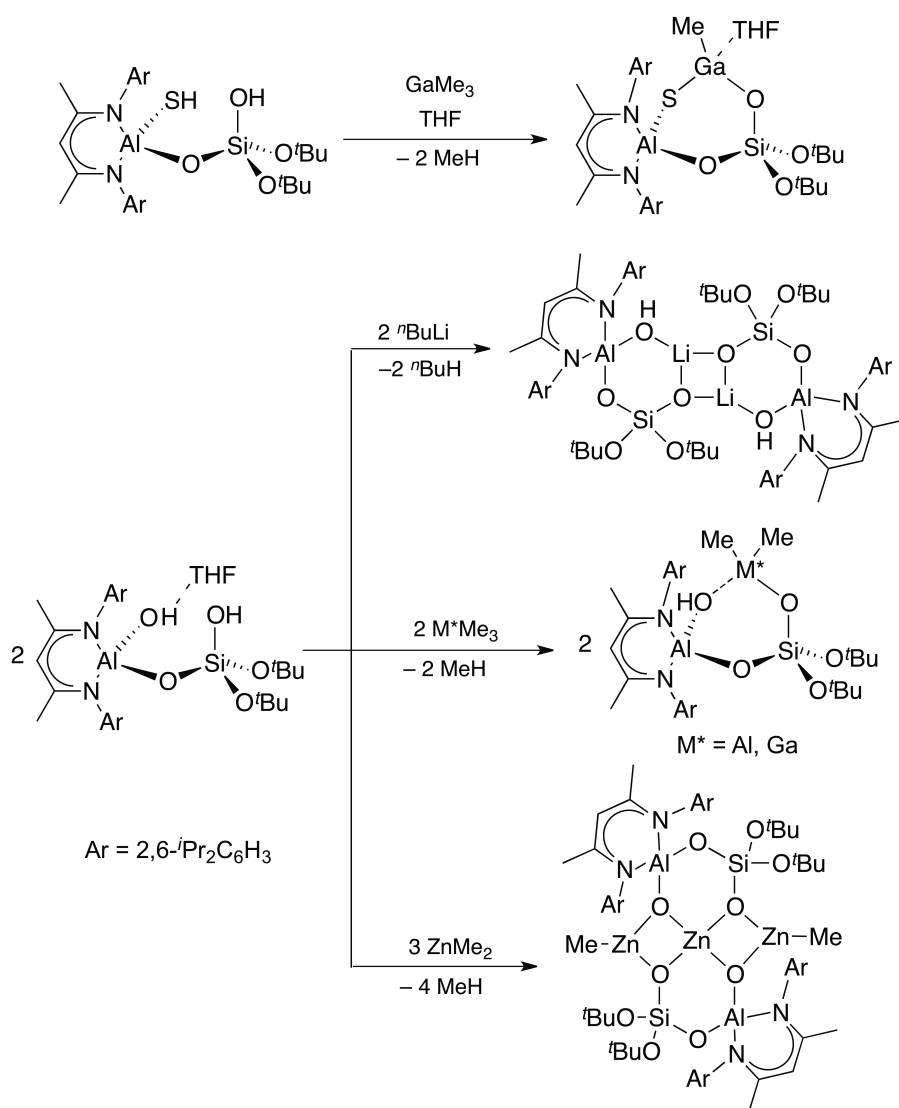


Esquema 1. Aluminosilicatos informados por Rascón-Cruz y colaboradores.

2.3.1.1 Aluminosilicatos Multimetálicos

Adicionalmente, se ha demostrado que mediante la incorporación de grupos funcionales lábiles en los aluminosilicatos (hidruros, hidrosulfuros e hidróxidos), es posible utilizar los mismos como precursores para compuestos moleculares multimetálicos (esquema 2).^{32b,c,44}

En dicho estudio, se encontró que el aluminosilicato $\text{LAl}(\text{OH}\cdot\text{THF})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2$ reacciona con metales (principalmente representativos), para formar un gran variedad de anillos inorgánicos, tales como los que se muestran en el esquema 2. Adicionalmente, se observó que el grupo hidroxilo unido al aluminio posee un carácter ligeramente ácido. De hecho, a pesar de múltiples intentos, sólo se logró su desprotonación en la reacción entre $\text{LAl}(\text{OH}\cdot\text{THF})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2$ y dimetilzinc. El uso de otros organometálicos, resultó en la formación de interacciones donador-aceptor de tipo $\text{Al}(\mu\text{-OH})\text{M}$. Por otro lado, el fragmento silanol (Si-OH) en $\text{LAl}(\text{OH}\cdot\text{THF})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2$ mostró tener un carácter mucho más ácido, ya que en todos los compuestos aislados formó un enlace formal con el metal utilizado (M-O-Si ; $\text{M} = \text{Al, In, Zn, Li}$).³²



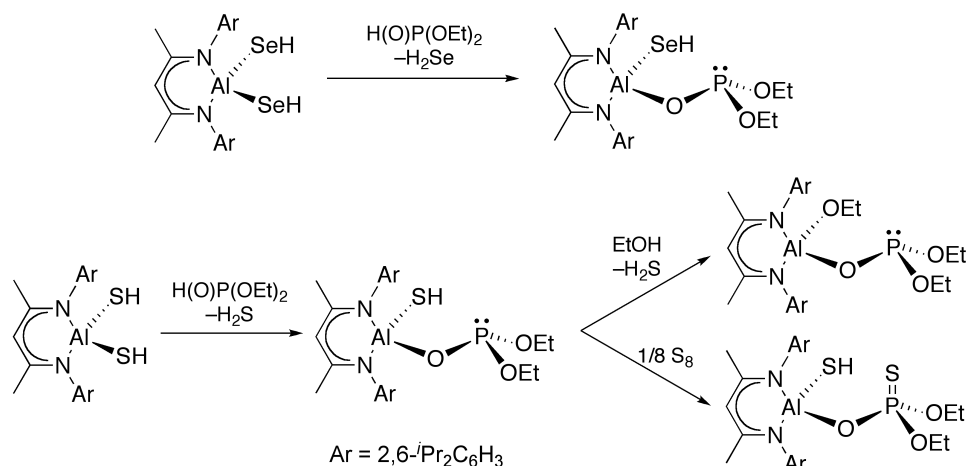
Esquema 2. Aluminosilicatos multimetálicos reportados por Rascón-Cruz y colaboradores.

Finalmente, Rascón-Cruz y colaboradores demostraron que el entorno estérico tiene una gran influencia en la reactividad de estos compuestos, pues la introducción de un grupo tertbutilo adicional en los

ligantes de tipo $\text{LAl(E)}(\mu\text{-O})\text{Si(O}^t\text{Bu)}_3$ ($\text{E} = \text{H, OH, SH}$, esquema 1) hace estos compuestos estables al aire e inertes frente a un nutrido grupo de precursores metálicos.³²

2.3.2 Aluminofosfitos con ligantes β -dicetiminato

Como se mencionó anteriormente (sección 2.2.2), a pesar de tener características apropiadas para ser precursores de materiales, los aluminofosfitos son compuestos muy escasos. En este marco, Gómora-Figueroa y colaboradores informaron la síntesis de algunos aluminofosfitos moleculares y un aluminotiofosfato estabilizados por el ligante β -dicetiminato **L** (esquema 3).⁴⁵



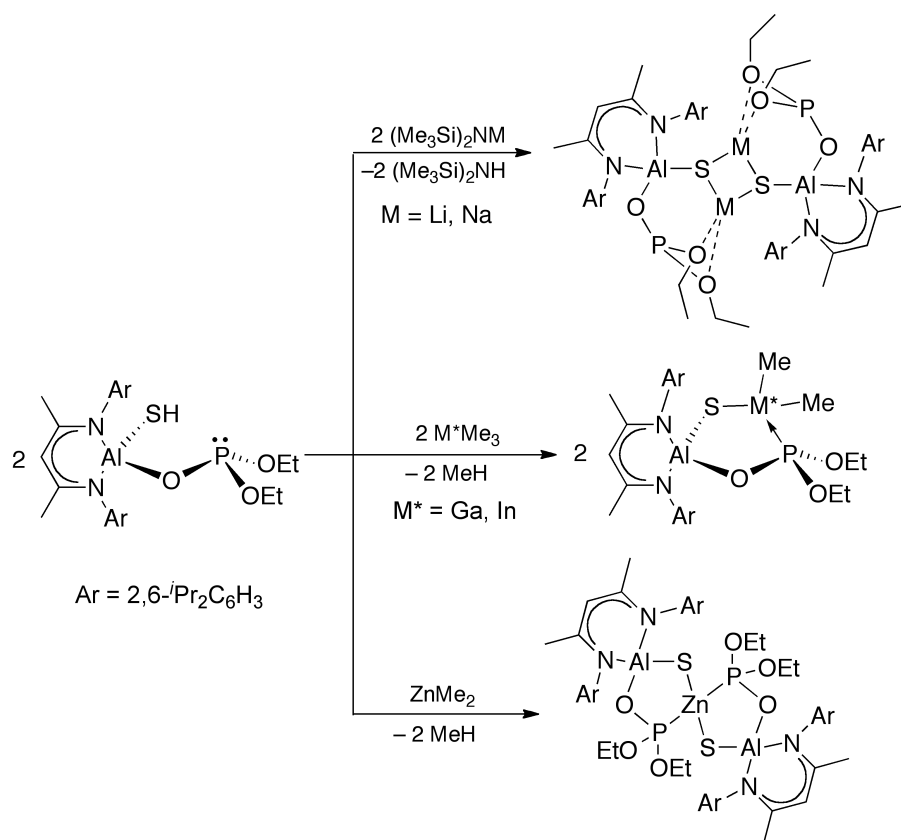
Esquema 3. Aluminofosfitos reportados por Gómora-Figueroa y colaboradores.

La metodología usada por Jancik consiste en la utilización de los precursores de aluminio LAl(SH)_2 ó LAl(SeH)_2 , los cuales, en combinación con dietilfosfito, resultan en la formación del fragmento Al-O-P mediante la pérdida de un equivalente del ácido correspondiente (H_2S ó H_2Se). La metodología descrita aprovecha el equilibrio tautomérico del dietilfosfito, $\text{H(O)P(OEt)}_2 \rightleftharpoons (\text{HO})\text{P(OEt)}_2$ ($\text{R} = \text{alquil, aril}$), la afinidad del átomo de aluminio por el oxígeno y la eliminación de un producto volátil para así desplazar la reacción hacia productos.⁴⁵

A pesar de diversos intentos, no fue posible obtener el hidrox-aluminofosfito: $\text{LAl(OH)}(\mu\text{-O})\text{P(OEt)}_2$. Presumiblemente, lo anterior se debe a que este compuesto es altamente sensible a trazas de agua y/o a agentes próticos, por los intentos de prepararlo resultaron en la formación de mezclas de productos y materias primas (**LH** y dietilfosfito). De manera similar, no fue posible oxidar $\text{LAl(SH)}(\mu\text{-O})\text{P(OEt)}_2$ para obtener el fosfato $\text{LAl(SH)}(\mu\text{-O})\text{P(O)}(\text{OEt})_2$.⁴⁵

2.3.2.1 Aluminofosfitos Multimetálicos

De manera análoga a las reacciones de silicatos descritas previamente (sección 2.3.1.1), se utilizó el grupo hidrosulfuro unido al aluminio (Al-SH) así como el par de electrones libre en el fósforo para estabilizar sistemas multimetálicos (esquema 4).^{39,45a}



Esquema 4. Aluminofosfitos multimetálicos reportados por Gómora-Figueroa.

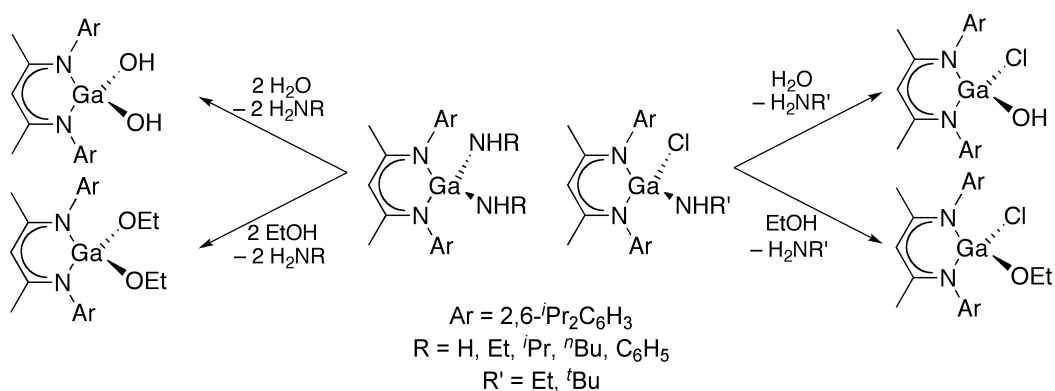
En estos estudios, se utilizaron principalmente metales de los bloques s y p, con lo que se logró obtener ciclos y espirociclos inorgánicos y al mismo tiempo que fue observado un nuevo modo de coordinación para el fragmento fosfito en el compuesto $[\{\kappa^4\text{-S,O,O-LAl(SLi)}(\mu\text{-O})\text{P(OEt)}_2\}_2]$.^{39,45a}

2.4 Precursores para la Síntesis de Galosilicatos y Galofosfitos

La ruta ideal para obtener galosilicatos y galofosfitos, análogos a los compuestos con aluminio previamente descritos (secciones 2.3.1 y 2.3.2), sería siguiendo una metodología sintética semejante.^{32,39} Sin embargo, lo anterior no es posible, debido a que los precursores análogos a los utilizados en la síntesis de aluminosilicatos y aluminofosfitos (LAlH_2 , LAl(SH)_2 y LAl(SeH)_2) son de acceso limitado o no han sido informados hasta el momento.^{43b,c,46}

Existen otros precursores como LGaCl_2 ó LGaMe_2 , lamentablemente, éstos han mostrado ser inadecuados para reacciones de protonólisis, ya sea por inercia química o bien, por que el subproducto de reacción (HCl) no es tolerado por los reactivos y/o productos.^{43b,c,46}

Recientemente se informó acerca de la síntesis de nuevos precursores de galio de tipo $\text{LGa}(\text{NHR})_2$ y $\text{LGa}(\text{Cl})(\text{NHR}')$ ($\text{R} = \text{Et}, ^i\text{Pr}, ^n\text{Bu}, \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}' = \text{Et}, ^t\text{Bu}$),³³ los cuales mostraron reactividad y selectividad favorables en reacciones de protonólisis (esquema 5) lo que los hace candidatos idóneos para la síntesis de compuestos con enlaces Ga-O . Adicionalmente, estos precursores tienen el atributo de eliminar un subproducto no ácido y volátil (amina primaria) el cual puede ser fácilmente eliminado del seno de la reacción, lo que a su vez facilita la purificación de los productos.³³



Esquema 5. Amiduros de galio y su reactividad.

3 Hipótesis

La alta energía del enlace Ga–O (353.5 kJ/mol),⁴⁷ junto con la liberación de aminas volátiles, permitirá la obtención de diversos metaloligantes de galio (figura 6), usando como precursores amiduros de galio de tipo LGa(NHR)₂ (R = Et, ⁱPr, ⁿBu) y compuestos con grupos OH.

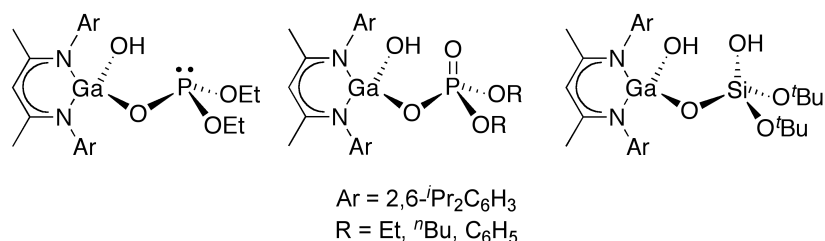


Figura 6. Estructuras de los compuestos hipotéticos.

Dichos metaloligantes podrán ser usados en combinación con precursores metálicos adecuados para formar compuestos multimetálicos, aprovechando la nucleofilia de los grupos OH y de átomos con pares de electrones libres presentes en los metaloligantes así como la posible generación de anillos de cinco o seis miembros (figura 7).^{1c,32-33,39,46,48}

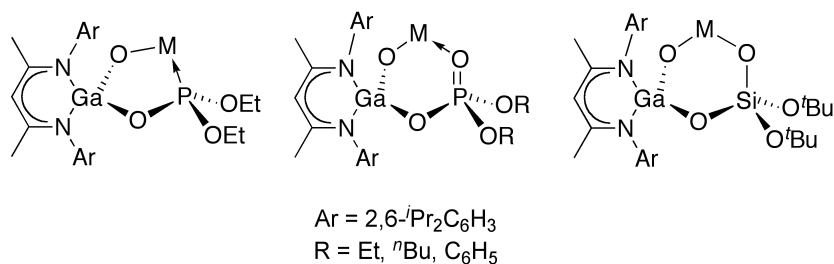


Figura 7. Estructuras de los compuestos multimetálicos objetivo propuestos como hipótesis.

4 Objetivos

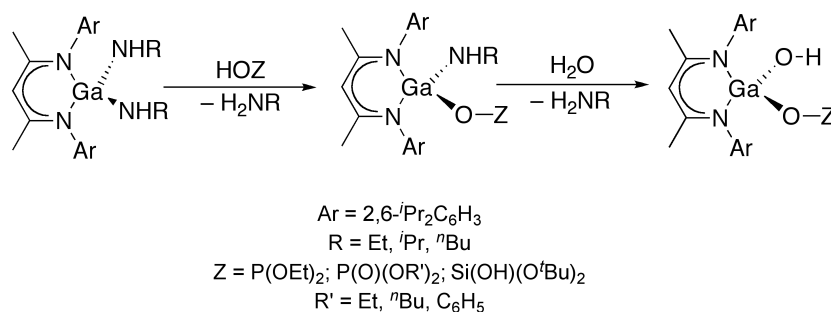
Desarrollar estrategias sintéticas dirigidas a la obtención de metaloligantes de tipo galofosfito, galofosfato y galosilicato.

Obtener compuestos multimetálicos a partir de los metaloligantes obtenidos y precursores metálicos adecuados, en particular, precursores con metales del grupo 13 y de transición temprana.

Demostrar la utilidad de los amiduros de galio en reacciones de protonólisis.

5 Resultados y Discusión

Se propuso como ruta de síntesis para los compuestos deseados, la reacción entre amiduros de galio $\text{LGa}(\text{NHR})_2$ ($\text{R} = \text{Et}, ^i\text{Pr}, ^n\text{Bu}$) con compuestos que tengan grupos OH y subsecuentemente con agua (esquema 6). De esta manera, la fuerza directriz en la obtención de estos compuestos es la diferencia de energía que existe entre los enlaces Ga-O y Ga-N,⁴⁷ es decir, la afinidad del galio por el oxígeno. Sumado a lo anterior, la evolución de dos equivalentes de amina impulsarán la formación de los productos deseados.

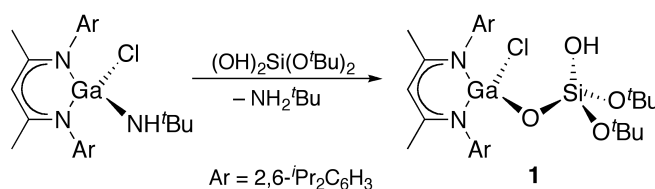


Esquema 6. Estrategia sintética para la obtención de metaloligantes.

5.1 Silicatos

5.1.1 Síntesis de Galosilicatos Bifuncionales

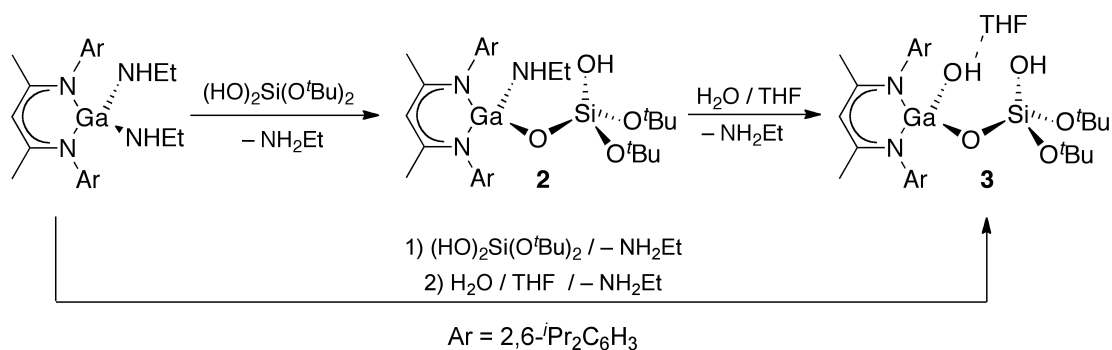
De acuerdo a los antecedentes y tomando en cuenta la reactividad mostrada por los amiduros de galio reportados recientemente,³³ se realizó la reacción de $\text{LGa}(\text{NH}^t\text{Bu})\text{Cl}$ ó $\text{LGa}(\text{NH}\text{Et})_2$ con un equivalente del ditertbutoxi-silanodiol. Dichas reacciones dieron lugar al fácil aislamiento de los primeros galosilicatos moleculares reportados hasta el momento: $\text{LGa}(\text{Cl})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (**1**) y $\text{LGa}(\text{NH}\text{Et})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (**2**), respectivamente (esquema 7).



Esquema 7. Obtención del galosilicato **1**.

A continuación, el compuesto **2** se hidroliza para obtener el hidroxigalosilicato: $\text{LGa}(\text{OH}\cdot\text{THF})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (**3**) en rendimientos de hasta 95%. Es importante notar que originalmente la síntesis del compuesto **3** fue diseñada en dos pasos: primero, la reacción $\text{LGa}(\text{NH}\text{Et})_2$ con el silanodiol $(\text{HO})_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2$,

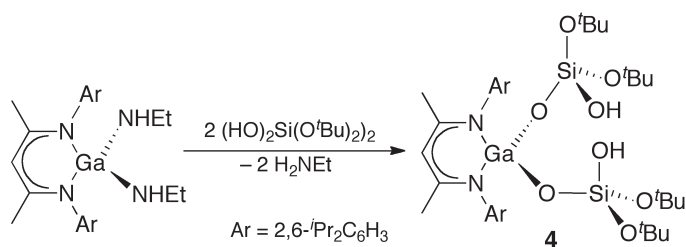
seguida de una hidrólisis controlada. Sin embargo, la alta solubilidad del compuesto **2** dificulta la purificación del mismo, lo que conduce a rendimientos bajos (35 – 50 %). En consecuencia, para mejorar el rendimiento global de obtención del compuesto **3**, se modificó la ruta sintética original. Por lo tanto, primero se hace la reacción de formación de **2** y luego se lleva a cabo la hidrólisis *in situ*. De esta manera, **3** puede ser obtenido en rendimientos de hasta el 92% partiendo de $\text{LGa}(\text{NHEt})_2$ (esquema 8).



Esquema 8. Síntesis de los compuestos **2** y **3**.

La presencia de dos grupos funcionales lábiles en los compuestos **1–3**, un grupo ácido (Si-OH) además de otro grupo funcional como cloruro (**1**) amiduro (**2**) u otro hidroxilo (**3**) es sorprendente, dado que normalmente debería ocurrir una reacción de condensación, generando HCl (**1**), etil amina (**2**) ó agua (**3**, **4**). Sin embargo, el impedimento estérico del ligante y los grupos ter-butilo, junto con la alta tensión anular en el anillo de cuatro miembros resultante ($\text{Ga}(\mu\text{-O})_2\text{Si}$) impide la autocondensación y permite que los compuestos **1–3** puedan ser almacenados por hasta cinco meses sin mostrar evidencia de descomposición siempre y cuando se mantengan en una atmósfera libre de agua.

Más adelante se encontró que a pesar de ser un centro metálico con alto impedimento estérico, $\text{LGa}(\text{NHEt})_2$ puede reaccionar limpiamente con dos equivalentes del silanodiol para formar el silicato $\text{LGa}[(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$ (**4**) (esquema 9). El silicato **4** es un compuesto relativamente estable y por lo tanto puede ser utilizado en reacciones posteriores, sin embargo, su descomposición empieza a ser evidente después de un par de meses, aun cuando es almacenado bajo atmósfera inerte. Hasta la fecha no ha sido posible aislar el producto de descomposición, el cual probablemente proviene de la autocondensación de los grupos OH en **4**, la cual da lugar a la formación de un anillo de seis miembros $(\mu\text{-O})(\text{Ga}(\mu\text{-O})_2\text{Si}(\mu\text{-O}))$. Adicionalmente, la presunta autocondensación del compuesto **4**, generaría un equivalente de agua, lo que a su vez originaría rutas alternativas de descomposición.



Esquema 9. Síntesis del galosilicato **4**.

Los compuestos **1–4** fueron inicialmente caracterizados por RMN multinuclear, IR y espectrometría de masas (tabla 1). En el espectro de RMN ¹H en C₆D₆ se observan señales características para el ligante β-dicetiminato, el (o los) fragmento(s) (HO)Si(O^tBu)₂ y los grupos funcionales correspondientes (NHEt, OH). Sumado a esto, el espectro de RMN ¹H del compuesto **3** muestra la presencia de una molécula de THF por unidad de galosilicato. Este disolvente demostró encontrarse fuertemente coordinado al ligante ya que no es posible removerlo mediante el uso de vacío o calentamiento. Sin embargo, es posible obtener el compuesto **3** libre de disolvente mediante el uso de éter etílico en lugar del THF, para así, después de evacuaciones exhaustivas en combinación con un calentamiento leve, obtener el compuesto libre de disolvente (figura 8). Las señales espectroscópicas características del compuesto **3** y su derivado libre de disolvente varían sólo levemente, mientras que el efecto en su reactividad no fue perceptible en el estudio aquí realizado (*vide infra*). Por lo tanto, en el presente trabajo, se utilizó el compuesto **3** con THF debido a su facilidad de obtención.

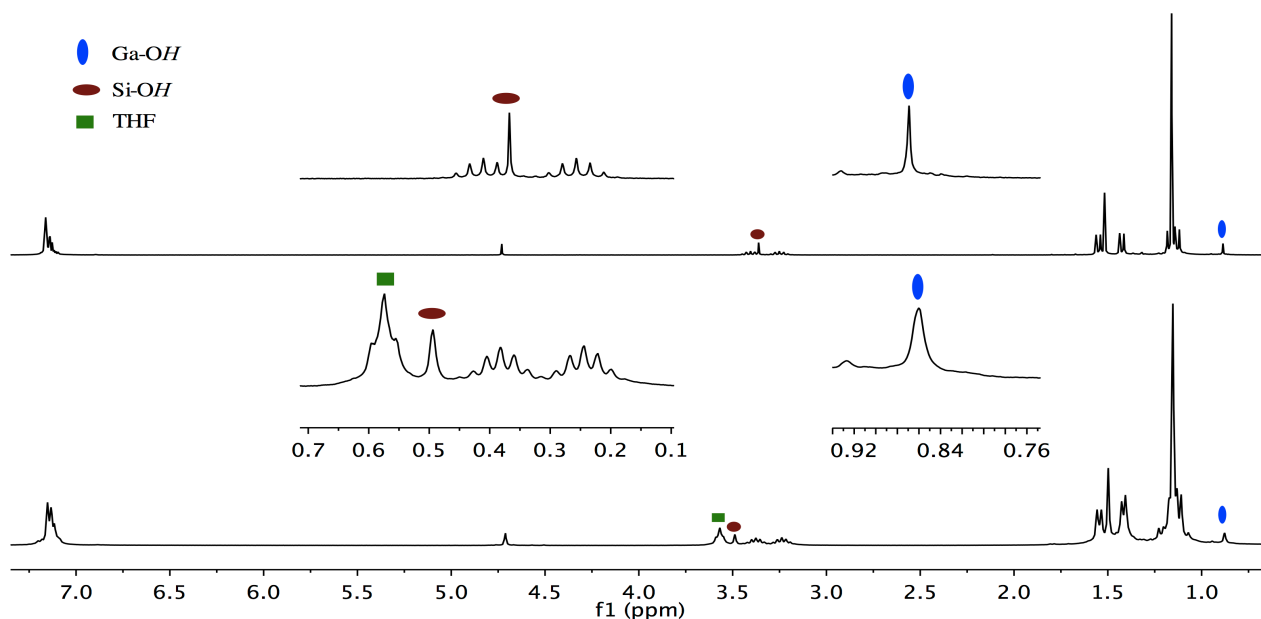


Figura 8. Espectro de RMN ¹H a 300 MHz (C₆D₆) del compuesto **3** con (abajo) y sin (arriba) THF.*

* Sólo se señala una de las señales correspondientes al THF debido a que la segunda se encuentra traslapada con señales del ligante β-dicetiminato y los grupos tertbutilos del silicato aproximadamente en 1.15 ppm.

Por su parte, el espectro de IR confirma la presencia de los fragmentos OH y/o NH en los compuestos **1–4**. En particular la asignación de los grupos OH en **3** no es trivial, por lo que ésta fue realizada mediante una comparación con los compuestos **1, 2, 4** además de varios otros compuestos relacionados encontrados en la literatura.^{32,43c,46,49a,49b 2007, r00512,49c 2007, r00512,49d} El espectro de IR del compuesto **4** presenta dos señales correspondientes a las vibraciones de grupos OH, una ancha y una delgada a mayor número de onda (figura 9). Hemos atribuido la primera a un grupo OH con una interacción de tipo puente de hidrógeno y la segunda a la vibración de un grupo OH libre. La diferenciación de los grupos OH es sólo observable en el estado sólido, pues en disolución no es posible observarla. De hecho en RMN ¹H, aun a bajas temperaturas (–90 °C en tol-D₈) la señal correspondiente al protón del grupo SiOH no coalesce y se mantiene como un singulete en el espectro de RMN ¹H (figura 9). Finalmente, la espectrometría de masas nos permite observar el ion molecular (M⁺) de los compuestos **1** y **4** y los fragmentos [M – NHEt]⁺ y [M – THF]⁺ de los compuestos **2** y **3**, respectivamente.

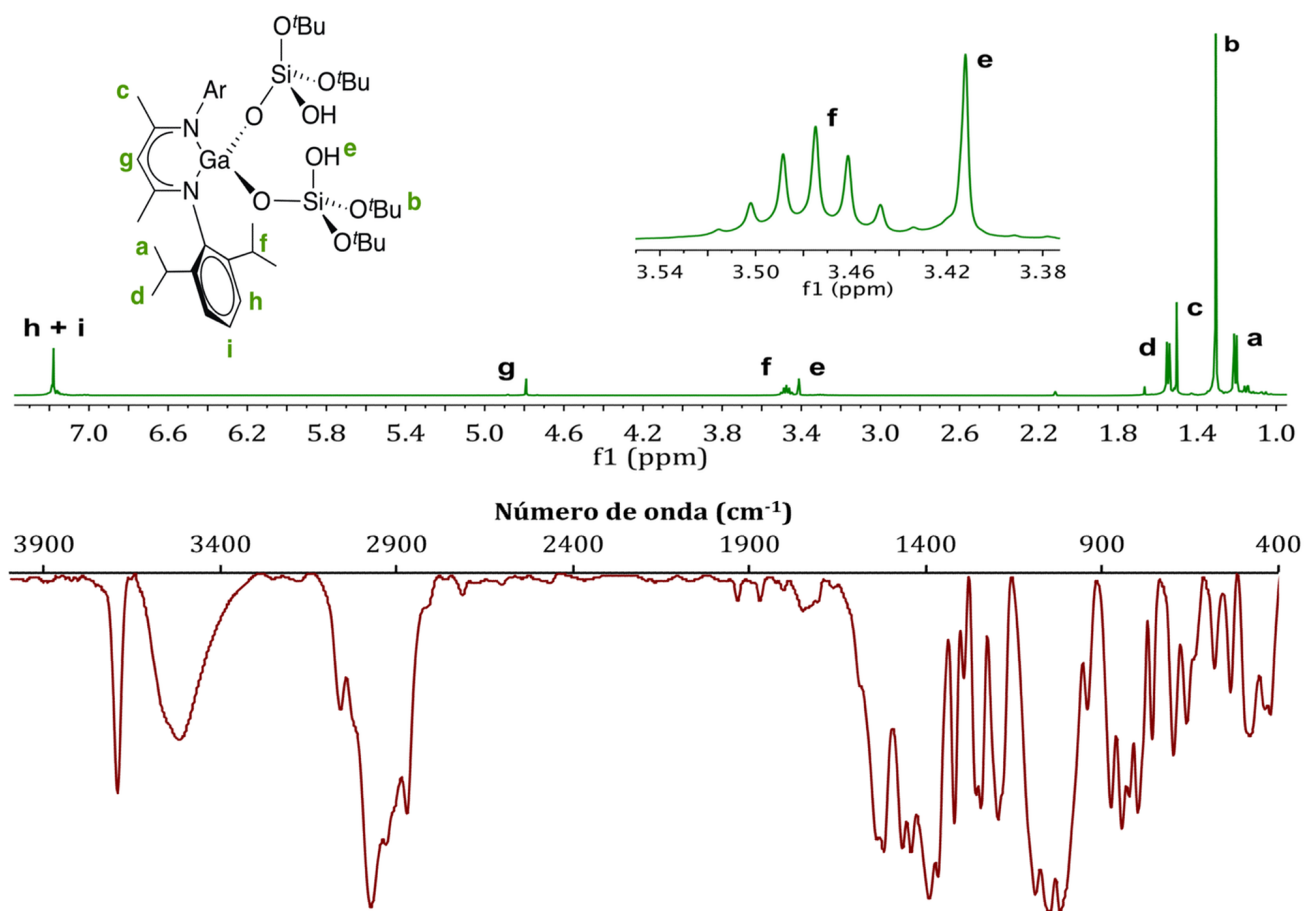


Figura 9. Espectro de RMN ¹H a 500 MHz (C₆D₆) y espectro de IR del compuesto **4** (KBr).

Tabla 1. Caracterización de los compuestos **1–4** mediante IR y RMN ¹H.

Compuesto	IR $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) ^[a]	RMN ¹ H δ (ppm) ^[b]
1	3592 (SiOH, ancha)	2.27 (SiOH)
2	3371 (ancha, NH), 3688 (Si-OH)	0.95 (NH), 1.74 (SiOH)
3	3357 (Ga-OH), 3681 (Si-OH)	0.86 (GaOH), 3.48 (SiOH)
4	3509 (ancha, Si-OH), 3690 (delgada, Si-OH)	3.45 (SiOH)

^[a] Las muestras de IR fueron preparadas en KBr (**1** y **4**) o nujol (**2** y **3**). ^[b] Los desplazamientos reportados fueron obtenidos en C₆D₆ a 300 (**1–3**) ó 500 MHz (**4**).

Finalmente, la estructura de los compuestos **1–4** fue corroborada mediante la difracción de rayos-X de monocristal (figura 10). Los cristales correspondientes fueron crecidos a partir de una disolución saturada en tolueno/hexano (**1** y **3**) ó hexano (**2** y **4**). Los compuestos **1–4** cristalizaron en el grupo ortorrómbico *Pca*2₁ (**1**), triclínico *P* $\bar{1}$ (**2**) y monoclínico *P*2₁/*n* (**3** y **4**). Los compuestos **2–4** cristalizan con una molécula en la unidad asimétrica, mientras que el galosilicato **1** cristaliza con dos moléculas en la unidad asimétrica. Desafortunadamente, una de ellas (la que contiene al átomo Ga(2)) se encuentra altamente desordenada, por lo que en la discusión posterior se utilizarán únicamente los datos correspondientes a la molécula que contiene Ga(1).

Los protones de los grupos OH y NH fueron todos localizados en el mapa de densidad electrónica residual. En su mayoría, estos grupos se encuentran involucrados en interacciones de tipo puente de hidrógeno. El compuesto **1** muestra una interacción intramolecular entre el grupo hidroxilo del silicio y el átomo de cloro (SiO-H \cdots Cl; 2.53(2) Å). Por su parte el compuesto **2** muestra interacciones de tipo puente de hidrógeno tanto inter- como intramoleculares; la primera entre los grupos SiOH y O^tBu (2.49(3) Å) de moléculas adyacentes y la segunda entre el grupo NH y otro grupo terbutóxido (N-H \cdots O^tBu; 2.03(3) Å). El compuesto **3** muestra también dos interacciones de puente de hidrógeno, uno entre el silanol y el hidroxilo unido al galio (SiO-H \cdots O(H)Ga, 1.93(2) Å) y otro entre el grupo hidroxilo unido al galio y la molécula de THF (GaO-H \cdots O; 2.04(3) Å). Finalmente el compuesto **4** muestra una interacción de tipo puente de hidrógeno entre un grupo SiOH y un grupo terbutóxido de la otra unidad Si(OH)(O^tBU)₂ de la misma molécula (SiO-H \cdots O^tBu; 2.21(2) Å), mientras que el otro grupo SiOH se encuentra libre de interacción. Estas observaciones ratifican las conclusiones anteriores en las cuales postulamos dos entornos distintos para los grupos OH de **4** (*vide supra*), uno de ellos en puente de hidrógeno y otra libre.

Finalmente, es también importante mencionar la fortaleza de los enlaces de hidrógeno en el compuesto **3**, los cuales son más fuertes que los encontrados en los compuestos **1**, **2** y **4**. Además, estos

resultados son congruentes con la observación experimental de que no es posible remover el THF aun calentando la muestra a presión reducida.

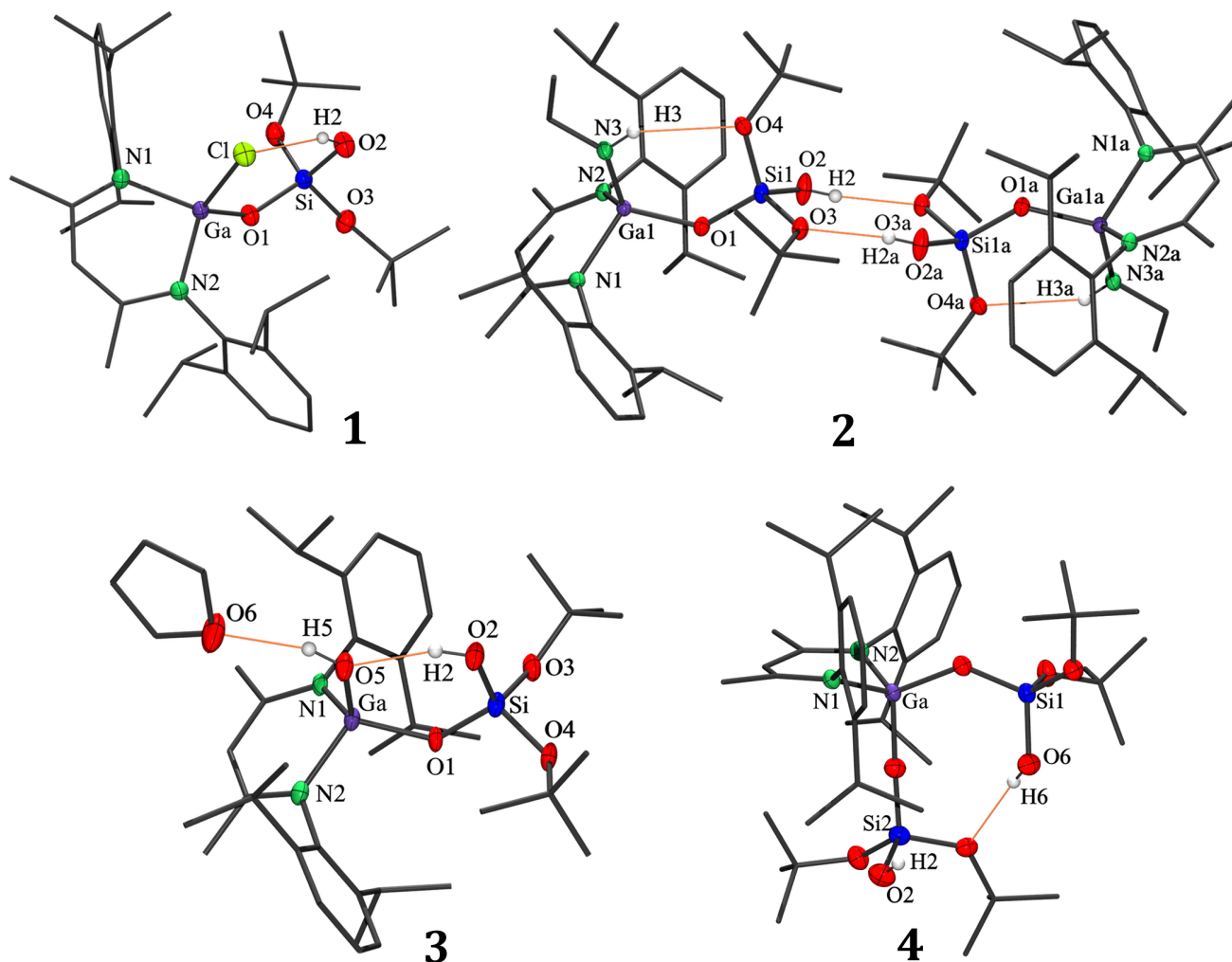


Figura 10. Estructuras cristalinas de los compuestos 1-4. Los átomos de hidrógeno unidos a carbón han sido omitidos y los elipsoides térmicos han sido fijados a una probabilidad del 50% para los átomos distintos a carbono.

Todas las unidades silicato (SiO_4) poseen una geometría de tetraedro distorsionado, con ángulos que varían entre $102.7(1)$ y $115.5(1)^\circ$ y distancias Si-O en el intervalo de $1.582(1)$ y $1.648(1)$ Å (tabla 2), siendo el compuesto 4 el que muestra un mayor grado de distorsión, probablemente debido a la tensión generada por la presencia de dos unidades silicato voluminosas $(\text{HO})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2$. Estos valores son similares a los observados en $\text{LAl}(\text{EH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (E = S, O; $106.3(1)$ - $112.9(1)^\circ$, $1.591(2)$ - $1.637(2)$ Å).³² De manera similar, los átomos de galio en los compuestos 1-4, poseen una geometría de tetraedro distorsionado, siendo el ligante β -dicetiminato el principal causante de dicha distorsión.⁴² La tabla 2 muestra distancias y ángulos seleccionados para los compuestos 1-4.

Tabla 2. Distancias (Å) y ángulos (°) selectos para los compuestos **1–4**.

	1 ^[a]	2	3	4 ^[b]
Ga–O(1)	1.784(2)	1.809(1)	1.800(1)	1.801(1)
Ga–X ^[c]	2.194(1)	1.836(3)	1.806(1)	1.783(1)
Ga–N(1)	1.930(2)	1.947(3)	1.945(3)	1.919(1)
Ga–N(2)	1.918(2)	1.959(3)	1.894(3)	1.933(2)
Si–O(1)	1.598(2)	1.594(2)	1.604(3)	1.606(1) 1.582(1)
Si–O(2)	1.632(2)	1.607(2)	1.633(3)	1.639(1) 1.627(1)
Si–O(3)	1.602(5)	1.648(2)	1.628(3)	1.623(1) 1.630(1)
Si–O(4)	1.604(4)	1.637(2)	1.632(3)	1.637(1) 1.626(1)
Ga–O(1)–Si	138.2(1)	136.6(1)	128.9(1)	129.8(1) 172.4(1)
N(1)–Ga–N(2)	99.2(1)	95.6(1)	97.7(1)	99.2(1)
X–Ga–O(1)	109.1(1)	109.2(1)	105.3(1)	113.1(1)
O(1)–Si–O(2)	111.9(1)	110.3(1)	111.4(1)	112.0(1) 113.4(1)
O(1)–Si–O(3)	112.1(5)	112.4(1)	106.5(2)	114.6(1) 106.0(1)
O(1)–Si–O(4)	106.7(3)	107.7(1)	111.6(2)	106.0(1) 111.0(1)
O(2)–Si–O(3)	108.4(4)	105.3(1)	113.0(2)	105.5(1) 112.5(1)
O(2)–Si–O(4)	111.2(4)	110.9(1)	108.6(2)	110.3(1) 102.7(1)
O(3)–Si–O(4)	106.5(5)	110.2(1)	105.6(2)	108.5(1) 111.5(5)

[a] El compuesto **1** cristaliza con dos moléculas de galosilicato por unidad asimétrica, sin embargo, la molécula que contiene el átomo Ga(2) se encuentra muy desordenada por lo que los datos mostrados en la tabla corresponden únicamente a la otra molécula. [b] En el compuesto **4** se muestran dos distancias correspondientes al segundo silicato, de esta forma O(1) es químicamente equivalente a O(5), O(2) a O(6), O(3) a O(7) y O(4) a O(8). [c] X = Cl (**1**); N(3) (**2**) y O(5) (**3** y **4**).

El ángulo que más varía entre los compuestos **1–4** es el Ga–O–Si, con valores desde 128.9(1) en **3** hasta 172.4(1)° en **4**. Esta gran diferencia es adjudicable a los efectos estéricos y electrónicos del segundo grupo funcional sobre el galio, es decir, cloruro (**1**), etilamido (**2**), hidroxilo (**3**) o silicato (**4**). Por ejemplo, el hecho de que el ángulo más agudo sea el correspondiente al del compuesto **3**, puede ser explicado por el bajo impedimento estérico del grupo hidróxilo y sobre todo, por la fuerte interacción de tipo puente de hidrógeno entre el SiOH y el GaOH. Además, el ángulo Ga–O–Si en **3** es más agudo que el ángulo análogo observado en otros compuestos reportados en la literatura, tales como $\text{LGa}(\text{Cl})\text{OSiMe}_3$ (136.2(1)°),³⁵ $\{[(\text{C}-\text{C}_5\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_{11}(\text{OSiMe}-\text{Ph}_2)]_2\text{Ga}\}\{\text{Et}_3\text{NH}\}^+$ (137.5(3)°) ó $\{[(\text{C}-\text{C}_5\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_{11}(\text{OH})]-\text{GaMe}_2\}$ (134.3(3)°).¹⁰ⁱ Por otro lado, aunque los compuestos **1**, **2** y **4** también muestran una interacción entre el SiOH y el átomo de Cl (**1**), el fragmento NHEt (**2**) ó un grupo O^tBu (**4**), dicha interacción no es tan fuerte y además, el

impedimento estérico de los grupos sustituyentes es mayor, lo que provoca que el ángulo Ga-O-Si sea más obtuso.

En particular, en uno de los fragmentos silicato $\text{Ga}(\mu\text{-O})\text{SiO}_3$ de **4** el ángulo Ga-O-Si se ve altamente afectado por el impedimento estérico del otro grupo silicato, lo que provoca que una de las unidades Ga-O-Si presente un ángulo casi llano ($172.4(1)^\circ$). Esta geometría no es favorable para un átomo de oxígeno con dos sustituyentes, lo que se ve reflejado en la relativa escasez de fragmentos de este tipo con ángulos superiores a 170° , como fue confirmado a través de una búsqueda en la CSD.

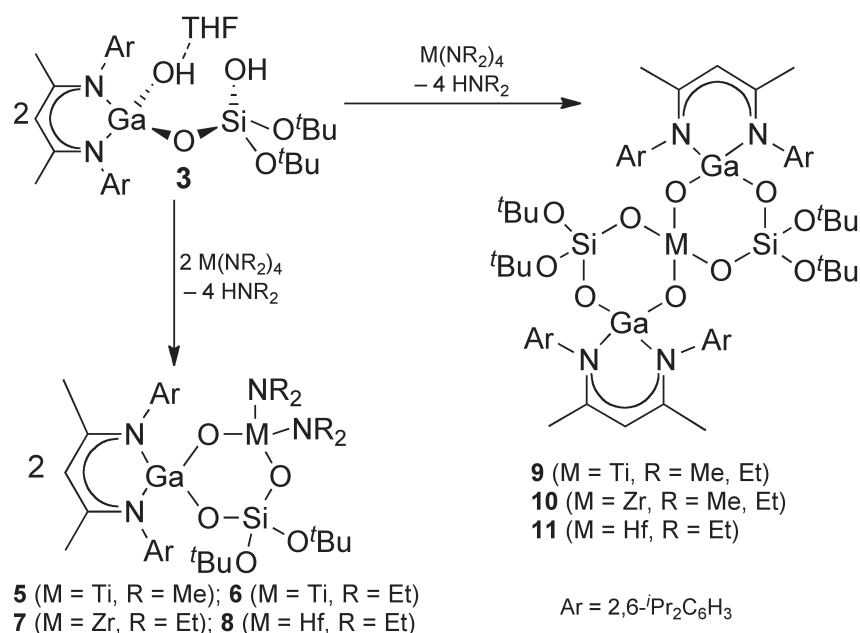
Los compuestos **1-4** son los primeros galosilicatos moleculares caracterizados estructuralmente informados hasta el momento. Además, la presencia de dos grupos OH en los compuestos **1** y **4** los hace candidatos ideales para la formación de compuestos multimetálicos a través de la formación de anillos de seis u ocho miembros, respectivamente. En particular, la configuración *cis* de los grupos OH en **3** permite suponer que dicho compuesto puede ser utilizado para la formación de compuestos multimetálicos.

5.1.2 Síntesis de Galosilicatos Multimetálicos

5.1.2.1 Síntesis de Galosilicatos Multimetálicos derivados de $\text{LGa}(\text{OH}\cdot\text{THF})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (**3**)

5.1.2.1.1 Síntesis de Galosilicatos Multimetálicos con Metales del Grupo 4

De acuerdo a lo anterior, el compuesto **3** fue utilizado en reacciones con amiduros metálicos del grupo cuatro ($\text{M}(\text{NR}_2)_4$; M = Ti, Zr, Hf, R = Me, Et). Dichas reacciones generaron dos tipos de productos, los productos 1:1 y los 2:1 (relación compuesto **3** : $\text{M}(\text{NR}_2)_4$; esquema 10). Así, la reacción de **3** con un equivalente de $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ resulta en la formación del compuesto monocíclico $\text{LGa}(\mu\text{-O})_2[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2](\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (**5**); mientras que la reacción con medio equivalente del mismo amiduro genera el producto espirocíclico $[\text{LGa}(\mu\text{-O})_2\text{Si}(\mu\text{-O})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2\text{Ti}$ (**9**) en buenos rendimientos (75 %). Por otro lado, la reacción de **3** con $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ resulta en la formación directa del compuesto espirocíclico $[\text{LGa}(\mu\text{-O})_2\text{Si}(\mu\text{-O})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2\text{Zr}$ (**10**), de manera independiente a las condiciones de reacción o la estequiometría utilizada. El producto monocíclico deseado $\text{LGa}(\mu\text{-O})_2[\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2](\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2$ puede ser observado en RMN ^1H como un subproducto minoritario (< 10%), sin embargo, todos nuestros esfuerzos por aislarlo no fueron exitosos. La diferencia en el comportamiento entre los amiduros de titanio y zirconio puede ser explicada por la diferencia en el tamaño de los metales; pues los enlaces M-O son más largos cuando el metal es zirconio y consecuentemente, existe un menor impedimento estérico alrededor del átomo de zirconio, lo que favorece la formación del compuesto espirocíclico **10**.



Esquema 10. Síntesis de los compuestos multimetálicos 5–11.

Debido a que los radios covalentes de hafnio y zirconio son prácticamente idénticos (Zr = 1.75 Å, Hf = 1.75 Å),⁵⁰ se esperaba que la reacción entre **3** y Hf(NEt₂)₄ resultara en la exclusiva formación del compuesto espirocíclico [LGa(μ-O)₂Si(μ-O)(O^{*t*}Bu)₂]₂Hf (**11**). Sorprendentemente, cuando **3** reacciona con un equivalente de Hf(NEt₂)₄ el compuesto LGa(μ-O)₂[Hf(NEt₂)₂](μ-O)Si(O^{*t*}Bu)₂ (**8**) se obtiene como producto principal en un 78 % de rendimiento. Esta observación nos hizo suponer que la sutil diferencia en el impedimento estérico de los amiduros (NMe₂ vs NEt₂) es la responsable de la diferencia de reactividad. Para probar lo anterior, se realizó la reacción entre **3** y un equivalente de Zr(NEt₂)₄. Esta reacción resultó en la formación del compuesto monocíclico LGa(μ-O)₂[Zr(NEt₂)₂](μ-O)Si(O^{*t*}Bu)₂ (**7**) en rendimientos favorables (79%), corroborando así la hipótesis planteada.

Los compuestos **5–11** fueron caracterizados inicialmente mediante RMN e IR. En éstos es posible observar el cambio en la simetría del ligante β-dicetiminato (figuras 11 y 12), la presencia (**5–8**) o ausencia (**9–11**) de grupos amiduros residuales y finalmente, la falta de señales correspondientes a grupos OH, lo que corrobora una total desprotonación del compuesto **3** y consecuentemente la formación de anillos inorgánicos.

La formación de los anillos espirocíclicos se ve reflejada en los espectros de RMN ¹H de los compuestos **9–11**, los cuales muestran cuatro septupletes y ocho dobletes para los grupos isopropilos del ligante **L**. Los compuestos monocíclicos por su parte, muestran dos septupletes y cuatro dobletes, lo que es indicativo de que la molécula posee un plano de simetría (figuras 11 y 12), pues de lo contrario el doble de señales deberían ser observadas (ocho septupletes y 16 dobletes para los compuestos espirocíclicos y cuatro septupletes y ocho dobletes para los monocíclicos).

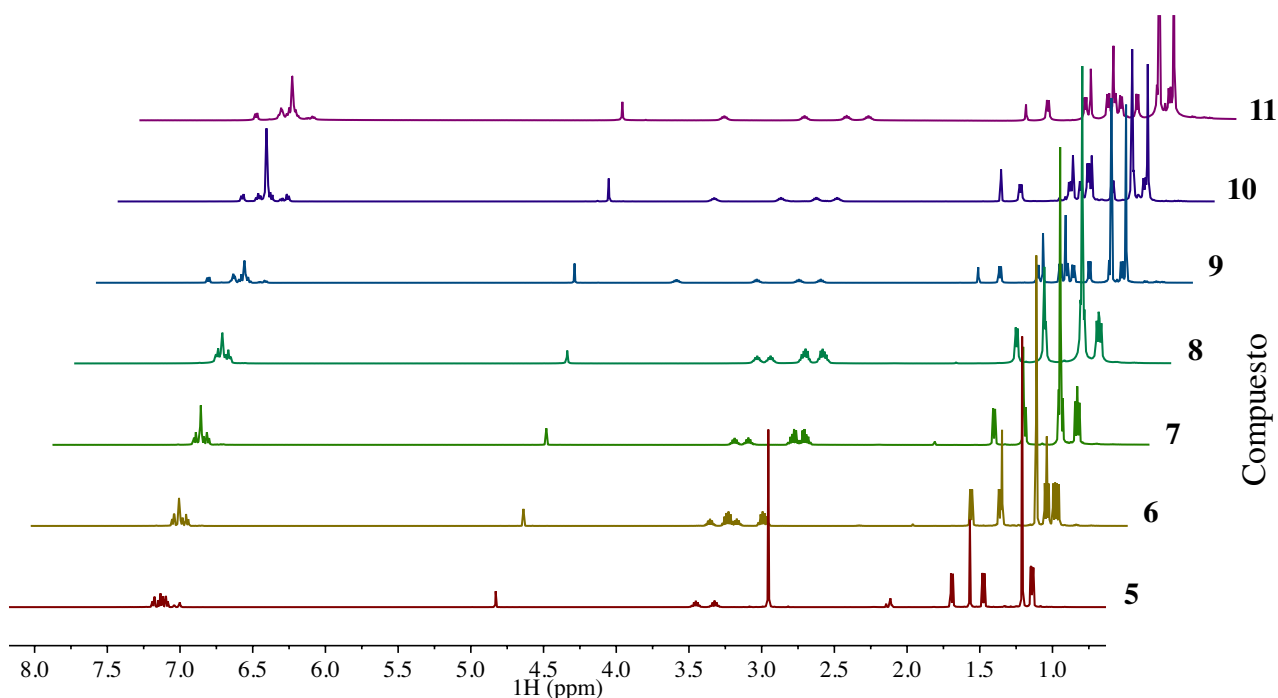


Figura 11. Espectros de RMN ^1H a 500 MHz de los compuestos **5–11** (C_6D_6).

Dentro de los espectros de RMN ^1H destacan las señales correspondientes a los CH_2 de los fragmentos NEt_2 en los compuestos **6–8**, pues éstos tienen un carácter diastereotópico. En consecuencia, la señal para este grupo aparece en el espectro como dos dobles de cuartetos (figuras 12 y 13) con constantes de acoplamiento típicas para este tipo de sistemas ($^2J_{\text{H-H}} = 14.0 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0 \text{ Hz}$).⁵¹ El carácter diastereotópico de estos grupos fue corroborado mediante RMN de dos dimensiones ($^1\text{H}/^1\text{H}$ gCOSY), la cual mostró señales características de este tipo de sistemas (figura 13).^{51a} Este comportamiento puede ser explicado por la rigidez del anillo inorgánico, la cual, a su vez, provoca que los grupos etilamido tengan una movilidad limitada y, por lo tanto, dan lugar a ambientes magnéticos no equivalentes.

Es también notable que tanto los espectros RMN ^1H como los de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ son extremadamente similares entre los compuestos espiro y monocíclicos, respectivamente, y en general sólo ligeros cambios en los desplazamientos químicos fueron observados (figuras 11 y 12).

Los compuestos **5–11** mostraron una alta estabilidad térmica (los puntos de fusión de todos estos compuestos sobrepasan los $200 \text{ }^\circ\text{C}$, ver sección 7.3.5), todos son sensibles a la humedad, por lo que deben ser almacenados bajo una atmósfera inerte para evitar su descomposición. En particular, los compuestos **5–8** son altamente reactivos por lo que no fue posible obtener análisis elementales con resultados satisfactorios. Aun así, mediante la espectrometría de masas de baja resolución fue posible observar los iones moleculares de los compuestos **5–11** con el patrón isotópico esperado.

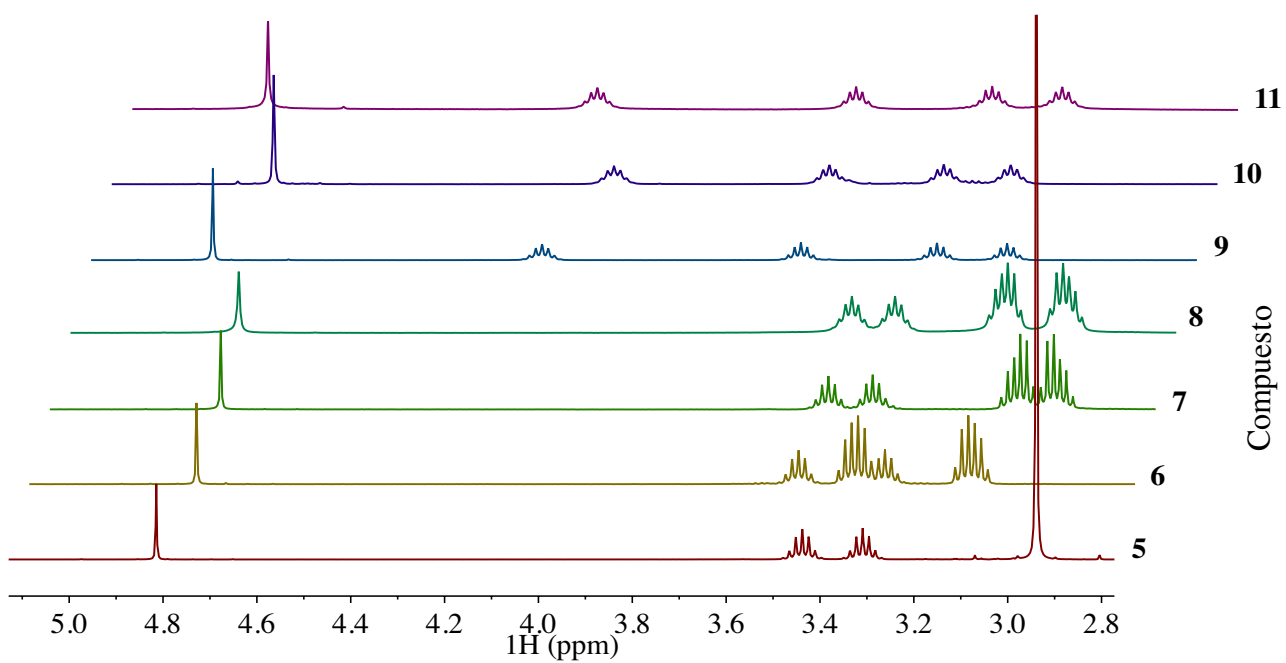


Figura 12. Espectros de RMN ^1H a 500 MHz de los compuestos 5–11 (C_6D_6) mostrando la región entre 5 y 2.8 ppm.

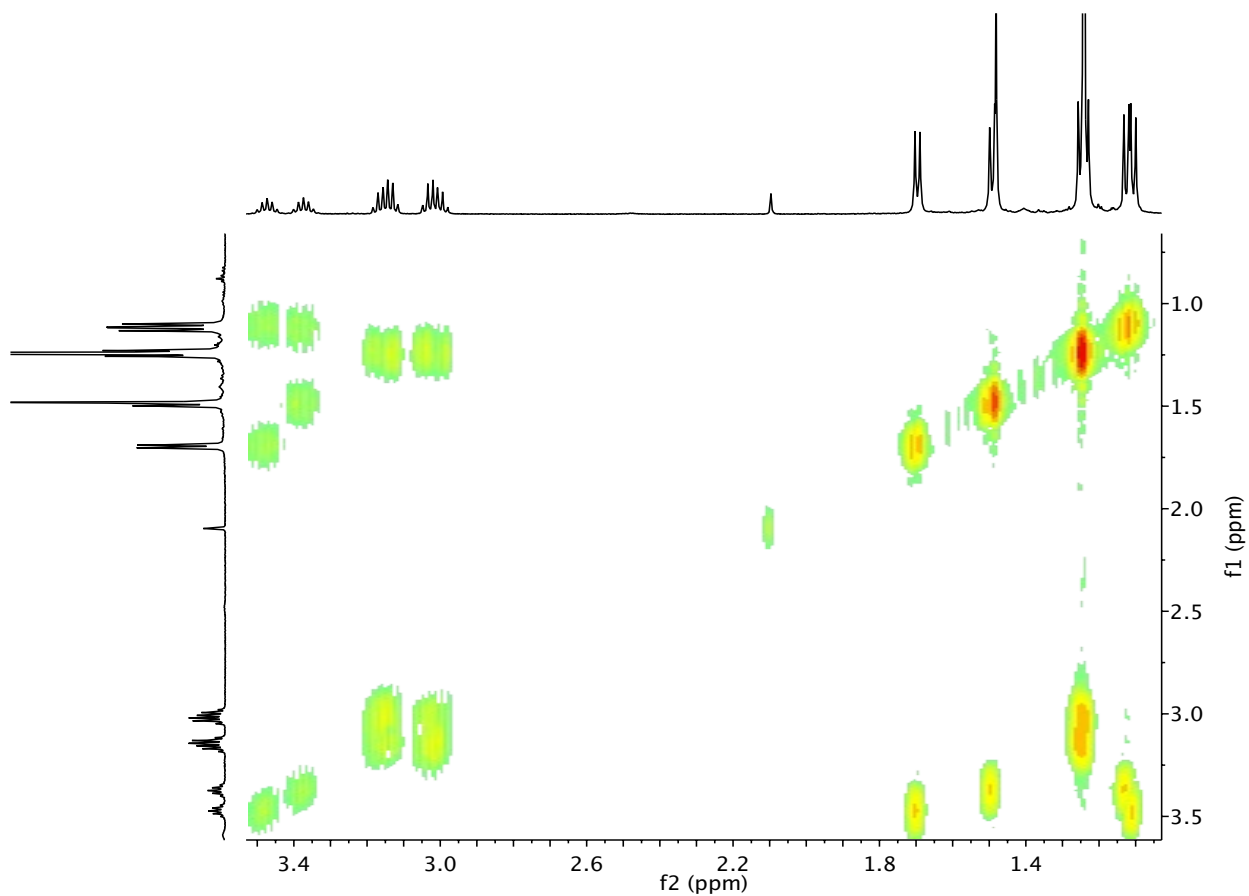


Figura 13. Espectro $^1\text{H}/^1\text{H}$ gCOSY a 500 MHz del compuesto 11 (C_6D_6).

Por otro lado, mediante la espectrometría de masas utilizando la técnica de ionización por impacto electrónico, fue posible identificar el ion molecular de los compuestos **5–8**. Sin embargo, no fue posible caracterizar mediante esta técnica los compuestos **9–11**, debido a que los pesos moleculares de estos compuestos se encuentran fuera del rango del equipo y a que los intentos de caracterizarlos usando otros equipos fueron fútiles.

Por el contrario, los análisis elementales de los compuestos **9–11** fueron satisfactorios, mientras que los de los compuestos **5–8** no lo fueron. En los últimos se observa un contenido de nitrógeno bajo (más del 2%), por lo que no se reportan los resultados obtenidos en estos análisis.

Los compuestos **5–11** fueron también caracterizados mediante difracción de rayos-X de monocristal (figura 14). Los cristales fueron obtenidos a partir de disoluciones saturadas en hexano (compuestos **5–8**), mezclas tolueno/hexano (**9, 11**) o dietiléter (**10**). Originalmente, el compuesto **10** fue cristalizado con una molécula de dietilamina coordinada al centro metálico (**10**·NHMe₂), sin embargo, dicha estructura presenta problemas de desorden dinámico por lo que más adelante se cristalizó el compuesto **10** libre de amina mediante el uso de éter etílico como disolvente de cristalización.

Los experimentos de difracción de rayos-X de monocristal corroboraron la formación de anillos inorgánicos de seis miembros. Además, mostraron una gran similitud estructural entre los compuestos **5–8** y **9–11**, respectivamente; de hecho, los compuestos **6–7** y **9–11** son isomórficos entre sí.

Como se muestra en la tabla 3, todos los anillos inorgánicos en los compuestos **5–11** son aproximadamente planos y en el caso de los compuestos espirocíclicos, los anillos inorgánicos son casi perpendiculares entre sí (con excepción de los anillos en **10**·NHMe₂, tabla 3). Además del fragmento Ga-O-SiO₃, los compuestos tienen el fragmento Ga-O-M' (M' = Ti, Zr, Hf), dicho fragmento es de interés pues la aproximación de metales a través de un puente de oxígeno ha mostrado ser una manera eficiente de construir catalizadores homogéneos.^{1c,48b,c,49d,52} En específico, compuestos con fragmentos Ga-O-M (M = Ti, Zr, Hf) son de interés como catalizadores para polimerización de olefinas.^{48c,52e,f,53}

Tabla 3. Resumen de datos estructurales para los compuestos **5–11**.

Comp.	Metal	Prom. M-OGa (Å)	Prom. M-OSi (Å)	Prom. M-O-M (°)	Desviación de planaridad (Å) ^[a]	Angulo entre anillos (°) ^[b]
5	Ti	1.807	1.834	126.7	0.076	
6	Ti	1.802	1.854	127.6	0.125	
7	Zr	1.937	1.988	127.6	0.129	
8	Hf	1.924	1.960	127.6	0.127	
9	Ti	1.778	1.828	128.1	0.061 ^[c]	91.8
10	Zr	1.930	1.973	127.4	0.050 ^[c]	93.2
11	Hf	1.923	1.961	127.1	0.052 ^[c]	92.6

[a] Se refiere a la distancia entre el plano que mas se acerca a los átomos del anillo Ga-O-Si-O-M-O (calculado por método de mínimos cuadrados usando el comando *mpln* del programa XP) y el átomo más distante al mismo. [b] Se refiere al ángulo entre

los planos ideales de cada uno de los ciclos de seis miembros Ga-O-Si-O-M-O calculados por método de mínimos cuadrados usando el comando *mp/n* del programa XP. [c] Valores promedio.

El entorno de coordinación de la mayoría de los átomos metálicos en los compuestos **5–11** es el de tetraedro distorsionado. La única excepción es el átomo de zirconio en **10**·NHMe₂, el cual presenta un modo de coordinación pentacoordinado, con dos ligantes galosilicatos ocupando cuatro sitios de coordinación y la dimetilamina (NHMe₂) el quinto. Ni la geometría de bipirámide trigonal (BPT) ni la de pirámide de base cuadrada (PBC) describen exactamente la geometría que presenta el átomo de Zr en **10**·NHMe₂. Sin embargo, mediante el análisis de Addison⁵⁴ se determinó que la geometría alrededor del átomo de zirconio debe ser descrita como una bipirámide trigonal ($\tau = 0.72$) con los átomos O2 y O2A en las posiciones axiales.

El hecho de haber cristalizado ambos, **10** y **10**·NHMe₂, es de interés. Primero, porque los compuestos pentacoordinados de zirconio son escasos en la literatura.^{52e} Segundo, porque exhibe la capacidad de las moléculas a expandir su esfera de coordinación y finalmente porque expone la acidez del centro metálico, la cual es probablemente originada por el entorno electrotractor impuesto por el ligante galosilicato y en específico por el fragmento Ga-O-M. Estas últimas características son especialmente deseables en catalizadores para la polimerización de olefinas.⁵⁵

Tabla 4. Distancias (Å) y ángulos (°) selectos para los compuestos **5–11**.

	5	6	7	8	9 ·C ₆ H ₁₄ [a]	10 ·NHMe ₂ [a]	10 ·C ₄ H ₁₀ O[a]	11 ·C ₆ H ₁₄ [a]
Ga-OM ^[b]	1.810(2)	1.825(2)	1.812(1)	1.818(3)	1.823(2) 1.819(2)	1.812(2)	1.820(2) 1.816(2)	1.814(3) 1.818(3)
Ga-OSi	1.815(2)	1.813(2)	1.815(2)	1.817(3)	1.792(2) 1.797(2)	1.800(2)	1.802(2) 1.803(2)	1.808(3) 1.800(2)
M-OGa ^[b]	1.807(2)	1.802(2)	1.936(2)	1.924(3)	1.779(2) 1.776(2)	1.934(2)	1.928(2) 1.931(2)	1.914(3) 1.924(3)
M-OSi ^[b]	1.834(2)	1.854(2)	1.989(2)	1.960(3)	1.826(2) 1.830(2)	2.050(2)	1.974(2) 1.973(2)	1.960(3) 1.952(3)
Si-OGa	1.611(2)	1.612(2)	1.612(2)	1.612(3)	1.615(2) 1.630(5)	1.587(5)	1.621(2) 1.600(3)	1.620(3) 1.613(8)
Si-OM ^[b]	1.633(2)	1.635(2)	1.626(3)	1.638(3)	1.622(2) 1.647(5)	1.611(5)	1.618(2) 1.614(3)	1.616(3) 1.645(8)
O-M-O	105.9(1)	104.1(1)	101.1(1)	102.0(1)	103.3(1) 103.1(1)	90.9(1)	99.5(1) 100.0(1)	100.6(1) 100.5(1)
O-Ga-O	108.6(1)	107.1(1)	107.4(1)	107.4(1)	109.6(1) 110.8(1)	111.4(1)	112.5(1) 110.3(1)	112.0(1) 110.5(1)
O-Si-O	109.9(1)	111.9(1)	112.2(1)	111.9(1)	110.4(1) 109.2(2)	114.1(1)	111.2(2) 110.2(1)	111.1(1) 110.3(1)
Ga-O-Si	131.9(1)	129.3(1)	132.3(1)	132.3(2)	129.5(1) 128.2(2)	124.5(2)	130.3(1) 131.6(1)	131.2(3) 131.6(2)
M-O-Ga ^[b]	126.7(1)	127.6(1)	127.6(1)	127.1(1)	128.0(1) 128.1(1)	132.5(1)	127.9(1) 127.0(1)	127.5(1) 126.7(1)
M-O-Si ^[b]	131.4(1)	130.9(1)	130.3(1)	130.3(2)	136.1(2) 137.4(2)	136.4(2)	137.0(1) 136.6(1)	136.3(3) 136.6(2)

[a] Solo en el caso de **10**·NHMe₂, la amina se encuentra coordinada al átomo metálico, en los demás compuestos no se observa ninguna interacción significativa con otras moléculas. [b] M = Ti (**5**, **6**, **9**·C₆H₁₄); Zr (**7**, **10**·NHMe₂, **10**·C₄H₁₀O); Hf (**8**, **11**·C₆H₁₄).

Las distancias de enlace Ti-(μ -O)Ga y Ga-(μ -O)Ti en los compuestos **5**, **6** y **9** (tablas 3 y 4) apoyan la hipótesis de la formación de enlaces formales entre el oxígeno y los dos metales ($R_{Ti+O} = 2.15 \text{ \AA}$, $R_{Ga+O} = 1.90 \text{ \AA}$).⁵⁰ Las distancias de enlace Ti-(μ -O)Ga son notablemente más largas que las encontradas en $[(t\text{Bu})_2\text{Ga}(\text{neol})_2\text{Ti}(\mu\text{-O})\text{Ga}(t\text{Bu})(\text{HNMe}_2)]$ ⁵⁶ ($1.725(9) \text{ \AA}$) ($\text{neol-H}_2 = 2,2\text{-dimethylpropane-1,3-diol}$) y en $\text{TiGa}_6\text{O}_7(\text{NEt}_2)_2(\text{Mes})_6$ ($1.763(3)$, $1.751(3) \text{ \AA}$).^{52e} Las distancias Ga-(μ -O)Ti, por su parte, son notablemente más cortas que las encontradas en los compuestos antes mencionados ($1.89(1)$ y $1.94(1) \text{ \AA}$ respectivamente).

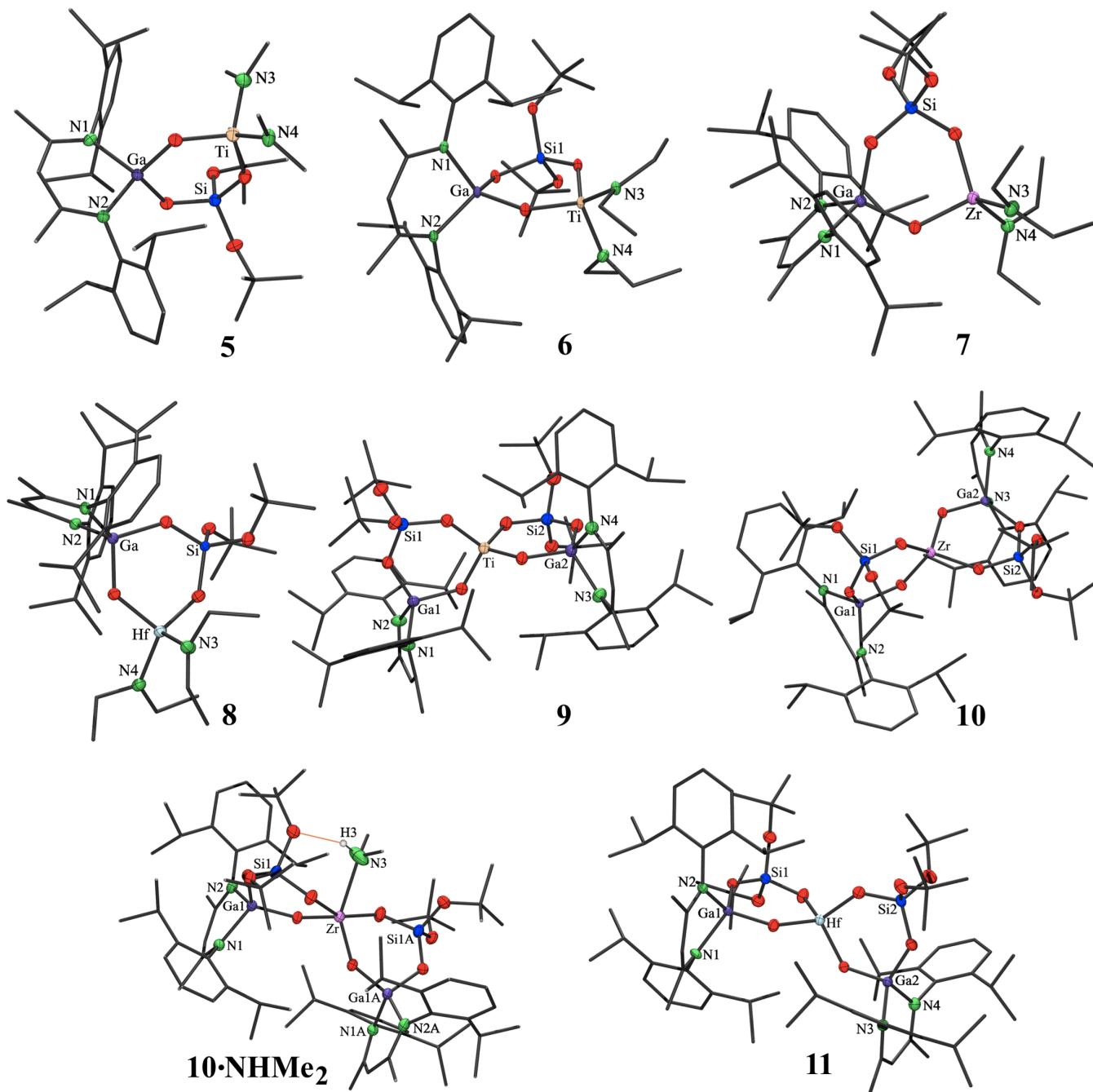


Figura 14. Estructuras cristalinas de los compuestos **5–11**. Los átomos de hidrógeno unidos a átomos carbón han sido omitidos y los elipsoides térmicos han sido fijados a una probabilidad del 50% para los átomos distintos a carbono.

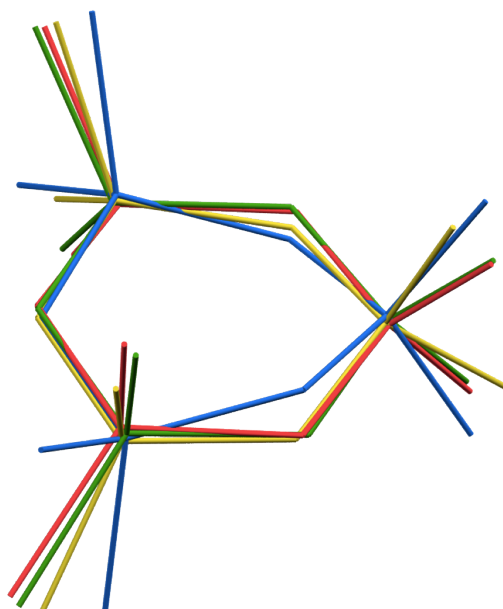


Figura 15. Sobreposición de los anillos inorgánicos en los compuestos **5** (azul), **6** (amarillo), **7** (verde) y **8** (rojo).

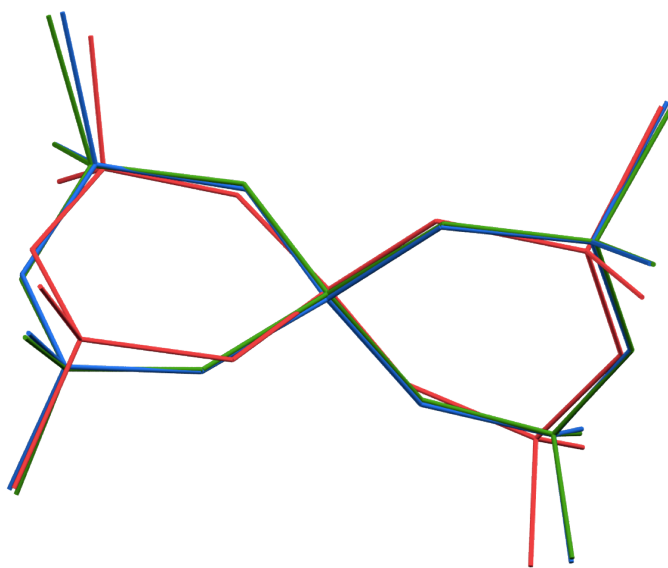


Figura 16. Sobreposición de los anillos inorgánicos de **9** (azul), **10** (verde) y **11** (rojo).

Es también importante notar que los ángulos Ti-(μ -O)-Ga en los compuestos **5**, **6** y **9** son más obtusos que los informados para los compuestos $[(^t\text{Bu})_2\text{Ga}(\text{neol})_2\text{Ti}(\mu\text{-O})\text{Ga}(^t\text{Bu})(\text{HNMe}_2)]$ ($106.8(3)^\circ$) y $\text{TiGa}_6\text{O}_7(\text{NEt}_2)_2(\text{Mes})_6$ ($106.8(1)^\circ$).^{52e,56} Esta diferencia se debe principalmente a la planaridad de los anillos en los compuestos **5**, **6** y **9** (tabla 3).

Por otro lado, las distancias de enlace M-(μ -O)Ga y Ga-(μ -O)M (M = Zr, Hf) en los compuestos **7-8** y **10-11** son similares entre sí, y se encuentran en un pequeño intervalo entre $1.800(2)$ - $1.820(2)$ Å

para las distancias M-(μ -O)Ga y 1.914(3)-1.989(2) Å para las distancias de enlace Ga-(μ -O)M. Todas estas distancias corresponden a distancias de enlaces covalentes ($R_{Zr}+R_O = 2.43$ Å, $R_{Hf}+R_O = 2.43$ Å, $R_{Ga} + R_O = 1.90$ Å).⁵⁰ Además, estas distancias son similares a las distancias Zr-(μ -O)Ga y Ga-(μ -O)Zr reportadas para [(LGaMe)(μ -O)(Cp₂ZrMe)] (1.815(1), 1.926(1) Å).^{49d} Sin embargo, de manera análoga a lo observado en los compuestos de titanio, los ángulos Ga-(μ -O)-Zr (127.6(1), 132.5(1) °) son diferentes al ángulo análogo reportado para [(LGaMe)(μ -O)(Cp₂ZrMe)] (146.7(1) °).^{1e,52c} Estas variaciones se explican en términos del tamaño de los ligantes ciclopentadienilo así como por el carácter cíclico de los compuestos **7-8** y **10-11**. Es importante mencionar que hasta la fecha no se ha informado ningún compuesto con el fragmento Ga-O-Hf o uno que incorpore en su estructura un fragmento de tipo Ga-E-Hf (donde E puede ser cualquier elemento). De hecho, a la fecha se ha reportado sólo un compuesto que contenga ambos metales, Ga y Hf.⁵⁷ Consecuentemente, es difícil comparar las distancias de enlace Hf-(μ -O)Ga y Ga-(μ -O)Hf en los compuestos **8** y **11**.

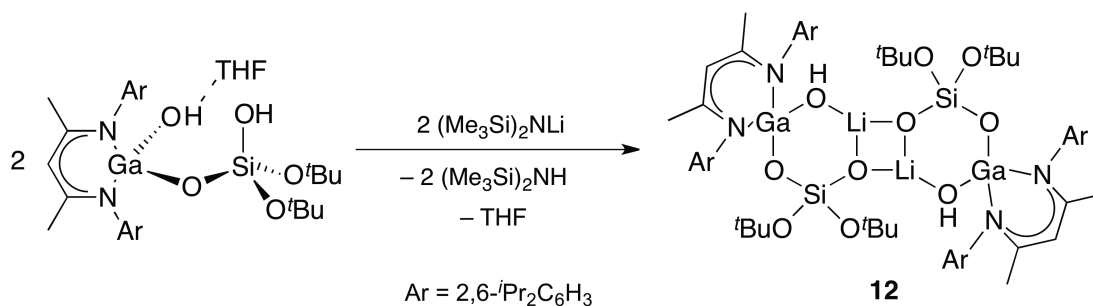
Finalmente, las distancias de enlace Si-(μ -O)Ga y Ga-(μ -O)Si en los compuestos **5-11** son comparables con las encontradas para los compuestos **1-4** así como con compuestos relacionados.^{10c,10f,29k,29m,32,58} Sin embargo, los ángulos Ga-O-Si, son más agudos que los encontrados en fragmentos no cíclicos como aquellos encontrados en **1** (138.2(1) °), **2** (136.6(1) °), LGa(Cl)OSiMe₃ (136.2(1) °),³⁵ {Et₃NH}⁺{[(C-C₅H₉)₇Si₇O₁₁(OSiMePh₂)₂]₂Ga} (137.5(3) °)¹⁰ⁱ ó {[(C-C₅H₉)₇Si₇O₁₁(OH)]GaMe₂} (134.3(3) °),¹⁰ⁱ pero similares al ángulo encontrado en **3** (128.9(2) °). Aun así, los ángulos en los compuestos **4-10** son mayores a los encontrados en galosiloxanos cíclicos, tales como: (OSiPhOSiPh₂O)-[Ga(H)]₂(O^tBu)₂ (112.9(2), 113.2(2) °), [(OSiPh₂OSiPh₂-OSiPh₂O)GaH]₂ (110.01(9), 110.46(9), 107.81(9) °) y [(OSiPh₂OSiPh₂-OSiPh₂O)GaO^tBu]₂ (110.2(1), 111.1(1), 109.5(1) °).²⁹ⁱ

Los compuestos **5-11** poseen anillos de seis miembros semejantes a algunos que se encuentran en zeolitas, sin embargo, es interesante notar que este tipo de zeolitas es relativamente raro y de hecho, todas son sintéticas. Este comportamiento se ha explicado en términos de la tensión anular producida por la proximidad de los centros metálicos contenidos en anillos de seis miembros.^{12b,12d,19,59}

5.1.2.1.2 Síntesis de [LGa(μ -OH)(μ -O)Si(μ -O)Li(O^tBu)₂]₂·THF (**12**)

Además de probar la reactividad del compuesto **3** con amiduros del grupo 4, la reactividad del silicato **3** frente a precursores metálicos de elementos representativos fue también estudiada. Como parte de este estudio, se comenzó con la reacción entre el compuesto **3** y 1.1 equivalentes de (Me₃Si)₂NLi lo que da lugar a la sal de litio correspondiente: [LGa(μ -OH)(μ -O)Si(μ -O)Li(O^tBu)₂]₂·THF (**12**; esquema 11). Es importante mencionar, que el uso de equivalentes adicionales de la sal de litio, no genera la di-sal del compuesto **3**; por el contrario, excesos mayores resultan en un decremento en el rendimiento. Dicho decremento en el rendimiento de reacción es generado por un camino de reacción alternativo, en el cual el exceso del compuesto litiado promueve la transmetalación para generar LLi (observado

espectroscópicamente) y compuestos derivados del mismo. Este comportamiento ha sido descrito anteriormente para otros compuestos de galio relacionados.³³



Esquema 11. Síntesis de **12**.

El compuesto **12** es de particular interés, pues éste podría permitir la incorporación de metales mediante reacciones de metátesis con halogenuros correspondientes, lo que a su vez posibilitaría la inclusión de una mayor variedad de metales en el esqueleto del galosilicato.

En el espectro de IR se puede notar la ausencia de la señal correspondiente al enlace SiO-H. En comparación con en el compuesto de partida (**3**), la señal del enlace GaO-H se ubicó en números de onda notablemente más altos ($\tilde{\nu}$ 3357 vs 3444 cm⁻¹). El hecho de que primero se desprotona el grupo Si-OH, es congruente con lo esperado de acuerdo con la visión tradicional, la cual dice que un grupo OH unido a un metal tendrá carácter básico, mientras que un grupo OH unido a un no metal o semi-metal tendrá carácter ácido.^{6a}

Por otro lado, en los experimentos de RMN ¹H, es posible observar la señal correspondiente protón del fragmento Ga(O-H)Li, ubicada en δ 1.04 ppm. En RMN ¹H, también es posible identificar una molécula de THF por unidad de ligante. Adicionalmente, mediante RMN ⁷Li{¹H} se advierte una señal en δ 1.67 ppm, la cual es comparable a la observada para los litio-aluminosilicatos informados anteriormente,^{32b,c,44} lo que corroborará que el litio forma parte del silicato. Es importante mencionar que en los espectros de masas del compuesto **12** no fue posible observar fragmentos representativos del mismo.

Además, fue posible obtener cristales prismáticos de **12** de una disolución de THF/hexano. El análisis de rayos-X de **12** muestra que la molécula cristaliza como un dímero centrosimétrico idéntico al análogo de aluminio (figura 17).^{32b,c,44} El compuesto **12** cristaliza en el grupo espacial $P\bar{1}$. En la estructura puede observarse un átomo de litio por cada unidad del compuesto **3**, así como una molécula de THF unida por un puente de hidrógeno O-H...O ($D_{O...O}$ = 2.85(1) Å; Ang_{O-H-O} = 172(3) °) al grupo GaO-H.⁶⁰ Por otro lado, la suma de los ángulos alrededor del átomo de litio (359.4°) evidencian que estos átomos se

encuentran en una disposición trigonal cuasiplanar (la suma de dichos ángulos para una geometría plana es de 360°).

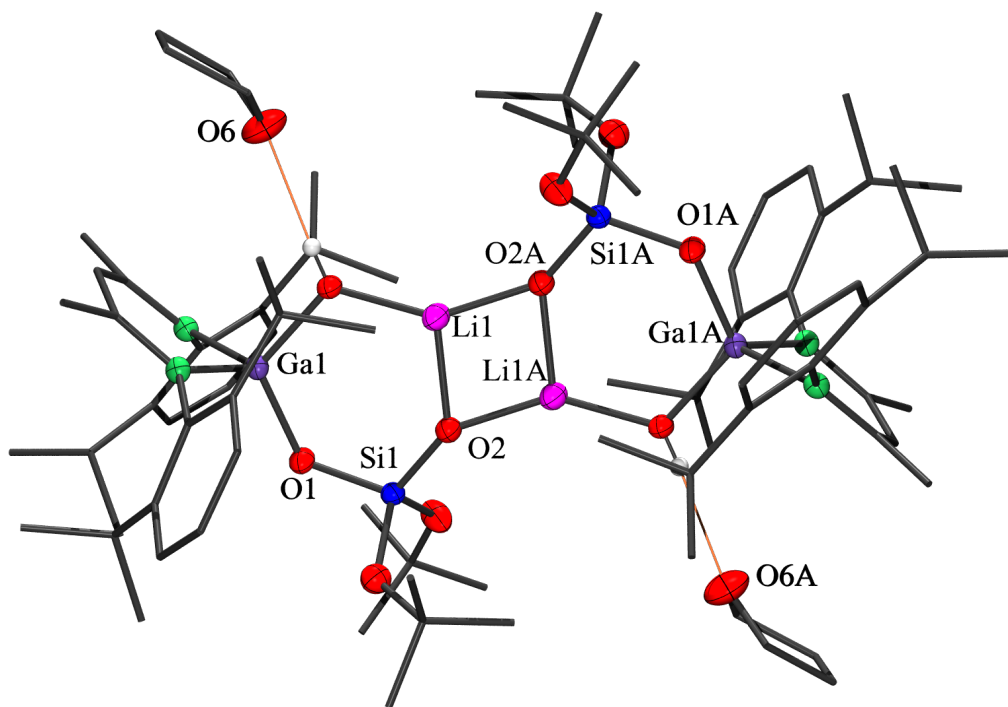


Figura 17. Estructura cristalina del compuesto **12**. Los átomos de hidrógeno unidos a átomos de carbono han sido omitidos y los elipsoides térmicos han sido fijados a una probabilidad del 50% para los átomos distintos a carbono. La molécula fue generada usando las posiciones equivalentes en $-x$, $-y$, $-z$.

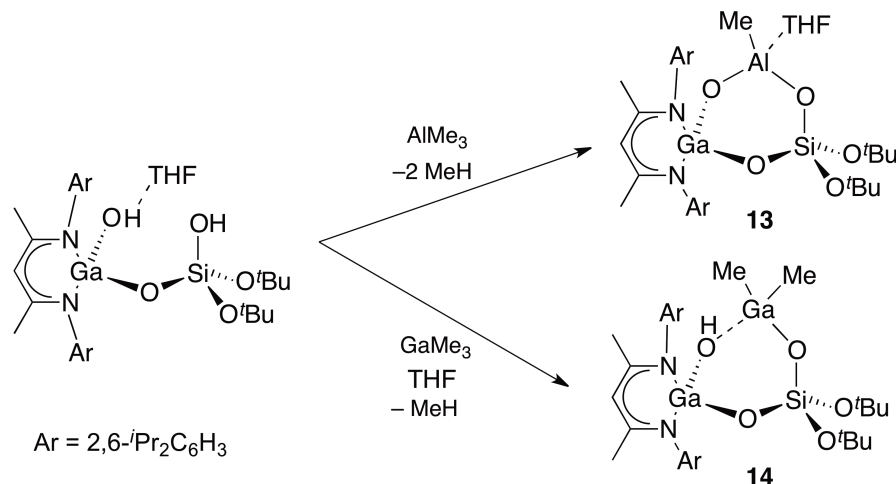
Tabla 5. Distancias (Å) y ángulos (°) selectos del compuesto **12**.

Ga-O(1)	1.776(2)	Si-O(4)	1.644(2)	Si-O(1)-Ga	128.2(1)
Ga-O(5)	1.827(2)	Li(1)-O2	1.877(4)	Si-O(2)-Li	130.1(1)
Ga-N(1)	1.923(2)	Li(1)-O2A	1.819(4)	Li(1)-O(2)-Li(1A)	77.8(2)
Ga-N(2)	1.940(2)	Li(1)⋯Li(1A)	2.32(1)	Ga-O(5)-Li(1)	117.4(2)
Si-O(2)	1.578(2)	O(5)⋯O(6)	2.85(1)	O(2)-Li(1)-O(5)	110.7(2)
Si-O(1)	1.626(1)	O(1)-Ga-O(5)	115.3(1)	O(5)-H(5)⋯O(6)	172(3)
Si-O(3)	1.641(2)	O(1)-Si-O(2)	113.2(1)		

El dímero de **12** puede visualizarse como la fusión de dos anillos de seis miembros (O(H)-Ga-O-Si-O-Li) por medio de los átomos de oxígeno y litio, resultando en tres anillos fusionados (dos de seis miembros, O(H)-Ga-O-Si-O-Li y uno de cuatro, Li₂O₂). Dicha dimerización puede explicarse en términos de la tendencia a la autoasociación, un fenómeno común en compuestos de litio y sus derivados.^{41a,61} Es importante destacar que el compuesto **12** es la segunda molécula caracterizada hasta el momento que posee un fragmento de tipo Ga-O-Si-O-Li.^{10f}

5.1.2.1.3 Síntesis de Galosilicatos Multimetálicos con Metales del Grupo 13

La reacción entre el compuesto **3** y un equivalente de MMe_3 ($M = Al, Ga$) resulta en la formación de los compuestos multimetálicos $LGa(\mu-O)_2(MeAl \cdot THF)(\mu-O)Si(O^tBu)_2$ (**13**) y $LGa(\mu-O)(\mu-OH)(GaMe_2)(\mu-O)Si(O^tBu)_2 \cdot THF$ (**14**, esquema 12).



Esquema 12. Síntesis de **13** y **14**.

A pesar de que ambos forman un anillo inorgánico de seis miembros, el anillo del primer compuesto (**13**) está conformado por enlaces covalentes, mientras que el compuesto **14** forma un enlace covalente con el Si-O y un enlace de tipo donador-aceptor con el fragmento Ga-OH. La diferencia entre las propiedades de los compuestos **13** y **14** se ve reflejada en su solubilidad. El primero es altamente soluble en hexano, mientras que el segundo tiene una solubilidad muy baja en el mismo disolvente. De hecho, el compuesto **14** es lavado con hexano como parte del proceso de purificación.

La presencia (**14**) o ausencia (**13**) de grupos OH se ve reflejada en el espectro de IR, donde se puede observar la vibración GaO-H en $\tilde{\nu}$ 3424 para el compuesto **14**. Por otro lado, el espectro de RMN 1H evidencia la presencia de uno (**13**) o dos (**14**) metilos enlazados a un metal (M-Me), la presencia de una molécula de THF coordinada en el compuesto (**13**) corrobora la presencia del grupo Ga-OH en el compuesto **14** (δ 1.15 ppm). El compuesto **13** no mostró ninguna señal en el espectro de RMN ^{27}Al , sin embargo, se encuentra bien documentado que centros de aluminio poco simétricos resultan en espectros de RMN ^{27}Al “silenciosos” debido al momento cuadrupolar del ^{27}Al .⁶²

Adicionalmente, los compuestos **13** y **14** fueron caracterizados por espectrometría de masas, donde fue posible observar los iones $[M - THF]^+$ para **13** y $[M]^+$ para **14**.

El compuesto **13** fue también caracterizado mediante la difracción de rayos-X de monocristal, donde se observó que **13** cristaliza en el grupo espacial ortorrómbico $P2_12_12_1$ con una molécula por unidad asimétrica (figura 18). Se corroboró la inclusión del aluminio en el galosilicato y asimismo, fue

posible observar al átomo de aluminio en un geometría tetraédrica con dos oxígenos provenientes del galosilicato, un metilo y una molécula de THF en su esfera coordinación.

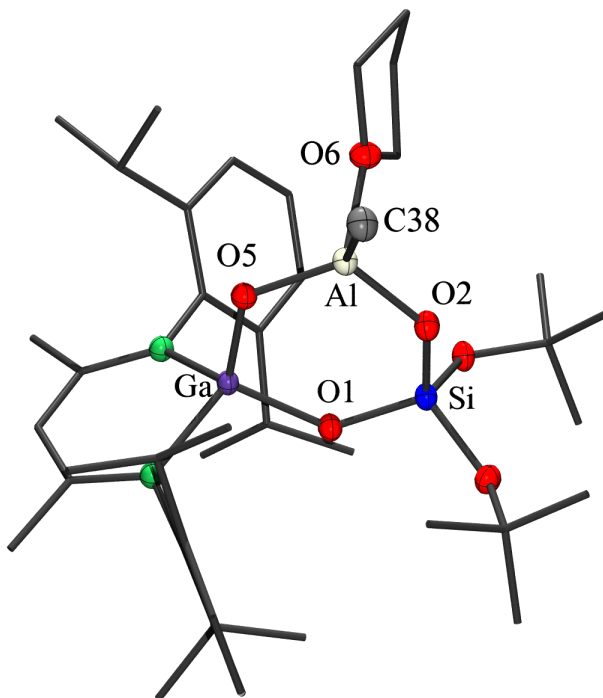


Figura 18. Estructuras cristalina del compuesto **13**. Los átomos de hidrógeno unidos a átomos de carbono han sido omitidos y los elipsoides térmicos han sido fijados a una probabilidad del 50%.

Tabla 6. Distancias (Å) y ángulos (°) selectos del compuesto **13**.

Al-O(2)	1.736(2)	Ga-N(2)	1.939(2)	Al-O(5)-Ga	124.2(1)
Al-C(38)	1.956(2)	Si-O(1)	1.614(2)	O(5)-Ga-O(1)	110.0(1)
Al-O(6)	1.920(2)	Si-O(2)	1.609(1)	N(1)-Ga-N(2)	96.0(1)
Al-O(5)	1.721(2)	Si-O(3)	1.636(2)	Ga-O(1)-Si	129.0(1)
Ga-O(1)	1.818(1)	Si-O(4)	1.638(1)	O(1)-Si-O(2)	111.3(1)
Ga-O(5)	1.7879(1)	O(5)-Al-O(2)	111.4(1)	O(3)-Si-O(4)	105.4(1)
Ga-N(1)	1.958(2)	C(38)-Al-O(6)	101.8(1)	Si-O(2)-Al	132.3(1)

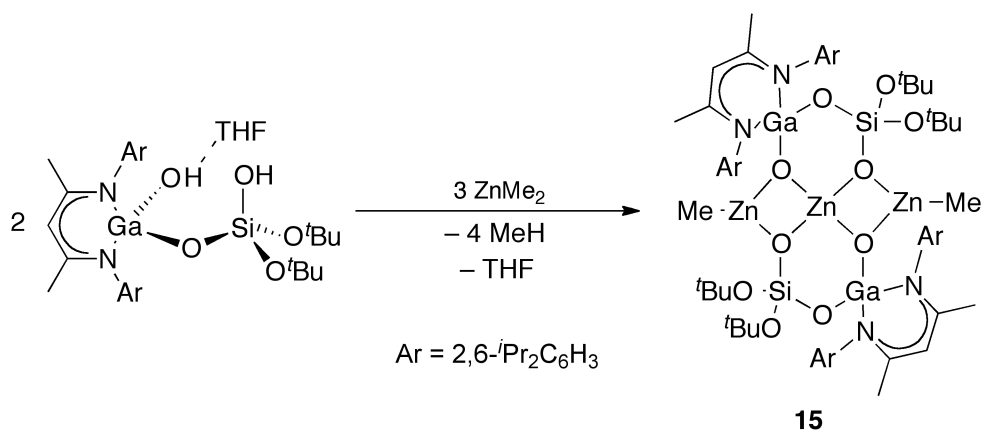
Las distancias de enlace Al-O endocíclicas son 1.721(2) y 1.736(2) Å, lo que es congruente con la formación de enlaces formales. Por otro lado, la distancia Al-O exocíclica, es de 1.929(2) Å, esta distancia es ligeramente superior a la suma de los radios covalentes de aluminio y oxígeno (1.89 Å) pero notablemente menor a la suma de los radios de van der Waals (3.52 Å).⁶⁰ Lo anterior ratifica que la molécula de THF se encuentra coordinada al centro metálico.

La reactividad que presenta el galosilicato **3** frente al trimetil aluminio es diferente a la observada para el aluminosilicato $\text{LAl}(\text{OH}\cdot\text{THF})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2$, el cual, en las mismas condiciones (sección 7.3.5), produce el compuesto $\text{LAl}(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})(\text{AlMe}_2)(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2\cdot\text{THF}$, que es isoestructural al

compuesto **14**. Hasta el momento es la única diferencia en reactividad encontrada entre el compuesto **3** y el análogo de aluminio $\text{LAl}(\text{OH}\cdot\text{THF})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2$.

5.1.2.1.4 Síntesis de $[\text{LGa}(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O})\text{Si}(\mu_3\text{-O})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2(\mu_4\text{-Zn})(\text{ZnMe})_2$ (**15**)

La reacción entre **3** y 1.5 equivalentes de ZnMe_2 da lugar a un sistema heterobimetálico que contiene dos unidades de ligante por cada tres átomos de zinc (esquema 13). La reacción procede de manera inmediata, aislándose un sólido cristalino de alto punto de fusión y baja (o nula) solubilidad en disolventes orgánicos (benzeno, tolueno, hexano y THF).



Esquema 13. Síntesis de **15**.

La estructura del compuesto fue determinada mediante rayos-X, sin embargo, por medio de RMN ^1H se identificó una señal simple en δ -0.78 ppm, equivalente a un grupo metilo por unidad de ligante. Por su parte, las señales asociadas al metaloligante se encontraron en las regiones observadas previamente. El protón- y carbono- γ fueron ubicados en δ 5.19 y 97.88 ppm, respectivamente, lo cual, junto con todas las demás señales de RMN, permiten suponer que las dos unidades de ligante asociadas por molécula poseen el mismo entorno magnético. Mediante IR es posible determinar la coordinación de los grupos GaO-H y SiO-H , dada la ausencia de las señales características de estos grupos. La espectrometría de masas no dio información sobre la masa molecular del compuesto ni se pudieron identificar fragmentos representativos de la estructura molecular. Por otra parte, hay que mencionar que llevar a cabo la reacción en otras condiciones y/o estequiometrías no da lugar a cantidades significativas de otros productos, siendo **15** el producto mayoritario y único identificado.

El compuesto **15** cristaliza en una celda monoclinica en el grupo espacial $P2_1$. La estructura del compuesto **15** es distinta a las descritas para los compuestos **5-14**. En este caso, dos unidades de ligante se enlazan a tres átomos de zinc, generando cuatro anillos inorgánicos fusionados. Se trata, de dos anillos O-Ga-O-Si-O-Zn , unidos por un átomo de zinc central, y dos más de tipo Zn_2O_2 , formando un sistema que posee un anillo principal inorgánico de 12 miembros. La disposición lineal tricéntrica de los átomos de Zn

ha sido observada anteriormente,⁶³ y adicionalmente, se conocen anillos de 12 miembros similares.^{32,63b} Es importante destacar que algunos de los compuestos moleculares basados en zincosilicatos y zincosiloxanos han sido utilizados como SSPs en la obtención de nanopartículas o fases periódicas mixtas de ZnO y Zn₂SiO₄.^{29c,63c,64}

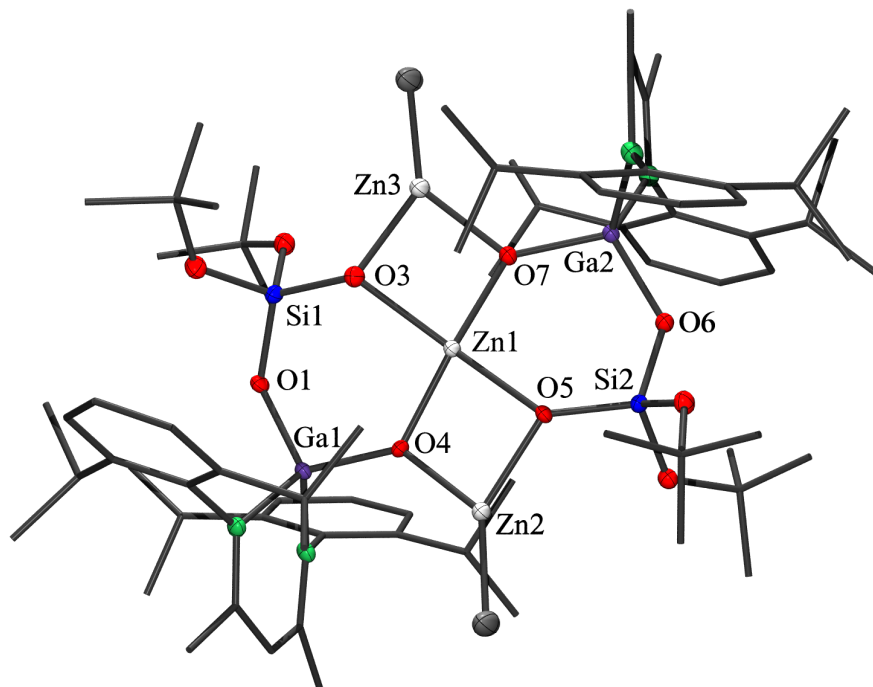


Figura 19. Estructura cristalina del compuesto **15**. Los átomos de hidrógeno unidos a átomos de carbono han sido omitidos y los elipsoides térmicos han sido fijados a una probabilidad del 50%.

Tabla 7. Distancias (Å) y ángulos (°) selectos del compuesto **15**.

Zn(1)-O(2)	2.081(2)	Ga(1)-N(2)	1.949(2)	Zn(1)-O(7)-Zn(2)	92.1(1)
Zn(1)-O(5)	1.922(2)	Ga(2)-O(6)	1.800(2)	Zn(1)-O(2)-Zn(3)	91.8(1)
Zn(1)-O(7)	2.085(2)	Ga(2)-O(10)	1.803(2)	Zn(1)-O(10)-Zn(3)	98.3(1)
Zn(1)-O(10)	1.923(2)	Ga(2)-N(3)	1.944(3)	Zn(1)-O(2)-Si(1)	128.7(1)
Zn(2)-O(5)	1.922(2)	Ga(2)-N(4)	1.944(3)	O(2)-Si(1)-O(1)	114.3(1)
Zn(2)-O(7)	1.961(2)	Si(1)-O(1)	1.606(2)	O(3)-Si(1)-O(4)	110.1(1)
Zn(3)-O(2)	1.976(2)	Si(1)-O(2)	1.616(2)	Si(1)-O(1)-Ga(1)	130.7(1)
Zn(3)-O(10)	1.930(2)	Si(1)-O(3)	1.635(2)	O(1)-Ga(1)-O(5)	109.5(1)
Zn(2)-C(75)	1.944(4)	Si(1)-O(4)	1.639(2)	N(1)-Ga(1)-N(2)	96.1(1)
Zn(3)-C(76)	1.947(4)	Si(1)-O(1)	1.606(2)	Ga(1)-O(5)-Zn(1)	128.5(1)
Zn(1)···Zn(2)	2.9144(5)	Si(2)-O(6)	1.606(2)	Si(1)-O(1)-Ga(1)	130.7(1)
Zn(1)···Zn(3)	2.9144(5)	Si(2)-O(7)	1.622(2)	O(10)-Ga(2)-O(6)	109.7(1)
Ga(1)-O(1)	1.801(2)	Si(2)-O(8)	1.633(2),	N(3)-Ga(2)-N(4)	96.4(1)
Ga(1)-O(5)	1.804(2)	Si(2)-O(9)	1.630(2)	Ga(2)-O(10)-Zn(1)	128.5(1)
Ga(1)-N(1)	1.935(3)	Zn(1)-O(5)-Zn(2)	98.6(1)	Zn(2)-Zn(1)-Zn(3)	178.36(2)

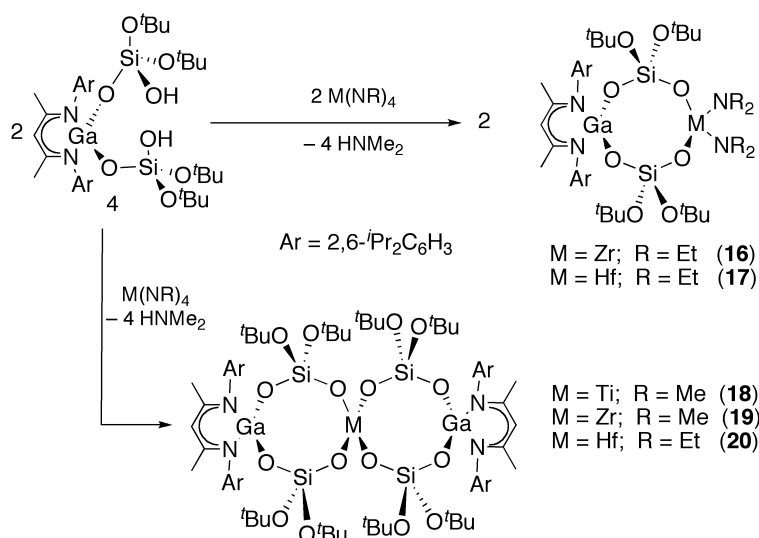
A pesar de su aspecto dimérico, en el estado sólido, la molécula no posee planos de simetría, ejes de simetría ni centros de inversión, pues el núcleo inorgánico se encuentra ligeramente desviado de la planaridad. Lo anterior es contradictorio a la información encontrada en RMN ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, donde se observa un sólo entorno magnético por unidad de ligante, lo que demuestra la flexibilidad de la molécula en disolución. Sin embargo, el ángulo Zn(2)-Zn(1)-Zn(3) es muy cercano a 180° ($178.36(2)^\circ$) y en consecuencia es probable que exista un equilibrio dinámico en disolución, el cual provoca que el entorno magnético de ambos ligantes sea equivalente.

Existen dos entornos de coordinación distintos para los átomos de zinc: el centro Zn(1), que posee una geometría cercana al plano cuadrado y los centros Zn(2) y Zn(3) con una geometría pseudotrigonal. La suma de los ángulos alrededor de Zn(1) es igual 355.6° lo cual es indicativo de una geometría casi plana cuadrada (la suma para una geometría plana cuadrada es de 360°). Por su lado, a pesar de que los ángulos alrededor de los átomos Zn(2) y Zn(3) varían considerablemente (de $86.3(1)$ a $141.0(1)$), la suma de los ángulos alrededor de los átomos es igual a 358.8 y 359.7° , lo que muestra que los anillos son casi planos.

5.1.2.2 Síntesis de Galosilicatos Multimetálicos derivados de $\text{LGa}[(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$ (**4**)

La obtención de compuestos multimetálicos a partir de **4** es de particular interés ya que éstos tendrían anillos inorgánicos de ocho miembros semejantes a los observados en algunas zeolitas naturales.^{12b}

En consecuencia, se probaron reacciones de **4** con amiduros del grupo cuatro en estequiometrías 1:1 y 2:1, de manera análoga a lo realizado con el compuesto **3** (sección 5.1.2.1). De esta manera, las reacciones de **4** con uno y dos equivalentes de los amiduros de Zr y Hf ($\text{M}(\text{NR}_2)_4$; R = Me, Et; M = Zr, Hf) dieron lugar a los compuestos mono $\text{LGa}[(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\mu\text{-O})_2]_2\text{Zr}(\text{NEt}_2)_2$ (**16**), $\text{LGa}[(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\mu\text{-O})_2]_2\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2$ (**17**) y bicíclicos $\{\text{LGa}[(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\mu\text{-O})_2]_2\}_2\text{Zr}$ (**19**). $\{\text{LGa}[(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\mu\text{-O})_2]_2\}_2\text{Hf}$ (**20**) (esquema 14). A diferencia de los resultados obtenidos con el compuesto **3**, no fue posible aislar los compuestos de titanio basados en **4**. En general, las reacciones con amiduros de titanio ($\text{Ti}(\text{NR}_2)_4$; R = Me, Et) resultaron en una mezcla de productos, y aunque entre ellos se puede identificar al compuesto espirocíclico $\{\text{LGa}[(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\mu\text{-O})_2]_2\}_2\text{Ti}$ (**18**), hasta la fecha no ha sido posible aislarlo.



Esquema 14. Síntesis de los compuestos multimetálicos **16–20**. El compuesto **18** no fue aislado y sólo es posible observar su presencia en el espectro de RMN ¹H de la mezcla de reacción.

Los espectros de IR de los compuestos **16–17** y **19–20** permiten confirmar la total desprotonación de los grupos hidroxilo provenientes del compuesto **4**. En consecuencia, nos permite proponer la formación de enlaces M–O formales. La RMN ¹H a 25 °C de los compuestos **16–20** presenta señales muy anchas, lo que dificulta la caracterización de estas moléculas. Ésto se debe a equilibrios dinámicos en disolución debido al aumento en el tamaño de los anillos formados el cual resulta en mayor flexibilidad. Para probar esta hipótesis se realizaron estudios de RMN ¹H a temperatura variable (figuras 20 y 21). En dichos experimentos es posible ver una decoalescencia de las señales alrededor de –10 °C. A temperaturas más bajas es posible observar una coalescencia adicional sin embargo, aún a –85 °C no es posible observarlas decoalescer, es decir, aún a bajas temperaturas el movimiento de estas moléculas en disolución es considerable. En consecuencia, la caracterización por RMN de los compuestos **16–20** (sección 7.3.5) así como la discusión que se encuentra a continuación, se basa en los espectros de RMN ¹H tomados a –10 °C.

Los espectros de RMN ¹H de los compuestos monocíclicos (**16** y **17**) muestran señales similares a las encontradas en los compuestos **6–8**. En dichos espectros se pueden observar dos señales correspondientes a unidades CH de los grupos isopropilos del ligante β-dicetiminato, así como dos señales correspondientes a los grupos CH₂ de los amiduros metálicos. Sin embargo, aun a baja temperatura, no es posible determinar precisamente la multiplicidad y las constantes de acoplamiento de las señales antes mencionadas. Consecuentemente es difícil corroborar que los grupos CH₂ tienen el carácter diastereotópico que los compuestos **6–8** mostraron. Por otro lado, a campos más altos, es posible identificar la señal correspondiente a los grupos *tert*-butilo y cuatro dobletes atribuibles a los metilos de los grupos isopropilo del ligante. Los compuestos **19** y **20** muestran cuatro septupletes asignados a los CH de los grupos isopropilos del ligante β-dicetiminato, así como sus respectivos ocho dobletes correspondientes a los metilos del mismo grupo.

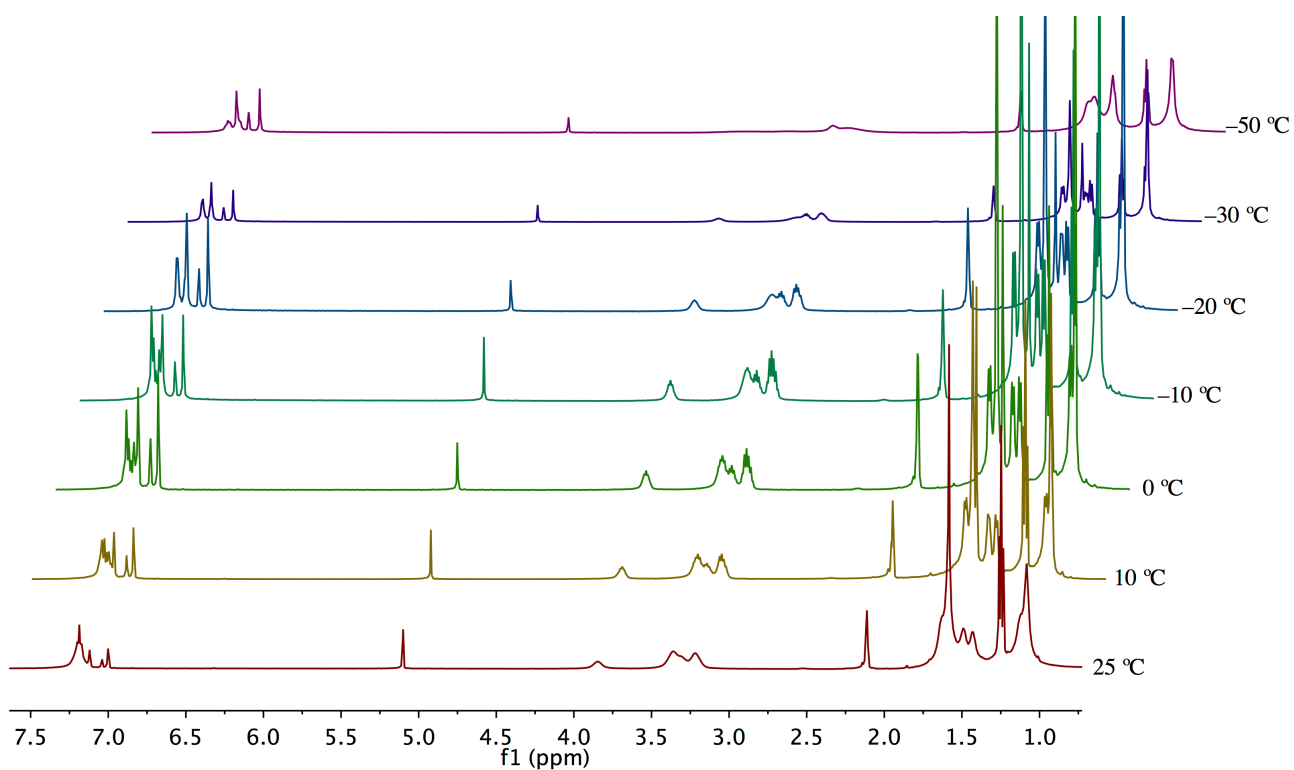


Figura 20. Estudio de RMN ^1H a temperatura variable del compuesto **17** (500 MHz, tol-d_8).

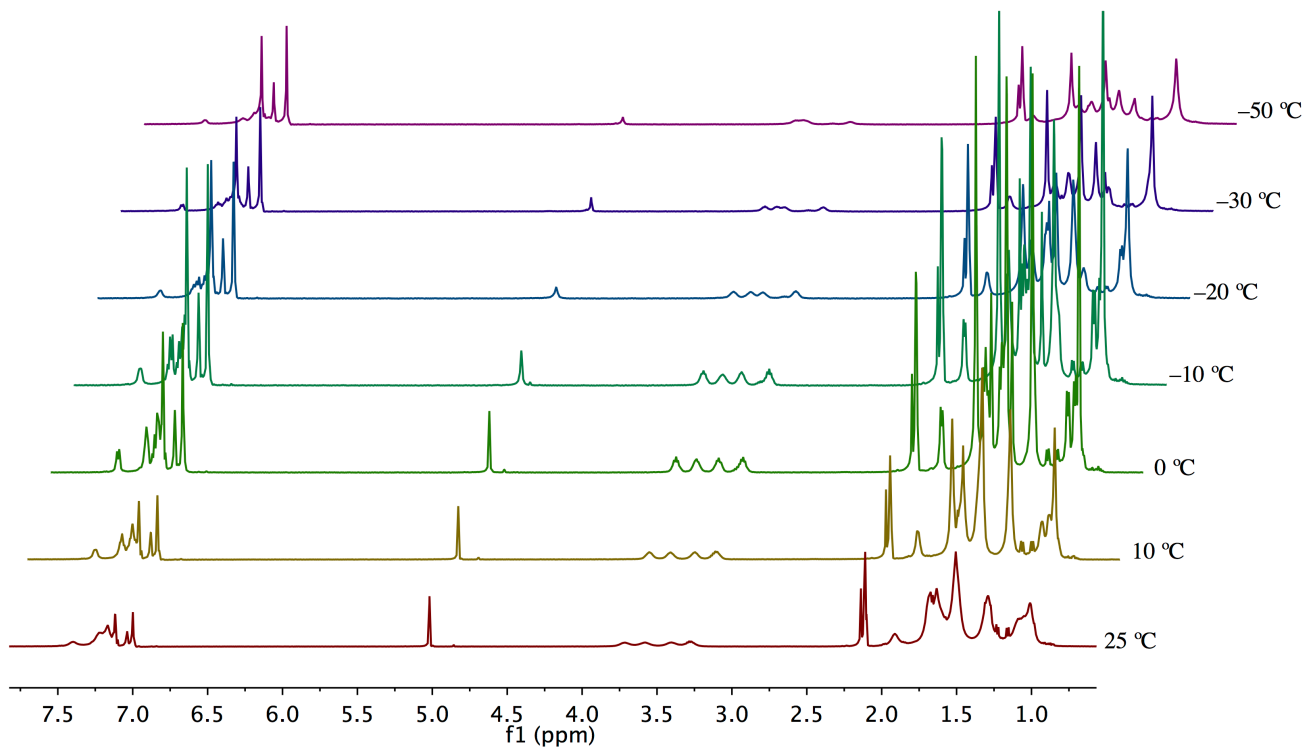


Figura 21. Estudio de RMN ^1H a temperatura variable del compuesto **19** (500 MHz, tol-d_8).

Desafortunadamente, los compuestos **16–17** y **19–20** no pudieron ser caracterizados por espectrometría de masas, debido a que su peso molecular esperado rebasa los límites de detección del equipo de impacto

electrónico (IE), mientras que la técnica de ionización por electro-spray (ESI), no es capaz de ionizar estos compuestos.

Además, fue posible caracterizar los compuestos **16–17** y **19–20** usando difracción de rayos-X de monocristal (figura 22). Dicha técnica corroboró que los compuestos **16–17** y **19–20** tienen anillos completamente inorgánicos de ocho miembros (GaMSi_2O_4) conformados por cuatro átomos con geometría tetraédrica (Ga, Si, M) y distancias Ga–M y Ga–Ga de aproximadamente 5 y 10 Å respectivamente. Los anillos de los compuestos **16–17** y **19–20** tienen una configuración similar a la conformación que los anillos de ocho miembros adoptan en las zeolitas, por ejemplo, en la gismondita^{12b,65} o en la zeolita A tipo Linde.^{12b,27}

Las distancias de enlace Ga–O y M–O (M = Zr, Hf, tabla 5) en los compuestos **16–17** y **19–20** son muy similares a las encontradas en los compuestos **7–8** y **10–11**, al mismo tiempo, estas distancias son menores a la suma de los radios covalentes y por lo tanto corroboran la formación de enlaces formales.⁵⁰ Por otro lado, aunque las distancias de enlaces se mantienen similares, los ángulos Ga–O–Si y M–O–Si son notablemente más grandes a los encontrados en los compuestos **5–11** (tabla 8), lo que se debe a la formación de anillos de ocho miembros. Por el contrario, dichos ángulos son similares a los que se observan en anillos de ocho miembros encontrados en zeolitas,^{12b,27,65} galosiloxanos^{29i,66} y aluminosiloxanos.^{10a-c,29f,g,65a,66}

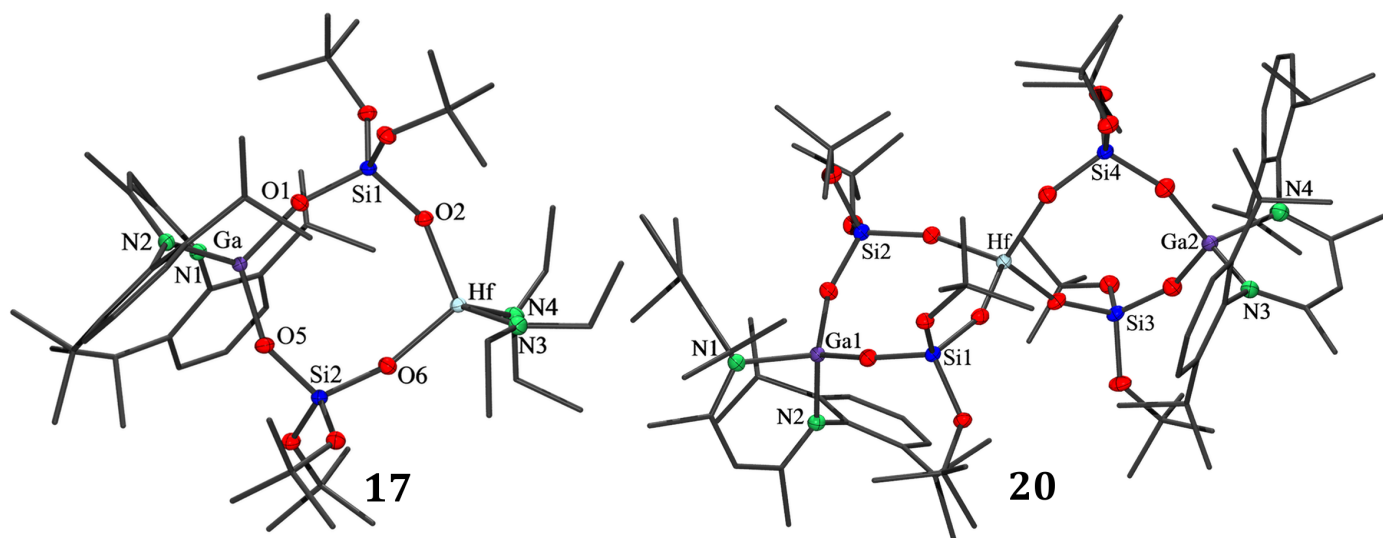


Figura 22. Estructuras cristalinas de los compuestos **17** y **20**. Los átomos de hidrógeno unidos a carbón han sido omitidos y los elipsoides térmicos han sido fijados a una probabilidad del 50%.

Tabla 8. Distancias (Å) y ángulos (°) selectos para los compuestos **16–17** y **19–20**.

	16	17	19	20 ^[c]
Ga-O	1.803(1)	1.782(1)	1.784(1)	1.789(3)
	1.781(1)	1.803(1)	1.786(2)	1.798(3)
M-O ^[b]	1.967(1)	1.952(1)	1.938(2)	1.931(3)
	1.970(1)	1.952(1)	1.948(2)	1.940(3)
			1.952(2)	1.939(3)
			1.945(2)	1.944(3)
Si-OGa	1.599(1)	1.599(1)	1.595(2)	1.595(3)
	1.600(1)	1.598(1)	1.597(2)	1.594(3)
			1.595(2)	1.595(3)
Si-OM ^[a]	1.625(1)	1.624(1)	1.628(2)	1.629(3)
	1.624(1)	1.627(1)	1.638(2)	1.636(3)
			1.629(2)	1.628(3)
			1.633(2)	1.631(3)
O-M-O ^[a,b]	108.7(1)	109.0(1)	104.7(1)	106.4(1)
			105.9(1)	105.2(1)
O-Ga-O	116.8(1)	116.6(1)	112.7(1)	112.6(1)
			114.8(1)	114.6(1)
O-Si-O ^[a,b]	113.5(1)	113.4(1)	112.3(1)	112.4(2)
	111.4(1)	111.4(1)	111.2(1)	111.4(2)
			110.1(1)	110.1(2)
			112.2(1)	112.3(2)
M-O-Si ^[a]	157.3(1)	157.8(1)	156.7(1)	156.5(2)
	152.1(1)	151.7(1)	159.1(1)	156.5(2)
			153.0(1)	157.7(2)
			156.4(1)	156.4(2)
Ga-O-Si ^[a]	145.6(1)	145.4(1)	154.4(1)	154.5(2)
	157.6(1)	157.9(1)	152.5(1)	154.3(2)
			153.0(1)	153.4(2)
			156.2(1)	156.1(2)

[a] M = Zr (**16**, **17**); Hf (**19**, **20**·C₆H₁₄). [b] Los ángulos mostrados son únicamente los endocíclicos. [c] El compuesto **20** cristaliza como **20**·1.38 C₆H₁₄·0.12 C₇H₈.

5.1.2.3 Otros Intentos

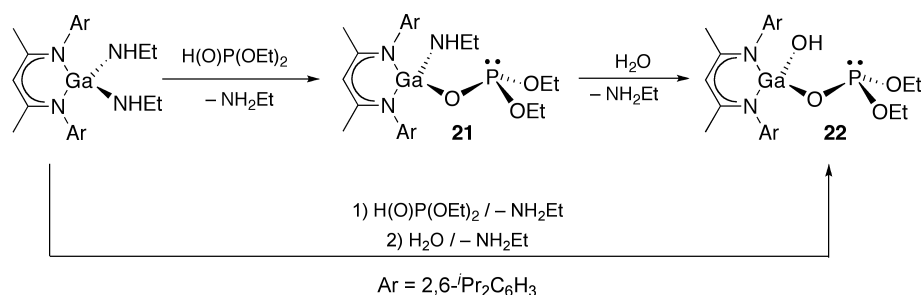
Además de los intentos mencionados en las secciones 5.1.1 y 5.1.2, también se realizaron reacciones adicionales buscando incorporar otros metales en el esqueleto de los galosilicatos. En particular, muchos de los esfuerzos fueron dirigidos hacia la síntesis de galosilicatos heterometálicos con elementos del bloque *f*. A pesar de que existe una reacción entre el compuesto **3** y los ciclopentadienilos de lantánidos (LnCp₃; Ln = Ce, Nd, Sm, Dy, Er); hasta el momento no ha sido posible aislar y caracterizar los productos de reacción.

5.2 Fosfitos y Fosfatos

5.2.1 Síntesis de Galofosfitos y Fosfatos Bifuncionales

5.2.1.1 Síntesis de LGa(NHET)(μ -O)P(OEt)₂ (**21**) y LGa(OH)(μ -O)P(OEt)₂ (**22**)

El galofosfito LGa(NHET)(μ -O)P(OEt)₂ (**21**) fue sintetizado mediante la reacción entre LGa(NHET)₂ y dietilfosfito. A su vez, la hidrólisis controlada de **21** resulta en la formación del hidroxigalofosfito LGa(OH)(μ -O)P(OEt)₂ (**22**). También en este caso, la alta solubilidad del compuesto **21** dificulta su purificación; por lo que se modificó la síntesis del compuesto **22** de manera análoga a la síntesis del compuesto **3** y así, **22** puede ser obtenido directamente desde LGa(NHET)₂ en altos rendimientos (89 %, esquema 15).



Esquema 15. Síntesis de los compuestos **21** y **22**.

Como puede verse, la metodología utilizada aprovecha el equilibrio tautomérico del dietilfosfito, $\text{H(O)PR}_2 \rightleftharpoons (\text{HO})\text{PR}_2$ ($\text{R} = \text{OEt}$), la afinidad del átomo de galio por el oxígeno y la eliminación de un producto volátil para así desplazar la reacción a productos.

Los compuestos **21** y **22** fueron caracterizados inicialmente usando IR y RMN. En particular la RMN de fósforo ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) es muy útil para estos compuestos. En ésta se puede confirmar la formación de los galofosfitos, dado que los desplazamientos químicos de los compuestos **21** y **22** (δ 132.6 y 134.2 ppm, respectivamente) son característicos de fosfitos metálicos,^{39,45a,67} y además son muy diferentes al desplazamiento de la materia de partida (dietilfosfito, δ 7.4 ppm). Por otra lado, las señales correspondientes a los fragmentos N-H y O-H dan señales características y fácilmente identificables mediante ambos, IR ($\tilde{\nu}$ 3380, 3634 cm^{-1}) y RMN de protón (δ 0.21, 1.32 ppm).

El espectro de RMN ^1H del compuesto **21** es altamente descriptivo (figura 23), en él se pueden observar las señales características del ligante β -dicetiminato sustituido asimétricamente. Además, es posible observar las señales para los grupos etilamido y etilfosfito. Interesantemente, los CH₂ de los

grupos amiduro (NH_{Et}) y fosfito (OEt's) aparecen como quintupletes en el espectro de RMN ¹H. Sin embargo, los sistemas magnéticos son completamente diferentes. El CH₂ del amiduro aparece como un quintuplete debido al acoplamiento de estos protones con tres protones del metilo y uno del amiduro. A campos ligeramente más bajos los CH₂ de los etóxidos aparecen como un “quintuplete” que es en realidad un doble de cuadrupletes traslapado. El doble de cuadrupletes es generado por el acoplamiento protón-protón de los CH₂ con los metilos de los etóxidos (³J_{H-H} = 7.2 Hz) y el acoplamiento fósforo-protón con el átomo de fósforo del fosfito (³J_{P-H} = 7.2 Hz). Por otro lado, un débil acoplamiento fósforo-protón a cuatro enlaces de distancia se observa en los metilos del fosfito (⁴J_{H-H} = 0.6 Hz). Finalmente, la asignación de las diferentes señales provenientes de fragmentos etilo fue verificada mediante un experimento de RMN de dos dimensiones ¹H/¹H gCOSY (figura 24).

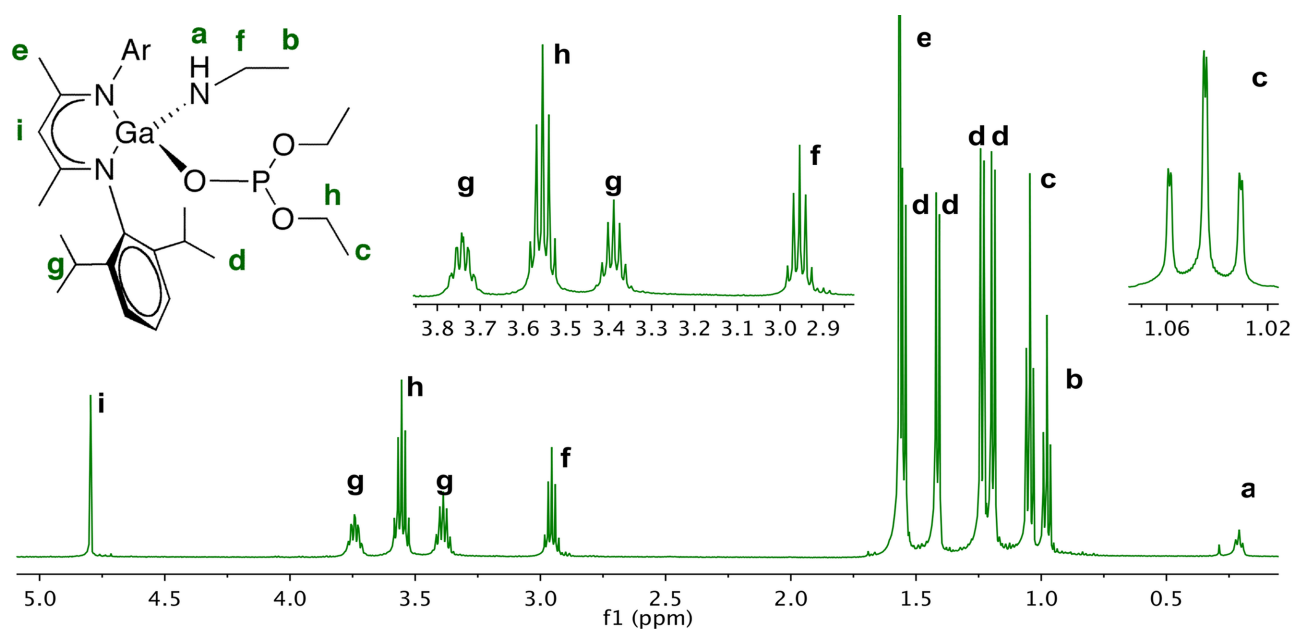


Figura 23. Espectro de RMN ¹H a 500 MHz (C₆D₆) del compuesto 21. Se muestra la región entre 0 y 5 ppm.

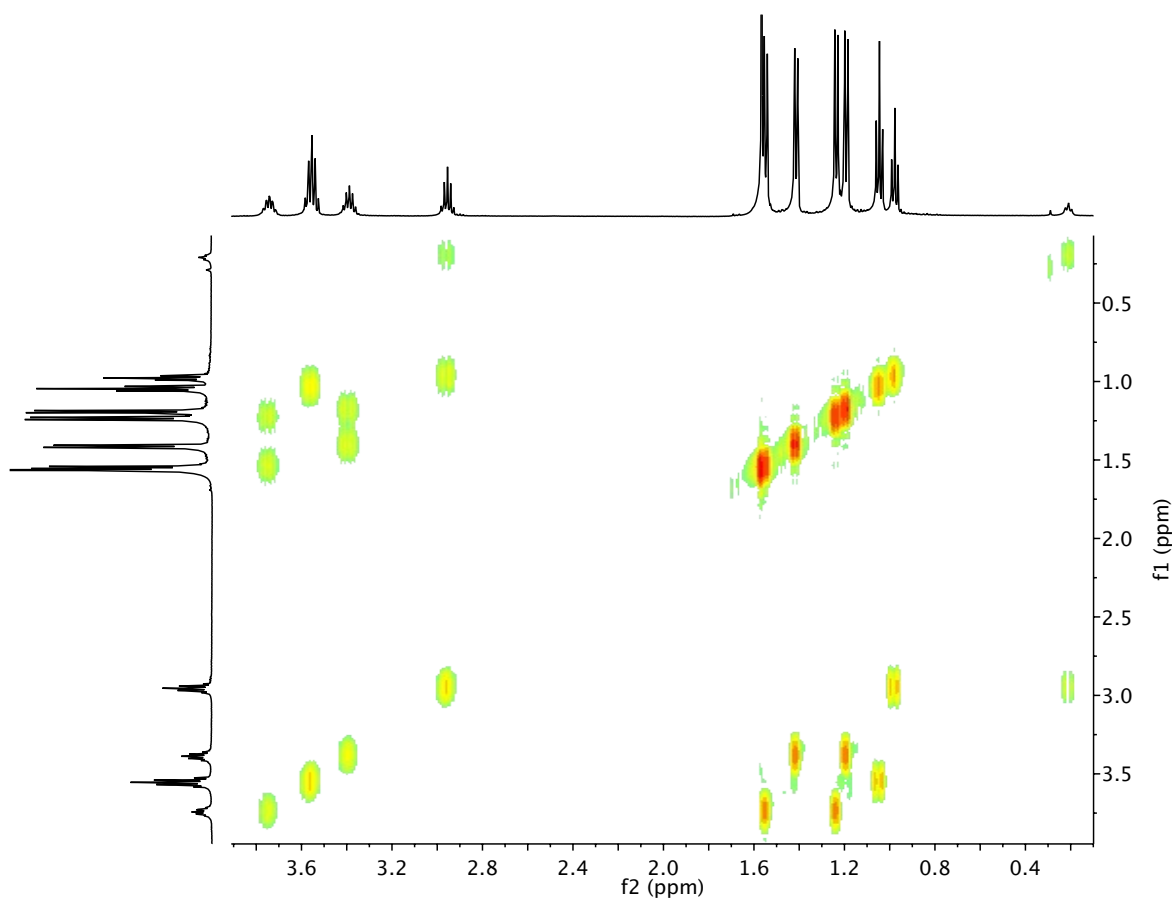


Figura 24. Espectro $^1\text{H}/^1\text{H}$ gCOSY a 500 MHz (C_6D_6) del compuesto **21**.

El espectro de RMN ^1H del compuesto **22** también muestra las señales correspondientes a los grupos etóxido del fosfito. Sin embargo, en este caso, la señal para los grupos CH_2 del fragmento fosfito es mucho más complicada (figura 25). La complejidad de esta señal se debe a los acoplamiento H-H y H-P, y adicionalmente a que los protones de este grupo tienen carácter diasterotópico. Este comportamiento podría deberse a la presencia de una interacción de tipo puente de hidrógeno en disolución, entre uno de los oxígenos de los etóxidos y el grupo OH, rompiendo así la simetría y por lo tanto generando protones diasterotópicos. Dicho comportamiento puede ser entendido como un comportamiento análogo al observado anteriormente para los grupos etilos en los compuestos **6-8**.

En los espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **21** y **22**, se pueden observar los acoplamiento carbono-fósforo a dos y tres enlaces de distancia. Por otro lado, la espectrometría de masas también es congruente con la formación de los productos deseados. En la última, es posible observar el ion molecular $[\text{M}]^+$ para el compuesto **22** y el fragmento $[\text{M}-\text{NHEt}]^+$ para el compuesto **21**.

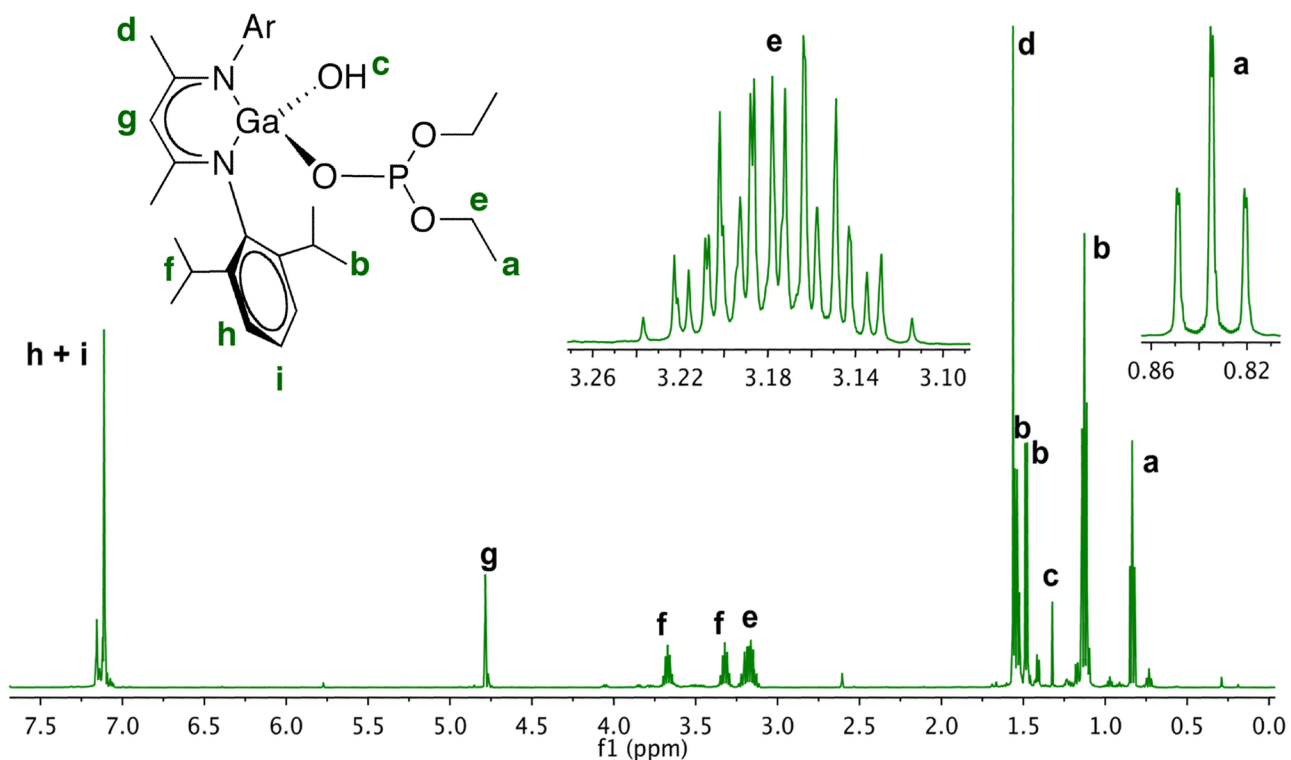


Figura 25. Espectro de RMN ^1H a 500 MHz (C_6D_6) del compuesto **22**.

Asimismo, los compuestos **21** y **22** fueron caracterizados mediante la técnica de difracción de rayos-X de monocristal, la cual confirmó la formación de los compuestos propuestos (figura 26). En éstos se observa el fragmento Ga-O-PO₂ y por lo tanto se ratifica la obtención de los primeros galofosfitos moleculares sintetizados hasta el momento. Los compuestos **21** y **22** cristalizaron en el grupo ortorrómbico *Pbcm* y monoclinico *P2₁/c*, respectivamente.

El átomo de galio en los compuestos **21** y **22** tiene una geometría de tetraedro distorsionado. Como es usual para este tipo de ligantes, el ángulo más agudo es el N-Ga-N endocíclico, con ángulos de 97.1(1) y 97.7(1)°. Por otro lado, en el compuesto **21**, la distancia de enlace Ga-N exocíclica (1.827(3) Å) es notablemente más corta que las distancias Ga-N endocíclicas (1.942(2) Å). Como ha sido descrito anteriormente,³³ este comportamiento se debe al carácter parcialmente donador-aceptor de los enlaces endocíclicos, en comparación con los enlaces exocíclicos que tienen un mayor carácter covalente. La tabla 9 recopila los ángulos y las distancias de enlace selectos para los compuestos **21** y **22**.

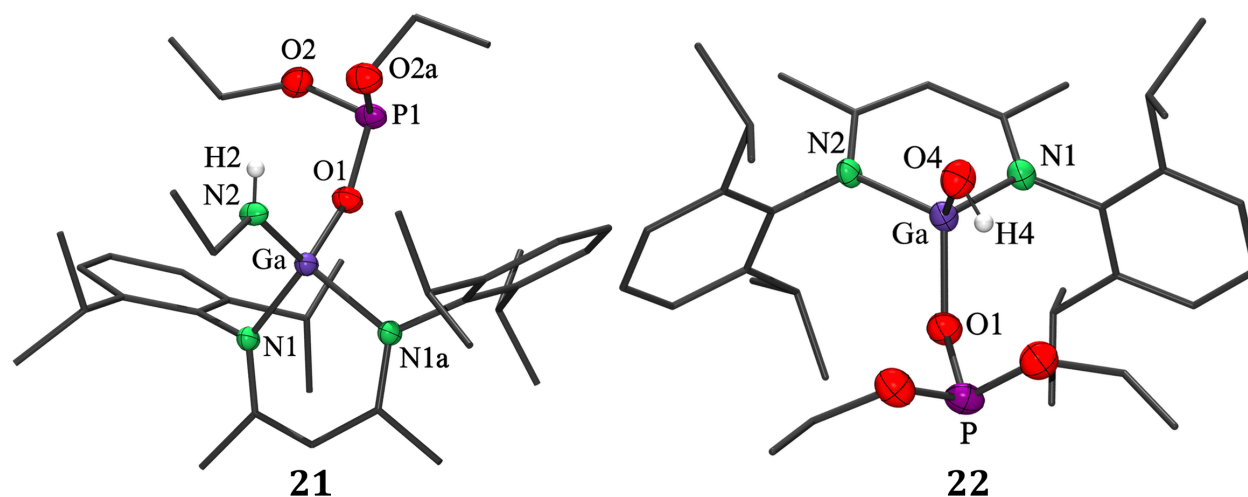


Figura 26. Estructuras cristalinas de los compuestos **21** y **22**. Los átomos de hidrógeno unidos a átomos carbono han sido omitidos y los elipsoides térmicos han sido fijados a una probabilidad del 50%. La molécula correspondiente al compuestos **21** fue generada usando las posiciones equivalentes en $x, y, -z + 1/2$.

Tabla 9. Distancias(Å) y ángulos(°) selectos para los compuestos **21–22**.

	21 ^[a]	22
Ga–N(1)	1.942(2)	1.920(3)
Ga–N(2)	1.942(2)	1.918(3)
Ga–O(1)	1.836(2)	1.847(3)
Ga–N(3)	1.827(3)	–
Ga–O(4)	–	1.793(3)
O(1)–P	1.558(2)	1.573(4)
P–O(2)	1.630(3)	1.629(4)
P–O(3)	1.633(3)	1.622(4)
N(1)–Ga–N(2)	97.1(1)	97.7(1)
N(3)–Ga–O(1)	113.5(1)	–
O(1)–Ga–O(4)	–	113.1(1)
Ga–O(1)–P	141.8(1)	130.8(2)
O(1)–P–O(2)	102.3(1)	104.7(3)
O(1)–P–O(3)	101.9(1)	104.8(2)
O(2)–P–O(3)	101.5(1)	92.0(2)

[a] El compuesto **21** cristaliza con media molécula por unidad asimétrica. Consecuentemente, la molécula entera fue generada usando las posiciones equivalente en $x, y, -z + 1/2$.

La geometría de los átomos de fósforo en los compuestos **21** y **22** es piramidal con ángulos O-P-O variando entre 92.0(1) y 104.8(2)°. Los ángulos Ga-O-P de los compuestos **21** (141.8(1)°) y **22** (130.8(1)°) son los que más varían. Dicho comportamiento es análogo al mostrado por los compuestos **1–4** y es atribuible al efecto estérico de los grupos unidos al galio y a un probable puente de hidrógeno entre el grupo OH y uno de los oxígenos del fosfito. Sin embargo, es importante mencionar que debido a que el

grupo fosfito se encuentra en una posición cristalográfica especial y a que se encuentra desordenado, basados en evidencia cristalográfica, no es posible confirmar la presencia de dicho puente de hidrógeno.

Comparar estructuralmente a **21** y **22** con otros compuestos de la literatura es complicado, pues aunque existen algunos informes de compuestos con fragmentos Ga-O-P, en general son electrónica y estructuralmente muy diferentes. Aun así, las distancias de enlace Ga-(μ -O) y (μ -O)-P (1.836(2), 1.847(2), 1.558(2), 1.573(4) Å) para los compuestos **21** y **22** son similares a los valores promedio obtenidos de la CSD (1.879, 1.533 Å) y son menores a la suma de los radios covalentes correspondientes ($\Sigma_{\text{cov}}(\text{P},\text{O}) = 1.73$ Å, $\Sigma_{\text{cov}}(\text{Ga},\text{O}) = 1.90$ Å).⁵⁰ Además, las distancias O-P en **21** (1.558(2), 1.630(3), 1.633(3) Å) y **22** (1.573(4), 1.629(4), 1.622(4) Å) son similares a las informadas para los aluminofosfitos $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2$ (1.564(2), 1.643(2), 1.611(3) Å)^{45b} y $\text{LAl}(\text{OEt})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2$ (1.564(2), 1.643(2), 1.611(3) Å).^{45b}

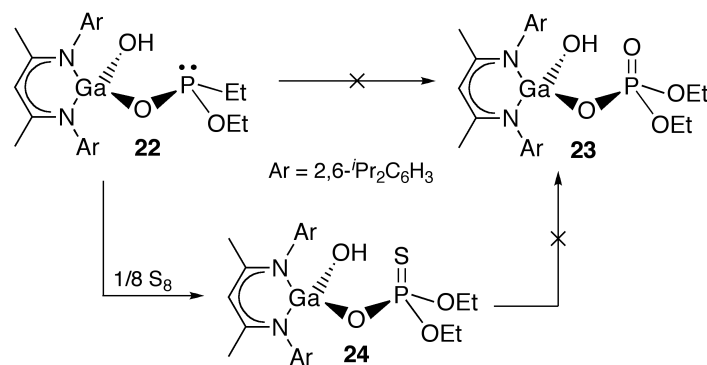
El compuesto **21** y en particular el compuesto **22** son poco estables a temperatura ambiente, de hecho, ya sea en disolución o en estado sólido, ambos descomponen en un lapso no mayor a dos meses, aun cuando son almacenados bajo atmósfera inerte. Los productos de descomposición de **21** y **22** no pudieron ser identificados. Sin embargo, de acuerdo a los resultados obtenidos en los experimentos de RMN ³¹P{¹H}, los productos de descomposición son diversos compuestos de tipo fosfato (PO_4),^{45a,62,67} pues dicho espectro muestra numerosas señales entre δ -2 y 10 ppm. Mientras tanto, el destino del galio y de los fragmentos orgánicos es incierto, pues a pesar de que en el espectro de RMN ¹H se puede observar algo de ligante libre (LH), este no es el único producto de reacción, de hecho, se pueden observar una considerable cantidad de especies, en su mayoría no identificadas.

5.2.1.2 Síntesis de $\text{LGa}(\text{OH})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$ (**23**) y $\text{LGa}(\text{OH})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{S})(\text{OEt})_2$ (**24**)

Una vez aislado el galofosfito **22** se propuso una oxidación controlada para obtener el galofosfato $\text{LGa}(\text{OH})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$ (**23**). Sin embargo, los intentos realizados con diferentes oxidantes tales como O_2 , N-óxido de aminas (piridina y trietilamina), Ag_2O y otros, no produjeron el compuesto **23**. La renuencia a la oxidación de **22** es sorprendente debido a que tradicionalmente los fosfitos tienden a ser fácilmente oxidados. Presumiblemente, el fragmento Ga-O-P provoca un ambiente altamente deficiente de electrones en el fósforo, lo que dificulta su oxidación.

Como alternativa para la obtención de **23**, se propuso sintetizar el tio-galofosfato correspondiente $\text{LGa}(\text{OH})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{S})(\text{OEt})_2$ (**24**) el cual, mediante una reacción de intercambio azufre-oxígeno (S-O), diera lugar a **23**, utilizando metales blandos tales como Pb, Hg ó Ag (esquema 16). La reacción de **22** con 1/8 de equivalente de S_8 produce el tiofosfato deseado en buenos rendimientos (80 %). Mientras tanto, los intentos de intercambio S-O no fueron exitosos. A pesar de que se observa un cambio de color en las mezclas de reacción, de incoloro a café y luego a negro, en todos los casos se observa la formación de

precipitados insolubles (presumiblemente los calcogenuros metálicos correspondientes) y en RMN ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se puede observar una mezcla de productos no identificados.



Esquema 16. Síntesis de los compuestos **23** y **24**.

El espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **24** tiene un señal característica en δ 61.9 ppm. Esta señal permite su fácil identificación, pues además de ser considerablemente distinta a las señales correspondientes al material de partida (**22**) y al dietilfosfito (δ 134.0 y 7.2 ppm, respectivamente), es semejante a la encontrada para el aluminio-tiofosfato ($\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{S})(\text{OEt})_2$) reportado anteriormente (δ 58.0 ppm).⁴⁵ Además, las espectroscopías de IR y RMN se corroboró la presencia del grupo OH, con señales en $\tilde{\nu}$ 3514 cm^{-1} y δ 2.69 ppm, respectivamente, mientras que la señal de IR para el grupo OH es bastante ancha, lo que hace suponer una interacción de tipo puente de hidrógeno ($\text{OH}\cdots\text{S}=\text{P}$).

En el espectro de RMN ^1H , las señales correspondientes a los CH_2 de los etóxidos se traslapan con los septupletes del ligante β -dicetiminato, por lo que no ha sido posible resolver el sistema magnético inequívocamente. Sin embargo, como fue corroborado mediante un experimento de RMN $^1\text{H}/^1\text{H}$ gCOSY (figura 27), los protones de los CH_2 en los etóxidos poseen un carácter diastereotópico, donde las constantes de acoplamiento se mantienen similares a las obtenidas para los compuestos **6–8** y **21**, **22** ($^2J_{\text{H-H}} \approx 14.0$, $^3J_{\text{H-H}} \approx 7.0$ y $^3J_{\text{P-H}} \approx 7.0$ Hz). Este comportamiento surge de la interacción tipo puente de hidrógeno en **24**, la cual restringe el movimiento del grupo fosfito y sus etilos, generando así entornos magnéticos distintos.

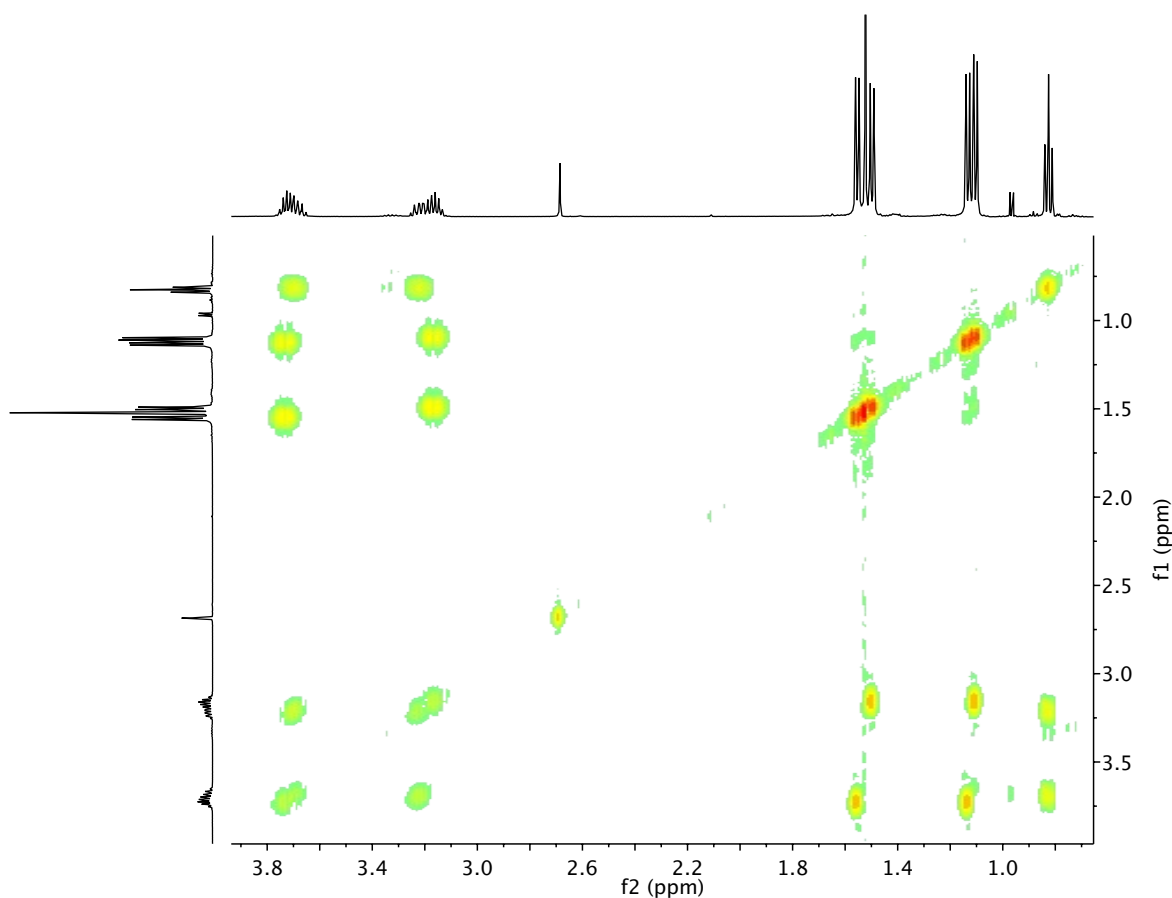


Figura 27. Espectro $^1\text{H}/^1\text{H}$ gCOSY a 500 MHz (C_6D_6) del compuesto **24**.

La estructura molecular del compuesto **24** fue también determinada mediante la difracción de rayos-X de monocristal (figura 28). El compuesto **24** cristaliza en el grupo espacial monoclinico $P2_1/n$ con una molécula de **24** por unidad asimétrica. La distancia de enlace P–S (1.942(1) Å) se encuentra dentro de los valores esperados para un enlace doble P=S y es semejante al observado en el aluminio-tiofosfato $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{S})(\text{OEt})_2$ (1.938(1) Å).⁴⁵ El compuesto **24** exhibe una interacción de tipo puente de hidrógeno O–H \cdots S (2.59(1) Å), lo que es congruente con los datos espectroscópicos (IR y RMN). Por el contrario, el aluminio-tiofosfato $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{S})(\text{OEt})_2$ no presenta interacción de tipo puente de hidrógeno en estado sólido, de hecho, los grupo SH y P=S se encuentran en posiciones *trans*.^{45a} Los átomos de galio y fósforo tienen una geometría de tetraedro distorsionado.

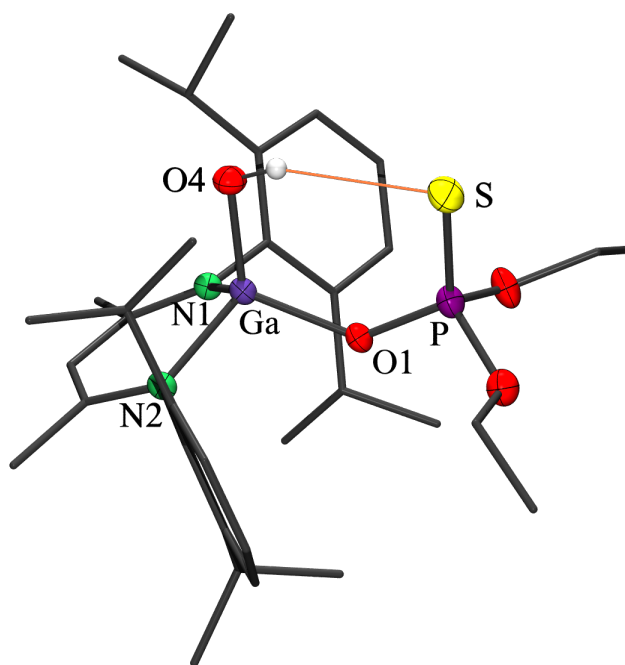
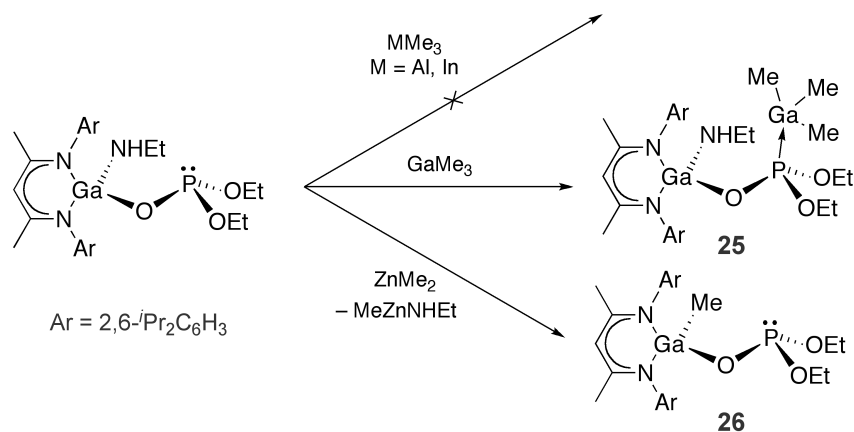


Figura 28. Estructura cristalina del compuesto **24**. Los átomos de hidrógeno unidos a átomos de carbono han sido omitidos y los elipsoides térmicos han sido fijados a una probabilidad del 50%.

5.2.2 Síntesis de Galofosfitos Multimetálicos

Se realizaron diversos intentos por obtener compuestos multimetálicos basados en el compuesto **22**, utilizando organometálicos de metales del grupo 13 (MMe_3 ; $M = Al, Ga, In$), grupo 12 ($ZnMe_2$) y amiduros del grupo cuatro ($Ti(NMe_2)_4$, $Zr(NMe_2)_4$). Sin embargo, las reacciones entre **22** y dichos compuestos resultaron en mezclas de productos no identificados.

Por otro lado, se realizaron reacciones entre **21** y organometálicos del grupo 13 (MMe_3 ; $M = Al, Ga, In$). Sin embargo, la reacción con trimetil galio fue la única que resultó en un compuesto multimetálico $LGa(NHtEt)(\mu-O)P(O)(OEt)_2GaMe_3$ (**25**). El compuesto se coordina al trimetil galio a través del átomo de fósforo, sin embargo, el protón del amiduro queda intacto y no se observa interacción alguna con el par libre de electrones del nitrógeno (esquema 17). Al no lograr remover el protón del amiduro usando organometálicos del grupo 13, se decidió probar un organometálico de carácter más básico. La reacción entre **21** y dimetil zinc no dio lugar a la formación de un compuesto multimetálico. Tampoco fue posible abstraer el protón del grupo amiduro; sin embargo, se transfirió un metilo para así obtener $LGa(Me)(\mu-O)P(O)(OEt)_2$ (**26**). Esto puede ser entendido en términos del escaso carácter ácido del fragmento NH y la diferencia de basicidad del grupo metiluro y amiduro, es decir, la mayor basicidad del primero resulta en el intercambio del amiduro por el metilo.



Esquema 17. Síntesis de los compuestos **25** y **26**.

Los desplazamientos de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **25** y **26** son característicos de un fosfito metálico y uno libre (δ 101.3 y 134.3 ppm, respectivamente).^{39,67} En el espectro de RMN ^1H , las señales de los metilos unidos a galio se encuentran a campo alto (δ -0.13 y -0.27 ppm, respectivamente). Estos desplazamientos son característicos para metilos de este tipo^{41a,62} y adicionalmente, las integrales de estas señales concuerdan con las estructuras propuestas (9H y 3H, respectivamente).

El espectro de IR de **25** muestra la señal correspondiente al grupo NH en $\tilde{\nu}$ 3369 cm^{-1} , mientras que el espectro de IR del compuesto **26** no muestra señal alguna a frecuencias superiores de $\tilde{\nu}$ 3300 cm^{-1} . La espectrometría de masas corrobora la formación de los compuestos **25** y **26**, ya que es posible observar los iones moleculares de ambos compuestos (781 y 638 m/z , respectivamente), así como el fragmento $[\text{M}-\text{Me}]^+$ (766 y 623 m/z) para ambos compuestos.

Las estructuras moleculares de los compuestos **25** y **26** fueron corroboradas mediante la difracción de rayos-X de monocristal (figura 29). Los compuestos cristalizan en una celda monoclinica y triclinica en el grupo espacial $P2_1/n$ y $P\bar{1}$, respectivamente. Ambos compuestos muestran al átomo de galio en una geometría de tetraedro distorsionado y el fragmento galofosfito con distancias Ga-O (1.857(1), 1.855(1) Å) y O-P (1.551(2), 1.570(1) Å) semejantes entre ellas así como a las observadas en los compuestos **21**, **22** y **24**.

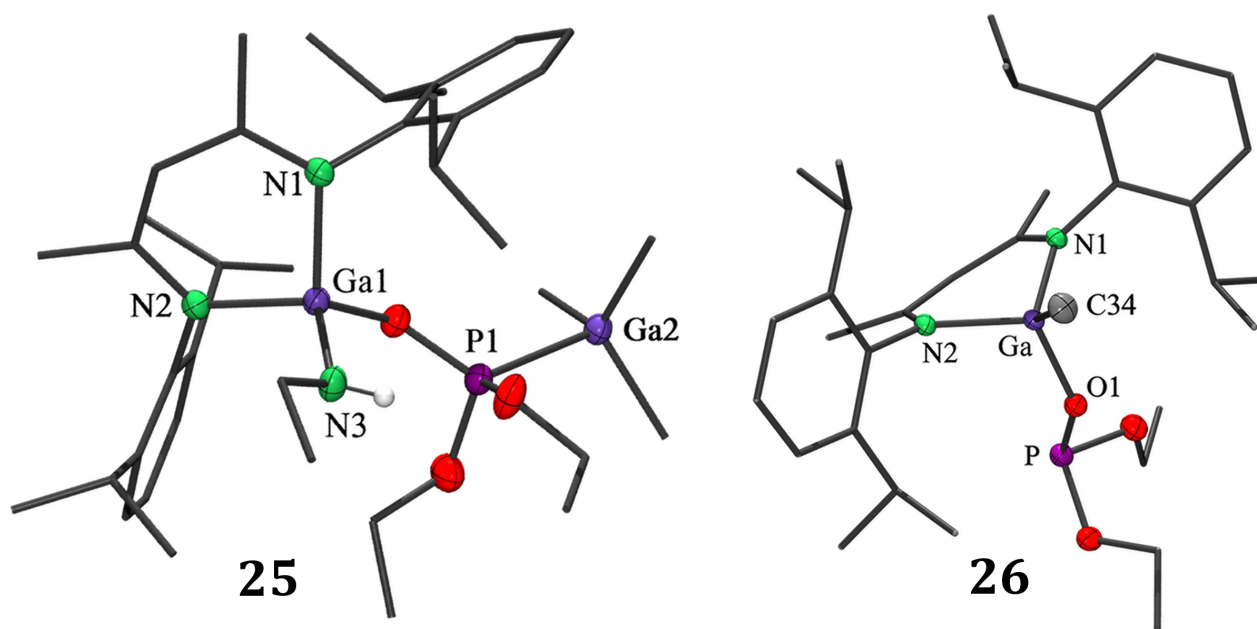


Figura 29. Estructuras cristalinas de los compuestos **25** y **26**. Los átomos de hidrógeno unidos a átomos de carbono han sido omitidos y los elipsoides térmicos han sido fijados a una probabilidad del 50%.

En concordancia con lo observado en las otras técnicas espectroscópicas, el compuesto **25** muestra al átomo de fósforo coordinado a Ga2. Finalmente, la distancia de enlace Ga-P (2.447(1) Å) es considerablemente menor a la suma de los radios de van der Waals ($\Sigma r_{vdW}(P, O) = 3.67 \text{ Å}$)⁵⁰ lo que confirma una interacción de tipo donador-aceptor. Es importante mencionar que la estructura cristalina de **25** muestra el grupo etilamídico y el fragmento GaMe₃ orientados de forma *trans*; lo que descarta la posibilidad de una interacción, entre el segundo átomo metálico (Ga2) y el par de electrones libres en el nitrógeno del amiduro.

Basados en estas pruebas de reactividad y en el hecho de que **22** tiende a descomponer aun cuando es almacenado bajo atmósfera inerte, proponemos que el entorno de coordinación del galio (un grupo OH y el fragmento -O-P(OEt)₂) genera un ambiente altamente electrodeficiente. Como consecuencia, intentos por sustituirlo con metales resultan en la descomposición de **22** ya que dicha sustitución generaría un entorno aun más electrodeficiente. Lo anterior es congruente con lo observado en las pruebas de oxidación de **22**, en las cuales tampoco fue posible oxidar el átomo de fósforo. Adicionalmente, los resultados obtenidos son también congruentes con el comportamiento observado para el fosfito de aluminio LAI(SH)(μ-O)P(OEt)₂ el cual no puede ser hidrolizado ni oxidado, probablemente por razones análogas a las antes mencionadas.³⁹

6 Conclusiones

Se desarrollaron estrategias sintéticas mediante las cuales fue posible obtener compuestos moleculares sin precedente (i.e galosilicatos y galofosfitos). De tal manera se demostró que es posible obtener compuestos con fragmentos de tipo Ga-O-E (E = Si, P, H) con buenos rendimientos a partir de reacciones con amiduros de galio soportados por ligantes voluminosos. La formación de dichos compuestos es impulsada por la liberación de un subproducto volátil (NH₂Et) y por la formación del enlace Ga-O. Asimismo, como fue demostrado en la síntesis de **3** y **22**, se corroboró que LGa(NH₂Et)₂ es un precursor muy útil, pues además de poderse utilizar en reacciones de protonólisis, ambos amiduros pueden ser reemplazados para generar productos de sustitución asimétrica.

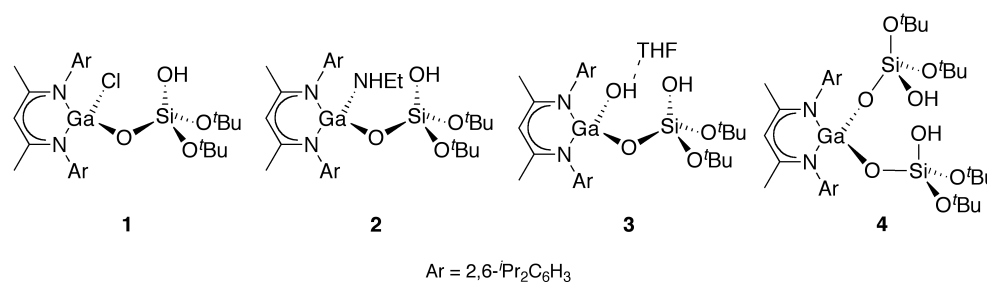


Figura 30. Compuestos **1-4**.

Los compuestos **1-4** y **21-22** son los primeros ejemplos de galosilicatos y galofosfitos moleculares, respectivamente. Además, éstos poseen grupos funcionales reactivos que los hacen de potencial interés para ser usados en reacciones posteriores. En particular, se demostró que es posible usarlos para obtener compuestos multimetálicos moleculares.

De acuerdo a lo anterior, los galosilicatos **3** y **4** fueron utilizados en la síntesis de compuestos moleculares heterobimetálicos. Así, mediante la reacción de éstos con amiduros metálicos del grupo cuatro (Ti, Zr, Hf) y reactivos organometálicos con metales del bloque principal (Li, Al, Ga, Zn) fue posible obtener una variedad de compuestos multimetálicos (**5-17** y **19, 20**). A pesar del alto impedimento estérico de los galosilicatos **3** y **4**, estos compuestos mostraron la capacidad para formar muy diversas estructuras, tales como ciclos y espirociclos de cuatro, seis, ocho y hasta doce miembros con dos, tres, cuatro e inclusive cinco átomos metálicos por molécula.

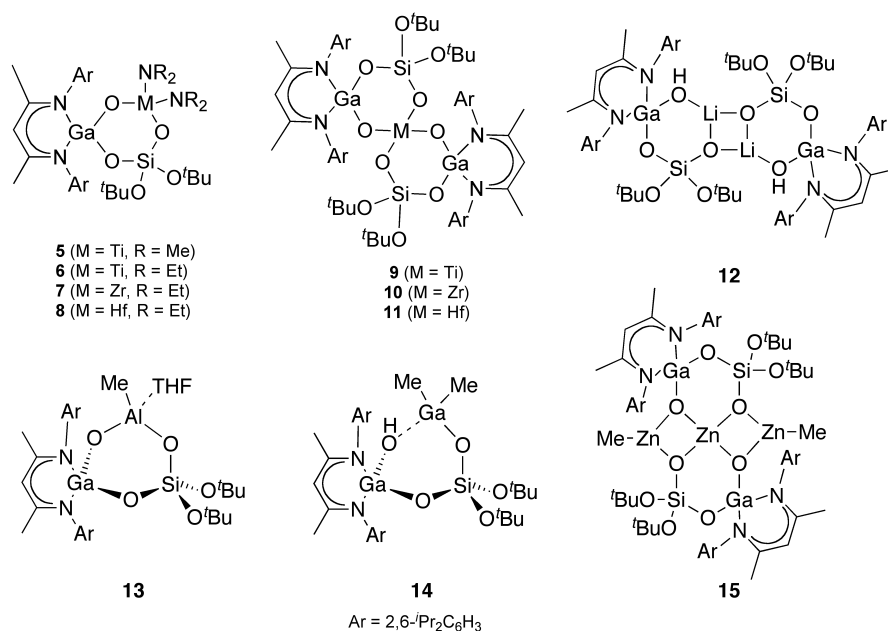


Figura 31. Compuestos 5–15.

Por otro lado, se realizaron diversos intentos para obtener el galofosfato **23**, sin embargo todos los intentos fueron no exitosos. Basados en las pruebas de reactividad y en la estabilidad de **22**, parece que el centro metálico de este compuesto es altamente ácido, por lo que reacciones posteriores que intenten generar centros metálicos aun mas electrodeficientes resultaran en reacciones de descomposición o en productos no identificados.

También se probó el compuesto **21** en la síntesis de compuestos multimetálicos. Estas pruebas resultaron en la obtención de un compuesto multimetálico (**25**).

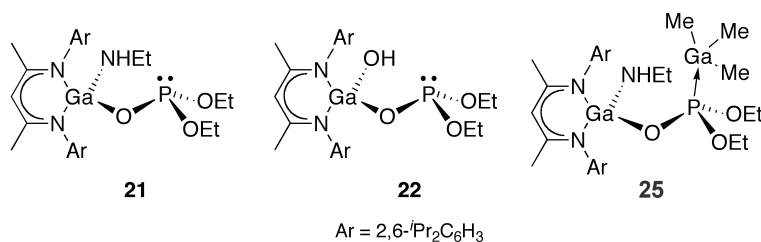


Figura 32. Galofosfitos **21**, **22** y **25**.

Los compuestos obtenidos fueron caracterizados por métodos espectroscópicos y siempre que fue posible su estructura fue determinada por medio de difracción de rayos-X de monocristal.

7 Sección Experimental

7.1 Consideraciones Generales

Las manipulaciones experimentales se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno mediante el uso de técnicas Schlenk y caja de guantes, manteniendo los niveles de oxígeno y agua por debajo de 5 ppm. El material de vidrio se mantuvo en la estufa al menos 24 h a 140 °C antes de ser ensamblado y evacuado a alto vacío.

Los disolventes utilizados se compraron de Aldrich de pureza HPLC o anhidros (THF, Et₂O) y fueron secados previo a su uso mediante el purificador de disolvente MBraun SPS, equipado con columnas de alumina de tipo Grubbs o en su caso fueron secados por métodos químicos y luego destilados antes de ser utilizados.⁶⁸

Los disolventes deuterados fueron secados de manera distinta. El C₆D₆ fue agitado en presencia de una aleación Na/K por 4 horas, para luego ser destilado utilizando una línea corta de tipo Swagelok. El CDCl₃ fue agitado durante 5 minutos en presencia de P₄O₁₀ para luego ser filtrado y almacenado bajo atmósfera inerte. Finalmente el tolueno deuterado (C₇D₈) fue secado mediante el uso de malla molecular de 4 Å.⁶⁸

Los espectros de RMN se obtuvieron utilizando espectrómetros Jeol Eclipse o Bruker Avance de 300 MHz y Varian Innova de 500 MHz. Los desplazamientos químicos se reportan en ppm. Los espectros de RMN ¹H y ¹³C{¹H} se referenciaron con los protones residuales de los disolventes utilizados. Los espectros de RMN ³¹P se obtuvieron desacoplados de ¹H y fueron referenciados externamente a H₃PO₄ al 85%. Por su parte los espectros de ⁷Li{¹H} y ²⁷Al{¹H} fueron referenciados externamente a una disolución 1M de LiCl y [Al(OH)₆]Cl₃ respectivamente. Debido a que los espectros de RMN ¹H de los compuestos **16**, **17** y **19**, **20** se encuentran afectados por equilibrios dinámicos (ver sección 5.1.2.2) no es posible determinar precisamente las constantes de acoplamiento y desplazamientos químicos, por lo tanto, los espectros de RMN ¹H de dichos compuestos se muestran como en las figuras 33–36 (sección 7.3.5). De manera similar, no es posible obtener los espectros de RMN ¹³C para los compuestos **16**, **17**, **19**, **20** y por lo tanto no son informados.

Los puntos de fusión fueron medidos en un aparato Mel-Temp II ó en un Büchi Melting Point B. Los análisis elementales fueron obtenidos por los laboratorios Galbraith en Tennessee, Estados Unidos o en el laboratorio de análisis elemental del Instituto de Química, UNAM. Los análisis correspondientes a los compuestos **5–8** mostraron resultados no satisfactorios, probablemente debido a la alta reactividad de los fragmentos amiduros y por lo tanto, no son reportados. Los compuestos **9–11** por su parte fueron

secados a 110 °C durante una hora previo a su análisis elemental para así evitar la presencia de disolvente (tolueno).

Los espectros de IR se obtuvieron en espectrómetro Bruker Vector 27 FT-IR con una ventana de $\tilde{\nu}$ 4000–350 cm^{-1} en forma de pastilla de KBr o mediante la suspensión de la muestra en nujol y usando ventanas de NaCl. De manera alternativa, espectros de IR fueron medidos en un espectrómetro FT IR Bruker Alpha-P con módulo ATR de diamante, en el intervalo entre $\tilde{\nu}$ 4000–300 cm^{-1} y usando la muestra pura. Únicamente se informan las bandas correspondientes a fragmentos representativos (e.g. NH, OH).

Los espectros de masas se obtuvieron en un instrumento Jeol JMS-AX505HA (70 eV) mediante la técnica de ionización por impacto electrónico con una ventana de 40–1090 m/z ó en un equipo de ionización por electrospray Bruker microTOF de ionización ESI/APCI con detector TOF.

Las estructuras de rayos-X fueron determinadas a -100 ó -173 °C bajo un flujo de nitrógeno en un difractómetro Bruker Smart APEX o Bruker APEX II Duo. La fuente de radiación fue un tubo sellado de molibdeno con radiación $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Las estructuras fueron resueltas mediante métodos directos (SHELXS-97)⁶⁹ y los datos fueron refinados por matrices de mínimos cuadrados contra F^2 usando SHELXS-97.⁷⁰ Los átomos de hidrógeno de enlaces C–H fueron colocados en posiciones idealizadas, mientras que los átomos de hidrógeno en grupos OH y NH fueron localizados en el mapa de densidad electrónica residual y fueron refinados isotrópicamente utilizando restricciones de distancia cuando fue necesario. En los casos donde se presentó desorden, éste fue trabajado utilizando restricciones de distancia o de valores U_{ij} (SAME, SIMU, DELU, FLAT). La suma de las ocupaciones en los grupos desordenados fue restringida a un valor unitario usando variables libres y el comando SUMP implementado en SHELX cuando fue necesario.

7.2 Materias Primas

Los reactivos $\text{LGaCl}(\text{NH}^t\text{Bu})$,³³ $\text{LGa}(\text{NHEt})_2$,³³ $(\text{HO})_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2$,^{11a} $\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4$ ⁷¹ y $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$ ⁷¹ fueron sintetizados de acuerdo con los métodos informados en la literatura. Las disoluciones de GaMe_3 y AlMe_3 (1M en tolueno) fueron preparadas a partir de GaMe_3 y AlMe_3 (Strem Chemicals 99.9+%), respectivamente. El dietilfosfito $\text{H}(\text{O})\text{P}(\text{OEt})_2$ (Strem Chemicals 95%) se purificó por destilación a presión reducida bajo atmósfera de nitrógeno. El sodio y potasio metálicos en aceite mineral se introdujeron a la caja de guantes y se limpiaron previo a su uso. Los demás reactivos fueron adquiridos en Aldrich o Strem y se utilizaron sin purificación adicional.

7.3 Síntesis de Compuestos

7.3.1 Síntesis de $\text{LGa}(\text{Cl})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (**1**)

Una disolución de $(\text{HO})_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (0.18 g, 0.85 mmol) en THF (15 mL) fue añadida lentamente a una disolución de $\text{LGaCl}(\text{NH}^t\text{Bu})$ (0.50 g, 0.84 mmol) en THF (20 mL) a $-108\text{ }^\circ\text{C}$. Se dejó que la mezcla de reacción alcanzara temperatura ambiente y se continuó agitando por 2 h. Los volátiles fueron removidos en vacío, el producto crudo fue lavado con hexano y el compuesto **1** fue obtenido como un sólido blanco. Cristales adecuados para los experimentos de difracción de rayos-X de monocristal fueron obtenidos a partir de una disolución saturada de **1** en una mezcla de hexano/tolueno a $-30\text{ }^\circ\text{C}$. Rendimiento: 0.51 g (85 %).

P.f. 199–200 $^\circ\text{C}$. Análisis elemental (%) Calculado para $\text{C}_{37}\text{H}_{60}\text{GaClN}_2\text{O}_4\text{Si}$ (730.33 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 60.86, H 8.28, N 3.84; Encontrado: C 60.6, H 8.0, N 3.7. IR (KBr) $\tilde{\nu}$ 3592 cm^{-1} (s, OH). EI-MS: m/z (%) 729(28) $[\text{M}]^+$, 693(30) $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, 655(92) $[\text{M}-\text{O}^t\text{Bu}]^+$, 521(100) $[\text{M}-\text{Si}(\text{O})(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2]^+$.

^1H RMN (300 MHz, C_6D_6 , 25 $^\circ\text{C}$, TMS) δ (ppm) 1.09 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.16 (s, 18H, $(\text{CH}_3)_3\text{COSi}$), 1.20 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.50 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.51 (s, 6H, CH_3), 1.56 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.27 (s, 1H, OH), 3.28 (sept, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.59 (sept, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.74 (s, 1H, $\gamma\text{-CH}$), 7.05–7.20 (m, 6H, *m*, *p*-Ar-*H*). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (75.57 MHz, C_6D_6 , 25 $^\circ\text{C}$, TMS) δ (ppm) 23.5, 24.2, 24.7, 24.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.5, 28.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.2 (CH_3), 31.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 49.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 96.7 ($\gamma\text{-CH}$), 124.4, 125.0, 127.6, 140.3, 144.1, 145.3 (*i*, *o*, *m*, *p*-C de Ar), 171.2 ($\text{C}=\text{N}$).

7.3.2 Síntesis de $\text{LGa}(\text{NHEt})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (**2**)

Una disolución de $(\text{HO})_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (0.37 g, 1.74 mmol) en THF (15 mL), fue añadida lentamente a una disolución fría ($-108\text{ }^\circ\text{C}$) de $\text{LGa}(\text{NHEt})_2$ (1.00 g, 1.74 mmol) en THF (15 mL). Se dejó que la mezcla de reacción alcanzara temperatura ambiente y se continuó agitando por 2 h. Los volátiles fueron removidos en vacío, el producto crudo fue lavado con hexano frío y así el compuesto **2** fue obtenido como un sólido blanco. Cristales adecuados para los experimentos de difracción de rayos-X de monocristal fueron obtenidos a partir de una disolución saturada de **2** en hexano a $-30\text{ }^\circ\text{C}$. Rendimiento: 0.63 g (49 %).

P.f. 178–180 $^\circ\text{C}$. Análisis elemental (%) Calculado para $\text{C}_{39}\text{H}_{65}\text{GaN}_3\text{O}_4\text{Si}$ (737.77 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 63.49, H 8.88, N 5.70; Encontrado: C 63.2, H 8.7, N 5.5. IR (Nujol) $\tilde{\nu}$ 3371 cm^{-1} (w, NH), 3688 cm^{-1} (Si-OH). EI-MS: m/z (%) 693(25) $[\text{M}^+-\text{NHEt}]^+$, 417(100) $[\text{M}-\text{Ga}(\text{NHEt})(\text{OSi}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2)]^+$.

^1H RMN (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS) δ (ppm) 0.48 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz, NH), 0.95 (t, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, NHCH_2CH_3), 1.18 (s, 18H, $(\text{CH}_3)_3\text{COSi}$), 1.21 (d, 12H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.42 (d, 12H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.56 (s, 6H, CH_3), 2.90 (dq, 2H, NHCH_2CH_3 , $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz), 3.55 (sept, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.71 (s, 1H, $\gamma\text{-CH}$), 7.05–7.15 (m, 6H, *m*, *p*-Ar-H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (75.57 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS) δ (ppm) 21.0 (NHCH_2CH_3), 23.5 (CH_3), 24.7, 24.8, 25.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 27.8, 28.8 ($(\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.5 ($\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 40.6 (NHCH_2), 71.2 (OC) 95.9 ($\gamma\text{-CH}$), 124.3, 124.5, 127.2 (*m*, *p*-C of Ar), 140.8 (*i*-C of Ar), 144.3, 144.8 (*o*-C de Ar), 170.3 (C=N).

7.3.3 Síntesis de $\text{LGa}(\text{OH}\cdot\text{THF})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (**3**)

7.3.3.1 Método I

Una disolución de agua en THF (0.5 M, 1.4 mL, 0.70 mmol) fue añadida lentamente a una disolución fría (–108 °C) de **2** (0.52 g, 0.70 mmol) en THF (20 mL). Se dejó que la mezcla de reacción alcanzara temperatura ambiente y se mantuvo en agitación durante 2 h. Después de remover todos los volátiles en vacío y de lavar con hexano, el compuesto **3** fue obtenido como un sólido blanco cristalino. Rendimiento: 0.52 g (94 %).

7.3.3.2 Método II

Una disolución de $(\text{OH})_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (0.77 g, 3.64 mmol) en THF (20 mL) fue agregada a una disolución fría (–108 °C) de $\text{LGa}(\text{NHET})_2$ (2.00 g, 3.47 mmol) en THF (30 mL). Se permitió que la mezcla de reacción alcanzara temperatura ambiente y se dejó en agitación por 2 h adicionales. Después, se bajó la temperatura de la mezcla de reacción a –108 °C y se agregó lentamente una disolución de agua en THF (0.5 M, 6.8 mL, 3.40 mmol). Una vez más, se dejó que la mezcla de reacción llegara a temperatura ambiente y se mantuvo en agitación por 2 horas más. Una vez transcurrido este tiempo, todos los volátiles fueron removidos en vacío y el producto fue lavado con hexano frío para así obtener el compuesto **3** como un sólido blanco cristalino. Cristales adecuados para los experimentos de difracción de rayos-X de monocristal fueron obtenidos al guardar una disolución saturada de **3** en una mezcla de hexano/tolueno a –30 °C durante un par de días. Rendimiento: 2.50 g (92 %).

P.f. 197–199 °C. Análisis elemental (%) Calculado para $\text{C}_{41}\text{H}_{69}\text{GaN}_2\text{O}_6\text{Si}$ (783.80 g·mol⁻¹): C 62.83, H 8.87, N 3.57; Encontrado: C 62.6, H 8.7, N 3.6. IR (Nujol) $\tilde{\nu}$ 3681 cm⁻¹ (Si-OH), 3357 cm⁻¹ (Ga-OH). EI-MS: *m/z*(%) 710(5) [M-THF]⁺, 693(45) [M-OH]⁺, 502(100) [M-(HO)₂Si(O^tBu)₂]⁺.

^1H RMN (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS) δ (ppm) 0.86 (s, 1H, GaOH), 1.10 (d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz), 1.14 (s, 18H, $(\text{CH}_3)_3\text{COSi}$), 1.15 (d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.1$ Hz), 1.40 (d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.1$ Hz), 1.48 (s, 6H,

CH_3), 1.53 (d, 6H, $CH(CH_3)_2$, $^3J_{H-H} = 6.8$ Hz), 3.23 (sept, 2H, $CH(CH_3)_2$, $^3J_{H-H} = 6.8$ Hz), 3.36 (sept, 2H, $CH(CH_3)_2$, $^3J_{H-H} = 6.8$ Hz), 3.48 (s, 1H, SiOH), 3.56 (m, 4H, OCH_2 -THF), 4.70 (s, 1H, γ -CH), 7.10–7.15 (m, 6H, *m*, *p*-Ar- H). $^{13}C\{^1H\}$ RMN (75.57 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS) δ (ppm) 23.1, 24.2 ($CH(CH_3)_2$), 24.5, 24.6, 25.3, 25.5, ($CH(CH_3)_2$), 27.9 (CH_3), 31.4 ($C(CH_3)_3$), 49.9 ($OC(CH_3)_3$), 96.7 (γ -CH), 124.4, 125.0, 127.6, 140.3, 144.1, 145.3 (*i*, *o*, *m*, *p*-C de Ar), 171.2 (C=N).

7.3.4 Síntesis de $LGa[\mu-O]Si(OH)(O^tBu)_2$ (4)

Una disolución de $(HO)_2Si(O^tBu)_2$ (0.40 g, 1.8 mmol) en THF (10 mL), fue añadida lentamente a una disolución fría (-108 °C) de $LGa(NHEt)_2$ (0.50 g, 0.9 mmol) en THF (15 mL). Se dejó que la mezcla de reacción alcanzara temperatura ambiente y se agitó por 2 h más. Todos los volátiles fueron removidos en vacío y el producto crudo fue recristalizado de hexano, con lo que se obtuvieron cristales incoloros de **4**, algunos de ellos adecuados para los experimentos de difracción de rayos-X de monocristal. Rendimiento: 0.51 g (65 %).

P.f. 135–137 °C. Análisis elemental (%) Calculado para $C_{45}H_{79}GaN_2O_8Si_2$ (902.01 g·mol⁻¹): C 59.92, H 8.83, N 3.11; Encontrado: C 60.2, H 8.9, N 3.2. IR (KBr) $\tilde{\nu}$ 3690 cm⁻¹ (s, OH), 3509 cm⁻¹ (w, OH). EI-MS: *m/z*(%) 900(5) [M]⁺, 692(32) [M- (OH)₂Si(O^tBu)₂]⁺, 41(100) [C₃H₅]⁺.

1H RMN (500 MHz, C_6D_6 , 20 °C, TMS) δ (ppm) 1.21 (d, 6H, $^3J_{H-H} = 6.8$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 1.31 (s, 18H, $(CH_3)_3COSi$), 1.55 (d, 6H, $^3J_{H-H} = 6.8$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 1.42 (s, 2H, SiOH), 3.48 (sept, 4H, $^3J_{H-H} = 6.8$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 4.80 (s, 1H, γ -CH), 7.10–7.25 (m, 6H, *m*, *p*-Ar- H). $^{13}C\{^1H\}$ RMN (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS) δ (ppm) 24.0, 25.0, 25.8 ($CH(CH_3)_2$), 28.3 ($CH(CH_3)_2$), 28.3 (CH_3), 31.5 ($C(CH_3)_3$), 71.9 ($OC(CH_3)_3$), 97.0 (γ -CH), 124.6, 127.5, 127.6, 128.3, 140.6, 144.6 (*o*, *i*, *m*, *p*, C de Ar), 171.3 (C=N).

7.3.5 Síntesis de compuestos multimetálicos derivados de 3

7.3.5.1 Síntesis de los compuestos $LGa(\mu-O)_2[Ti(NMe_2)_2](\mu-O)Si(O^tBu)_2$ (5) and $LGa(\mu-O)_2[Ti(NEt_2)_2](\mu-O)Si(O^tBu)_2$ (6)

A una disolución fría (-93 °C) de **3** (0.3 g, 0.38 mmol) en tolueno (15 mL), le fue añadida lentamente una disolución del amiduro correspondiente (**5**: $Ti(NMe_2)_4$; 0.09 g, 0.40 mmol; **6**: $Ti(NEt_2)_4$; 0.13 g, 0.39 mmol) en tolueno (10 mL). Se dejó que la mezcla de reacción alcanzara temperatura ambiente y se mantuvo en agitación durante 2 h. Todos los volátiles fueron removidos en vacío y se lavó el producto crudo con hexano frío. Los compuestos **5** y **6** fueron obtenidos como sólidos ligeramente amarillos. Cristales

adecuados para difracción de rayos-X de monocristal fueron obtenidos a partir de una disolución saturada en hexano/tolueno (**5**) o mediante la evaporación lenta de una disolución en hexano (**6**).

Compuesto 5: Rendimiento: 0.24 g (75 %). P.f. 233–235 °C. EI-MS: m/z (%) 844(41) [M]⁺, 839(63) [M – Me]⁺, 756(100) [M – 2(NMe₂)]⁺.

¹H RMN (500 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS) δ (ppm) 1.12 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, CH(CH₃)₂), 1.13 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, CH(CH₃)₂), 1.25 (s, 9H, (CH₃)₃COSi), 1.49 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, CH(CH₃)₂), 1.52 (s, 6H, CH₃), 1.72 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, CH(CH₃)₂), 2.97 (s, 12H, N(CH₃)₂), 3.35 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, CH(CH₃)₂), 3.47 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, CH(CH₃)₂), 4.81 (s, 1H, γ -CH), 7.09–7.22 (m, 6H, m, p-Ar- H). ¹³C{¹H} RMN (75.57 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS) δ (ppm) 24.0, 24.1, 24.2, 24.9 (CH(CH₃)₂), 28.1, 29.0 (CH(CH₃)₂), 31.6 (CH₃), 44.7 (N(CH₃)₂), 71.3 (OC(CH₃)₃), 95.9 (γ -CH), 124.6, 127.6, 128.4, 140.8, 144.5, 144.7 (i, o, m, p-C de Ar), 171.1 (C=N).

Compuesto 6: Rendimiento: 0.31 g (91 %). P.f. 248–249 °C. EI-MS: m/z (%) 902(10) [M]⁺, 887(21) [M – Me]⁺, 756(54) [M – 2(NEt₂)]⁺, 41(100) [C₃H₅]⁺.

¹H RMN (500 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS) δ (ppm) 1.11 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 1.14 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 1.19 (dd, 12H, ²J_{H-H} = 14.0 Hz, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, N(CH₂CH₃)₂), 1.26 (s, 18H, (CH₃)₃COSi), 1.50 (s, 6H, CH₃), 1.51 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 1.71 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 3.14 (dq, 4H, ²J_{H-H} = 14.0 Hz, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, N(CH₂CH₃)₂), 3.32 (sept, 1H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 3.38 (dq, 4H, ²J_{H-H} = 14.0 Hz, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, N(CH₂CH₃)₂), 3.50 (sept, 1H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 4.79 (s, 1H, γ -CH), 7.09–7.21 (m, 6H, m, p-Ar- H). ¹³C{¹H} RMN (125.68 MHz, C₆D₆, 20 °C, TMS) δ (ppm) 15.6 (N(CH₂CH₃)₂), 24.3, 24.5, 24.7, 25.1 (CH(CH₃)₂), 28.3, 28.9 (CH(CH₃)₂), 31.6 (CH₃), 47.0 (N(CH₂CH₃)₂), 71.2 (OC(CH₃)₃), 96.0 (γ -CH), 124.6, 124.7, 128.3, 141.2, 144.4, 144.7 (i, o, m, p-C de Ar), 171.3 (C=N).

7.3.5.2 Síntesis de los compuestos LGa(μ -O)₂[Zr(NMe₂)₂](μ -O)Si(O^tBu)₂ (**7**) and LGa(μ -O)₂[Hf(NMe₂)₂](μ -O)Si(O^tBu)₂ (**8**)

Una disolución del compuesto **3** (0.3 g, 0.38 mmol) en THF (10 mL), fue añadida lentamente a una disolución congelada del amiduro correspondiente (**6**: Zr(NEt₂)₄, 0.16 g, 0.42 mmol; **7**: Hf(NEt₂)₄, 0.17 g, 0.41 mmol) en THF (10 mL). Se permitió que la mezcla de reacción alcanzara temperatura ambiente y se mantuvo en agitación durante 2 h. Después de remover todos los volátiles en vacío y de lavar con hexano frío, los compuestos **5** y **6** fueron obtenidos como sólidos blancos. Cristales adecuados para difracción de rayos-X de monocristal fueron obtenidos al almacenar por una semana sus disoluciones saturadas en una mezcla de tolueno/hexano a –30 °C.

Compuesto 7: Rendimiento: 0.28 g (78 %). P.f. 208–211 °C. EI-MS: m/z (%) 944(8) [M]⁺, 929(4) [M – Me]⁺, 872(68) [M – NEt₂]⁺, 800(100) [M – C₈H₁₆O₂]⁺.

^1H RMN (500 MHz, C_6D_6 , 20 °C, TMS) δ (ppm) 1.12 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.14 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.24 (dd, 12H, $^2J_{\text{H-H}} = 14.0$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 1.25 (s, 18H, $(\text{CH}_3)_3\text{COSi}$), 1.49 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.50 (s, 6H, CH_3), 1.70 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.00 (dq, 4H, $^2J_{\text{H-H}} = 14.0$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 3.08 (dq, 4H, $^2J_{\text{H-H}} = 14.0$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 3.39 (sept, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.48 (sept, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.78 (s, 1H, γ -CH), 7.10–7.20 (m, 6H, *m*, *p*-Ar- H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (75.57 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS) δ (ppm) 16.0 ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$) 23.4, 24.2, 24.6, 24.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 27.9, 28.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.4 (CH_3), 44.7 ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 70.8 ($\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 95.8 (γ -CH), 124.4, 127.6, 128.3, 140.9, 144.2, 144.4 (*i*, *o*, *m*, *p*-C de Ar), 170.8 (C=N).

Compuesto 8: Rendimiento: 0.31 g (79 %). P.f. 236–237 °C. EI-MS: m/z (%) 1032(12) [M^+], 1017(15) [$\text{M} - \text{Me}^+$], 960(32) [$\text{M} - \text{NEt}_2^+$], 888(94) [$\text{M} - (\text{NEt}_2)_2^+$], 57(100) [OC_3H_5^+].

^1H RMN (500 MHz, C_6D_6 , 20 °C, TMS) δ (ppm) 1.12 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.14 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.24 (dd, 12H, $^2J_{\text{H-H}} = 14.0$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 1.24 (s, 18H, $(\text{CH}_3)_3\text{COSi}$), 1.49 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.50 (s, 6H, CH_3), 1.69 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.03 (dq, 4H, $^2J_{\text{H-H}} = 14.0$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 3.15 (dq, 4H, $^2J_{\text{H-H}} = 14.0$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 3.39 (sept, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.48 (sept, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.78 (s, 1H, γ -CH), 7.10–7.20 (m, 6H, *m*, *p*-Ar- H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (75.57 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS) δ (ppm) 16.1 ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$) 23.4, 24.2, 24.6, 24.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 27.9, 28.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.4 (CH_3), 44.7 ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 70.9 ($\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 95.8 (γ -CH), 124.4, 127.6, 128.3, 140.9, 144.2, 144.4 (*i*, *o*, *m*, *p*-C de Ar), 170.9 (C=N).

7.3.5.3 Síntesis de los compuestos $[\text{LGa}(\mu\text{-O})_2\text{Si}(\mu\text{-O})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2\text{Ti}$ (**9**), $[\text{LGa}(\mu\text{-O})_2\text{Si}(\mu\text{-O})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2\text{Zr}$ (**10**) and $[\text{LGa}(\mu\text{-O})_2\text{Si}(\mu\text{-O})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2\text{Hf}$ (**11**)

Una disolución de **3** (0.3 g, 0.38 mmol) en THF (15 mL) fue añadida lentamente a una disolución fría del amiduro correspondiente (**9**: $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$, 0.04 g, 0.18 mmol; **10**: $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$, 0.05 g, 0.19 mmol; **11**: $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$, 0.08 g, 0.19 mmol) en THF (10 mL). Se dejó que la mezcla de reacción alcanzara temperatura ambiente y se mantuvo en agitación durante 4 h. Se removieron todos los volátiles en vacío y se lavó la mezcla de reacción con hexano frío. Los compuestos **9–11** fueron obtenidos como sólidos blancos. Cristales adecuados para difracción de rayos-X de monocristal fueron obtenidos al almacenar por una semana sus disoluciones saturadas en una mezcla de tolueno/hexano (**9**, **10**· NHMe_2 , **11**) o éter etílico (**10**) a -30 °C.

Compuesto 9: Rendimiento: 0.19 g (68 %). P.f. > 400 °C. Análisis elemental (%) Calculado para $\text{C}_{74}\text{H}_{118}\text{Ga}_2\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Si}_2\text{Ti}$ (1467.64 g·mol $^{-1}$): C 60.58, H 8.11, N 3.82; Encontrado: C 59.79, H 7.92, N 3.67.

^1H RMN (500 MHz, C_6D_6 , 20 °C, TMS) δ (ppm) 1.09 (s, 18H, $(\text{CH}_3)_3\text{COSi}$), 1.12 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.19 (s, 18H, $(\text{CH}_3)_3\text{COSi}$), 1.20 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.34 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz,

$CH(CH_3)_2$, 1.45 (d, 6H, $^3J_{H-H} = 6.6$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 1.49 (d, 6H, $^3J_{H-H} = 6.9$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 1.54 (d, 6H, $^3J_{H-H} = 6.9$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 1.57 (s, 6H, CH_3), 1.66 (s, 3H, CH_3), 1.69 (d, 6H, $^3J_{H-H} = 6.6$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 1.95 (d, 6H, $^3J_{H-H} = 6.6$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 3.19 (sept, 2H, $^3J_{H-H} = 6.9$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 3.34 (sept, 2H, $^3J_{H-H} = 6.9$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 3.63 (sept, 2H, $^3J_{H-H} = 6.6$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 4.18 (sept, 2H, $^3J_{H-H} = 6.6$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 4.88 (s, 2H, γ -CH), 6.99-7.25 (12H, *m*, *p*-Ar-H). $^{13}C\{^1H\}$ RMN (75.57 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS) δ (ppm) 23.5, 24.0, 24.3, 24.6, 27.4, 24.8, 24.9, 25.9, 26.2, 26.4 ($CH(CH_3)_2$), 28.5, 28.7, 28.9 ($CH(CH_3)_2$), 31.6, 31.7 ($OC(CH_3)_3$), 70.9, 71.0 ($OC(CH_3)_3$), 97.2 (γ -CH), 124.0, 124.3, 125.1, 125.2, 127.4, 128.3, 140.1, 141.2, 143.2, 144.5, 146.0, 146.1 (*i*, *o*, *m*, *p*-C de Ar), 170.9, 171.7 (C=N).

Compuesto 10: Rendimiento: 0.25 g (87 %). P.f. 298 °C. Análisis elemental (%) Calculado para $C_{74}H_{118}Ga_2N_4O_{10}Si_2Zr$ (1510.61 g·mol⁻¹): C 58.84, H 7.87, N 3.71; Encontrado: C 57.18, H 7.61, N 3.76. 1H RMN (500 MHz, C_6D_6 , 20 °C, TMS) δ (ppm) 1.08 (s, 18H, $(CH_3)_3COSi$), 1.11 (d, 6H, $^3J_{H-H} = 6.6$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 1.18 (s, 18H, $(CH_3)_3COSi$), 1.19 (d, 6H, $^3J_{H-H} = 6.6$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 1.20 (d, 6H, $^3J_{H-H} = 6.6$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 1.33 (d, 6H, $^3J_{H-H} = 6.6$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 1.49 (d, 6H, $^3J_{H-H} = 6.6$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 1.50 (s, 6H, CH_3), 1.54 (d, 6H, $^3J_{H-H} = 6.6$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 1.61 (s, 6H, CH_3), 1.62 (d, 6H, $^3J_{H-H} = 6.6$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 1.95 (d, 6H, $^3J_{H-H} = 6.6$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 3.23 (sept, 2H, $^3J_{H-H} = 6.6$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 3.37 (sept, 2H, $^3J_{H-H} = 6.6$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 3.61 (sept, 2H, $^3J_{H-H} = 6.6$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 4.06 (sept, 2H, $^3J_{H-H} = 6.6$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 4.81 (s, 2H, γ -CH), 7.15-7.26 (12H, *m*, *p*-Ar- H). $^{13}C\{^1H\}$ RMN (75.57 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS) δ (ppm) 23.4, 24.0, 24.2, 24.5, 24.6, 24.9, 25.5, 26.4 ($CH(CH_3)_2$), 28.1, 28.2, 28.7, 28.8 ($CH(CH_3)_2$), 31.6, 31.7 ($OC(CH_3)_3$), 70.7, 70.8 ($OC(CH_3)_3$), 96.8 (γ -CH), 124.1, 124.4, 124.7, 124.9, 127.3, 127.5, 128.3, 140.3, 141.2, 143.4, 144.5, 145.5 (*i*, *o*, *m*, *p*-C de Ar), 170.8, 171.3 (C=N).

Compuesto 11: Rendimiento: 0.21 g (69 %). P.f. 239–241 °C. Análisis elemental (%) Calculado para $C_{74}H_{118}Ga_2N_4O_{10}Si_2Hf$ (1597.87 g·mol⁻¹): C 55.63, H 7.44, N 3.51; Encontrado: C 54.83, H 7.67, N 3.53.

1H RMN (500 MHz, C_6D_6 , 20 °C, TMS) δ (ppm) 1.08 (s, 18H, $(CH_3)_3COSi$), 1.11 (d, 6H, $^3J_{H-H} = 6.9$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 1.18 (s, 18H, $(CH_3)_3COSi$), 1.19 (d, 6H, $^3J_{H-H} = 6.9$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 1.30 (d, 6H, $^3J_{H-H} = 6.6$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 1.47 (d, 6H, $^3J_{H-H} = 6.6$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 1.48 (d, 6H, $^3J_{H-H} = 6.6$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 1.50 (s, 6H, CH_3), 1.53 (d, 6H, $^3J_{H-H} = 6.9$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 1.61 (d, 6H, $^3J_{H-H} = 6.9$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 1.62 (s, 6H, CH_3), 1.95 (d, 6H, $^3J_{H-H} = 6.6$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 3.22 (sept, 2H, $^3J_{H-H} = 6.9$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 3.36 (sept, 2H, $^3J_{H-H} = 6.6$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 3.64 (sept, 2H, $^3J_{H-H} = 6.6$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 4.06 (sept, 2H, $^3J_{H-H} = 6.9$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 4.85 (s, 2H, γ -CH), 7.15-7.33 (*m*, 12H, *m*, *p*-Ar- H). $^{13}C\{^1H\}$ RMN (75.57 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS) δ (ppm) 23.1, 23.7, 23.9, 24.2, 24.5, 24.7, 25.3, 25.5 ($CH(CH_3)_2$), 28.2, 28.3, 28.6, 28.7 ($CH(CH_3)_2$), 31.3, 31.4 ($OC(CH_3)_3$), 70.7, 70.8 ($OC(CH_3)_3$), 98.2 (γ -CH), 123.9, 124.4, 124.6, 124.7, 126.9, 127.2, 140.0, 141.5, 143.4, 144.4, 145.4, 145.5 (*i*, *o*, *m*, *p*-C de Ar), 170.6, 171.7 (C=N).

7.3.5.4 Síntesis de $[\text{LGa}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\mu\text{-O})\text{Li}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2 \cdot \text{THF}$ (12)

En un matraz se disolvió **3** (0.20 g, 0.26 mmol) en tolueno (25 mL). Luego se agregó lentamente una disolución de LiHMDS (0.05 g, 0.29 mmol) en tolueno (15 mL). La mezcla de reacción se dejó alcanzar temperatura ambiente y se luego se mantuvo en agitación por 2 h, para después realizar la extracción del disolvente en vacío. El sólido remanente fue lavado con hexano y filtrado. El compuesto **12** fue obtenido como un sólido blanco. Los cristales para los estudios de difracción de rayos-X fueron obtenidos mediante una evaporación lenta de una disolución de **12** en THF. Rendimiento: 0.18 g (85 %).

P.f. 242–244 °C. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3444 cm^{-1} (OH) Análisis elemental (%) Calculado para $\text{C}_{43}\text{H}_{75}\text{GaN}_2\text{O}_6\text{SiLi}$ (820.83 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 62.92, H 9.21, N 3.41; Encontrado: C 63.2, H 9.7, N 3.1.

RMN ^1H (500 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ (ppm) 0.73 (*s*, 18H, *t*Bu), 0.93 (*s*, 1H, $\mu\text{-OH}$), 1.04 (*d*, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, CHMe_2), 1.12 (*d*, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, CHMe_2), 1.15 (*d*, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, CHMe_2) 1.32 (*d*, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, CHMe_2), 1.71 (*s*, 6H, *Me*), 1.84 (*m*, 4H $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$) 3.06, 3.09 (2 sept. sobrepuestos, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, HCMe_2), 3.47 (*m*, 4H, $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$), 5.16 (*s*, 1H, $\gamma\text{-H}$), 7.11–7.25 (*m*, 6H, *m*, *p*-Ar-*H*); RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125.68 MHz, C_6D_6 , 25 °C) δ (ppm) 23.6, 24.0, 24.3, 24.7 (HCCH_3), 26.4 (OCH_2CH_2)₂, 28.0, 28.8 (CHMe_2), 31.2 (*MeCN*), 68.5 (OCH_2CH_2)₂, 72.4 (CCH_3), 96.6 ($\gamma\text{-C}$), 124.1, 124.2, 126.9, 139.8, 143.9, 144.5 (*i*, *o*, *m*, *p*-*C* de Ar), 171.1 ($\text{C}=\text{N}$); RMN $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ (194.67 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ (ppm) 1.67.

7.3.5.5 Síntesis de $\text{LGa}(\mu\text{-O})_2(\text{MeAl} \cdot \text{THF})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (13)

A una disolución de **3** (0.20 g, 0.26 mmol) en THF (30 mL) a -108 °C en agitación, se agregó una disolución de AlMe_3 (1 *M* en tolueno 0.3 mL, 0.3 mmol). La reacción se dejó alcanzar temperatura ambiente y se mantuvo en agitación por 3 h. Después se removieron los volátiles en vacío y el producto crudo se recrystalizó usando hexano, de donde también fue posible obtener cristales con calidad adecuada para los estudios de rayos-X. Rendimiento: 0.09 g (41 %).

P.f. 174–175 °C. Análisis elemental (%) Calculado para $\text{C}_{43}\text{H}_{74}\text{GaN}_2\text{O}_6\text{SiAl}$ (839.86 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 61.50, H 8.88, N 3.34; Encontrado: C 61.3, H 8.2, N 2.9. EI-MS: *m/z*(%) 766(30) $[\text{M}-\text{THF}]^+$, 751(5) $[\text{M}-\text{THF}-\text{Me}]^+$.

RMN ^1H (500 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS): δ (ppm) -0.18 (*s*, 3H, AlMe), 1.06 (*d*, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, HCMe_2), 1.10 (*d*, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, HCMe_2), 1.26 (*s*, 18H, O^tBu), 1.35 (*d*, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, HCMe_2), 1.42 (*m*, 4H, THF), 1.45 (*s*, 6H, *Me*), 1.66 (*d*, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, HCMe_2), 2.90 (sept., 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, HCMe_2), 3.23 (sept., 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, HCMe_2), 3.57 (*t*, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, THF), 4.74 (*s*, 1H, $\gamma\text{-H}$), 7.06–7.22 (*m*, 12H, *m*, *p*-Ar-*H*). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125.68 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS): δ (ppm) -14.3 (AlMe), 24.0, 24.2, 24.7, 25.0 (HCMe_2), 25.7, 25.8 (*Me*), 28.3, 29.2 (HCMe_2), 31.8 (CMe_3), 67.8 (CMe_3), 96.4 ($\gamma\text{-C}$), 124.6, 125.1, 128.3, 139.4, 143.6, 144.3 (*i*, *o*, *m*, *p*-*C* de Ar), 171.9 ($\text{C}=\text{N}$). RMN ^{27}Al no mostró ninguna señal.

7.3.5.6 Síntesis de $\text{LGa}(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})(\text{GaMe}_2)(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2\cdot\text{THF}(\mathbf{14})$

A una disolución de **3** (0.20 g, 0.26 mmol) en THF (30 mL) a $-108\text{ }^\circ\text{C}$ en agitación, se agregó una disolución de GaMe_3 (1 M en tolueno 0.3 mL, 0.3 mmol). La reacción se dejó alcanzar temperatura ambiente y se mantuvo en agitación por 3 h. Después se removieron los volátiles en vacío y se lavó el sólido resultante usando hexano. El compuesto **14** fue obtenido como un sólido blanco. Cristales adecuados para los estudios de rayos-X pueden ser obtenidos mediante la evaporación lenta de una disolución de **14** en THF. Rendimiento: 0.20 g (86 %).

P.f. $176\text{--}177\text{ }^\circ\text{C}$. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3424 cm^{-1} (OH). Análisis elemental (%) Calculado para $\text{C}_{44}\text{H}_{78}\text{Ga}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{Si}$ ($897.64\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 58.81, H 8.75, N 3.12; Encontrado: C 58.5, H 8.6, N 3.0. EI-MS: $m/z(\%)$ 810(2) $[\text{M}^+-\text{THF}]^+$, 795(16) $[\text{M}-\text{THF}-\text{Me}]^+$, 202(100) $[\text{Ga}_2\text{O}_4]^+$.

RMN ^1H (500 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$, TMS): δ (ppm) -0.18 (s, 6H, GaMe), 1.06 (d, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7\text{ Hz}$, HCMe_2), 1.10 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7\text{ Hz}$, HCMe_2), 1.15 (s, 1H, GaOH), 1.26 (s, 18H, O^tBu), 1.35 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9\text{ Hz}$, HCMe_2), 1.42 (m, 4H, THF), 1.45 (s, 6H, Me), 1.66 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9\text{ Hz}$, HCMe_2), 2.90 (sept., 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9\text{ Hz}$, HCMe_2), 3.23 (sept., 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7\text{ Hz}$, HCMe_2), 3.57 (t, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6\text{ Hz}$, THF), 4.74 (s, 1 H, $\gamma\text{-H}$), $7.06\text{--}7.22$ (m, 12 H, m, p-Ar-H). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125.68 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$, TMS): δ (ppm) -2.5 (GaMe), 24.0 , 24.2 , 24.7 , 25.0 (HCMe_2), 25.7 , 25.8 (Me), 28.3 , 29.2 (HCMe_2), 31.8 (CMe_3), 67.8 (CMe_3), 96.4 ($\gamma\text{-C}$), 124.6 , 125.1 , 128.3 , 139.4 , 143.6 , 144.3 (i, o, m, p-C de Ar), 171.9 (C=N).

7.3.5.7 Síntesis de $[\text{LGa}(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O})\text{Si}(\mu_3\text{-O})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2(\mu_4\text{-Zn})(\text{ZnMe})_2$ (**15**)

En un matraz se disolvió **3** (0.2 g, 0.26 mmol) en tolueno (25 mL). Luego se agregó lentamente una disolución 2 M de ZnMe_2 (0.2 mL, 0.42 mmol). La mezcla de reacción se dejó alcanzar temperatura ambiente y se dejó en agitación por 2 h más, para después realizar la extracción del disolvente en vacío. El sólido remanente fue lavado con hexano ($2 \times 8\text{ mL}$) y filtrado en frío. El compuesto **15** fue obtenido como un sólido blanco. Los cristales para los estudios de difracción de rayos-X fueron obtenidos mediante la evaporación lenta de una disolución de **15** en THF. Rendimiento: 0.18 g (84 %).

P.f. $290\text{--}293\text{ }^\circ\text{C}$. Análisis elemental (%) Calculado para $\text{C}_{76}\text{H}_{124}\text{Ga}_2\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Si}_2\text{Zn}_3$ ($1645.63\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 55.47, H 7.59, N 3.40; Encontrado: C 55.4, H 7.8, N 3.2.

RMN ^1H (300.53 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$, TMS): δ (ppm) -0.21 (s, 6 H, ZnMe), 1.09 (d, 12 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9\text{ Hz}$, HCMe_2), 1.25 (s, 36 H, O^tBu), 1.31 (d, 12 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8\text{ Hz}$, HCMe_2), 1.43 (d, 12 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9\text{ Hz}$, HCMe_2), 1.44 (s, 12 H, Me), 1.57 (d, 12 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8\text{ Hz}$, HCMe_2), 3.41 (sept., 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8\text{ Hz}$, HCMe_2), 3.43 (sept., 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8\text{ Hz}$, HCMe_2), 4.80 (s, 1 H, $\gamma\text{-H}$), $7.00\text{--}7.26$ (m, 12 H, m, p-Ar-H). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.57 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$, TMS):

δ (ppm) -14.3 (ZnMe), 23.01, 23.8, 23.9, 24.1, 24.7 (HCMe₂), 28.1 (Me), 28.8, 29.0 (HCMe₂), 31.9, 32.1 (CMe₃), 70.7 (CMe₃), 96.7 (γ -C), 124.2, 124.4, 129.3, 141.2, 143.6, 144.7 (*i, o, m, p*-C de Ar), 170.8 (C=N).

7.3.6 Síntesis de compuestos multimetálicos derivados de 4

7.3.6.1 Síntesis de LGa[(μ -O)Si(O^tBu)₂(μ -O)₂]₂Zr(NEt)₂ (16) y LGa[(μ -O)Si(O^tBu)₂(μ -O)₂]Hf(NEt)₂ (17)

Una disolución del compuesto **4** (0.2 g, 0.22 mmol) en THF (10 mL), fue añadida lentamente a una disolución congelada del amiduro correspondiente (**15**: Zr(NEt₂)₄, 0.09 g, 0.24 mmol; **16**: Hf(NEt₂)₄, 0.10 g, 0.24 mmol) en THF (10 mL). Se permitió que la mezcla de reacción alcanzara temperatura ambiente y se mantuvo en agitación durante 2 h para después realizar la extracción del disolvente en vacío. Luego se lavó el sólido remanente con hexano frío y así los compuestos **15** y **16** fueron obtenidos como sólidos blancos. Cristales adecuados para difracción de rayos-X de monocristal fueron obtenidos mediante la evaporación lenta de sus respectivas soluciones en hexano.

Compuesto **16**: Rendimiento: 0.11 g (44 %). P.f. 236-237 °C. Análisis elemental (%) Calculado para C₅₃H₇₉GaN₄O₈Si₂Zr (1117.35 g·mol⁻¹): C 56.97, H 7.13, N 5.01; Encontrado: C 56.7, H 7.4, N 4.6.

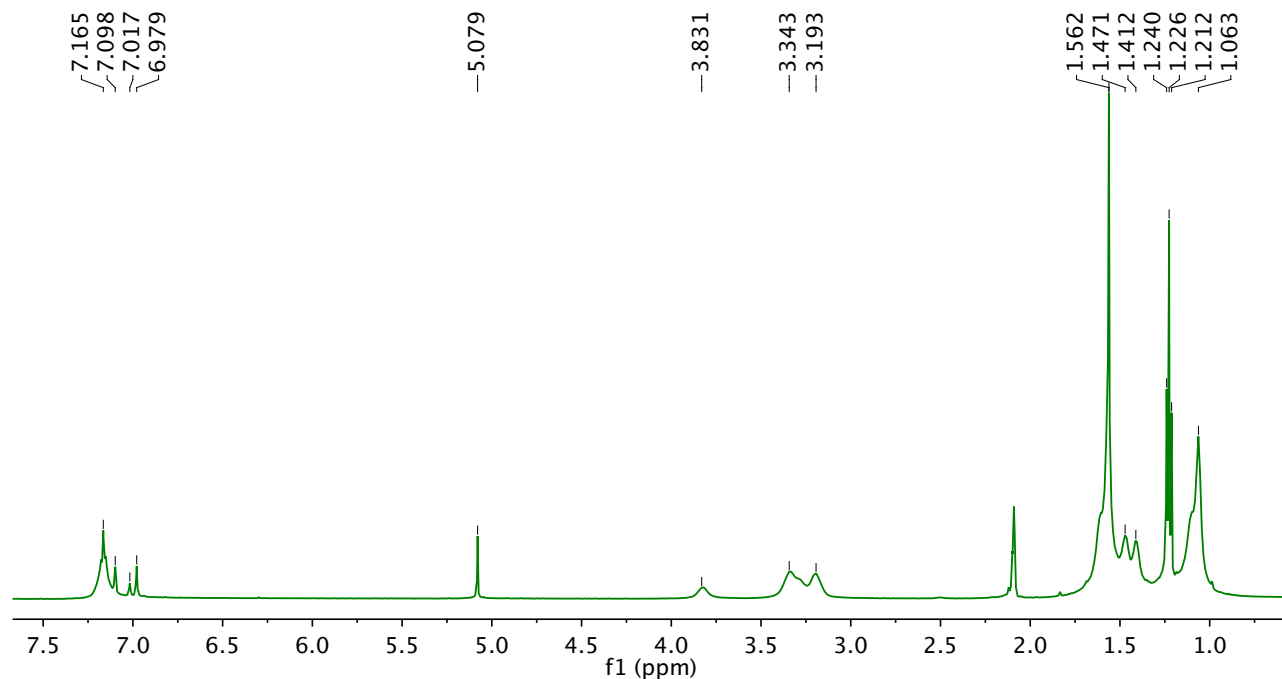


Figura 33. Espectro de RMN ¹H a 500 MHz (C₆D₆) del compuesto **16** a 25 °C.

Compuesto **17**: Rendimiento: 0.14 g (52 %). P.f. 144-145 °C. Análisis elemental (%) Calculado para C₅₃H₇₉GaN₄O₈Si₂Hf (1204.62 g·mol⁻¹): C 52.84, H 6.61, N 4.65; Encontrado: C 50.95, H 7.87, N 4.24.

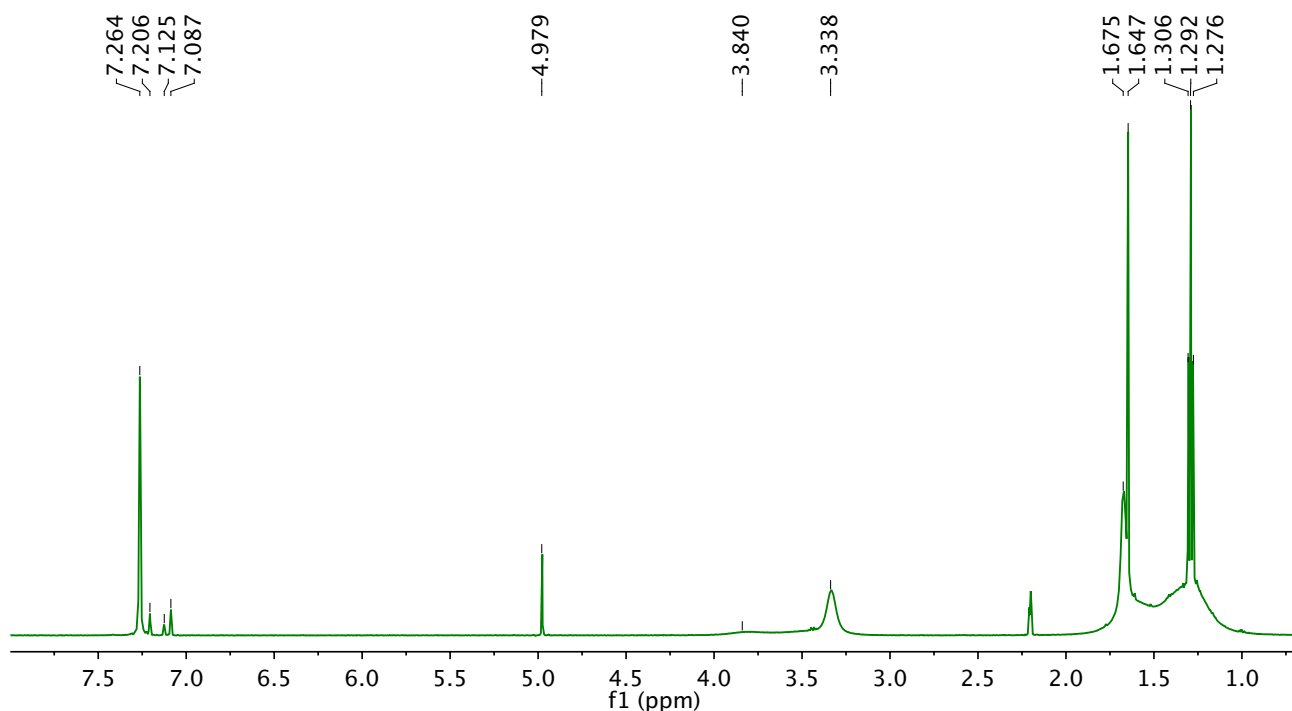


Figura 34. Espectro de RMN ^1H a 500 MHz (C_6D_6) del compuesto **17** a 25 °C.

7.3.6.2 Síntesis de $\{\text{LGa}[(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\mu\text{-O})_2]_2\}_2\text{Ti}$ (**19**), $\{\text{LGa}[(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\mu\text{-O})_2]_2\}_2\text{Zr}$ (**19**) y $\{\text{LGa}[(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\mu\text{-O})_2]_2\}_2\text{Hf}$ (**20**)

Una disolución de **4** (0.2 g, 0.22 mmol) en THF (20 mL) fue añadida lentamente a una disolución fría del amiduro correspondiente (**17**: $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$, 0.03 g, 0.13 mmol; **18**: $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$, 0.03 g, 0.11 mmol; **19**: $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$, 0.04 g, 0.10 mmol) en THF (10 mL). Se permitió que la mezcla de reacción alcanzara temperatura ambiente y se mantuvo en agitación durante 4 h. Después de remover todos los volátiles en vacío los compuestos **17–19** fueron purificados mediante una recristalización de hexano, de donde también fue posible obtener cristales adecuados para los estudios de rayos-X de monocristal.

Compuesto **19**: Rendimiento: 0.14 g (68 %). P.f. > 400 °C. Análisis elemental (%) Calculado para $\text{C}_{90}\text{H}_{118}\text{Ga}_2\text{N}_4\text{O}_{16}\text{Si}_4\text{Zr}$ (1854.96 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 58.27, H 6.41, N 3.02; Encontrado: C 58.5, H 6.6, N 2.8.

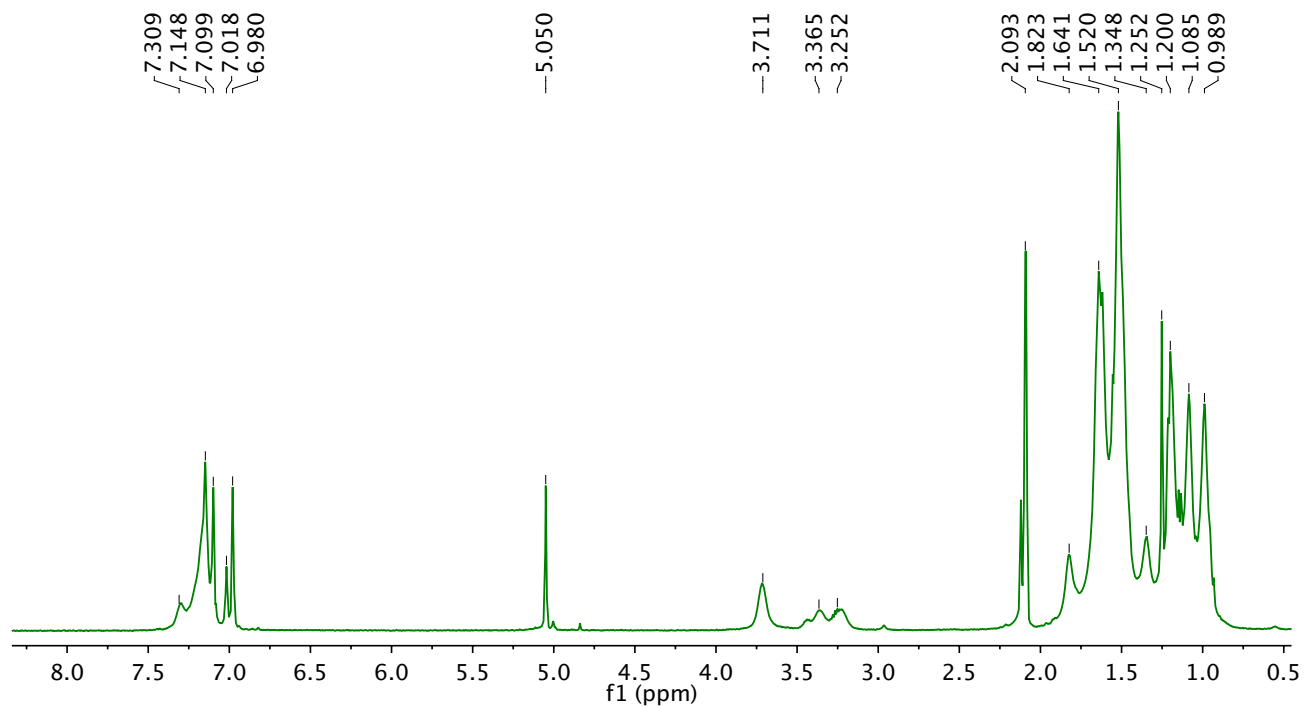


Figura 35. Espectro de RMN ^1H a 500 MHz (C_6D_6) del compuesto **19** a 25 $^\circ\text{C}$.

Compuesto **20**: Rendimiento: 0.15 g (70 %). P.f. > 400 $^\circ\text{C}$. Análisis elemental (%) Calculado para $\text{C}_{90}\text{H}_{118}\text{Ga}_2\text{N}_4\text{O}_{16}\text{Si}_4\text{Hf}$ (1942.22 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 55.65, H 6.12, N 2.88; Encontrado: C 54.42, H 6.57, N 2.48.

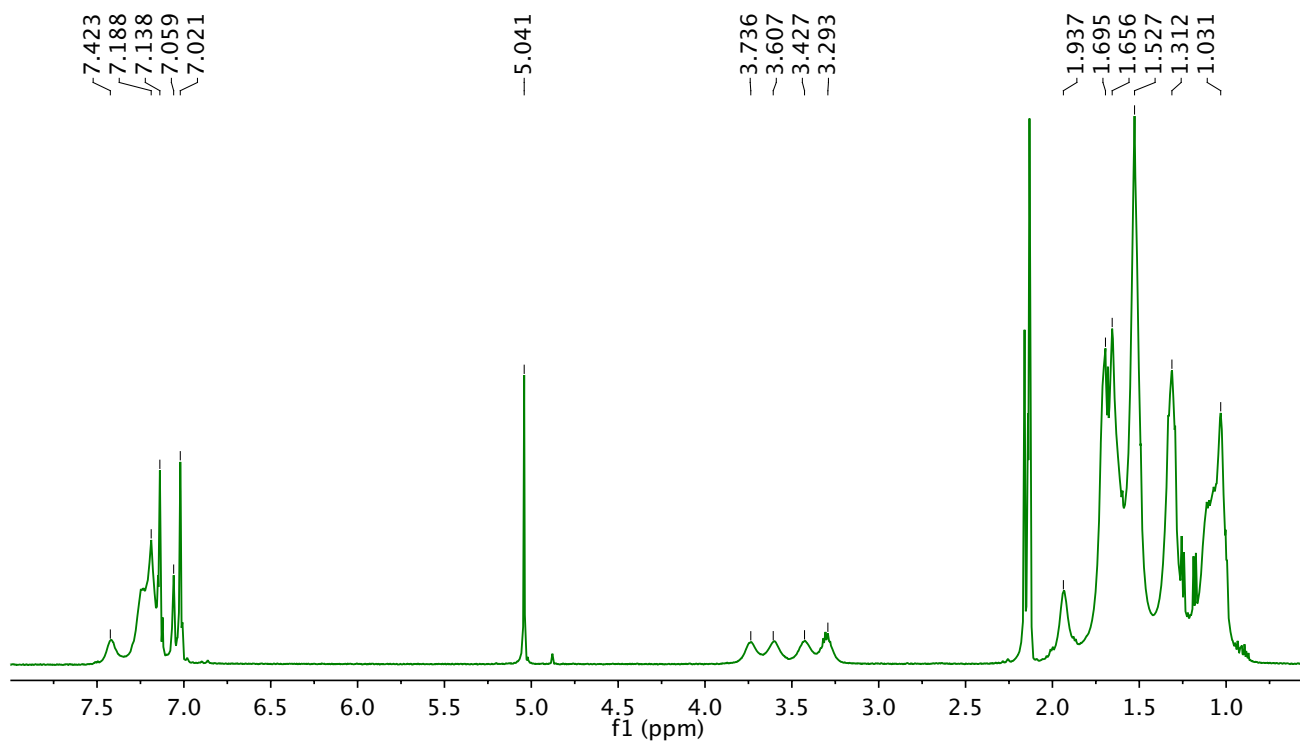


Figura 36. Espectro de RMN ^1H a 500 MHz (C_6D_6) del compuesto **20** a 25 $^\circ\text{C}$.

7.3.7 Síntesis de LGa(NH₂Et)(μ-O)P(OEt)₂ (21)

Una disolución de HOP(OEt)₂ (0.24 g, 1.74 mmol) en THF (10 mL), fue añadida lentamente a una disolución fría (-108 °C) de LGa(NH₂Et)₂ (1.00 g, 1.74 mmol) en THF (20 mL). Se dejó que la mezcla de reacción alcanzara temperatura ambiente y se agitó por 2 h más. Una vez transcurrido este tiempo, todos los volátiles fueron removidos en vacío. El producto crudo fue lavado con hexano frío para así obtener el compuesto **2** como un sólido blanco. Cristales adecuados para los experimentos de difracción de rayos-X de monocristal fueron obtenidos a partir de una disolución saturada del compuesto **20** en hexano a -30 °C. Rendimiento: 0.87 g (74 %).

P.f. 134–135 °C. Análisis elemental (%) Calculado para C₃₅H₅₇GaN₃O₃P (668.54 g·mol⁻¹): C 62.88, H 8.59, N 6.29; Encontrado: C 62.3, H 8.7, N 6.0. IR (Nujol) $\tilde{\nu}$ 3380 cm⁻¹ (NH). EI-MS: *m/z*(%) 623(5) [M-NH₂Et]⁺, 530(100) [M-OP(OEt)₂]⁺.

¹H RMN (500 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS) δ (ppm) 0.21 (t, 1H, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, NH), 0.98 (t, 3H, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, NHCH₂CH₃), 1.05 (dt, 6H, ⁴J_{H-P} = 0.6 Hz, ³J_{H-H} = 7.2 Hz, OCH₂CH₃), 1.19 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, CH(CH₃)₂), 1.24 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, CH(CH₃)₂), 1.41 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 1.55 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 1.56 (s, 6H, CH₃), 2.95 (q, 2H, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, NHCH₂CH₃), 3.39 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, CH(CH₃)₂), 3.55 (dq, 4H, ³J_{H-H} = 7.2 Hz, ³J_{P-H} = 14.3 Hz, OCH₂CH₃), 3.74 (sept, 1H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, CH(CH₃)₂), 3.75 (sept, 1H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, CH(CH₃)₂), 4.80 (s, 1H, γ -CH), 7.10-7.20 (6H, *m*, *p*-Ar-*H*). ³¹P{¹H} RMN (202.5 MHz, C₆D₆, 25 °C, 85 % H₃PO₄) δ (ppm) 132.9. ¹³C (125.68 MHz, C₆D₆, 20 °C, TMS) δ (ppm) 17.0 (*d*, ³J_{C-P} = 4.7 Hz, OCH₂CH₃) 20.8 (NHCH₂CH₃), 24.3, 24.4, 25.0, 25.1 (CH(CH₃)₂), 24.9 (CH₃), 27.9, 28.0, 28.1 (CH₂CH₃), 39.8 (NHCH₂), 54.6 (*d*, ²J_{C-P} = 11.3 Hz, OCH₂CH₃), 96.2 (γ -CH), 123.8, 124.4, 127.9 (*m*, *p*-C of Ar), 140.3 (*i*-C of Ar), 143.8, 144.8 (*o*-C of Ar), 170.0 (C=N).

7.3.8 Síntesis de LGa(OH)(μ-O)P(OEt)₂ (22)

7.3.8.1 Método I

Una solución de agua en THF (0.5 M, 1.5 mL, 0.75 mmol) fue añadida lentamente a una disolución fría (-108 °C) de **21** (0.50 g, 0.75 mmol) en THF (20 mL). Se permitió que la mezcla de reacción alcanzara temperatura ambiente y se mantuvo en agitación durante 2 h más. Después de remover todos los volátiles en vacío y de lavar el producto crudo con hexano frío, el compuesto **22** fue obtenido como un sólido blanco cristalino. Rendimiento: 0.44 g (91 %).

7.3.8.2 Método II

Una disolución de HOP(OEt)₂ (0.24 g, 1.74 mmol) en THF (10 mL) fue agregada a una disolución fría (-108 °C) de LGa(NHET)₂ (1.00 g, 1.74 mmol) en THF (20 mL). Se dejó que la mezcla de reacción alcanzara temperatura ambiente y se dejó en agitación por 2 h después de las cuales se bajó la temperatura de la mezcla de reacción a -108 °C y se agregó lentamente una disolución de agua en THF (0.5 M, 3.4 mL, 1.70 mmol). Una vez más, se esperó a que la mezcla de reacción llegará a temperatura ambiente y se mantuvo en agitación por 2 horas. Una vez transcurrido este tiempo, todos los volátiles fueron removidos en vacío. El producto crudo fue lavado con hexano para así obtener el compuesto **21** como un sólido blanco cristalino. Cristales adecuados para los experimentos de difracción de rayos-X de monocristal fueron obtenidos al guardar una disolución saturada de **21** en una mezcla de hexano/tolueno a -30 °C durante un par de días. Rendimiento: 0.91 g (89 %).

P.f. 133–135 °C. IR (Nujol) $\tilde{\nu}$ 3634 cm⁻¹ (OH). Análisis elemental (%) Calculado para C₃₃H₅₂GaN₂O₄P (641.48 g·mol⁻¹): C 61.79, H 8.17, N 4.37; Encontrado: C 61.2, H 8.0, N 4.4. EI-MS: *m/z*(%) 640(3) [M]⁺, 595(10) [M-OEt]⁺, 486(100) [M-HOP(OEt)₂]⁺.

¹H RMN (500 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS) δ (ppm) 0.83 (*dt*, 6H, ⁴*J*_{H-P} = 0.6 Hz, ³*J*_{H-H} = 7.0 Hz, OCH₂CH₃), 1.11 (*d*, 6H, ³*J*_{H-H} = 6.9 Hz, CH(CH₃)₂), 1.13 (*d*, 6H, ³*J*_{H-H} = 6.9 Hz, CH(CH₃)₂), 1.32 (*s*, 1H, GaOH), 1.48 (*d*, 6H, ³*J*_{H-H} = 6.6 Hz, CH(CH₃)₂), 1.55 (*d*, 6H, ³*J*_{H-H} = 6.6 Hz, CH(CH₃)₂), 1.55 (*s*, 6H, CH₃), 3.17 (*m*, 4H, OCH₂CH₃), 3.32 (*sept*, 2H, ³*J*_{H-H} = 6.9 Hz, CH(CH₃)₂), 3.67 (*sept*, 2H, ³*J*_{H-H} = 6.6 Hz, CH(CH₃)₂), 4.78 (*s*, 1H, γ -CH), 7.05-7.20 (*m*, 6H, *m*, *p*-Ar- H). ³¹P{¹H} RMN (202.31 MHz, C₆D₆, 25 °C, 85 % H₃PO₄) δ (ppm) 134.0. ¹³C{¹H} RMN (125.68 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS) δ (ppm) 17.1 (*d*, ³*J*_{C-P} = 5.1 Hz, OCH₂CH₃), 23.3 (CH(CH₃)₂), 24.3 24.4 (CH₃), 24.8, 25.0, 25.4 (CH(CH₃)₂), 28.0, 28.8 (CH(CH₃)₂), 54.6 (*d*, ²*J*_{C-P} = 11.3 Hz, OCH₂CH₃), 95.3 (γ -CH), 124.2, 124.6, 128.3 (*m*, *p*-C of Ar), 139.5 (*i*-C of Ar), 144.4, 145.1 (*o*-C of Ar), 170.6 (C=N).

7.3.9 Síntesis de LGa(OH)(μ -O)P(S)(OEt)₂ (24)

Una disolución de **22** (1.00 g, 1.56 mmol) en THF (20 mL) fue añadida lentamente a una suspensión fría (-108 °C) de S₈ (0.05g, 1.56 mmol) en THF (15 mL). Se permitió que la mezcla de reacción alcanzara temperatura ambiente y se mantuvo en agitación durante 4 h, al cabo de las cuales la mezcla de reacción se veía homogénea. Después de remover todos los volátiles en vacío y de lavar con hexano frío, el compuesto **24** fue obtenido como un sólido blanco. Cristales transparentes adecuados para los estudios de rayos-X de mono cristal fueron obtenidos al guardar una disolución saturada de **24** en una mezcla de hexano/tolueno a -30 °C durante un par de días. Rendimiento: 0.84 g (80 %).

P.f. 189-190 °C. IR (Sólido) $\tilde{\nu}$ 3514 cm^{-1} (OH). Análisis elemental (%) Calculado para $\text{C}_{33}\text{H}_{52}\text{GaN}_2\text{O}_4\text{PS}$ (673.55 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 58.85, H 7.78, N 4.16; Encontrado: C 58.9, H 7.2, N 3.9. EI-MS: m/z (%) 673(2) $[\text{M}]^+$, 639(100) $[\text{M}-\text{SH}_2]^+$, 486(100) $[\text{M}-\text{HOP}(\text{OEt})_2]^+$.

^1H RMN (500 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS) δ (ppm) 0.83 (t, 6H, $^4J_{\text{H-P}} = 0.6$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, OCH_2CH_3), 1.10 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.13 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.50 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.53 (s, 6H, CH_3), 1.55 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.69 (s, 1H, GaOH), 3.16 (sept, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.22 (m, 2H, OCH_2CH_3), 3.70 (m, 2H, OCH_2CH_3), 3.72 (sept, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.75 (s, 1H, γ -CH), 7.05-7.14 ppm (m, 6H, *m*, *p*-Ar-H). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (202.31 MHz, C_6D_6 , 25 °C, 85 % H_3PO_4) δ (ppm) 61.9. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (125.68 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS) δ (ppm) 16.0 (*d*, $^3J_{\text{C-P}} = 9.2$ Hz, OCH_2CH_3), 23.3, 24.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.8, 24.9 (CH_3), 28.1, 28.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 62.5 (*d*, $^2J_{\text{C-P}} = 11.3$ Hz, OCH_2CH_3), 95.9 (γ -CH), 124.2, 125.0, 128.4 (*m*, *p*-C of Ar), 138.9 (*i*-C de Ar), 144.2, 145.5 (*o*-C de Ar), 171.4 (C=N).

7.3.10 Síntesis de $\text{LGa}(\text{NHET})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2\text{GaMe}_3$ (25)

Una disolución de GaMe_3 en tolueno (0.1 M, 3.0 mL, 0.30 mmol) fue añadida lentamente a una disolución fría de **21** (0.20 g, 0.30 mmol) en tolueno (20 mL). Se permitió que la mezcla de reacción alcanzara temperatura ambiente y se mantuvo en agitación durante 2 h. Después de remover todos los volátiles en vacío, el compuesto **25** fue extraído y recristalizado de hexano, de donde también fueron obtenidos cristales incoloros de calidad adecuada para los experimentos de difracción de rayos-X de monocristal. Rendimiento: 0.09 g (38 %).

P.f. 130–132 °C. Análisis elemental (%) Calculado para $\text{C}_{38}\text{H}_{66}\text{Ga}_2\text{N}_3\text{O}_3\text{P}$ (783.38 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 58.26, H 8.49, N 5.36. Encontrado: C 57.9, H 8.6, N 5.1. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3369 cm^{-1} (NH). EI-MS: m/z (%) 781(3) $[\text{M}]^+$, 768(36) $[\text{M}-\text{Me}]^+$, 530(55), 530(100) $[\text{M}^+-\text{HOP}(\text{OEt})_2-\text{GaMe}_3]^+$.

^1H RMN (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS) δ (ppm) -0.13 (s, 9H, GaMe_3), 0.48 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, NH), 0.92 (t, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, OCH_2CH_3), 1.05 (t, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, OCH_2CH_3), 1.12 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.16 (t, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, OCH_2CH_3), 1.20 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.43 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.49 (s, 6H, CH_3), 1.52 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.05 (quint, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, NHCH_2CH_3), 3.39 (m, 10H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, OCH_2CH_3), 4.67 (s, 1H, γ -CH), 7.08–7.20 ppm (6H, *m*, *p*-Ar-H). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (202.5 MHz, C_6D_6 , 25 °C, 85 % H_3PO_4) δ (ppm) 101.3 ppm. ^{13}C (75.57 MHz, C_6D_6 , 20 °C, TMS) δ (ppm) 17.8 (*d*, $^3J_{\text{C-P}} = 4.7$ Hz, OCH_2CH_3), 21.0 (*d*, $^2J_{\text{C-P}} = 27.8$ Hz, GaCH_3), 23.5 (NHCH_2CH_3), 23.6, 24.6, 24.8, 24.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.1 (CH_3), 27.8, 27.9, 28.6, 28.7 (CH_2CH_3), 55.1 (NHCH_2), 61.0 (*d*, $^2J_{\text{C-P}} = 17.5$ Hz, OCH_2CH_3), 97.0 (γ -CH), 124.1, 124.5, 124.9, 125.2, 127.3, 127.4 (*m*, *p*-C de Ar), 141.0, 141.6 (*i*-C of Ar), 143.3, 143.5, 144.7, 145.6 (*o*-C de Ar), 169.1, 169.6 ppm (C=N).

7.3.11 Síntesis de $\text{LGa}(\text{Me})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2$ (**26**)

Una disolución de ZnMe_2 en THF (2.0 M, 0.3 mL, 0.60 mmol) fue añadida lentamente a una disolución fría ($-108\text{ }^\circ\text{C}$) de **21** (0.40 g, 0.60 mmol) en THF (20 mL). Se permitió que la mezcla de reacción alcanzara temperatura ambiente y se mantuvo en agitación durante 4 h. Después de remover todos los volátiles en vacío, el compuesto **25** fue extraído y recristalizado de hexano, de donde también fueron obtenidos cristales incoloros de calidad adecuada para los experimentos de difracción de rayos-X de monocristal. Rendimiento: 0.21 g (55 %).

P.f. 141–142 $^\circ\text{C}$. Análisis elemental (%) Calculado para $\text{C}_{34}\text{H}_{54}\text{GaN}_2\text{O}_3\text{P}$ ($639.50\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 63.86, H 8.51, N 4.38; Encontrado: C 63.5, H 8.6, N 4.2. EI-MS: m/z (%) 638(22) $[\text{M}]^+$, 623(100) $[\text{M}-\text{Me}]^+$.

^1H RMN (500 MHz, C_6D_6 , 25 $^\circ\text{C}$, TMS) δ (ppm) -0.27 (s, 3H, Ga- CH_3), 1.11 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.16 (t, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, OCH_2CH_3), 1.24 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.33 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.50 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.60 (s, 6H, CH_3), 3.15 (sept, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.75 (mult, 4H, OCH_2CH_3), 4.00 (sept, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.94 (s, 1H, $\gamma\text{-CH}$), 7.05–7.25 ppm (m, 6H, *m*, *p*-Ar-*H*). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (202.31 MHz, C_6D_6 , 20 $^\circ\text{C}$, 85 % H_3PO_4) δ (ppm) 134.3. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125.68 MHz, C_6D_6 , 25 $^\circ\text{C}$, TMS) δ (ppm) -11.4 (Ga CH_3), 17.6 (*d*, $^3J_{\text{C-P}} = 4.8$ Hz, OCH_2CH_3), 23.5, 24.5, 24.7, 25.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.0 (CH_3), 27.8, 27.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 55.1 (*d*, $^2J_{\text{C-P}} = 11.7$ Hz, OCH_2CH_3), 97.6 ($\gamma\text{-CH}$), 123.9, 125.1, 128.3 (*m*, *p*-*C* of Ar), 140.9 (*i*-*C* of Ar), 143.3, 145.9 (*o*-*C* of Ar), 169.4 ($\text{C}=\text{N}$).

7.4 Información Cristalográfica

A continuación se encuentran los datos cristalográficos correspondientes al análisis estructural de los compuestos **1–17**, **19–22** y **24–26**. Distancias y ángulos selectos de las mediciones de rayos-X pueden ser encontradas en el capítulo 5 de este trabajo, sin embargo, las tablas completas de distancias y ángulos, así como los archivos de información cristalográfica (.cif) de los compuestos **1–17**, **19–22** y **24–26** están disponibles en la CSD ó pueden ser obtenidos directamente del autor.

Tabla 10. Datos cristalográficos de los compuestos **1–4**.

	1	2	3	4
Fórmula	C ₃₇ H ₆₀ ClGa ₂ O ₄ Si	C ₃₉ H ₆₆ Ga ₃ O ₄ Si	C ₄₁ H ₆₉ Ga ₂ O ₆ Si	C ₄₅ H ₇₉ Ga ₂ O ₈ Si ₂
<i>F</i> _w	730.13	738.76	783.79	902.00
Sistema Cristalino	Ortorrómbico	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	<i>Pca</i> 2 ₁	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Temp, [K]	173(2)	100(2)	100(2)	100(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>a</i> [Å]	26.030(3)	11.937(1)	9.441(2)	14.501(2)
<i>b</i> [Å]	11.536(1)	12.312(2)	22.701(4)	19.850(2)
<i>c</i> [Å]	26.408(2)	16.403(2)	20.088(3)	20.756(3)
α [°]	90	100.16(2)	90	90
β [°]	90	92.80(2)	90.23(3)	102.88(2)
γ [°]	90	118.28(2)	90	90
<i>V</i> [Å ³]	7929.8(13)	2065.2(7)	4305.2(13)	4982.4(12)
<i>Z</i>	8	2	4	4
ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1.223	1.188	1.209	1.202
μ [mm ⁻¹]	0.829	0.735	0.712	0.649
<i>F</i> (000)	3120	796	1688	1944
Dimensiones del cristal, [mm ³]	0.52 x 0.44 x 0.39	0.51 x 0.39 x 0.35	0.48 x 0.45 x 0.22	0.30 x 0.30 x 0.24
Intervalo de θ [°]	1.74 to 25.36	1.93 to 25.38	1.79 to 25.35	1.56 to 25.03
Intervalo de índices	-28 ≤ <i>h</i> ≤ 31 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -31 ≤ <i>l</i> ≤ 31	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -27 ≤ <i>k</i> ≤ 27 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Reflecciones colectadas	51973	22800	31726	39186
Reflecciones Independientes (<i>R</i> _{int})	14271 (0.0527)	7525 (0.0273)	7831 (0.0829)	8762 (0.0329)
Datos	14271	7525	7831	8762
Restricciones	1153	1	193	641
Parametros	1046	459	530	640
Go <i>F</i> en <i>F</i> ²	1.013	1.061	1.082	1.032
<i>R</i> ₁ ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0416, 0.0872	0.0328, 0.0805	0.0560, 0.1090	0.0382, 0.0779
<i>R</i> ₁ ^a <i>wR</i> ₂ ^b (todos los datos)	0.0509, 0.0914	0.0360, 0.0820	0.0729, 0.1161	0.0424, 0.0814
Parámetro de Flack	-0.007(7)	-	-	-
Diff. Máxima picos / huecos, [e·Å ⁻³]	0.570 / -0.269	0.680 / -0.266	0.771 / -0.900	0.424 / -0.224

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

Tabla 11. Datos cristalográficos de los compuestos 5-8.

	5	6	7	8
Fórmula	C ₄₁ H ₇₁ GaN ₄ O ₅ SiTi	C ₄₅ H ₇₉ GaN ₄ O ₅ SiTi	C ₄₅ H ₇₉ GaN ₄ O ₅ SiZr	C ₄₅ H ₇₉ GaHfN ₄ O ₅ Si
<i>F</i> w	845.73	901.82	945.15	1032.42
Sistema Cristalino	Monoclínico	Triclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo Espacial	P2 ₁ /c	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Temp, [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>a</i> [Å]	12.129(2)	11.1360(8)	11.112(2)	11.121(2)
<i>b</i> [Å]	36.225(4)	14.162(1)	14.274(2)	14.263(2)
<i>c</i> [Å]	11.123(2)	17.350(1)	17.383(3)	17.399(3)
α [°]	90	82.718(1)	83.13(2)	82.95(2)
β [°]	111.39(2)	73.453(1)	73.95(3)	73.91(3)
γ [°]	90	68.203(1)	67.71(2)	67.74(2)
<i>V</i> [Å ³]	4550.5(14)	2434.7(3)	2451.4(9)	2453.6(9)
<i>Z</i>	4	2	2	2
ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1.234	1.230	1.280	1.397
μ [mm ⁻¹]	0.837	0.787	0.831	2.732
<i>F</i> (000)	1808	968	1004	1068
Dimensiones del cristal, [mm ³]	0.45 x 0.42 x 0.11	0.832 x 0.378 x 0.268	0.392 x 0.328 x 0.306	0.26 x 0.21 x 0.13
Intervalo de θ [°]	1.80 to 25.35	1.95 to 26.37	1.95 to 25.03	1.99 to 25.34
Intervalo de índices	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13
	-43 ≤ <i>k</i> ≤ 43	-17 ≤ <i>k</i> ≤ 17	-16 ≤ <i>k</i> ≤ 16	-17 ≤ <i>k</i> ≤ 17
	-13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Reflecciones colectadas	34877	55008	22787	23546
Reflecciones Independientes (<i>R</i> _{int})	8296 (0.0500)	9923 (0.0346)	8611 (0.0287)	8933 (0.0357)
Datos	8296	9923	8611	8933
Restricciones	257	0	0	0
Parametros	557	534	534	534
Go <i>F</i> en <i>F</i> ²	1.03	1.086	1.041	1.023
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0383, 0.0875	0.0373, 0.0935	0.0310, 0.0760	0.0332, 0.0755
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (todos los datos)	0.0482, 0.0919	0.0493, 0.1049	0.0369, 0.0790	0.0382, 0.0778
Diff. Máxima picos / huecos, [e·Å ⁻³]	0.501 / -0.256	0.914 / -0.769	0.773 / -0.307	2.053 / -1.081

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

Tabla 12. Datos cristalográficos de los compuestos **9–11**.

	9·C₇H₈	10·NHMe₂	10·C₄H₁₀O	11·C₇H₈
Fórmula	C ₇₄ H ₁₁₈ Ga ₂ N ₄ O ₁₀ Si ₂ Ti, C ₇ H ₈	C ₇₆ H ₁₂₅ Ga ₂ N ₅ O ₁₀ Si ₂ Zr, C ₆ H ₁₄	C ₇₄ H ₁₁₈ Ga ₂ N ₄ O ₁₀ Si ₂ Zr, C ₄ H ₁₀ O	C ₇₄ H ₁₁₈ Ga ₂ N ₄ O ₁₀ Si ₂ Hf, C ₇ H ₈
<i>Fw</i>	1559.38	1641.82	1584.68	1689.17
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	<i>P</i> ₂₁ / <i>n</i>	<i>C</i> ₂ / <i>c</i>	<i>P</i> ₂₁ / <i>n</i>	<i>P</i> ₂₁ / <i>n</i>
Temp, [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>a</i> [Å]	12.320(2)	17.759(2)	12.2083(5)	12.3239(4)
<i>b</i> [Å]	33.568(3)	17.415(2)	34.1395(14)	34.266(1)
<i>c</i> [Å]	20.331(2)	28.487(3)	20.1612(8)	20.2030(6)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	94.22(2)	91.48(2)	94.12(1)	94.093(1)
γ [°]	90	90	90	90
V [Å ³]	8385.2(18)	8807.3(17)	8390.4(6)	8509.8(5)
<i>Z</i>	4	4	4	4
ρ _{calc} [g·cm ⁻³]	1.235	1.238	1.254	1.319
μ [mm ⁻¹]	0.815	0.806	0.844	1.929
<i>F</i> (000)	3328	3504	3368	3528
Dimensiones del cristal, [mm ³]	0.51 x 0.29 x 0.25	0.36 x 0.28 x 0.23	0.34 x 0.25 x 0.22	0.44 x 0.26 x 0.12
Intervalo de θ [°]	1.58 to 25.35	1.64 to 25.35	2.00 to 25.08	1.97 to 25.02
Intervalo de índices	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -40 ≤ <i>k</i> ≤ 40 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21 -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20 -34 ≤ <i>l</i> ≤ 33	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -40 ≤ <i>k</i> ≤ 40 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -40 ≤ <i>k</i> ≤ 40 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Reflecciones colectadas	48234	23499	15871	48348
Reflecciones Independientes (<i>R</i> _{int})	15283 (0.0593)	7978 (0.0425)	14872 (0.0310)	14952 (0.0760)
Datos	15283	7978	14872	14952
Restricciones	1431	1325	968	2270
Parametros	1228	796	1094	1277
Go <i>F</i> en <i>F</i> ²	1.027	1.014	1.105	1.085
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0479, 0.1044	0.0431, 0.1001	0.0329, 0.0750	0.0388, 0.0868
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (todos los datos)	0.0727, 0.1158	0.0653, 0.1109	0.0373, 0.0772	0.0464, 0.0898
Diff. Máxima picos / huecos, [e·Å ⁻³]	0.592 / -0.517	0.578 / -0.407	0.542 / -0.397	1.331 / -0.911

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

Tabla 13. Datos cristalográficos de los compuestos **12–15**.

	12	13	15
Fórmula	C ₈₆ H ₁₄₄ Ga ₂ N ₄ O ₁₃ Si ₂ Li ₂	C ₄₂ H ₇₀ AlGa ₂ N ₂ O ₆ Si	C ₈₀ H ₁₃₂ Ga ₂ N ₄ O ₁₁ Si ₂ Zn ₃
<i>Fw</i>	1651.55	823.79	1717.63
Sistema Cristalino	Triclínico	Ortorrómbico	Monoclínico
Grupo Espacial	$P\bar{1}$	$P2_12_12_1$	$P2_1$
Temp, [K]	100(2)	100(2)	100(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
<i>a</i> [Å]	12.0167(5)	12.4356(3)	12.2338(3)
<i>b</i> [Å]	14.7986(6)	17.0956(5)	22.4640(6)
<i>c</i> [Å]	15.57904(6)	20.9840(6)	16.8395(4)
α [°]	66.590(1)	90	90
β [°]	67.878(1)	90	110.072(1)
γ [°]	87.608(1)	90	90
<i>V</i> [Å ³]	2334.9(2)	4461.1(2)	4346.8(1)
<i>Z</i>	1	4	2
ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1.175	1.227	1.312
μ [mm ⁻¹]	0.66	0.71	1.51
<i>F</i> (000)	888	1768	1816
Dimensiones del cristal, [mm ³]	0.32 x 0.27 x 0.22	0.38 x 0.19 x 0.16	0.38 x 0.18 x 0.16
Intervalo de θ [°]	1.5 to 25.1	1.5 to 25.0	1.6 to 25.1
Intervalo de índices	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20 -24 ≤ <i>h</i> ≤ 24	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -26 ≤ <i>k</i> ≤ 26 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Reflecciones colectadas	33871	39847	15345
Reflecciones Independientes (<i>R</i> _{int})	8787 (0.038)	7871 (0.049)	7920 (0.037)
Datos	8787	7871	7920
Restricciones	1431	532	1030
Parametros	631	172	295
Go <i>F</i> en <i>F</i> ²	1.095	1.013	1.031
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0368, 0.0951	0.0266, 0.0607	0.0317, 0.0732
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (todos los datos)	0.0627, 0.1158	0.0353, 0.0739	0.0370, 0.0952
Diff. Máxima picos / huecos, [e·Å ⁻³]	0.57 / -0.41	0.578 / -0.407	1.20 / -0.48
Parámetro de Flack	–	-0.001(6)	0.471(6)

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

Tabla 14. Datos cristalográficos de los compuestos **16**, **17**, **19**, **20**.

	16	17	19	20
Fórmula	C ₅₃ H ₉₇ GaN ₄ O ₈ Si ₂ Zr	C ₅₃ H ₉₇ GaN ₄ O ₈ Si ₂ Hf	C ₉₀ H ₁₁₈ Ga ₂ N ₄ O ₁₀ Si ₄ Zr, 0.15 C ₇ H ₈ , 1.37 C ₆ H ₁₄	C ₉₀ H ₁₁₈ Ga ₂ N ₄ O ₁₀ Si ₄ Hf, 0.12 C ₇ H ₈ , 1.38 C ₆ H ₁₄
<i>Fw</i>	1135.47	1222.74	2022.62	2108.45
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Temp, [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>a</i> [Å]	12.4720(4)	12.4739(4)	13.791(3)	13.8092(9)
<i>b</i> [Å]	13.0572(5)	13.0290(4)	33.807(7)	33.807(2)
<i>c</i> [Å]	37.4683(13)	37.5017(11)	24.288(5)	24.3045(15)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	91.957(1)	92.158(1)	101.30(3)	101.216(1)
γ [°]	90	90	90	90
V [Å ³]	6097.4(4)	6090.5(3)	11104.0(4)	11130.1(12)
Z	4	4	4	4
ρ _{calc} [g·cm ⁻³]	1.237	1.333	1.144	1.258
μ [mm ⁻¹]	0.70	2.235	0.649	1.513
<i>F</i> (000)	2424	2552	3768	4460
Dimensiones del cristal, [mm ³]	0.47 x 0.35 x 0.19	0.29 x 0.28 x 0.10	0.33 x 0.15 x 0.11	0.42 x 0.18 x 0.14
Intervalo de θ [°]	2.30 to 25.00	2.26 to 25.04	1.51 to 25.01	1.20 to 25.09
Intervalo de índices	-14 ≤ h ≤ 14	-14 ≤ h ≤ 14	-16 ≤ h ≤ 16	-16 ≤ h ≤ 16
	-15 ≤ k ≤ 15	-15 ≤ k ≤ 15	-40 ≤ k ≤ 40	-40 ≤ k ≤ 33
	-44 ≤ l ≤ 44	-44 ≤ l ≤ 44	-28 ≤ l ≤ 28	-26 ≤ l ≤ 28
Reflecciones colectadas	35649	88771	133621	120025
Reflecciones Independientes (<i>R</i> _{int})	10786 (0.036)	10781 (0.0274)	19662 (0.0307)	19707 (0.0759)
Datos	10786	10781	19662	19707
Restricciones	0	98	718	708
Parametros	678	678	1378	1380
Go <i>F</i> en <i>F</i> ²	1.02	1.110	1.088	1.169
<i>R</i> ₁ ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0297, 0.0701	0.0188, 0.0422	0.0348, 0.0872	0.0496, 0.0917
<i>R</i> ₁ ^a <i>wR</i> ₂ ^b (todos los datos)	0.0514, 0.0845	0.0205, 0.0427	0.0393, 0.0894	0.0622, 0.0955
Diff. Máxima picos / huecos, [e·Å ⁻³]	0.59 / -0.40	0.643 / -0.398	1.744 / -0.975	1.159 / -1.840

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

Tabla 15. Datos cristalográficos de los compuestos **21**, **22** y **24**.

	21	22	24
Fórmula	C ₃₅ H ₅₇ GaN ₃ O ₃ P	C ₃₃ H ₅₂ GaN ₂ O ₄ P	C ₃₃ H ₅₂ GaN ₂ O ₄ PS
<i>Fw</i>	668.53	641.46	673.53
Sistema Cristalino	Ortorrómbico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	<i>Pbcm</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/n</i>
Temp, [K]	100(2)	100(2)	100(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
<i>a</i> [Å]	9.478(2)	13.346(2)	11.887(2)
<i>b</i> [Å]	17.675(2)	12.675(2)	17.443(3)
<i>c</i> [Å]	21.786(3)	20.223(3)	18.1528(3)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	92.65(2)	108.59(3)
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	3649.7(10)	3417.3(9)	3641.4(1)
Z	4	4	4
ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1.217	1.247	1.229
μ [mm ⁻¹]	0.833	0.889	0.892
<i>F</i> (000)	1432	1368	1432
Dimensiones del cristal, [mm ³]	0.36 x 0.34 x 0.17	0.28 x 0.24 x 0.15	0.34 x 0.25 x 0.22
Intervalo de θ [°]	1.87 to 25.03	2.02 to 25.09	2.00 to 25.08
Intervalo de índices	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14
	-21 ≤ <i>k</i> ≤ 20	0 ≤ <i>k</i> ≤ 15	-20 ≤ <i>k</i> ≤ 20
	-25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	0 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Reflecciones colectadas	18246	24303	15871
Reflecciones Independientes (<i>R</i> _{int})	3280 (0.0442)	6002 (0.0646)	6348 (0.0310)
Datos	3280	6002	14872
Restricciones	265	223	968
Parametros	309	454	1094
Go <i>F</i> en <i>F</i> ²	1.032	1.027	1.105
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0368, 0.0861	0.0592, 0.1277	0.0329, 0.0750
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (todos los datos)	0.0437, 0.0908	0.0920, 0.1409	0.0373, 0.0772
Diff. Máxima picos / huecos, [e·Å ⁻³]	0.689 / -0.590	0.760 / -0.710	0.542 / -0.397

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

Tabla 16. Datos cristalográficos de los compuestos **25** y **26**.

	25	26
Fórmula	C ₃₅ H ₆₆ Ga ₂ N ₃ O ₃ P	C ₃₄ H ₅₄ GaN ₂ O ₃ P
<i>F</i> w	783.35	639.48
Sistema Cristalino	Monoclínico	Triclínico
Grupo Espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Temp, [K]	100(2)	100(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073
<i>a</i> [Å]	12.433(2)	11.734(2)
<i>b</i> [Å]	17.493(3)	12.486(2)
<i>c</i> [Å]	19.039(3)	14.232(3)
α [°]	90	97.63(2)
β [°]	91.00(2)	105.65(3)
γ [°]	90	115.44(2)
<i>V</i> [Å ³]	4140.2(12)	1737.4(8)
<i>Z</i>	4	2
ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1.257	1.222
μ [mm ⁻¹]	1.376	0.872
<i>F</i> (000)	1664	684
Dimensiones del cristal, [mm ³]	0.36 x 0.35 x 0.30	0.35 x 0.33 x 0.28
Intervalo de θ [°]	1.94 to 25.05	1.88 to 25.37
Intervalo de índices	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -17 ≤ <i>h</i> ≤ 17
Reflecciones colectadas	25139	23554
Reflecciones Independientes (<i>R</i> _{int})	7312 (0.0427)	6320 (0.0325)
Datos	7312	6320
Restricciones	389	1
Parametros	536	386
Go <i>F</i> en <i>F</i> ²	1.025	1.047
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0362, 0.0828	0.0348, 0.0916
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (todos los datos)	0.0473, 0.0877	0.0367, 0.0933
Diff. Máxima picos / huecos, [e·Å ⁻³]	0.604 / -0.245	0.938 / -0.497

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

8 Referencias

- [1] (a) B. Ueland; G. Lau; R. Cava; J. O'Brien; P. Schiffer. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 27216-27214; (b) V. Ritleng; M. J. Chetcuti. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 797-858; (c) S. K. Mandal; H. W. Roesky. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 248-259; (d) A. Mukherjee; S. Nembenna; T. K. Sen; S. P. Sarish; P. K. Ghorai; H. Ott; D. Stalke; S. K. Mandal; H. W. Roesky. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3968-3972; (e) S. Singh; H. W. Roesky. *Dalton Trans.* **2007**, 1360-1370.
- [2] (a) M. E. Davis. *Nature* **2002**, *417*, 813-821; (b) R. Xu; W. Pang; J. Yu; Q. Huo; J. Chen. *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*; Wiley-Interscience, **2007**, pp. 616.
- [3] (a) M. Capel-Sanchez; J. Campos-Martin; J. Fierro. *Appl. Catal., A* **2003**, *246*, 69-77; (b) V. R. Choudhary; K. C. Mondal; S. A. R. Mulla. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4381-4385.
- [4] (a) S. Bhatia. *Zeolite Catalysis: Principles and Applications*; CRC Press: Boca Raton, Florida, **1990**, 293; (b) E. Lalik; X. Liu; J. Klinowski. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 805-809; (c) J. Čejka; S. Mintova. *Catal. Rev.* **2007**, *49*, 457-509.
- [5] (a) R. Fricke; H. Kosslick; G. Lischke; M. Richter. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2303-2406; (b) M. Shelef. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 209-225; (c) Y. Li; J. N. Armor. *Appl. Catal. B.* **1995**, *5*, L257-L270; (d) J. Armor. *Catalysis Today* **1995**, *26*, 147-158; (e) P. Granger; V. I. Parvulescu. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3155-3207; (f) T. Inui; S. Iwamoto; S. Kojo; S. Shimizu; T. Hirabayashi. *Catalysis Today* **1994**, *22*, 41-57.
- [6] (a) D. Shriver; P. Atkins. *Shriver and Atkins Inorganic Chemistry*; 4 ed.; Oxford University Press, **2006**, 848; (b) A. Cotton; G. Wilkinson; C. A. Murillo; M. Bochmann. *Advanced Inorganic Chemistry*; 6th Ed ed.; Wiley-Interscience, **1999**, pp. 1355; (c) R. Szostak. *Molecular Sieves*; 2 ed.; Springer, **1997**, pp. 376; (d) P. Dai; R. Petty; C. Ingram; R. Szostak. *Appl. Catal., A* **1996**, *143*, 101-110; (e) D. Breck. *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*; Krieger Pub Co, **1984**, pp. 771.
- [7] A. A. Zagorodni. *Ion Exchange Materials: Properties and Applications*; Elsevier Science, **2006**, pp. 496.
- [8] (a) C. Copéret; M. Chabanas; R. Petroff Saint-Arroman; J.-M. Basset. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 156-181; (b) F. Rascón; R. Wischert; C. Copéret. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1449-1456; (c) F. Rascón; R. Berthoud; R. Wischert; W. Lukens; C. Copéret. *J. Phys. Chem. B.* **2011**, *115*, 1150-1155.
- [9] (a) J. Yu; R. Xu. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 593-604; (b) J. Yu; R. Xu. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 481-490; (c) J. Yu; J. Li; R. Xu. *Microporous and Mesoporous Materials* **2001**, *48*, 47-56; (d) Y. Guo; X. Song; J. Li; Y. Li; Y. Han; J. Yu; R. Xu. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9289-9294; (e) J. Yu; R. Xu. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4021-4030; (f) D. Banerjee; S. J. Kim; H. Wu; W. Xu; L. A. Borkowski; J. Li; J. B. Parise. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 208-212; (g) S. I. Zones; M. E. Davis. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **1996**, 107-115.
- [10] (a) R. Murugavel; M. Bhattacharjee; H. W. Roesky. *Appl. Organometal. Chem.* **1999**, *13*, 227-243; (b) R. Murugavel; V. Chandrasekhar; H. W. Roesky. *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 183-189; (c) R. Murugavel; M. Walawalkar; M. Dan; H. W. Roesky; C. N. R. Rao. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 763-774; (d) M. Walawalkar; H. W. Roesky; R. Murugavel. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 117-126; (e) R. Murugavel; S. Kuppuswamy. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7022-7026; (f) R. Murugavel; M. G. Walawalkar; G. Prabusankar; P. Davis. *Organometallics* **2001**, *20*, 2639-2642; (g) J. Pinkas; D. Chakraborty; Y. Yang; R. Murugavel; M. Noltemeyer; H. W. Roesky. *Organometallics* **1999**, *18*, 523-528; (h) M. G. Walawalkar; R. Murugavel; H. W. Roesky; I. Usón; R. Kraetzner. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 473-478; (i) G. Gerritsen; R. Duchateau; G. Yap. *Organometallics* **2003**, *22*, 100-110; (j) R. Duchateau; T. Dijkstra; R. van Santen; G. Yap. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3979-3990.
- [11] (a) E. R. T. Tiekink; M. L. Larchin; J. Beckmann; A. Duthie; D. Dakternieks. *Appl. Organometal. Chem.* **2003**, *17*, 52-62; (b) M. Veith. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 2405-2412.
- [12] (a) S. D. Fleischman; S. L. Scott. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4847-4855; (b) C. Baerlocher; L. B. McCusker; D. Olson. *Atlas of zeolite framework types*; Elsevier Science, **2007**, pp. 398; (c) M. B. Park; S. J. Cho; S. B. Hong. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1917-1934; (d) A. Cheetham; G. Ferey; T. Loiseau. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3268-3292.

- [13] (a) M. R. Mason; A. M. Perkins; R. M. Matthews; J. D. Fisher; M. S. Mashuta; A. Vij. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3734-3746; (b) H. V. Goulding; S. E. Hulse; W. Clegg; R. W. Harrington; H. Y. Playford; R. I. Walton; A. M. Fogg. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**; (c) G. Ferey. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3084-3098; (d) G. Ferey; C. Mellot-Draznieks; C. Serre; F. Millange. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 217-225; (e) M.-C. Hsien; H.-M. Kao; K.-H. Lii. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2584-2588; (f) D. Chakraborty; S. Horchler; R. Krätzner; S. P. Varkey; J. Pinkas; H. W. Roesky; I. Usón; M. Noltemeyer; H.-G. Schmidt. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2620-2624; (g) M. R. Mason; M. S. Mashuta; J. F. Richardson. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 239-241.
- [14] (a) A. Clearfield. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 125-148; (b) D. Watkin. *J. App. Cryst.* **2008**, *41*, 491-522.
- [15] (a) J. Halasz; Z. Konya; A. Fudala; A. Beres. *Catalysis Today* **1996**, *31*, 293-304; (b) A. Singh; T. Selvam. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1996**; (c) M. Häfele; A. Reitzmann; D. Roppelt; G. Emig. *Appl. Catal., A* **1997**, *150*, 153-164; (d) E. J. M. Hensen; E. A. Pidko; N. Rane; R. A. van Santen. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7273-7276; (e) P. Granger; V. I. Parvulescu. *Chem. Rev.* **2011**; (f) D. R. Corbin; N. Herron. *Journal of Molecular Catalysis* **1994**, *86*, 343-369; (g) A. M. Chippindale; M. R. Grimshaw; A. V. Powell; A. R. Cowley. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4121-4123; (h) R. A. Sheldon. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1996**, *107*, 75-83; (i) P. Dai. *Catalysis Today* **1995**, *26*, 3-11; (j) R. Mohamed; A. Ismail; I. Othman; I. Ibrahim. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2005**, *238*, 151-157.
- [16] (a) A. Bhan; E. Iglesia. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 559-567; (b) S. Ma; D. Sun; X.-S. Wang; H.-C. Zhou. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *46*, 2458-2462.
- [17] G. Ferey. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191-214.
- [18] (a) W. Meng; B. Breiner; K. Rissanen; J. D. Thoburn; J. K. Clegg; J. R. Nitschke. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3479-3483; (b) B. Breiner; J. K. Clegg; J. R. Nitschke. *Chem. Sci.* **2010**, *2*, 51.
- [19] C. Baerlocher; T. Weber; L. B. McCusker; L. Palatinus; S. I. Zones. *Science* **2011**, *333*, 1134-1137.
- [20] D. R. Corbin; N. Herron. *J. Mol. Catal.* **1994**, *86*, 343-369.
- [21] (a) E. J. M. Hensen; M. García-Sánchez; N. Rane; P. C. M. M. Magusin; P.-H. Liu; K.-J. Chao; R. A. Santen. *Catal Lett* **2005**, *101*, 79-85; (b) V. B. Kazansky; I. R. Subbotina; N. Rane; R. A. van Santen; E. J. M. Hensen. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3088-3092; (c) J. Park; Y. Morimoto; Y.-M. Lee; W. Nam; S. Fukuzumi. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5236-5239.
- [22] (a) D. K. Murray; J. W. Chang; J. F. Haw. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4732-4741; (b) D. K. Murray; T. Howard; P. W. Goguen; T. R. Krawietz; J. F. Haw. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6354-6360; (c) Y. Pushkar; A. Sinitsky; O. Parenago; A. Kharlanov; E. Lunina. *Appl. Surface Science* **2000**, *167*, 68-78.
- [23] (a) V. N. Parmon; G. I. Panov; A. Uriarte; A. S. Noskov. *Catalysis Today* **2005**, *100*, 115-131; (b) M. J. Gracia; E. Losada; R. Luque; J. M. Campelo; D. Luna; J. M. Marinas; A. A. Romero. *Appl. Catal., A* **2008**, *349*, 148-155.
- [24] S. Wilson; B. Lok; C. Messina; T. Cannan; E. Flanigen. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1146-1147.
- [25] (a) X. Song; Y. Li; L. Gan; Z. Wang; J. Yu; R. Xu. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 314-317; (b) L. Shi; J. Li; J. Yu; Y. Li; H. Ding; R. Xu. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2703; (c) B. Wei; J. Yu; Z. Shi; S. Qiu; W. Yan. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2065-2067.
- [26] Y. Ono; K. Kanae. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, *87*, 663-667.
- [27] *Advances in Chemistry*; W. C. Beard; E. M. Flanigen; L. B. Sand; American Chemical Society: Washington, D. C., **2009**; Vol. 101, pp. 237-249.
- [28] (a) K. Terry; C. Lugmair; T. Tilley. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9745-9756; (b) D. Hoebbel; M. Nacken; H. Schmidt; V. Huch; M. Veith. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 171-178; (c) K. Terry; P. Ganzel; T. Tilley. *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 1290-1295.

- [29] (a) R. Duchateau. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3525-3542; (b) U. N. Nehete; V. Chandrasekhar; H. W. Roesky; J. r. Magull. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 281-284; (c) G. Anantharaman; V. Chandrasekhar; U. N. Nehete; H. W. Roesky; D. Vidovic; J. Magull. *Organometallics* **2004**, *23*, 2251-2256; (d) U. Nehete; H. W. Roesky; V. Jancik; A. Pal; J. Magull. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1248-1257; (e) U. Nehete; V. Chandrasekhar; V. Jancik; H. W. Roesky; R. Herbst-Irmer. *Organometallics* **2004**, *23*, 5372-5374; (f) F. J. Feher; K. J. Weller. *Organometallics* **1990**, *9*, 2638-2640; (g) F. J. Feher; T. A. Budzichowski. *Polyhedron* **1995**, *14*, 3239-3253; (h) F. J. Feher; T. A. Budzichowski; J. W. Ziller. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4082-4086; (i) M. Veith; H. Vogelgesang; V. Huch. *Organometallics* **2002**, *21*, 380-388; (j) R. Murugavel; V. Chandrasekhar; A. Voigt; H. Roesky; H.-G. Schmidt; M. Noltemeyer. *Organometallics* **1995**, *14*, 5298-5301; (k) C. Lugmair; T. Tilley. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 764-769; (l) C. Lugmair; T. D. Tilley. *Monatshefte für Chemie* **2006**, *137*, 557-566; (m) C. Lugmair; K. L. Fajdala; T. D. Tilley. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 888-898; (n) R. W. J. M. Hanssen; R. A. van Santen; H. C. L. Abbenhuis. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 675-683; (o) R. W. Hanssen; A. Meetsma; R. A. van Santen; H. Abbenhuis. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4049-4052; (p) M. Fujiwara; H. Wessel; H. Park; H. W. Roesky. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4975-4981; (q) C. Di Iulio; M. D. Jones; M. F. Mahon; D. C. Apperley. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10232-10234.
- [30] (a) J. Murdoch; J. Stebbins; I. Carmichael. *The American mineralogist* **1985**, *70*, 332-343; (b) A. Lemaire; B.-L. Su. *Langmuir* **2010**, *26*, 17603-17616; (c) Y. Li; Q. Yang; J. Yang; C. Li. *Journal of Porous Materials* **2006**, *13*, 187-193; (d) C. R. A. Catlow; A. R. George; C. M. Freeman. *Chem. Commun.* **1996**, 1311-1312.
- [31] (a) Y. Kikukawa; S. Yamaguchi; Y. Nakagawa; K. Uehara; S. Uchida; K. Yamaguchi; N. Mizuno. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15872-15878; (b) D.-L. Long; R. Tsunashima; L. Cronin. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1736-1758; (c) A. Fischbach; M. G. Klimpel; M. Widenmeyer; E. Herdtweck; W. Scherer; R. Anwender. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2234-2239; (d) M. Zimmermann; N. Å. Frøystein; A. Fischbach; P. Sirsch; H. M. Dietrich; K. W. Törnroos; E. Herdtweck; R. Anwender. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8784-8800; (e) K. L. Fajdala; T. D. Tilley. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10133-10134; (f) O. Wrobel; F. Schaper; U. Wieser; H. Gregorius; H. H. Brintzinger. *Organometallics* **2003**, *22*, 1320-1325.
- [32] (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**, *2009*, 1195-1200; (c) F. Rascón-Cruz. Tesis Doctoral, Universidad Nacional Autónoma de México, **2009**.
- [33] D. Solis-Ibarra; A. P. Gómora-Figueroa; N. Zavala-Segovia; V. Jancik. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 4564-4571.
- [34] (a) S. Barry; D. Richeson. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 2220-2221; (b) P. Wheatley. *J. Chem. Soc.* **1963**, 3200-3203.
- [35] M. H. Chisholm; D. Navarro-Llobet; J. Gallucci. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6506-6508.
- [36] C. Montes; M. E. Davis; B. Murray; M. Narayana. *J. Org. Chem.* **1990**, *94*, 6425-6430.
- [37] (a) S. Maurelli; M. Vishnuvarthan; M. Chiesa; G. Berlier; S. Van Doorslaer. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7340-7343; (b) M. R. Mason; R. M. Matthews; M. S. Mashuta; J. F. Richardson. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5756-5757; (c) M. Hartmann; L. Kevan. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 635-664; (d) J. M. Thomas; R. Raja. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2005**, *102*, 13732-13736; (e) Y. Wei; Z. Tian; H. Gies; R. Xu; H. Ma; R. Pei; W. Zhang; Y. Xu; L. Wang; K. Li; B. Wang; G. Wen; L. Lin. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**; (f) L. Meyer; R. Haushalter; J. Zubieta. *J. Solid State Chem.* **1996**, *125*, 200-210; (g) D. Wragg; A. Slawin; R. Morris. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1850-1857; (h) D. Wragg; I. Bull; G. Hix; R. Morris. *Chem. Commun.* **1999**, *1999*, 2037-2038; (i) C.-H. Lin; S.-L. Wang. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 251-257; (j) M.-C. Hsien; H.-M. Kao; K.-H. Lii. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2584-2588.
- [38] (a) J. Salta; Q. Chen; J. Yuan-Da. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**; (b) M. Khan; L. Meyer; R. Haushalter; A. Schweitzer; J. Zubieta; J. Dyes. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 43-53.
- [39] (a) A. P. Gómora-Figueroa; V. Jancik; R. Cea-Olivares; R. A. Toscano. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10749-10753; (b) V. Jancik; A. P. Gomora-Figueroa; M. Moya-Cabrera; R. A. Toscano; R. Cea-Olivares. *Synth. React. Inorg., Met.-Org., Nano-Met. Chem.* **2007**, *37*, 741-744.
- [40] (a) A. R. Cowley; A. M. Chippindale. *Chem. Commun.* **1996**, 673-674; (b) L. Beitone; J. Marrot; T. Loiseau; G. Ferey; M. Henry; C. Huguenard; A. Gansmuller; F. Taulelle. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1912-1922; (c) F. Serpaggi; T. Loiseau; G. Férey. *Acta Cryst. Sect. C.* **1997**, *53*, 1568-1570.

- [41] (a) C. Elschenbroich; A. Salzer. *Organometallics: A Concise Introduction*; 2 ed.; Vch Pub, **1989**, pp. 804; (b) *The Group 13 Metals Aluminium, Gallium, Indium and Thallium: Chemical Patterns and Peculiarities*; W. Uhl; S. Aldridge; M. Layh; A. J. Downs; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, **2011**, pp. 246-284.
- [42] L. Bourget-Merle; M. Lappert; J. Severn. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3031-3065.
- [43] (a) C. Cui; H. W. Roesky; H. Hao; H.-G. Schmidt; M. Noltemeyer. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1815-1817; (b) M. Stender; B. E. Eichler; N. J. Hardman; P. P. Power; J. Prust; M. Noltemeyer; H. W. Roesky. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2794-2799; (c) V. Jancik; L. W. Pineda-Cedeño; A. Stückl; H. W. Roesky; R. Herbst-Irmer. *Organometallics* **2005**, *24*, 1511-1515; (d) Y. Peng; H. Fan; V. Jancik; H. W. Roesky; R. Herbst-Irmer. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6190-6192; (e) S. K. Mandal; H. W. Roesky. *Acc. Chem. Res.* **2011**; (f) S. P. Sarish; S. Nembenna; S. Nagendran; H. W. Roesky. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 157-170; (g) S. Gong; H. Ma. *Dalton Trans.* **2008**, 3345-3357.
- [44] V. Jancik; F. Rascón-Cruz; R. Cea-Olivares; R. A. Toscano. *Chem. Commun.* **2007**, 4528-4530.
- [45] (a) P. Gomora-Figueroa. Tesis Doctoral, Universidad Nacional Autónoma de México, **2010**; (b) A. P. Gómora-Figueroa; V. Jancik; R. Cea-Olivares; R. A. Toscano. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10749-10753.
- [46] S. Singh; H.-J. Ahn; A. Stasch; V. Jancik; H. W. Roesky; A. Pal; M. Biadene; R. Herbst-Irmer; M. Noltemeyer; H.-G. Schmidt. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1853-1860.
- [47] (a) Y.-R. Luo. *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*; CRC Press, **2007**, pp. 1688; (b) R. T. Sanderson. *Chemical Bond and Bond Energy*; 2 ed.; Academic Press Inc, **1976**, pp. 230.
- [48] (a) L. W. Pineda-Cedeño; V. Jancik; H. W. Roesky; R. Herbst-Irmer. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3537-3540; (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) A. Mukherjee; S. Nembenna; T. K. Sen; S. P. Sarish; P. K. Ghorai; H. Ott; D. Stalke; S. K. Mandal; H. W. Roesky. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3968-3972; (d) S. K. Mandal; P. Gurubasavaraj; H. W. Roesky; R. Oswald; J. Magull; A. Ringe. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7594-7600.
- [49] (a) S. Gonzalez-Gallardo; V. Jancik; A. A. Delgado-Robles; M. Moya-Cabrera. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4226-4228; (b) S. Gonzalez-Gallardo; V. Jancik; R. Cea-Olivares; R. A. Toscano; M. Moya-Cabrera. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2895-2898; (c) S. Gonzalez-Gallardo; V. Jancik; M. d. I. N. Zavala-Segovia; M. Moya-Cabrera. *Inorg. Chem. Comm.* **2009**, *13*, 543-545; (d) S. Singh; V. Jancik; H. W. Roesky; R. Herbst-Irmer. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 949-951.
- [50] B. Cordero; V. Gómez; A. E. Platero-Prats; M. Revés; J. Echeverría; E. Cremades; F. Barragán; S. Alvarez. *Dalton Trans.* **2008**, 2832-2838.
- [51] (a) P. M. Nair; J. D. Roberts. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 4565-4566; (b) D. A. Walsh; E. E. Smismann. *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3705-3708.
- [52] (a) S. K. Mandal; P. Gurubasavaraj; H. W. Roesky; G. Schwab; D. Stalke; R. Swald; V. Dolle. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10158-10167; (b) S. Singh; H. W. Roesky. *Dalton Trans.* **2007**, 1360-1370; (c) S. Singh; A. Pal; H. W. Roesky; R. Herbst-Irmer. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4029-4032; (d) H. W. Roesky; S. Singh; V. Jancik; V. Chandrasekhar. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 969-981; (e) G. B. Nikiforov; H. W. Roesky; T. Schulz; D. Stalke; M. Witt. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6435-6443; (f) G. Nikiforov; H. W. Roesky; P. Jones; R. Oswald; M. Noltemeyer. *Dalton Trans.* **2007**, 4149-4159.
- [53] B. Xu; L. Huang; Z. Yang; Y. Yao; Y. Zhang; Q. Shen. *Organometallics* **2011**, *30*, 3588-3595.
- [54] (a) G. A. McLachlan; G. D. Fallon; R. L. Martin; L. Spiccia. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 254-261; (b) A. Addison; T. Rao; J. Reedijk; J. Rijn; G. Verschoor. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1984, 1349-1356.
- [55] J. Hartwig. *Organotransition Metal Chemistry: From Bonding to Catalysis*; University Science books, **2009**, pp. 1160.

- [56] L. van Poppel; S. Bott; A. Barron. *Polyhedron* **2003**, *22*, 9-17.
- [57] B. Quillian; Y. Wang; P. Wei; G. H. Robinson. *New J. Chem.* **2008**, *32*, 774-776.
- [58] (a) R. Brutchey; B. Mork; D. Sirbuly; P. Yang; T. Tilley. *J. Mol. Catal. A.* **2005**, *238*, 1-12; (b) H. W. Roesky; M. Walawalkar; R. Murugavel. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 201-211.
- [59] (a) X. Bu; P. Feng; G. D. Stucky. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11204-11205; (b) T. E. Gier; X. Bu; P. Feng; G. D. Stucky. *Nature* **1998**, *395*, 154-157; (c) P. Feng; X. Bu; G. D. Stucky. *Nature* **1997**, *388*, 735-741.
- [60] (a) A. Bondi. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-451; (b) R. S. Rowland; R. Taylor. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7384-7391.
- [61] J. A. Balanta-Díaz; M. Moya-Cabrera; V. Jancik; L. W. Pineda-Cedeño; R. A. Toscano; R. Cea-Olivares. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2518-2525.
- [62] R. S. Drago. *Physical Methods for Chemists*; 2 ed.; Saunders (W.B.) Co Ltd, **1992**, pp. 600.
- [63] (a) M. H. Chisholm; J. C. Gallucci; H. Yin; H. Zhen. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4777-4785; (b) C. Krempner; H. Reinke; K. Weichert. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 1067-1071; (c) M. Driess; K. Merz; S. Rell. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *2000*, 2517-2522; (d) *Structural organozinc chemistry*; J. T. B. H. Jastrzebski; Z. Rappoport; J. Boersma; G. van Koten, John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, **2009**, pp. 105.
- [64] (a) M. Driess; K. Merz; R. Schoenen. *Organometallics* **2007**, *26*, 2133-2136; (b) G. Anantharaman. Georg-August-Universität zu Göttingen, **2003**; (c) A. Ganapathi; H. W. Roesky; H.-G. Schmidt; M. Noltenmeyer; J. Pinkas. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 970-973.
- [65] (a) J. A. Tossell. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 14828-14834; (b) *Advances in Chemistry*; K. F. Fischer; E. M. Flanigen; V. Schramm; L. B. Sand; American Chemical Society: Washington, D. C., **2009**; Vol. 101, pp. 250-258.
- [66] F. Feher; T. Budzichowski; J. Ziller. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4082-4086.
- [67] O. Kühl. *Phosphorus-31 NMR spectroscopy*; Springer Verlag, **2008**, pp. 131.
- [68] W. L. F. Armarego; C. Chai. *Purification of Laboratory Chemicals*, 6 ed.; Butterworth-Heinemann, **2009**, pp. 760.
- [69] (a) G. Sheldrick. *SHELXL-97, program for crystal structure refinement*; University of Göttingen, **1997**, ; (b) G. M. Sheldrick. *Acta Cryst. Sect. A* **2007**, *64*, 112-122.
- [70] (a) *Crystal Structure Refinement: A Crystallographer's Guide to SHELXL.*; P. Müller; R. Herbst-Irmer; A. Spek; T. Schneider; M. Sawaya. Oxford University Press, USA, **2006**, pp. 232; (b) P. Müller. *Crystallography Reviews* **2009**, *15*, 57-83.
- [71] D. Bradley; I. Thomas. *J. Chem. Soc.* **1960**, *137*, 3857-3861.

9 Publicaciones Derivadas

El trabajo aquí presentado forma o formará parte de artículos en revistas internacionales. Hasta el momento se ha publicado un artículo y otros dos manuscritos se encuentran en preparación. Dichos artículos se listan a continuación y el primero de ellos se muestra en las páginas posteriores.

[1] **D. Solis-Ibarra**, M. J. Hernandez, R. Huerta-Lavorie, V. Jancik, "Molecular Gallosilicates and their Group IV Multimetallic Derivatives" *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8907 – 8917.

[2] **D. Solis-Ibarra**, V. Jancik, "Towards Discrete Gallophosphates: Molecular Gallophosphites and Tio-Gallophosphates" *Manuscrito en preparación*.

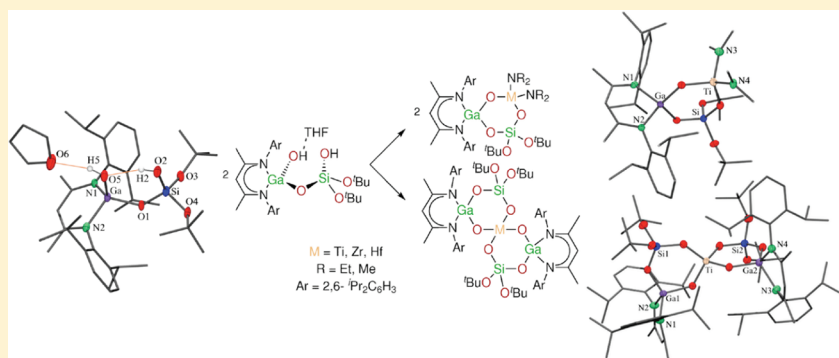
[3] R. Huerta-Lavorie, **D. Solis-Ibarra**, V. Jancik, "Molecular Representations of Zeolitic Topologies 4R and Spiro 4R in Heterometallic Alumino- and Gallosilicates" *Manuscrito en preparación*.

Molecular Gallosilicates and Their Group 4 Multimetallic Derivatives

Diego Solis-Ibarra,[†] Miriam de J. Velásquez-Hernández,[†] Raúl Huerta-Lavorie,[†] and Vojtech Jancik^{*,†,‡}[†]Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Carretera Toluca-Atlaconulco Km 14.5, Toluca, Estado de México 50200, México

Supporting Information

ABSTRACT:



Reaction between the silanediol $(\text{HO})_2\text{Si}(\text{OtBu})_2$ and gallium amides, $\text{LGaCl}(\text{NH}t\text{Bu})$ and $\text{LGa}(\text{NH}Et)_2$ ($\text{L} = [\text{HC}\{\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})\}_2]^-$, $\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$), respectively, resulted in the facile isolation of molecular gallosilicates $\text{LGaCl}(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{OtBu})_2$ (**1**) and $\text{LGa}(\text{NH}Et)(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{OtBu})_2$ (**2**). Compound **2** easily reacts with 1 equiv of water to form the unique gallosilicate-hydroxide $\text{LGa}(\text{OH}\cdot\text{THF})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{OtBu})_2$ (**3**). Compounds **1–3** contain the simple Ga–O–Si framework and are the first structurally authenticated molecular gallosilicates. These compounds may be used not only as models for gallosilicate-based materials but also as further reagents because of the presence of reactive functional groups attached to both gallium and silicon atoms. Accordingly, seven molecular heterometallic compounds were obtained from the reactions between compound **3** and group 4 amides $\text{M}(\text{NMe}_2)_4$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) or $\text{M}(\text{NEt}_2)_4$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$). Hence, by tuning the reactions conditions and stoichiometries, it was possible to isolate and structurally characterize the complete 1:1 and 2:1 series (**4–10**). Completely inorganic cores of types M–O–Ga–O–Si–O and spiro $\text{M}[\text{O–Ga–O–Si–O}]_2$ were obtained and characterized by common spectroscopic techniques.

INTRODUCTION

Zeolitic and microporous materials such as aluminosilicates have recently attracted great interest because of their applications as molecular sieves, ion exchangers, and as catalysts in a wide range of technologically and commercially important processes.¹ However, control over the element distribution and the understanding of the catalysis mechanisms in these materials has not yet been accomplished and has been the subject of numerous investigations.^{1c,2} Although there have been some molecular approaches for studying aluminosilicate-based materials,³ up to date, research on molecular gallosilicates have been neglected. Actually, there are no reports of structurally characterized molecular or heterometallic gallosilicates. The closest comparable species are silsesquioxane-based systems;^{2e,4} yet, they do not properly resemble silicates or zeolitic materials, and they are not suitable precursors for gallosilicate materials because of the presence of Si–C bonds, which usually lead to carbon and/or silicon carbide contamination in the final products.^{2e,4b,5}

Molecular gallosilicates and heterometallic derivatives could serve as model compounds for structural analyses, elucidation of

catalytic mechanisms, as well as precursors in the synthesis of heterogeneous systems. Furthermore, the presence of two different metals arranged in close proximity might lead to a cooperative or simultaneous activation of substrate molecules.⁶ Particularly, the incorporation of group 4 metals is of great interest because of their redox and catalytic activities.⁷ For example, heterobimetallic complexes with M–O–M^* moieties ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}; \text{M}^* = \text{Ti}, \text{Zr}$) have exhibited high catalytic activity in the polymerization of ethylene and have been considered as model systems for the study of olefin polymerization.^{6b,c,h,i,8}

Therefore, we became interested in the isolation of gallosilicate precursors similar to those previously reported by our group for aluminum, $\text{LAl}(\text{EH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{OtBu})_2$ ($\text{E} = \text{O}, \text{S}; \text{L} = [\text{HC}\{\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})\}_2]^-$, $\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$).⁹ Unfortunately, it is not possible to use the same synthetic methodology as in the case of aluminosilicates, given that there are no equivalent precursors,¹⁰ and thus, it was necessary to design new synthetic

Received: May 9, 2011

Published: August 18, 2011

strategies that would allow easy isolation of analogous gallosilicates. Herein, we report on a facile synthesis of the three molecular gallosilicates LGaCl(μ -O)Si(OH)(OtBu)₂ (**1**), LGa(NHEt)(μ -O)Si(OH)(OtBu)₂ (**2**), and LGa(OH·THF)(μ -O)Si(OH)(OtBu)₂ (**3**) and their use as synthons for molecular heterobimetallic gallosilicates.

EXPERIMENTAL SECTION

General Considerations. All manipulations described below were performed under a dried nitrogen atmosphere using Schlenk and glovebox techniques. The solvents were purchased from Aldrich and dried prior to use with an MBraun SPS using Grubs' columns. Ti(NMe₂)₄, Zr(NMe₂)₄, and Hf(NEt₂)₄ were purchased from Aldrich and used as received, whereas LGaCl(NHfBu),¹¹ LGa(NHEt)₂,¹¹ (HO)₂Si(OtBu)₂,¹² Ti(NEt₂)₄,¹³ and Zr(NEt₂)₄¹³ were prepared according to literature procedures. C₆D₆ was distilled from Na/K alloy and degassed before use. NMR spectroscopic data were recorded on a Jeol Eclipse 300 MHz or Varian Inova 500 MHz spectrometers and referenced to residual protons of the deuterated solvent. Electronic Impact Mass Spectrometry (EI-MS) for compounds **1–7** was carried on a Shimadzu GCMS-QP2010 Plus using direct injection with the detection range 20 to 1090 *m/z*. The molecular mass of compounds **8–10** is outside of the range of the equipment, and further attempts to obtain their mass spectra on a Bruker microTOFF II were unsuccessful. Therefore, mass spectra for compounds **8–10** are not reported. Elemental analyses were performed by Galbraith Laboratories Inc. at Knoxville, TN. Elemental analyses for compounds **8–10** were realized on samples dried for an hour at 110 °C to remove residual toluene, whereas low nitrogen content (more than 2% difference) was observed in the elemental analyses of single crystals of compounds **4–7**, presumably because of their high reactivity, and are thus not reported. Therefore, the purity of compound **4–7** was confirmed by measuring the cell parameters of several crystals from three different synthesis per compound.

Synthesis of LGaCl(μ -O)Si(OH)(OtBu)₂ (1**).** (HO)₂Si(OtBu)₂ (0.18 g, 0.85 mmol) and LGaCl(NHfBu) (0.50 g, 0.84 mmol) were dissolved in tetrahydrofuran (THF, 15 mL) at –108 °C and the reaction mixture was allowed to warm to ambient temperature. All volatiles were removed under vacuum after stirring the mixture for 12 h, and finally, the crude product was rinsed with hexane. Compound **1** was obtained as a white solid. Yield: 0.51 g (85%); mp 199–200 °C. Elemental analysis (%): Calcd for C₃₇H₆₀GaClN₂O₄Si (730.33 g·mol⁻¹): C 60.86, H 8.28, N 3.84; Found: C 60.6, H 8.0, N 3.7. IR (KBr) $\tilde{\nu}$ 3592 cm⁻¹ (s, OH). ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS) δ 1.09 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 1.16 (s, 18H, (CH₃)₃COSi), 1.20 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 1.50 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.6 Hz, CH(CH₃)₂), 1.51 (s, 6H, CH₃), 1.56 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.6 Hz, CH(CH₃)₂), 2.27 (s, 1H, OH), 3.28 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 3.59 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.6 Hz, CH(CH₃)₂), 4.74 (s, 1H, γ -CH), 7.05–7.20 ppm (m, 6H, *m*, *p*-Ar-H). ¹³C{¹H} NMR (75 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS) δ 23.5, 24.2, 24.7, 24.9 (CH(CH₃)₂), 26.5, 28.1 (CH(CH₃)₂), 29.2 (CH₃), 31.4 (C(CH₃)₃), 49.9 (C(CH₃)₃), 96.7 (γ -CH), 124.4, 125.0, 127.6, 140.3, 144.1, 145.3 (C of Ar), 171.2 ppm (C=N). EI-MS: *m/z* (%) 729(28) [M⁺], 693(30) [M⁺–Cl], 655(92) [M⁺–OtBu], 521(100) [M⁺–Si(O)(OH)(OtBu)₂].

Synthesis of LGa(NHEt)(μ -O)Si(OH)(OtBu)₂ (2**).** A solution of (HO)₂Si(OtBu)₂ (0.37 g, 1.74 mmol) in THF was added dropwise to a cold solution (–108 °C) of LGa(NHEt)₂ (1.00 g, 1.74 mmol) in THF. The reaction mixture was allowed to warm up to ambient temperature and stirred for additional 12 h. All volatiles were removed under vacuum and the crude product was rinsed with cold hexane. Compound **2** was obtained as a white crystalline solid. Yield: 0.63 g (49%); mp 178–180 °C. Elemental analysis (%): Calcd for C₃₉H₆₅GaN₃O₄Si (737.77 g·mol⁻¹): C 63.49, H 8.88, N 5.70; Found: C 63.2, H 8.7, N 5.5. IR (Nujol) $\tilde{\nu}$ 3371 cm⁻¹ (w, NH), $\tilde{\nu}$ 3688 cm⁻¹ (Si–OH). ¹H NMR (300 MHz,

C₆D₆, 25 °C, TMS) δ 0.48 (t, 1H, ³J_{H-H} = 7.3 Hz, NH), 0.95 (t, 3H, ³J_{H-H} = 7.1 Hz, NHCH₂CH₃), 1.18 (s, 18H, (CH₃)₃COSi), 1.21 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 1.42 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 1.56 (s, 6H, CH₃), 2.90 (dq, 2H, NHCH₂CH₃, ³J_{H-H} = 7.1 Hz, ³J_{H-H} = 7.3 Hz), 3.55 (sept, 4H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 4.71 (s, 1H, γ -CH), 7.05–7.15 ppm (m, 6H, *m*, *p*-Ar-H). ¹³C{¹H} NMR (75 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS) δ 21.0 (NHCH₂CH₃), 23.5 (CH₃), 24.7, 24.8, 25.6 (CH(CH₃)₂), 27.8, 28.8 ((CH(CH₃)₂), 31.5 (OC(CH₃)₃), 40.6 (NHCH₂), 71.2 (OC) 95.9 (γ -CH), 124.3, 124.5, 127.2 (*m*, *p*-C of Ar), 140.8 (*i*-C of Ar), 144.3, 144.8 (*o*-C of Ar), 170.3 ppm (C=N). EI-MS: *m/z* (%) 693(25) [M⁺–NHEt], 417(100) [M⁺–Ga(NHEt)(OSi(OH)(OtBu)₂].

Synthesis of LGa(OH·THF)(μ -O)Si(OH)(OtBu)₂ (3**).** A solution of (OH)₂Si(OtBu)₂ (0.77 g, 3.64 mmol) in THF was added dropwise to a cold solution (–108 °C) of LGa(NHEt)₂ (2.00 g, 3.47 mmol) in THF, and the solution temperature allowed to warm to ambient temperature. After 1 h of stirring, the solution was cooled at –108 °C and a solution of water in THF 0.5 M (6.8 mL, 3.40 mmol) slowly was added. The reaction mixture was allowed to warm to ambient temperature and stirred for additional 2 h. All volatiles were removed under vacuum, and the crude product was rinsed with hexane. **3** was obtained as a white crystalline solid. Yield: 2.50 g (92%); mp 197–199 °C. Elemental analysis (%): Calcd for C₄₁H₆₉GaN₂O₆Si (783.80 g·mol⁻¹): C 62.83, H 8.87, N 3.57; Found: C 62.6, H 8.7, N 3.6. IR (Nujol) $\tilde{\nu}$ 3362 cm⁻¹ (Ga–OH), $\tilde{\nu}$ 3682 cm⁻¹ (Si–OH). ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS) δ 0.86 (s, 1H, GaOH), 1.10 (d, 6H, CH(CH₃)₂, ³J_{H-H} = 6.8 Hz), 1.14 (s, 18H, (CH₃)₃COSi), 1.15 (d, 6H, CH(CH₃)₂, ³J_{H-H} = 6.1 Hz), 1.40 (d, 6H, CH(CH₃)₂, ³J_{H-H} = 6.1 Hz), 1.48 (s, 6H, CH₃), 1.53 (d, 6H, CH(CH₃)₂, ³J_{H-H} = 6.8 Hz), 3.23 (sept, 2H, CH(CH₃)₂, ³J_{H-H} = 6.8 Hz), 3.36 (sept, 2H, CH(CH₃)₂, ³J_{H-H} = 6.8 Hz), 3.48 (s, 1H, SiOH), 3.56 (m, 4H, OCH₂-THF), 4.70 (s, 1H, γ -CH), 7.10–7.15 ppm (m, 6H, *m*, *p*-Ar-H). ¹³C{¹H} NMR (75 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS) δ 23.1, 24.2 (CH(CH₃)₂), 24.5, 24.6, 25.3, 25.5, (CH(CH₃)₂), 27.9 (CH₃), 31.4 (C(CH₃)₃), 49.9 (OC(CH₃)₃), 96.7 (γ -CH), 124.4, 125.0, 127.6, 140.3, 144.1, 145.3 (*i*, *o*, *m*, *p*-C of Ar), 171.2 ppm (C=N). EI-MS: *m/z* (%) 710(5) [M⁺–THF], 693(45) [M⁺–OH], 502(100) [M⁺–(HO)₂Si(OtBu)₂].

Synthesis of LGa(μ -O)₂[Ti(NMe₂)₂](μ -O)Si(OtBu)₂ (4**) and LGa(μ -O)₂[Ti(NEt₂)₂](μ -O)Si(OtBu)₂ (**5**).** A toluene solution of **3** (0.3 g, 0.38 mmol) was added dropwise to a thawing toluene solution of Ti(NMe₂)₄ (0.09 g, 0.40 mmol) or Ti(NEt₂)₄ (0.13 g, 0.39 mmol), respectively. The reaction mixture was allowed to warm up to ambient temperature and stirred for additional 2 h. All volatiles were removed under vacuum, and the crude product was rinsed with cold hexane and filtered. Slightly yellowish crystalline solids were obtained.

Compound 4. Yield: 0.24 g (75%); mp 233–235 °C. EI-MS: *m/z* (%) 844(41) [M⁺], 839(63) [M⁺–Me], 756(100) [M⁺–Me–O^tBu]. ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS) δ 1.12 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, CH(CH₃)₂), 1.13 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, CH(CH₃)₂), 1.25 (s, 9H, (CH₃)₃COSi), 1.49 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, CH(CH₃)₂), 1.52 (s, 6H, CH₃), 1.72 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, CH(CH₃)₂), 2.97 (s, 12H, N(CH₂)₂), 3.35 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, CH(CH₃)₂), 3.47 (sept, 2H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, CH(CH₃)₂), 4.81 (s, 1H, γ -CH), 7.09–7.22 ppm (*m*, 6H, *m*, *p*-Ar-H). ¹³C{¹H} NMR (75 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS) δ 24.0, 24.1, 24.2, 24.9 (CH(CH₃)₂), 28.1, 29.0 (CH(CH₃)₂), 31.6 (CH₃), 44.7 (N(CH₂)₂), 71.3 (OC(CH₃)₃), 95.9 (γ -CH), 124.6, 127.6, 140.8, 144.5, 144.7 (*i*, *o*, *m*, *p*-C of Ar), 171.1 ppm (C=N).

Compound 5. Yield: 0.31 g (91%); mp 248–249 °C. EI-MS: *m/z* (%) 902(10) [M⁺], 887(21) [M⁺–Me], 756(54) [M⁺–2(NEt₂)]. ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS) δ 1.11 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 1.14 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 1.19 (dd, 12H, ²J_{H-H} = 14.0 Hz, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, N(CH₂CH₃)₂), 1.26 (s, 18H, (CH₃)₃COSi), 1.50 (s, 6H, CH₃), 1.51 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 1.71 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 3.14 (dq, 4H,

$^3J_{\text{H-H}} = 14.0$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, N(CH₂CH₃)₂, 3.32 (sept, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, CH(CH₃)₂), 3.38 (dq, 4H, $^2J_{\text{H-H}} = 14.0$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, N(CH₂CH₃)₂), 3.50 (sept, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, CH(CH₃)₂), 4.79 (s, 1H, γ -CH), 7.09–7.21 ppm (*m*, 6H, *m*, *p*-Ar-H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS) δ 15.6 (N(CH₂CH₃)₂) 24.3, 24.5, 24.7, 25.1 (CH(CH₃)₂), 28.3, 28.9 (CH(CH₃)₂), 31.6 (CH₃), 47.0 (N(CH₂CH₃)₂), 71.2 (OC(CH₃)₃), 96.0 (γ -CH), 124.6, 124.7, 127.5, 128.3, 141.2, 144.4, 144.7 (*i*, *o*, *m*, *p*-C of Ar), 171.3 ppm (C=N).

Synthesis of LGa(μ -O)₂[Zr(NEt₂)₂](μ -O)Si(OtBu)₂ (6) and LGa(μ -O)₂[Hf(NEt₂)₂](μ -O)Si(OtBu)₂ (7). A solution of 3 (0.3 g, 0.38 mmol) in toluene (10 mL) was added dropwise to a thawing solution of the metallic amides (6: Zr(NEt₂)₄, 0.16 g, 0.42 mmol; 7: Hf(NEt₂)₄, 0.17 g, 0.41 mmol) in toluene (10 mL); the reaction mixture was allowed to warm up to ambient temperature and stirred for an additional 2 h. All volatiles were removed under vacuum, and the crude product was rinsed with cold hexane. Crystalline white solids were obtained in both cases.

Compound 6. Yield: 0.28 g (78%); mp 208–211 °C. EI-MS: *m/z* (%) 944(8) [M⁺], 929(4) [M⁺ – Me], 872(68) [M⁺ – NEt₂]. ^1H NMR (500 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS) δ 1.12 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.14 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.24 (dd, 12H, $^2J_{\text{H-H}} = 14.0$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, N(CH₂CH₃)₂), 1.25 (s, 18H, (CH₃)₃COSi), 1.49 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.50 (s, 6H, CH₃), 1.70 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, CH(CH₃)₂), 3.00 (dq, 4H, $^2J_{\text{H-H}} = 14.0$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, N(CH₂CH₃)₂), 3.08 (dq, 4H, $^2J_{\text{H-H}} = 14.0$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, N(CH₂CH₃)₂), 3.39 (sept, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, CH(CH₃)₂), 3.48 (sept, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, CH(CH₃)₂), 4.78 (s, 1H, γ -CH), 7.10–7.20 ppm (*m*, 6H, *m*, *p*-Ar-H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS) δ 16.0 (N(CH₂CH₃)₂) 23.4, 24.2, 24.6, 24.9 (CH(CH₃)₂), 27.9, 28.7 (CH(CH₃)₂), 31.4 (CH₃), 44.7 (N(CH₂CH₃)₂), 70.8 (OC(CH₃)₃), 95.8 (γ -CH), 124.4, 127.6, 140.9, 144.2, 144.4 (*i*, *o*, *m*, *p*-C of Ar), 170.8 ppm (C=N).

Compound 7. Yield: 0.31 g (79%); mp 236–237 °C. EI-MS: *m/z* (%) 1032(12) [M⁺], 1017(15) [M⁺ – Me], 960(32) [M⁺ – NEt₂], 888(94) [M⁺ – 2(NEt₂)]. ^1H NMR (500 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS) δ 1.12 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.14 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.24 (dd, 12H, $^2J_{\text{H-H}} = 14.0$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, N(CH₂CH₃)₂), 1.24 (s, 18H, (CH₃)₃COSi), 1.49 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.50 (s, 6H, CH₃), 1.69 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, CH(CH₃)₂), 3.03 (dq, 4H, $^2J_{\text{H-H}} = 14.0$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, N(CH₂CH₃)₂), 3.15 (dq, 4H, $^2J_{\text{H-H}} = 14.0$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, N(CH₂CH₃)₂), 3.39 (sept, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, CH(CH₃)₂), 3.48 (sept, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, CH(CH₃)₂), 4.78 (s, 1H, γ -CH), 7.10–7.20 ppm (*m*, 6H, *m*, *p*-Ar-H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS) δ 16.1 (N(CH₂CH₃)₂) 23.4, 24.2, 24.6, 24.9 (CH(CH₃)₂), 27.9, 28.7 (CH(CH₃)₂), 31.4 (CH₃), 44.7 (N(CH₂CH₃)₂), 70.9 (OC(CH₃)₃), 95.8 (γ -CH), 124.4, 127.6, 140.9, 144.2, 144.4 (*i*, *o*, *m*, *p*-C of Ar), 170.9 ppm (C=N).

Synthesis of [LGa(μ -O)₂Si(μ -O)(OtBu)₂]₂Ti (8), [LGa(μ -O)₂Si(μ -O)(OtBu)₂]₂Zr (9), and [LGa(μ -O)₂Si(μ -O)(OtBu)₂]₂Hf (10). A THF solution of 3 (0.3 g, 0.38 mmol) was added dropwise to a thawing solution of the metallic amide (8: Ti(NMe₂)₄, 0.04 g, 0.18 mmol; 9: Zr(NMe₂)₄, 0.05 g, 0.19 mmol; 10: Hf(NEt₂)₄, 0.08 g, 0.19 mmol;) in THF (10 mL); the reaction mixture was allowed to warm up to ambient temperature and stirred for additional 4 h. All volatiles were removed under vacuum, and the crude product was rinsed with cold hexane. White crystalline solids were obtained for all three compounds.

Compound 8. Yield: 0.19 g (68%); mp >400 °C.²⁰ Elemental analysis (%) Calcd for C₇₄H₁₁₈Ga₂N₄O₁₀Si₂Ti (1467.64 g·mol⁻¹): C 60.58, H 8.11, N 3.82; Found: C 59.79, H 7.92, N 3.67. ^1H NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS) δ 1.09 (s, 18H, (CH₃)₃COSi), 1.12 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.19 (s, 18H, (CH₃)₃COSi), 1.20 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.34 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz,

CH(CH₃)₂), 1.45 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.49 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.54 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.57 (s, 6H, CH₃), 1.66 (s, 3H, CH₃), 1.69 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.95 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, CH(CH₃)₂), 3.19 (sept, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, CH(CH₃)₂), 3.34 (sept, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, CH(CH₃)₂), 3.63 (sept, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, CH(CH₃)₂), 4.18 (sept, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, CH(CH₃)₂), 4.88 (s, 2H, γ -CH), 7.25–6.99 ppm (12H, *m*, *p*-Ar-H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS) δ 23.5, 24.0, 24.3, 24.6, 27.4, 24.8, 24.9, 25.9, 26.2, 26.4 (CH(CH₃)₂), 28.5, 28.7, 28.9 (CH(CH₃)₂), 31.6, 31.7 (OC(CH₃)₃), 70.9, 71.0 (OC(CH₃)₃), 97.2 (γ -CH), 124.0, 124.3, 125.1, 125.2, 127.4, 127.6, 128.3, 140.1, 141.2, 143.2, 144.5, 146.0, 146.1 (*o*, *i*, *m*, *p*, C of Ar), 170.9, 171.7 ppm (C=N).

Compound 9. Yield: 0.25 g (87%); mp 298 °C. Elemental analysis (%) Calcd for C₇₄H₁₁₈Ga₂N₄O₁₀Si₂Zr (1510.61 g·mol⁻¹): C 58.84, H 7.87, N 3.71; Found: C 57.18, H 7.61, N 3.76. ^1H NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS) δ 1.08 (s, 18H, (CH₃)₃COSi), 1.11 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.18 (s, 18H, (CH₃)₃COSi), 1.19 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.20 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.33 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.49 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.50 (s, 6H, CH₃), 1.54 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.61 (s, 6H, CH₃), 1.62 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.95 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, CH(CH₃)₂), 3.23 (sept, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, CH(CH₃)₂), 3.37 (sept, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, CH(CH₃)₂), 3.61 (sept, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, CH(CH₃)₂), 4.06 (sept, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, CH(CH₃)₂), 4.81 (s, 2H, γ -CH), 7.15–7.26 ppm (12H, *m*, *p*-Ar-H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS) δ 23.4, 24.0, 24.2, 24.5, 24.6, 24.9, 25.5, 26.4 (CH(CH₃)₂), 28.1, 28.2, 28.7, 28.8 (CH(CH₃)₂), 31.6, 31.7 (OC(CH₃)₃), 70.7, 70.8 (OC(CH₃)₃), 96.8 (γ -CH), 124.1, 124.4, 124.7, 124.9, 127.3, 127.5, 128.3, 140.3, 141.2, 143.4, 144.5, 145.5 (*o*, *i*, *m*, *p*, C of Ar), 170.8, 171.3 ppm (C=N).

Compound 10. Yield: 0.21 g (69%); mp 239–241 °C. Elemental analysis (%) Calcd for C₇₄H₁₁₈Ga₂N₄O₁₀Si₂Hf (1597.87 g·mol⁻¹): C 55.63, H 7.44, N 3.51; Found: C 54.83, H 7.67, N 3.53. ^1H NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS) δ 1.08 (s, 18H, (CH₃)₃COSi), 1.11 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.18 (s, 18H, (CH₃)₃COSi), 1.19 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.30 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.47 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.48 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.50 (s, 6H, CH₃), 1.53 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.61 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, CH(CH₃)₂), 1.62 (s, 6H, CH₃), 1.95 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, CH(CH₃)₂), 3.22 (sept, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, CH(CH₃)₂), 3.36 (sept, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, CH(CH₃)₂), 3.64 (sept, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, CH(CH₃)₂), 4.06 (sept, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, CH(CH₃)₂), 4.85 (s, 2H, γ -CH), 7.15–7.33 ppm (*m*, 12H, *p*-Ar-H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS) δ 23.4, 24.0, 24.2, 24.5, 24.6, 24.9, 25.5, 26.4 (CH(CH₃)₂), 28.1, 28.2, 28.7, 28.8 (CH(CH₃)₂), 31.6, 31.7 (OC(CH₃)₃), 70.7, 70.8 (OC(CH₃)₃), 96.8 (γ -CH), 124.1, 124.4, 124.7, 124.9, 127.3, 127.5, 128.3, 140.3, 141.2, 143.4, 144.5, 145.5 (*o*, *i*, *m*, *p*, C of Ar), 170.8, 171.3 ppm (C=N).

X-ray Structure Determination. Crystals of compounds 1–10 were mounted on nylon loops and rapidly placed in a stream of cold nitrogen. Diffraction data were collected with a Bruker-APEX II Duo three-circle diffractometer with the use of Mo-K α radiation ($\lambda = 0.71073$ Å) at –100 °C (1) or –173 °C (2–10). Structures were solved by direct methods (SHELXS-97) and refined against all data by full-matrix least-squares on F².¹⁴ The hydrogen atoms of the C–H bonds were placed in idealized positions, whereas the hydrogen atoms from the NH and OH moieties were localized from the difference electron density map, and their position was refined with U_{iso} tied to the parent atom with distance restraints. The disordered groups were refined using geometry and distance restraints (SAME, SADI) together with the restraints for the U_{ij} values (SIMU, DELU). For further details see Supporting Information.

RESULTS AND DISCUSSION

Recently, we have reported on the selective reactivity of gallium amides toward protic reagents.¹¹ Of particular interest is the reaction of these compounds with OH moieties, that leads to the formation of Ga–O bond with the concomitant loss of a volatile primary amine. The reactivity of these amides, and the fact that similar gallium precursors to those used for related aluminosilicates are either not available or are of difficult access,¹⁰ make the amides ideal candidates for the synthesis of gallosilicates.¹⁶ Thus, the reaction of LGaCl(NH*t*Bu) and LGa(NHEt)₂ with (HO)₂Si(O*t*Bu)₂ cleanly produces gallosilicates LGaCl(μ-O)Si(OH)(O*t*Bu)₂ (**1**) and LGa(NHEt)(μ-O)Si(OH)(O*t*Bu)₂ (**2**) in high spectroscopic yields (>90%). The remaining amide group in compound **2** can be easily hydrolyzed under controlled conditions to obtain the unique gallosilicate hydroxide LGa(OH·THF)(μ-O)Si(OH)(O*t*Bu)₂ (**3**) in almost quantitative yield. Purification and isolation of compound **2** leads to far lower yields (45–50%), mainly because of its high solubility in common organic solvents. To overcome this problem, one pot synthesis of **3** from LGa(NHEt)₂, which reacts first with the silanediol (HO)₂Si(O*t*Bu)₂ followed by the addition of 1 equiv of water, allows the isolation of **3** in multigram quantities and in up to 92% yield (Scheme 1). Compounds **1–3** possess an acidic OH group attached to the silicon center and the gallium atom bonded to a labile group. Hence, a neutralization reaction between the Brønsted base and acid should occur along with the release of hydrogen chloride (**1**), ethylamine (**2**), or water (**3**) and the formation of the Ga(μ-O)₂Si ring. However, the steric

hindrance of the β-diketiminato ligand and the *tert*-butyl groups, together with the high strain inside the four-membered ring (Ga(μ-O)₂Si), present an energetic barrier, which is higher than the energy released by the formation of the Ga–O bond and the release of the volatile byproducts, thus, making the isolation of compounds **1–3** feasible.¹¹

Compounds **1–3** are white crystalline thermally stable solids (mp >170 °C) and no decomposition was observed even after storing the products under an inert atmosphere for 2 months. As revealed by ¹H NMR spectroscopy, compounds **1** and **2** have been isolated as solvent-free molecules, whereas **3** contains one strongly coordinated THF molecule, which is not possible to remove under vacuum even at elevated temperature. Nevertheless, compound **3** can be obtained as a solvent-free molecule if diethyl ether is used as solvent. However, neither the spectroscopic characterization nor its reactivity are significantly altered by the lack of a solvent molecule coordinated to the Ga–OH group (see Supporting Information for further details regarding the characterization of solvent free **3**).

Initial characterization of compounds **1–3** was carried out through ¹H NMR and IR spectroscopy. Both techniques revealed characteristic pattern of the β-diketiminato ligand (L), signals for (HO)Si(O*t*Bu)₂ groups and the corresponding peaks for the NH moiety in **2** (δ 0.48 ppm, ν̄ 3371 cm⁻¹) and the Ga–OH fragment of **3** (δ 0.86 ppm, ν̄ 3363 cm⁻¹). The Si–OH signals can be observed at δ 2.27 (**1**), 1.74 (**2**), 3.48 (**3**) ppm and ν̄ 3592 (**1**), 3688 (**2**), and 3681 (**3**) cm⁻¹, respectively. The Si–OH signals in ¹H NMR were found at similar shifts, while IR vibrations were found at higher values, than those for the previously reported aluminosilicates: LAl(OH)(μ-O)Si(OH)(O*t*Bu)₂ (δ 2.79 ppm, ν̄ 3357 cm⁻¹) and LAl(SH)(μ-O)Si(OH)(O*t*Bu)₂ (δ 1.53 ppm, ν̄ 3462 cm⁻¹).⁹ Compounds **1–3** were also characterized by EI-MS spectrometry. This technique showed the molecular ion for **1**; however, only [M – NHEt]⁺ and [M – THF]⁺ ions were found in the spectra of **2** and **3**, respectively.

Crystals suitable for X-ray analysis were obtained from saturated solutions of **1** (toluene/hexane), **2** (hexane), and **3** (THF/hexane) at –30 °C. Compound **1** crystallized in the orthorhombic *Pca*2₁ space group, with two molecules of **1** in the asymmetric unit; however, one of these molecules contains heavy disorder (chlorine atom and whole the OSi(OH)(O*t*Bu)₂ unit are disordered), and thus, only data for the molecule containing Ga(1) will be used in the following discussion (Figure 1).

Scheme 1. Synthesis of Compounds **1–3**

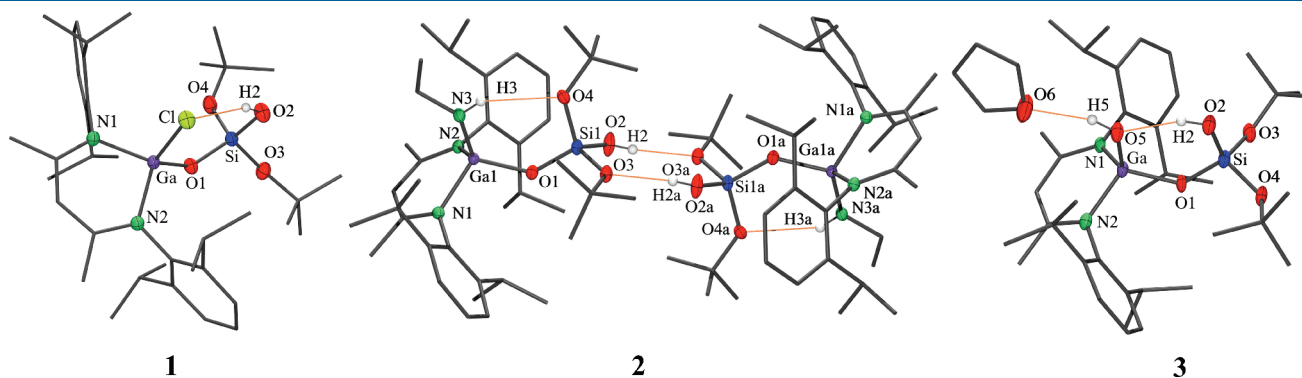
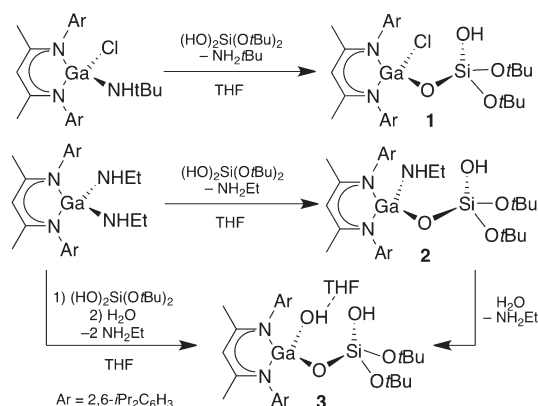


Figure 1. Crystal structures of compounds **1–3**. All carbon-bound hydrogen atoms and carbon ellipsoids have been omitted for the sake of clarity. Thermal ellipsoids for noncarbon atoms are shown at the 50% probability level.

Table 1. Crystallographic Data for the Structural Analyses of Compounds 1–3

	1	2	3
chemical formula	C ₃₇ H ₆₀ ClGaN ₂ O ₄ Si	C ₃₉ H ₆₆ GaN ₃ O ₄ Si	C ₄₁ H ₆₉ GaN ₂ O ₆ Si
formula weight	730.13	738.76	783.79
space group	<i>Pca</i> 2 ₁ (No. 29) ^c	<i>P</i> $\bar{1}$ (No. 2)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (No. 14, variant)
<i>a</i> /Å	26.030(3)	11.937(1)	9.441(2)
<i>b</i> /Å	11.536(1)	12.312(2)	22.701(4)
<i>c</i> /Å	26.408(2)	16.403(2)	20.088(3)
α /deg	90	100.16(2)	90
β /deg	90	92.80(2)	90.23(3)
γ /deg	90	118.28(2)	90
<i>V</i> /Å ³	7929.8(13)	2065.2(7)	4305.2(13)
<i>Z</i>	8	2	4
<i>T</i> /K	173(2)	100(2)	100(2)
λ /Å	0.71073	0.71073	0.71073
μ /mm ⁻¹	0.829	0.735	0.712
ρ_{calc} /g·cm ⁻³	1.223	1.188	1.209
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)) ^a	0.0416	0.0328	0.0560
<i>wR</i> ₂ (all data) ^b	0.0914	0.0820	0.1161

^a $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$. ^b $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$. ^c Flack parameter: -0.007(7).

Compound 2 crystallized in the triclinic *P* $\bar{1}$ space group with one molecule of 2 per asymmetric unit, whereas compound 3 crystallized in the monoclinic *P*2₁/*n* space group with one molecule of 3 and one THF molecule in the asymmetric unit (Table 1). All hydrogen atoms of the OH and NHR groups in compounds 1–3 are involved in hydrogen bonds. Thus, there is an intramolecular hydrogen bond between the chlorine atom and the HO–Si moiety (SiO–H···Cl 2.53 Å) in compound 1. Compound 2 forms one intramolecular N–H···OtBu (2.03(3) Å) and one intermolecular SiO–H···OtBu (2.49(2) Å) hydrogen bond. Finally, compound 3 exhibits strong intramolecular hydrogen bonds between the SiOH and the GaOH moieties (SiO–H···O(H)Ga; 1.93(2) Å), while the GaOH moiety coordinates to one THF molecule (GaO–H···O; 2.04(3) Å). The X-ray analyses of compounds 1–3 confirmed slightly distorted tetrahedral environments of the silicon atoms in the SiO₄ units, with the O–Si–O bond angles in a relatively narrow interval (105.3(1)–112.4(1)°) and Si–O bond lengths in the range from 1.594(1) to 1.648(1) Å. The above-mentioned values are comparable to those observed for LAl(EH)(μ -O)Si(OH)₂(OtBu)₂ (E = S, O; 106.3(1)–112.9(1)°, 1.591(2)–1.637(2) Å).⁹ As expected, the gallium atoms in compounds 1–3 are bonded to two nitrogen atoms of the β -diketiminato ligand, to the silicate's oxygen, and finally, the coordination sphere is completed by a chlorine atom (1), ethylamido (2), or OH (3) group, respectively, resulting in a highly distorted tetrahedral environment. Table 2 shows selected bond angles and distances for compounds 1–3.

The Ga–O–Si angle in 3 is far more acute (128.9(2)) when compared with 1 (138.2(1)°), 2 (136.6(1)°) or other related compounds LGa(Cl)OSiMe₃ (136.2(1)°),¹⁷ {[*c*-C₅H₉]₇Si₇O₁₁(OSiMePh₂)₂Ga}⁻{Et₃NH₃}⁺ (137.5(3)°) or {[*c*-C₅H₉]₇Si₇O₁₁(OH)]GaMe₂} (134.3(3)°).^{2c} The latter can be attributed to the strong hydrogen bonding interaction between the two OH groups oriented in a *cis*-configuration, which together with the proximity of OH groups, make compound 3 a suitable candidate for further reactivity studies. Particularly, organometallic

Table 2. Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) for Compounds 1–3

	1 ^a	2	3
Ga–O(1)	1.784(2)	1.809(1)	1.800(1)
Ga–X ^b	2.194(1)	1.836(3)	1.806(1)
Ga–N(1)	1.930(2)	1.947(3)	1.945(3)
Ga–N(2)	1.918(2)	1.959(3)	1.894(3)
Si–O(1)	1.598(2)	1.594(2)	1.604(3)
Si–O(2)	1.632(2)	1.607(2)	1.633(3)
Si–O(3)	1.602(5)	1.648(2)	1.628(3)
Si–O(4)	1.604(4)	1.637(2)	1.632(3)
Ga–O(1)–Si	138.2(1)	136.6(1)	128.9(1)
N(1)–Ga–N(2)	99.2(1)	95.6(1)	97.7(1)
X–Ga–O(1)	109.1(1)	109.2(1)	105.3(1)
O(1)–Si–O(2)	111.9(1)	110.3(1)	111.4(1)
O(1)–Si–O(3)	112.1(5)	112.4(1)	106.5(2)
O(1)–Si–O(4)	106.7(3)	107.7(1)	111.6(2)
O(2)–Si–O(3)	108.4(4)	105.3(1)	113.0(2)
O(2)–Si–O(4)	111.2(4)	110.9(1)	108.6(2)
O(3)–Si–O(4)	106.5(5)	110.2(1)	105.6(2)

^a Compound 1 crystallized with two molecules of 1 in the asymmetric unit; however, one of these molecules contains heavy disorder, and thus, only data for the molecule containing Ga(1) is used in this table. ^b X = Cl (1), N(3) (2), and O(5) (3).

reagents might be able to react with 3, and upon substitution of one or both of the OH protons, would produce multimetallic compounds.

To explore this possibility, reactions of 3 with 0.5 or 1 equiv of a group 4 metal amide (M(NR₂)₄; M = Ti, Zr, Hf, R = Me, Et) were performed. The metallic precursors were selected because of their high reactivity necessary to deprotonate the relatively basic Ga(OH) group and also because the resulting compounds would represent attractive precursor for material science (the incorporation of group 4 metals into porous materials has resulted in

multiple applications because of the redox and photochemical activity of these metals).¹⁸

In general, two types of species were obtained from these reactions, the 1:1 and 2:1 (3/metal) products (Scheme 2). Reaction of **3** with 1 equiv of $\text{Ti}(\text{NR}_2)_4$ led to the 1:1 products $\text{LGa}(\mu\text{-O})_2[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2](\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OtBu})_2$ (**4**) and $\text{LGa}(\mu\text{-O})_2[\text{Ti}(\text{NEt}_2)_2](\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OtBu})_2$ (**5**) in good yields. Only trace amounts of the 2:1 product $[\text{LGa}(\mu\text{-O})_2\text{Si}(\mu\text{-O})(\text{OtBu})_2]_2\text{Ti}$ (**8**) were observed; however, when the stoichiometry is adjusted and only 0.5 equiv of $\text{Ti}(\text{NR}_2)_4$ is used, **8** can be obtained as the unique product.

Nevertheless, when the zirconium amide $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ reacted with **3**, the main product was the spirocyclic compound $[\text{LGa}(\mu\text{-O})_2\text{Si}(\mu\text{-O})(\text{OtBu})_2]_2\text{Zr}$ (**9**) independently of the molar ratios and other reaction conditions. The desired 1:1 product $\text{LGa}(\mu\text{-O})_2[\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2]\text{Si}(\mu\text{-O})(\text{OtBu})_2$ could be observed in trace amounts in the reaction mixture by ^1H NMR, but all our efforts to isolate it were unsuccessful. The difference in the behavior between the titanium and the zirconium amide can be

well explained by the larger size of the zirconium atom, longer M–O bonds, and consequently, the lower steric bulk around the zirconium atom favors the formation of the spirocyclic product **9**. Later, because the covalent radii for both atoms are almost identical (Zr: 1.56 Å, Hf: 1.57 Å),¹⁹ we expected $[\text{LGa}(\mu\text{-O})_2\text{Si}(\mu\text{-O})(\text{OtBu})_2]_2\text{Hf}$ (**10**) to be the main product of the analogous reaction of **3** with $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$. This assumption was further supported by a general search in CSD, which revealed that the difference between the mean Zr–O (2.129 Å) and Hf–O (2.122 Å) bond lengths could be considered as negligible. However, reaction of **3** with 1 equiv of $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ led to a smooth isolation of $\text{LGa}(\mu\text{-O})_2[\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2]\text{Si}(\text{OtBu})_2$ (**7**) in high yield (79%). This is in striking contrast with our previous observations for zirconium. Therefore, we assumed that the different behavior arose from the slight difference in the steric bulk of the amido groups (NMe_2 vs NEt_2). To prove our hypothesis, the 1:1 reaction of **3** with the bulkier zirconium amide $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$ was performed. Such reaction allowed us to obtain the 1:1 product $\text{LGa}(\mu\text{-O})_2[\text{Zr}(\text{NEt}_2)_2]\text{Si}(\mu\text{-O})(\text{OtBu})_2$ (**6**) in satisfactory yields, thus corroborating our hypothesis. Finally, the 2:1 reaction ($3:\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$) resulted in the formation of $[\text{LGa}(\mu\text{-O})_2\text{Si}(\mu\text{-O})(\text{OtBu})_2]_2\text{Hf}$ (**10**), thus completing the series.

The IR and NMR spectra are quite indicative, the complete lack of the signals for the OH groups in both spectra, confirms the total deprotonation of the OH groups in **4–10** and consequently the formation of M–O bonds. The ^1H NMR spectra of compounds **4–7** present signals for the protons of the remaining amido groups. Particularly, ^1H , ^{13}C , and $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY NMR spectra of compounds **5–7** include characteristic features for diastereotopic CH_2s of the NEt_2 groups ($^2J_{\text{H-H}} = 14.0$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz), indicative of the ring stiffness (Figures 2–4 and in the Supporting Information, Figures S3–S5). The formation of the bicyclic inorganic core in **8–10** is further reflected by the presence of four septuplets and eight

Scheme 2. Synthesis of Compounds 4–10

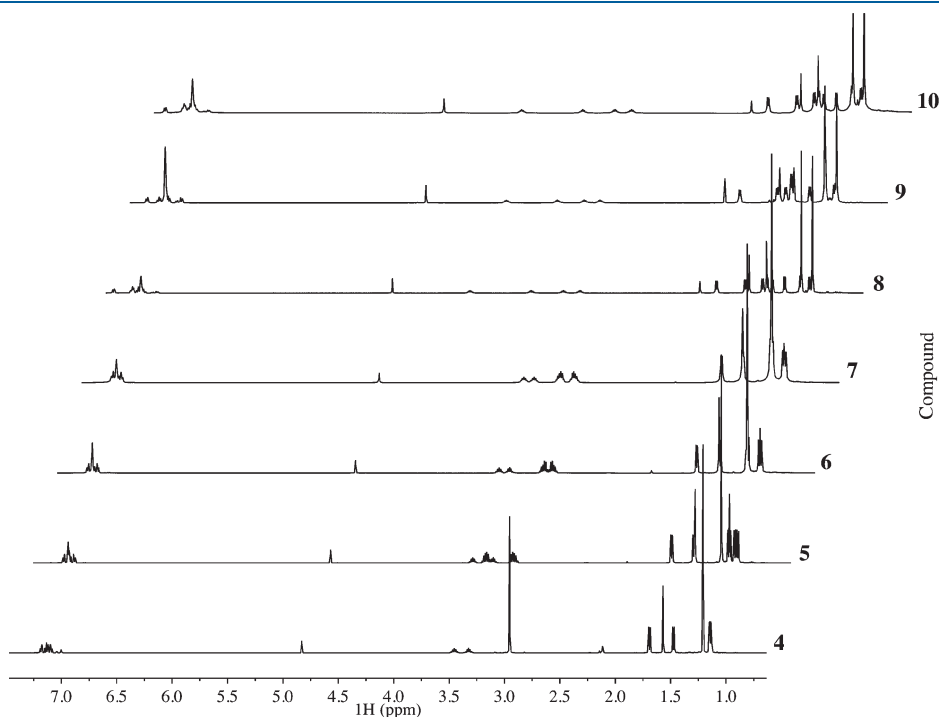
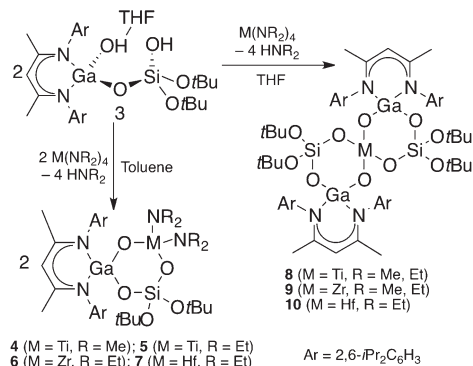


Figure 2. 500 MHz ^1H NMR spectra of compounds **4–10** (C_6D_6).

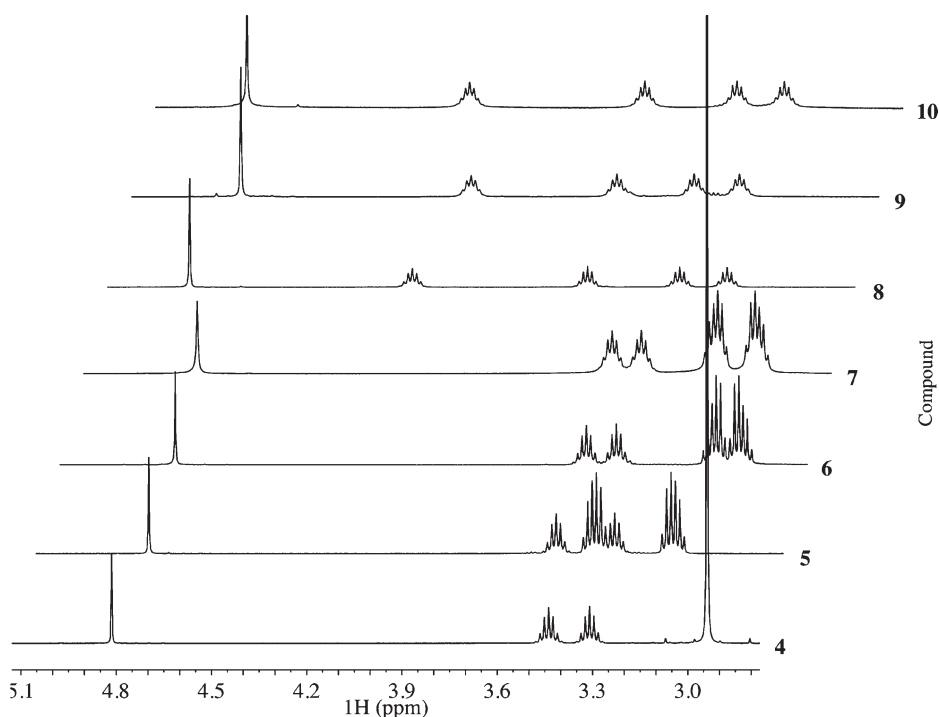


Figure 3. 500 MHz ^1H NMR spectra of compounds 4–10 (C_6D_6) showing the δ 3–5 ppm region.

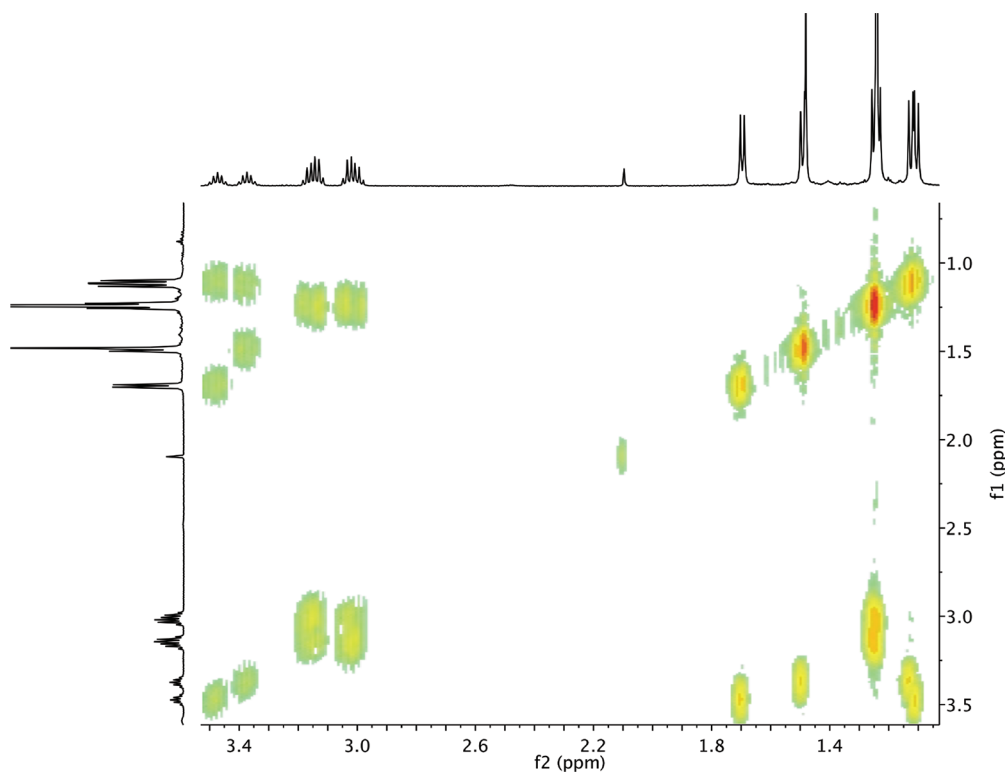


Figure 4. 500 MHz $^1\text{H}/^1\text{H}$ gCOSY NMR spectra of compound 10 (C_6D_6).

doublets belonging to the *i*Pr moieties of the ligand. The monocyclic compounds 4–7 still contain a symmetry plane, and thus only two septuplets and four doublets were observed. In general, the ^1H and ^{13}C NMR spectra of compounds 5–7 and

8–10, respectively, are strikingly similar, as only very slight deviations in the chemical shifts were found (Figure 2). In spite of the high thermal stability of these multimetallic compounds (the melting points of compounds 4–10 range from 210 to

Table 3. Crystallographic Data for the Structural Analyses of Compounds 4–10

	4	5	6	7	8 · C ₇ H ₈ [°]	9 · NHMe ₂	9	10 · C ₇ H ₈
chemical formula	C ₄₁ H ₇₁ GaN ₄ ⁺ O ₅ SiTi	C ₄₃ H ₇₉ GaN ₄ ⁺ O ₅ SiTi	C ₄₈ H ₇₉ GaN ₄ ⁺ O ₅ SiZr	C ₄₃ H ₇₉ GaHfF ₆ N ₄ O ₅ Si	C ₇₄ H ₁₁₈ Ga ₂ N ₄ ⁺ O ₁₀ Si ₂ Ti, C ₇ H ₈	C ₇₆ H ₁₂₅ Ga ₂ N ₅ ⁺ O ₁₀ Si ₂ Zr, C ₆ H ₁₄	C ₇₄ H ₁₁₈ Ga ₂ N ₄ ⁺ O ₁₀ Si ₂ Zr, C ₇ H ₈	C ₇₄ H ₁₁₈ Ga ₂ N ₄ ⁺ O ₁₀ Si ₂ Hf, C ₇ H ₈
formula weight	845.73	901.82	945.15	1032.42	1559.38	1641.82	1584.68	1689.17
space group	P2 ₁ /c (No. 14)	P $\bar{1}$ (No. 2)	P $\bar{1}$ (No. 2)	P $\bar{1}$ (No. 2)	P2 ₁ /n (No. 14, variant)	C2/c (No. 15)	P2 ₁ /n (No. 14, variant)	P2 ₁ /n (No. 14, variant)
a/Å	12.129(2)	11.1360(8)	11.112(2)	11.121(2)	12.320(2)	17.759(2)	12.2083(5)	12.3239(4)
b/Å	36.225(4)	14.162(1)	14.274(2)	14.263(2)	33.568(3)	17.415(2)	34.1395(14)	34.266(1)
c/Å	11.123(2)	17.350(1)	17.383(3)	17.399(3)	20.331(2)	28.487(3)	20.1612(8)	20.2030(6)
α/deg	90	82.718(1)	83.13(2)	82.95(2)	90	91.48(2)	90	90
β/deg	111.39(2)	73.453(1)	73.95(3)	73.91(3)	94.22(2)	90	94.12(1)	94.093(1)
γ/deg	90	68.203(1)	67.71(2)	67.74(2)	90	90	90	90
V/Å ³	4550.5(14)	2434.7(3)	2451.4(9)	2453.6(9)	8385.2(18)	8807.3(17)	8390.4(6)	8509.8(5)
Z	4	2	2	2	4	4	4	4
T/K	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
λ/Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
μ/mm ⁻¹	0.837	0.787	0.831	0.732	0.815	0.806	0.844	1.929
ρ _{calc} /g·cm ⁻³	1.234	1.230	1.280	1.397	1.235	1.238	1.254	1.319
R ₁ (I > 2σ(I)) ^a	0.0383	0.0373	0.0310	0.0332	0.0479	0.0431	0.0329	0.0388
wR ₂ (all data) ^b	0.0919	0.1049	0.0790	0.0778	0.1158	0.1109	0.0772	0.0898
^a R ₁ = Σ F _o - F _c /Σ F _o , ^b wR ₂ = [Σw(F _o ² - F _c) ² /Σw(F _o) ²] ^{1/2} .								

310 °C),²⁰ they are still water sensitive and must be kept under dry atmosphere to avoid decomposition.

Single crystals suitable for X-ray analysis were obtained from saturated hexane (4–7), toluene/hexane (8, 10), or diethyl-ether (9) solutions. Compound 9 was initially crystallized from a toluene/hexane solution, this yielded an amine adduct of 9 (9 · NHMe₂); however, the molecule is severely disordered (see Supporting Information for further details) and thus compound 9 was recrystallized from a saturated ether solution to obtain the base free structure. Compound 4 and 9 · NHMe₂ crystallized in the monoclinic P2₁/c and P2₁/n space groups, respectively; whereas analyses of 5–7 and 8–10 showed them to be isomorphous and isostructural within each group, with a triclinic P $\bar{1}$ and monoclinic P2₁/n space groups respectively (Table 3). Compounds 4–10 display six-membered rings, where the corresponding metal atom has substituted both OH protons from 3. Compounds 4–10 have all, one or two almost planar inorganic six-membered rings. Gallosilicates 4–7 hold two amide groups whereas 8–10 form two spirocyclic rings with the group 4 metal atoms in the center. All of the inorganic rings are only slightly deviated from planarity; moreover, the inorganic rings in 8–10 are almost perpendicular to each other with the angle between planes near 90° (Figure 5).

The common coordination environment of the metal atoms is distorted tetrahedral. The only exception is the zirconium atom in compound 9 · NHMe₂ which presents a five coordinated environment where four coordination sites are occupied by two gallosilicate ligands (3) and the fifth site is occupied by NHMe₂ generated during the synthesis of 9. Because neither trigonal bipyramidal (TBP) or square based pyramid (SBP) geometries describe properly the observed one for the zirconium atom in 9 · NHMe₂, Addison's analysis²¹ was carried out and a value of τ = 0.72 was obtained suggesting that the geometry of the zirconium atom should be described as distorted TBP with O2 and O2A atoms in the axial positions. The crystallization of both 9 and 9 · NHMe₂ is of great interest; first because four coordinated zirconium compounds are relatively scarce in literature,^{8b} but most importantly, this fact exposes the acidity of the metal centers and the capability to expand its coordination environment, both of which are highly desirable features for catalytic applications and are likely to be originated by the electron withdrawing environment imposed by the ligand and the Ga–O–M moiety.

The Ti–(μ-O) and Ga–(μ-O) bond lengths of 4, 5, and 8 support the formation of covalent Ti–(μ-O) and Ga–(μ-O) bonds (R_{Ti} + R_O = 2.15 Å, R_{Ga} + R_O = 1.90 Å). Table 4 shows selected bond lengths and angles for compounds 4–10. Nonetheless, Ti–(μ-O) bonds are larger than those found in [(tBu)₂Ga(neol)₂Ti(μ-O)Ga(tBu)(HNMe₂)] (1.725(9) Å) (neol-H₂ = 2,2-dimethylpropane-1,3-diol), and TiGa₆O₇(NEt₂)₂(Mes)₆ (1.763(3), 1.751(3) Å), whereas the Ga–(μ-O) bond distances are notably shorter than those found in the latter complexes (1.89(1) and 1.94(1) Å, respectively). It is also noteworthy that the Ti–(μ-O)–Ga angles in 4, 5, and 8 are larger than those found in [(tBu)₂Ga(neol)₂Ti(μ-O)Ga(tBu)(HNMe₂)] (106.8(3) °)^{8c} and TiGa₆O₇(NEt₂)₂(Mes)₆ (106.8(1) °);^{8b} these differences account for the planarity of the rings in 4, 5, and 8.

The Ga–(μ-O) and M–(μ-O) (M = Zr, Hf) bond distances in compounds 6, 7 and 9, 10 are found in a narrow interval of 1.800(2)–1.820(2) Å and 1.914(3)–1.989(2) Å. As expected, the M–O distances have only small variations

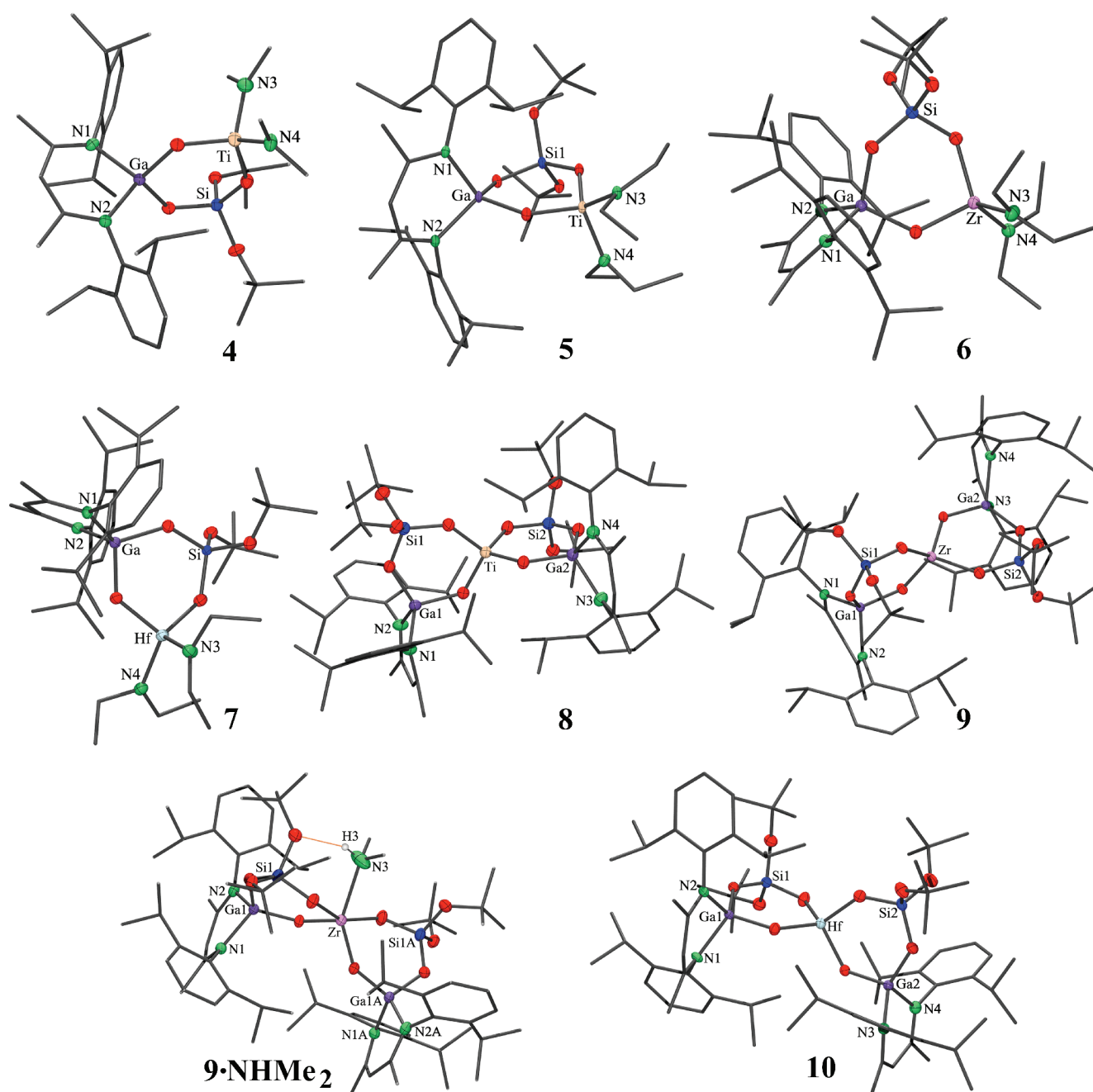


Figure 5. Crystal structures of compounds 4–10. All carbon-bound hydrogen atoms and carbon ellipsoids have been omitted for the sake of clarity. Thermal ellipsoids for noncarbon atoms are shown at the 50% probability level. Solvent molecules were also omitted.

but are notably larger than Ti–O bonds in 4, 5, and 8. The Ga–(*μ*-O) and Zr–(*μ*-O) distances in 6 and 9·NHMe₂ are similar to those found in [(LGaMe)(*μ*-O)(Cp₂ZrMe)₂] (1.815(1), 1.926(1) Å)^{6b} but the Ga–(*μ*-O)–Zr angle (127.6(1), 132.5(1)°) differs from the above-mentioned compound (146.7(1)°). These variations can be explained in the term of the bulkiness of the cyclopentadienyl ligands and the cyclic nature of 6, 7 and 9, 10.

The Si–O bond distances of compounds 4–10 are comparable to those found in compounds 1–3 as well as to similar bond distances found in related compounds.^{3b,9,22} However, the Ga–O–Si angles for the spirocyclic compounds

appreciably differ from the nonspirocyclic ones. All the Ga–O–Si angles in 4–10 are smaller than the ones found for noncyclic moieties in 1 (138.2(1)°, 2 (136.6(1)°), LGa(Cl)OSiMe₃ (136.2(1)°),¹⁷ {[(*c*-C₅H₉)₇Si₇O₁₁(OSiMePh₂)]₂Ga}·{Et₃NH}⁺ (137.5(3)°),^{2c} or {[(*c*-C₅H₉)₇Si₇O₁₁(OH)]₂GaMe₂} (134.3(3)°)^{2e} but are similar to the angle in 3 (128.9(2)°). Nevertheless, the angles found in compounds 4–10 are larger than the ones in cyclic gallosiloxanes: (OSiPh₂OSiPh₂O)[Ga(H)]₂(OtBu)₂ (112.9(2), 113.2(2)°), [(OSiPh₂OSiPh₂OSiPh₂O)GaH]₂ (110.01(9), 110.46(9), 107.81(9)°) and [(OSiPh₂OSiPh₂OSiPh₂O)GaOtBu]₂ (112.7(1), 111.1(1), 109.5(1)°).^{5c}

Table 4. Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) for Compounds 4–10

	4	5	6	7	8·C ₆ H ₁₄ ^a	9·NHMe ₂ ^a	9·C ₄ H ₁₀ O ^a	10·C ₆ H ₁₄ ^a
Ga–OM ^b	1.810(2)	1.825(2)	1.812(1)	1.818(3)	1.823(2)	1.812(2)	1.820(2)	1.814(3)
Ga–OSi	1.815(2)	1.813(2)	1.815(2)	1.817(3)	1.819(2)	1.800(2)	1.816(2)	1.818(3)
M–OGa ^b	1.807(2)	1.802(2)	1.936(2)	1.924(3)	1.792(2)	1.934(2)	1.802(2)	1.808(3)
M–OSi ^b	1.834(2)	1.854(2)	1.989(2)	1.960(3)	1.797(2)	2.050(2)	1.803(2)	1.800(2)
Si–OGa	1.611(2)	1.612(2)	1.612(2)	1.612(3)	1.779(2)	1.587(5)	1.928(2)	1.914(3)
Si–OM ^b	1.633(2)	1.635(2)	1.626(3)	1.638(3)	1.776(2)	1.611(5)	1.931(2)	1.924(3)
O–M–O	105.9(1)	104.1(1)	101.1(1)	102.0(1)	1.826(2)		1.974(2)	1.960(3)
O–Ga–O	108.6(1)	107.1(1)	107.4(1)	107.4(1)	1.830(2)		1.973(2)	1.952(3)
O–Si–O	109.9(1)	111.9(1)	112.2(1)	111.9(1)	1.165(2)		1.621(2)	1.620(3)
Ga–O–Si	131.9(1)	129.3(1)	132.3(1)	132.3(2)	1.630(5)		1.600(3)	1.613(8)
M–O–Ga ^b	126.7(1)	127.6(1)	127.6(1)	127.1(1)	1.622(2)		1.618(2)	1.616(3)
M–O–Si ^b	131.4(1)	130.9(1)	130.3(1)	130.3(2)	1.647(5)		1.614(3)	1.645(8)
					103.3(1)		99.5(1)	100.6(1)
					103.1(1)	90.9(1)	100.0(1)	100.5(1)
					109.6(1)		112.5(1)	112.0(1)
					110.8(1)	111.4(1)	110.3(1)	110.5(1)
					110.4(1)		111.2(2)	111.1(1)
					109.2(2)	114.1(1)	110.2(1)	110.3(1)
					129.5(1)		130.3(1)	131.2(3)
					128.2(2)	124.5(2)	131.6(1)	131.6(2)
					128.0(1)		127.9(1)	127.5(1)
					128.1(1)	132.5(1)	127.0(1)	126.7(1)
					136.1(2)		137.0(1)	136.3(3)
					137.4(2)	136.4(2)	136.6(1)	136.6(2)

^a Only in the case of 9·NHMe₂, the amine is actually coordinated to the metallic center, all other solvents are present only as guest molecules with no significant interaction. ^b M = Ti (4, 5, 8·C₆H₁₄); Zr (6, 9·NHMe₂, 9); Hf (7, 10·C₆H₁₄).

CONCLUSIONS

Gallium amides and diterbutoxysilanediol can be used as reagents in a facile synthetic approach for the isolation of the first structurally characterized gallosilicates. As it was demonstrated in the synthesis of 3, LGa(NH₂)₂ is a very useful precursor as both the amide groups can be replaced stepwise resulting an asymmetric substitution.

Gallosilicate 3 bears two different labile groups, namely, one Si–OH and one Ga–OH moiety in adequate position to form six-membered rings. Thus, reaction of 3 with group 4 metal amides allowed us to obtain several unprecedented multimetallic species, which confirm that 3 is an excellent precursor for the preparation of multimetallic compounds.

The multicomponent composition and high thermal stability of the inorganic cores in compounds 4–10 (and specially 7–10) suggests that they might enable clean transformations to mixed-metal oxides. Such studies are the subject of ongoing research.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information. Full crystallographic information, CIF files, as well as additional X-ray details and NMR studies. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: vjancik@unam.mx. Phone: +52 (722) 276 66 10, ext. 7727.

Notes

[†]Academic staff from the UNAM.

ACKNOWLEDGMENT

We are grateful to Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT Grant 79531) and DGAPA-UNAM (PAPIIT IN-211910) for financial support. CONACyT is also acknowledged for doctoral fellowships to D.S.-I. and R.H.-L. (Grants 223863 and 195791). María de las Nieves Zavala-Segovia, Marisol Reyes-Lezama, and Lizbeth Triana-Cruz are acknowledged for NMR, crystallographic, and EI-MS support, respectively.

DEDICATION

Dedicated to Prof. Dr. Raymundo Cea-Olivares on the occasion of his 60th birthday.

REFERENCES

- (1) (a) Davis, M. E. *Nature* **2002**, *417*, 813–821. (b) Park, M. B.; Cho, S. J.; Hong, S. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1917–1934. (c) Fricke, R.; Kosslick, H.; Lischke, G.; Richter, M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2303–2406.
- (2) (a) Hensen, E. J. M.; García-Sánchez, M.; Rane, N.; Magusin, P. C. M. M.; Liu, P.-H.; Chao, K.-J.; Santen, R. A. *Catal. Lett.* **2005**, *101*, 79–85. (b) Kazansky, V. B.; Subbotina, I. R.; Rane, N.; van Santen, R. A.; Hensen, E. J. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3088–3092. (c) Murugavel, R.; Walawalkar, M.; Dan, M.; Roesky, H. W.; Rao, C. N. R. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 763–774. (d) Murray, D.; Howard, T.; Goguen, P.; Krawietz, T.; Haw, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6354–6360.

- (e) Gerritsen, G.; Duchateau, R.; Yap, G. *Organometallics* **2003**, *22*, 100–110. (f) Lee, C.-S.; Liao, Y.-C.; Hsu, J.-T.; Wang, S.-L.; Lij, K.-H. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1910–1912. (g) Veith, M.; Faber, S.; Wolfanger, H.; Huch, V. *Chem. Ber* **1996**, *129*, 381–384. (h) Choudhary, V. R.; Mondal, K. C.; Mulla, S. A. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 4381–4385.
- (3) (a) Fajdala, K. L.; Tilley, T. D. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1817. (b) Lugmair, C.; Fajdala, K. L.; Tilley, T. D. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 888–898.
- (4) (a) Hanssen, R. W. J. M.; van Santen, R. A.; Abbenhuis, H. C. L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 675–683. (b) Duchateau, R.; Dijkstra, T.; van Santen, R.; Yap, G. *Chem.—Eur. J.* **2004**, *10*, 3979–3990. (c) Hanssen, R. W.; Meetsma, A.; van Santen, R. A.; Abbenhuis, H. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4049–4052. (d) Feher, F. J.; Weller, K. J. *Organometallics* **1990**, *9*, 2638–2640. (e) Feher, F.; Budzichowski, T.; Ziller, J. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4082–4086.
- (5) (a) Linti, G.; Köstler, W.; Rodig, A. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1319–1326. (b) Linti, G.; Köstler, W. *Chem.—Eur. J.* **1998**, *4*, 942–949. (c) Veith, M.; Vogelgesang, H.; Huch, V. *Organometallics* **2001**, *21*, 380–388.
- (6) (a) Mandal, S. K.; Roesky, H. W. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 248–259. (b) Singh, S.; Jancik, V.; Roesky, H. W.; Herbst-Irmer, R. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 949–951. (c) Singh, S.; Pal, A.; Roesky, H. W.; Herbst-Irmer, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4029–4032. (d) Singh, S.; Nembenna, S.; Jancik, V.; Roesky, H. W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 1042–1044. (e) Bridier, B.; Pérez-Ramírez, J. J. *Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4321–4327. (f) Arndt, S.; Spaniol, T.; Okuda, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 5075–5079. (g) Arndt, S.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5229–5233. (h) Mandal, S. K.; Gurubasavaraj, P.; Roesky, H. W.; Schwab, G.; Stalke, D.; Swald, R.; Dolle, V. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10158–10167. (i) Mandal, S. K.; Gurubasavaraj, P.; Roesky, H. W.; Oswald, R.; Magull, J.; Ringe, A. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7594–7600. (j) Gurubasavaraj, P.; Mandal, S. K.; Roesky, H. W.; Oswald, R.; Pal, A.; Noltemeyer, M. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1056–1061.
- (7) (a) Kuznicki, S. M.; Bell, V. A.; Nair, S.; Hillhouse, H. W.; Jacubinas, R. M.; Braunbarth, C. M.; Toby, B. H.; Tsapatsis, M. *Nature* **2001**, *412*, 720–724. (b) Lin, C.-H.; Wang, S.-L. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 251–257. (c) Anderson, M.; Tarasaki, O.; Oshuna, T.; Philippou, A.; Mackay, S.; Rocha, J.; Lidin, S. *Nature* **1994**, *367*, 347. (d) Rocha, J.; Anderson, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 801–818. (e) Gibson, V.; Spitzmesser, S. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283–316. (f) McKnight, A.; Waymouth, R. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2587–2598. (g) Ekambaram, S.; Serre, C.; Ferey, G.; Sevov, S. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 444–449. (h) Ekambaram, S.; Sevov, S. C. *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 384–386.
- (8) (a) Nikiforov, G.; Roesky, H. W.; Heisen, B.; Grosse, C.; Oswald, R. *Organometallics* **2008**, *27*, 2544–2548. (b) Nikiforov, G. B.; Roesky, H. W.; Schulz, T.; Stalke, D.; Witt, M. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6435–6443. (c) van Poppel, L.; Bott, S.; Barron, A. *Polyhedron* **2003**, *22*, 9–17. (d) Singh, S.; Roesky, H. W. *Dalton Trans.* **2007**, 1360–1370. (e) Nikiforov, G.; Roesky, H. W.; Jones, P.; Oswald, R.; Noltemeyer, M. *Dalton Trans.* **2007**, 4149–4159.
- (9) (a) Jancik, V.; Rascón-Cruz, F.; Cea-Olivares, R.; Toscano, R. A. *Chem. Commun.* **2007**, 4528–4530. (b) Rascón-Cruz, F.; Huerta-Lavorie, R.; Jancik, V.; Toscano, R. A.; Cea-Olivares, R. *Dalton Trans.* **2009**, 2009, 1195–1200.
- (10) LGa(SH)₂ has not been reported and LGaH₂ is of difficult access because of the lack of commercial gallanes.
- (11) Solis-Ibarra, D.; Gómora-Figueroa, A. P.; Zavala-Segovia, N.; Jancik, V. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4564–4571.
- (12) Beckmann, J.; Dakternieks, D.; Duthie, A.; Larchin, M.; Tiekink, E. *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, *17*, 52–62.
- (13) Bradley, D.; Thomas, I. J. *Chem. Soc.* **1960**, 137, 3857–3861.
- (14) (a) Sheldrick, G. *SHELXS-97, Program for solution of crystal structures*; Bruker AXS: Madison, WI, 1997, (b) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A* **2007**, *64*, 112–122.
- (15) Singh, S.; Ahn, H.-J.; Stasch, A.; Jancik, V.; Roesky, H. W.; Pal, A.; Biadene, M.; Herbst-Irmer, R.; Noltemeyer, M.; Schmidt, H.-G. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1853–1860.
- (16) It is noteworthy, that LGaMe₂ have proven to be unusable in these reactions because of its low reactivity. Stender, M.; Eichler, B. E.; Hardman, N. J.; Power, P. P.; Prust, J.; Noltemeyer, M.; Roesky, H. W. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2794–2799.
- (17) Chisholm, M. H.; Navarro-Llobet, D.; Gallucci, J. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6506–6508.
- (18) (a) Maurelli, S.; Vishnuvarthan, M.; Chiesa, M.; Berlier, G.; Van Doorslaer, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 110422133239089. (b) Chen, L.; Chuah, G.; Jaenicke, S. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *132*, 281–292. (c) Mohamed, R.; Ismail, A.; Othman, I.; Ibrahim, I. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *238*, 151–157. (d) Tanev, P. T.; Chibwe, M.; Pinnavaia, T. J. *Nature* **1994**, *368*, 321–323.
- (19) <http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd/radii/table>.
- (20) Compound **8** surpasses all others in this respect, with a melting point higher than 400 °C; therefore, it was not determined accurately.
- (21) (a) Addison, A.; Rao, T.; Reedijk, J.; Rijn, J.; Verschoor, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1984, 1349–1356. (b) McLanchlan, G.; Fallon, G.; Martin, R.; Spiccia, L. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 254–261.
- (22) (a) Lugmair, C.; Tilley, T. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 764–769. (b) Fajdala, K. L.; Oliver, A. G.; Hollander, F. J.; Tilley, T. D. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1140–1150. (c) Brutchey, R.; Mork, B.; Sirbully, D.; Yang, P.; Tilley, T. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *238*, 1–12. (d) Fajdala, K. L.; Oliver, A. G.; Hollander, F. J.; Tilley, T. D. *Inorg. Chem.* **2003**, *42* (4), 1140–1150. (e) Murugavel, R.; Bhattacharjee, M.; Roesky, H. W. *Appl. Organomet. Chem.* **1999**, *13*, 227–243. (f) Murugavel, R.; Chandrasekhar, V.; Roesky, H. W. *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 183–189.