



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**Estudio estructural de complejos neutros y catiónicos de galio y aluminio con ligantes  
4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazólicos**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. Jocelyn Alcántara García



TUTOR: Dra. Mónica Mercedes Moya Cabrera

AÑO: 2009



## **Agradecimientos**

A mi Alma máter, la Universidad Nacional Autónoma de México a quien cómo no la voy a querer.

A la Dra. Mónica Mercedes Moya Cabrera por absolutamente todo. Por sus enseñanzas en todos los niveles: nivel académico y también personal, por su apoyo, paciencia y comprensión. De verdad Moni gracias.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico otorgado.

Al Dr. Raymundo Cea Olivares por su apoyo y confianza.

Al Dr. Vojtech Jancik por sus enseñanzas, por su mucha y variada ayuda, y desde luego su colaboración en la resolución de las estructuras cristalinas por estudios de difracción de rayos-X.

Al Dr. Joaquín Barroso por su apoyo en la elaboración de los estudios teóricos.

A todos los miembros del jurado por sus contribuciones, observaciones, comentarios y apoyo para que la defensa oral de este trabajo se realizara pronto.

Al personal del Posgrado en Ciencias Químicas y de Administración Escolar por toda su ayuda a lo largo de mis estudios de posgrado.

Al personal técnico académico del Instituto de Química de la UNAM: Dr. Rubén A. Toscano por su colaboración en la resolución de las estructuras cristalinas por estudios de difracción de rayos-X y a la M. en C. Ma. de las Nieves Zavala por varias mediciones de RNM.

A la M. en C. Lucía del Carmen Márquez y al M. en C. Raúl Huerta Lavorie.

A quienes me apoyaron moralmente todo el tiempo: decirles gracias es poco, no hallo palabras para que mi más sincero agradecimiento sea suficiente, ¡gracias!.

*In every life we have some trouble  
but when you worry you make it double*

Bobby McFerrin  
(o sea "tú tranquilo")

*A mi familia.*

Este trabajo se realizó bajo la dirección y supervisión de la Dra. Mónica Mercedes Moya Cabrera en el Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma gracias al financiamiento de CONACyT y DGAPA-UNAM.

Se realizó la estancia de investigación “Pruebas preliminares de actividad catalítica“ con el apoyo del Programa de Becas Mixtas CONACyT en el Laboratorio de Polímeros de la Facultad de Química de la Universidad Tecnológica de Brno en la República Checa, bajo la supervisión de la Dra. Sona Hermanová (Junio a Septiembre de 2008).









## Índice General

Lista de Figuras	5
Lista de Esquemas	7
Lista de Tablas	8
Lista de Compuestos	9
Resumen	11
Summary	14
1. Introducción	17
2. Antecedentes	18
2.1. Estudio del enlace M–E (M = Al, Ga; E = O, S, Se)	18
2.1.1. Calcogenuros de aluminio	18
2.1.2. Calcogenuros de galio	20
2.1.3. Obtención de calcogenuros de aluminio y galio	21
2.3. Compuestos de aluminio y galio con ligantes nitrogenados 1,2-azoles	24
2.4. Preparación de compuestos de coordinación iónicos con metales del grupo 13	25
a. Redistribución de ligantes	26
b. Sustracción de halogenuro o grupo alquilo	26
2.5. Ligantes 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazol [H{4,5-(P(E)Φ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> tz}] (E = O( <b>1</b> ), S( <b>2</b> ), Se( <b>3</b> ))	27
3. Hipótesis	32
4. Objetivos	33
4. 1. Objetivo general	33
4. 2. Objetivos particulares	33
5. Discusión de resultados	34
5. 1. Obtención de compuestos de aluminio	34
5. 1. 1. Reacciones ácido – base con reactivos organometálicos de aluminio	34
5. 1. 1. 2. Reacciones equimolares	34
5. 1. 1. 2. 2. Reacciones con [H{4,5-(P(O)Φ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> tz}] ( <b>1</b> )	35
Preparación de [AlMe <sub>2</sub> {κ <sup>2</sup> -O,O'-(4,5-(P(O)Φ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> tz)}] ( <b>5</b> ) y [Al <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> {κ <sup>2</sup> -O,O'-(4,5-(P(O)Φ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> tz)}] ( <b>6</b> )	35
Caracterización espectroscópica de [AlMe <sub>2</sub> {κ <sup>2</sup> -O,O'-(4,5-(P(O)Φ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> tz)}] ( <b>5</b> ) y [Al <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> {κ <sup>2</sup> -O,O'-(4,5-(P(O)Φ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> tz)}] ( <b>6</b> )	36

Estructuras cristalinas de $[\text{AlMe}_2\{\kappa^2\text{-O,O}'\text{-(4,5-(P(O)\Phi}_2\text{)}_2\text{tz})\}]$ (5) y	
$[\text{Al}^i\text{Bu}_2\{\kappa^2\text{-O,O}'\text{-(4,5-(P(O)\Phi}_2\text{)}_2\text{tz})\}]$ (6)	38
5. 1. 1. 2. 2. Reacciones con $[\text{H}\{4,5\text{-(P(S)\Phi}_2\text{)}_2\text{tz}\}]$ (2)	41
Preparación de $[\text{AlMe}_2\{\kappa^3\text{-N,N',S-(4,5-(P(S)\Phi}_2\text{)}_2\text{tz})\}(\mu\text{-tz})_2]$ (7) y $[\text{Al}^i\text{Bu}_2\{\kappa^3\text{-N,N',S-(4,5-(P(S)\Phi}_2\text{)}_2\text{tz})\}(\mu\text{-tz})_2]$ (8)	41
Caracterización espectroscópica de $[\text{AlMe}_2\{\kappa^3\text{-N,N',S-(4,5-(P(S)\Phi}_2\text{)}_2\text{tz})\}(\mu\text{-tz})_2]$ (7) y $[\text{Al}^i\text{Bu}_2\{\kappa^3\text{-N,N',S-(4,5-(P(S)\Phi}_2\text{)}_2\text{tz})\}(\mu\text{-tz})_2]$ (8)	41
Estructuras cristalinas de $[\text{AlMe}_2\{\kappa^3\text{-N,N',S-(4,5-(P(S)\Phi}_2\text{)}_2\text{tz})\}(\mu\text{-tz})_2]$ (7) y $[\text{Al}^i\text{Bu}_2\{\kappa^3\text{-N,N',S-(4,5-(P(S)\Phi}_2\text{)}_2\text{tz})\}(\mu\text{-tz})_2]$ (8)	44
Caracterización espectroscópica de $[\text{AlMe}_2\{\kappa^2\text{-N,Se-(4,5-(P(Se)\Phi}_2\text{)}_2\text{tz})\}]$ (9) y $[\text{Al}\{\kappa^2\text{-N,Se-(4,5-(P(Se)\Phi}_2\text{)}_2\text{tz})\}_3]$ (10)	48
Estructura cristalina de $[\text{Al}\{\kappa^2\text{-N,Se-(4,5-(P(Se)\Phi}_2\text{)}_2\text{tz})\}_3]$ (10)	52
5. 1. 1. 2. 4. Reacciones con $[\text{H}\{4,5\text{-(P}\Phi_2\text{)}_2\text{tz}\}]$ (4)	54
Preparación de $[\text{AlMe}_2\{\kappa^2\text{-N,N'-(4,5-(P}\Phi_2\text{)}_2\text{tz})\}(\mu\text{-tz})_2]$ (11) y $[\text{Al}^i\text{Bu}_2\{\kappa^2\text{-N,N'-(4,5-(P}\Phi_2\text{)}_2\text{tz})\}(\mu\text{-tz})_2]$ (12)	54
Caracterización espectroscópica de $[\text{AlMe}_2\{\kappa^2\text{-N,N'-(4,5-(P}\Phi_2\text{)}_2\text{tz})\}(\mu\text{-tz})_2]$ (11) y $[\text{Al}^i\text{Bu}_2\{\kappa^2\text{-N,N'-(4,5-(P}\Phi_2\text{)}_2\text{tz})\}(\mu\text{-tz})_2]$ (12)	54
5. 1. 1. 3. Reacciones en exceso molar	56
5. 1. 1. 3. 1. Reacciones con $[\text{H}\{4,5\text{-(P(O)\Phi}_2\text{)}_2\text{tz}\}]$ (1)	56
Preparación de $[\text{AlMe}_2\{\kappa^2\text{-O,O}'\text{-(4,5-(P(O)\Phi}_2\text{)}_2\text{tz})\}\{\text{N}'\text{-AlMe}_3\}]$ (13) y $[\text{Al}^i\text{Bu}_2\{\kappa^2\text{-O,O}'\text{-(4,5-(P(O)\Phi}_2\text{)}_2\text{tz})\}\{\text{N}'\text{-Al}^i\text{Bu}_3\}]$ (14)	56
Caracterización espectroscópica de $[\text{AlMe}_2\{\kappa^2\text{-O,O}'\text{-(4,5-(P(O)\Phi}_2\text{)}_2\text{tz})\}\{\text{N}'\text{-AlMe}_3\}]$ (13) y $[\text{Al}^i\text{Bu}_2\{\kappa^2\text{-O,O}'\text{-(4,5-(P(O)\Phi}_2\text{)}_2\text{tz})\}\{\text{N}'\text{-Al}^i\text{Bu}_3\}]$ (14)	56
5. 1. 1. 3. 2. Reacciones con $[\text{H}\{4,5\text{-(P(S)\Phi}_2\text{)}_2\text{tz}\}]$ (2)	61
Preparación $[\text{AlMe}_2\{\kappa^2\text{-N,S-(4,5-(P(S)\Phi}_2\text{)}_2\text{tz})\}\{\text{N}'\text{-AlMe}_3\}]$ (15) y $[\text{Al}^i\text{Bu}_2\{\kappa^2\text{-N,S-(4,5-(P(S)\Phi}_2\text{)}_2\text{tz})\}\{\text{N}'\text{-Al}^i\text{Bu}_3\}]$ (16)	61
Caracterización espectroscópica de $[\text{AlMe}_2\{\kappa^2\text{-N,S-(4,5-(P(S)\Phi}_2\text{)}_2\text{tz})\}\{\text{N}'\text{-AlMe}_3\}]$ (15) y $[\text{Al}^i\text{Bu}_2\{\kappa^2\text{-N,S-(4,5-(P(S)\Phi}_2\text{)}_2\text{tz})\}\{\text{N}'\text{-Al}^i\text{Bu}_3\}]$ (16)	61
Estructuras cristalinas de $[\text{AlMe}_2\{\kappa^2\text{-N,S-(4,5-(P(S)\Phi}_2\text{)}_2\text{tz})\}\{\text{N}'\text{-AlMe}_3\}]$ (15) y $[\text{Al}^i\text{Bu}_2\{\kappa^2\text{-N,S-(4,5-(P(S)\Phi}_2\text{)}_2\text{tz})\}\{\text{N}'\text{-Al}^i\text{Bu}_3\}]$ (16)	62

5. 1. 1. 3. 3. Reacciones con $[H\{4,5-(P(Se)\Phi_2)_2tz\}]$ (3)	64
5. 1. 2. Reacciones con cloruros	65
5. 1. 2. 1. Reacciones ácido – base	65
5. 1. 2. 1. 1. Reacciones con $[H\{4,5-(P(O)\Phi_2)_2tz\}]$ (1), $[H\{4,5-(P(S)\Phi_2)_2tz\}]$ (2) y $[H\{4,5-(P(Se)\Phi_2)_2tz\}]$ (3)	65
Caracterización espectroscópica de $[AlMe_2\{\kappa^2-N,N-(4,5-(P(S)\Phi_2)_2tz)\}AlMe\{\kappa^2-S,S'-(4,5-(P(S)\Phi_2)_2tz)\}][AlMeCl_3]$ (17) y $[AlMe_2\{\kappa^2-N,N-(4,5-(P(Se)\Phi_2)_2tz)\}AlMe\{\kappa^2-Se,Se'-(4,5-(P(Se)\Phi_2)_2tz)\}][AlMeCl_3]$ (18)	66
Estructura cristalina de $[AlMe_2\{\kappa^2-N,N-(4,5-(P(S)\Phi_2)_2tz)\}AlMe\{\kappa^2-S,S'-(4,5-(P(S)\Phi_2)_2tz)\}][AlMeCl_3]$ (17)	66
Preparación de $[AlOH\{\kappa^2-N,S-(4,5-(P(S)\Phi_2)_2tz)\}_3O][AlCl_4]$ (19) y $[AlOH\{\kappa^2-N,Se-(4,5-(P(Se)\Phi_2)_2tz)\}_3O][AlCl_4]$ (20)	68
Caracterización espectroscópica de $[AlOH\{\kappa^2-N,S-(4,5-(P(S)\Phi_2)_2tz)\}_3O][AlCl_4]$ (19) y $[AlOH\{\kappa^2-N,Se-(4,5-(P(Se)\Phi_2)_2tz)\}_3O][AlCl_4]$ (20)	68
Estructura cristalina de $[AlOH\{\kappa^2-N,S-(4,5-(P(S)\Phi_2)_2tz)\}_3O][AlCl_4]$ (19) y $[AlOH\{\kappa^2-N,Se-(4,5-(P(Se)\Phi_2)_2tz)\}_3O][AlCl_4]$ (20)	70
5. 1. 2. 2. Reacciones de metátesis	75
5. 1. 3. Estudios teóricos	76
5. 2. Obtención de compuestos de galio	84
5. 2. 1. Reacciones ácido – base	84
Preparación de $[GaMe_2\{\kappa^3-N,N',O-(4,5-(P(O)\Phi_2)_2tz)\}(\mu-tz)]_2$ (21), $[GaMe_2\{\kappa^2-N,S-(4,5-(P(S)\Phi_2)_2tz)\}]$ (22) y $[GaMe_2\{\kappa^2-N,Se-(4,5-(P(Se)\Phi_2)_2tz)\}]$ (23)	84
5. 2. 1. 1. Reacciones con $[H\{4,5-(P(O)\Phi_2)_2tz\}]$ (1)	85
Caracterización espectroscópica de $[GaMe_2\{\kappa^3-N,N',O-(4,5-(P(O)\Phi_2)_2tz)\}(\mu-tz)]_2$ (21)	85
Estructura cristalina de $[GaMe_2\{\kappa^3-N,N',O-(4,5-(P(O)\Phi_2)_2tz)\}(\mu-tz)]_2$ (21)	85
5. 2. 1. 2. Reacciones con $[H\{4,5-(P(S)\Phi_2)_2tz\}]$ (2) y $[H\{4,5-(P(Se)\Phi_2)_2tz\}]$ (3)	87

Caracterización espectroscópica de $[\text{GaMe}_2\{\kappa^2\text{-}E,E'\text{-(4,5-(P(E)\Phi_2)_2\text{tz})}\}]$ (E = S <b>(22)</b> , Se <b>(23)</b> )	87
Estructuras cristalinas de $[\text{GaMe}_2\{\kappa^2\text{-}E,E'\text{-(4,5-(P(E)\Phi_2)_2\text{tz})}\}]$ (E = S <b>(22)</b> , Se <b>(23)</b> )	88
5. 2. 1. 3. Reacciones con $[\text{H}\{4,5\text{-(P}\Phi_2)_2\text{tz}\}]$ <b>(4)</b>	91
Preparación de $[\text{GaMe}_2\{\kappa^2\text{-}N,N'\text{-(4,5-(P}\Phi_2)_2\text{tz})}\}(\mu\text{-tz})_2$ <b>(24)</b>	91
Caracterización espectroscópica de $[\text{GaMe}_2\{\kappa^2\text{-}N,N'\text{-(4,5-(P}\Phi_2)_2\text{tz})}\}(\mu\text{-tz})_2$ <b>(24)</b>	91
Estructura cristalina de $[\text{GaMe}_2\{\kappa^2\text{-}N,N'\text{-(4,5-(P}\Phi_2)_2\text{tz})}\}(\mu\text{-tz})_2$ <b>(24)</b>	92
5. 2. 2. Reacciones con cloruros	94
5. 2. 3. Formación de sistemas iónicos de galio en disolución	94
5. 3. Pruebas preliminares de catálisis	100
6. Conclusiones	103
7. Sección experimental	101
8. Referencias	116
9. Apéndice	122

Las reacciones entre  $[\text{H}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{O})\Phi_2)_2\text{tz}\}]$  (**1**),  $[\text{H}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\Phi_2)_2\text{tz}\}]$  (**2**) o  $[\text{H}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\Phi_2)_2\text{tz}\}]$  (**3**) y  $\text{AlR}_3$  ( $\text{R} = \text{Me}, ^i\text{Bu}$ ) en proporciones equimolares producen  $[\text{AlR}_2\{\kappa^2\text{-O}, \text{O}'\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{O})\Phi_2)_2\text{tz})\}]$  ( $\text{R} = \text{Me}$  (**5**),  $^i\text{Bu}$  (**6**)),  $[\text{AlR}_2\{\kappa^3\text{-N}, \text{N}', \text{S}\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\Phi_2)_2\text{tz})\}(\mu\text{-tz})_2]$  ( $\text{R} = \text{Me}$  (**7**),  $^i\text{Bu}$  (**8**)),  $[\text{AlMe}_2\{\kappa^2\text{-N}, \text{Se}\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\Phi_2)_2\text{tz})\}]$  (**9**) y  $[\text{Al}\{\kappa^2\text{-N}, \text{Se}\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\Phi_2)_2\text{tz})\}_3]$  (**10**), respectivamente. Los compuestos obtenidos con **1** poseen un modo de coordinación  $\kappa^2\text{-O}, \text{O}'$ , mientras que los obtenidos con **2** exhiben arreglos de sistemas bimetálicos diméricos con un modo de coordinación  $\kappa^3\text{-N}, \text{N}', \text{S}$ .

La reacción de **3** con  $\text{AlMe}_3$  conduce a la formación de  $[\text{AlMe}_2\{\kappa^2\text{-N}, \text{Se}\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\Phi_2)_2\text{tz})\}]$  (**9**), en donde el ligante está coordinado  $\kappa^2\text{-Se}, \text{N}$ - a Al. En contraste, de la reacción de **3** con  $\text{Al}^i\text{Bu}_3$  se obtuvo  $[\text{Al}\{\kappa^2\text{-N}, \text{Se}\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\Phi_2)_2\text{tz})\}_3]$  (**10**), compuesto en donde están coordinadas tres unidades de ligante al centro metálico como  $\kappa^2\text{-Se}, \text{N}$ -. El seguimiento de la formación **10** mediante RMN permitió la detección de  $[\text{Al}^i\text{Bu}_2\{\kappa^2\text{-N}, \text{Se}\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\Phi_2)_2\text{tz})\}]$ .

Las reacciones entre **1** y **2** con exceso molar de  $\text{AlR}_3$  ( $\text{R} = \text{Me}, ^i\text{Bu}$ ) producen  $[\text{AlR}_2\{\kappa^2\text{-O}, \text{O}'\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{O})\Phi_2)_2\text{tz})\}\{N'\text{-AlR}_3\}]$  ( $\text{R} = \text{Me}$  (**13**),  $^i\text{Bu}$  (**14**)) y  $[\text{AlR}_2\{\kappa^2\text{-N}, \text{S}\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\Phi_2)_2\text{tz})\}\{N'\text{-AlR}_3\}]$  ( $\text{R} = \text{Me}$  (**15**),  $^i\text{Bu}$  (**16**)), respectivamente. Todos estos compuestos son sistemas bimetálicos que coordinan una unidad de  $\text{AlR}_3$  al átomo de nitrógeno central formando aductos. La reacción de (**3**) con exceso molar de  $\text{AlMe}_3$  produce **9**, mientras que la adición de un exceso molar de  $\text{Al}^i\text{Bu}_3$  a **3** da lugar a una mezcla compleja de subproductos.

De las reacciones con **1** – **3** y  $\text{AlMeCl}_2$  se obtuvieron mezclas de productos inestables en disolución. Sin embargo, las reacciones de **2** y **3** con  $\text{AlMe}_2\text{Cl}$  conducen a la formación de  $[\text{AlMe}_2\{\kappa^2\text{-N}, \text{N}\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{E})\Phi_2)_2\text{tz})\}\text{AlMe}\{\kappa^2\text{-E}, \text{E}'\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{E})\Phi_2)_2\text{tz})\}][\text{AlMeCl}_3]$  ( $\text{E} = \text{S}$  (**17**),  $\text{Se}$  (**18**)). La estructura cristalina de **17** reveló que parte catiónica posee un átomo de aluminio tetra ( $\kappa^2\text{-N}, \text{N}$ -) y uno pentacoordinado ( $\kappa^2\text{-S}, \text{S}'$ -), los cuales sirven de puente a dos unidades de ligante que juntas forman un sistema de cinco anillos fusionados con un anillo central  $\text{Al}_2\text{N}_4$ . Cuando estas reacciones se realizan en presencia de cantidades estequiométricas de agua, se obtienen  $[\{\text{AlOH}\{\kappa^2\text{-N}, \text{E}\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{E})\Phi_2)_2\text{tz})\}_3\text{O}][\text{AlCl}_4]$  ( $\text{E} = \text{S}$  (**19**),  $\text{Se}$  (**20**)). Estos alumoxanos exhiben grupos OH terminales y son formalmente catiónicos.

Los estudios teóricos realizados sobre los ligantes **1** – **3**, sobre sus formas aniónicas y sobre los compuestos de aluminio **5**, **7** y **10** sugieren que la formación de estos últimos es producto de un balance entre control de carga, control orbital y efecto quelato.

Los compuestos  $[\text{GaMe}_2\{\kappa^3\text{-N}, \text{N}', \text{O}\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{O})\Phi_2)_2\text{tz})\}(\mu\text{-tz})_2]$  (**21**) y  $[\text{GaMe}_2\{\kappa^2\text{-N}, \text{E}\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{E})\Phi_2)_2\text{tz})\}]$  ( $\text{E} = \text{S}$  (**22**),  $\text{Se}$  (**23**)) se obtienen a partir de las reacciones con **1** – **3** y  $\text{GaMe}_3$ , inde-

pendientemente de las relaciones molares usadas. El compuesto **21** presenta una estructura análoga a la observada en **7** y **8**, mientras que **22** y **23** exhiben a **2** y **3** en un modo de coordinación  $\kappa^2-N,E-$ .

Las reacciones entre el ligante  $[H\{4,5-(P\Phi_2)_2tz\}]$  (**4**) y  $MR_3$  ( $M = Al, R = Me, ^iBu$ ;  $M = Ga, R = Me$ ) producen  $[MR_2\{\kappa^2-N,N'-(4,5-(P\Phi_2)_2tz)\}(\mu-tz)]_2$  ( $M = Al, R = Me$  (**11**),  $^iBu$  (**12**);  $M = Ga, R = Me$  (**24**)) independientemente de las proporciones molares usadas.

Se realizaron estudios preliminares de sustracción de metiluros sobre los compuestos de aluminio **5**, **7** y **12** y de galio **21** – **23** con  $B(C_6F_5)_3$  en escala RMN. La sustracción en los compuestos de aluminio conduce a mezclas complejas de productos de descomposición, mientras que en los compuestos de galio se producen compuestos iónicos de gran estabilidad en disolución.

En la evaluación del potencial de **5** – **7** como precursores catalíticos en ROP (del inglés *Ring Opening Polymerization*, polimerización por apertura de anillo) de  $\epsilon$ -caprolactona y d,l-lactida se vio que **5** – **7** producen exitosamente poli( $\epsilon$ -caprolactona), y además el **6** también produce poli(d,l-lactida).

## Summary

The equimolar ratio reactions between  $[H\{4,5-(P(O)\Phi_2)_2tz\}]$  (**1**),  $[H\{4,5-(P(S)\Phi_2)_2tz\}]$  (**2**) or  $[H\{4,5-(P(Se)\Phi_2)_2tz\}]$  (**3**) and  $AlR_3$  ( $R = Me, ^iBu$ ) yield  $[AlR_2\{\kappa^2-O,O'-(4,5-(P(O)\Phi_2)_2tz)\}]$  ( $R = Me$  (**5**),  $^iBu$  (**6**)),  $[AlR_2\{\kappa^3-N,N',S-(4,5-(P(S)\Phi_2)_2tz)\}(\mu-tz)]_2$  ( $R = Me$  (**7**),  $^iBu$  (**8**)),  $[AlMe_2\{\kappa^2-N,Se-(4,5-(P(Se)\Phi_2)_2tz)\}]$  (**9**) y  $[Al\{\kappa^2-N,Se-(4,5-(P(Se)\Phi_2)_2tz)\}_3]$  (**10**), respectively. The compounds obtained with **1** possess a coordination mode  $\kappa^2-O,O'$ , whereas those obtained with **2** exhibit dimeric-like arrangements (**2** coordinated as  $\kappa^3-N,N',S-$ ).

The equimolar reaction between **3** and  $AlMe_3$  conduced to the formation of  $[AlMe_2\{\kappa^2-N,Se-(4,5-(P(Se)\Phi_2)_2tz)\}]$  (**9**), where the ligand is coordinated in a  $\kappa^2-Se,N-$  fashion to Al. In contrast, from the reaction of **3** with  $Al^iBu_3$  was obtained  $[Al\{\kappa^2-N,Se-(4,5-(P(Se)\Phi_2)_2tz)\}_3]$  (**10**), a compound where there are three units of ligand coordinated as  $\kappa^2-Se,N-$  to the aluminum atom. The formation of **10** was followed by NMR experiments and the monochelate  $[Al^iBu_2\{\kappa^2-N,Se-(4,5-(P(Se)\Phi_2)_2tz)\}]$  was identified as a transient product.

Excess ratio of **1** and **2** with  $AlR_3$  ( $R = Me, ^iBu$ ) allowed to obtain  $[AlR_2\{\kappa^2-O,O'-(4,5-(P(O)\Phi_2)_2tz)\}\{N'-AlR_3\}]$  ( $R = Me$  (**13**),  $^iBu$  (**14**)) y  $[AlR_2\{\kappa^2-N,S-(4,5-(P(S)\Phi_2)_2tz)\}\{N'-AlR_3\}]$  ( $R = Me$  (**15**),  $^iBu$  (**16**)), respectively. In these compounds the central nitrogen atom of the triazole ring coordinate through a dative bond a  $AlR_3$  unit. Reaction of **3** with excess ratio of  $AlMe_3$  produce **9**, but the excess ratio reaction of **3** with  $Al^iBu_3$  produces a complex mixture of by-products.

Reaction of **1 – 3** with  $AlMeCl_2$  afforded mixtures of by-products whereas the reactions of **2** and **3** with  $AlMe_2Cl$  yielded to the isolation of  $[AlMe_2\{\kappa^2-N,N-(4,5-(P(E)\Phi_2)_2tz)\}AlMe\{\kappa^2-E,E'-(4,5-(P(E)\Phi_2)_2tz)\}][AlMeCl_3]$  ( $E = S$  (**17**),  $Se$  (**18**)). Crystal structure of **17** revealed that the cationic part has a tetra ( $\kappa^2-N,N-$ ) and a pentacoordinated ( $\kappa^2-S,S'$ ) aluminum atoms, which act as bridges between two ligand units that altogether form a five-fused ring system. If these reactions are performed in the presence of stoichiometric amounts of water the compounds  $[AlOH\{\kappa^2-N,E-(4,5-(P(E)\Phi_2)_2tz)\}_3O][AlCl_4]$  ( $E = S$  (**19**),  $Se$  (**20**)) are obtained. These alumoxanes have terminal OH groups and are formally cationic.

The theoretical calculations performed on **1 – 3**, their anionic forms ad on the aluminum compounds **5**, **7** y **10** suggest that the formation of the latter is due to a subtle balance of charge- and orbital- control aswell as due to chelate effect.

Compounds  $[GaMe_2\{\kappa^3-N,N',O-(4,5-(P(O)\Phi_2)_2tz)\}(\mu-tz)]_2$  (**21**) and  $[GaMe_2\{\kappa^2-N,E-(4,5-(P(E)\Phi_2)_2tz)\}]$  ( $E = S$  (**22**),  $Se$  (**23**)) are obtained from the reactions between **1 – 3** and  $GaMe_3$ , no



matter the molar ratio. Compound **21** presents an analogue structure to the one of **7** y **8**, while **22** and **23** exhibit **2** and **3** in a  $\kappa^2$ -*N,E*- coordination fashion.

Reactions between ligand [H{4,5-(PΦ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tz}] (**4**) and MR<sub>3</sub> (M = Al, R = Me, <sup>i</sup>Bu; M = Ga, R = Me) produced [MR<sub>2</sub>{κ<sup>2</sup>-*N,N'*-(4,5-(PΦ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tz)}(μ-tz)]<sub>2</sub> (M = Al, R = Me (**11**), <sup>i</sup>Bu (**12**); M = Ga, R = Me (**24**)) no matter the molar ratio.

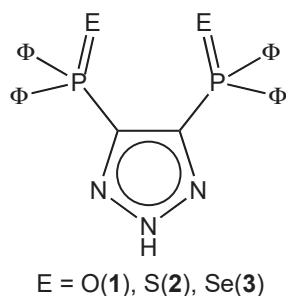
Preliminar methylide abstraction studies of aluminum (**5**, **7**, **12**) and gallium (**21** – **23**) compounds with B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> were conducted on NMR scale. The abstraction of methylides on the aluminum compounds produced mixtures of by-products. In contrast, methylide abstraction on the gallium compounds showed stable cationic compounds.

The evaluation of **5** – **7** as catalytic precursors for ROP (*Ring Opening Polymerization*) of ε-caprolactone and d,l-lactide revealed that **5** – **7** successfully produce poly(ε-caprolactone). furthermore, compound **6** can also produce poly(d,l-lactide).

## 1. Introducción

La química del galio y del indio se ha explorado ampliamente mediante el uso de ligantes  $N[P(E)R_2]_2^-$  ( $E = S, Se; R = \Phi, ^iPr$ ). En este tipo de ligantes la coordinación al centro metálico se realiza exclusivamente a través de los átomos de calcógeno.<sup>2</sup> Se conocen gran parte de las estructuras cristalinas de dichos compuestos. Sin embargo, las estructuras cristalinas de los compuestos respectivos de aluminio se desconocen debido a que suelen ser muy inestables en disolución. Por lo anterior, el número de compuestos conteniendo enlaces Al–S y Al–Se es reducido, lo que contrasta con el número de compuestos de aluminio caracterizados estructuralmente que contienen ligantes con unidades  $P=NR$  y  $C=N$ . Existe un gran número de compuestos de aluminio con estas unidades, como aquellos con ligantes bis(difenilfosfinoil)metano, amidinato y  $\beta$ -dicetiminato. El carácter de ácido duro de Lewis del Al(III) aunando a la dureza de los átomos donadores de nitrógeno son responsables de su estabilidad. Así, se han utilizado exitosamente ligantes multidentados con grupos amino e imino para la preparación de compuestos de aluminio y de galio. Varios pirazoles, triazoles y tetrazoles se coordinan con los centros metálicos de aluminio y galio formando dímeros con anillos centrales  $M_2N_4$ . Como ejemplos se pueden citar dos series de compuestos que contienen enlaces metal – calcógeno:  $[AlH\{\kappa^2-N,N'-(3,5-^tBu_2pz)\}_2(\mu-E)(CC\Phi)_2]$  ( $pz = \text{pirazol}; E = S, Se, Te$ )<sup>3</sup> y  $[InMe_2\{\kappa^3-N,N',E-(4,5-(P(E)\Phi_2)_2tz)\}(\mu-tz)]_2$  ( $E = O, S, Se$ ),<sup>4</sup> esta última con los 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazoles  $[H\{4,5-(P(E)\Phi_2)_2tz\}]$  ( $tz = \text{triazol}, E = O$  (**1**), S (**2**) Se (**3**)).

La versatilidad en el uso de los ligantes **1–3** es el resultado de su estructura, en la que están presentes átomos donadores duros y blandos, además de un anillo aromático que permite la deslocalización de carga. Como consecuencia de estas características, es posible modular las propiedades de ácido de Lewis (y reactividad) de los metales en estudio mediante su coordinación –dependiendo de los calcógenos presentes en los grupos  $P\Phi_2$ –. Lo anterior hace de este tipo de ligantes candidatos viables para ser utilizados con centros metálicos de aluminio y galio en la estabiización de estructuras que incluyan enlaces metal – calcógeno.



## 2. Antecedentes

### 2.1. Estudio del enlace M–E (M = Al, Ga; E = O, S, Se)

Un área en crecimiento de la química organometálica del aluminio y del galio se dedica al desarrollo de materiales “13–16”, nombrados así por contener en su estructura elementos de los grupos 13 y 16 de la tabla periódica. La comprensión de la naturaleza de estos enlaces es esencial para el diseño de precursores moleculares adecuados para la obtención de materiales con posibles aplicaciones como dispositivos ópticos y optoelectrónicos.<sup>2-5</sup>

#### 2.1.1. Calcogenuros de aluminio

La mayoría de los informes en donde se estudia el enlace Al–E (E = O, S, Se), involucran al enlace Al–O, dado el carácter oxofílico de Al<sup>3+</sup> y la gran estabilidad termodinámica que posee (para un átomo de aluminio con número de coordinación uno,  $\Delta H_{Al-O} = 163 \pm 3$  kcal/mol).<sup>5</sup> Dichos informes, sin embargo, suelen involucrar arreglos poliméricos u oligoméricos, en parte porque los elementos del grupo 16 (en especial azufre y oxígeno) pueden formar puentes  $\mu$  y  $\mu_3$  entre los átomos de aluminio. El aluminio es el metal más abundante en la corteza terrestre, y suele encontrarse en la naturaleza como óxidos - hidróxidos como la bauxita [AlO<sub>x</sub>(OH)<sub>3-2x</sub>], fosfatos como la grifita [(Mn, Na, Li)<sub>6</sub>CaFeAl<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(FOH)<sub>2</sub>] y la bolivarita [Al<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)(OH)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O], aluminosilicatos como la caolinita [Al<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>·Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>], zeolitas como la cancrinita [Na<sub>6</sub>Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>·CaCO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O] y la sodalita [Na<sub>8</sub>Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>(OH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O] por mencionar algunos ejemplos.<sup>6-8</sup>

Otro grupo de compuestos de aluminio de gran relevancia que contienen al enlace Al–O, son los alumoxanos (Al–O–Al),<sup>9,10</sup> siendo el metilalumoxano o MAO (del inglés *methyl alumoxane*), uno de los compuestos frecuentemente usados en el área de catálisis. El MAO ha sido ampliamente estudiado como cocatalizador en reacciones de polimerización de etileno y propileno en presencia de metallocenos del grupo 4.<sup>11,12-15</sup> Sin embargo, aún se desconoce la estructura cristalina de este compuesto, al igual que la de muchos alumoxanos.<sup>12,13</sup> Uno de los motivos principales por los que ha resultado difícil la caracterización estructural de los mismos, es la gran facilidad de hidrólisis aún con cantidades pequeñas de agua y su alta inestabilidad en disolución.

En contraste, se conocen estructuras cristalinas de varios alumoxanos moleculares. Para estabilizar esta clase de compuestos se han empleado extensivamente ligantes con gran impedimento estérico como algunos  $\beta$ -dicetiminato,<sup>16-26</sup> -C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub><sup>14</sup> y -CSiMe<sub>3</sub>.<sup>15</sup>

Existe una gran cantidad de informes estructurales de compuestos discretos conteniendo la unidad Al–O(P). Estos informes incluyen grupos fosfato como el silicoalumofosfato

$\text{Al}[(^i\text{BuO})_3\text{SiO}]_2[(\mu\text{-O})_2\text{P}(\text{O}^i\text{Bu})_2]_2\text{Al}(\text{Me})\text{OSi}(\text{O}^i\text{Bu})_3$ ,<sup>16</sup> el precursor para xerogeles  $[\text{AlMe}_2\text{O}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Bu})_2]_2$ ,<sup>15</sup> el cubano  $[\text{Al}_4(\text{HPO}_4)_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_{12}]\text{Cl}_4 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,<sup>16</sup> y los cúmulos nanométricos  $[\text{Al}_{30}\{\mu_3\text{-O}_3\text{P}(\text{OR})\}_{12}(\mu_2\text{-O})_2(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{thf})_4] \cdot 6\text{C}_7\text{H}_8$  y  $[\text{Al}_8\{\mu_3\text{-O}_3\text{P}(\text{OR})\}_8\{\mu_2\text{-HO}_3\text{P}(\text{OR})_2\}_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{thf})_4] \cdot \text{C}_7\text{H}_8$  ( $\text{R} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ).<sup>17</sup> Asimismo, existen diversos informes que incluyen fosfonatos como los dímeros  $[\text{AlMe}_2(\mu\text{-O})_2\text{P}(\text{OSiMe}_3)(^i\text{Bu})]_2$  y  $[\text{Al}(\text{Cl})(\text{Me})(\mu\text{-O})_2\text{P}\Phi_2]_2$ ,<sup>18</sup> el cúmulo octanuclear fluorado  $[\text{Al}_8\text{F}_{12}\{(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_3)\text{PO}_3\}_{12}]$ ,<sup>18</sup> los difosfonatos  $[\{\text{AlF}((\text{OH})\text{O}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PO}_3)\}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3)]$ ,  $[\{\text{Al}(\text{OH})(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{PO}_3)\}(\text{H}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)]$  y  $[\{\text{AlF}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{PO}_3)(\text{NH}_4)_2]$ ,<sup>19</sup> así como el tetrámero  $[\text{Al}^i\text{BuO}_3\text{PMe}]_4$ , el hexámero  $[\text{Al}^i\text{BuO}_3\text{PMe}]_6$  y el decámero  $[\text{Al}^i\text{BuO}_3\text{PMe}]_{10}$ ,<sup>20</sup> por mencionar algunos.

Debido a la dureza de  $\text{Al}^{3+}$ ,<sup>21</sup> es frecuente que la unidad  $\text{Al-E(P)}$  ( $\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ) esté contenida en ligantes con átomos de nitrógeno, lo que se observa en mayor medida con los calcógenos más pesados. Tal es el caso de los compuestos  $[\text{Al}(\text{NMe}_2)_3 \cdot \text{OP}\Phi_3]$ <sup>22</sup> y  $[(\text{AlMe})\{2,6\text{-}(^i\text{Pr})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}\}_3\{\text{Al}(\text{OP}(\text{OSiMe}_3)_3)\}_2(\text{O}_3\text{POSiMe}_3)]$ .<sup>22</sup> La química del aluminio se ha explorado mediante la utilización de ligantes como los  $[\text{N}\{\text{EPR}_2\}_2]$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}; \text{R} = \Phi, ^i\text{Pr}$ ), que en general son ampliamente utilizados para el estudio de elementos del bloque *p*.<sup>2</sup> En estos compuestos la coordinación del ligante al centro metálico se realiza exclusivamente a través de los átomos de calcógeno. Sin embargo, los compuestos de aluminio con  $[\text{N}\{\text{EPR}_2\}_2]$ , salvo por el  $[\text{Al}\{(\text{OP}\Phi_2)_2\text{N}\}_2\{\text{OP}\Phi_2\}_2\text{NH}][\text{I}_3]$  permanecen sin ser caracterizados estructuralmente, ya que son inestables en disolución.<sup>23</sup>

El número de estructuras cristalinas conteniendo enlaces  $\text{Al-E}$  ( $\text{S}, \text{Se}$ ) permanece limitado. Los compuestos con enlaces  $\text{Al-S}$  y  $\text{Al-Se}$  son más escasos que aquéllos que contienen  $\text{Al-O}$ , y no suelen incluir a los calcógenos como parte de grupos alquilo, arilo o alquilsililo.<sup>24</sup> Existen pocos métodos la formación de enlaces  $\text{Al-S}$  y  $\text{Al-Se}$ ,<sup>25-27</sup> y por lo regular involucran la inserción de calcógenos en estado elemental a cúmulos estéricamente protegidos que poseen enlaces  $\text{Al-Al}$ ,  $\text{Al-H}$ , o  $\text{Al-C}$ . Con tales métodos se obtuvieron por ejemplo el grupo de compuestos  $(\text{RAIE})_n$  ( $\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ).<sup>14</sup>

Se han observado tres modos de coordinación para las especies que contienen átomos de aluminio y calcógenos en proporción equimolar. En estos sistemas, los calcógenos actúan como ligantes puente mono o tricéntricos ( $\mu$  o  $\mu_3$ ), según impedimento estérico sobre los átomos de aluminio. Así, se conocen compuestos  $(\text{AlE})_n$  cuyo núcleo es cuadrado plano ( $n = 2$ ),<sup>41-45</sup> o cúbico ( $n = 4$ ),<sup>41-44</sup> o el de un tambor hexagonal ( $n = 7$ )<sup>28</sup> (ver figura 1). Ahora bien, cuando la proporción aluminio – calcógeno es distinta a uno, se han obtenido compuestos de estructuras más complejas,<sup>22,46-49</sup> como

los compuestos inorgánicos  $[\text{Al}\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}\}_2]_2\text{S}$ ,  $[\text{Al}\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}\}_2]_2\text{CS}_2(\mu_2\text{-S})$ <sup>29</sup> y  $[\text{LAl}(\mu\text{-O})\{\mu\text{-S}_4\}\text{AlL}]$  ( $\text{L} = [\text{HC}(\text{CCH}_3\text{NAr})_2]^-$ ,  $\text{Ar} = 2, 4, 6\text{-trimetilfenilo}$ ).<sup>30</sup>

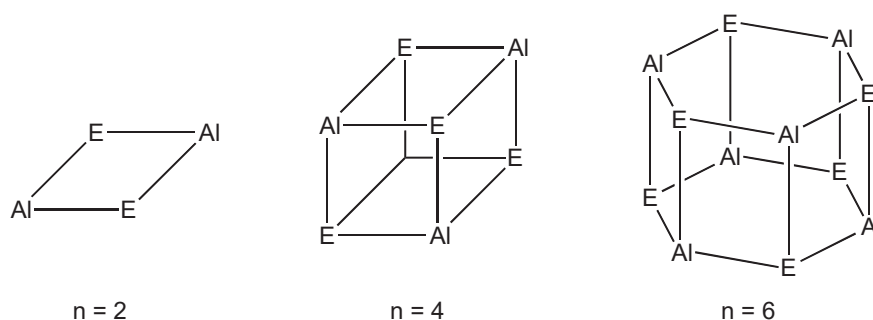


Figura 1. Esqueleto central observado en calcogenuros de aluminio ( $\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ).

Entre los calcogenuros de aluminio informados, el uso de ligantes quelatantes, sobre todo con impedimento estérico grande es común. En la obtención de selenuros de aluminio destaca el éxito del uso de derivados de  $\beta$ -dicetiminato, por ejemplo  $[\text{LAl}(\text{SeH})_2]$ ,<sup>31</sup> cuyo análogo de azufre también se conoce, así como  $[\{\text{LAl}(\text{SeH})\}_2(\mu\text{-Se})]$  ( $\text{L} = [\text{HC}(\text{CCH}_3\text{NAr})_2]^-$ ,  $\text{Ar} = 2, 4, 6\text{-triisopropilfenilo}$ ).<sup>32</sup>

El uso de otros ligantes quelatantes como diversos ligantes tripodales ha permitido obtener estructuras comparativamente más complejas, por ejemplo los ensambles polinucleares de derivados diamidoselenofosfinito  $[(\text{AlMe}_2)_3\text{P}(\text{CH}_2\text{NAr})_2\text{Se}]$ , ( $\text{Ar} = 3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ ;  $\Phi$ ;  $3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ).<sup>33</sup>

La cantidad de compuestos que contienen al enlace  $\text{Al-Se}$ , cuando se compara con  $\text{Al-S}$  y sobre todo con  $\text{Al-O}$ , es sustancialmente menor. De hecho no existen informes estructurales de compuestos con enlace  $\text{Al-Se}$  cuyo número de coordinación para el átomo de aluminio sea 5 o 6.

### 2.1.2. Calcogenuros de galio

Existe más de un centenar de ejemplos en la literatura de estructuras que incluyen al enlace  $\text{Ga-O}$  e incluyen fosfatos como  $[(\text{pyr},\text{O})\text{-GaPO}_4\{(\text{H}_8\text{Ga}_4\text{P}_4\text{O}_{21})(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_2\}]$  ( $\text{pyr} = \text{piridina}$ )<sup>34</sup> y  $[\{\text{Ga}_4\text{O}(\text{PO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_4\}(4\text{-HAP})_2]$  ( $4\text{-HAP} = 4\text{-aminopiridina}$ ).<sup>35</sup> Existen numerosos galofosfatos como  $[\text{Ga}(\text{tBu})_2(\text{OP}\Phi_2\text{CHOP}\Phi_2)]$ <sup>20</sup> y  $[\text{Na}_4(\mu_2\text{-OH})_2(\text{THF})_2][\{\text{GaMe}_2\text{O}_3\text{P}^i\text{Bu}\}_2\cdot\text{THF}]$ .<sup>36</sup> Entre los informes que tratan de compuestos que contienen  $\text{Ga-O}$ , el uso de los ligantes dicalcogenoimidodifosfinato ha permitido la obtención los compuestos  $[\text{GaCl}_2\{\kappa^2\text{-O},\text{O}'\text{-(N(OP}\Phi_2)_2)\}]$ <sup>37</sup> y  $[\text{Ga}\{\kappa^2\text{-O},\text{O}'\text{-(N(OP}\Phi_2)_2)\}_3]$ .<sup>38</sup>

La mayor tendencia por parte de este metal respecto a aluminio a formar enlaces con azufre y con selenio (aunque en menor grado que azufre)<sup>39</sup> se hace evidente al observar el número de ejemplos en la CCDC (de las siglas en inglés *Cambridge Crystallographic Data Centre*) de compuestos de galio y estos calcógenos, de los cuales no existen análogos de aluminio.<sup>40</sup>

De esta manera, se conocen los dímeros  $[\text{Ga}\Phi_2(\mu\text{-SEt})]_2$ ,<sup>41</sup>  $[\text{GaI}_2(\mu\text{-S}^i\text{Pr})]_2$ <sup>41</sup> y  $[\text{Ga}^i\text{Bu}_2(\mu\text{-S}\Phi)]_2$ ,<sup>42</sup>  $[\{\text{Ga}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}\}_2\text{S}]$ ,<sup>43</sup> los cubanos  $[\text{Ga}\{(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}\}_2(\mu_3\text{-S})]_4$ ,<sup>44</sup>  $[\text{Ga}_4\{(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}\}_2\text{S}_4]$ ,<sup>63</sup> y  $[\text{Ga}(^i\text{Bu})\text{S}]_4$ ,<sup>45</sup> el compuesto tipo adamandano  $[\text{Ga}_4\text{S}_6(4\text{-Me}_2\text{N-C}_5\text{H}_4\text{N})]_4$ ,<sup>46</sup> los derivados tetraorganodicalcogenoimidodifosfínicos  $[\text{GaMe}_2\{\kappa^2\text{-S,S}'\text{-(N(SP}\Phi_2)_2)\}]$  y  $[\text{GaCl}_2\{\kappa^2\text{-S,S}'\text{-(N(SP}\Phi_2)_2)\}]$ <sup>47</sup> cuyos análogos de oxígeno también están informados, por mencionar algunos ejemplos.

Al igual que sucede con el aluminio, la cantidad de informes de estructuras cristalinas que contienen al enlace M–Se cuando M es galio es muy escasa. Para este metal únicamente existen al día de hoy 31 ejemplos. Entre ellos se pueden citar los cubanos  $[\{\text{Ga}_4(\text{CSiMe}_3)_4\text{Se}_4\}\cdot\text{C}_5\text{H}_{10}]$ ,<sup>48</sup>  $[\text{Ga}_4(^i\text{Bu})_4\text{Se}_4]$  y  $[\text{Ga}_4(\text{CEt}_3)_4\text{Se}_4]$ ,<sup>49</sup> los derivados tetraorganodicalcogenoimidodifosfínicos como  $[\text{GaMe}_2\{\kappa^2\text{-Se,Se}'\text{-(N(SeP}^i\text{Pr}_2)_2)\}]$ ,<sup>50</sup>  $[\text{GaEt}_2\{\kappa^2\text{-Se,Se}'\text{-(N(SeP}\Phi_2)_2)\}]$ ,<sup>51</sup>  $[\text{Ga}\{\kappa^2\text{-Se,Se}'\text{-(N(SeP}\Phi_2)_2)\}_2][\text{GaCl}_4]$ <sup>37</sup> y  $[\text{Ga}\{\kappa^2\text{-S,Se-N(SP}^i\text{Pr}_2)(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)\}_2][\text{GaCl}_4]$ .<sup>52</sup>

### 2.1.3. Obtención de calcogenuros de aluminio y galio

Como se mencionó, existen pocos métodos la formación de enlaces M–S y M–Se (M = metal del grupo 13).<sup>13,38-40,70</sup> De manera general, para la obtención de derivados con enlaces entre los elementos de los grupos 13 y 16 de la tabla periódica, los métodos incluyen reacciones de eliminación,<sup>53</sup> de inserción – ruptura de dicalcogenuros,<sup>28</sup> inserción – adición directa de calcógenos<sup>30</sup> y reacciones de intercambio – redistribución.<sup>6,13,54,56,57</sup>

También en lo referente obtención de enlaces M–S y M–Se, se conocen "síntesis intermedias", en donde se usan hidruros de aluminio y galio en combinación con tiocarbamatos.<sup>55</sup> Sin embargo, todos los métodos mencionados están limitados al uso de ligantes con gran impedimento estérico, por lo que existe una búsqueda constante para desarrollar métodos alternos a la inserción.

## 2.2. Compuestos de aluminio y galio con ligantes nitrogenados 1,2-azoles

La química de los elementos pesados del grupo 13 (galio e indio) ha sido sustancialmente explorada a través del uso de ligantes tetraorganodicalcogenoimidodifosfínicos  $[\text{N(EPR)}_2]_2^-$  (E= S, Se).<sup>2</sup> Sin embargo, la mayoría de los compuestos con elementos más ligeros, particularmente con

aluminio no han sido estructuralmente caracterizados. Esto contrasta con el número de compuestos de aluminio conteniendo ligantes bis(trimetilsilildifenilfosfinoil)metano  $[\text{HC}(\text{P}\Phi_2\text{NSiMe}_3)_2]^-$ ,<sup>76-80</sup>  $\beta$ -dicetiminato  $[\text{HC}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NR})_2]^-$ <sup>58-60</sup> y amidinato<sup>53,61,62</sup>. El fuerte carácter de ácido de Lewis del  $\text{Al}^{3+}$  y la dureza de los átomos de nitrógeno, así como la deslocalización de la carga electrónica en el esqueleto de estos ligantes, son los factores determinantes en este comportamiento. Así, los ligantes multidentados de tipo amido e imido, han sido ampliamente utilizados en la preparación de compuestos tanto de aluminio como de galio. Existe una extensa literatura que documenta la preparación de compuestos de aluminio y galio con anillos nitrogenados heterocíclicos de cinco miembros denominados genéricamente azoles. Particularmente, los 1,2-azoles, que poseen por lo menos dos átomos de nitrógeno vecinos (figura 2),<sup>63</sup> tienden a formar anillos bimetalicos  $\text{M}_2\text{N}_4$  con aluminio y galio.<sup>87-96</sup>

El arreglo estructural de estos compuestos es sensible al impedimento estérico presente tanto en el anillo azólico como en el grupo alquilo.<sup>11,87-90,97-99</sup>

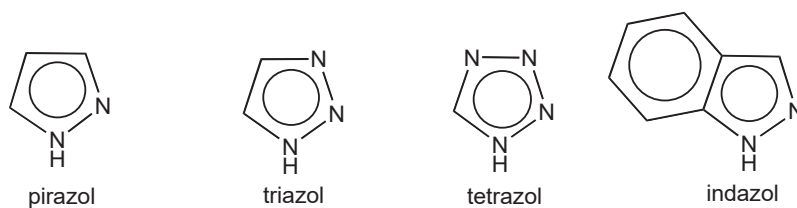


Figura 2. Ejemplos de 1,2-azoles.

En el caso de los pirazoles, se ha observado la coordinación a centros metálicos tanto  $\eta^2$  como  $\eta^5$ .<sup>64</sup> Este tipo de azoles generan arreglos diméricos con los elementos del grupo 13 tales como  $[\text{GaH}_2(\text{pz})(\mu\text{-Ga})]_2$ , (pz = pirazol),<sup>65,66</sup>  $[\text{GaMe}_2\{\kappa^2\text{-}N,N'\text{-(pz)}_2(\text{P}\Phi_3)\}\text{Re}(\text{CO})_3]$ ,<sup>64,67</sup>  $[\text{GaMe}_2\{\kappa^2\text{-}N,N'\text{(3,5-Me}_2\text{pz)}\}(\mu\text{-Ga})]_2$ ,<sup>65</sup>  $[\text{GaMe}_2\{\kappa^2\text{-}N,N'\text{(pz)}\}(\mu\text{-Ga})]_2$ ,<sup>65</sup>  $[\text{AlR}_2\{\kappa^2\text{-}N,N'\text{(3,5-}^t\text{Bu}_2\text{pz)}\}(\mu\text{-Al})]_2$  (R = Cl, Me),<sup>3</sup>  $[\text{AlEt}_2\{\kappa^2\text{-}N,N'\text{(pz)}\}_2(\mu\text{-pz})_2\text{BEt}_2]$ ,<sup>68</sup>  $[\text{Al}^i\text{Bu}_2\{\kappa^2\text{-}N,N'\text{(3,5-}\Phi_2\text{pz)}\}(\mu\text{-Al})]_2$ ,<sup>69</sup>  $[\text{AlH}\{\kappa^2\text{-}N,N'\text{(3,5-}^t\text{Bu}_2\text{pz)}\}\text{AlH}(\text{OH})\{\mu\text{-}\eta^1\text{-}^t\text{Bu}_2\text{pz}\}_2]$ ,<sup>93</sup>  $[\text{Al}^i\text{Bu}_2\{\kappa^2\text{-}N,N'\text{-pz}\}(\mu\text{-Al})]_2$ ,<sup>70</sup>  $[\text{Al}(\text{C}\equiv\text{C}\Phi)_2\{\kappa^2\text{-}N,N'\text{(3,5-}^t\text{Bu}_2\text{pz)}\}(\mu\text{-Al})]_2$ ,<sup>71</sup> entre otros. Es más, se observó en  $[\text{AlH}\{\kappa^2\text{-}N,N'\text{(3,5-}^t\text{Bu}_2\text{pz)}\}_2(\mu\text{-E})]$  (3,5-<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>pz = 3,5-diterbutilpirazol; E = S, Se, Te)<sup>72</sup> y  $[\text{AlH}\{\kappa^2\text{-}N,N'\text{(3,5-}^t\text{Bu}_2\text{pz)}\}_2(\mu\text{-E})(\text{CC}\Phi)_2]$  (pz = pirazol; E = S, Se, Te)<sup>3</sup> que los anillos centrales  $\text{M}_2\text{N}_4$  son formados a la par que enlaces M–E. Con los pirazoles se ha observado que los anillos  $\text{M}_2\text{N}_4$  no suelen ser planos, excepto cuando existen grupos voluminosos unidos al ligante o al metal. Particularmente con tetrazoles y aluminio, se conoce sólo el compuesto  $[\{\text{AlMe}_2(\text{tet})\}\{\text{AlMe}_3\}]_2$  (tet = 5-fenil-1-H-tetrazol),<sup>73</sup> que presenta un ani-

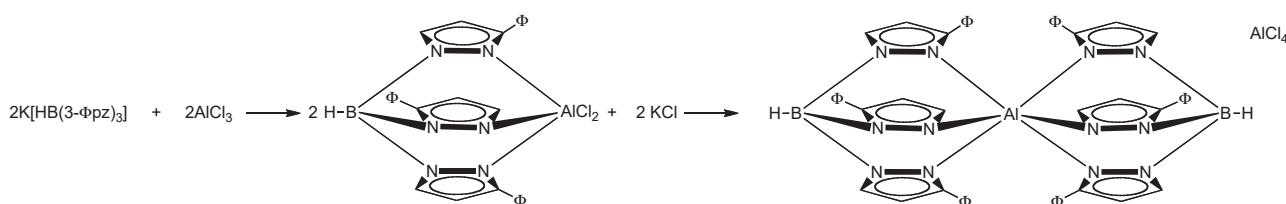
llo  $M_2N_4$  con conformación de bote. Los ejemplos de compuestos de Ga y Al con indazoles incluyen  $[GaMe_2\{\kappa^2-N,N'-(ind)\}(\mu-Ga)]_2$ <sup>74</sup> y  $[MMe_2\{\kappa^2-N,N'-(ind)\}(\mu-M)]_2$  ( $M = Al, Ga$ ),<sup>75</sup> donde los anillos  $M_2N_4$  presentan variedad de conformaciones.

### 2. 3. Preparación de compuestos de coordinación iónicos con metales del grupo 13.

Los compuestos de coordinación iónicos –donde la parte catiónica del mismo comprende a un metal del grupo 13– reciben atención considerable debido a su gran potencial como catalizadores ácidos de Lewis. La redistribución de ligantes y la sustracción de halogenuros o grupos alquilo son las reacciones que se utilizan con mayor frecuencia y se explican a continuación.<sup>54</sup>

#### a. Redistribución de ligantes

Este tipo de reacción ocurre por lo regular mediante el intercambio de ligantes y/o de grupos halógeno entre dos centros metálicos, aunque también se observa a menudo cuando existe la ruptura de un compuesto dimérico que posee por ejemplo puentes halógeno con ayuda de una base de Lewis, como ocurre para la obtención de  $[Al\{\eta^3-HB(3-\Phi pz)_2(5-\Phi pz)\}_2][AlCl_4]$  ( $5-\Phi pz = 5$ -fenilpirazol).<sup>54</sup> Los autores mencionan que el compuesto objetivo era  $AlCl_2[\eta^3-HB(3-\Phi pz)_3]$  ( $3-\Phi pz = 3$ -fenilpirazol) pero como resulta con frecuencia, este compuesto sólo se detectó mediante RMN ya que sufrió un proceso de redistribución de ligantes (esquema 1).<sup>104-107</sup> Es probable que la formación de este compuesto catiónico de aluminio esté favorecida por la mayor estabilidad que tiene la formación de compuestos con átomos de aluminio con números de coordinación seis, cuatro *versus* cinco.<sup>76</sup>



Esquema 1. Ejemplo de redistribución de ligantes: obtención del compuesto catiónico





Un mecanismo similar se propuso para  $[\text{Ga}\{\kappa^2\text{-S,Se}-(\text{N}(\text{SP}^i\text{Pr}_2)(\text{SeP}^i\text{Pr}_2))\}_2][\text{GaCl}_4]^{52}$  y  $[\text{Ga}\{\kappa^2\text{-Se,Se}'-(\text{N}(\text{SeP}\Phi_2)_2)\}_2][\text{GaCl}_4]^{37}$  que provienen de compuestos monoméricos con grupos cloro terminales.

Se logró el aislamiento del primer dicatión de aluminio  $[\text{Al}(\text{tren})\{\text{CH}(\text{CMe})_2(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\}][\text{OTf}]_2$  (tren = trietilamina) también mediante redistribución de ligantes, concretamente mediante el intercambio de ambos aniones triflato  $[\text{Al}(\text{OTf})_2\{\text{CH}(\text{CMe})_2(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\}]$  usando tris(2-aminoetil)amina.<sup>77</sup>

### b. Sustracción de halogenuro o grupo alquilo

Los grupos alquilo o halógeno se pueden sustraer mediante la acción de un ácido de Lewis. Estos ligantes aniónicos a su vez se suelen sustituir por aniones no coordinantes para estabilizar el centro catiónico formado. De hecho en el mecanismo de polimerización de olefinas, las especies activas catalíticamente involucran una especie alquílica catiónica que es coordinativamente insaturada tipo  $[\text{L}_n\text{MR}]^+$ . Uno de los métodos más comunes para obtener este tipo de especies es mediante la sustracción de un ligante aniónico.<sup>11</sup> Existe en la actualidad investigación abundante en esta área, principalmente con especies activadas con diversos boranos.<sup>111-122</sup> Los reactivos que más frecuentemente se usan en la sustracción de grupos alquilo o más precisamente de aniones alquílicos<sup>11,54</sup> son  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  y  $[\Phi_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ,<sup>78,79,107,110,119,121-127</sup> aunque también es frecuente el empleo de  $\text{Ag-TOF}$ .<sup>11,77,78</sup>

Los primeros informes relacionados con la polimerización de olefinas involucraban el uso de un reactivo organometálico de aluminio,<sup>11,79,80</sup> y aunque existe un interés creciente en el desarrollo de compuestos de aluminio catalíticamente activos, ha habido éxito modesto en la obtención de compuestos con este metal que sean catalíticamente activos.<sup>11,81,82</sup>

En 1997, Coles y Jordan informaron que el compuesto  $[\text{AlMe}_2\{\text{MeC}(^i\text{PrN})_2\}]$  al ser activado con  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  o  $[\Phi_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  da lugar a  $[\{\text{AlMe}(\text{MeC}(^i\text{PrN})_2)\}_2(\mu\text{-Me})]^+$ .<sup>62</sup> Los autores sugieren que esta especie es la catalíticamente activa en la polimerización del etileno, aunque los rendimientos informados de polietileno son bajos. Éste es uno de los primeros ejemplos en la literatura en donde los catalizadores contienen metales del bloque *p*. Sin embargo en la mayoría de dichos informes las especies catiónicas no se han logrado aislar, incluso en muchos casos tampoco identificar.<sup>70,78,110,130-133</sup>

Entre los compuestos estructuralmente caracterizados de aluminio que se obtuvieron mediante sustracción de grupos alquilo se encuentran  $[Al(iBu)(NMe_2\Phi)\{2-(CH_2NMe_2)-4-Me-6-C\Phi_3-C_6H_2O\}][HB(C_6F_5)_3]$ ,<sup>83</sup>  $[AlCp^*_{2-\eta^5, \eta^5}][HB(C_6F_5)_3]$ <sup>84</sup> y  $[\{AlMe_2(H_2CC(box-Me_2)_2)\}][B(C_6F_5)_4]$  (box-Me<sub>2</sub> = 1,2-bis(4,4-dimetil-1,3-oxazolin-2-il)etano).<sup>85</sup>

#### 2.4. Ligantes 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazol $[H\{4,5-(P(E)\Phi_2)_2tz\}]$ (E = O(1), S(2), Se(3))

Los 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazoles (figura 8) ofrecen sitios de coordinación múltiples, ya que contienen átomos donadores duros (O, N) y blandos (S, Se). Éstos pueden formar gran variedad de sistemas quelato con diversos arreglos de calcogenuros metálicos. Los compuestos **1** – **3** son ligantes térmica, oxidativa e hidrolíticamente estables que permiten la deslocalización electrónica metal-ligante de manera efectiva. La acidez del protón del anillo triazólico es variable y depende del calcógeno en el orden O>S>Se.<sup>69,135-139</sup>

La síntesis de estos ligantes se muestra en el esquema 2.

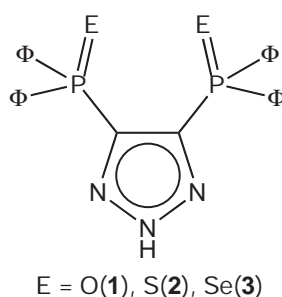
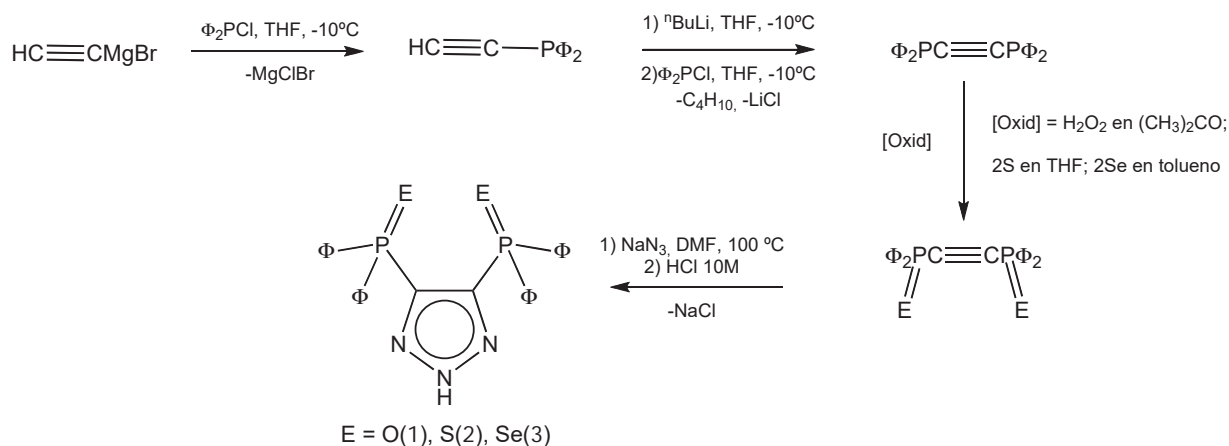


Figura 3. Ligantes  $[H\{4,5-(P(E)\Phi_2)_2tz\}]$ .

La espectroscopía de <sup>31</sup>P-RMN resulta de particular utilidad con estos compuestos, ya que estos ligantes poseen señales sencillas entre 18 y 32 ppm que permiten evidenciar cambios en el entorno de coordinación de los átomos de fósforo, detectar la presencia de los productos formados y verificar la pureza de los mismos. Por otra parte, en IR los compuestos **1**–**3** exhiben las bandas de elongación N–H en 3200 cm<sup>-1</sup> y la banda débil de flexión de este mismo enlace al rededor de 1620 cm<sup>-1</sup>. Las bandas de elongación P=O, P=S y P=Se se encuentran en 1071, 718 y 578 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Las bandas P=E, y N–H así como los desplazamientos químicos de <sup>31</sup>P -RMN de **1**–**3** están enlistados en la tabla 1.<sup>86-88</sup>

Tabla 1. Bandas de estiramiento relevantes en IR y desplazamientos químicos de  $^{31}\text{P}$ -RMN para **1–3**

Compuesto	$\tilde{\nu} \text{ P=E (cm}^{-1}\text{)}$ KBr	$^{31}\text{P}$ -RMN (ppm) CDCl <sub>3</sub>
<b>1</b>	1071	18.2, 22.7
<b>2</b>	718	30.2
<b>3</b>	578	21.9

Esquema 2. Síntesis de **1–3**.

Este grupo de ligantes presenta varios sitios de coordinación y pueden actuar como monodentados a través del átomo de nitrógeno N(2), como bidentados a través del átomo de nitrógeno N(1) y un átomo de calcógeno simultáneamente, o también como bidentados a través de ambos átomos de calcógeno. Adicionalmente existe la posibilidad de coordinación  $\eta$ , es decir los centros metálicos coordinados a la densidad electrónica  $\pi$  del anillo triazólico.

El compuesto **1** presenta prototropía, es decir migración reversible de un protón desde una posición hasta otra dentro de la misma molécula.<sup>89</sup> Su espectro de  $^{31}\text{P}$  -RMN exhibe dos señales si se usa CDCl<sub>3</sub> como disolvente, pero sólo una al utilizar (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO. En estado sólido, se conocen dos pseudomorfos: el primero de ellos se informó por Trofimenko y colaboradores<sup>86</sup> y presenta al protón sobre el átomo de nitrógeno central del anillo triazólico (ver A en la figura 4). El pseudomorfo lo informaron Moya y colaboradores y exhibe dos moléculas de **1** unidas mediante dos enlaces de hidrógeno N–H $\cdots$ O (ver B en la figura 4).<sup>90</sup>

Los compuestos **2** y **3** cristalizan formando cadenas infinitas, a través de enlaces de hidrógeno tricéntricos con interacciones N–H $\cdots$ (E)<sub>2</sub>. Las distancias N–H $\cdots$ (E)<sub>2</sub> tienen longitudes de 2.290(2) y 2.886(2) Å en **2** y **3**, respectivamente, por lo que se les considera de fuerza moderada (Figura 5).<sup>91,92</sup>

Para los aniones  $[\{4,5-(P(E)\Phi_2)_2tz\}^-]$  se proponen las formas canónicas A–D (esquema 3) en función de la gran deslocalización electrónica al rededor de su estructura.

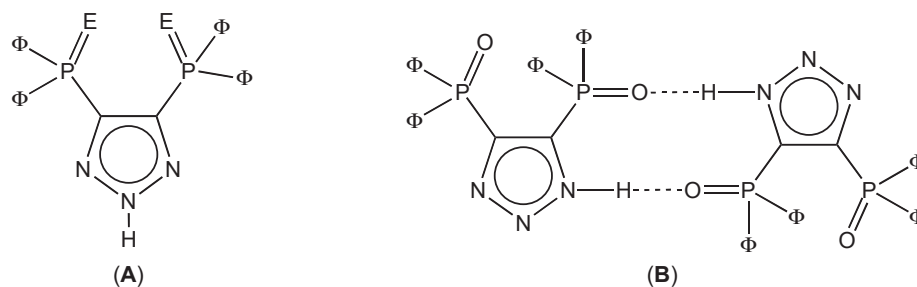


Figura 4. Formas prototrópicas de **1**.

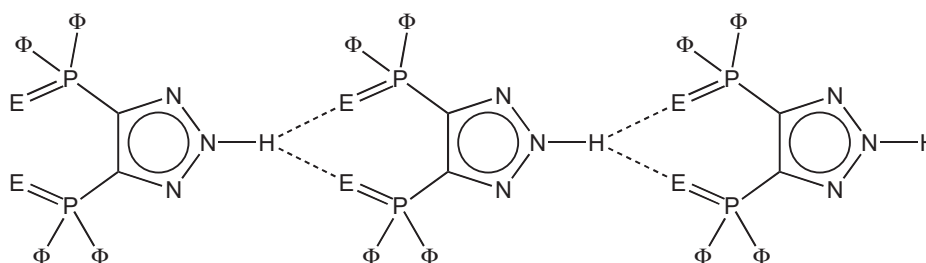
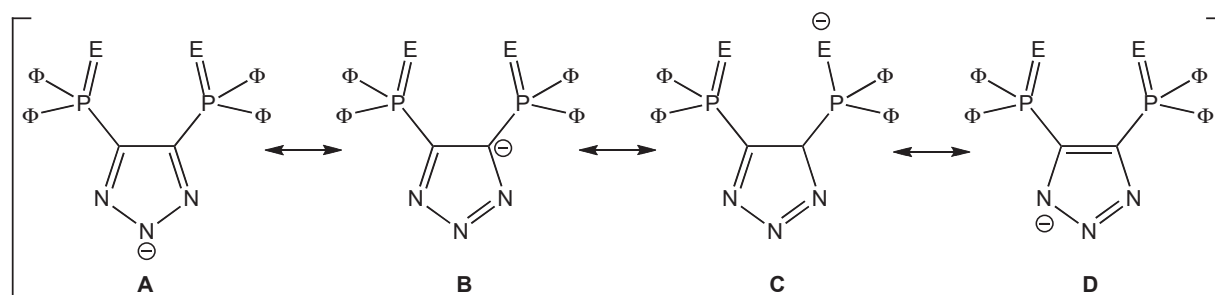
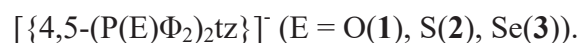


Figura 5. Conectividad de las unidades  $[H\{4,5-(P(E)\Phi_2)_2tz\}]$  en estado sólido ( $E = S(2), Se(3)$ ).



Esquema 3. Estructuras canónicas propuestas para el sistema aniónico



Los modos de coordinación informados están la figura 6 y se enlistan a continuación:<sup>135-139,142</sup>

- El modo de coordinación simétrico (I) involucra a ambos átomos de calcógeno y únicamente se ha observado con **1**.
- El modo de coordinación II se describe como asimétrico, e implica la coordinación de un átomo de calcógeno y N1 (informado para **1–3**).

• El modo de coordinación III es asimétrico con formación de arreglos diméricos que incluyen un anillo central  $M_2N_2$ , está informado con **2** y **3**.

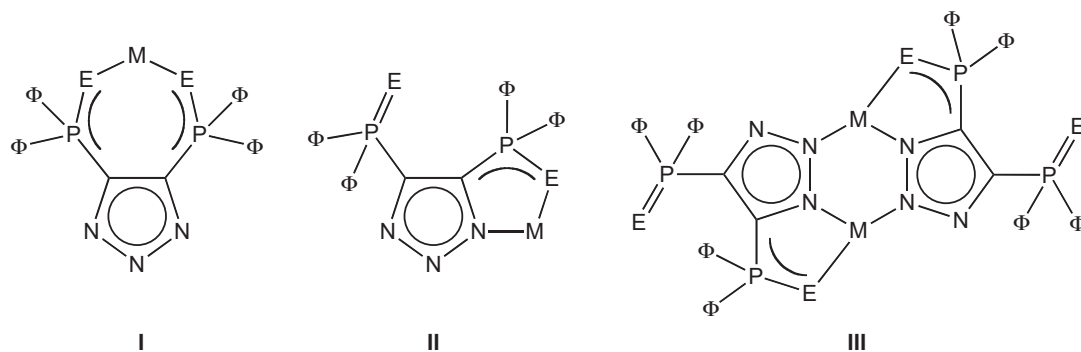


Figura 6. Modos de coordinación informados para **1–3**.

Para el  $[H\{4,5-(P(O)\Phi_2)_2tz\}]$  (**1**) se conocen todos los modos de coordinación que se presentan en la figura 6. El modo de coordinación I sólo se ha observado con este ligante y metales oxofílicos. Las estructuras cristalinas del bisquelato  $[UO_2(DMF)\{\kappa^2-O,O-(4,5-(P(O)\Phi_2)_2tz)\}_2]$  (DMF = dimetilformamida) y los trisquelatos  $[Mg\{\kappa^2-O,O-(4,5-(P(O)\Phi_2)_2tz)\}_3][Et_3NH]$  y  $[La\{\kappa^2-O,O-(4,5-(P(O)\Phi_2)_2tz)\}_3]$  permitieron observar que en estado sólido **1** exhibe un modo de coordinación  $\kappa^2-O,O'$ - con los centros metálicos.<sup>88</sup>

El modo de coordinación II para **1** se informó a través de los compuestos  $[Rh(cod)\{\kappa^2-N,O-(4,5-(P(O)\Phi_2)_2tz)\}]$  (cod = 1,5-ciclooctadienilo),  $[Ni(cod)\{\kappa^2-N,O-(4,5-(P(O)\Phi_2)_2tz)\}]$  y  $[Co(Tp^{iPr,4Br})\{\kappa^2-N,O-(4,5-(P(O)\Phi_2)_2tz)\}_2]$  ( $Tp^{iPr,4Br}$  = tris(4-bromo-3-isopropil-1,2-pirazolil)borato).<sup>88</sup> El modo de coordinación III es el más recientemente informado con este grupo de ligantes, y se observó por primera vez para la serie de compuestos de indio  $[InMe_2\{\kappa^3-N,N',E-(4,5-(P(E)\Phi_2)_2tz)\}(\mu-tz)]_2$  (E = O, S, Se).<sup>4</sup>

Por otra parte, se han informado dos modos de coordinación (II y III, Figura 6) para el compuesto  $[H\{4,5-(P(S)\Phi_2)_2tz\}]$  (**2**). En primer lugar los compuestos de paladio  $[Pd(\eta^3\text{-metilalil})\{\kappa^2-N,S-(4,5-(P(S)\Phi_2)_2tz)\}]$  y  $[Pd\{\kappa^2-N,S-(4,5-(P(S)\Phi_2)_2tz)\}_2]$ ,<sup>87</sup> y en segundo lugar el modo más recientemente informado es el que exhibieron los compuestos de indio citados arriba.<sup>4</sup>

Dentro de la serie de compuestos con indio se informa también aquél con  $[H\{4,5-(P(Se)\Phi_2)_2tz\}]$  (**3**). Sin embargo, el análisis de la estructura cristalina de  $[InMe_2\{\kappa^3-N,N',Se-(4,5-(P(Se)\Phi_2)_2tz)\}(\mu-tz)]_2$  reveló el reemplazo de los átomos de selenio dentro de los fragmentos P–Se(In) por átomos de oxígeno.<sup>4</sup>

### 3. Hipótesis

Los 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazoles [ $H\{4,5-(P(E)\Phi_2)_2tz\}$ ] ( $E = O(1), S(2), Se(3)$ ) permitirán la obtención de calcogenuros de aluminio y galio debido a que contienen átomos donadores duros (O, N) y blandos (S, Se) con geometría adecuada para la quelatación. Aunado a esto, será factible la formación de sistemas multimetálicos conteniendo anillos  $M_2N_4$  con Al y Ga. Además, los compuestos observados presentarán variedad estructural y estabilidad en disolución debido a la presencia de átomos con características de dureza diversa en los ligantes, lo que permitirá explorar su comportamiento como sistemas catiónicos, así como la evaluación de sus propiedades catalíticas potenciales.

#### 4. 1. Objetivo general

Estudiar la reactividad y el comportamiento comparativo y estructural de compuestos selectos de aluminio y galio al reaccionar con 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazoles así como sus productos de manera sistemática.

#### 4. 2. Objetivos particulares

- Estudiar la influencia de la naturaleza de los calcógenos, el tamaño, la acidez de Lewis de los reactivos metálicos (Al, Ga) y las condiciones de reacción en los arreglos estructurales observados.
- Obtener información sobre la naturaleza de los enlaces metal – calcógeno en los compuestos sintetizados y estudiar su influencia en los arreglos estructurales obtenidos.
- Establecer un estudio comparativo entre el comportamiento en disolución y en estado sólido de los compuestos obtenidos.
- Estudiar la posibilidad de formación de sistemas iónicos (catiónicos) utilizando los 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazoles con compuestos de aluminio y galio.
- Realizar un estudio preliminar de la actividad catalítica de compuestos selectos en reacciones de polimerización por apertura de anillo.

### 5. 1. Obtención de compuestos de aluminio

La disponibilidad comercial de los reactivos de aluminio es comparativamente mayor a la de galio. Este hecho permitió explorar la reactividad de  $[H\{4,5-(P(E)\Phi_2)_2tz\}]$  ( $E = O(1), S(2), Se(3)$ ) con mayor cantidad de reactivos del primer metal. De esta manera, se llevaron a cabo reacciones ácido – base con  $AlR_3$  ( $R = Me, ^iBu$ ) en proporciones equimolares y en exceso molar. También se realizaron reacciones de metátesis entre los cloruros  $AlRR'R''$  ( $R = R' = R'' = Cl$ ;  $R = R' = Cl, R'' = Me$ ;  $R = Cl, R' = R'' = Me$ ), y las sales de litio de **1–3**. Por último, se hicieron las reacciones ácido - base con  $AlMe_mCl_n$  ( $m = 1, n = 2$ ;  $m = 2, n = 1$ ) y **1–3**.

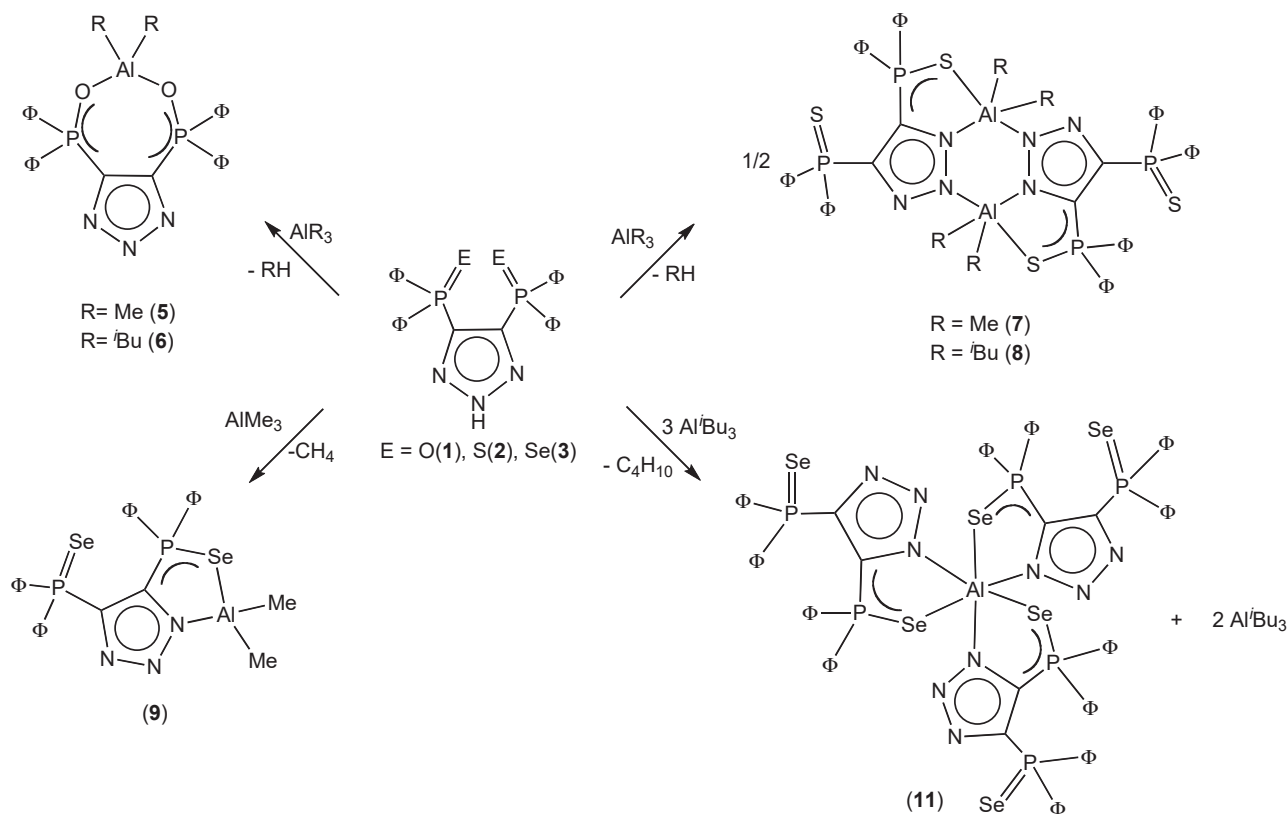
Adicionalmente y como una extensión del proyecto, se realizaron las reacciones ácido – base entre  $AlR_3$  ( $R = Me, ^iBu$ ) con el ligante  $[H\{4,5-(P\Phi_2)_2tz\}]$  (**4**), que contiene como átomos donadores P(III).

#### 5. 1. 1. Reacciones ácido – base con reactivos organometálicos de aluminio

##### 5. 1. 1. 2. Reacciones equimolares

En el esquema 4 se representan las reacciones ácido – base en proporciones equimolares de  $[H\{4,5-(P(E)\Phi_2)_2tz\}]$  ( $E = O(1), S(2), Se(3)$ ) con  $AlR_3$  ( $R = Me, ^iBu$ ), así como la diversidad estructural de los productos obtenidos a partir de éstas. Todas las reacciones se llevaron a cabo en tolueno a temperatura ambiente.



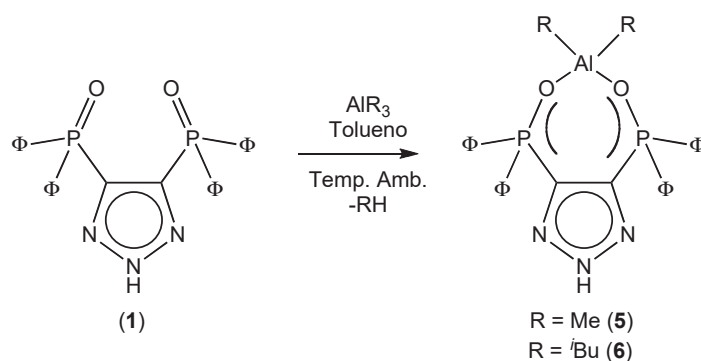


Esquema 4. Preparación de los compuestos 5–10.

#### 5.1.1.2.1. Reacciones con [H{4,5-(P(O)Φ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tz}] (1)

Preparación de [AlMe<sub>2</sub>{κ<sup>2</sup>-O,O'-(4,5-(P(O)Φ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tz)}] (**5**) y [Al<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>{κ<sup>2</sup>-O,O'-(4,5-(P(O)Φ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tz)}] (**6**)

Los compuestos [AlMe<sub>2</sub>{κ<sup>2</sup>-O,O'-(4,5-(P(O)Φ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tz)}] (**5**) y [Al<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>{κ<sup>2</sup>-O,O'-(4,5-(P(O)Φ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tz)}] (**6**) se prepararon a través de las reacciones ácido – base entre el compuesto **1** y AlMe<sub>3</sub> y Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub>, respectivamente, en donde se observó el burbujeo vigoroso de la eliminación del alcano correspondiente (esquema 5). El compuesto **5** se obtuvo con 82 % de rendimiento, mientras que **6** con el 69 %. Ambos compuestos son solubles en tolueno, benceno y diclorometano e insolubles en hexanos y pentano. Asimismo, los dos compuestos son térmicamente estables pero sensibles a la humedad y al oxígeno, por lo que es necesario almacenarlos bajo atmósfera inerte.

Esquema 5. Preparación de los compuestos **5** y **6**.

*Caracterización espectroscópica de [AlMe<sub>2</sub>{κ<sup>2</sup>-O,O'-(4,5-(P(O)Φ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tz)}] (5) y [Al<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>{κ<sup>2</sup>-O,O'-(4,5-(P(O)Φ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tz)}] (6)*

Los espectros de IR de **5** y **6** presentan las bandas características de los ligantes desprotonados, y es notable la ausencia de la banda en alrededor de 1055 cm<sup>-1</sup> correspondiente al grupo P=O. En su lugar, se observan las bandas de vibración correspondientes a los enlaces P–O(Al) en 854 cm<sup>-1</sup> (**5**) y 832 cm<sup>-1</sup> (**6**).

Por otra parte, los espectros de <sup>1</sup>H-RMN de **5** y **6** exhiben el patrón correspondiente al ligante desprotonado, que consiste en dos multipletes centrados en δ 7.79 y 6.88 ppm para **5** (ver figura 7) y en δ 7.74 y 6.94 ppm para **6**. En ambos casos, el primer multiplete corresponde a los protones *orto* de los grupos fenilos e integra para 8H, mientras que el segundo multiplete corresponde a los protones *meta* y *para* e integra para 12H. En el espectro de <sup>1</sup>H-RMN de los compuestos **5** y **6**, se observa además la presencia de los dos grupos alifáticos unidos al átomo de aluminio. El compuesto **5** presenta un singulete en –0.41 ppm que integra para seis átomos de hidrógeno. El compuesto **6** exhibe un multiplete centrado en 2.05 ppm correspondiente a los metinos (CH) así como dos señales dobles en 1.11 ppm y 0.31 ppm que corresponden a los metilos (CH<sub>3</sub>) y metinos (CH<sub>2</sub>), respectivamente. Por otro lado, en el espectro de <sup>31</sup>P-RMN los compuestos **5** (ver figura 8) y **6** presentan señales sencillas en δ 35.5 y 37.3 ppm, respectivamente. Para estos dos compuestos no fue posible observar señales en los espectros de <sup>27</sup>Al-RMN.

Por otra parte, los espectros de masas de **5** y **6** no mostraron los iones moleculares, sin embargo se observaron los fragmentos característicos correspondientes a la pérdida de un grupo alifático (M<sup>+</sup>–R) en *m/z* 510 para **5** y *m/z* 552 para **6**.

La evidencia espectroscópica sugiere que tanto **5** como **6** presentan especies monoméricas en disolución con coordinación simétrica del centro metálico (I, Figura 6).

Figura 7. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de 5.Figura 8. Recorte del espectro de  $^{31}\text{P}$ -RMN de 6.

Estructuras cristalinas de  $[AlMe_2\{\kappa^2-O,O'-(4,5-(P(O)\Phi_2)_2tz)\}]$  (**5**) y  $[Al^iBu_2\{\kappa^2-O,O'-(4,5-(P(O)\Phi_2)_2tz)\}]$  (**6**)

El compuesto **5** cristalizó como dos pseudomorfos dependiendo de las condiciones de cristalización. Se obtuvieron monocristales de **5a** al dejar enfriar lentamente una solución sobresaturada de **5** en tolueno, de 80 °C a temperatura ambiente, éste cristalizó en un sistema triclinico con grupo espacial  $P\bar{1}$ . Por su parte, el **5b** cristalizó en un sistema monoclinico con grupo espacial  $P2_1/c$  al mantener una disolución de **5** en tolueno a -30 °C. Ambos pseudomorfos **5a** y **5b** cristalizaron con una molécula en la unidad asimétrica. Las estructuras cristalinas de **5a** y **5b** se presentan en las Figuras 9 y 10, respectivamente y una sobreposición de dichas estructuras cristalinas está en la figura 11.

Las estructuras de **5a** y **5b** son congruentes con lo observado en disolución para **5**. El átomo de Al se encuentra coordinado a ambos átomos de oxígeno de manera simétrica. Los átomos de aluminio en **5a** y **5b** se encuentran describiendo una geometría de tetraedro distorsionado y las distancias y ángulos de enlace más significativos se encuentran enlistados en la Tabla 2. Las distancias de enlace Al-O, 1.817(2) y 1.817(2) Å para **5a** y 1.822(3) y 1.816(2) para **5b**, son ligeramente mayores a los valores promedio de los enlace Al-O(P) en átomos de aluminio tetracoordinados (1.74 Å, ver figura A1)<sup>40</sup> pero menores a la suma de los radios covalentes ( $\Sigma_{cov} Al,O = 2.08$  Å). Algunos ejemplos de compuestos discretos que presentan distancias de enlaces semejantes comprenden  $[\{AlMe_2(\mu-N^tBu)_2P(\mu-O)(NH^tBu)AlMe_2\}\{AlMe_2(OP(NH^tBu))_3\}]^{93}$  (1.774(3), 1.773(3) Å) y  $[\{AlMe_2(\mu-O)_2P(OSiMe_3)(^tBu)\}_2]^{18}$  (1.787(3), 1.813(3) Å). El hecho de que la mayoría de los enlaces Al-O sean significativamente menores a la suma de los radios de covalentes de los átomos de Al y O ya ha sido documentado. Sobre todo en las dos décadas anteriores se ha informado que en la inmensa mayoría de los compuestos no asociados que poseen dicho enlace, éste es menor que la suma de los radios covalentes. Algunos autores han atribuido este hecho a un componente  $\pi$ ,<sup>94,95</sup> mientras que otros se lo atribuyen al carácter predominantemente iónico del mismo.<sup>96,97</sup> A este respecto, cabe señalar que la diferencia de electronegatividades entre aluminio y oxígeno es de 1.83, lo que de acuerdo a Pauling da lugar a un enlace con aproximadamente 65 % de carácter iónico.<sup>98</sup> Uno de los informes más recientes que toca este contraste de ideas es el de Power y colaboradores, en donde se evalúan las barreras de rotación de compuestos con fórmulas generales  $R_2MER'_x$  y  $R_2MEMR'_2$ , (R = H, Me; M = Al, Ga; E = O, S, Se) como una medida de las interacciones  $\pi$  en ellos. El estudio reveló que dichas interacciones  $\pi$  de hecho son muy débiles (p. Ej.  $H_2OAlOH_2 < 4kJ/mol$ ), de uno hasta dos órdenes de magnitud menores que aquellas del etileno (272 kJ/mol),<sup>99</sup> por lo que se descartan interacciones de tal naturaleza, y atribuir el comportamiento citado más al carácter iónico.<sup>97</sup>

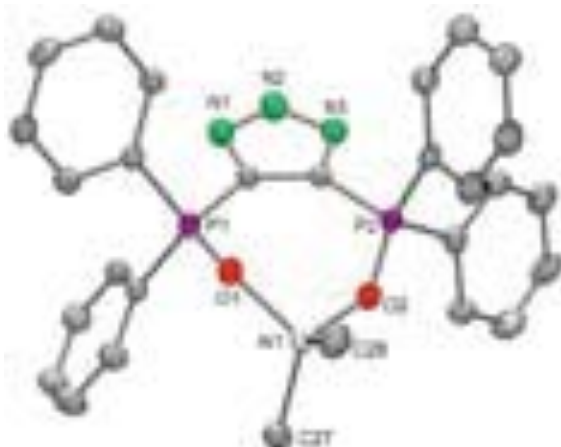


Figura 9. Estructura cristalina de **5a** con elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad. Todos los átomos de hidrógeno se omitieron por claridad.

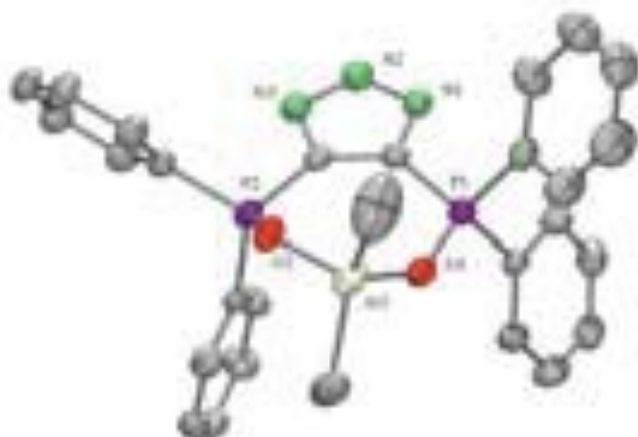


Figura 10. Estructura cristalina de **5b** con elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad. Todos los átomos de hidrógeno se omitieron por claridad.

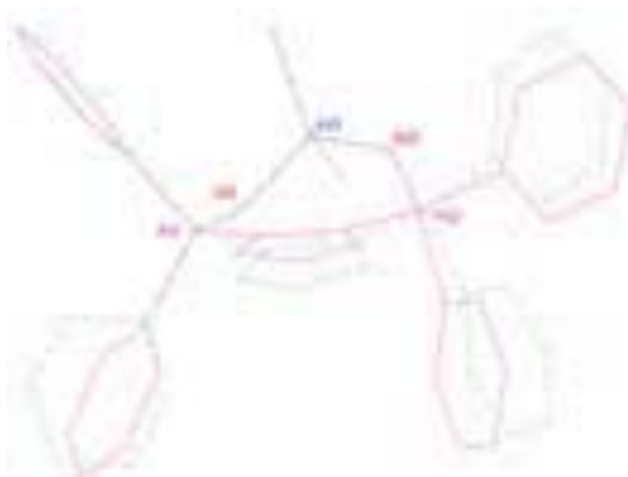


Figura 11. Sobreposición de los pseudomorfos **5a** (línea sólida rosa) y **5b** (línea punteada verde).

Tabla 2. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) selectos para **5a** (sistema triclinico) y **5b** (sistema monoclinico).

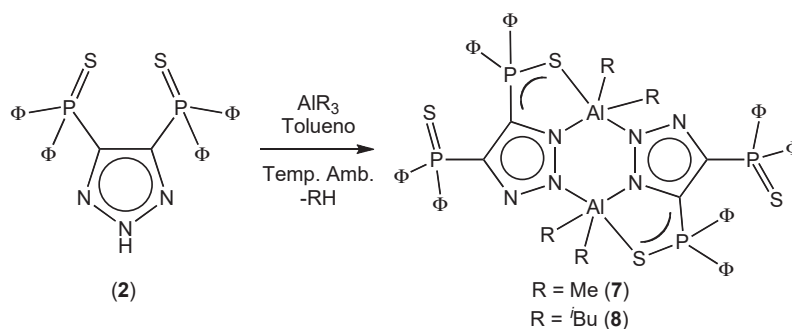
	<b>5a</b>	<b>5b</b>		<b>5a</b>	<b>5b</b>
Al(1)–O(1)	1.817(2)	1.822(3)	Al(1)-O(2)-P(2)	143.8(1)	137.3(2)
Al(1)–O(2)	1.808(2)	1.816(2)	O(1)-Al(1)-O(2)	99.0(1)	99.1(2)
Al(1)–C(27)	1.948(3)	1.943(4)	O(1)-Al(1)-C(27)	111.1(1)	107.2(2)
Al(1)–C(28)	1.946(3)	1.934(5)	O(2)-Al(1)-C(27)	106.6(1)	111.0(2)
P(1)–O(1)	1.522(2)	1.512(2)	O(1)-Al(1)-C(28)	108.5(1)	106.5(2)
P(2)–O(2)	1.514(2)	1.775(3)	O(2)-Al(1)-C(28)	110.5(1)	110.2(2)
Al(1)-O(1)-P(1)	143.2(1)	140.6(2)	C(28)-Al(1)-C(27)	119.3(1)	120.8(2)

Por otra parte, el anillo de siete miembros formado por los átomos Al-O-P-C-C-P-O no es plano en ninguno de los dos casos, existiendo una desviación media del plano  $\Delta$  igual a 0.16 Å para **5a** y 0.22 Å para **5b**. Asimismo, la suma de ángulos internos para un anillo plano de siete miembros corresponde a 900 °, en los casos de **5a** y **5b**, ambas corresponden 863.0 °.

5.1.1.2.2. Reacciones con  $[H\{4,5-(P(S)\Phi_2)_2tz\}]$  (**2**)

Preparación de  $[AlMe_2\{\kappa^3-N,N',S-(4,5-(P(S)\Phi_2)_2tz)\}(\mu-tz)]_2$  (**7**) y  $[Al^iBu_2\{\kappa^3-N,N',S-(4,5-(P(S)\Phi_2)_2tz)\}(\mu-tz)]_2$  (**8**)

Los compuestos  $[AlMe_2\{\kappa^3-N,N',S-(4,5-(P(S)\Phi_2)_2tz)\}(\mu-tz)]_2$  (**7**) y  $[Al^iBu_2\{\kappa^3-N,N',S-(4,5-(P(S)\Phi_2)_2tz)\}(\mu-tz)]_2$  (**8**) se prepararon a través de las reacciones ácido – base entre **2** y  $AlMe_3$  y  $Al^iBu_3$ , respectivamente, en donde se observó la eliminación del alcano correspondiente (esquema 6). Los compuestos se obtuvieron con buenos rendimientos (84% (**7**) y 72% (**8**)) como polvos blancos sensibles a la humedad y solubles en tolueno, benceno y diclorometano e insolubles en hexanos y pentano. Ambos compuestos son térmicamente estables pero sensibles a la humedad y al oxígeno, por lo que es necesario almacenarlos bajo atmósfera inerte.



Esquema 6. Preparación de los compuestos **7** y **8**.

Caracterización espectroscópica de  $[AlMe_2\{\kappa^3-N,N',S-(4,5-(P(S)\Phi_2)_2tz)\}(\mu-tz)]_2$  (**7**) y  $[Al^iBu_2\{\kappa^3-N,N',S-(4,5-(P(S)\Phi_2)_2tz)\}(\mu-tz)]_2$  (**8**)

Estos compuestos presentan en IR bandas intensas de vibración que corresponden a las frecuencias de los enlaces P=S ( $\tilde{\nu}$  681 (**7**) y 668 (**8**)  $cm^{-1}$ ) y P–S(Al) ( $\tilde{\nu}$  654 (**7**) y 640 (**8**)  $cm^{-1}$ ).

Las señales en  $^1H$ -RMN exhiben el patrón correspondiente al ligante desprotonado, que consiste en dos multipletes centrados en  $\delta$  7.85 y 6.95 ppm para **7** y en  $\delta$  7.85 y 6.85 ppm para **8** (ver figura 12). En ambos casos, el primer multiplete corresponde a los protones *orto* de los grupos fenilos e integra para 8H, mientras que el segundo multiplete corresponde a los protones *meta* y *para* e integra para 12H. Además del patrón de **2** desprotonado, en el espectro de  $^1H$ -RMN de los compuestos **7** y **8** se observan las señales indicativas de la presencia de Me (**7**) e <sup>i</sup>Bu (**8**). Primeramente, **7** presenta un singulete en  $\delta$  –0.12 ppm que integra para 6H (CH<sub>3</sub>). El compuesto **8**, por su parte, presenta un multiplete centrado en  $\delta$  2.05 ppm que integra para 2H (CH), y dos dobletes en  $\delta$  1.11

(12H) y 0.31 ppm (4H), que corresponden a CH<sub>3</sub> el primero y a CH<sub>2</sub> el segundo, de los dos grupos isobutilo.

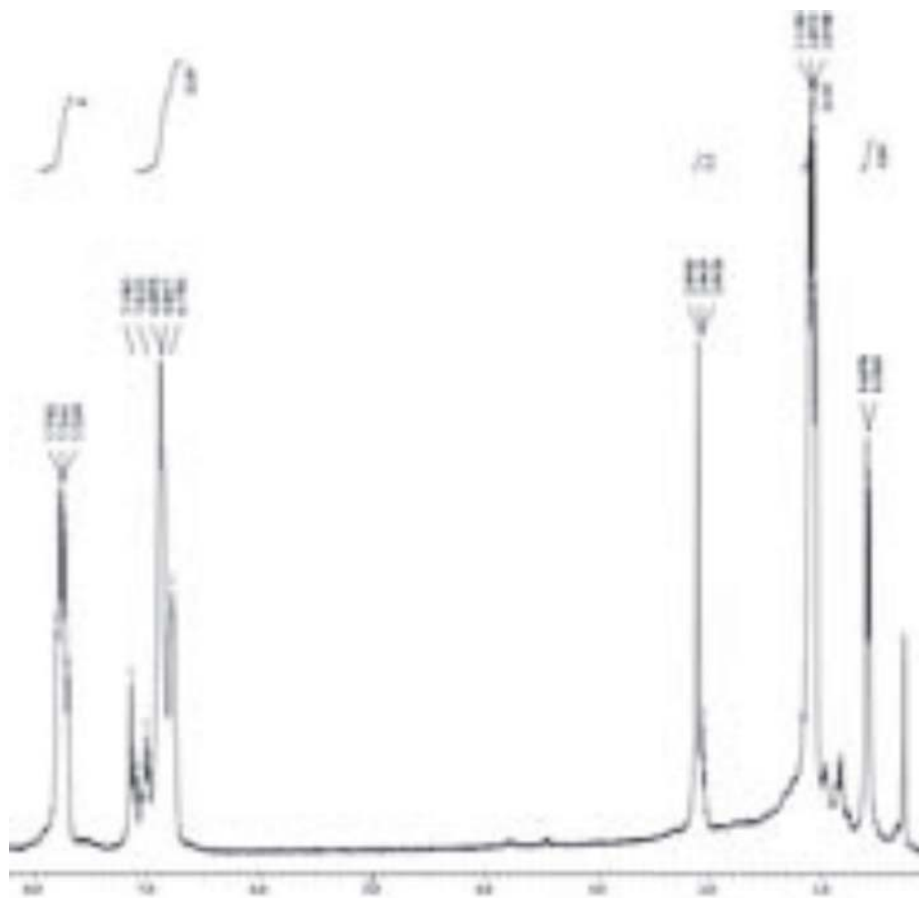


Figura 12. Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de **5**.

En los espectros de <sup>31</sup>P-RMN se observan dos señales sencillas: en  $\delta$  28.3 y 37.0 ppm para **7**, mientras que para **8** las señales aparecen en  $\delta$  27.5 y 38.1 ppm (figura 13), lo cual indica átomos de fósforo con entornos de coordinación distintos. En cuanto al espectro <sup>27</sup>Al-RMN, no fue posible observar la señal de **7**, pero el compuesto **8** exhibe una señal sencilla en 31 ppm ( $\tilde{\omega} = 246$  Hz) que corresponde a un átomo de aluminio pentacoordinado (ver figura 14).<sup>100</sup> Por último, la espectrometría de masas reveló pérdidas que corresponden a los fragmentos M<sup>+</sup>-2Me (**7**) y  $\frac{1}{2}$ M<sup>+</sup>-<sup>i</sup>Bu (**8**).

La evidencia espectroscópica sugiere que los compuestos **7** y **8** son especies diméricas en disolución con un modo de coordinación III (ver figura 6).



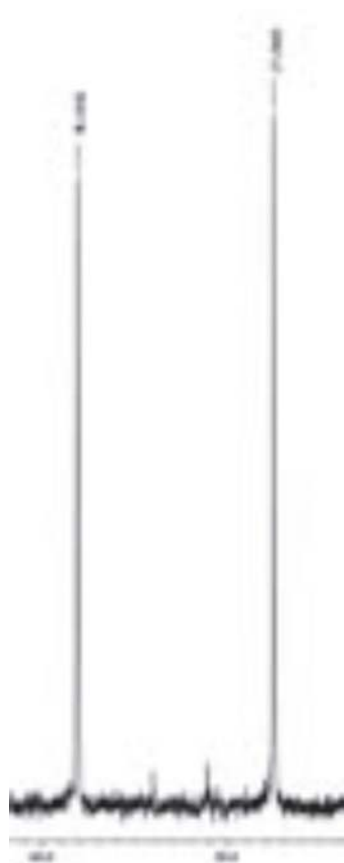


Figura 13. Recorte del espectro de  $^{31}\text{P}$ -RMN de **8**.

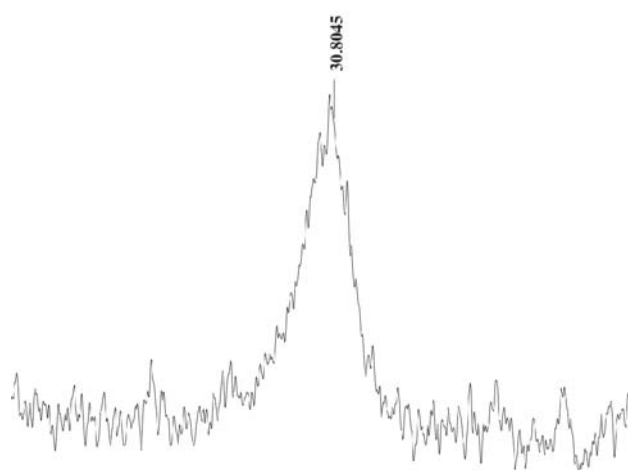


Figura 14. Recorte del espectro de  $^{27}\text{Al}$ -RMN de **8**.

Estructuras cristalinas de  $[AlMe_2\{\kappa^3-N,N',S-(4,5-(P(S)\Phi_2)_2tz)\}(\mu-tz)]_2$  (**7**) y  $[Al^iBu_2\{\kappa^3-N,N',S-(4,5-(P(S)\Phi_2)_2tz)\}(\mu-tz)]_2$  (**8**)

Las estructuras cristalinas de **7** y **8** son congruentes la evidencia espectroscópica. El compuesto **7** (figura 15, tabla 3) cristaliza en un sistema ortorrómbico con un grupo espacial  $Pca2_1$  con una molécula de **7** y una molécula de tolueno en la unidad asimétrica. Los cristales de **7** se obtuvieron de una disolución saturada de tolueno a temperatura ambiente. Este compuesto se encuentra formando un sistema bimetalico dimérico, que contiene cinco anillos fusionados, con un anillo central  $Al_2N_4$  común a las estructuras con Al y ligantes con azoles que poseen átomos de nitrógeno en posiciones 1 y 2. Los átomos de aluminio se encuentran en entornos pentacoordinados que se unen simultáneamente –formando un puente– a un átomo de azufre y a uno de nitrógeno N(1) de una unidad de ligante y al átomo de nitrógeno central N(2) de otra unidad de ligante.

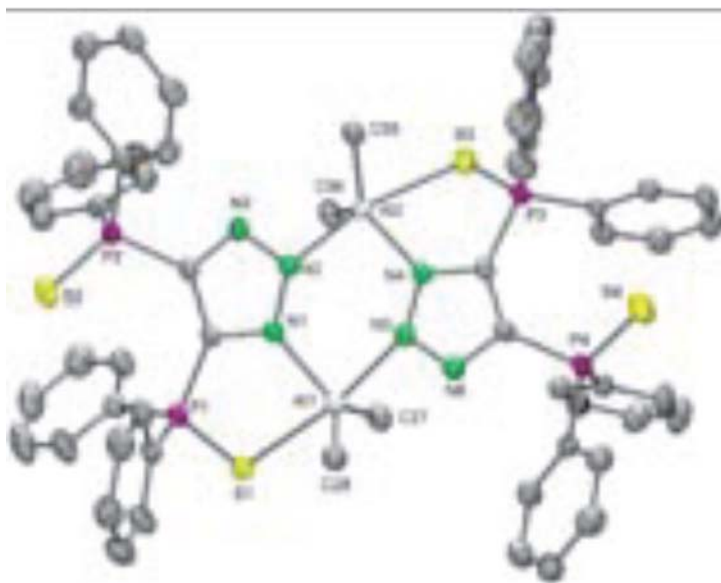


Figura 15. Estructura cristalina de **7** con elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad. Todos los átomos de hidrógeno se omitieron por claridad.

La distorsión presente en la geometría alrededor de los átomos de aluminio en **7** y **8** se determinó por el método de Addison y Rao, en donde se define el parámetro geométrico  $\tau$ , denominado *índice de trigonalidad* (figura 16).<sup>1</sup> Este parámetro se obtiene de  $\tau = (\alpha - \beta)/60$ . Para una bipirámide trigonal,  $\alpha = 180^\circ$  y  $\beta = 120^\circ$  por lo que  $\tau = 1$ , mientras que una pirámide de base cuadrada, en donde  $\alpha = \beta = 180^\circ$ ,  $\tau = 0$ .<sup>1</sup>

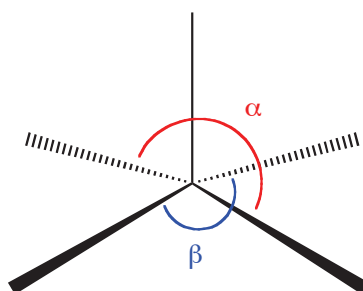


Figura 16. Ángulos que definen al índice de trigonalidad  $\tau$ .

En el compuesto **7**  $\alpha$  para Al(1) y Al(2) está descrita por S(1)-Al(1)-N(5) y S(3)-Al(2)-N(2), y tiene valores de 168.4(8) y 166.6(8) °, mientras que  $\beta$  se define por C(27)-Al(1)-N(1) y C(55)-Al(2)-N(4) con valores 117.3(2) y 111.9(2) °, respectivamente. Entonces en este compuesto  $\tau$  es de 0.85 y 0.91, por lo que ambos átomos de aluminio tienen geometrías cercanas a las de una bipirámide trigonal.

En el compuesto **8** los átomos de aluminio exhiben igualmente geometrías de bipirámide trigonal, con un  $\tau = 0.99$  y ángulos  $\alpha$  y  $\beta$  definidos por S(1)-Al(1)-N(2A) y C(27)-Al(1)-N(1) respectivamente de 170.7(6) y 110.9(2) °.

Las distancias de enlace Al-N en las posiciones ecuatoriales son comparables con los valores observados para compuestos con anillos centrales Al<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (1.988(2) y 1.997(2) Å), por ejemplo [AlMe<sub>2</sub>{( $\eta^1, \eta^1$ -pz)( $\mu$ -Al)}<sub>2</sub>] (1.964 Å; pz = 3,5-di-terbutilpirazol)<sup>3</sup> y [{AlMe<sub>2</sub>( $\eta^1, \eta^1$ -ind)( $\mu$ -Al)}<sub>2</sub>] (1.904 Å; ind = indazol).<sup>75</sup>

El anillo Al<sub>2</sub>N<sub>4</sub> de **7** no es plano, tiene un  $\Delta = 0.22$  Å mientras que la suma de sus ángulos internos es 692.6 °. El anillo Al<sub>2</sub>N<sub>4</sub> de acuerdo a las conformaciones conocidas para sistemas de hidrocarburos anulares de seis miembros es de bote torcido: el ángulo que forman los planos Al(1)-N(1)-N(2) y Al(2)-N(4)-N(5) es de 26.5 °. Cabe señalar que las conformaciones adoptadas tienen como fin minimizar las interacciones electrónicas y estéricas.<sup>101-103</sup>

Por su parte, el compuesto **8** (figura 17, tabla 3) es centrosimétrico, y cristaliza con un grupo espacial  $P\bar{1}$  en un sistema triclinico con la mitad de **8** en la unidad asimétrica. Al igual que **7**, **8** se obtuvo de una disolución concentrada de tolueno a temperatura ambiente. Este compuesto tiene un anillo central tendiente a la planaridad, con  $\Delta = 0.08$  ° y suma de ángulos internos de 713.6 °. Por lo tanto la influencia estérica de los grupos R sobre los centros metálicos es determinante: cuanto mayor sea el impedimento estérico, los heterociclos tienden a mayor planaridad. Por otro lado, y al

igual que en **7**, las distancias de enlace Al–N ecuatoriales y axiales (1.996(2) y 2.138(2) Å, respectivamente) son similares a compuestos ya informados con anillos Al<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, aunque las distancias de los enlaces axiales son significativamente mayores que en el compuesto **7**.

Las distancias de enlace Al–S de **7** (2.652 y 2.736 Å) y **8** (2.737 Å) son mayores que la media para los compuestos informados que contienen el enlace Al–S en entornos pentacoordinados (2.3 Å, ver figura A2). Sin embargo estas distancias son comparables con las de [AlMe(xytbmp)], (xytbmp = *o*-xilileneditio-bis(6-*t*Bu-4-metilfenol) (2.621(1) Å),<sup>103</sup> [(AlMe)<sub>2</sub>(□-tbop)] (tbop = 2,2'-tiobis-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenolato) (2.675(2) Å)<sup>104</sup> y [AlR<sub>2</sub>(-OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-SMe)]<sub>2</sub> (R = Me (promedio 2.738(5) Å, R = *t*Bu (2.778(1) Å)).<sup>105</sup>

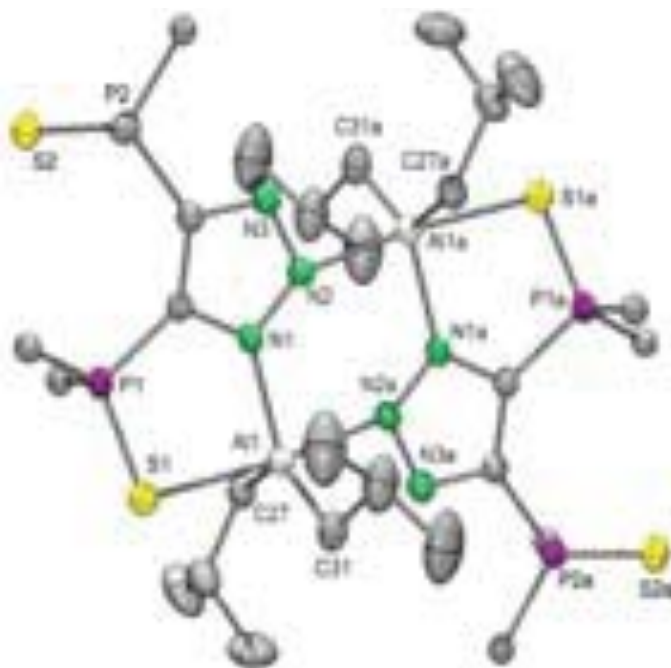


Figura 17. Estructura cristalina de **8** con elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad. Todos los átomos de hidrógeno y de carbono (excepto los de los grupos isobutilo y los *ipso*) de los anillos aromáticos se omitieron por claridad.

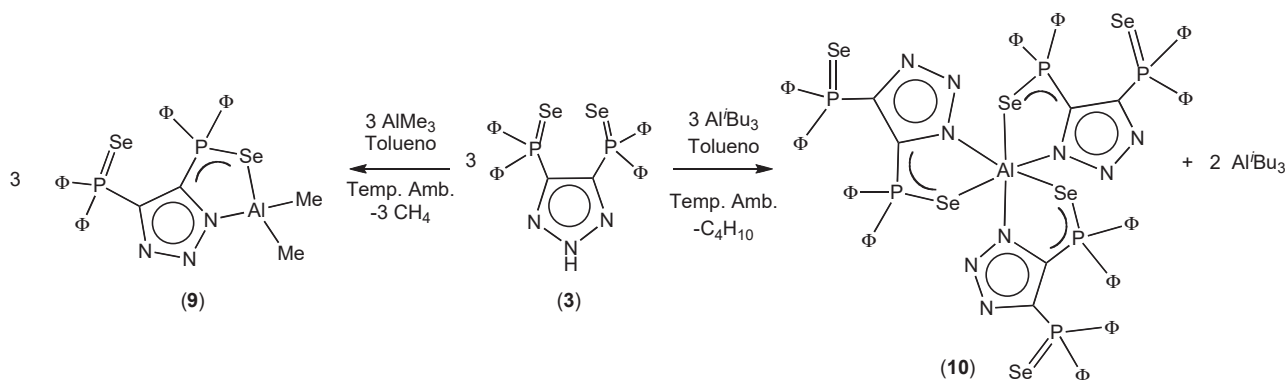
Tabla 3. Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) selectos para **7** y **8**.

	<b>7</b>	<b>8</b>		<b>7</b>	<b>8</b>
Al(1)–S(1)	2.652(1)	2.739(1)	Al(1)–S(1)–P(1)	94.5(1)	92.7(1)
Al(1)–N(1)	1.997(2)	1.996(2)	S(1)–Al(1)–N(1)	82.4(1)	82.0(1)
Al(1)–N(5), N(5A)	2.147(2)	2.138(2)	S(1)–Al(1)–N(5), N(5A)	168.4(1)	170.7(1)
Al(1)–C(27)	1.964(3)	1.968(3)	N(1)–Al(1)–N(5), N(5A)	88.3(1)	93.4(1)
Al(1)–C(28), C(31)	1.951(3)	1.971(3)	S(1)–Al(1)–C(27)	88.1(1)	93.4(1)
P(1)–S(1)	1.972(1)	1.960(1)	S(1)–Al(1)–C(28), C(31)	92.8(1)	87.0(3)
P(2)–S(2)	1.938(1)	1.940(1)	N(1)–Al(1)–C(27)	117.3(1)	110.9(1)
Al(2)–S(3)	2.736(1)	-	N(1)–Al(1)–C(28), C(31)	112.4(1)	117.3(2)
Al(2)–N(4)	1.988(2)	-	N(5), N(5A)–Al(1)–C(27)	90.0(1)	94.8(1)
Al(2)–N(2)	2.101(2)	-	N(5), N(5A)–Al(1)–C(28)	97.2(1)	90.8(3)
Al(2)–C(55)	1.946(3)	-	C(27)–Al(1)–C(28), C(31)	130.0(2)	131.3(2)
Al(2)–C(56)	1.970(3)	-	Al(2)–S(3)–P(3)	93.4(1)	-
P(3)–S(3)	1.966(1)	-	S(3)–Al(2)–N(4)	80.8(1)	-
P(4)–S(4)	1.940(1)	-	S(3)–Al(2)–N(2)	166.6(1)	-
			N(2)–Al(2)–N(4)	89.7(1)	-
			S(3)–Al(2)–C(55)	93.4(1)	-
			S(3)–Al(2)–C(56)	85.4(1)	-
			N(4)–Al(2)–C(55)	111.9(1)	-
			N(4)–Al(2)–C(56)	120.6(1)	-
			N(2)–Al(2)–C(55)	99.0(1)	-
			N(2)–Al(2)–C(56)	91.4(1)	-
			C(55)–Al(2)–C(56)	126.4(2)	-

5.1.1.2.3. Reacciones con  $[H\{4,5-(P(Se)\Phi_2)_2tz\}]$  (**3**)

Preparación de  $[AlMe_2\{\kappa^2-N,Se-(4,5-(P(Se)\Phi_2)_2tz)\}]$  (**9**) y  $[Al\{\kappa^2-N,Se-(4,5-(P(Se)\Phi_2)_2tz)\}_3]$  (**10**)

Los compuestos  $[AlMe_2\{\kappa^2-N,Se-(4,5-(P(Se)\Phi_2)_2tz)\}]$  (**9**) y  $[Al\{\kappa^2-N,Se-(4,5-(P(Se)\Phi_2)_2tz)\}_3]$  (**10**) se obtuvieron a través de las reacciones ácido – base entre el compuesto **3** y  $AlR_3$ , en donde se observó la eliminación del alcano correspondiente como un burbujeo vigoroso (esquema 7). Estos compuestos se obtuvieron respectivamente con rendimientos de 60 y 98 % como polvos blancos de olor desagradable y solubles en tolueno, benceno y diclorometano pero insolubles en hexanos y pentano. Ambos compuestos sumamente sensibles a la humedad y al oxígeno, por lo que es necesario almacenarlos bajo atmósfera inerte.



Esquema 7. Preparación de los compuestos **9** y **10**.

Caracterización espectroscópica de  $[AlMe_2\{\kappa^2-N,Se-(4,5-(P(Se)\Phi_2)_2tz)\}]$  (**9**) y  $[Al\{\kappa^2-N,Se-(4,5-(P(Se)\Phi_2)_2tz)\}_3]$  (**10**)

El compuesto **9** exhibe en el espectro de IR las bandas de vibración que corresponden a  $P=Se$  y  $P-Se(Al)$  en  $\tilde{\nu}$   $601$  y  $564\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. En  $^1H$ -RMN, **9** presenta las señales típicas para  $[H\{4,5-(P(Se)\Phi_2)_2tz\}]$  (**3**) desprotonado, es decir un multiplete centrado en  $\delta$   $7.80$  ppm que integra para los ocho protones *orto* de los grupos fenilos y otro multiplete en  $\delta$   $6.77$  ppm que corresponde a los  $12H$  restantes (*meta* y *para*) de los fenilos. Además de estas señales típicas, en el espectro de  $^1H$ -RMN de **9** se ve una señal sencilla en  $\delta$   $-0.18$  ppm que corresponde a  $Al(CH_3)_2$ .

El espectro de  $^{31}P$ -RMN por otro lado, presenta dos señales sencillas con satélites atribuibles a los acoplamientos  $^{31}P-^{77}Se$  en  $\delta$   $21.9$  ppm ( $^1J_{P-Se} -750$  Hz) y  $23.5$  ppm ( $^1J_{P-Se} -594$  Hz), que corresponden a  $P=Se$  y  $P-Se(Al)$  respectivamente. Asimismo, en el espectro de  $^{77}Se$ -RMN el compuesto **9** exhibe dos señales dobles centradas en  $\delta$   $-91.9$  ppm ( $^1J_{Se-P} = -594$  Hz) y  $-244.9$  ppm ( $^1J_{Se-P}$

$\rho = -750$  Hz). La diferencia entre ambos desplazamientos, así como sus constantes de acoplamiento es congruente con la coordinación de sólo un átomo de selenio al metal asimétricamente. Lo anterior, aunado a una señal ancha en  $^{27}\text{Al}$ -RMN en 165 ppm ( $\tilde{\omega}_{1/2} = 3130$  Hz)<sup>100</sup> que corresponde a un átomo de aluminio tetracoordinado, sugiere que en disolución el compuesto **9** es monomérico y que el ligante está coordinado a  $\text{Al}(\text{CH}_3)_2$  mediante un átomo de Se y N(1), formando un anillo de cinco miembros (modo II, Figura 6).

Por último, el espectro de masas de **9** muestra un pico en  $m/z$  en 636, que se asigna al fragmento  $\text{M}^+ - \text{Me}$ .

El compuesto **10** presenta en el espectro IR bandas de vibración en  $\tilde{\nu}$  611 (P=Se) y 537 (P-Se(Al))  $\text{cm}^{-1}$ . En  $^1\text{H}$ -RMN **10** exhibe una señal múltiple entre  $\delta$  7.8 y 8.1 ppm que integra para 60H que corresponde a tres unidades de ligante desprotonado (protones *orto*, *meta* y *para* de los grupos fenilos de **3**), y ausencia de señales en la zona alifática.

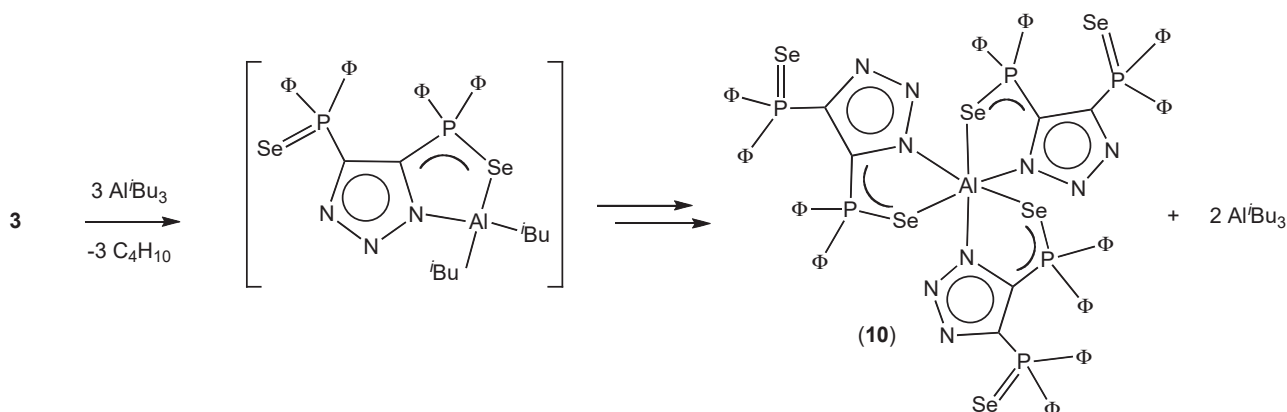
A su vez, el espectro de  $^{31}\text{P}$ -RMN revela para **10** dos señales sencillas. La primera en  $\delta$  18.3 ppm ( $^1J_{\text{P-Se}} = -749$  Hz) y la segunda en  $\delta$  19.4 ppm ( $^1J_{\text{P-Se}} = -562$  Hz), que corresponden a P=Se y P-Se(Al), respectivamente. El espectro de  $^{27}\text{Al}$ -RMN de este compuesto tiene una señal sencilla que es delgada en  $\delta$  15 ppm ( $\tilde{\omega}_{1/2} = 45$  Hz), lo que implica la existencia de un átomo de aluminio con número de coordinación seis.<sup>100</sup> La evidencia espectroscópica recién discutida es una indicación de que en disolución **10** es un trisquelato en donde cada uno de los ligantes exhibe un modo de coordinación II (figura 6).

Para poder proponer un mecanismo de formación de **10**, así como para verificar o descartar la existencia de un producto análogo a **9** como intermediario, se realizó el seguimiento de la reacción de obtención de **10** mediante resonancia magnética multinuclear ( $^1\text{H}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ) en un tubo de resonancia cerrado bajo atmósfera inerte. Los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN se tomaron cada 10 min durante las dos primeras horas, seguidos de mediciones cada hora durante las dos siguientes. Los espectros de  $^{31}\text{P}$ -RMN se tomaron cada 30 min durante las dos primeras horas, y luego cada hora durante las ocho siguientes. Los espectros de  $^{27}\text{Al}$  y  $^{77}\text{Se}$ -RMN se tomaron cada dos horas durante 10 h (ver Sección Experimental para mayores detalles).

Tabla 4. Desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento en  $^{31}\text{P}$  y  $^{77}\text{Se}$ -RMN para los compuestos **9**, **10** y  $[\text{Al}^i\text{Bu}_2\{\kappa^2\text{-N,Se-(4,5-(P(Se)\Phi)_2\text{tz})}\}]$ .

Compuesto		$^{31}\text{P}$	$^1J_{\text{P-Se}}$	$^{77}\text{Se}$	$^1J_{\text{Se-P}}$
		[ppm]	[Hz]	[ppm]	[Hz]
$[\text{AlMe}_2\{\kappa^2\text{-N,Se-(4,5-(P(Se)\Phi)_2\text{tz})}\}]$ ( <b>9</b> )	P=Se	21.9	-750	-244.9	-750
	P-Se(Al)	23.5	-594	-91.9	-594
$[\text{Al}\{\kappa^2\text{-N,Se-(4,5-(P(Se)\Phi)_2\text{tz})}\}_3]$ ( <b>10</b> )	P=Se	18.3	-749	-243.0	-749
	P-Se(Al)	19.4	-562	-86.5	-562
$[\text{Al}^i\text{Bu}_2\{\kappa^2\text{-N,Se-(4,5-(P(Se)\Phi)_2\text{tz})}\}]$	P=Se	18.1	-766	-253.0	-766
	P-Se(Al)	19.6	-634	-85.8	-634

A una una disolución de **3** se añadió una disolución de  $\text{Al}^i\text{Bu}_3$  en  $\text{C}_6\text{D}_6$  a 25 °C. Dentro del equipo de resonancia, la temperatura se aumentó 10 °C cada 15 min hasta 80 °C, y se mantuvo a 80 °C hasta que sólo se observó **10**. A través de este seguimiento, fue posible identificar en la formación de  $[\text{Al}\{\kappa^2\text{-N,Se-(4,5-(P(Se)\Phi)_2\text{tz})}\}_3]$  (**10**) a  $[\text{Al}^i\text{Bu}_2\{\kappa^2\text{-N,Se-(4,5-(P(Se)\Phi)_2\text{tz})}\}]$  como intermediario (esquema 8).



Esquema 8. Formación del compuesto **10**.

El compuesto  $[\text{Al}^i\text{Bu}_2\{\kappa^2\text{-N,Se-(4,5-(P(Se)\Phi)_2\text{tz})}\}]$  en  $^1\text{H}$ -RMN exhibe las señales aromáticas características de **3** desprotonado, es decir tres señales múltiples que integran para cuatro protones *orto*, ocho *meta* y dos *para* en  $\delta$  7.77, 7.31 y 7.42 ppm, respectivamente. Además en la zona alifática presenta una señal múltiple centrada en  $\delta$  1.98 ppm que se asigna a los 2H de  $[\text{Al}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ , así como dos señales dobles en  $\delta$  0.94 y 0.35 ppm, que corresponden cada una a los 12H de  $[\text{Al}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}_2]$  y los 4H de  $[\text{Al}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ . Las constantes de acoplamiento de los isobutilos son  $^3J = 6.2$  Hz y 6.4 Hz, lo que es congruente con estos grupos.<sup>106</sup>



El intermediario propuesto en el esquema 8 en  $^{31}\text{P}$ -RMN, muestra dos señales sencillas con satélites que indican acoplamientos  $^{31}\text{P}$ - $^{77}\text{Se}$ . La primera señal, asignada a  $\text{P}=\text{Se}$  se encuentra en  $\delta$  18.1 ppm, mientras que la segunda está en  $\delta$  19.6 ppm y corresponde a  $\text{P}-\text{Se}(\text{Al})$ . Las constantes de acoplamiento  $^1J$   $^{31}\text{P}$ - $^{77}\text{Se}$  corresponden a  $-766$  y  $-634$  Hz. Asimismo, el espectro de  $^{77}\text{Se}$ -RMN revela dos señales dobles, en  $\delta$   $-85.8$  ( $^1J_{\text{Se-P}} = -634$  Hz) y  $-253.8$  ppm ( $^1J_{\text{Se-P}} = -766$  Hz), asignadas a  $\text{Se}-\text{Al}$  y  $\text{Se}=\text{P}$  respectivamente. Para este compuesto no fue posible observar ninguna señal en el espectro de  $^{27}\text{Al}$ -RMN.<sup>100</sup>

A partir de los  $50$  °C en  $^1\text{H}$ -RMN la integración de señales de los grupos isobutilos del citado compuesto intermediario, disminuyen hasta desaparecer, dando lugar a señales que corresponden al reactivo de partida  $\text{Al}^i\text{Bu}_3$

Por otra parte, en  $^{31}\text{P}$ -RMN también a partir de los  $50$  °C, adicional a las señales que corresponden a  $[\text{Al}^i\text{Bu}_2\{\kappa^2\text{-N,Se-(4,5-(P(Se)\Phi_2)_2\text{tz})}\}]$  ( $\delta$  23.5 y 18.8 ppm), se empiezan a observar las señales que corresponden a  $[\text{Al}\{\kappa^2\text{-N,Se-(4,5-(P(Se)\Phi_2)_2\text{tz})}\}_3]$  (**10**) ( $\delta$  19.3, 17.8 ppm). Esto mismo ocurre en  $^{77}\text{Se}$ -RMN, en donde las señales dobles en  $\delta$   $-85.8$  y  $-253.8$  ppm del producto transiente disminuyen hasta desaparecer dando lugar a  $\delta$   $-86.5$  ppm y  $-243$  ppm. Paralelamente a lo anterior, en  $^{27}\text{Al}$ -RMN la aparición de la señal que corresponde a **10** en  $\delta$  15 ppm, la cual es consistente con un compuesto hexacoordinado.<sup>100</sup>

De manera adicional, se intentó obtener el compuesto **10** de manera directa y sin calentamiento, a partir de la reacción entre **3** y  $\text{Al}^i\text{Bu}_3$  una relación 3:1, sin embargo, únicamente se aisló una mezcla compleja de productos que no se lograron separar ni identificar. A partir de este experimento y aunado a lo mencionado antes, el proceso de redistribución de ligantes parece ser el proceso más probable. Cabe mencionar que este tipo de procesos está informado también para compuestos de galio conteniendo selenio como  $[\text{Ga}\{\kappa^2\text{-Se,Se}'\text{-(N(SeP}\Phi_2)_2)\}_2][\text{GaCl}_4]^{37}$  y  $[\text{Ga}\{\kappa^2\text{-S,Se-N(SP}^i\text{Pr}_2)(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)\}_2][\text{GaCl}_4]$ .<sup>52</sup>

#### *Estructura cristalina de $[\text{Al}\{\kappa^2\text{-N,Se-(4,5-(P(Se)\Phi_2)_2\text{tz})}\}_3]$ (**10**)*

Los cristales de **10** se obtuvieron como gemelos de una disolución sobresaturada de tolueno que se enfrió lentamente desde  $80$  °C a temperatura ambiente. El compuesto **10** (figura 18, tabla 5) cristaliza en un sistema triclinico con un grupo espacial  $\text{P}\bar{1}$ . En la unidad asimétrica tiene una molécula de **10** y una molécula de tolueno. Estos cristales son amarillentos y de olor característico sumamente desagradable.

La estructura de **10** es congruente con lo observado en disolución. La geometría del átomo de aluminio hexacoordinado en **10** se considera octaédrica: los ángulos *trans* N-Al-Se son cercanos a 180 ° (175.0 (1), 178.3 (1) y 175.4 (1) °). Las distancias de enlace Al-N ( $\sum r_{\text{cov}} \text{Al,N} = 2.03 \text{ \AA}$ )<sup>40</sup> en **10** son las más cortas de todos los compuestos de aluminio descritos en este trabajo con 1.981 (3), 1.978 (3) y 1.966 (3) Å. Este comportamiento también se observa en el enlace Al-Se, en donde las distancias son 2.557(1), 2.559(1) y 2.539(1) Å, lo cual parecería poco probable desde el punto de vista de la teoría de acidez y blandura de Pearson.<sup>21</sup> Estas distancias son similares a la suma de los radios covalentes ( $\sum r_{\text{cov}} \text{Al,Se} = 2.57 \text{ \AA}$ ),<sup>40</sup> y similares a las informadas para los compuestos tetracoordinados  $[\text{Me}_2\text{Al}\{\Phi\text{P}(\text{Se})(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NH}^t\text{Bu})\}]$ , (2.510(1) y 2.187(1) Å)<sup>33</sup> y  $[(\text{Me}_2\text{Al})_3\{\text{P}(\text{Se})(\text{CH}_2\text{N}\Phi)_2\}_2(\text{AlMe}_3)]$  (2.510(1) y 2.239(2) Å).<sup>107</sup>

Los anillos de cinco miembros que forman el trisquelato como producto de la coordinación de **3** mediante un átomo de Se y N, tienden a la planaridad con un  $\Delta$  promedio de 0.04 Å y suma de ángulos internos de 550.1, 547.8 y 539°. Los ángulos que forman los planos que definen C-P-Se-Al-N respecto a los anillos triazólicos a los que están unidos tienen valores de 2.8, 11.0 y 11.1 °.

Esta es la primera vez que se informa una estructura cristalina que contiene un átomo de aluminio hexacoordinado con enlaces Al-Se. También es el primer trisquelato informado con  $[\text{H}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\Phi)_2\text{tz}\}]$  (**3**).

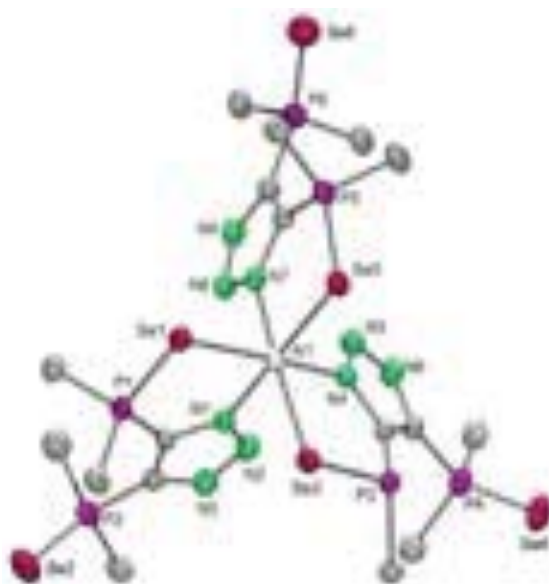


Figura 18. Estructura cristalina de **10** con elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad. Todos los átomos de hidrógeno y de carbono (excepto los *ipso* de los fenilos) se omitieron por claridad.

Tabla 5. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) selectos para **10**

Al(1)–Se(1)	2.557(1)	Al(1)–Se(1)–P(1)	95.0(1)
Al(1)–Se(3)	2.559(1)	Al(1)–Se(3)–P(3)	94.2(1)
Al(1)–Se(5)	2.539(1)	Se(1)–Al(1)–Se(3)	89.5(1)
P(1)–Se(1)	2.150(1)	Se(1)–Al(1)–Se(5)	87.9(1)
P(2)–Se(2)	2.096(1)	Se(3)–Al(1)–Se(5)	85.8(1)
P(3)–Se(3)	2.161(1)	Se(1)–Al(1)–N(1)	88.7(1)
P(4)–Se(4)	2.100(1)	Se(1)–Al(1)–N(4)	178.3(1)
P(5)–Se(5)	2.157(1)	Se(1)–Al(1)–N(7)	91.8(1)
P(6)–Se(6)	2.100(1)	Se(3)–Al(1)–N(1)	90.5(1)
Al(1)–N(1)	1.981(3)	Se(3)–Al(1)–N(4)	89.0(1)
Al(1)–N(4)	1.978(3)	Se(3)–Al(1)–N(7)	175.4(1)
Al(1)–N(7)	1.966(3)	Se(5)–Al(1)–N(1)	175.0(1)
		Se(5)–Al(1)–N(4)	92.7(1)
		Se(5)–Al(1)–N(7)	89.8(1)
		N(7)–Al(1)–N(4)	89.8(1)
		N(1)–Al(1)–N(4)	90.6(1)

#### 5.1.1.2.4. Reacciones con $[H\{4,5-(P\Phi_2)_2tz\}]$ (**4**)

Preparación de  $[AlMe_2\{\kappa^2-N,N'-(4,5-(P\Phi_2)_2tz)\}(\mu-tz)]_2$  (**11**) y  $[Al^iBu_2\{\kappa^2-N,N'-(4,5-(P\Phi_2)_2tz)\}(\mu-tz)]_2$  (**12**)

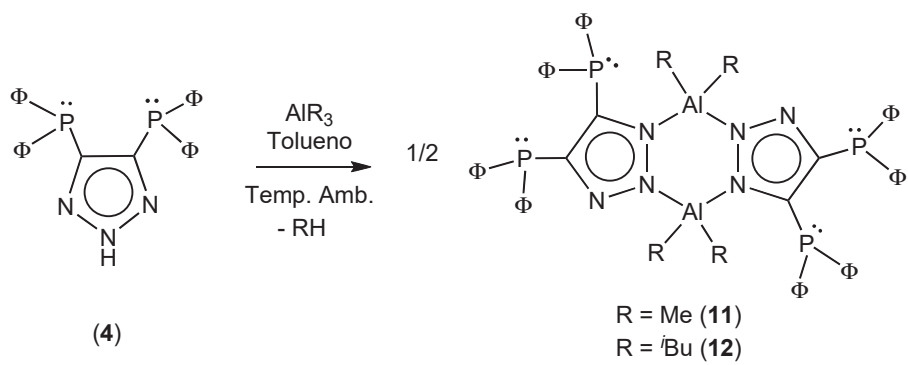
Los compuestos  $[AlMe_2\{\kappa^2-N,N'-(4,5-(P\Phi_2)_2tz)\}(\mu-tz)]_2$  (**11**) y  $[Al^iBu_2\{\kappa^2-N,N'-(4,5-(P\Phi_2)_2tz)\}(\mu-tz)]_2$  (**12**) se prepararon a través de las reacciones ácido – base entre el compuesto **4** y  $AlMe_3$  y  $Al^iBu_3$  respectivamente, en donde se observó el burbujeo vigoroso de la eliminación del alcano correspondiente (esquema 9). El compuesto **11** se obtuvo con 60 % de rendimiento, mientras que **12** con el 76 %. Ambos compuestos son ligeramente solubles en tolueno, benceno, clorobenceno y diclorometano pero insolubles en hexanos y pentano. Asimismo, los dos compuestos son térmicamente estables pero sumamente sensibles a la humedad y al oxígeno, por lo que es necesario almacenarlos bajo atmósfera inerte. Es importante precisar que sin importar la relación molar empleada, se obtuvieron los mismos compuestos.

*Caracterización espectroscópica de  $[AlMe_2\{\kappa^2-N,N'-(4,5-(P\Phi_2)_2tz)\}(\mu-tz)]_2$  (**11**) y  $[Al^iBu_2\{\kappa^2-N,N'-(4,5-(P\Phi_2)_2tz)\}(\mu-tz)]_2$  (**12**)*

El compuesto **11** exhibe en  $^1H$ -RMN las señales características del ligante **4** desprotonado, es decir un multiplete centrado en  $\delta$  7.41 ppm (8H, (*o*- $C_6H_5$ )) y otro en  $\delta$  7.21 ppm [12 H, (*m*-, *p*- $C_6H_5$ )], así como una señal sencilla en  $\delta$  -0.51 ppm que corresponde a  $Al(CH_3)_2$ . Por otro lado, en  $^{31}P$ -RMN, este compuesto presenta dos señales sencillas en  $\delta$  -34.4 y -37.7 ppm. La anterior evidencia, así como la tendencia mencionada a formar anillos  $Al_2N_4$  por parte de los triazoles con varios reactivos de aluminio, permite proponer una estructura dimérica con este tipo de anillo central que involucra a los átomos de aluminio en entornos tetracoordinados que se unen simultáneamente – formando un puente– a un átomo de nitrógeno de una unidad de ligante y a un segundo átomo de nitrógen de otra unidad de ligante.

Por otra parte, además de las señales características del **4** desprotonado **12** exhibe en  $^1H$ -RMN un multiplete centrado en  $\delta$  0.86 ppm, que integra para dos protones y corresponde a  $Al\{CH_2CH(CH_3)_2\}_2$ . También se observan dos dobletes centrados en  $\delta$  1.86 y en 0.86 ppm que integran para cuatro y 12 protones respectivamente, y corresponden a  $Al\{CH_2CH(CH_3)_2\}_2$  y  $Al\{CH_2CH(CH_3)_2\}_2$ . En  $^{31}P$ -RMN es posible observar dos señales sencillas en  $\delta$  -34.4 y -38.0 ppm. Basados en lo anterior, se propone una estructura análoga a la propuesta para **11**.

Para estos dos compuestos no fue posible observar señales en los espectros de  $^{27}Al$ -RMN.

Esquema 9. Preparación de los compuestos **11** y **12**.

### 5. 1. 1. 3. Reacciones en exceso molar

Para estudiar la influencia de la relación molar en las reacciones – ácido base entre **1–3** y los reactivos seleccionados de trialquilaluminio, se llevaron a cabo las reacciones en exceso molar de  $\text{AlMe}_3$  y  $\text{Al}^i\text{Bu}_3$  (1:2), las que resultaron en la variedad de compuestos que se muestran en los esquemas 10 y 11.

#### 5.1.1.3.1. Reacciones con $[\text{H}\{4,5\text{-(P(O)}\Phi_2)_2\text{tz}}]$ (**1**)

*Preparación de  $[\text{AlMe}_2\{\kappa^2\text{-O,O'-(4,5-(P(O)}\Phi_2)_2\text{tz})\}\{N'\text{-AlMe}_3\}]$  (**13**) y  $[\text{Al}^i\text{Bu}_2\{\kappa^2\text{-O,O'-(4,5-(P(O)}\Phi_2)_2\text{tz})\}\{N'\text{-Al}^i\text{Bu}_3\}]$  (**14**)*

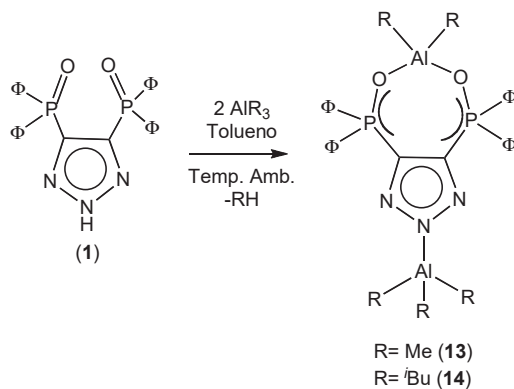
Los compuestos  $[\text{AlMe}_2\{\kappa^2\text{-O,O'-(4,5-(P(O)}\Phi_2)_2\text{tz})\}\{N'\text{-AlMe}_3\}]$  (**13**) y  $[\text{Al}^i\text{Bu}_2\{\kappa^2\text{-O,O'-(4,5-(P(O)}\Phi_2)_2\text{tz})\}\{N'\text{-Al}^i\text{Bu}_3\}]$  (**14**) se prepararon a través de la reacción ácido – base y eliminación del alcano correspondiente (esquema 10). El compuesto **13** se obtuvo como un sólido blanco y el **14** se obtuvo como un aceite amarillento, ambos con buenos rendimientos (75 % (**13**) y 96 % (**14**)). Los compuestos son solubles en tolueno, benceno y diclorometano e insolubles en hexanos y pentano. Estos compuestos son térmicamente estables pero sensibles a la humedad y al oxígeno, por lo que es necesario almacenarlos bajo atmósfera inerte.

*Caracterización espectroscópica de  $[\text{AlMe}_2\{\kappa^2\text{-O,O'-(4,5-(P(O)}\Phi_2)_2\text{tz})\}\{N'\text{-AlMe}_3\}]$  (**13**) y  $[\text{Al}^i\text{Bu}_2\{\kappa^2\text{-O,O'-(4,5-(P(O)}\Phi_2)_2\text{tz})\}\{N'\text{-Al}^i\text{Bu}_3\}]$  (**14**)*

El compuesto **13** presenta una banda de vibración en IR para el enlace P–O en  $\tilde{\nu}$  810  $\text{cm}^{-1}$ , pero no tiene la banda en alrededor de 1055  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al grupo P=O. Por otra parte, en  $^1\text{H}$ -RMN, además de las señales aromáticas características de **1** desprotonado, presenta dos singuletes en  $\delta$  0.29 y 0.33 ppm, que integran para nueve y seis protones, respectivamente. En  $^{31}\text{P}$ -RMN sólo se observa una señal sencilla en  $\delta$  36.9 ppm (Figura 19), a mayor frecuencia que **1** (18.2, 22.7 ppm).

Por su parte, el compuesto **14** presenta en IR una sola banda de estiramiento P–O en  $\tilde{\nu}$  821  $\text{cm}^{-1}$ , desplazamientos en la zona alifática de  $^1\text{H}$ -RMN que integran para dos ( $\text{Al}^i\text{Bu}_2$ ) y tres grupos isobutilos ( $\text{Al}^i\text{Bu}_3$ ) unidos a dos centros metálicos distintos y una sola señal en  $^{31}\text{P}$ -RMN ( $\delta$  36.3 ppm). Para ninguno de estos dos compuestos fue posible observar señales en los espectros de  $^{27}\text{Al}$ -RMN.

La evidencia espectroscópica de **13** y **14** sugiere la formación de compuestos bimetalicos en donde un  $\text{AlR}_2$  se coordina simétricamente a ambos átomos de oxígeno (modo I, figura 6) y un  $\text{AlR}_3$  está coordinado al átomo de nitrógeno central del anillo triazólico, formando un aducto (esquema 11).



Esquema 10. Preparación de los compuestos **13** y **14**.

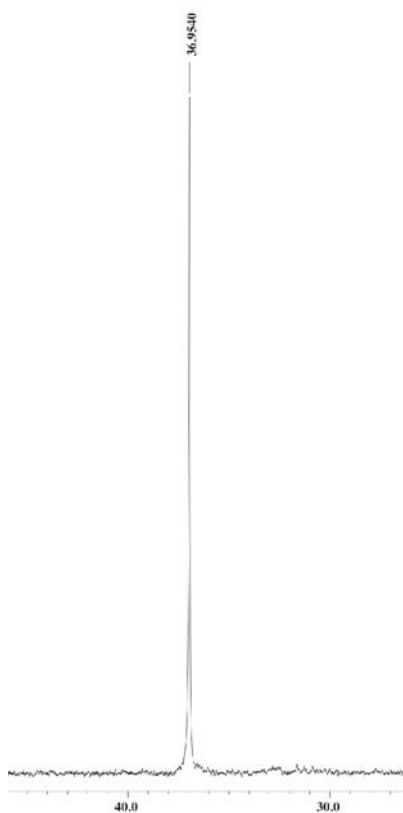


Figura 19. Recorte del espectro de  $^{31}\text{P}$ -RMN de **14**.

*Estructura cristalina de  $[\text{AlMe}_2\{\kappa^2\text{-O,O'-(4,5-(P(O)\Phi_2)_2\text{tz})\}_1\{N'\text{-AlMe}_3\}]$  (**13**)*

Se obtuvieron cristales del compuesto **13** a partir de una mezcla de tolueno/hexano a temperatura ambiente. El compuesto cristaliza con dos moléculas cristalográficamente independientes ( $a$  y  $b$  en la tabla 6), en un sistema ortorrómbico con grupo espacial  $Pca2_1$ . Como se puede apreciar en la figura 20, existe un desorden posicional en el cual hay ocupación de un átomo de cloro Cl(1) en C(30). Dicha ocupación es del 52% de cloro, por 48% de carbono. Conviene precisar que la contaminación de cloro posiblemente proviene de un lote de  $[H\{4,5-(P(O)\Phi_2)_2tz\}]$  (**1**) de menor calidad que el usado en el resto de las reacciones con **1**, como consecuencia es probable que el lote del que provino el ligante usado en esta reacción haya sido el clorhidrato de **1**.

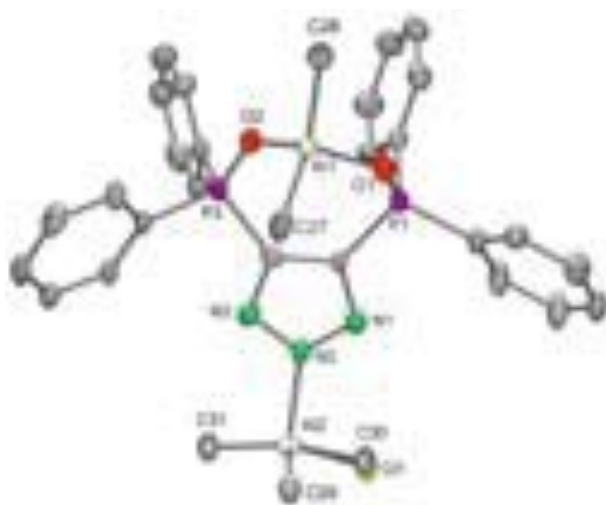


Figura 20. Estructura cristalina de **13** con elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad. Todos los átomos de hidrógeno se omitieron por claridad.

En estado sólido **13** tiene dos átomos de aluminio tetracoordinados: el primero es una unidad  $AlMe_2$  y se coordina simétricamente  $O,O'$  a  $[H\{4,5-(P(O)\Phi_2)_2tz\}]$  (**1**). El segundo átomo de aluminio es una unidad de  $AlMe_3$  se coordina por N(2) formando un aducto. El anillo de siete miembros que se forma como consecuencia de la coordinación simétrica del ligante no es plano, tiene un  $\Delta = 0.32$  Å y la suma de sus ángulos internos es  $853.4^\circ$ . Este anillo es de menor planaridad que el formado en **5** ( $\Delta = 0.16$  Å,  $860.0^\circ$ ).

Las distancias de enlace Al–O (1.830(3) y 1.850(3) Å) son mucho menores que la suma de radios covalentes ( $\sum r_{cov} Al,O = 2.87$  Å)<sup>40</sup> y similares a las de **5** (1.817(2) y 1.808(2) Å). Esto implica que la distribución electrónica en este modo de coordinación varía poco, aún cuando N(2) participa en un enlace dativo, lo cual es esperado, pues el par electrónico que participa de tal enlace no participa en la deslocalización electrónica.



Resulta interesante que únicamente con el lote de menor calidad citado fue posible obtener cristales de características adecuadas para análisis de difracción de rayos-X. Sin embargo, esto parece indicar que es necesario un centro metálico de mayor acidez que un  $\text{AlMe}_3$  para que sean estables y cristalinos los aductos con **1**.

En este tenor se realizaron las reacciones para la obtención de aductos heterobimetálicos con los compuestos **5–10** y  $\text{GaMe}_3$  (de menor acidez de Lewis que  $\text{AlMe}_3$ ). En todos los casos únicamente se recuperaron las materias primas, lo que sugiere que es necesaria la presencia de  $\text{MR}_3$  de mayor acidez que  $\text{GaMe}_3$  para formar aductos.

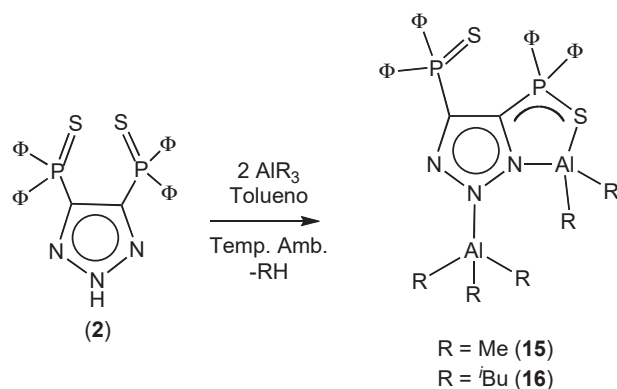
Tabla 6. Distancias de enlace ( $\text{\AA}$ ) y ángulos ( $^\circ$ ) selectos para las dos moléculas cristalográficamente independientes (*a* y *b*) del compuesto **13**.

Al(1)–O(1)	1.830(3)	Al(3)–O(3)	1.826(3)
Al(1)–O(2)	1.850(3)	Al(3)–O(4)	1.819(3)
Al(2)–N(2)	1.964(3)	Al(4)–N(5)	2.000(3)
Al(1)–C(27)	1.931(5)	Al(3)–C(58)	1.939(5)
Al(1)–C(28)	1.938(4)	Al(3)–C(59)	1.948(4)
Al(2)–C(29)	1.937(4)	Al(4)–C(60)	1.945(4)
Al(2)–C(30)	1.991(4)	Al(4)–C(61)	1.998(4)
Al(2)–C(31)	1.975(4)	Al(4)–C(62)	1.949(4)
Al(2)–Cl(1)	2.129(2)	Al(4)–Cl(2)	2.148(2)
P(1)–O(1)	1.513(3)	P(3)–O(3)	1.510(3)
P(2)–O(2)	1.507(3)	P(4)–O(4)	1.516(3)
Al(1)–O(1)–P(1)	136.2(2)	Al(3)–O(3)–P(3)	142.6(2)
Al(1)–O(2)–P(2)	137.0(2)	Al(3)–O(4)–P(4)	140.9(2)
O(1)–Al(1)–O(2)	98.6(1)	O(3)–Al(3)–O(4)	98.1(2)
O(1)–Al(1)–C(27)	107.7(1)	O(3)–Al(3)–C(58)	110.8(2)
O(1)–Al(1)–C(28)	109.2(2)	O(3)–Al(3)–C(59)	105.6(2)
O(2)–Al(1)–C(27)	107.5(2)	O(4)–Al(3)–C(58)	107.3(2)
O(2)–Al(1)–C(28)	111.5(2)	O(4)–Al(3)–C(59)	108.7(2)
C(27)–Al(1)–C(28)	120.2(2)	C(58)–Al(3)–C(59)	123.5(2)
N(2)–Al(2)–C(29)	103.4(2)	N(5)–Al(4)–C(60)	102.5(2)
N(2)–Al(2)–C(30)	101.0(2)	N(5)–Al(4)–C(61)	99.2(2)
N(2)–Al(2)–C(31)	105.0(2)	N(5)–Al(4)–C(62)	106.3(2)
Cl(1)–Al(2)–N(2)	104.8(1)	Cl(2)–Al(4)–N(5)	102.8(1)
Cl(1)–Al(2)–C(29)	114.5(2)	Cl(2)–Al(4)–C(60)	112.9(1)
Cl(1)–Al(2)–C(31)	110.6(1)	Cl(2)–Al(4)–C(62)	112.4(2)
C(29)–Al(2)–C(30)	114.6(2)	C(60)–Al(4)–C(61)	114.0(2)
C(29)–Al(2)–C(31)	117.1(2)	C(60)–Al(4)–C(62)	118.0(2)
C(30)–Al(2)–C(31)	113.3(2)	C(61)–Al(4)–C(62)	113.8(2)

5.1.1.3.2. Reacciones con  $[H\{4,5-(P(S)\Phi_2)_2tz\}]$  (**2**)

Preparación  $[AlMe_2\{\kappa^2-N,S-(4,5-(P(S)\Phi_2)_2tz)\}\{N'-AlMe_3\}]$  (**15**) y  $[Al^iBu_2\{\kappa^2-N,S-(4,5-(P(S)\Phi_2)_2tz)\}\{N'-Al^iBu_3\}]$  (**16**)

Los compuestos  $[AlMe_2\{\kappa^2-N,S-(4,5-(P(S)\Phi_2)_2tz)\}\{N'-AlMe_3\}]$  (**15**) y  $[Al^iBu_2\{\kappa^2-N,S-(4,5-(P(S)\Phi_2)_2tz)\}\{N'-Al^iBu_3\}]$  (**16**) se obtuvieron a partir de reacciones ácido – base con eliminación del alcano correspondiente entre **2** y  $AlR_3$  ( $R = Me$  (**15**),  $^iBu$  (**16**)) (esquema 11). El compuesto **15** se obtuvo con 68 % de rendimiento mientras que el **16** se obtuvo con 98 %. Ambos compuestos son solubles en tolueno, benceno y diclorometano e insolubles en hexanos y pentano. Asimismo, los dos compuestos son térmicamente estables pero sensibles a la humedad y al oxígeno, por lo que es necesario almacenarlos bajo atmósfera inerte.



Esquema 11. Preparación de los compuestos **15** y **16**.

Caracterización espectroscópica de  $[AlMe_2\{\kappa^2-N,S-(4,5-(P(S)\Phi_2)_2tz)\}\{N'-AlMe_3\}]$  (**15**) y  $[Al^iBu_2\{\kappa^2-N,S-(4,5-(P(S)\Phi_2)_2tz)\}\{N'-Al^iBu_3\}]$  (**16**)

De las reacciones en exceso molar con  $[H\{4,5-(P(S)\Phi_2)_2tz\}]$  (**2**) y  $AlR_3$  se obtuvieron los compuestos **15** y **16**. Estos compuestos exhiben en IR las bandas características del ligante desprotonado y las bandas de vibración que corresponden a  $P=S$  y  $P-S(Al)$  en  $\tilde{\nu}$  683 y 642  $cm^{-1}$  (**16**) mientras que **17** las presenta en  $\tilde{\nu}$  661 y 634  $cm^{-1}$ . Al igual que **13** y **14**, estos compuestos de azufre presentan en  $^1H$ -RMN señales que corresponden a la formación de productos bimetalicos, donde existen dos y tres grupos alifáticos unidos a dos distintos átomos de aluminio. El compuesto **15** exhibe dos señales sencillas en  $\delta$  -0.20 y en -0.31 ppm que integran para seis y nueve protones, respectivamente. El compuesto **16**, por otro lado, exhibe en la zona alifática una señal ancha en  $\delta$  3.11 ppm asignada a 3H de  $Al(CH_2CH(CH_3)_2)_3$ , un multiplete en  $\delta$  2.09 ppm que corresponde a los 2H de

$\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ , y dos señales no resueltas en  $\delta$  0.99, 0.18 ppm que integran para 30H y 10H, y se asignan a  $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$ ,  $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$  la primera, y a  $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$ ,  $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$  la segunda.

Por otra parte, **15** y **16** presentan dos señales en  $^{31}\text{P}$ -RMN, las cuales tienen desplazamientos de  $\delta$  36.5, 27.5 ppm (**15**) y 30.8, 31.1 ppm (**16**). Lo anterior implica un modo de coordinación tipo II (ver figura 6), es decir mediante el calcógeno y N1. De manera adicional, fue posible observar dos señales en el espectro de  $^{27}\text{Al}$ -RMN de **15**, en 154 ( $\tilde{\omega}_{1/2} = 3250$  Hz) y 165 ( $\tilde{\omega}_{1/2} = 1957$  Hz) ppm, lo cual corresponde a dos átomos de aluminio en entornos tetracoordinados.

*Estructuras cristalinas de  $[\text{AlMe}_2\{\kappa^2\text{-}N,S\text{-}(4,5\text{-}(P(S)\Phi_2)_2\text{tz})\}\{N'\text{-AlMe}_3\}]$  (**15**) y  $[\text{Al}^i\text{Bu}_2\{\kappa^2\text{-}N,S\text{-}(4,5\text{-}(P(S)\Phi_2)_2\text{tz})\}\{N'\text{-Al}^i\text{Bu}_3\}]$  (**16**)*

Los cristales adecuados de **15** (figura 21, tabla 7) y **16** (figura 22) se obtuvieron a partir de soluciones saturadas de los compuestos en tolueno, enfriando lentamente desde 80 °C hasta temperatura ambiente. Aunque la calidad de los datos cristalográficos de **16** únicamente permitió su obtención como modelo, permite apreciar que posee las mismas características estructurales que **15**.

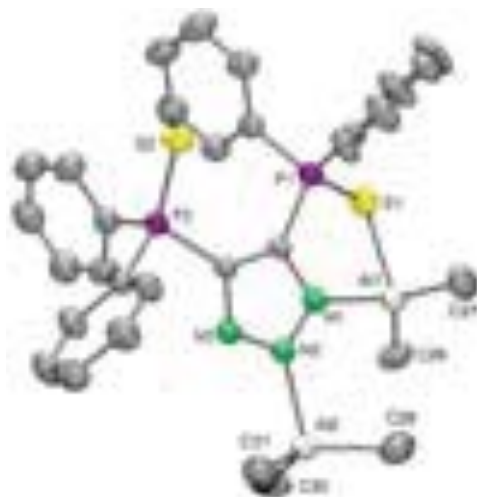


Figura 21. Estructura cristalina de **15** con elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad. Todos los átomos de hidrógeno se omitieron por claridad.

El compuesto **15** cristaliza en un sistema triclinico con grupo espacial  $P\bar{1}$ , con una molécula de **15** en la unidad asimétrica. Este compuesto tiene dos átomos de aluminio tetracoordinados en

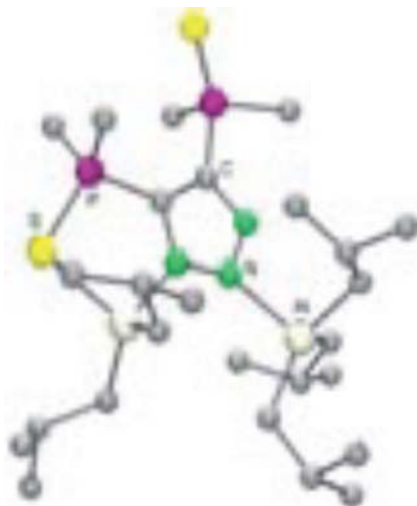
dos entornos de coordinación diferentes. Un primer entorno coordina a  $[H\{4,5-(P(S)\Phi_2)tz\}]$  (**2**) de manera asimétrica mediante un átomo de de azufre y uno de nitrógeno (N(1) a AlMe<sub>2</sub>), formando un anillo de cinco miembros que exhibe conformación de sobre. El valor de  $\Delta$  que este anillo tiene es 0.21 Å y su suma de ángulos internos es 527.1°. Se observa que Al(1) y P(1) son coplanares al anillo triazólico, a diferencia de S(1), que está 0.87 Å por encima de este plano (Al(1)-N(1)-C(1)-P(1) -1.48, N(1)-C(1)-P(1)-S(1) 27.3, C(1)-P(1)-S(1)-Al(1) -33.3, P(1)-S(1)-Al(1)-N(1) 24.6, S(1)-Al(1)-N(1)-C(1) -20.3 °).

Tabla 7. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) selectos para **15**.

Al(1)-S(1)	2.382(1)	S(1)-Al(1)-C(27)	109.1(1)
Al(1)-N(1)	1.994(2)	S(1)-Al(1)-C(28)	103.8(1)
Al(2)-N(2)	2.055(2)	N(1)-Al(1)-C(27)	110.3(1)
Al(1)-C(27)	1.940(3)	N(1)-Al(1)-C(28)	112.4(1)
Al(1)-C(28)	1.938(3)	C(27)-Al(1)-C(28)	125.5(2)
Al(2)-C(29)	1.968(3)	N(2)-Al(2)-C(29)	104.4(1)
Al(2)-C(30)	1.960(3)	N(2)-Al(2)-C(30)	103.2(1)
Al(2)-C(31)	1.954(3)	N(2)-Al(2)-C(31)	100.6(1)
P(1)-S(1)	2.004(1)	C(29)-Al(2)-C(30)	117.1(2)
P(2)-S(2)	1.939(1)	C(29)-Al(2)-C(31)	115.1(2)
P(1)-S(1)-Al(1)	94.2(1)	C(30)-Al(2)-C(31)	113.6(2)
S(1)-Al(1)-N(1)	89.2(1)		

La distancia Al-S(P) (2.382(1) Å) en **15** es considerablemente menor en relación a los compuestos **7** (2.652(1) y 2.736(1) Å) y **8** (2.737(1) Å), similar a la suma de los radios covalentes ( $\Sigma_{cov} Al,S = 2.37$  Å) y mayor al promedio informado (2.303 Å, ver figura A3).<sup>154</sup> Por otra parte, la distancia P-S(Al) en **15** (2.004(2) Å) es mayor que en **7** (1.972(2), 1.938(2) Å) y **8** (1.960 (2) Å), a diferencia de la distancia N(1)-Al(1) (1.994(2) Å), que es muy similar a la de los compuestos diméricos **7** (1.997(2) y 1.998(2) Å) y **8** (1.996 (2) Å), pero más corta como es de esperarse por su naturaleza de enlace dativo, que la distancia N(2)-Al(2) (2.055(2) Å) de **15**.

Como se mencionó, Al(1) y Al(2) en **15** se hallan en entornos tetracoordinados, con geometrías de tetraedros distorsionados (S(1)-Al(1)-C(28) 109.1(1), S(1)-Al(1)-C(27) 103.8(1), S(1)-Al(1)-N(1) 89.2(1)°). El ángulo S(1)-Al(1)-N(1) (89.2(1)°), al igual que en los compuestos **7** (82.4(1)°) y **8** (82.0(1)°), es el más obtuso del entorno, y aunque más agudo que los compuestos diméricos señalados.

Figura 22. Modelo de estructura cristalina de **16**.

#### 5.1.1.3.3. Reacciones con $[H\{4,5-(P(Se)\Phi_2)_2tz\}]$ (**3**)

Las reacciones de **3** con exceso molar de  $AlR_3$  resultaron en el aislamiento de  $[AlMe_2\{\kappa^2-N,Se-(4,5-(P(Se)\Phi_2)_2tz)\}]$  (**9**) y  $[Al\{\kappa^2-N,Se-(4,5-(P(Se)\Phi_2)_2tz)\}_3]$  (**10**) sin embargo, mediante el seguimiento con resonancia magnética multinuclear fue posible la identificación de los aductos bi-metálicos análogos a **15** y **16**.

## 5. 1. 2. Reacciones con cloruros

## 5. 1. 2. 1. Reacciones ácido - base

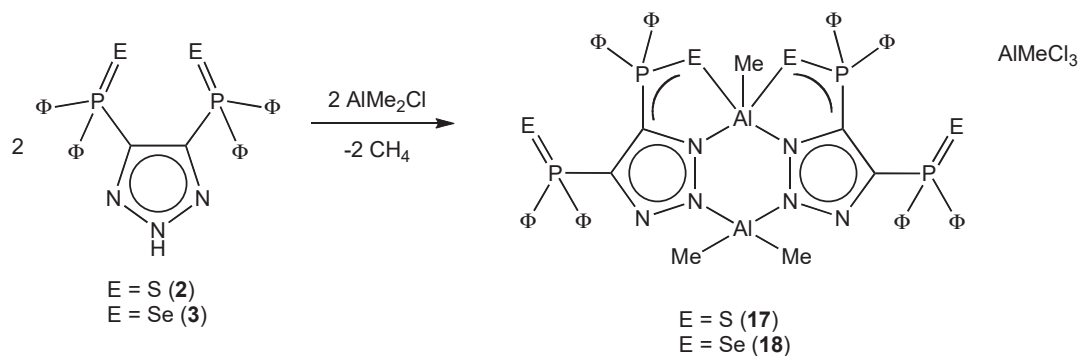
Para estudiar la influencia de la acidez del centro metálico en los arreglos estructurales con  $[H\{4,5-(P(O)\Phi_2)_2tz\}]$  (**1**),  $[H\{4,5-(P(S)\Phi_2)_2tz\}]$  (**2**) y  $[H\{4,5-(P(Se)\Phi_2)_2tz\}]$  (**3**), se efectuaron las reacciones con dichos ligantes en presencia de  $AlMeCl_2$  y  $AlMe_2Cl$ . Las reacciones ácido – base con **1–3** y  $AlMeCl_2$  producen una mezcla de productos compleja no soluble en tolueno, THF, diclorometano y benceno que no resultó separar.

5.1.2.1.1. Reacciones con  $[H\{4,5-(P(O)\Phi_2)_2tz\}]$  (**1**),  $[H\{4,5-(P(S)\Phi_2)_2tz\}]$  (**2**) y  $[H\{4,5-(P(Se)\Phi_2)_2tz\}]$  (**3**)

Preparación de  $[AlMe_2\{\kappa^2-N,N-(4,5-(P(S)\Phi_2)_2tz)\}AlMe\{\kappa^2-S,S'-(4,5-(P(S)\Phi_2)_2tz)\}][AlMeCl_3]$  (**17**) y  $[AlMe_2\{\kappa^2-N,N-(4,5-(P(Se)\Phi_2)_2tz)\}AlMe\{\kappa^2-Se,Se'-(4,5-(P(Se)\Phi_2)_2tz)\}][AlMeCl_3]$  (**18**)

De la reacción con **1** con  $AlMe_2Cl$  se obtuvo una mezcla de productos insolubles, que no se lograron separar e identificar inequívocamente.

Por otra parte, la reacción ácido – base entre  $AlMe_2Cl$  y **2** se obtuvo  $[AlMe_2\{\kappa^2-N,N-(4,5-(P(S)\Phi_2)_2tz)\}AlMe\{\kappa^2-S,S'-(4,5-(P(S)\Phi_2)_2tz)\}][AlMeCl_3]$  (**17**) con 62 % de rendimiento mientras que con **3** se obtuvo  $[AlMe_2\{\kappa^2-N,N-(4,5-(P(Se)\Phi_2)_2tz)\}AlMe\{\kappa^2-Se,Se'-(4,5-(P(Se)\Phi_2)_2tz)\}][AlMeCl_3]$  (**18**) con 50 % (esquema 12). A diferencia de **17** que es altamente soluble en tolueno, diclorometano y benceno, pero insoluble en hexanos y pentano, **18** es insoluble en todos estos. Asimismo, los dos compuestos son térmicamente estables pero sensibles a la humedad y al oxígeno, por lo que es necesario almacenarlos bajo atmósfera inerte.



Esquema 12. Preparación de los compuestos **17** y **18**.

*Caracterización espectroscópica de*  $[AlMe_2\{\kappa^2-N,N-(4,5-(P(S)\Phi_2)_2tz)\}AlMe\{\kappa^2-S,S'-(4,5-(P(S)\Phi_2)_2tz)\}][AlMeCl_3]$  (17) y  $[AlMe_2\{\kappa^2-N,N-(4,5-(P(Se)\Phi_2)_2tz)\}AlMe\{\kappa^2-Se,Se'-(4,5-(P(Se)\Phi_2)_2tz)\}][AlMeCl_3]$  (18)

El espectro de IR de **17** presenta las bandas de vibración 680 y 635  $cm^{-1}$  que corresponden a  $\nu$  de P=S y P-S(Al), respectivamente. En  $^{27}Al$  (MAS) se observan tres señales: en  $\delta$  52 ppm, indicando un átomo de aluminio pentacoordinado, y en  $\delta$  112 y 135 ppm, las que implican la existencia de átomos de aluminio tetracoordinados.<sup>100</sup> En el espectro de masas por otro lado, se observa un pico en  $m/z$  728 que corresponde a  $\{M^+-[4,5-(P(S)\Phi_2)_2tz]\}$ .

El compuesto **18** a su vez exhibe en IR bandas de vibración en  $\nu$  680 y 635  $cm^{-1}$ , que se asignan a los enlaces P=Se y P-Se, respectivamente. Mientras que en  $^{27}Al$  (MAS) se observan señales en  $\delta$  41 ppm (átomo de aluminio pentacoordinado) y 180 ppm (átomos de aluminio tetracoordinados).<sup>100</sup> Finalmente, el espectro de masas de **18** no mostró el ion molecular, si embargo, fue se observa  $m/z$  688, que corresponde a  $C_{28}H_{26}Al_2Cl_3N_3P_2Se_2$ .

La evidencia espectroscópica sugiere que tanto **17** como **18** tienen un modo de coordinación novedoso que involucra tres átomos de aluminio con entornos de coordinación distintos entre sí.

*Estructura cristalina de*  $[AlMe_2\{\kappa^2-N,N-(4,5-(P(S)\Phi_2)_2tz)\}AlMe\{\kappa^2-S,S'-(4,5-(P(S)\Phi_2)_2tz)\}][AlMeCl_3]$  (17)

Los cristales del compuesto **17** (figura 23, tabla 8) se obtuvieron a partir de una disolución saturada del mismo en tolueno. Éste cristaliza en un sistema triclinico con grupo espacial  $P\bar{1}$ . Este compuesto es trimetálico iónico, y la parte catiónica posee dos átomos de aluminio: uno tetra y otro pentacoordinado. La obtención de este compuesto posiblemente involucra un proceso de redistribución de ligantes, seguido de la sustracción de un grupo metilo.

En **17** el átomo de Al(1) se coordina a dos unidades de ligante a través de los átomos de nitrógeno y azufre formando anillos de cinco miembros definidos por los átomos CPSAIN. La quinta posición la ocupa un grupo metilo C(55).

La distorsión presente en la geometría alrededor de Al(1) se determinó por el método de Addison.<sup>1</sup> Con base en dicho método, la geometría de Al(1) es la de una bipirámide trigonal distorsionada ( $\tau = 0.76$ ). En Al(1) el ángulo  $\alpha$  está definido por N(1)-Al(1)-S(3) y tiene un valor de 119.6(9)°, mientras que el  $\beta$ , definido por N(4)-Al(1)-S(1) posee el valor de 165.3(9)° (ver tabla 8).



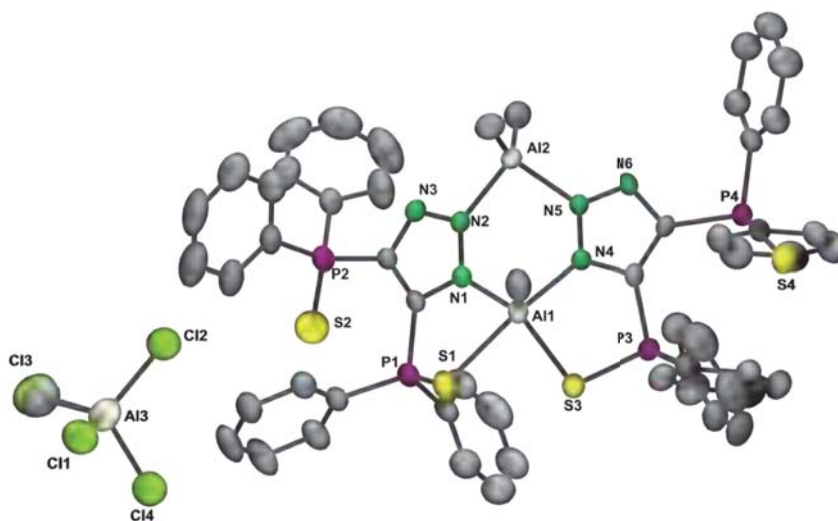


Figura 23. Estructura cristalina de **17** con elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad. Todos los átomos de hidrógeno se omitieron por claridad.

Por otro lado, el átomo de Al(2) exhibe geometría de tetraedro distorsionado, la que está determinada por N(5), N(2), C(54) y C(55) (N(2)-Al(2)-N(5) 94.4(2)°, C(55)-Al(2)-C(54) 122°(2)). Esta misma geometría se observa en Al(3), cuyo promedio de ángulos Cl-Al-Cl y C-Al-Cl es 108.5° y 110.7°, respectivamente.

Tabla 8. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) selectos para **17**

	Å		°
Al(1)-S(1)	2.462(2)	Al(1)-S(1)-P(1)	94.9(6)
Al(1)-N(1)	1.934(4)	N(1)-Al(1)-N(4)	90.3(2)
Al(1)-N(4)	2.062(3)	S(1)-Al(1)-S(3)	84.2(5)
Al(1)-C(53)	1.934(4)	S(1)-Al(1)-C(53)	95.3(2)
P(1)-S(1)	1.994(2)	S(3)-Al(1)-C(53)	123.4(2)
P(2)-S(2)	1.918(2)	N(1)-Al(1)-S(3)	119.6(9)
Al(1)-S(3)	2.320(2)	N(2)-Al(2)-N(5)	94.4(2)
Al(2)-N(5)	1.945(3)	N(2)-Al(2)-C(54)	110.3(2)
Al(2)-N(2)	1.964(3)	N(2)-Al(2)-C(55)	106.0
Al(2)-C(54)	1.926(4)	C(54)-Al(2)-C(55)	122.9(7)
Al(2)-C(55)	1.875(9)	N(5)-Al(2)-C(54)	110.2(6)
P(3)-S(3)	2.019(2)	N(5)-Al(2)-C(55)	110.2(6)
P(4)-S(4)	1.943(2)	N(5)-Al(2)-N(2)	94.4(2)

Las distancias de enlace Al–S encontradas en **17** (2.467(2) y 2.320(2) Å) son notablemente más cortas que en **7** (2.652(1) y 2.736(1) Å) y **8** (2.737(1) Å) pero mayores que la suma de los radios covalentes ( $\Sigma_{\text{cov}} \text{Al,S} = 2.37 \text{ Å}$ ).<sup>40</sup> También comparativamente más cortas son las distancias Al–N: en **17** Al(1)–N(1) y Al(1)–N(4) miden 1.976(3) y 2.062(3) Å, respectivamente; en **7** Al(1)–N(1) mide 1.997 Å y Al(1)–N(5) 2.147(2) Å. Finalmente en **8** Al(1)–N(1) es 1.996(2) mientras Al(1)–N(1A) es de 2.138(2) Å. Lo anterior puede considerarse una consecuencia de una disminución de densidad electrónica en este sistema multimetalico sobre este átomo, producto una la carga formal positiva.

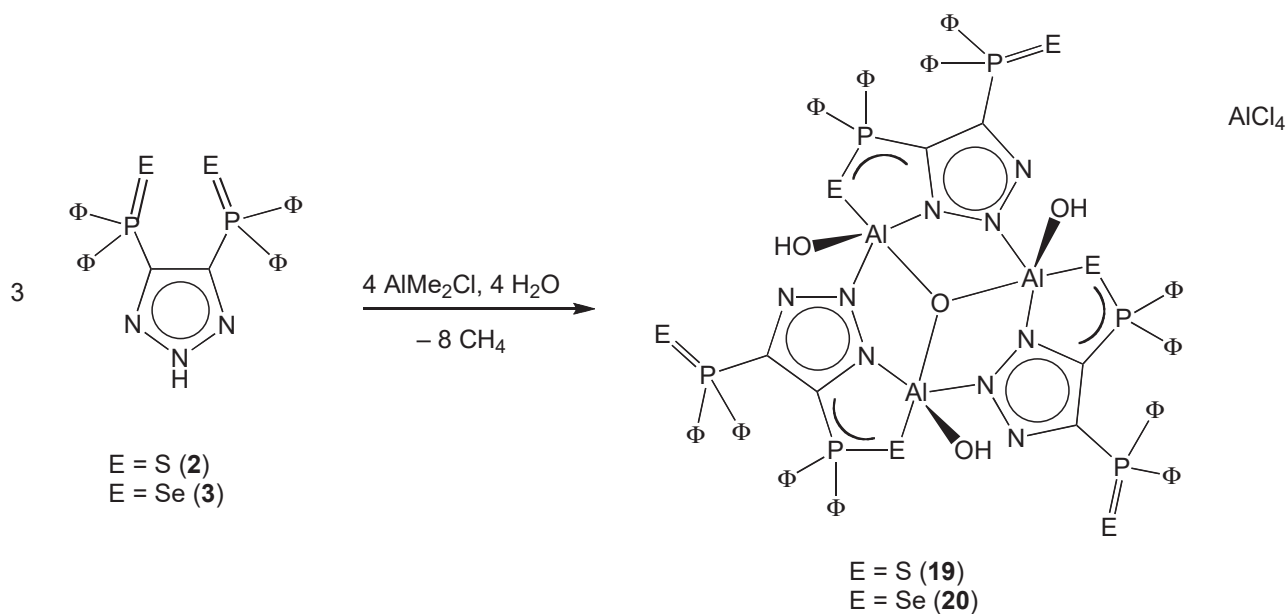
El compuesto **17** es el primer ejemplo de un compuesto catiónico de aluminio estructuralmente caracterizado que contiene en su estructura dos átomos de aluminio en entornos de distinta coordinación.

*Preparación de  $[\{\text{AlOH}\{\kappa^2\text{-N,S-(4,5-(P(S)\Phi_2)_2\text{tz})}_3\text{O}\}][\text{AlCl}_4]$  (**19**) y  $[\{\text{AlOH}\{\kappa^2\text{-N,Se-(4,5-(P(Se)\Phi_2)_2\text{tz})}_3\text{O}\}][\text{AlCl}_4]$  (**20**)*

Los compuestos  $[\{\text{AlOH}\{\kappa^2\text{-N,S-(4,5-(P(S)\Phi_2)_2\text{tz})}_3\text{O}\}][\text{AlCl}_4]$  (**19**) y  $[\{\text{AlOH}\{\kappa^2\text{-N,Se-(4,5-(P(Se)\Phi_2)_2\text{tz})}_3\text{O}\}][\text{AlCl}_4]$  (**20**) se obtuvieron de la reacciones ácido – base entre  $\text{AlMe}_2\text{Cl}$  y **2** o **3**, respectivamente, en donde se observó el burbujeo vigoroso de la eliminaión de metano (esquema 13). El compuesto **19** se obtuvo con 30 % de rendimiento mientras **20** fue obtenido con sólo 14 %. El compuesto **19** es soluble en tolueno y en diclorometano pero insoluble en hexanos y pentano, mientras que el **20** es insoluble en todos estos disolventes. Los dos compuestos son térmicamente estables pero sensibles a la humedad y al oxígeno, por lo que es necesario almacenarlos bajo atmósfera inerte.

*Caracterización espectroscópica de  $[\{\text{AlOH}\{\kappa^2\text{-N,S-(4,5-(P(S)\Phi_2)_2\text{tz})}_3\text{O}\}][\text{AlCl}_4]$  (**19**) y  $[\{\text{AlOH}\{\kappa^2\text{-N,Se-(4,5-(P(Se)\Phi_2)_2\text{tz})}_3\text{O}\}][\text{AlCl}_4]$  (**20**)*

En el esquema 13 se ilustra la obtención de los compuestos **19** y **20**, cuya formación involucra redistribución de ligantes y sustracción de un grupo metilo, seguida de hidrólisis controlada.

Esquema 13. Preparación de los compuestos **19** y **20**.

En IR se identifican para **19** las bandas características del ligante desprotonado que incluye las bandas de vibración correspondientes los enlaces P=S ( $\tilde{\nu}$  688  $\text{cm}^{-1}$ ) y P-S(Al) ( $\tilde{\nu}$  657  $\text{cm}^{-1}$ ).

En  $^1\text{H}$ -RMN adicional a las señales características del ligante desprotonado, **19** exhibe un singulete en  $-0.41$  ppm que integra para tres protones ( $3\text{Al}(\text{OH})$ ). Debido a la cercanía con los centros ácidos de Lewis de  $\text{Al}^{3+}$ , los grupos  $-\text{OH}$  deberían actuar como ácidos de Brönsted y por tanto aparecer a frecuencias altas, lo que no sucede. El que estos protones tengan una señal a frecuencia tan baja, indica que existe una fuerte protección por parte del fragmento alumoxano. Las señales Al-OH a campos tan altos son frecuentes en alumoxanos moleculares, por ejemplo en  $[\{\text{Al}(\text{OH})\}_2(\text{L}-\text{O})]$  ( $\text{L} = \text{HC}[(\text{CMe})\text{N}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2]$ ) el desplazamiento de  $^1\text{H}$ -RMN para AlOH es de  $-0.64$  ppm<sup>108</sup> mientras que  $[\{\text{LAl}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$  ( $\text{L} = \text{HC}[(\text{CMe})\text{N}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2]$ ) exhibe un desplazamiento en  $-0.30$  ppm.<sup>109</sup> Los cálculos realizados para este último mostraron que los protones de los grupos terminales  $-\text{OH}$  se encuentran rodeados por la densidad electrónica  $\pi$  de los anillos aromáticos del ligante, lo que provoca un apantallamiento inusual, que es la causa de la aparición de las señales a estas frecuencias.<sup>109</sup> Ahora bien, dado que los átomos de aluminio de los fragmentos Al-OH en **19** de hecho están unidos a dos anillos aromáticos (los 1,2,3-triazoles), parece probable que un apantallamiento similar ocurra con los protones de  $-\text{OH}$  en **19**.

Por otro lado, en el espectro de  $^{31}\text{P}$ -RMN el compuesto **19** presenta dos señales en  $\delta$  28.8 y 33.9 ppm, que se asignan a P=S y P-S(Al), respectivamente. Asimismo, este compuesto presenta una señal delgada en el espectro de  $^{27}\text{Al}$ -RMN en  $\delta$  106.2 ppm ( $\tilde{\omega}_{1/2} = 21.0$  Hz), que corresponde a

un átomo de aluminio pentacoordinado (figura 24).

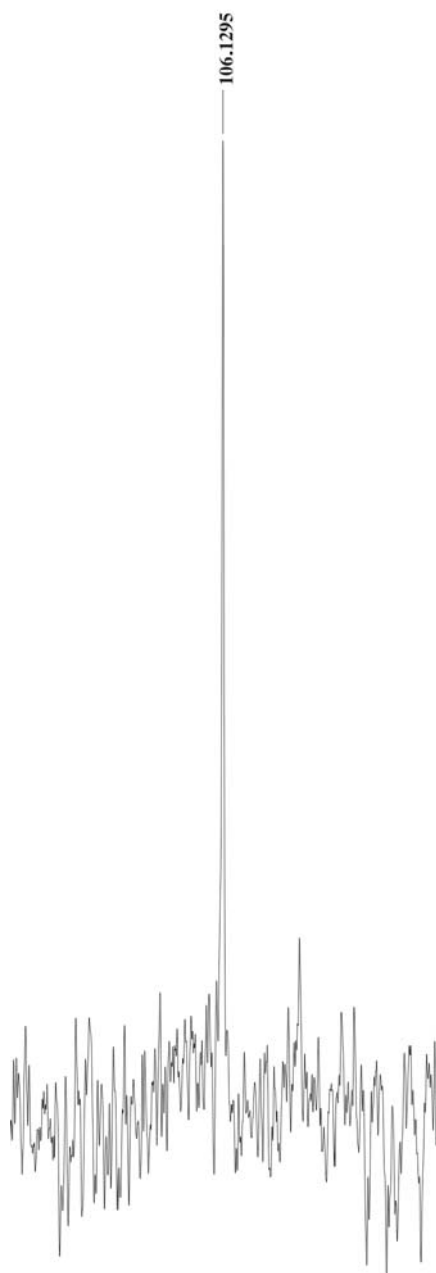


Figura 24. Recorte del espectro de  $^{27}\text{Al}$ -RMN de **19**.

Este compuesto se caracterizó por técnicas en estado sólido exclusivamente. Su espectro de IR exhibe las bandas características de vibración correspondientes los enlaces P=Se y P-Se(Al) en  $\tilde{\nu}$  655 y 625  $\text{cm}^{-1}$ . Además, el espectro de  $^{27}\text{Al}$ (MAS)-RMN exhibe dos señales sencillas en 58 y 170 ppm que corresponden a átomos de aluminio penta y tetraordinados.<sup>100</sup>

El espectro de masas de **20** no mostró el ion molecular pero se identificó el fragmento

$C_{26}H_{21}AlN_3OP_2Se_2$  en  $m/z$  640.

La evidencia espectroscópica sugiere que **19** y **20** presentan un modo novedoso de coordinación en donde existen al menos dos átomos de aluminio con entornos de coordinación distintos, al menos un fragmento alumoxano y al menos un grupo OH terminal.

*Caracterización estructural de  $[ \{ AlOH\{\kappa^2-N,S-(4,5-(P(S)\Phi_2)_2tz) \}_3O \} [AlCl_4]$  (**19**) y  $[ \{ AlOH\{\kappa^2-N,Se-(4,5-(P(Se)\Phi_2)_2tz) \}_3O \} [AlCl_4]$  (**20**)*

Las estructuras cristalinas de **19** y **20** mostraron que efectivamente estos compuestos exhiben un modo de coordinación sin precedente para  $[H\{4,5-(P(S)\Phi_2)_2tz\}]$  (**2**) y  $[H\{4,5-(P(Se)\Phi_2)_2tz\}]$  (**3**), respectivamente.

Los cristales del compuesto **19** (figura 25, tabla 9) se obtuvieron a temperatura ambiente de una disolución saturada de **19** en tolueno. Éste cristaliza con seis moléculas de tolueno en un sistema triclinico con un grupo espacial  $P\bar{1}$ .

La parte catiónica de **19** se conforma por un sistema de nueve anillos fusionados en cuyo centro hay un átomo de oxígeno (O(4)), que sirve de puente a tres anillos de cinco miembros  $Al_2N_2O$ . Estos anillos forman a su vez un ciclo de nueve miembros no plano enteramente inorgánico, cuya suma de ángulos internos es  $1133.2^\circ$  (para un ciclo de nueve miembros plano la suma es  $1260^\circ$ ).

Las distancias de enlace Al–S(P) (2.468(2), 2.548(2), 2.515(2) Å) son mucho menores que el promedio informado para compuestos con átomos de aluminio pentacoordinados (2.674 Å, ver figura A2), sólo un poco mayores que la suma de radios covalentes ( $\sum r_{cov} Al, S = 2.37$  Å), y contrasta con el promedio de las distancias Al–N (2.82 Å) en **19**, muy superiores a  $\sum r_{cov} Al, N = 2.03$  Å.<sup>40</sup>

Las distancias de enlace de los átomos de aluminio al átomo de oxígeno central  $\square-O$  (1.824(3), 1.848(3), 1.841(4) Å) son mayores que las de  $[Al Me_2(\square-O)AlMe_2]_2$  (1.831(5), 1.828(5) Å)<sup>110</sup> y  $[LAl(Me)](\square-O)(AlH_2)_2]_2$  (L =  $HC[(CMe)(2,6-^iPr_2C_6H_3N)]_2$ ) (L =  $HC[(CMe)N(2,6-^iPr_2C_6H_3N)_2]^-$ ) (1.838(2), 1.828(2), 1.824(2), 1.842(2) Å)<sup>111</sup>. Además, las distancias de enlace Al–O(H) terminales son muy similares entre sí (1.971(3), 1.981(3), 1.992 Å) y mayores que  $[LAl(OH)]_2(\square-O)$  (L =  $HC[(CMe)N(2,6-^iPr_2C_6H_3N)_2]^-$ ) (Al(2)–O(2) 1.701(2), Al(2)–O(3) 1.710(2) Å).<sup>108</sup>

Los ángulos Al– $\square$ O–Al (121.5(2), 119.3(2), 116.5(2) °) son los más obtusos de los anillos  $Al_2N_2O$  y contrastan enormemente con los ángulos observados en los alumoxanos  $[ \{ Me_2AlMe_2(\square-O)AlMe_2 \}_2 ]$  ( $94.4(2)^\circ$ )<sup>110</sup> y  $[LAl(Me)](\square-O)(AlH_2)_2]_2$  (L =  $HC[(CMe)(2,6-^iPr_2C_6H_3N)]_2$ ) (L =

HC[(CMe)N(2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (94.4(6), 86.1(6) °). Se observa que dos de dichos anillos tienden a la planaridad, pues la suma de los ángulos internos de cada uno de estos anillos es 528.3, 535.6 y 521.6° (para un anillo de cinco miembros plano la suma es de 540 °).

Por otro lado, los ángulos de enlace N-Al-N *trans* en **19** son para Al(1), Al(2) y Al(3) de 152.8(2), 139.6(2) y 144.6(2) °, respectivamente, mientras que los S-Al-O(4) *trans* miden 141.8(2), 152.0(2) y 147.1(2) °. En función del índice de trigonalidad, las geometrías de a Al(1), Al(2) y Al(3) se consideran de pirámide de base cuadrada, con valores de  $\tau$  de 0.18, 0.21 y 0.04.<sup>1</sup>

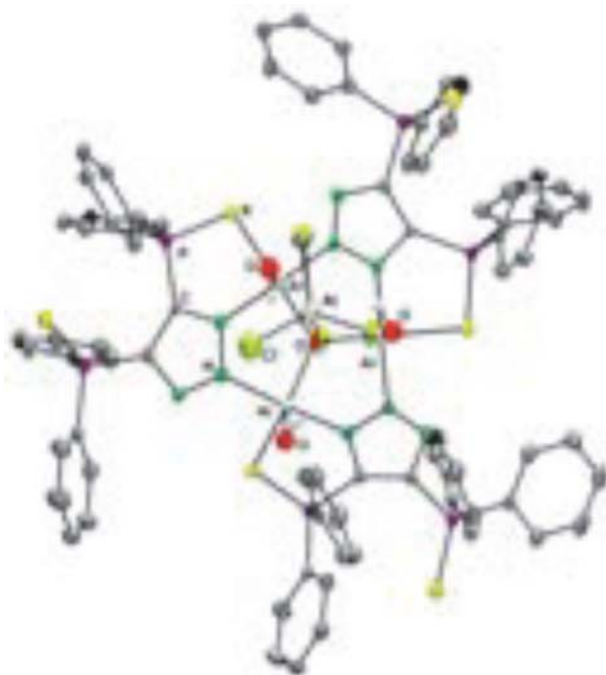


Figura 25. Estructura cristalina de **19** con elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno, excepto los AlOH se omitieron por claridad.

Tabla 9. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) selectos para **19**.

Al(1)–O(1)	1.971(3)	O(1)–Al(1)–O(4)	112.8(3)
Al(1)–O(4)	1.824(3)	O(2)–Al(1)–O(4)	107.8(2)
Al(2)–O(2)	1.981(3)	O(3)–Al(1)–O(4)	110.1(2)
Al(2)–O(4)	1.858(3)	Al(1)–O(4)–Al(3)	121.5(2)
Al(3)–O(3)	1.992(3)	Al(1)–O(4)–Al(2)	119.3(2)
Al(3)–O(4)	1.841(3)	Al(2)–O(4)–Al(3)	116.5(2)
Al(1)–S(3)	2.468(2)	O(4)–Al(1)–S(3)	141.8(2)
Al(2)–S(5)	2.548(2)	O(1)–Al(1)–S(3)	105.3(3)
Al(3)–S(1)	2.514(2)	O(2)–Al(2)–S(5)	100.2(2)

Al(1)–N(2)	1.969(3)	O(4)–Al(2)–S(5)	152.0(2)
Al(1)–N(4)	1.971(3)	O(3)–Al(3)–S(1)	102.7(2)
Al(2)–N(5)	1.975(3)	O(4)–Al(1)–S(1)	147.1(2)
Al(2)–N(7)	1.959(3)	O(4)–Al(1)–N(2)	90.1(2)
Al(3)–N(1)	1.961(3)	O(4)–Al(2)–N(5)	88.8(2)
Al(3)–N(8)	1.977(3)	O(4)–Al(3)–N(1)	88.5(2)
		N(4)–Al(1)–S(3)	82.4(2)
		N(5)–Al(2)–S(5)	81.8(2)
		N(4)–Al(3)–S(1)	81.9(2)

Por otra parte, el compuesto **20** (figura 26, tabla 10) es análogo a **19** y cristalizó en un sistema triclinico con un grupo espacial  $P\bar{1}$  al mantener una disolución de **20** en tolueno a  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

La parte catiónica de **20** se define por un sistema de nueve anillos fusionados en cuyo centro hay un átomo de oxígeno (O(1)) que sirve de puente a tres anillos de cinco miembros  $\text{Al}_2\text{N}_2\text{O}$ . Estos anillos forman a su vez un ciclo de nueve miembros plano  $\text{Al}_3\text{N}_6$  cuya suma de ángulos internos es  $1260^{\circ}$ .

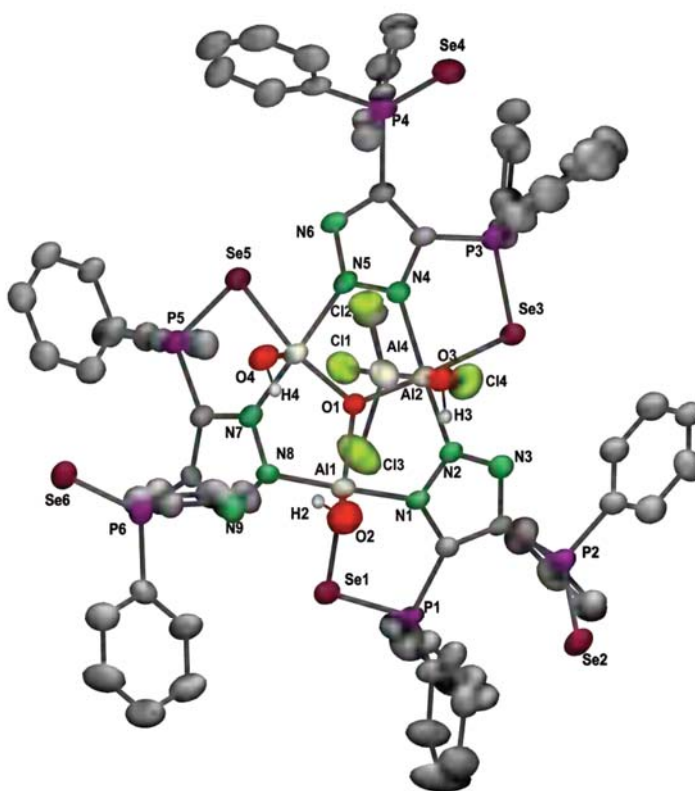


Figura 26. Estructura cristalina de **20** con elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno, excepto los AIOH se omitieron por claridad.

Las distancias de enlace de los átomos de aluminio al átomo de oxígeno central  $\square$ -O (1.858(4), 1.836(5), 1.827(4) Å) coinciden con las de los alumoxanos moleculares  $[\text{AlMe}_2(\square\text{-O})\text{AlMe}_2]_2$  (1.831(5), 1.828(5) Å)<sup>110</sup> y  $[\text{LAl}(\text{Me})](\square\text{-O})(\text{AlH}_2)_2]_2$  (L = HC[(CMe)(2,6-*i*-Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N)]<sub>2</sub>) (L = HC[(CMe)N(2,6-*i*-Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>) (1.838(2), 1.828(2), 1.824(2), 1.842(2) Å)<sup>111</sup> pero son notablemente más largas que en  $[\text{LAl}(\text{OH})]_2(\square\text{-O})$  (1.691(2), 1.701(2) Å)<sup>108</sup> lo cual es esperado, pues al igual que en los primeros dos ejemplos, la unidad Al-O-Al en **20** es parte de heterociclos. En contraste, las distancias de enlace Al-O(H) terminales (1.982(5), 2.001(4), 2.009 Å) son notablemente más largas en  $[\text{LAl}(\text{OH})]_2(\square\text{-O})$  (L = HC[(CMe)N(2,6-*i*-Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>) (1.701(2), 1.710(2) Å).<sup>108</sup>

Las distancias de enlace Al-Se (2.675(2), 2.608(2), 2.598(2) Å) resultan en **20** muy similares a las del compuesto **10** (2.557(1), 2.559(1), 2.539(1) Å) lo que es indicativo de que en este catión existe también un carácter de enlace Al-Se de gran covalencia. En este sentido, las distancias de enlace Al-N (1.975(5), 1.990(6), 1.969(5), 1.969(5), 1.961(5), 1.977(6), 1.995(6) Å) reflejan un comportamiento idéntico, con longitudes de enlace similares a las de **10** (1.981(3), 1.978(3), 1.966(3) Å).

Tabla 10. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) selectos para **20**

Al(1)-O(1)	1.858(4)	O(1)-Al(1)-O(2)	108.6(2)
Al(2)-O(1)	1.836(5)	N(1)-Al(1)-N(8)	141.2 (1)
Al(3)-O(1)	1.827(4)	O(1)-Al(1)-Se(1)	150.4(2)
Al(1)-Se(1)	2.675(2)	O(2)-Al(1)-Se(1)	101.0(2)
Al(2)-Se(3)	2.608(2)	O(2)-Al(1)-N(8)	111.3 (1)
Al(3)-Se(5)	2.598(7)	P(1)-Se(1)-Al(1)	80.8(2)
Al(1)-O(2)	1.982(5)	O(1)-Al(2)-O(3)	109.0(2)
Al(2)-O(3)	1.961(5)	N(4)-Al(2)-N(2)	148.6(2)
Al(3)-O(4)	2.009(2)	O(1)-Al(2)-Se(3)	146.8(2)
Al(1)-N(1)	1.975(2)	O(3)-Al(2)-Se(3)	104.2(2)
Al(1)-N(8)	1.990(6)	O(1)-Al(2)-N(2)	88.6(2)
Al(2)-N(2)	1.969(5)	P(2)-Se(3)-Al(2)	96.7(2)
Al(2)-N(4)	1.961(5)	O(1)-Al(3)-O(4)	114.2(2)
Al(3)-N(5)	1.977(6)	N(5)-Al(3)-N(7)	151.4(2)
Al(3)-N(7)	1.995(6)	O(1)-Al(3)-Se(5)	137.6(2)
		O(4)-Al(3)-Se(5)	82.8(2)
		O(1)-Al(3)-N(7)	87.6(2)
		P(5)-Se(5)-Al(3)	97.1(7)



Los ángulos Al-O-Al (117.2(2), 118.5(2), 120.6(2) °) en los anillos de cinco miembros son los más obtusos de **20**, al igual que en [ $\{\text{AlMe}_2(\text{O})\text{AlMe}_2\}_2$ ] (94.4(2) °)<sup>110</sup> y [LAl(Me)](O)(AlH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (L = HC[(CMe)(2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N)]<sub>2</sub>) (L = HC[(CMe)N(2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N)]<sub>2</sub>) (94.4(6), 86.1(6) °), en donde son parte de anillos de cuatro miembros. En este mismo tenor la suma de los ángulos internos de cada uno de estos anillos Al<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O es 533.9, 530.4 y 551.0° (para un anillo de cinco miembros plano la suma es de 540 °).

Los ángulos de enlace N-Al-N *trans* son de 141.2(2), 148.6(2) y 151.4(2) ° para Al(1), Al(2) y Al(3), respectivamente, mientras que los Se-Al-O(1) *trans* miden 159.4(2), 146.8(2) y 137.6(2) °. Además, τ para los tres átomos de aluminio es 0.15, 0.03 y 0.23. Por tanto, las geometrías de los átomos de aluminio en [ $\{\text{AlOH}\{\kappa^2\text{-N,Se-(4,5-(P(Se)Φ}_2)_2\text{tz})\}_3\text{O}\}[\text{AlCl}_4]$ ] (**20**) tienen geometría de pirámide de base cuadrada, siendo los primeros informados en esta geometría que contienen enlaces Al-Se.

Los compuestos **19** y **20** son los primeros alumoxanos moleculares catiónicos con enlaces Al-E (E = S, Se). Estos compuestos además, tienen la característica estructural de que sus grupos fenilos están en una conformación tal que forman una cavidad en la que se aloja el contraión (AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>).

### 5. 1. 2. 2. Reacciones de metátesis

Para complementar el estudio de la influencia de la acidez del centro metálico en los arreglos estructurales con **1-3**, se llevaron a cabo las reacciones entre las sales de litio de dichos ligantes (Li[4,5-(P(O)Φ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tz], Li[4,5-(P(S)Φ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], Li[4,5-(P(Se)Φ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tz]) y AlCl<sub>3</sub>, AlMeCl<sub>2</sub> o AlCl<sub>2</sub>Me, según el caso. De todas las reacciones se obtuvieron mezclas de productos inseparables y sumamente inestables en disolución, posiblemente debido a que en éstos los centros metálicos son de mayor acidez de Lewis que los discutidos hasta ahora.

### 5. 1. 3. Estudios teóricos

Para comprender mejor la reactividad de  $[H\{4,5-(P(O)\Phi_2)_2tz\}]$  (**1**),  $[H\{4,5-(P(S)\Phi_2)_2tz\}]$  (**2**) o  $[H\{4,5-(P(Se)\Phi_2)_2tz\}]$  (**3**), se realizaron estudios teóricos sobre éstos y sobre sus formas aniónicas ( $[4,5-(P(O)\Phi_2)_2tz]^-$  (**1a**),  $[4,5-(P(S)\Phi_2)_2tz]^-$  (**2a**),  $[4,5-(P(Se)\Phi_2)_2tz]^-$  (**3a**)) con el conjunto de programas Gaussian.<sup>112</sup> Asimismo, se realizaron optimizaciones sobre la geometría al nivel de teoría RHF/3-21G<sup>\*\*</sup>.

En el método de Hartree-Fock (RHF) en lugar de considerar que los electrones interactúan uno a uno mediante un potencial coulombiano, considera que éstos mantienen una interacción promedio con todos los electrones del sistema. Ahora bien, con este método el operador HF involucra sólo las coordenadas de un electrón. La base usada, 3-21G<sup>\*\*</sup> es una base mínima que contiene tres funciones primitivas con el número necesario de funciones para representar a los orbitales atómicos de los átomos en las moléculas, incluidas las funciones de polarización de los átomos de hidrógeno.<sup>113</sup>

En la figura 27 se puede apreciar el gráfico de los orbitales frontera de **1a–3a** en donde se ve que el LUMO en **1a** se halla sobre el fragmento  $\Phi$ -P-E, mientras su HOMO está localizado mayoritariamente sobre el anillo triazólico. Lo anterior implica que las reacciones de formación de compuestos metálicos con **1a**, si se llevasen a cabo mediante control orbital exclusivamente, sería poco probable la coordinación a los átomos de oxígeno exclusivamente. Por el contrario, este ligante podría actuar como monodentado coordinando un centro metálico al átomo de nitrógeno central.

También en la figura 27 se ve que el LUMO de **2a** y **3a** está sobre los grupos fenilos, mientras que el HOMO se localiza sobre los calcógenos. Por lo tanto, los productos de aquellas reacciones dominadas por control orbital con estos ligantes, tendrían que ser con coordinación simétrica a ambos átomos de calcógeno ( $E, E'$ ).

Para hallar la distribución de densidad electrónica sobre las moléculas consideradas, se hizo el análisis de orbitales naturales de enlace (NBO de las siglas en inglés *Natural Bond Orbitals*) sobre las funciones de onda optimizadas.<sup>114</sup> A partir de este análisis se obtuvieron los gráficos de potencial electrostático de **1a–3a** (figuras 28–30) que muestran el mayor potencial sobre los fragmentos N-N-N. Este resultado es contrastante con las cargas naturales (ver tabla 11), ya que las cargas más negativas están sobre los calcógenos: **1a** (−1.112, −1.129), **2a** (−0.514), **3a** (−0.605). Es por esto que si el control de carga fuera el dominante para la obtención de compuestos metálicos con **1–3**, los compuestos tendrían una coordinación simétrica  $E, E'$  al igual que en el caso de control orbital exclusivo.

Con relación a lo arriba expuesto, y tomando en cuenta los modos de coordinación observados, se sugiere que la formación de los compuestos obtenidos es producto de un balance sutil entre el control orbital y el control de carga, aunque predomina aparentemente el segundo. De manera particular, los compuestos  $[\text{AlR}_2\{\kappa^2\text{-O,O'}\text{-(4,5-(P(O)\Phi}_2\text{)}_2\text{tz})\}]$  (R = Me (**5**), <sup>t</sup>Bu (**6**)) que se obtuvieron a partir de reacciones equimolares, usan mayoritariamente un control electrostático. En el caso de los compuestos diméricos  $[\text{AlR}_2\{\kappa^3\text{-N,N',S-(4,5-(P(S)\Phi}_2\text{)}_2\text{tz})\}(\mu\text{-tz})_2]$  (R = Me (**7**), <sup>t</sup>Bu (**8**)) además de lo mencionado, los modos de coordinación observados se ven favorecidos por la formación de anillos de cinco miembros (efecto quelato).

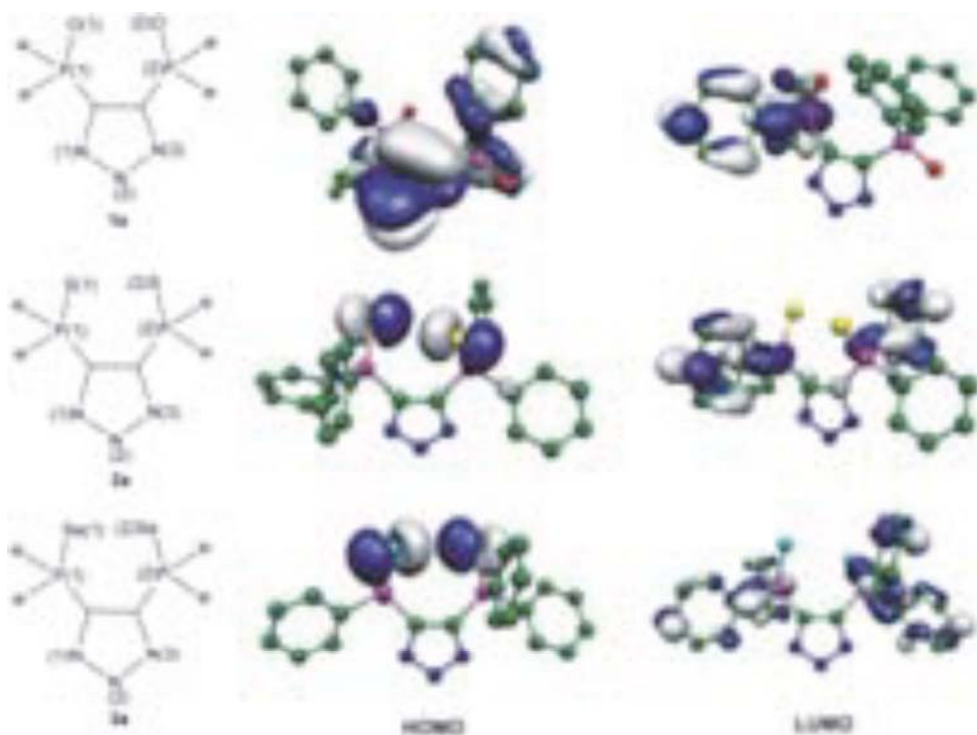


Figura 27. Orbitales frontera para las formas desprotonadas de **1–3** (**1a–3a**).

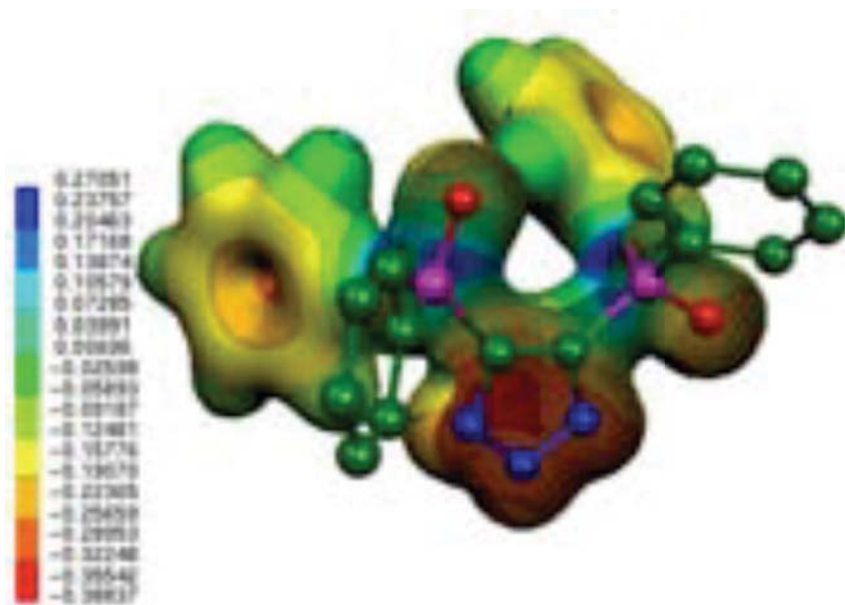


Figura 28. Potencial electrostático trazado sobre la superficie de densidad electrónica de **1a**. Calculado al nivel de teoría RHF/3-21G\*\*

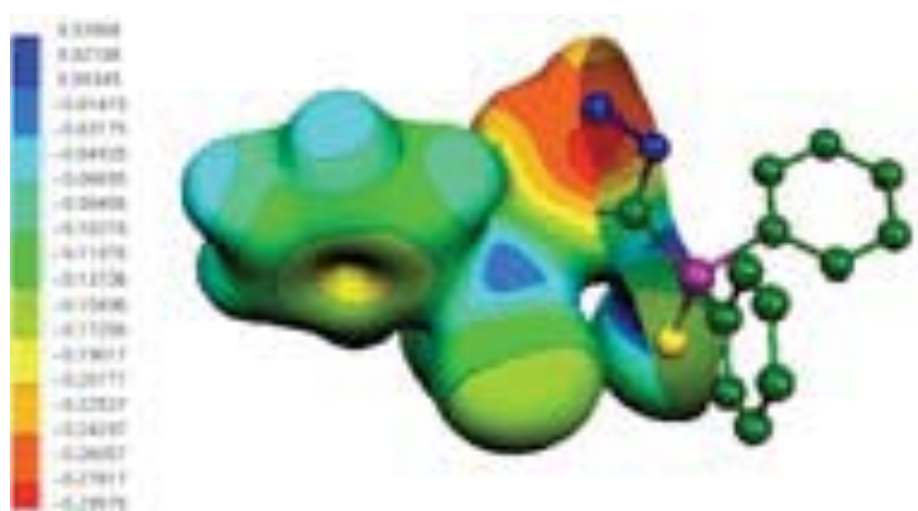


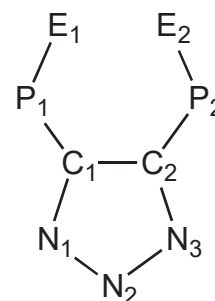
Figura 29. Potencial electrostático trazado sobre la superficie de densidad electrónica de **2a**. Calculado al nivel de teoría RHF/3-21G\*\*



Figura 30. Potencial electrostático trazado sobre la superficie de densidad electrónica de **3a**. Calculado al nivel de teoría RHF/3-21G\*\*.

Tabla 11. Cargas naturales para **1a–3a**.

	<b>1a</b>	<b>2a</b>	<b>3a</b>
N1	-0.137	-0.450	-0.458
N2	-0.299	-0.143	-0.129
N3	-0.393	-0.450	-0.458
C1	-0.378	-0.219	-0.226
C2	-0.405	-0.122	-0.226
P1	2.209	1.466	1.592
P2	2.213	1.466	1.592
E1	-1.112	-0.514	-0.605
E2	-1.129	-0.514	-0.605



Tras concluir el estudio de los ligandos empleados así como de sus formas aniónicas, se realizaron los cálculos sobre  $[\text{AlMe}_2\{\kappa^2\text{-O,O'-(4,5-(P(O)\Phi_2)_2\text{tz})}\}]$  (**5**), sobre la mitad de  $[\text{AlMe}_2\{\kappa^3\text{-N,N',S-(4,5-(P(S)\Phi_2)_2\text{tz})}\}(\mu\text{-tz})_2]$  (**7**) y sobre  $[\text{Al}\{\kappa^2\text{-N,Se-(4,5-(P(Se)\Phi_2)_2\text{tz})}\}_3]$  (**10**) con los programas Gaussian.<sup>112</sup> Asimismo, se hicieron optimizaciones sobre la geometría al nivel de teoría RHF/3-21G\*\* para **5** y **7**, y sobre  $[\text{Al}\{\kappa^2\text{-N,Se-(4,5-(P(Se)\Phi_2)_2\text{tz})}\}_3]$  (**10**) al nivel de teoría RHF/LANL2DZ. En los tres casos también se realizó el análisis de orbitales naturales (NBO).<sup>114</sup>

El compuesto **10** requirió mayor nivel de teoría, por lo que se usó RHF/LANL2DZ. A diferencia de RHF/3-21G\*\*, en el nivel de teoría RHF/LANL2DZ (nomenclatura de Gaussian para el pseudopotencial de Hay y Wadt)<sup>115-117</sup> se utilizan pseudopotenciales para ahorrar tiempo de cómputo.

to. Usar pseudopotenciales implica eliminar del cálculo a los electrones internos, sustituyéndolos por funciones que ajusten la función de onda adecuadamente. Dichas funciones hacen que se simulen los efectos de los electrones internos sobre los electrones de valencia. Este nivel incluye efectos relativistas, y se dice que es de calidad "doble zeta" (DZ) porque equivale a usar el doble de funciones que una base convencional, como RHF/3-21G<sup>\*\*</sup>.<sup>113</sup>

Con los métodos arriba señalados se hizo el gráfico del potencial electrostático sobre las superficies de **5** y **7** (figuras 31 y 32). A través de estos gráficos se puede ver que hay gran potencial electrostático sobre el anillo triazólico de ambos compuestos, acentuándose sobre el átomo de nitrógeno central de lo anillos triazólicos. Lo anterior permite explicar la formación de aductos, pues esta densidad electrónica residual de N(2) se usa en el enlace dativo correspondiente.

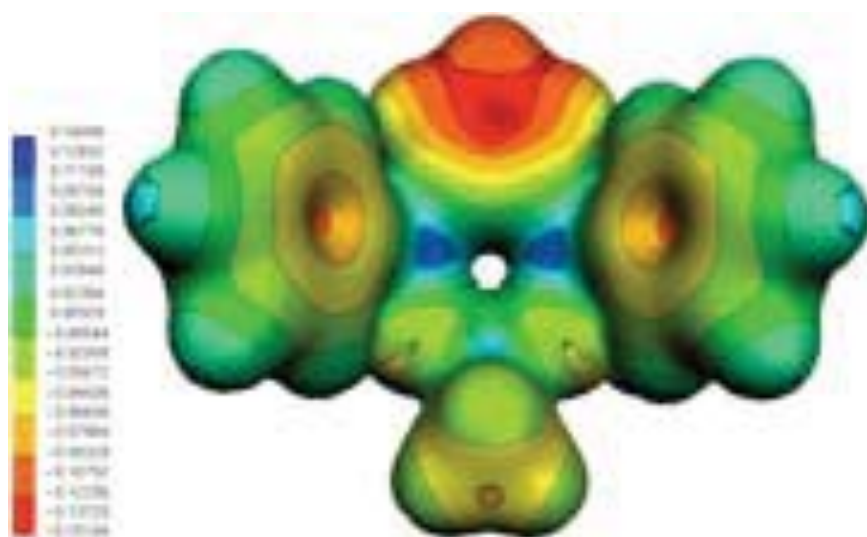


Figura 31. Potencial electrostático trazado sobre la superficie de densidad electrónica de **5**. Calculado al nivel de teoría RHF/3-21G<sup>\*\*</sup>.

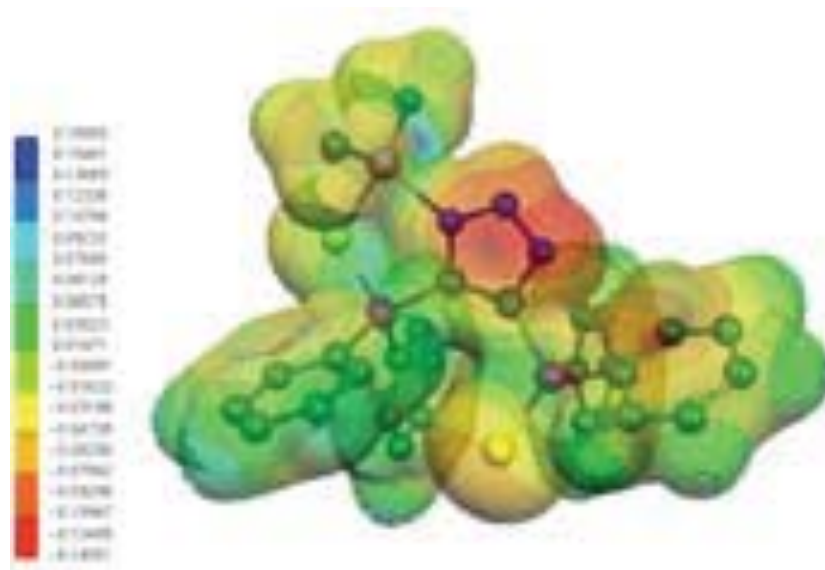


Figura 32. Potencial electrostático trazado sobre la superficie de densidad electrónica de **7**. Calculado al nivel de teoría RHF/3-21G\*\*.

De manera adicional, el análisis de orbitales naturales de enlace realizado para la mitad de **7**, revela la naturaleza predominantemente electrostática del enlace metal–ligante. Esto está ilustrado en la figura 33, en donde sobre cada enlace está el índice total de Wiberg.<sup>118</sup> Los índices totales de Wiberg dan idea de la covalencia de un enlace, por ejemplo si el enlace A–B en un compuesto “AB” fuera 100 % covalente sencillo, este índice sería igual a 1.<sup>113</sup> Es conveniente aclarar que los números fraccionarios son consecuencia de la deslocalización de carga en el compuesto en estudio. Con esto en mente, destaca lo fuerte del enlace Al–S (0.441), que es aproximadamente el doble del valor para Al–N (0.261), lo cual desde el punto de vista del modelo de dureza y blandura de Pearson es inesperado, pues a partir del significado de estos valores el primer enlace es de mayor covalencia que el segundo.<sup>21</sup> Esto se entiende al tomar en cuenta la gran deslocalización de carga que existe en el anillo triazólico, lo que disminuye la posibilidad de enlace por parte del átomo de nitrógeno N1 con un átomo de dureza similar como aluminio.

La gran deslocalización de carga señalada arriba, se evidencia con los valores de las cargas naturales y las cargas de Mulliken (tabla 12), las cuales tienen los valores negativos más grandes localizados en los átomos de nitrógeno. Pese a que N(1) tiene el valor más negativo de los tres átomos de nitrógeno (Mulliken  $-0.524$ , Natural  $-0.535$ ), éste es menor que el de la carga sobre S(1) (Mulliken  $-0.473$ , Natural  $-0.624$ ).

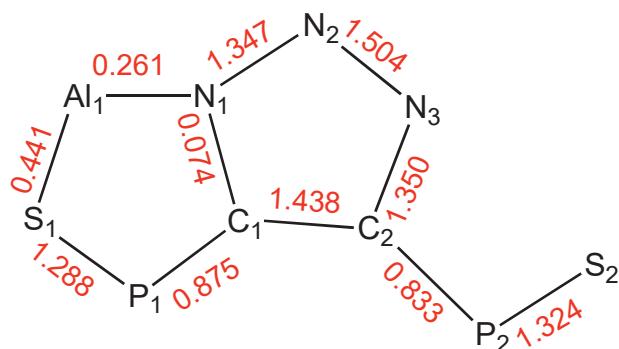


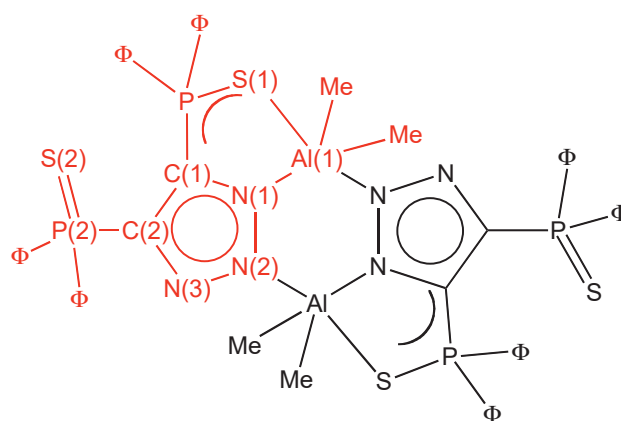
Figura 33. Índices de Wiberg totales para media molécula de 7.

Como se había vislumbrado a través de las distancias de enlace Al–Se en  $[Al\{\kappa^2-N,Se-(4,5-(P(Se)\Phi_2)_2tz)\}_3]$  (**10**), este enlace poseen un carácter más covalente que Al–N. En lo que respecta al estudio teórico, en efecto poseen la covalencia mencionada, hecho reflejado a través de los índices totales de Wiberg, en donde Al–Se tiene un valor de 0.490 y Al–N 0.180.

Por otra parte, un análisis de cargas naturales sobre **10** evidencia que el enlace Al–N es de naturaleza predominantemente electrostática, pues sobre N están las cargas con los valores negativos mayores. Concretamente los átomos de nitrógeno tienen cargas naturales de  $-0.623$ ,  $-0.623$  y  $-0.618$ , mientras los átomos de selenio unidos a aluminio poseen valores de  $-0.390$ ,  $-0.383$ ,  $-0.387$ .

Tabla 12. Cargas de Mulliken y naturales obtenidas para media molécula de 7 partir de análisis de NBO.

Átomo	Carga de Mulliken	Carga natural
C2	-0.042	-0.272
C1	-0.122	-0.284
N1	-0.524	-0.535
N2	-0.005	-0.029
N3	-0.324	-0.297
P1	0.944	1.573
P2	0.920	1.622
Al1	1.060	1.835
S1	-0.437	-0.624
S2	-0.538	-0.706



Otra evidencia de la naturaleza electrostática de los enlaces mencionados se obtuvo realizando un análisis con teoría de perturbación de segundo orden, que permite obtener la energía de desloca-



lización. Los resultados de este análisis indican que hay poca transferencia electrónica de N a Al ( $43.36 \text{ kCal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Lo anterior contrasta notablemente con la comparativamente grande transferencia electrónica de Se a Al ( $134.04 \text{ kCal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Como referencia, los valores informados de transferencia electrónica de los grupos fenilos están entre 200 y 300  $\text{KCal}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Por último, la energía de transferencia electrónica de un átomo de nitrógeno en esta molécula al adyacente es de  $104.78 \text{ kCal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , lo que es una evidencia más de que **3** con su gran capacidad de deslocalización electrónica, resta disponibilidad de N para enlazarse con Al, y además confiere cierto grado de estabilidad al compuesto en su conjunto.

## 5. 2. Obtención de compuestos de galio

Se estudió la reactividad de  $[\text{H}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{O})\Phi_2)_2\text{tz}\}]$  (**1**),  $[\text{H}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\Phi_2)_2\text{tz}\}]$  (**2**) y  $[\text{H}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\Phi_2)_2\text{tz}\}]$  (**3**) con reactivos selectos de galio. Se realizaron reacciones ácido – base con  $\text{GaMe}_3$  y  $\text{GaMe}_2\text{Cl}$ , y de metátesis entre las sales de litio ( $[\text{4,5}\text{-}(\text{P}(\text{O})\Phi_2)_2\text{tz}]^-$  (**1a**),  $[\text{4,5}\text{-}(\text{P}(\text{S})\Phi_2)_2\text{tz}]^-$  (**2a**),  $[\text{4,5}\text{-}(\text{P}(\text{Se})\Phi_2)_2\text{tz}]^-$  (**3a**)) y  $\text{GaCl}_3$ . Cabe resaltar que la disponibilidad comercial de reactivos con galio es notablemente inferior a la existente con aluminio. Por este motivo no fue posible hacer todas las reacciones análogas a las de aluminio.

Adicionalmente y como una extensión del proyecto, se realizaron las reacciones ácido – base entre  $\text{GaMe}_3$  y el ligante  $[\text{H}\{4,5\text{-}(\text{P}\Phi_2)_2\text{tz}\}]$  (**4**), que contiene como átomos donadores P(III).

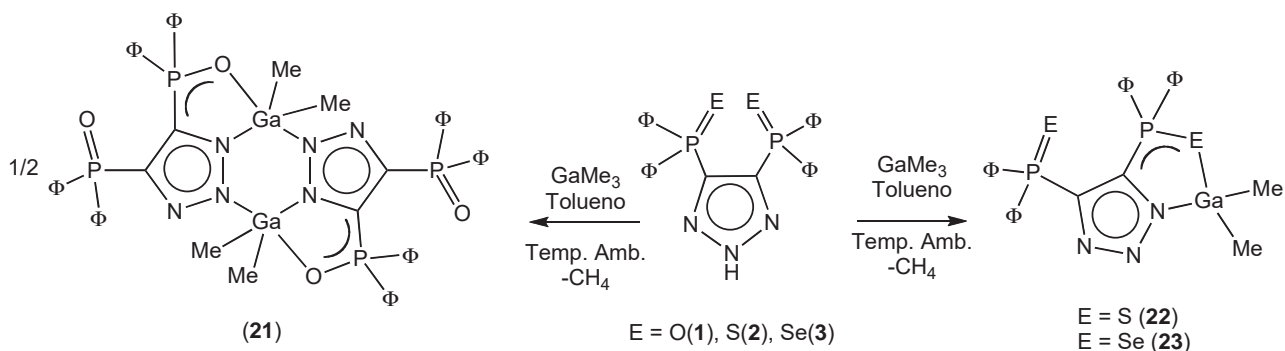
Para evaluar la estabilidad de las especies catiónicas de estos compuestos, se realizó un estudio en disolución de sustracción de metiluros.

### 5. 2. 1. Reacciones ácido – base

*Preparación de  $[\text{GaMe}_2\{\kappa^3\text{-}N,N',O\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{O})\Phi_2)_2\text{tz})\}(\mu\text{-tz})]_2$  (**21**),  $[\text{GaMe}_2\{\kappa^2\text{-}N,S\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\Phi_2)_2\text{tz})\}]$  (**22**) y  $[\text{GaMe}_2\{\kappa^2\text{-}N,Se\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\Phi_2)_2\text{tz})\}]$  (**23**).*

Los compuestos  $[\text{GaMe}_2\{\kappa^3\text{-}N,N',O\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{O})\Phi_2)_2\text{tz})\}(\mu\text{-tz})]_2$  (**21**),  $[\text{GaMe}_2\{\kappa^2\text{-}N,S\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\Phi_2)_2\text{tz})\}]$  (**22**) y  $[\text{GaMe}_2\{\kappa^2\text{-}N,Se\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\Phi_2)_2\text{tz})\}]$  (**23**) se prepararon a través de las reacciones ácido – base entre los ligantes **1 – 3** y  $\text{GaMe}_3$ , en donde se observó la evolución metano (esquema 14). Los compuestos se obtuvieron con buenos rendimientos (92 % (**21**), 89 % (**22**), 83 % (**23**)) como polvos blancos solubles en tolueno, benceno y THF pero insolubles en pentano y hexanos. Los tres compuestos son térmicamente estables y sensibles a la humedad y al oxígeno.

Cabe destacar que se realizaron las reacciones con **1–3** en exceso molar de  $\text{GaMe}_3$  (1:2), obteniéndose en todos los casos **21–23**.

Esquema 14. Obtención **21**–**23**.

### 5.2.1.1. Reacciones con [H{4,5-(P(O)Φ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tz}] (1)

*Caracterización espectroscópica de [GaMe<sub>2</sub>{κ<sup>3</sup>-N,N',O-(4,5-(P(O)Φ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tz)}(μ-tz)]<sub>2</sub> (**21**)*

El espectro de IR del compuesto **22** permite observar las bandas de vibración que corresponden a P=O a P–O(Ga) en  $\tilde{\nu}$  1120 y 876 cm<sup>-1</sup>, respectivamente.

Por otra parte, en el espectro de <sup>1</sup>H-RMN adicional a las señales aromáticas características del ligante desprotonado, que consisten en un multiplete centrado en δ 7.78 ppm (8H *orto*) y otro multiplete centrado en δ 7.40 ppm (12H *meta* y *para*), se observa un singulete en δ –0.09 ppm que integra para seis protones, mientras que en <sup>31</sup>P-RMN **22** exhibe dos señales sencillas en δ 11.9 y 34.3 ppm, que corresponden a P=O y P–O(Ga), respectivamente.

Lo anterior, sumado a la evidencia de espectrometría de masas, en donde se presenta un pico en *m/z* 552 (<sup>1</sup>/<sub>2</sub>M<sup>+</sup>–CH<sub>3</sub>), sugiere la existencia de un compuesto con modo de coordinación asimétrico (modo de coordinación I o III, Figura 6).

*Estructura cristalina de [GaMe<sub>2</sub>{κ<sup>3</sup>-N,N',O-(4,5-(P(O)Φ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tz)}(μ-tz)]<sub>2</sub> (**21**)*

El compuesto **21** cristalizó con dos moléculas cristalográficamente independientes en un sistema triclinico con un grupo espacial P $\bar{1}$ , a partir de una disolución saturada de **21** en tolueno a temperatura ambiente (Figura 34).

La estructura cristalina de **21** reveló que el modo de coordinación que exhibe el ligante es III. Es decir, este compuesto es dimérico, y análogo a los compuestos de aluminio [AlR<sub>2</sub>{κ<sup>3</sup>-N,N',S-(4,5-(P(S)Φ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tz)}(μ-tz)]<sub>2</sub> (R = Me (**7**), <sup>*i*</sup>Bu (**8**)), discutidos en la sección 5.1.1 (Figura 34). El compuesto **21** contiene dos átomos de galio pentacoordinados, que sirven de puente entre dos unidades de ligante. Cada átomo de galio se coordina simultáneamente a un átomo de oxígeno y de nitrógeno

(N(1)) de una unidad de ligante y al N(2) de otra unidad de ligante, formando un sistema de cinco anillos fusionados con un anillo central Ga<sub>2</sub>N<sub>4</sub>.

En la tabla 13 se encuentran algunas distancias y algunos ángulos de enlace selectos. El átomo de Ga(1) se encuentra coordinado a dos átomos de carbono, pertenecientes a dos grupos metilos (C(27), C(28)), a un átomo de oxígeno O(1), y a dos átomos de nitrógeno N(1), N(2A). La distorsión en torno al centro metálico ( $\tau = 0.91$ ) indica que Ga(1) presenta geometría de bipirámide trigonal, y está definida por N(1A)-Ga(1)-O(1) y N(1)-Ga(1)-C(27), con valores de  $\alpha$  y  $\beta$  de 111.3(3) y 165.8(2), respectivamente. Los átomos O(1) y N(1A) ocupan las posiciones axiales, mientras N(1), C(27) y C(28) ocupan las posiciones ecuatoriales.

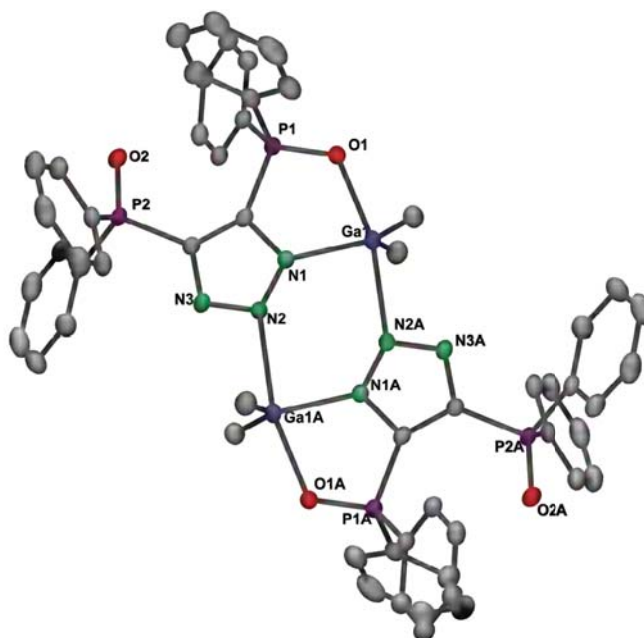


Figura 34. Estructura cristalina de **21** con elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se omitieron por claridad.

La longitud de los enlaces Ga–O en **21** es de 2.146(2) y 2.105(2) Å, lo que está dentro de los valores normales para este enlace, es mayor que el promedio (1.975 Å, ver figura A4) y notablemente menor que la suma de los radios covalentes ( $\sum r_{\text{cov}} \text{ Ga, O} = 2.74 \text{ Å}$ ).<sup>40</sup> Estas distancias, sin embargo, son comparables con las de los compuestos [GaMe<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>CHO<sup>*i*</sup>PrNMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] [1.908(2), 2.098(2), 2.075(2), 1.917(2) Å],<sup>119</sup> [(GaMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Salonphan] (Salonphan = *N,N'*-bis(*o*-hidroxibencil)-1,2-diaminoetano) (2.159(5), 2.194(5), 1.988(5), 1.971(5) Å)<sup>120</sup> y GaMe<sub>2</sub>L (L = 1-(2-piridil)metilenimino-naftonato) (2.002 Å).<sup>121</sup> Este último compuesto tiene un entorno de coordina-

ción en el que el átomo de galio al igual que en **21**, está coordinado a dos átomos de nitrógeno, dos grupos metilos y un átomo de oxígeno.

Tabla 13. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) selectos para **21**.

Ga(1)–O(1)	2.163(3)	Ga(1)–O(1)–P(1)	120.4(2)
Ga(1)–N(1)	2.053(3)	O(1)–Ga(1)–N(1)	79.5(2)
Ga(1)–C(27)	1.941(5)	O(1)–Ga(1)–N(5A)	165.8(2)
Ga(1)–C(28)	1.946(3)	N(1)–Ga(1)–N(5A)	86.3(2)
Ga(1)–N(1A)	2.391(4)	O(1)–Ga(1)–C(27)	94.5(2)
P(1)–O(1)	1.499(3)	O(1)–Ga(1)–C(28)	95.1(2)
P(2)–O(2)	1.471(3)	N(1)–Ga(1)–C(27)	111.3(2)
		N(1)–Ga(1)–C(28)	113.3(2)
		N(5A)–Ga(1)–C(27)	90.2(2)
		N(5A)–Ga(1)–C(28)	90.9(2)
		C(27)–Ga(1)–C(28)	135.4(2)

El anillo central Ga<sub>2</sub>N<sub>4</sub> tiende a la planaridad con una suma de ángulos internos 723.8 ° ( $\Delta = 0.21$ ), al igual que [GaMe<sub>2</sub>{ $\kappa^2$ -N,N'-(3,5-Me<sub>2</sub>-Py)(□-Ga)]<sub>2</sub> (3,5-Me<sub>2</sub>-Py = dimetilpirazol),<sup>65</sup> y a diferencia de [GaD<sub>2</sub>{ $\kappa^2$ -N,N'-(Py)(□-Ga)]<sub>2</sub> (Py = pirazol),<sup>66</sup> [GaMe<sub>2</sub>( $\eta^1$ : $\eta^1$ -ind)(□-Ga)]<sub>2</sub> (ind = indazol)<sup>75</sup> y [GaMe<sub>2</sub>{ $\kappa^2$ -N,N'-(3-Me-Py)(□-Ga)]<sub>2</sub> (3-Me-Py = 3-metilpirazol),<sup>65</sup> en donde los anillos están en conformación de bote.

Las distancias de enlace Ga–N en **21** (2.056(2), 2.393(2) Å) son notablemente mayores que las previamente informadas en heterociclos Ga<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (promedio 1.984 Å) y que la suma de radios covalentes ( $\sum r_{\text{cov}} \text{ Ga, N} = 1.9 \text{ Å}$ ).<sup>40</sup> Las distancias de enlace ecuatoriales (1.980(4) y 1.996(4) Å), superan por al menos 0.1 Å a las informadas con anterioridad, excepto en [GaMe<sub>2</sub>{ $\kappa^2$ -N,N'(Ind)(□-Ga)]<sub>2</sub>. (Ind = indazol),<sup>65</sup> en donde las distancias Ga–N axiales son 2.001(5) y 2.006(4) Å.

### 5.2.1.2. Reacciones con [H{4,5-(P(S)Φ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tz}] (**2**) y [H{4,5-(P(Se)Φ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tz}] (**3**).

*Caracterización espectroscópica de [GaMe<sub>2</sub>{ $\kappa^2$ -E,E'-(4,5-(P(E)Φ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tz}]} (E = S (**22**), Se (**23**))*

El compuesto **22** presenta en IR las bandas de vibración que corresponden a enlaces P=S y P–S en  $\tilde{\nu}$  801 (P=S), 523 (P–S(Ga)) cm<sup>-1</sup>, respectivamente.

El espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de **22** exhibe además del patrón característico del ligante desprotonado, es decir dos multipletes centrados en  $\delta$  7.67 y 6.75 ppm que integran para 8H (*orto*) y 12H (*meta* y *para*), respectivamente, un singulete en 0.08 ppm, que integra para seis protones. Asimismo, su espectro de  $^{31}\text{P}$ -RMN permite observar dos señales sencillas en 24.3 (P=S) y 29.3 (P-S(Ga)) ppm.

La espectrometría de masas, por su parte, revela un pico en  $m/z$  584, que corresponde al fragmento  $\text{M}^+-\text{CH}_3$ .

La espectroscopia del compuesto **23** sugiere que éste es el análogo de selenio de **22**, ya que en IR presenta las bandas de vibración en 602 y 481  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a  $\nu$  de P=Se y P-Se(Ga), respectivamente. Además, en  $^1\text{H}$ -RMN, adicional al patrón característico en la zona aromática del ligante desprotonado (7.72 ppm para 8H *orto* y 6.82 ppm para 12H *meta* y *para*), exhibe un singulete en 0.19 ppm que corresponde a  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_2$ , mientras que en  $^{31}\text{P}$ -RMN presenta señales en 27.4 ppm (P=Se) y 29.5 ppm (P-Se(Ga)). La espectrometría de masas revela un pico en  $m/z$  695, que corresponde al ion molecular de **23**.

La evidencia espectroscópica sugiere que tanto **22** como **23** presentan especies monoméricas en solución con coordinación asimétrica del centro metálico (II, Figura 6).

*Estructuras cristalinas de  $[\text{GaMe}_2\{\kappa^2\text{-E,E}'\text{-(4,5-(P(E)\Phi)_2\text{tz})}\}]$  (E = S (**22**), Se (**23**)).*

Se obtuvieron monocristales de los compuestos **22** y **23** a partir de disoluciones saturadas de los mismos en tolueno. Ambos cristalizan en sistemas triclinicos con grupo espacial  $\text{P}\bar{1}$ , con una molécula de ellos y una molécula de tolueno en la unidad asimétrica (figuras 35 y 36, Tabla 14).

El modo de coordinación que presenta en **22** es del tipo II (ver Figura 6) es decir, el átomo de galio tetracoordinado, se coordina de manera asimétrica simultáneamente a S y a N1 de **2**, formando un anillo de cinco miembros GaSPCN.

La distancia de enlace Ga-S (2.438(1) Å) en **22** está dentro de los intervalos informados para compuestos de galio con dicho número de coordinación, cuyo promedio es 2.304 Å (Figura A5), y es mayor que la suma de radios covalentes ( $\sum r_{\text{cov}}$  Ga, S = 2.24 Å).<sup>40</sup> Poseen distancias de enlace similares por ejemplo, los compuestos  $[\text{Ga}^t\text{Bu}_2(\text{S})\text{-S}\Phi]_2$  (2.421(1), 2.431(2), 2.445(2), 2.431(2) Å),<sup>42</sup>  $[\text{GaCH}(\text{SiMe}_3)_2\{\kappa^2\text{-S,S}'\text{-(N(SP}\Phi)_2)_2\}]_2$  (2.445(8), 2.405(8), 2.431(8), 2.413(8) Å),<sup>48</sup>  $[\text{GaMe}_2\{\text{S}(\text{C}_6\text{F}_5)\}]_2$  (2.460(2), 2.458(3), 2.445(3), 2.436(3) Å)<sup>122</sup> y  $[\text{GaCl}_2\{(\text{CH}_2)_3\text{SEt}\}]$  (2.426(2) Å),<sup>119</sup> este último, un compuesto en donde el átomo de galio al igual que en **22**, es parte de un anillo de cinco miembros.

La geometría del centro metálico tiende a la de tetraedro distorsionado, con ángulos N(1)-Ga(1)-S(1), C(27)-Ga(1)-C(28), C(27)-Ga(1)-N(1), C(27)-Ga(1)-S(1) de 87.6(5), 129.1(9), 106.6(8) y 107.8(7) °, respectivamente.

Por otro lado, el anillo formado con galio como consecuencia de la coordinación del metal a [H{4,5-(P(S)Φ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tz}] (**2**) tiene conformación de sobre. La suma de sus ángulos internos es de 528.3° (un ciclo de seis miembros plano suma 540 °) y su Δ es de 0.20 Å. El ángulo de torsión N(1)-Ga(1)-S(1)-P(1) tiene un valor de 27.3 ° mientras que el heterociclo GaSPCN no es coplanar al triazol. De hecho el anillo CPSGaN forma un ángulo de 10.6 ° respecto al anillo triazólico. Los ángulos de torsión para el anillo GaSPCN son Ga(1)-N(1)-C(1)-P(1), N(1)-C(1)-P(1)-S(1), C(1)-P(1)-S(1)-Ga(1) y S(1)-Ga(1)-N(1)-C(1), con valores de 2.2, 24.0, -31.4 y -21.5 °, respectivamente.

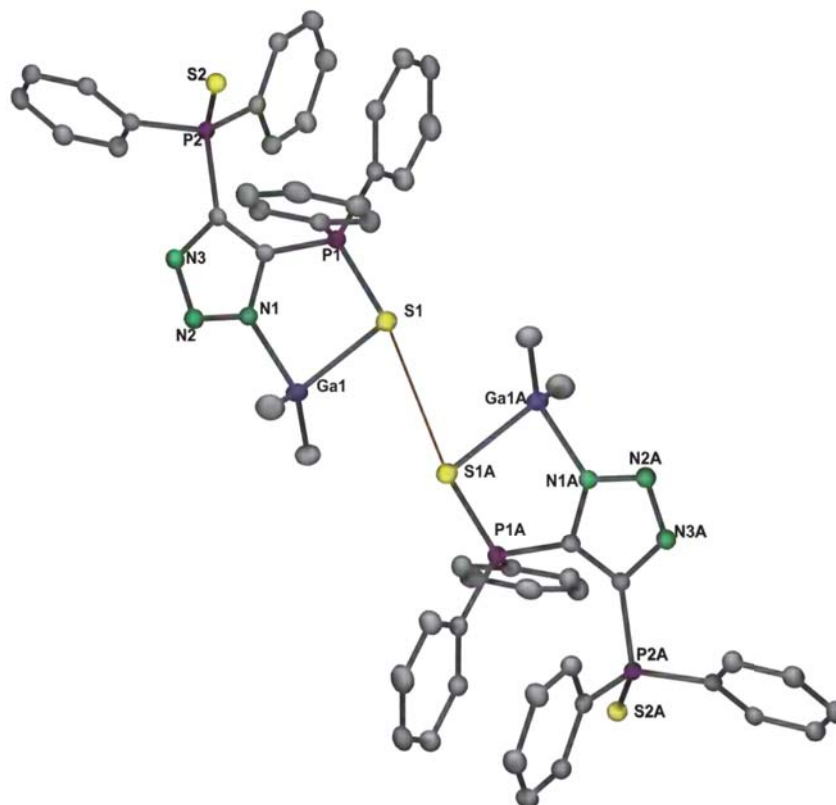


Figura 35. Estructura cristalina de **22** con elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se omitieron por claridad.

El compuesto **22** es isomorfo con **23**. La geometría del centro metálico es la de un tetraedro distorsionado, con ángulos C(27)-Ga(1)-C(28), C(27)-Ga(1)-N(1), C(28)-Ga(1)-N(1) y N(1)-

Ga(1)-Se(1) de 129.3(2), 109.8(2), 105.6(2) y 88.6(9) °, respectivamente (Figura 36, Tabla 14). Resalta que este último ángulo sea tan agudo en relación a los tres primeros.

El enlace Ga-Se en **23** tiene una longitud de 2.169(2) Å, la cual es menor, incluso, al más enlace más corto informado (Figura A6), de 2.214(1) Å para el compuesto [GaSeTpBu<sup>t</sup>] (TpBu<sup>t</sup> = tris(3,5-diterbutilpirazolil)hidroborato),<sup>123</sup> lo que revela un enlace con carácter altamente covalente ( $\sum r_{\text{cov}} \text{Ga, Se} = 2.44 \text{ Å}$ ).<sup>40</sup>

Por otra parte, la distancia Ga-N (2.028(3) Å), es ligeramente más larga que el promedio de distancias Ga-N (2.006 Å) en átomos de galio tetracoordinados. El galio en general posee gran tendencia a formar enlaces covalentes con azufre y con selenio.<sup>9</sup> Sin embargo, y retomando lo ocurrido en los compuestos de aluminio, lo que sucede con las distancias Ga-Se y Ga-N se podría explicar de manera análoga a lo expuesto para **10**. Es decir probablemente en **23** la deslocalización en el anillo triazólico sea tan grande que estén los electrones de los átomos de nitrógeno poco disponibles para enlazarse, y como resultado, la disponibilidad mayor de los átomos de selenio de lugar a un enlace más fuerte Ga-Se que Ga-N.

El anillo GaSePCN en [GaMe<sub>2</sub>{κ<sup>2</sup>-Se,N-(4,5-(P(Se)Φ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tz)}] (**23**) exhibe conformación de sobre con el átomo de Se fuera del plano, tiene suma de ángulos internos de 528.3° y su desviación media del plano Δ es 0.22 Å. Este anillo, al igual que **23** no es coplanar con el anillo triazólico (el ángulo que forman los planos del anillo triazólico en relación a GaSePCN es de 11.8 °). Los ángulos de torsión para GaSePCN son Ga(1)-N(1)-C(1)-P(1), N(1)-C(1)-P(1)-Se(1), C(1)-P(1)-Se(1)-Ga(1), P(1)-Se(1)-Ga(1)-N(1) y Se(1)-Ga(1)-N(1)-C(1) y tienen valores de 2.7, 24.4, -31.1, 27.0 y -23.1, respectivamente.



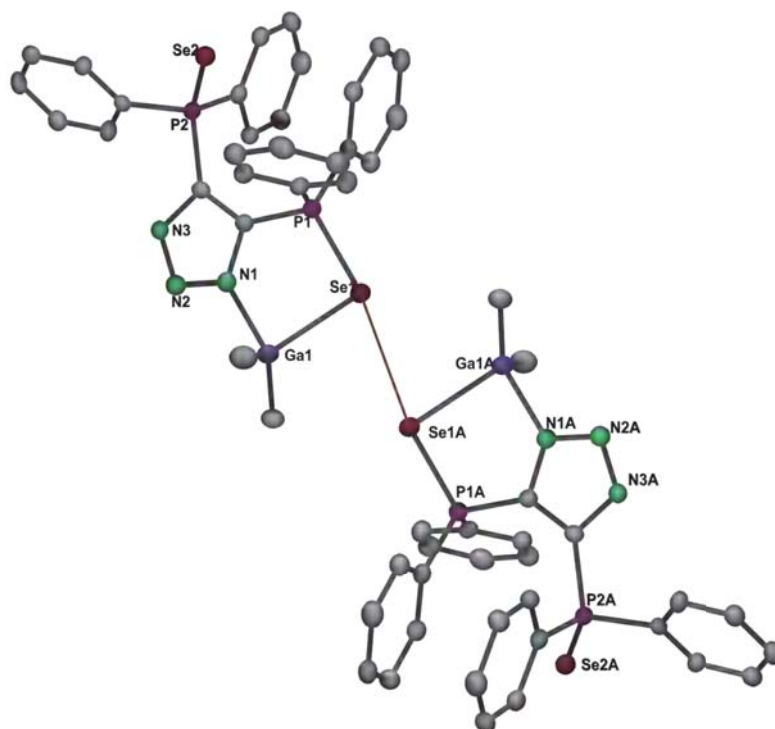


Figura 36. Estructura cristalina de **23** con elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se omitieron por claridad.

Tabla 14. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) selectos para E = S(**22**) y E = Se(**23**)

	<b>22</b>	<b>23</b>		<b>22</b>	<b>23</b>
Ga(1)–E(1)	2.438(8)	2.169(2)	Ga(1)–E(1)–P(1)	94.1(3)	90.0(4)
Ga(1)–N(1)	2.021(2)	2.028(3)	E(1)–Ga(1)–N(1)	87.6(5)	88.6(9)
Ga(1)–C(27)	1.949(2)	1.951(4)	C(28)–Ga(1)–C(27)	129.1(9)	129.3(2)
Ga(1)–C(28)	1.952(2)	1.951(4)	E(1)–Ga(1)–C(27)	107.8(7)	107.7(2)
P(1)–E(1)	2.011(9)	1.196(2)	E(1)–Ga(1)–C(28)	108.5(7)	108.5(2)
P(2)–E(2)	1.950(9)	2.103(2)	N(1)–Ga(1)–C(27)	109.8(2)	109.8(2)
			N(1)–Ga(1)–C(28)	105.6(2)	105.6(2)

### 5.2.1.3. Reacciones con $[\text{H}\{4,5-(\text{P}\Phi_2)_2\text{tz}\}]$ (**4**)

#### Preparación de $[\text{GaMe}_2\{\kappa^2\text{-N,N'-(4,5-(\text{P}\Phi_2)_2\text{tz})}\}(\mu\text{-tz})]_2$ (**24**)

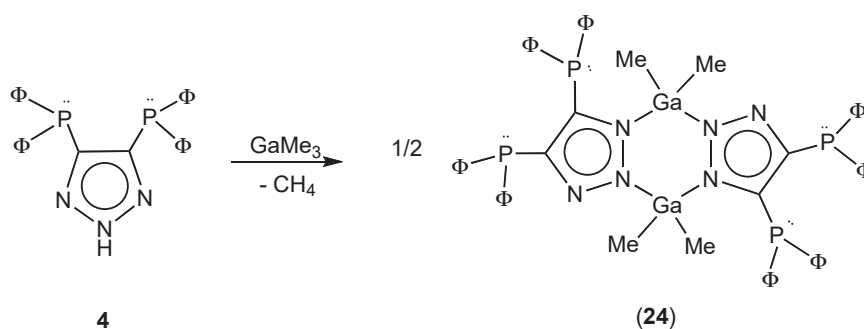
El compuesto  $[\text{GaMe}_2\{\kappa^2\text{-N,N'-(4,5-(\text{P}\Phi_2)_2\text{tz})}\}(\mu\text{-tz})]_2$  (**24**) se preparó a través de la reacción ácido – base entre el compuesto **4** y  $\text{GaMe}_3$ , en donde se observó el burbujeo vigoroso de la eliminación de metano (esquema 15). El compuesto **24** se obtuvo como un polvo blanco en 36 % de rendimiento, es soluble en tolueno, diclorometano, THF y benceno pero insoluble en hexanos y pentano. Este compuesto es térmicamente estable y sumamente sensible a la humedad y al oxígeno.

Es importante precisar que sin importar la relación molar empleada, se obtuvo el mismo compuesto.

#### Caracterización espectroscópica de $[\text{GaMe}_2\{\kappa^2\text{-N,N'-(4,5-(\text{P}\Phi_2)_2\text{tz})}\}(\mu\text{-tz})]_2$ (**24**)

En su espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de **24** exhibe dos multipletes centrados en 7.38 y 7.20 ppm, que corresponden el primero a los protones *orto* (16H) de los grupos fenilo de **4**, y a los *meta* y *para* el segundo (24H). Adicional al patrón característico de **4** desprotonado, el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN **24** exhibe un singulete en  $-0.01$  ppm que integra para 12 protones y corresponde a  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_2$ .

Por otra parte, el espectro de  $^{31}\text{P}$ -RMN presenta desplazamientos en  $-32.8$  y  $-37.4$  ppm, mientras que en el espectro de masas se tiene un pico en  $m/z$  508, que es la mitad de la masa molecular esperada para un compuesto dimérico como el del esquema 15.



Esquema 15. Preparación del compuesto **24**.

#### Estructura cristalina de $[\text{GaMe}_2\{\kappa^2\text{-N,N'-(4,5-(\text{P}\Phi_2)_2\text{tz})}\}(\mu\text{-tz})]_2$ (**24**).

Los cristales de **24** se obtuvieron a temperatura ambiente de una disolución saturada de tolueno. La estructura cristalina de **24** es congruente con lo sugerido por espectroscopía, sin embargo la calidad de los datos cristalográficos únicamente permitió su obtención como modelo (Figura 37). Lo

anterior es producto de la gran sensibilidad de **24** a la oxidación, de hecho los datos obtenidos corresponden parcialmente al compuesto **21** (Figura 34).

En estado sólido, el compuesto **24** es un sistema de tres anillos fusionados – cuyo anillo central es  $\text{Ga}_2\text{N}_4$  – los cuales están puenteados por dos unidades  $\text{GaMe}_2$ . Cada átomo de galio es tetra-coordinado y se une de manera simultánea dos átomos de nitrógeno (N(1) del primer ligante y N(2) del segundo). Cabe destacar que los anillos  $\text{Ga}_2\text{N}_4$  son comunes a los compuestos de galio con 1,2-azoles, como  $[\text{GaMe}_2\{\kappa^2\text{-}N,N'\text{-(3,5-Me}_2\text{-Py)}(\mu\text{-Ga)}\}]_2$  (3,5-Me<sub>2</sub>-Py = dimetilpirazol),<sup>65</sup>  $[\text{GaMe}_2(\eta^1:\eta^1\text{-ind})(\mu\text{-Ga})]_2$ <sup>75</sup> y  $[\text{Ga}\Phi_2\{\kappa^2\text{-}N,N'\text{-(3,5-}^t\text{Bu}_2\text{-Py)}(\mu\text{-Ga)}\}]_2$  (3,5-Me<sub>2</sub>-Py = dimetilpirazol).<sup>124</sup>

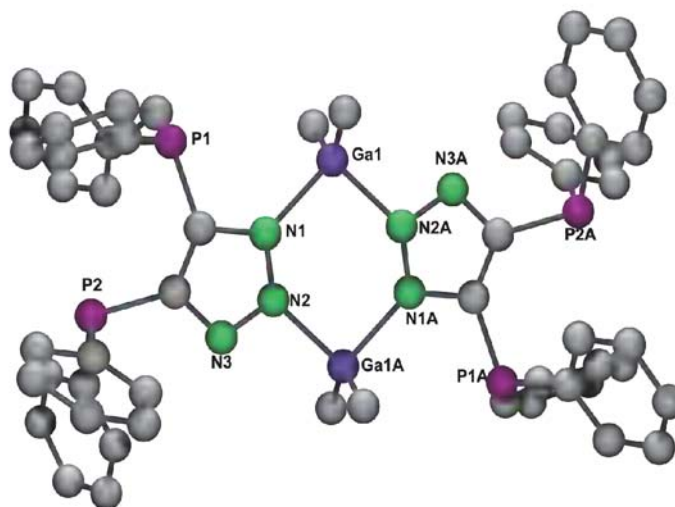


Figura 37. Modelo de la estructura cristalina de **24**.

### 5. 2. 2. Reacciones con cloruros

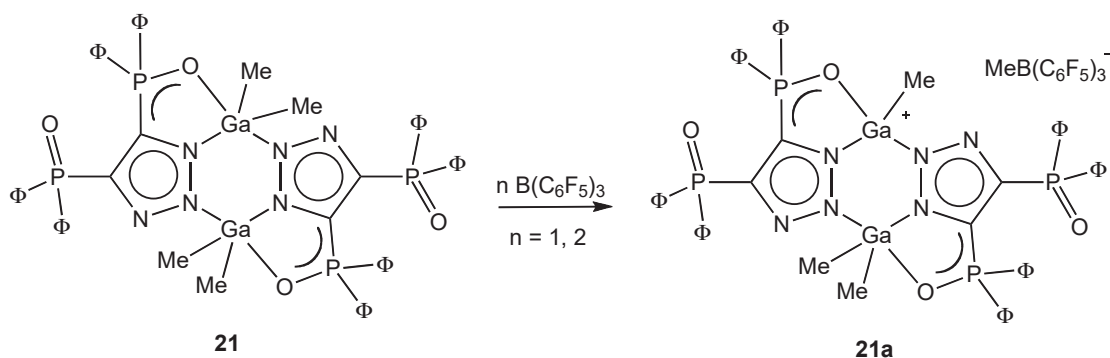
Se estudiaron las reacciones de metátesis entre las sales de litio de los ligantes (Li{4,5-(P(O)Φ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tz}, Li{4,5-(P(S)Φ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tz} o Li{4,5-(P(Se)Φ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tz} y GaMe<sub>m</sub>Cl<sub>n</sub> (m = 1, n = 2; m = 3, n = 0). Todas las reacciones citadas dieron como productos mezclas inestables en disolución que resultó imposible purificar y caracterizar de manera inequívoca.

### 5. 2. 3. Formación de sistemas iónicos de galio en disolución

Se realizó un estudio preliminar de sustracción de metiluros para evaluar la capacidad de los compuestos [GaMe<sub>2</sub>{κ<sup>3</sup>-N,N',O-(4,5-(P(O)Φ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tz)}(μ-tz)]<sub>2</sub> (**21**) y [GaMe<sub>2</sub>{κ<sup>2</sup>-N,E-(4,5-(P(E)Φ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tz)}] (E = S (**22**), Se (**23**)) de formar sistemas iónicos en disolución. Las pruebas se realizaron en escala de RMN para lo que se utilizaron tubos de resonancia cerrados bajo atmósfera inerte, los que se prepararon dentro de una caja de guantes. Las reacciones se siguieron por resonancia magnética multinuclear (<sup>1</sup>H, <sup>11</sup>B, <sup>19</sup>F, <sup>27</sup>Al, <sup>31</sup>P, <sup>77</sup>Se), dependiendo del compuesto estudiado. El reactivo para la sustracción fue B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, y los disolventes fueron C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, CDCl<sub>3</sub>, THF-d<sub>8</sub> y tolueno-d<sub>8</sub>.

En el esquema 16 se muestra el comportamiento observado para **21** en su forma catiónica (**21a**). Cabe destacar que aunque se utilice un exceso molar grande de B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> únicamente es posible la sustracción de un metiluro. Lo anterior se basa en <sup>1</sup>H-RMN (utilizando THF-d<sub>8</sub> o C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) ya que además de las señales aromáticas típicas del ligante desprotonado, se observa un singlete en -0.01 ppm, que integra para 3H y se asigna a GaCH<sub>3</sub>. Además, en el espectro de <sup>1</sup>H-RMN de **21a** existe otro singlete en 0.11 ppm que integra para tres protones y corresponde a [(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>BCH<sub>3</sub>].

Las señales de <sup>31</sup>P-RMN (34.6 y 32.5 ppm) contrastan con las del compuesto neutro: 34.3 y 11.9 ppm. De hecho la señal asignada a P-O(Ga) (32.5 ppm en **21** y 11.9 ppm en **21a**) hace evidente la disminución de densidad electrónica para estos átomos de fósforo. Por otro lado, el anión [(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>BCH<sub>3</sub>] en el espectro de <sup>11</sup>B-RMN presenta una señal característica en -7 ppm (ver Figura 38) y fácilmente distinguible de la de B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (59 ppm).



Esquema 16. Pruebas preliminares en disolución de sustracción de metiluros con **21**.

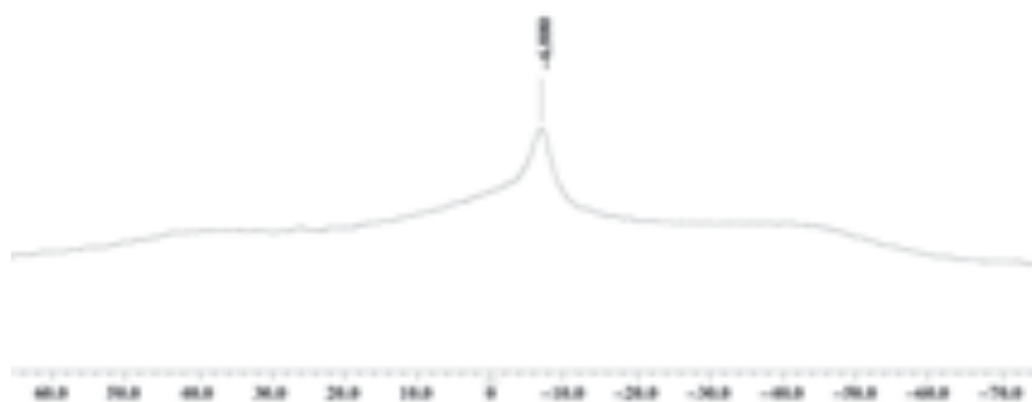
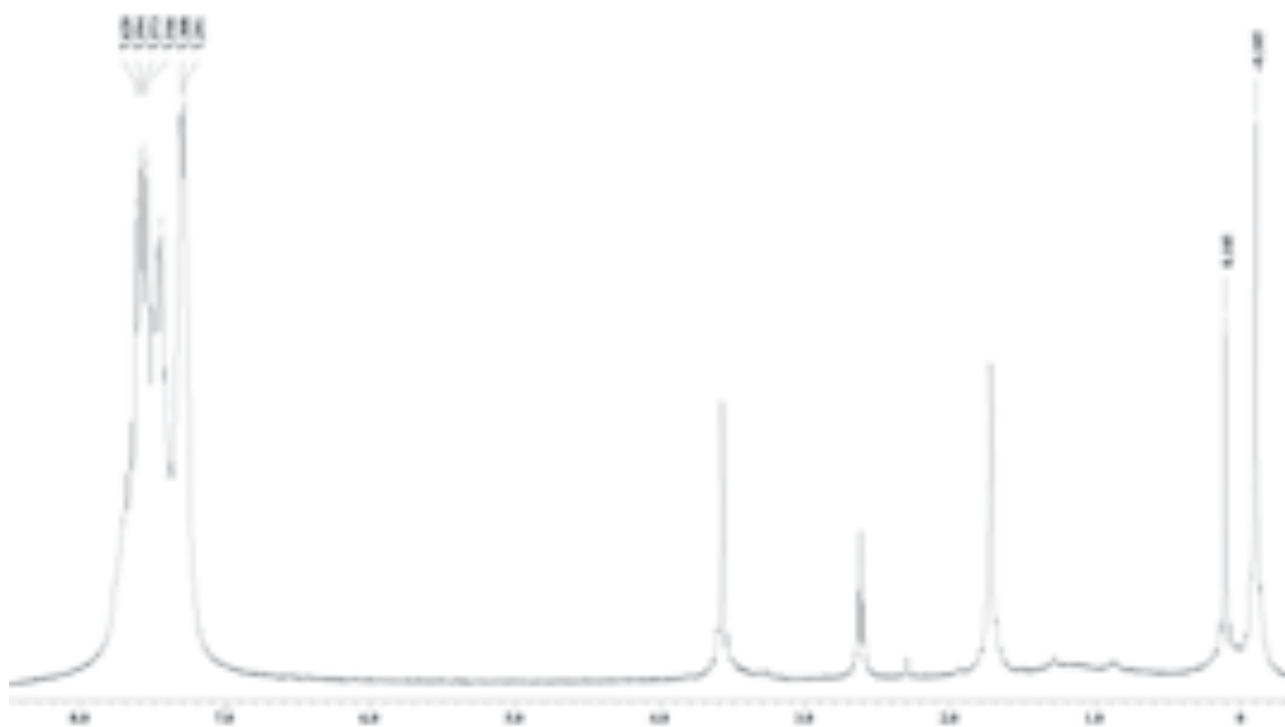


Figura 38. Espectro de  $^{11}\text{B}$ -RMN de **21a**.

Por otro lado, las formas catiónicas de **22** y **23** presentan en disolución un comportamiento cinético análogo entre sí, que depende del disolvente empleado (esquema 17).

Si el disolvente que se emplea en la sustracción de metiluros es coordinante (como THF- $d_8$ ), el modo de coordinación es asimétrico (modo II, Figura 6). De esta manera, el compuesto identificado como **22a** exhibe en  $^1\text{H}$ -RMN las señales aromáticas características del ligante desprotonado, los protones que corresponden a  $\text{GaCH}_3$  y  $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BCH}_3$  como dos singuletes en 0.00 ppm y  $-0.30$  ppm, respectivamente, cada uno de los cuales integra para tres protones y las señales características del THF en 3.58 y 1.72 ppm como dos multipletes (Figura 39).

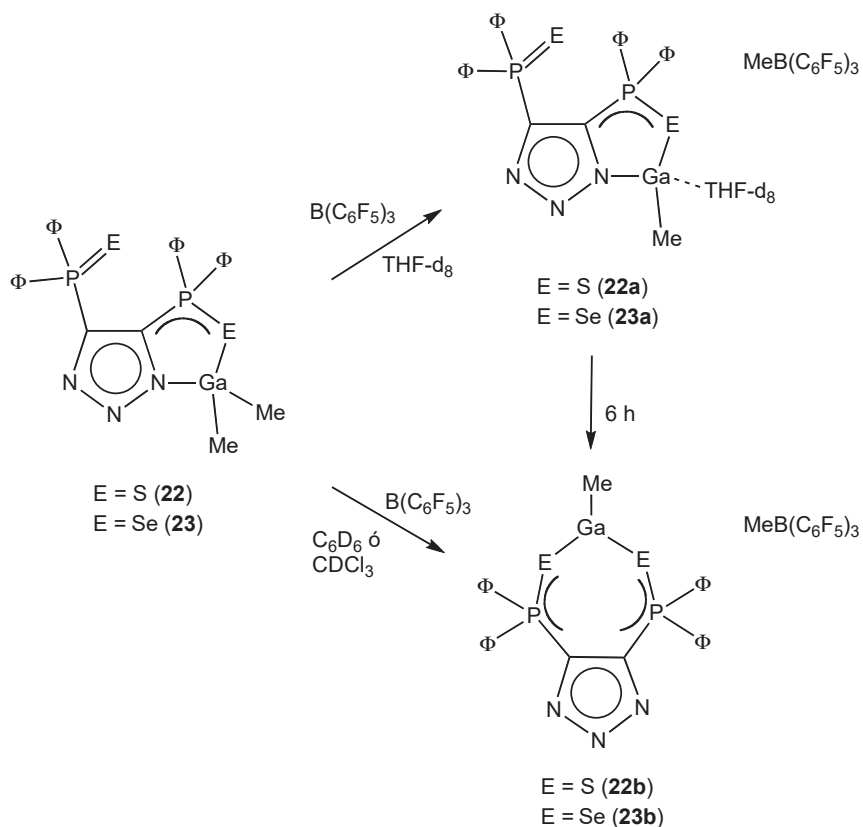
En el espectro de  $^{31}\text{P}$ -RMN por otra parte, se observan dos señales sencillas en 32.8 (P=S) y en 29.6 ppm (P-S(Ga)), que contrastan con las observadas para **22** (29.3 y 24.3 ppm) y evidencian la disminución de la densidad electrónica y la mayor deslocalización de la misma.

Figura 39. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de **22a**.Figura 40. Espectro de  $^{31}\text{P}$ -RMN de **22b**.

El modo de coordinación II en  $[\text{GaMe}\{\kappa^2\text{-}S,N\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\Phi_2)_2\text{tz})\}]^+$  (**22a**) tras la sustracción de un grupo metiluro, se estabiliza únicamente de manera temporal, posiblemente mediante la coordinación de una molécula de THF- $d_8$  al átomo de galio. Se dice que la estabilización es temporal porque como se ilustra en la figura 40 tras aproximadamente 6 h, las señales en RMN cambian, indicando un modo de coordinación I, es decir simétrico y mediante ambos átomos de calcógeno  $[\text{GaMe}\{\kappa^2\text{-}S,S'\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\Phi_2)_2\text{tz})\}]^+$  (**22b**) ( $^{31}\text{P}$ -RMN  $\delta$  30.5 ppm) (Figura 40).

Este mismo comportamiento se observa desde el inicio cuando se utilizan disolventes no coordinantes como  $\text{C}_6\text{D}_6$  y  $\text{CDCl}_3$ . De esta manera, **22b** exhibe en el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN los desplazamientos que corresponden a  $\text{GaCH}_3$  y  $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BCH}_3$  en  $-0.25$  y  $0.18$  ppm ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ), respectivamente. Estas señales en  $\text{CDCl}_3$  se asignan a los singuletes en  $-0.24$  y  $0.10$  ppm.

Por otro lado, el espectro de  $^{31}\text{P}$ -RMN de **22b** exhibe únicamente una señal, que en  $\text{C}_6\text{D}_6$  está en 29.6 ppm y en  $\text{CDCl}_3$  en 30.5 ppm.



Esquema 17. Pruebas preliminares en disolución de sustracción de metiluros con **22** y **23**.

El comportamiento de **23** como catión es similar al de **22** (esquema 17). Así, usando como disolvente THF- $d_8$  el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de  $[\text{GaMe}\{\kappa^2\text{-}Se,Se'\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\Phi_2)_2\text{tz})\}][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$

(**23a**) muestra los protones de  $\text{GaCH}_3$  y  $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BCH}_3$  en  $-0.10$  y  $0.11$  ppm, respectivamente. En este mismo disolvente deuterado las señales del espectro de  $^{31}\text{P}$ -RMN están en  $24.3$  y  $16.6$  ppm.

Tanto aproximadamente seis horas después en THF- $d_8$  como utilizando tolueno- $d_8$  desde la adición, el espectro de  $^{31}\text{P}$ -RMN revela la formación de  $[\text{GaMe}\{\kappa^2\text{-Se},N\text{-}(4,5\text{-P}(\text{Se})\Phi_2)_2\text{tz}\}][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)]$  (**23b**) con una señal sencilla en  $\delta$   $19.4$  ppm ( $19.5$  ppm en THF- $d_8$ ). En la figura 42 se puede apreciar la existencia de la especie **23a** ( $24.3$  y  $16.6$  ppm) y la **23b** ( $19.5$  ppm) en THF- $d_8$  después de 6 h.

Es de mencionarse que en todos los disolventes usados se midieron también  $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{19}\text{F}$ -RMN para las formas catiónicas de **22** y **23**, no observándose diferencias significativas en los desplazamientos, independientemente del disolvente empleado.

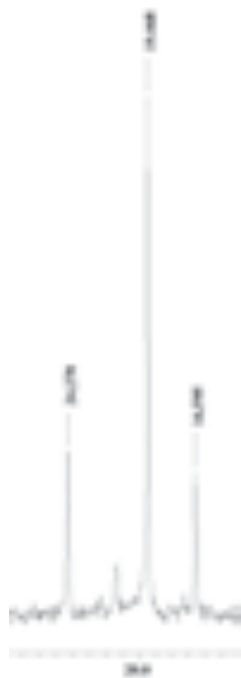


Figura 42. Espectro de  $^{31}\text{P}$ -RMN que muestra la presencia de **23a** y **23b**.



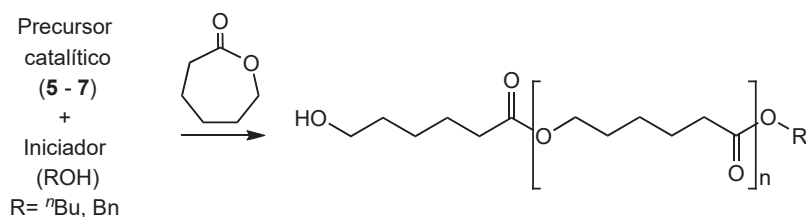
### 5. 3. Pruebas preliminares de catálisis

Los polímeros elaborados a partir de derivados del petróleo han sido el grupo de polímeros más importante desde la década de 1940. El interés por hallar otras fuentes para la obtención de polímeros está impulsado por dos hechos: las materias primas en el caso de los polímeros derivados de petróleo son de fuentes no renovables y estos polímeros no son biodegradables.<sup>125</sup>

En este sentido, ciertos poliésteres son de gran importancia en la actualidad debido a que tienden a ser biodegradables, además de que poseen potenciales usos en farmacia y medicina.<sup>125-128</sup> Una manera de obtener esta clase de polímeros es a través de polimerización por apertura de anillo *vi-viente* o controlada. Un proceso de polimerización tiene naturaleza *viviente* si el crecimiento de la cadena polimérica es ininterrumpido mientras exista monómero.<sup>125</sup> En una polimerización *viviente* el paso de propagación es más rápido que el de terminación.<sup>125</sup> En estos procesos existe cierto control sobre las propiedades de los polímeros obtenidos (estereoquímica, pesos moleculares promedio homogéneos y en general rendimientos buenos). En particular los catalizadores de un *solo sitio* tienen la capacidad potencial de efectuar procesos *vivientes*, en los cuales cada metal reside en el mismo entorno de coordinación.<sup>125</sup>

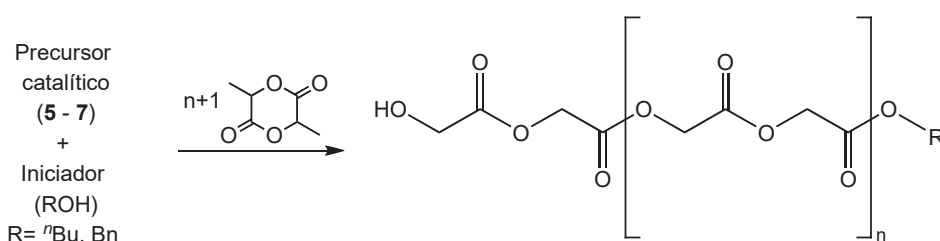
En el marco anterior hay cada vez más informes de compuestos de coordinación conteniendo la unidad metilaluminio, los cuales son activos hacia la catálisis en polimerización de monómeros.. Asimismo, se ha observado que la formación *in situ* de alcóxidos es necesaria para que dichos compuestos presenten actividad catalítica en la polimerización de monómeros polares como lactonas y lactidas.<sup>82,110,128-132</sup>

En este contexto, se realizaron pruebas preliminares con los compuestos  $[\text{AlR}_2\{\kappa^2\text{-O,O'-(4,5-(P(O)\Phi_2)_2\text{tz})}\}]$  (R = Me (**5**), *t*Bu (**6**)) y  $[\text{AlMe}_2\{\kappa^3\text{-N,N',S-(4,5-(P(S)\Phi_2)_2\text{tz})}\}(\mu\text{-tz})_2]$  (**7**) con base en las similitudes estructurales encontradas (número y entorno de coordinación del centro metálico) entre los compuestos informados<sup>103,127,133-138</sup> y los del presente proyecto. Las pruebas se realizaron para evaluar su potencial como precursores catalíticos en reacciones de polimerización por apertura de anillo de  $\epsilon$ -caprolactona (CL) y de d,l-lactida (LAC) (ver esquemas 18 y 19). Los precursores catalíticos se probaron variando el alcohol activador (alcohol bencílico (BnOH) y n-butanol (BuOH)) y la temperatura de reacción (22, 50, 100 °C).



Esquema 18. Obtención de poli-(ε-caprolactona) con 5-7.

Los detalles de las pruebas preliminares se pueden consultar en la Sección Experimental.



Esquema 19. Obtención de poli-(d,l-lactida) con 5-7.

A lo largo de esta discusión se utilizarán dos términos a menudo: TOF y PDI. El TOF (del inglés *turnover frequency*) es el número máximo de moléculas de monómero que un catalizador convierte por ciclo catalítico en una unidad de tiempo antes de perder actividad. De esta manera, cuanto mayor sea el TOF, se dice que la *actividad* del catalizador es mayor.<sup>139</sup>

El índice de polidispersidad (PDI del inglés *polydispersity index*) hace referencia a la distribución de pesos moleculares en el lote de polimerización. Cuanto menor sea el valor de PDI, mayor cantidad de cadenas poliméricas tienen igual peso molecular. La distribución de peso molecular PDI en un polímero describe la relación entre el número de moles de cada especie polimérica ( $N_i$ ) en relación al peso molecular ( $M_i$ ) de esa especie, y se calcula dividiendo el peso molecular promedio ( $M_w$ ) entre el número promedio de cadenas con ese peso molecular ( $M_n$ ). De esta manera, si el PDI = 1 todas las cadenas tienen el mismo peso molecular, cuando el PDI está entre 1 y 1.3, los procesos de polimerización se pueden considerar *vivientes*.<sup>125</sup>

Se evaluó la actividad catalítica del compuesto  $[AlMe_2\{\kappa^2-O,O'-(4,5-(P(O)Ph_2)_2tz)\}]$  (5) en la polimerización de CL y LAC, observándose únicamente actividad con el primer monómero (Tabla 15). En todas las tablas de esta sección el tiempo de reacción de 1 h y de 24 h corresponde a la toma de una alícuota de 1 mL a esos tiempos.

El compuesto **5** tiene una distribución de peso molecular uniforme (1.1) y exhibe actividad moderada ( $336 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ ) tomando en cuenta que la prueba preliminar se realizó a temperatura ambiente.

Tabla 15. Condiciones de reacción y resumen de resultados de polimerización con **5**.

R	Mon	I	T [°C]	Dis.	$[M]_0/[I]_0$	Tiempo [h]	Rend [g]	Rend [%]	$M_n \times 10^3$ [g/mol]	TOF $\times 10^3$ [h <sup>-1</sup> ]	PDI
1	CL	BnOH	22	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	500	1	0.00	0	-	-	-
2	CL	BnOH	22	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	500	48	0.16	28	13.53	336	1.1
3	Lac	BnOH	22	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	500	48	0.00	0	-	-	-

R: Número de reacción; Mon: Monómero; I: Iniciador;  $[M]_0/[I]_0$ : Relación molar original monómero–iniciador;  $M_n$ : Peso molecular obtenido; TOF: Rendimiento [g] / Peso molecular del monómero / Precursor [mol] / Tiempo [h]; PDI: distribución de pesos moleculares

En segundo lugar, se evaluó el potencial del compuesto  $[Al^iBu_2\{\kappa^2-O,O'-(4,5-(P(O)\Phi_2)_2tz)\}]$  (**6**) en mayor variedad de condiciones que su análogo de metilos **5** (ver tabla 15). Este compuesto es activo con ambos monómeros, aunque es sólo con LAC presenta actividad independientemente del alcohol iniciador ocupado. La mejor actividad se registró utilizando LAC (entrada 8, 99 %,  $1324 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ ).

El compuesto **6** efectúa un proceso de polimerización viviente en la obtención de poli-ε-caprolactona, ya que la distribución de pesos moleculares es angosta tanto a las 24 como a las 48 h (PDI = 1.2). Resulta interesante que además de mantener la distribución de pesos moleculares, el proceso de polimerización no involucre transesterificaciones, lo que se deduce de que el peso molecular es idéntico a ambos tiempos.<sup>128,134</sup> De hecho el peso molecular aumenta ligeramente (de 43.72 a  $46.52 \times 10^3 \text{ g/mol}$ ). El rendimiento es moderado, con 51% en 48 h.

La actividad de **6** hacia ROP de LAC es independiente del alcohol iniciador empleado. Al utilizar BuOH como iniciador, los polímeros obtenidos tienen pesos moleculares menores que usando BnOH. En 48 h el rendimiento usando como iniciador BnOH (30 %,  $29.67 \times 10^3 \text{ g/mol}$ ) es ligeramente superior al obtenido usando BuOH (18 %,  $3.88 \times 10^3 \text{ g/mol}$ ). Esto último es a expensas de una distribución de pesos moleculares mayor con el primer BnOH (PDI = 2.0 con BnOH, 1.1 con BuOH).

Por otra parte, en  $[Al^iBu_2\{\kappa^2-O,O'-(4,5-(P(O)\Phi_2)_2tz)\}]$  (**6**) la influencia de la temperatura es importante en la obtención de poli-(d,l-lactida): elevando la temperatura de reacción de 50 a 100 °C

el rendimiento en 48 h aumenta de 30 % a 99 %, al igual que el peso molecular ( $29.67 \times 10^3$  g/mol (50 °C),  $110.7 \times 10^3$  g/mol (100 °C)). Destaca que el PDI sea menor al utilizar BuOH como alcohol iniciador, lo que se ilustra con las entradas 8–12 (1.1 vs. 1.7, 1.2, 2.0). Asimismo, la gran dependencia de la actividad catalítica en relación a la temperatura se puede ejemplificar claramente con las actividades para la LAC a 50 y 100 °C (entradas 8 y 9) con valores de  $258 \times 10^3$  y  $1354 \times 10^3$  h<sup>-1</sup>, respectivamente.

Tabla 16. Condiciones de reacción y resultados de polimerización con **6**.

R	Mon	I	T [°C]	Dis.	[M] <sub>0</sub> /[I] <sub>0</sub>	Tiempo [h]	Rend [g]	Rend. [%]	M <sub>n</sub> X10 <sup>3</sup> [g/mol]	TOF X10 <sup>3</sup> [h <sup>-1</sup> ]	PDI
4	CL	BnOH	50	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	1000	24	0.07	6	43.72	74	1.2
5	CL	BnOH	50	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	1000	48	0.58	51	46.52	1220	1.2
6	CL	BuOH	50	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	1000	24	0.00	0	-	-	-
7	CL	BuOH	50	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	1000	48	0.00	0	-	-	-
8	Lac	BnOH	100	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	1000	24	1.59	99	110.70	1324	1.7
9	Lac	BnOH	50	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	1000	24	0.31	22	22.56	258	1.2
10	Lac	BnOH	50	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	1000	48	0.43	30	29.67	716	2.0
11	Lac	BuOH	50	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	1000	24	0.14	10	3.50	117	1.1
12	Lac	BuOH	50	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	1000	48	0.26	18	3.84	433	1.1

R: Número de reacción; Mon: Monómero; I: Iniciador; [M]<sub>0</sub>/[I]<sub>0</sub>: Relación molar original monómero–iniciador; M<sub>n</sub>: Peso molecular obtenido; TOF: Rendimiento [g] / Peso molecular del monómero / Precursor [mol] / Tiempo [h]; PDI: distribución de pesos moleculares

Contrasta la gran actividad observada para **6** con el único informe de un precursor probado hacia ROP con éxito que contiene isobutil aluminio. El informe de Dagorne y colaboradores menciona que  $[Al^iBu(O^iPr)(thf)\{\eta^1-N,O-(HL)\}]$  (HL = 6-(CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)-2-CΦ<sub>3</sub>-4-Me-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>OH) forma aductos de CL y LAC pero no se observa un proceso de inserción y por tanto de polimerización. Es más, se obtuvo la estructura molecular del aducto catiónico del compuesto de aluminio con ε-caprolactona Al-(ε-CL)<sup>+</sup>.<sup>133</sup>

El compuesto  $[AlMe_2\{\kappa^3-N,N',S-(4,5-(P(S)Φ_2)_2tz)\}(\mu-tz)]_2$  (**7**) carece de actividad hacia la polimerización de LAC, lo mismo que de CL al emplear como iniciador BuOH (Tabla 17). Contrario a lo observado al usar BnOH, pues es posible recuperar incluso a temperatura ambiente poli-ε-caprolactona (entrada 13) aunque a esta temperatura la actividad de **7** tiene un valor de 1 h<sup>-1</sup>.

Tabla 17. Condiciones de reacción y resumen de resultados de polimerización con **7**.

R	Mon	I	T [°C]	Dis	$[M]_0/[I]_0$	Tiempo [h]	Rend [g]	Rend [%]	$M_n$ $\times 10^3$ [g/mol]	TOF $\times 10^3$ [h <sup>-1</sup> ]	PDI
13	CL	BnOH	22	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	500	1	0.03	5	20.48	1	1.7
14	CL	BnOH	22	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	500	48	0.23	40	19.51	484	1.4
15	CL	BnOH	50	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	1000	24	0.17	16	37.67	179	1.4
16	CL	BnOH	50	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	1000	48	0.97	89	82.66	2040	1.5
17	CL	BuOH	22	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	1000	24	0.00	0	-	-	-
18	CL	BuOH	22	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	1000	48	0.00	0	-	-	-
19	Lac	BnOH	50	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	1000	1	0.00	0	-	-	-
20	Lac	BnOH	50	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	1000	48	0.00	0	-	-	-
21	Lac	BuOH	50	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	1000	24	0.00	0	-	-	-
22	Lac	BuOH	50	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	1000	48	0.00	0	-	-	-

R: Número de reacción; Mon: Monómero; I: Iniciador;  $[M]_0/[I]_0$ : Relación molar original monómero–iniciador;  $M_n$ : Peso molecular obtenido; TOF: Rendimiento [g] / Peso molecular del monómero / Precursor [mol] / Tiempo [h]; PDI: distribución de pesos moleculares

Los rendimientos con los que se obtiene poli- $\epsilon$ -caprolactona con  $[AlMe_2\{\kappa^3-N,N',S-(4,5-(P(S)\Phi_2)_2tz)\}(\mu-tz)]_2$  (**7**) son buenos, y mejoran a mayor tiempo de reacción. De manera particular, en 1 h a 22 °C de 5 % aumenta a 40 % de rendimiento en 24 h, aunque esta observación ha de tomarse con cierta reserva, pues el disolvente de reacción difiere en uno y otro caso.

A 50 °C utilizando C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl como disolvente los rendimientos de poli- $\epsilon$ -caprolactona y los pesos moleculares con **7** aumentan de 24 a 48 h de 16 % ( $37.67 \times 10^3$  g/mol) a 89 % ( $82.66 \times 10^3$  g/mol). Además, la distribución de pesos moleculares PDI es relativamente angosta (1.4 y 1.5), por lo que existe cierto control en el proceso de polimerización, aunque en sentido estricto no se considera viviente ( $PDI \leq 1.3$ ).<sup>137,140,141</sup>

Las tendencias generales en polimerización para los tres compuestos probados revelan actividades similares a 22 °C con ( $336 \times 10^3$  (**5**) h<sup>-1</sup> y  $484 \times 10^3$  (**7**) h<sup>-1</sup>) y en todos los casos existe una fuerte dependencia a la temperatura. Asimismo, los resultados revelaron que el uso de alcohol bencílico como activador permite mejores rendimientos y actividades. De hecho no se presentó actividad con el uso de butanol para la polimerización de CL con **6** y para ninguno de los monómeros con **7**.

Las menores actividades de los tres compuestos se registraron para el compuesto **7** en la polimerización de LAC utilizando como alcohol iniciador BuOH (entradas 11 y 12, Tabla 18) con valo-

res de  $117 \times 10^3$  y  $433 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$  a las 24 y 48 h, respectivamente. Lo anterior contrasta con las actividades al utilizar BnOH como iniciador, con valores cercanos al doble ( $258 \times 10^3$  y  $716 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ ).

Por último, a cabe comentar que en la literatura una distribución de pesos moleculares grandes suele atribuirse a reacciones de transesterificación, tal como se informa en el caso de varios compuestos de aluminio con ligantes salicil aldehído o SALEN.<sup>11,103,127,129,134,142,143</sup>

Los 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazoles son ligantes adecuados para el estudiar la reactividad y el comportamiento estructural de aluminio y galio de manera sistemática y comparativa al permitir la estabilización del enlace M–E (M = Al, Ga; E = O, S, Se) en los compuestos formados.

Existen diferencias notables en el comportamiento entre los compuestos aluminio y galio obtenidos, lo que se ve reflejado en la diversidad estructural obtenida con ambos centros metálicos.

La relación entre la dureza de los calcógenos que contienen los ligantes usados y los metales se manifestó a través de los diversos modos de coordinación. En relación al comportamiento con trialkilaluminio, primeramente, y como era de esperarse, este metal, ácido duro e intrínsecamente oxofílico, tiende a coordinarse a  $[H\{4,5-(P(O)\Phi_2)_2tz\}]$  (**1**) mediante los átomos de oxígeno exclusivamente. Lo anterior contrasta con el comportamiento observado para  $[H\{4,5-(P(S)\Phi_2)_2tz\}]$  (**2**) y  $[H\{4,5-(P(Se)\Phi_2)_2tz\}]$  (**3**), en donde azufre y selenio, de dureza similar entre sí y de menor dureza que oxígeno, resultaron en una mayor variedad de modos de coordinación. Este último comportamiento se presenta también para galio.

La acidez de Lewis de los centros metálicos dentro de los diversos reactivos organometálicos de aluminio, condujo por una parte, a sistemas catiónicos como los compuestos  $[AlMe_2\{\kappa^2-N,N-(4,5-(P(E)\Phi_2)_2tz)\}AlMe\{\kappa^2-E,E'-(4,5-(P(E)\Phi_2)_2tz)\}][AlMeCl_3]$  (E = S (**17**), Se (**18**)) y  $[\{AlOH\{\kappa^2-N,N,E-(4,5-(P(E)\Phi_2)_2tz)\}_3O][AlCl_4]$  (E = S (**19**), Se (**20**)). Por otra parte, también se obtuvieron mezclas que resultaron inestables en disolución, posiblemente como consecuencia la misma elevada acidez de Lewis.

El uso de  $[H\{4,5-(P(S)\Phi_2)_2tz\}]$  (**2**) y  $[H\{4,5-(P(Se)\Phi_2)_2tz\}]$  (**3**) permitió la estabilización de sistemas con gran complejidad estructural, incluidos alumoxanos moleculares, obtenidos mediante hidrólisis controlada. En estos alumoxanos catiónicos además se observó un modo de coordinación sin precedente para **2** y **3**. Es más, el compuesto  $[\{AlOH\{\kappa^2-N,Se-(4,5-(P(Se)\Phi_2)_2tz)\}_3O][AlCl_4]$  (**20**) representa el primer alumoxano molecular catiónico con enlaces Al–Se. Adicionalmente, este mismo compuesto es el primer ejemplo de un compuesto con átomos de aluminio pentacoordinados con enlaces Al–Se.

De manera general se observaron enlaces predominantemente covalentes aunque en el caso de los compuestos de aluminio con el ligante **1** existe un componente de naturaleza electrostática.

Todos los compuestos exhiben una estructura idéntica en disolución y en estado sólido.

Los estudios teóricos indican que la formación de los productos está regida por un balance sutil entre control de carga y control orbital, aunque las interacciones electrostáticas parecen predominar además de existir una fuerte influencia del efecto quelato.

Las pruebas preliminares de sustracción de metiluros con los compuestos de aluminio y galio, revelaron que únicamente los segundos dan lugar a especies catiónicas estables. En particular,  $[\text{GaMe}_2 \{ \kappa^3\text{-}N,N',O\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{O})\Phi_2)_2\text{tz}) \} (\mu\text{-tz})]_2$  (**21**) muestra gran estabilidad en un modo de coordinación III, mientras  $[\text{GaMe}_2 \{ \kappa^2\text{-}N,S\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\Phi_2)_2\text{tz}) \}]$  (**22**) y  $[\text{GaMe}_2 \{ \kappa^2\text{-}N,Se\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\Phi_2)_2\text{tz}) \}]$  (**23**) como especies catiónicas son dependientes del disolvente usado y del tiempo. Como especies catiónicas éstas son cinética y termodinámicamente más estables en un modo de coordinación  $\kappa^2\text{-}E,E'$  (modo de coordinación II).

Se realizó un estudio preliminar de actividad catalítica de compuestos selectos de aluminio, los cuales mostraron potencial como catalizadores hacia la polimerización de  $\epsilon$ -caprolactona.



inglés)<sup>160</sup> se realizaron sobre las funciones de onda optimizadas. Todos los gráficos se generaron con el paquete de visualización MOLEKEL.<sup>147</sup>

Las pruebas prelimiars de catálisis se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno anhidro usando técnicas estándar de Schlenk. El clorobenceno (CaH<sub>2</sub>) y el diclorometano (CaH<sub>2</sub>) se secaron y destilaron previos a su uso mientras que el THF y el metanol se obtuvieron de fuentes comerciales (Sigma-Aldrich y Penta Chrudim) y se utilizaron sin purificar. La d,l-lactida (Polysciences, Inc) se secó y purificó mediante sublimación al vacío a 94 °C previo a su uso. La ε-caprolactona (CaH<sub>2</sub>) se secó y destiló previo a su uso. El alcohol bencílico (Aldrich, 99.8 %) y el *n*-butanol (Aldrich, 99.8 %) se adquirieron de fuentes comerciales como alcoholes anhidros y se usaron sin purificar. El peso moleclar y la distribución de pesos moleculares de los productos poliméricos se determinaron utilizando un cromatógrafo de exclusión de tamaño (SEC del inglés Size Exclusion Chromatography) con un equipo Agilent Technologies 1100 Series equipado con un detector de índice refractivo, un detector UV y dos columnas mixtas en gel PL 300 x 7.5 mm con tamaño de partícula de 5 mm. La fase móvil usada fue THF a un flujo de 1 mL·min<sup>-1</sup> a 30 °C. El promedio de pesos moleculares se calculó utilizando estándares de polietileno (P.f. = 316500–162° C).

**Preparación de [AlMe<sub>2</sub>{κ<sup>2</sup>-O,O'-(4,5-(P(O)Φ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tz)}] (5).** A una suspensión de **1** (0.41 g, 0.87 mmol) en 10 mL de tolueno se añadió una disolución 2.0 M de AlMe<sub>3</sub> en hexanos (0.43 mL, 0.72 mmol) a temperatura ambiente. Se observó la evolución de gas, y al cabo de unos minutos se obtuvo una disolución transparente. Después de 2 h de agitación, la disolución se llevó a sequedad y el sólido blanco remanente se lavó con 5 mL de hexanos. Rendimiento: 0.43 g (82 %). P. f. 184–185 °C. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) ÿ (P–O) 854. <sup>1</sup>H -RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C, ppm ) 7.60 [m, 8H, (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)], 6.80 [m, 12H, (*m*, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)], -0.41 [s, 6H, Al(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. <sup>31</sup>P -RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C, ppm) 35.5. <sup>27</sup>Al -RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C, ppm) no observable. IE-MS (70 eV) *m/z* 510 (*M*<sup>+</sup>-Me). Anal. Calcd. para C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>AlN<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (525.46) C, 64.0; H, 5.0; N, 8.0. Encontrado: C, 64.1; H, 5.2; N, 7.8.

**Preparación de [Al<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>{κ<sup>2</sup>-O,O'-(4,5-(P(O)Φ<sub>2</sub>)tz)}] (6)** Un procedimiento similar al de **5** se usó empezando con 0.30 g (0.64 mmol) de **1** en 10 mL de tolueno y 0.65 mL (0.64 mmol) de una disolución 1.0 M de Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub> en hexanos. Después de 2 h de agitación vigorosa, la disolución se llevó a sequedad y el sólido blanco obtenido se lavó con 5 mL de hexanos. Rendimiento: 0.27 g (69 %) P.f. 198 °C. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) ÿ 832 (P–O). <sup>1</sup>H -RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C, ppm) 7.84 [m, 8H, (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)], 6.85 [m, 12H, (*m*-, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>], 2.05 [m, 2H, CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.11 [d, <sup>3</sup>*J* = 6.3 Hz, 12H, CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>],

0.31 [d,  $^3J = 7.2$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ].  $^{31}\text{P}$  -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm) 37.3.  $^{27}\text{Al}$  -RMN no observable. IE-MS (70 eV)  $m/z$  552 ( $M^+ - i\text{Bu}$ ). Anal. Calcd. para  $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{AlN}_3\text{P}_2\text{O}_2$  (609.62): C, 67.0; H, 6.3; N, 6.9. Encontrado: C, 67.2; H, 6.2; N, 6.6.

**Preparación de  $[\text{AlMe}_2\{\kappa^3\text{-N,N',S-(4,5-(P(S)\Phi_2)_2\text{tz})}\}(\mu\text{-tz})]_2$  (7).** Un procedimiento similar al de **5** se usó empezando con 0.49 g (0.98 mmol) de **2** en 10 mL de tolueno y 0.49 mL (0.98 mmol) de una disolución 2.0 M de  $\text{AlMe}_3$  en hexanos. Después de 2 h de agitación vigorosa, la disolución se llevó a sequedad y el sólido blanco obtenido se lavó con 10 mL de hexanos. Rendimiento: 0.46 g (84 %). P. f.  $168\text{--}170^\circ\text{C}$  (desc). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\tilde{\nu}$  681(P=S), 654 (P-S).  $^1\text{H}$  -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm) 7.85 [m, 8H, (*o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ )], 6.95 [m, 12H, (*m*-, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ )], -0.12 [m, 6H,  $\text{Al}(\text{CH}_3)_2$ ].  $^{31}\text{P}$  -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm) 28.3 (P=S), 37.0 (P-S(Al)).  $^{27}\text{Al}$  -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm) no observable. EI-MS (70 eV)  $m/z$  1084 ( $M^+ - 2\text{Me}$ ). Anal. Calcd. para  $\text{C}_{56}\text{H}_{52}\text{Al}_2\text{N}_6\text{P}_4\text{S}_4$  (1115.17): C, 60.3; H, 4.7; N, 7.5. Encontrado: C, 60.1; H, 4.5; N, 7.2.

**Preparación de  $[\text{Al}^i\text{Bu}_2\{\kappa^3\text{-N,N',S-(4,5-(P(S)\Phi_2)_2\text{tz})}\}(\mu\text{-tz})]_2$  (8).** Un procedimiento similar al de **5** se usó empezando con 0.56 g (1.08 mmol) de **2** y 1.10 mL (1.10 mmol) de una disolución 1.0 M de  $\text{Al}^i\text{Bu}_3$  en hexanos. Después de 2 h de agitación vigorosa, la disolución se llevó a sequedad y el sólido blanco obtenido se lavó con 10 mL de hexanos. Rendimiento: 0.51 g (72 %). P. f.  $198^\circ\text{C}$ . IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\tilde{\nu}$  668 (P=S) 640 (P-S).  $^1\text{H}$  -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm) 7.75 [m, 8H, (*o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ )], 6.85 [m, 12H, (*m*-, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ )], 2.09 [m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.09 [d,  $^3J = 6.6$  Hz, 12H,  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 0.59 [d,  $^3J = 6.9$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ].  $^{31}\text{P}$  -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm) 27.5 (P=S), 38.1 (P-S(Al)).  $^{27}\text{Al}$  -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm) 31 ppm (s,  $\tilde{\omega}_{1/2}$  246 Hz). IE-MS (70eV) 584 [ $(\frac{1}{2}M^+ - i\text{Bu})$ ]. Anal. Calcd. para  $\text{C}_{68}\text{H}_{76}\text{Al}_2\text{N}_6\text{P}_4\text{S}_4$  (1283.49): C, 63.6; H, 6.0; N, 6.5. Encontrado: C, 63.9; H, 6.2; N, 6.8.

**Preparación de  $[\text{AlMe}_2\{\kappa^2\text{-N,Se-(4,5-(P(Se)\Phi_2)_2\text{tz})}\}]$  (9).** Un procedimiento similar al de **5** se usó empezando con 0.42 g (0.70 mmol) de **3** y 0.36 mL (0.72 mmol) de una disolución 2.0 M de  $\text{AlMe}_3$  en hexanos. Después de 2 h de agitación vigorosa, la disolución se filtró y llevó a sequedad. El sólido blanco obtenido se lavó con 10 mL de hexanos. Rendimiento: 0.40 g (87 %). P. f.  $127\text{--}128^\circ\text{C}$ . IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\tilde{\nu}$  601 (P=Se), 564 (P-Se).  $^1\text{H}$  -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm) 7.80 [m, 8H, (*o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ )], 6.77 [m, 12H, (*m*-, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ )], -0.19 [m, 6H,  $\text{Al}(\text{CH}_3)_2$ ].  $^{31}\text{P}$  -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$  ppm) 21.9 ( $^1J_{\text{P-Se}} = -750$  Hz) (P=Se), 23.5 ( $^1J_{\text{P-Se}} = -594$  Hz) (P-Se(Al)).  $^{27}\text{Al}$  -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm) 165 (ancha, s,  $\tilde{\omega}_{1/2} = 3130$  Hz).  $^{77}\text{Se}$  -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm) -91.9 (d,  $^1J_{\text{Se-P}} = -594$  Hz) (Se-Al), -

244.9 (d,  $^1J_{\text{Se-P}} = -750$  Hz) (P–Se(Al)). IE-MS (70eV)  $m/z$  636 ( $M^+$ –Me). Anal. Calcd. para  $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{AlN}_3\text{P}_2\text{Se}_2$  (651.38): C, 51.6; H, 4.0; N, 6.4. Encontrado: C, 51.4; H, 4.2; N, 6.3.

**Caracterización de  $[\text{Al}^i\text{Bu}_2\{\kappa^2\text{-N,Se-(4,5-(P(Se)\Phi_2)_2\text{tz})}\}]$  en disolución**  $^1\text{H}$ -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C, ppm) 7.77 (m, 8 H,  $o\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 7.31 (m, 4H,  $p\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 7.42 (m, 8H,  $m\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 1.98 [m, 2H,  $\text{Al}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}_2$ ], 0.94 [d,  $^3J = 6.2$  Hz, 12H,  $\text{Al}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}_2$ ], 0.35 [d,  $^3J = 6.4$  Hz, 4H,  $\text{Al}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}_2$ ].  $^{31}\text{P}$ -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C, ppm) 18.1 ( $^1J_{\text{P-Se}} = -766$  Hz) (P=Se), 19.6 ( $^1J_{\text{P-Se}} = -634$  Hz) (P–Se(Al)).  $^{27}\text{Al}$ -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C, ppm) no observable.  $^{77}\text{Se}$ -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C, ppm) –85.8 (d,  $^1J_{\text{Se-P}} = -634$  Hz) (Se–Al), –253.8 (d,  $^1J_{\text{Se-P}} = -766$  Hz) (Se=P).

**Seguimiento de la formación de 10 mediante Resonancia Magnética Multinuclear.** Las muestras para el seguimiento se prepararon por duplicado como se explica a continuación: Se añadieron 0.10 mL de una disolución de  $\text{Al}^i\text{Bu}_3$  1.0 M (0.020 g, 0.100 mmol) en  $\text{C}_6\text{D}_6$  a una disolución 0.10 M de **3** (0.60 g, 0.100 mmol) en  $\text{C}_6\text{D}_6$  a 25 °C. La mezcla de reacción se siguió durante 10 h por Resonancia Magnética de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{27}\text{Al}$  y  $^{77}\text{Se}$  en un experimento paralelo. Los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN se tomaron cada 10 min durante las dos primeras horas, seguidos de mediciones cada hora durante las dos siguientes horas. Los espectros de  $^{31}\text{P}$ -RMN se tomaron cada 30 min durante las dos primeras horas, y luego cada hora durante las ocho siguientes. Los espectros de  $^{27}\text{Al}$  y  $^{77}\text{Se}$ -RMN se tomaron cada dos horas durante 10 h.

**Preparación de  $[\text{Al}\{\kappa^2\text{-N,Se-(4,5-(P(Se)\Phi_2)_2\text{tz})}_3\}$  (**10**).** Un procedimiento similar al de **5** se usó empezando con 0.44 g (0.74 mmol) de **3** y 0.75 mL (0.75 mmol) de una disolución 1.0 M de  $\text{Al}^i\text{Bu}_3$  en tolueno. Después de 2 h de agitación vigorosa la mezcla se llevó a sequedad y el sólido blanco se lavó con 8 mL de hexanos. El sólido obtenido se redisolvió en tolueno en ebullición y se deja llegar lentamente a temperatura ambiente. El sólido blanco se filtra y lleva de nuevo a sequedad. Rendimiento: 0.43 g (98 %). P.f. 273–278°C (desc.). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\tilde{\nu}$  611 (P=Se), 537 (P–Se(Al)).  $^1\text{H}$ -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C, ppm) 7.8–8.1 [m, 60H,  $o\text{-}$ ,  $m\text{-}$ ,  $p\text{-}(\text{C}_6\text{H}_5)$ ].  $^{31}\text{P}$ -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C, ppm) 18.3 (P=Se), 19.4 (P–Se(Al)).  $^{27}\text{Al}$ -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C, ppm) 15 ppm (s,  $\tilde{\omega}_{1/2} = 45$  Hz).  $^{77}\text{Se}$ -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C, ppm): –86.5 (d,  $^1J_{\text{Se-P}} = -562$  Hz) (Se–Al), –243 (d,  $^1J_{\text{Se-P}} = -749$  Hz) (Se=P). IE-MS (70eV)  $m/z$  955 ( $\text{C}_{40}\text{H}_{31}\text{AlN}_6\text{P}_3\text{Se}_3$ ). El análisis elemental de este compuesto no se realizó debido la gran sensibilidad de la muestra y a su olor característico.

**Preparación de  $[\text{AlMe}_2\{\kappa^2\text{-}N,N'\text{-(4,5-(P}\Phi_2)_2\text{tz})\}(\mu\text{-tz})]_2$  (11).** Un procedimiento similar al de **5** se usó empezando con 0.84 g (1.92 mmol) de **4** y 2.2 mL (2.21 mmol) de una disolución 1.0 M de  $\text{AlMe}_3$  en tolueno. Después de 2h de agitación vigorosa, la disolución se llevó a sequedad y el sólido blanco obtenido se lavó con 10 mL de hexanos. Rendimiento: 0.56 g (60 %). P.f. 229–232 °C (desc). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\checkmark$  506 (Al–C) 126.  $^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 25°C, ppm) 7.41 [m, 8H, (*o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ )], 7.21 [m, 12H, (*m*-,*p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ )], –0.51 [s, 6H,  $\text{Al}(\text{CH}_3)_2$ ].  $^{31}\text{P}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 25°C, ppm) –34.4 (P–C–N–Al), –37.7 (P–C–N<sub>2</sub>–Al), 28.3 (P–S(Al)).  $^{27}\text{Al}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 25°C, ppm) no observable; IE-MS (70 eV)  $m/z$  787 ( $M^+ - \text{CH}_3 - \text{P}\Phi_2$ ). El análisis elemental de este compuesto no fue satisfactorio debido a su gran sensibilidad.

**Preparación de  $[\text{Al}^i\text{Bu}_2\{\kappa^2\text{-}N,N'\text{-(4,5-(P}\Phi_2)_2\text{tz})\}(\mu\text{-tz})]_2$  (12).** Un procedimiento similar al de **5** se usó empezando con 0.12 g (0.27 mmol) de **4** y 0.53 mL (0.27 mmol) de una disolución 0.5 M de  $\text{Al}^i\text{Bu}_3$  en hexanos. Después de 2h de agitación vigorosa, la disolución se llevó a sequedad y el sólido blanco obtenido se lavó con 5 mL de hexanos. Rendimiento: 0.12 g (76 %). P.f. 270 °C (desc).  $^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 25°C, ppm) 7.36 [m, 8 H, (*o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ )], 7.18 [m, 12H, (*m*-, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ )], 1.86 [m, 2H,  $\text{Al}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}_2$ ], 0.86 [d,  $^3\text{J} = 6.6$  Hz, 12H,  $\text{Al}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}_2$ ], 1.86 [d, 2H,  $^3\text{J} = 6.6$  Hz,  $\text{Al}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}_2$ ].  $^{31}\text{P}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 25°C, ppm) –34.4, –38.0.  $^{27}\text{Al}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 25°C, ppm) -RMN no observable. IE-MS (70 eV)  $m/z$  520 ( $\frac{1}{2}M^+$ )– $i\text{Bu}$ . El análisis elemental de este compuesto no fue satisfactorio debido a su gran sensibilidad.

**Preparación de  $[\text{AlMe}_2\{\kappa^2\text{-}O,O'\text{-(4,5-(P(O)}\Phi_2)_2\text{tz})\}\{N'\text{-AlMe}_3\}]$  (13).** Un procedimiento similar al de **5** se usó empezando con 0.33 g (0.69 mmol) de **1** y 0.70 mL (1.40 mmol) de una disolución 2.0 M  $\text{AlMe}_3$  en hexanos. Después de 2 h de agitación vigorosa la mezcla se llevó a sequedad y el sólido blanco se lavó con 5 mL de hexanos. Rendimiento: 0.34 g (75 %). P. f. 184–185°C. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\checkmark$  810 (P–O).  $^1\text{H}$ -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C, ppm) 7.79 [m, 8H, (*o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ )], 6.88 [m, 12H, (*m*-, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ )], 0.29 [s, 9H,  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ], 0.33 [s, 6H,  $\text{Al}(\text{CH}_3)_2$ ];  $^{31}\text{P}$ -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C, ppm) 36.9.  $^{27}\text{Al}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C, ppm) no observable; IE-MS (70eV)  $m/z$  510 ( $M^+ - \text{AlMe}_3 - \text{Me}$ ). Anal. Calcd. para  $\text{C}_{31}\text{H}_{35}\text{Al}_2\text{N}_3\text{P}_2\text{O}_2$  (597.55  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) C, 62.3; H, 5.9; N, 7.0. Encontrado: C, 61.9; H, 6.2; N, 6.9.

**Preparación de  $[\text{Al}^i\text{Bu}_2\{\kappa^2\text{-}O,O'\text{-(4,5-(P(O)}\Phi_2)_2\text{tz})\}\{N'\text{-Al}^i\text{Bu}_3\}]$  (14).** Un procedimiento similar al de **5** se usó empezando con 0.30 g (0.64 mmol) de **1** y 1.30 mL (1.30 mmol) de una disolución 1.0 M de  $\text{Al}^i\text{Bu}_3$  en tolueno. Después de 2 h de agitación vigorosa la mayoría del disolvente

retiró al vacío. Al producto oleoso remanente se le añadieron 10 mL de pentano y la mezcla se agitó por 1 h. El disolvente se decantó y luego el producto se secó al vacío resultando en un aceite amarillo. Rendimiento: 0.28 g (96 %). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\checkmark$  821 (P–O).  $^1\text{H}$ -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm) 7.74 [m, 8H, (*o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ )], 6.94 [m, 12H, (*m*-, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ )], 2.36 [m, 3H,  $\text{Al}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}_3$ ], 2.00 [m, 2H,  $\text{Al}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}_2$ ], 1.28 [d,  $^3J = 6.3$  Hz, 18H,  $\text{Al}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}_3$ ], 1.16 [d,  $^3J = 6.6$  Hz, 12H,  $\text{Al}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}_2$ ], 1.07 [d,  $^3J = 6.9$  Hz 4H,  $\text{Al}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}_2$ ], 0.77 [d,  $^3J = 6.6$  Hz, 6H,  $\text{Al}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}_3$ ].  $^{31}\text{P}$ -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm) 36.3.  $^{27}\text{Al}$ -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm) no observado. IE-MS (70eV)  $m/z$  552 ( $\text{M}^+ - \text{Al}^i\text{Bu}_4^+ - \text{Al}^i\text{Bu}$ ). EI-MS (70 eV):  $m/z$  552 ( $\text{M}^+ - \text{Al}^i\text{Bu}_3 - ^i\text{Bu}$ ). Anal. Calcd. for  $\text{C}_{46}\text{H}_{65}\text{Al}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{P}_2$  (807.95): C, 68.4; H, 8.1; N, 5.2. Encontrado: C, 68.3; H, 8.0; N, 4.8.

**Preparación de  $[\text{AlMe}_2\{\kappa^2\text{-N,S-(4,5-(P(S)\Phi)_2\text{tz})}\}\{N'\text{-AlMe}_3\}]$  (15).** Un procedimiento similar al de **5** se usó empezando con 0.42 g (0.84 mmol) de **2** y 0.84 mL (1.68 mmol) de una disolución 2.0 M de  $\text{AlMe}_3$  en hexanos. Después de 2 h de agitación vigorosa, la mezcla se llevó a sequedad y el sólido blanco obtenido se lavó con 10 mL de hexanos. Rendimiento: 0.36 g (68 %). P.f. 303–305  $^\circ\text{C}$  (desc). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\checkmark$  683 (P=S), 642 (P–S(Al)).  $^1\text{H}$ -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm) 7.67, 7.50 [m, 8H, (*o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ )], 6.87, 6.68 [m, 12H, (*m*-,*p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ )], –0.20 [s, 6H,  $\text{Al}(\text{CH}_3)_2$ ], –0.31 [s, 9H,  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ].  $^{27}\text{Al}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm) 154 (ancha, s), 165 (ancha, s); IE-MS (70eV)  $m/z$  542 ( $\text{M}^+ - \text{AlMe}_3 - \text{Me}$ ). Anal. Elem. Calcd. para  $\text{C}_{31}\text{H}_{35}\text{Al}_2\text{N}_3\text{P}_2\text{S}_2$  (629.67  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) C, 59.1; H, 5.6; N, 6.7. Encontrado: C, 59.2; H, 5.8; N, 6.5.

**Preparación de  $[\text{Al}^i\text{Bu}_2\{\kappa^2\text{-N,S-(4,5-(P(S)\Phi)_2\text{tz})}\}\{N'\text{-Al}^i\text{Bu}_3\}]$  (16).** Un procedimiento similar al de **5** se usó empezando con 0.35 g (0.70 mmol) de **2** y 0.7 mL (1.4 mmol) de una disolución 1.0 M de  $\text{Al}^i\text{Bu}_3$  en tolueno. Después de 2 h de agitación vigorosa, la mezcla se llevó a sequedad y el sólido blanco obtenido se lavó con 10 mL de hexanos. (0.51 g, 86 %). P.f. 274–277 $^\circ\text{C}$  (desc.). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\checkmark$  661 (P=S), 634 (P–S(Al)).  $^1\text{H}$ -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$  ppm) 7.67, 6.81 [m, 8H, (*o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ )], 7.07 [m, 12H, (*m*-, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ )], 3.11 [m, 3H,  $\text{Al}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}_3$ ], 2.09 [m, ancha, señales 2H,  $\text{Al}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}_2$ ], 0.99 [ancha, señales de resonancia no resueltas, 30H,  $\text{Al}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}_3$ ,  $\text{Al}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}_3$ ,  $\text{Al}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}_2$ ], 0.18 [ancha, señales de resonancia no resueltas, 10H,  $\text{Al}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}_3$ ,  $\text{Al}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}_2$ ].  $^{31}\text{P}$ -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm) 30.8 (P=S), 31.2 (P–S(Al)).  $^{27}\text{Al}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm) no observable; IE-MS (70eV)  $m/z$  584 ( $\text{M}^+ - \text{Al}^i\text{Bu}_3 - ^i\text{Bu}$ ). Anal. Elem. Calcd. para  $\text{C}_{46}\text{H}_{65}\text{Al}_2\text{N}_3\text{P}_2\text{S}_2$  (840  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) C, 65.8; H, 7.8; N, 5.0. Encontrado: C, 65.9; H, 7.6; N, 4.8.

**Preparación de  $[\text{AlMe}_2\{\kappa^2\text{-}N,N\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\Phi_2)_2\text{tz})\text{AlMe}\{\kappa^2\text{-}S,S'\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\Phi_2)_2\text{tz})\}][\text{AlMeCl}_3]$  (17)**

Un procedimiento similar al de **5** se usó empezando con 1.1 g (2.19 mmol) de **2** en 40 mL de tolueno y 3.4 mL (3.4 mmol) de una disolución 1.0 M de  $\text{AlMe}_2\text{Cl}$  en hexanos. Después de 1.5 h de agitación vigorosa, la mezcla se filtró y se eliminaron  $\frac{3}{4}$  partes del volumen total a lo que se agregaron 10 mL de hexanos. Rendimiento 0.86 g, 62 %. P.f. 228–230 °C. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\bar{\nu}$  680 (P=S), 635 (P–S(Al)).  $^{27}\text{Al}$  (MAS) -RMN (25°C, ppm) 52, 112, 135; IE-MS (70eV)  $m/z$  728 ( $\text{M}^+[\text{4,5-}((\text{S})\Phi_2)_2\text{tz}]$ ). Anal. Elem. Calcd. para  $\text{C}_{56}\text{H}_{52}\text{Al}_3\text{N}_6\text{P}_4\text{S}_4$  (1248.51  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) C, 53.9; H, 4.0; N, 6.7. Encontrado: C, 59.2; H, 5.8; N, 6.5.

**Preparación de  $[\text{AlMe}_2\{\kappa^2\text{-}N,N\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\Phi_2)_2\text{tz})\text{AlMe}\{\kappa^2\text{-}Se,Se'\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\Phi_2)_2\text{tz})\}][\text{AlMeCl}_3]$  (18)**

Un procedimiento similar al de **5** se usó empezando con 0.25 g (0.42 mmol) de **3** en 25 mL de tolueno y 0.63 mL (0.48 mmol) de una disolución 1.0 M de  $\text{AlMe}_2\text{Cl}$  en hexanos. Después de 2.5 h de agitación vigorosa, la mezcla se filtró y se eliminaron  $\frac{3}{4}$  partes del volumen total a lo que se agregaron 10 mL de hexanos. Rendimiento 0.1 g, 50 %. P.f. 280–282 °C. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\bar{\nu}$  680 (P=Se), 635 (P–Se(Al)).  $^{27}\text{Al}$  (MAS) -RMN (25°C, ppm) 41, 180; IE-MS (70eV)  $m/z$  688 ( $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{Al}_2\text{Cl}_3\text{N}_3\text{P}_2\text{Se}_2$ ).

**Preparación de  $[\text{AlOH}\{\kappa^2\text{-}N,S\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\Phi_2)_2\text{tz})\}_3\text{O}][\text{AlCl}_4]$  (19)**

Un procedimiento similar al de **5** se usó empezando con 2.0 g (3.99 mmol) de **2** en 60 mL de tolueno y 10 mL (10 mmol) de una disolución 1.0 M de  $\text{AlMe}_2\text{Cl}$  en hexanos. Después de 1.5 h de agitación vigorosa, la mezcla se filtró y se eliminaron  $\frac{3}{4}$  partes del volumen total de disolvente. Se agregaron 10 mL de hexanos para precipitar, se filtró y llevó a sequedad. Rendimiento 0.72 g, 30 %. P.f. 98–101 °C. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\bar{\nu}$  688 (P=S), 657 (P–S(Al)).  $^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 25°C, ppm) 7.36 [m, 8H, (*o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ )], 7.19 [m, 12H, (*m,p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ )], –0.41 [s, 3H, Al(OH)].  $^{31}\text{P}$  -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C, ppm) 28.8 (P=S), 33.9 (P–S(Al)).  $^{27}\text{Al}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C, ppm) 106.2 ( $\bar{\omega}_{1/2} = 21.0$  Hz). EI-MS (70 eV)  $m/z$  512 ( $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{AlN}_3\text{OP}_2\text{S}_2$ ).

**Preparación de  $\{[\text{AlOH}\{\kappa^2\text{-N,Se-(4,5-(P(Se)\Phi_2)_2\text{tz})\}_3\text{O}][\text{AlCl}_4]\} (20)$** 

Un procedimiento similar al de **5** se usó empezando con 2.5 g (4.20 mmol) de **3** en 70 mL de tolueno y 11 mL (11 mmol) de una disolución 1.0 M de  $\text{AlMe}_2\text{Cl}$  en hexanos. Después de 1.5 h de agitación vigorosa, la mezcla se filtró y se eliminaron 3/4 partes del volumen total de disolvente, a lo que se agregaron 10 mL de hexanos para precipitar. La mezcla permaneció en agitación 2 h más, se filtró y llevó a sequedad. Rendimiento 0.4 g, 14 %. P.f. 350 °C (desc). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\bar{\nu}$  655 (P=Se), 625 (P-Se).  $^{27}\text{Al}$  (MAS)-RMN (25°C, ppm) 58, 170. EI-MS (70 eV):  $m/z$  640 ( $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{AlN}_3\text{OP}_2\text{Se}_2$ ).

**Preparación de  $[\text{GaMe}_2\{\kappa^3\text{-N,N',O-(4,5-(P(O)\Phi_2)_2)(\mu\text{-tz})\}_2] (21)$ .** Un procedimiento similar al de **5** se usó empezando con 0.47 g (1.0 mmol) de **1** en tolueno (10 mL) y 5 mL (1.0 mmol) de una disolución 1M de  $\text{GaMe}_3$  en hexano. Después de 2 h de agitación vigorosa la reacción se filtró y llevó a sequedad. El sólido incoloro se lavó 5 mL pentano. Rendimiento: 0.53g (89 %). P.f. 158 - 159°C. IR (película,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\bar{\nu}$  1120 (P=O), 876 (P-O(Ga)).  $^1\text{H}$  -RMN (THF- $d_6$ , -55°C, ppm) 7.78, 8.15 [m, 16H, (*o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ )], 7.54, 7.40 [m, 24H, (*m*-, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ )], -0.09 [s, 12H,  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_2$ ].  $^{31}\text{P}$  -RMN (THF- $d_6$ , -55°C, ppm) 11.9 (P=O), 34.3 (P-O(Ga)); EI-MS (70eV)  $m/z$  552 ( $1/2\text{M}^+-\text{CH}_3$ ). Anal. Elem. Calcd. para  $\text{C}_{56}\text{H}_{52}\text{Ga}_2\text{N}_6\text{P}_4\text{O}_4$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) C, 59.2; H, 4.6. Encontrado: C 64.1, H 5.0.

**Preparación de  $[\text{GaMe}_2\{\text{N,S-(4,5-(P(S)\Phi_2)\text{tz})\}_2] (22)$ .** Un procedimiento similar al de **4** se usó empezando con 0.5 g (1.0 mmol) de **2** en tolueno (10 mL) y 5 mL (1.0 mmol) de una disolución 1M de  $\text{GaMe}_3$  en hexanos. Después de 2 h de agitación vigorosa la reacción se filtró y llevó a sequedad. El sólido amarillo se lavó con dos porciones de 5 mL pentano frío. Rendimiento: 0.53g (89%). P.f. 112 -114°C. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\bar{\nu}$  801 (P=S), 523 (P-S(Ga))  $^1\text{H}$  -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C, ppm) 7.67, [m, 8H, (*o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ )], 6.75 [m, 12H, (*m*-, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ )], 0.08 [s, 6H,  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_2$ ].  $^{31}\text{P}$  -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C, ppm) 24.3 (P=S), 29.3 (P-S(Ga)); EI-MS (70eV)  $m/z$  584 ( $\text{M}^+-\text{CH}_3$ ). Anal. Elem. Calcd. para  $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{GaN}_3\text{P}_2\text{S}_2$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) C, 56.0; H, 4.4. Encontrado: C 56.2; H 4.5.

**Preparación de  $[\text{GaMe}_2\{\text{N,Se-(4,5-(P(Se)\Phi_2)\text{tz})\}_2] (23)$ .** Un procedimiento similar al de **5** se usó empezando con 0.59 g (1.0 mmol) de **3** en tolueno (10 mL) y 5 mL (1.0 mmol) de una disolución 1M de  $\text{GaMe}_3$  en hexanos. Después de 2 h de agitación vigorosa la reacción se filtró y llevó a sequedad. El sólido amarillo se lavó con dos porciones de 5 mL pentano frío. Rendimiento: 0.5g (83%). P.f. 115 -117°C. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\bar{\nu}$  602 (P=Se), 481 (P-Se(Ga)).  $^1\text{H}$  -RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C,

ppm) 7.78, [m, 8H, (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)], 6.82 [m, 12H, (*m*-, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)], 0.19 [s, 6H, Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. <sup>31</sup>P-RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C, ppm) 27.4 (P=Se), 29.5 (P–Se(Ga)); EI-MS (70eV) *m/z* 695 (M<sup>+</sup>) Anal. Elem. Calcd. para C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>GaN<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (g.mol<sup>-1</sup>) C, 48.5; H, 3.8. Encontrado: C 48.7, H 3.8.

**Preparación de [GaMe<sub>2</sub>{κ<sup>2</sup>-N,N'-(4,5-(PΦ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)(μ-tz)}]<sub>2</sub> (24).** Un procedimiento similar al de **5** se usó empezando con 0.31 g (0.71 mmol) de **4** en tolueno (10 mL) y 5 mL (1.0 mmol) de una disolución 1M de GaMe<sub>3</sub> en hexano. Después de 2 h de agitación vigorosa la reacción se filtró y llevó a sequedad. El sólido blanco se lavó con dos porciones de 5 mL de pentano y se recristalizó de THF (5 mL). Rendimiento: 0.24 g (36 %). P.f. 243 - 245°C. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>)  $\tilde{\nu}$  1462, 1377. <sup>1</sup>H -RMN (THF-d<sub>6</sub>, 25°C, ppm) 7.38 [m, 16H, (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)], 7.20 [m, 24H, (*m*-, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)], -0.01 [s, 12H, Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. <sup>31</sup>P -RMN (THF-d<sub>8</sub>, 25°C, ppm) -32.8, -37.4; EI-MS (70eV) *m/z* 508 (½M<sup>+</sup>). El análisis elemental de este compuesto no se obtuvo de manera satisfactoria debido a la oxidación fácil del compuesto.

#### Preparación a escala RMN de [21][Me(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] (21a)

A una disolución del compuesto **22** (0.020 g, 0.02 mmol) del disolvente correspondiente (0.5 mL) se preparó en un tubo de resonancia con tapón de teflón y B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (0.020 g, 0.04 mmol) se añadieron a temperatura ambiente. El tubo se cerró y agitó durante 10 minutos, y se hicieron mediciones de Resonancia Magnética Multinuclear. <sup>1</sup>H -RMN (300 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 25°C) -0.01 (s, 3H, GaCH<sub>3</sub>), 0.11 (s, 3H, BCH<sub>3</sub>), 7.19-7.32 (ancha, m, 20H, *o*-*m*-*p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). <sup>11</sup>B {<sup>1</sup>H}-RMN (96.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C) -4.0, -7.0. <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H}-RMN (121.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C) 34.6, 32.5.

#### Preparación a escala RMN de [22][Me(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] (22a, 22b)

A una disolución del compuesto **22** (0.012 g, 0.02 mmol) del disolvente correspondiente (0.5 mL) se preparó en un tubo de resonancia con tapón de teflón y B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (0.010 g, 0.02 mmol) se añadieron a temperatura ambiente. El tubo se cerró y agitó durante 10 minutos, y se hicieron mediciones de Resonancia Magnética Multinuclear. <sup>1</sup>H -RMN (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C) 6.85 (m, 4H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.94 (m, 4H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.43 (dd, 8H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), -0.21 (s, 3H, GaCH<sub>3</sub>), 0.28 (s, 3H, BCH<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H (THF-d<sub>8</sub>, 25°C) 7.31 (m, 4H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.42 (m, 4H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.70 (dd, 8H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) -0.13 (s, 3H, GaCH<sub>3</sub>), 0.11 (s, 3H, BH<sub>3</sub>). (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C) 7.36 (m, 4H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.41 (m, 4H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.53 (dd, 8H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), -0.24 (s, 3H, GaCH<sub>3</sub>), 0.10 (s, 3H, BCH<sub>3</sub>). <sup>11</sup>B {<sup>1</sup>H}-RMN (96.4 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 25 °C)  $\delta$  <sup>11</sup>B {<sup>1</sup>H} (96.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C) -7.8. <sup>11</sup>B {<sup>1</sup>H}-RMN (96.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C) -6.9.



$^{11}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$ -RMN (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C)  $\delta$  126.8, 128.7, 132.2, 133.3 ( $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ), 135.6, 138.9, 141.3, 146.5, 147.0, ( $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ) 150.2. -0.8 ( $\text{GaCH}_3$ ), 1.1 ( $\text{BCH}_3$ ).  $^{11}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$ -RMN (75 MHz, THF- $d_8$ , 25 °C) -4.9 ( $\text{GaCH}_3$ ), -0.5 ( $\text{BCH}_3$ ).  $^{19}\text{F}$  (282.7 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) -132.8 (d, 6F,  $^3\text{J}_{\text{F,F}} = 21$  Hz,  $m\text{-C}_6\text{F}_5$ ). -159.2 (t, 3F,  $^3\text{J}_{\text{F,F}} = 21$  Hz,  $p\text{-C}_6\text{F}_5$ ), -165.1 (t, 6F,  $^3\text{J}_{\text{F,F}} = 21$  Hz,  $o\text{-C}_6\text{F}_5$ ).  $^{19}\text{F}$  -RMN (282.7 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) -133.1 (ancha, s, 6F,  $m\text{-C}_6\text{F}_5$ ), -159.6 (ancha, s, 3F,  $p\text{-C}_6\text{F}_5$ ), -165.4, (ancha, s, 6F,  $o\text{-C}_6\text{F}_5$ ).  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  -RMN (121.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) 29.6 (s,  $(\text{P-S})_2\text{-Ga}$ ).  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  -RMN (121.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) 30.5 (s,  $(\text{P-S})_2\text{-Ga}$ ).

### Preparación a escala RMN de $[\mathbf{23}][\text{Me}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (**23a**, **23b**)

Una disolución del compuesto **23** (0.014 g, 0.02 mmol) del disolvente correspondiente (0.5 mL) se preparó en un tubo de resonancia con tapón de teflón y  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (0.010 g, 0.02 mmol) se añadieron a temperatura ambiente. El tubo se cerró y agitó durante 10 minutos, y se hicieron mediciones de Resonancia Magnética Multinuclear.  $^1\text{H}$  -RMN (300 MHz, tolueno- $d_8$ , 25°C) 6.89 (m, 4H,  $m\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 6.96 (m, 4H,  $p\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 7.41 (dd, 8H,  $o\text{-C}_6\text{H}_5$ ), -0.19 (ancha, s, 3H,  $\text{GaCH}_3$ ), 0.26 (s, 3H,  $\text{BCH}_3$ ).  $^1\text{H}$  (THF- $d_8$ , 25°C) 7.55 (m, 4H,  $m\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 7.30 (m, 4H,  $p\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 7.62 (dd, 8H,  $o\text{-C}_6\text{H}_5$ ) - 0.10 (s, 3H,  $\text{GaCH}_3$ ), 0.11 (s, 3H,  $\text{BH}_3$ ).  $^{11}\text{B}$   $\{^1\text{H}\}$ -RMN (96.4 MHz, THF- $d_8$ , 25 °C) -7.14.  $^{11}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$ -RMN (75 MHz, tolueno- $d_8$ , 25 °C) 127.5, 127.7, 128.2, 128.5, 128.8. ( $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ), 130.1, 133.6, 136.2, 141.9, 145.9. ( $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ), -5.40 ( $\text{GaCH}_3$ ), -4.01 ( $\text{BCH}_3$ ).  $^{11}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$ -RMN (75 MHz, THF- $d_8$ , 25 °C) -4.9 ( $\text{GaCH}_3$ ), -0.5 ( $\text{BCH}_3$ ).  $^{19}\text{F}$  (282.7 MHz, tolueno- $d_8$ , 25 °C) -132.8 (d, 6F,  $^3\text{J}_{\text{F,F}} = 21$  Hz,  $m\text{-C}_6\text{F}_5$ ), -159.2 (t, 3F,  $^3\text{J}_{\text{F,F}} = 21$  Hz,  $p\text{-C}_6\text{F}_5$ ), -165.1 (t, 6F,  $^3\text{J}_{\text{F,F}} = 21$  Hz,  $o\text{-C}_6\text{F}_5$ ), .  $^{19}\text{F}$  -RMN (282.7 MHz, THF- $d_8$ , 25°C) - 135.2 (d, 6F,  $^3\text{J}_{\text{F,F}} = 22$  Hz,  $m\text{-C}_6\text{F}_5$ ), -161.5 (t, 3F,  $^3\text{J}_{\text{F,F}} = 21$  Hz,  $m\text{-C}_6\text{F}_5$ ), -167.0 (t, 6F,  $o\text{-C}_6\text{F}_5$ ).  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  -RMN (121.6 MHz, tolueno- $d_8$ , 25 °C) 19.4 (s,  $(\text{P-Se})_2\text{-Ga}$ ).  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  -RMN (121.6 MHz, THF- $d_8$ , 25 °C)  $\delta$  19.5 (s,  $(\text{P-Se})_2\text{-Ga}$ ).

**Procedimiento estandar para pruebas preliminares de catálisis.** Se prepararon disoluciones 0.01 M de precursor catalítico y de alcohol iniciador en el disolvente adecuado. A 0.02 mL de disolución de precursor se adicionaron 0.01 mL de disolución de iniciador y 10 mL de disolvente. La mezcla de reacción permaneció en agitación durante 10 min a 600 rpm a la temperatura deseada. Después de este tiempo se añadió el monómero (10 mmol). Una alícuota de 1 mL se tomó de la mezcla de reacción a las 24 hrs, se le agregaron unas gotas de ácido acético y la mezcla se adicionó a un vaso de precipitados conteniendo metanol frío para precipitar el sólido. La mezcla permaneció en agitación toda la noche, se filtró y lavó con metanol abundante. Los sólidos recuperados se

disolvieron en THF y precipitaron con metanol. Las muestras se secaron al vacío ( $10^{-1}$  Pa) hasta llegar a peso constante previo a su análisis. Después de 48 hrs el Schlenk se abrió para desactivar el precursor, y se hizo el tratamiento recién descrito.

## 8. Referencias

- (1) Addison, A. W.; Rao, T. N. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, *40*, 1349 - 1355.
- (2) Silvestru, C.; Drake, J. E. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 117 - 216.
- (3) Zheng, W.; Hohmeister, H.; Mösch-Zanetti, N.; Roesky, H. W.; Noltemeyer, M.; Schmidt, H. G. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2363 - 2367.
- (4) Moya-Cabrera, M.; Jancik, V.; Castro, R. A.; Herbst-Irmer, R.; Roesky, H. W. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5167 - 5171.
- (5) Haaland, A. en *Coordination Chemistry of Aluminum*; Robinson, G. H., Ed.; VCH: Nueva York, 1993, p. 234.
- (6) Oliver, J. P.; Kumar, R.; Taghiof, M. en *Coordination Chemistry of Aluminum*; Robinson, G. H., Ed.; VCH: Nueva York, 1993, p. 234.
- (7) Kraus, E. H.; Hunt, W. F.; Ramsdell, L. S. *Mineralogy. An introduction to the study of minerals and crystals*; McGraw-Hill: Nueva York, 1936.
- (8) Nriagu, J. O.; Moore, P. B. *Phosphate Minerals*; Springer-Verlag: Giessen, Alemania, 1984.
- (9) Mingos, D. M. P. *Essential Trends in Inorganic Chemistry*; Oxford University Press: Nueva York, 1998.
- (10) Pasynkiewicz, S. *Polyhedron* **1990**, *9*, 429 - 453.
- (11) Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Wass, D. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 428 - 447.
- (12) Roesky, H. W.; Walawalkar, M. G.; Murgavel, M. G. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 201 - 211.
- (13) Mitra, A.; Atwood, D. A. en *Comprehensive Organometallic Chemistry III*; R. H. Crabtree; Mingos, D. M. P., Ed.; Elsevier: España, 2007; Vol. 3, p. 266 - 285.
- (14) Wehmschulte, R. J.; Power, P. P. *J. Amer. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8387 - 8388.

- (15) Lungmair, C. G.; Tilley, T. D.; Rheingold, A. L. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1615 - 1620.
- (16) Azais, T.; Bonhomme, C.; Bonhomme-Coury, L.; Vaissermann, J.; Millot, Y.; Man, P. P.; Hirschinger, J.; Livage, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 609 - 618.
- (17) Murugavel, R.; Kuppaswamy, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7022 - 7026.
- (18) Chakraborty, D.; Horchler, S.; Krtzner, R.; Varkey, S. P.; Pinkas, J.; Roesky, H. W.; Usn, I.; Noltemeyer, M.; Schmidt, H. G. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2620 - 2624.
- (19) Harvey, H. G.; Teat, S. J. T.; Chiu, C.; Cranswick, L.M.; Attfield, M. P. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2428 - 2439.
- (20) Mason, M. R.; Perkins, A. M.; Ponomarova, V. V.; Vij, A. *Organometallics* **2001**, *20*, 4833 - 4839.
- (21) Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533 - 3539.
- (22) Pinkas, J.; Wessel, H.; Yang, Y.; Montero, M. L.; Noltemeyer, M.; Fröba, M.; Roesky, H. W. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2450 - 2457.
- (23) Jirhan, B.; Hildebrandt, H.; Heller, G. *Z. Naturforsch. B. Chem. Sci.* **1997**, *52*, 95 - 101.
- (24) Cui, C.; Roesky, H. W.; Noltemeyer, M.; Schmidt, H. G. *Organometallics* **1999**, *18*, 5120 - 5123.
- (25) Srini, V.; De Mel, J.; Kumar, R.; Oliver, J. P. *Organometallics* **1990**, *9*, 1303 - 1307.
- (26) Sierra, M. L.; Srini, V.; De Mel, J.; Oliver, J. P. *Organometallics* **1989**, *8*, 2486 - 2488.
- (27) Boardman, A.; Small, R. W. H.; Worall, I. J. *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *120*, L23 - L24.
- (28) Klimek, K. S.; Prust, J.; Roesky, H. W.; Noltemeyer, M.; Schmidt, H. G. *Organometallics* **2001**, *20*, 2047 - 2051.
- (29) Uhl, W.; Vester, A.; Hiller, W. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *443*, 9 - 17.

- (30) González-Gallardo, S.; Jancik, V.; Cea-Olivares, R.; Toscano, R. A.; Moya-Cabrera, M.; Universidad Nacional Autónoma de México: Distrito Federal 2009.
- (31) Jancik, V.; Peng, Y.; Roesky, H. W.; Li, J.; Neculai, D.; Neculai, A. M.; Herbst-Irmer, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1452 - 1453.
- (32) Cui, C.; Roesky, H. W.; Hao, H.; Schmidt, H. G.; Noltemeyer, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1815 - 1817.
- (33) Han, H.; Johnson, S. A. *Organometallics* **2006**, *25*, 5594 - 5602.
- (34) Wragg, D. S.; Morris, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11246 - 11247.
- (35) Hsien, M. C.; Kao, H. M.; Lii, K. H. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2584 - 2588.
- (36) Walawalkar, M. G.; Murugavel, R.; Roesky, H. W.; Usón, I.; Kraetzner, R. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 373 - 478.
- (37) Muñoz-Hernández, M. A.; Montiel-Palma, V.; Huitrón-Rattinger, E.; Cortés-Llamas, S.; Tiempos-Flores, F.; Grevy, J. M.; Silvestru, C.; Power, P. *Dalton Trans.* **2005**, 193 - 199.
- (38) García-Montalvo, V.; Cea-Olivares, R.; Williams, D. J.; Espinoza-Pérez, G. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3948 - 3953.
- (39) Massey, A. G. *Main Group Chemistry*, Jhon Wiley & Sons: Great Britain, 2000.
- (40) Cambridge-Crystallographic-Data-Centre In *Cambridge Crystallographic Data Centre* Cambridge, <http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd/radii>.
- (41) Hoffmann, G. G.; Burschka, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 970 - 971.
- (42) Keys, A.; Bott, S. G.; Barron, A. R. *Polyhedron* **1998**, *17*, 3121 - 3130.
- (43) Uhl, W.; Gerding, R.; Hahn, I.; Pohl, S.; Saak, W. *Polyhedron* **1996**, *15*, 3987 - 3992.
- (44) Schnitter, C.; Klemp, A.; Roesky, H. W.; Schmidt, H. G.; Röpken, C.; Herbst-Irmer, R.; Noltemeyer, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 2033 - 2039.

- (45) Power, M. B.; Ziller, J. W.; Tyler, A. N.; Barron, A. *Organometallics* **1992**, *11*, 1055 - 1059.
- (46) Schmidbaur, H.; Nogal, S. D. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2218 - 2225.
- (47) Montiel-Palma, V.; Huitrón-Rattinger, E.; Cortés-Llamas, S.; Muñoz-Hernández, M. A.; García-Montalvo, V.; López-Honorato, E.; Silvestru, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3743 - 3750.
- (48) Uhl, W.; Spies, T.; Saak, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 2095 - 2102.
- (49) Gillan, E. G.; Bott, S. G.; Barron, A. R. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 796 - 806.
- (50) Park, J. H.; Afzaal, M.; Helliwell, M.; Malik, M. A.; O'Brien, P.; Raftery, J. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4205 - 4210.
- (51) Muñoz-Hernández, M. A.; Singer, A.; Atwood, D. A.; Cea-Olivares, R. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *571*, 15 - 19.
- (52) Moya-Cabrera, M.; Cea-Olivares, R.; Alcántara-García, J.; Toscano, R. A.; Jancik, V.; García-Montalvo, V.; Hernández-Ortega, S. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 3054 - 3060.
- (53) Coles, M. P.; Swenson, D. C.; Jordan, R. F.; Young Jr., V. G. *Organometallics* **1998**, *17*, 4042 - 4048.
- (54) Atwood, D. A. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 407 - 430.
- (55) O'Brien, P.; Otway, D. J.; Walsh, J. R. *Thin Solid Films* **1998**, *315*, 57 - 61.
- (56) Brazeau, A. L.; Wang, Z.; Rowley, C. N.; Barry, S. T. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2276 - 22281.
- (57) Obrey, S.; Stephen, B.; Barron, A. R. *Organometallics* **2001**, *20*, 5119 - 5124.
- (58) Bourget-Merle, L.; Lappert, M. F.; Severn, J. R. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3031 - 3066.
- (59) Roesky, H. W. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7284 - 7293.
- (60) Roesky, H. W.; Singh, S. S.; Jancik, V.; Chandrasekhar, V. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 969 - 981.

- (61) Aeitls, S. L.; Coles, M. P.; Swenson, D. C.; Jordan, R. F.; Young Jr., V. G. *Organometallics* **1997**, *16*, 5183 - 5194.
- (62) Coles, M. P.; Jordan, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8125 - 8126.
- (63) Wamhoff, H. en *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*; Katritzky, A. R. R., C. W.; Potts, K. T., Ed.; Pergamon Press: 1984; Vol. 5, p. 669 - 732.
- (64) Perera, J. R.; Heeg, M. J.; Schlegel, H. B.; Winter, C. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4536 - 4537.
- (65) Rendle, D. F.; Storr, A.; Trotter, J. *Can. J. Chem* **1975**, *53*, 2944 - 2954.
- (66) Rendle, D. F.; Trotter, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2252 - 2255.
- (67) Louie, B. M.; Rettig, S. J.; Storr, A.; Trotter, J. *Can. J. Chem* **1985**, *63*, 703 - 707.
- (68) Lewinsky, J.; Zachara, J.; Gos, P.; Grabska, E.; Kopec, T.; Madura, I.; Marciniak, W.; Prowtorow, I. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3215 - 3227.
- (69) Yu, Z.; Wittbrodt, J. M.; Xia, A.; Heeg, M. J.; Schegel, H. B.; Winter, C. H. *Organometallics* **2001**, *20*, 4301 - 4303.
- (70) Lewinsky, J.; Zachara, J.; Kopec, T.; Madura, I.; Prowtorow, I. *Inorg. Chem. Chem. Commun.* **1999**, *2*, 131 - 134.
- (71) Zheng, W.; Mösch-Zanetti, N. C.; Roesky, H. W.; Hewitt, M.; Cimpoesu, F.; Schneider, T. R.; Stasch, A.; Prust, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2363 - 2367.
- (72) Zheng, W.; Mösch-Zanetti, N.; Roesky, H. W.; Noltemeyer, M.; Hewitt, M.; Schmidt, H. G.; Schneider, T. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4276 - 4279.
- (73) Muñoz-Hernández, M. A.; Hill, S. S.; Atwood, D. A. *Polyhedron* **1998**, *17*, 2237 - 2242.
- (74) Rendle, D. F.; Storr, A.; Trotter, J. *Can. J. Chem* **1975**, *53*, 2930 - 2943.
- (75) Cortés-Llamas, S. A.; Hernandez-Pérez, J. M.; Ho, M.; Muñoz-Hernández, M. A. *Organometallics* **2006**, *25*, 588 - 595.

- (76) Darensbourg, D. J.; Maynard, E. L.; Holtcamp, M. W.; Klausmeyer, K. K.; Reibenspies, J. H. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2682 - 2684.
- (77) Vidovic, D.; Findlater, M.; Reeske, G.; Cowley, A. H. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 5683 - 5686.
- (78) Qian, B.; Ward, D. L.; Smith, M. R. *Organometallics* **1998**, *17*, 3070 - 3076.
- (79) Ziegler, K.; Gellert, H. G.; Zosel, K.; Holzkamp, E.; Schneider, J.; Söl, M.; Kroll, W. *R. Liebigs Ann. Chem.* **1960**, *629*, 121.
- (80) Duchateau, R.; Meetsma, A.; Teuben, J. H. *Chem. Commun.* **1996**, 223 - 224.
- (81) Xu, R.; Liu, D. W.; Wang, N.; Mao, B. *J. Molec. Cat. A* **2007**, *263*, 86 - 92.
- (82) Cavell, R. G.; Aparna, K.; Kamalesh Babu, R. P.; Wang, Q. *J. Molec. Cat. A* **2002**, *189*, 137 - 143.
- (83) Dagherne, S. *C. R. Chimie* **2006**, *9*, 1143 - 1150.
- (84) Robson, D. A.; Bylikin, S. Y.; Cantuel, M.; Male, N. A. H.; Rees, L. H.; Mountford, P.; Schröder, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 157 - 169.
- (85) Dagherne, S.; Bellemin-Lapponaz, S.; Welter, R. *Organometallics* **2004**, *23*, 3035 - 3061.
- (86) Trofimenko, S.; Rheingold, A. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3506 - 3509.
- (87) Rheingold, L. A.; Liable, M.; Trofimenko, S. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *330*, 38 - 43.
- (88) Rheingold, L. A.; Liable, M.; Trofimenko, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3321 - 3332.
- (89) Smith, M. B.; March, J. *Advanced Organic Chemistry. Reactions, mechanisms and structures.*; 5<sup>a</sup> ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Nueva York, 2001.
- (90) Alcántara-García, J.; Jancik, V.; Barroso, J.; Hidalgo-Bonilla, S. P.; Cea-Olivares, R.; Toscano, R. A.; Moya-Cabrera, M. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5874 - 5883.



- (91) Steed, J. W.; Atwood, J. L. *Supramolecular Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd.: Londres, 2000.
- (92) Balanta-Díaz, J. A.; Moya-Cabrera, M.; Jancik, V.; Pineda-Cedeño, L. W.; Toscano, R. A.; Cea-Olivares, R. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2518 - 2525.
- (93) Blais, P.; Chivers, T.; Schnatte, G.; Krahn, M. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *646*, 107 - 112.
- (94) Barron, A. R.; Dobbs, K. D.; Francl, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 39 - 43.
- (95) Lynam, M. M.; Iterrante, L. V.; Patterson, C. H.; Messmer, R. P. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1918 - 1922.
- (96) Fink, W. H.; Richards, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3393 - 3398.
- (97) Fink, W. H.; Power, P. P.; Allen, T. L. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1431 - 1436.
- (98) Huheey, J. E. *Inorganic Chemistry*; 4<sup>a</sup> Ed ed.; Harper Collins, 1993.
- (99) Douglas, J. E.; Rabinovitch, B. S.; Looney, F. S. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 315 - 323.
- (100) Delpuech, J. J. en *NMR of Newly Accessible Nuclei*; Press, A., Ed. Nueva York, 1983; Vol. 2, p. 153 - 195.
- (101) Allinger, N. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5727 - 5733.
- (102) Siiman, O.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1185 - 1190.
- (103) Ma, H.; Melillo, G.; Oliva, L.; Spaniol, T. P.; Engert, U.; Okuda, J. *Dalton Trans.* **2005**, 721 - 727.
- (104) Janas, Z.; Jerzykiewicz, L. B.; Sobota, P.; Szcęgot, K.; Wioniewska, D. *Organometallics* **2005**, *24*, 3987 - 3994.
- (105) Hendershot, D. G.; Barber, M.; Kumar, R.; Oliver, J. P. *Organometallics* **1991**, *10*, 3302 - 3309.
- (106) Pretsch, E.; Büllmann, P.; Affolter, C.; Herrera, A.; Martínez, R. *Structure determination of organic compounds*; Springer: Berlin. Alemania, 2000.

- (107) Briand, G. G.; Chivers, T. K.; Parvaez, M. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6808 - 6815.
- (108) González-Gallardo, S.; Jancik, V.; Cea-Olivares, R.; Toscano, R. A.; Moya-Cabrera, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2895 - 2898.
- (109) Bai, G.; Roesky, H. W.; Li, J.; Noltemeyer, M.; Schmidt, H. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5502 - 5506.
- (110) Lewinsky, J.; Bury, W.; Justyniak, I.; Lipkowsky, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2872 - 2875.
- (111) Singh, S.; Kumar, S. S.; Chandrasekhaar, V.; Ahn, H. J.; Biadene, M.; Roesky, H. W.; Hosmane, N. S.; Noltemeyer, M.; Schmidt, H. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4940 - 4943.
- (112) Frisch, M. J.; Trucks, G. W. S.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A. ; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T. ; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J. ; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P. ; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P. ; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. Wallingford, Connecticut, 2004.
- (113) Cuevas, G.; Cortés, F. *Introducción a la Química Computacional*; Fondo de Cultura Económica: Distrito Federal, 2008.
- (114) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899 - 926.
- (115) Hay, J. P.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270 - 283.
- (116) Wadt, W. R.; Hay, J. P. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284 - 298.
- (117) Hay, J. P.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299 - 310.

- (118) Wiberg, K. B. *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1083 - 1096.
- (119) Schumann, H.; Wernik, S.; Wassermann, B. C.; Girgsdies, F. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *621*, 317 - 326.
- (120) Atwood, D.; Rutherford, D. *Organometallics* **1995**, *14*, 3988 - 3995.
- (121) Shen, Y.; Gu, H.; Zhu, Y.; Pan, Y. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 1817 - 1824.
- (122) Hendershot, D. G.; Kumar, R.; Barber, M.; Oliver, J. P. *Organometallics* **1991**, *10*, 1917 - 1922.
- (123) Kutcha, M. C.; Parkin, G. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2492 - 2493.
- (124) Sirimanne, C. T.; Zheng, W.; Yu, Z.; Heeg, M. J.; Winter, C. H. *Organometallics* **2005**, *24*, 6184 - 6193.
- (125) Ravve, A. *Principles of Polymer Chemistry*, 2<sup>a</sup> ed.; Kluwer Academic/Plenum Publishers: Nueva York, 2000.
- (126) Braun, H.; Rehahan, M. R. H.; Voit, B. *Polymer Synthesis: Theory and Practice. Fundamentals, Methods, Experimentals, Methods, Experiments*; 1<sup>a</sup> ed.; Springer: Berlin, 2005.
- (127) Nomura, N.; Aoyama, T.; Ishii, R.; Kondo, T. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5363 - 5366.
- (128) Martin, E. D.; Dubois, P.; Jerome, R. *Macromolecules* **2000**, *33*, 1530 - 1535.
- (129) Aparna, K.; McDonald, R.; Cavell, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9314 - 9315.
- (130) Aparna, K.; McDonald, R.; Ferguson, M.; Cavell, R. G. *Organometallics* **1999**, *18*, 4241 - 4243.
- (131) Huang, C. H.; Wang, F. C.; Ko, B. T.; Yu, T. L.; Lin, C. C. *Macromolecules* **2001**, *34*, 356 - 361.
- (132) van der Linden, A.; Schaverien, C. J.; Meijboom, N.; Ganter, C.; Orpen, A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3008 - 3021.

- (133) Dagorne, S.; Le Bideau, F.; Welter, R.; Bellemin-Lapponnaz, S.; Maisse, F. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3232 - 3237.
- (134) Dechy-Cabaret, O.; Martin-Vaca, B.; Bourissou, D. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6147 - 6176.
- (135) Ovitt, T. M.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4072 - 4073.
- (136) Radano, C. P.; Baker, G. L.; Smith III, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1552 - 1553.
- (137) Nomura, N.; Ishii, R.; Akakura, M.; Aoi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5938 - 5939.
- (138) Nomura, R.; Fujii, S.; Kanaya, K.; Matsuda, H. *Polyhedron* **1990**, *9*, 361 - 366.
- (139) van Santen, R. A.; Niemantsverdiel, J. W. *Chemical Kinetics and Catalysis* Nueva York, 1995.
- (140) Montanudo, G.; Montanudo, M. S.; Puglisi, C.; Samperi, F.; Spassky, N.; LeBorgne, A.; Winiewsky, M. *Macromolecules* **1996**, *29*, 6461 - 6465.
- (141) Zhong, Z.; Dijkstra, P. J.; Feien, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11291 - 11298.
- (142) Lian, B.; Tomas, C. M.; Casagrande Jr, O. L.; Lehmann, C. W.; Roisnel, T.; Carpentier, J. F. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 328 - 340.
- (143) Atwood, D. A.; Harvey, M. J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 37 - 52.
- (144) SAINT, B. A. *BRUKER AXS. SAINT Software Reference Manual 2002*, Madison, WI.
- (145) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, 467 - 473.
- (146) Sheldrick, G. M. *SHELX-97. Program for Crystal Structure Solution* Universität Göttingen, Göttingen, Alemania, 1997.
- (147) P. Flükiger, H.P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, Swiss Center for Scientific Computing Manno (Suiza), 2000.

## Histogramas

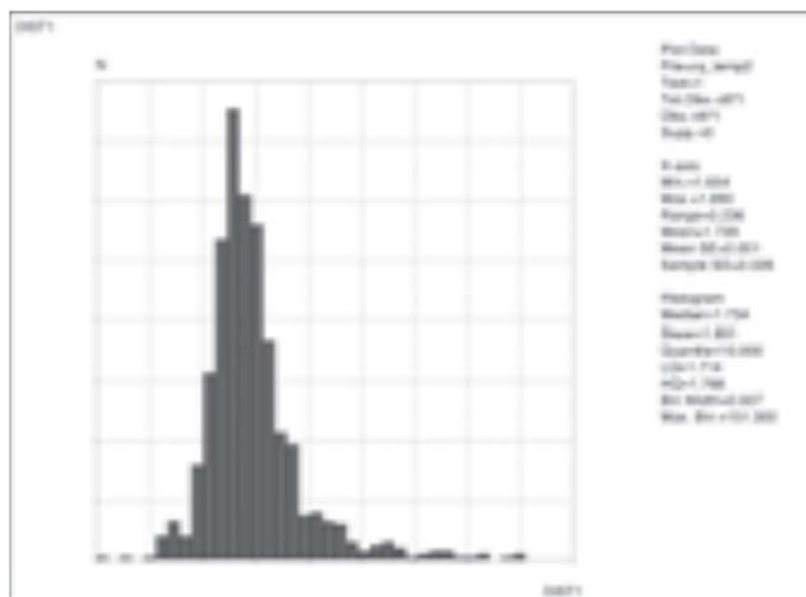


Figura A1. Histograma de las distancias de enlace Al-O(P) para átomo de Al de CCDC.

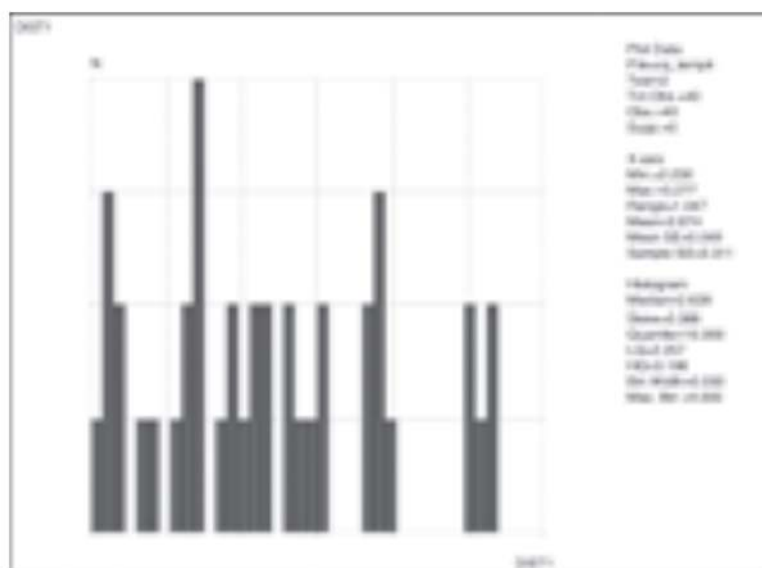


Figura A2. Histograma de longitudes de enlace Al-S en átomos de aluminio pentacoordinados de la CCDC.

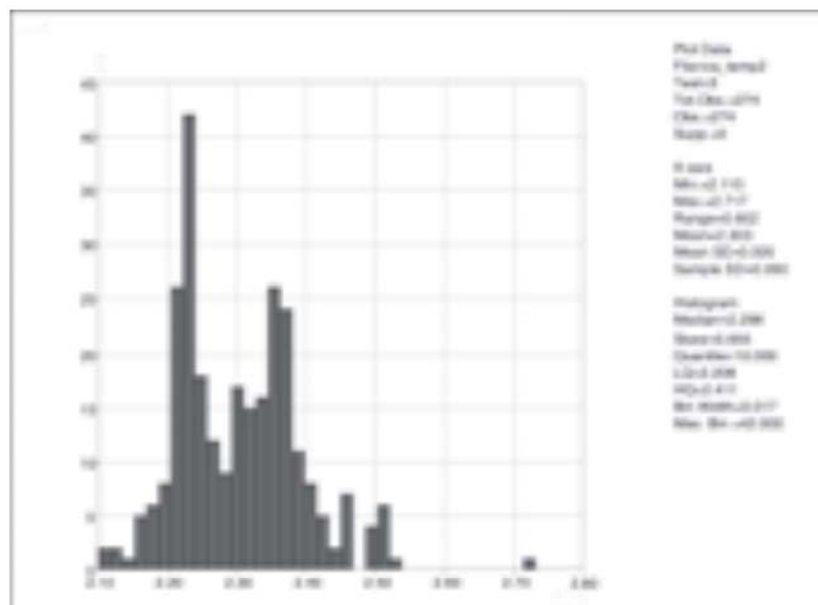


Figura A3. Histograma de las distancias de enlace Al-S para átomo de Al tetracoordinado de CCDC.

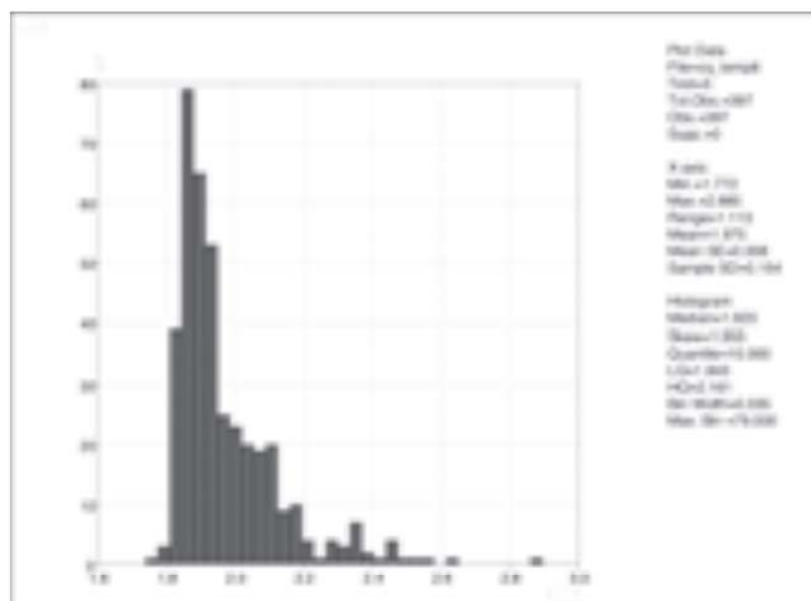


Figura A4. Histograma con las distancias de enlace Ga-O para átomos de galio pentacoordinados de la CCDC.

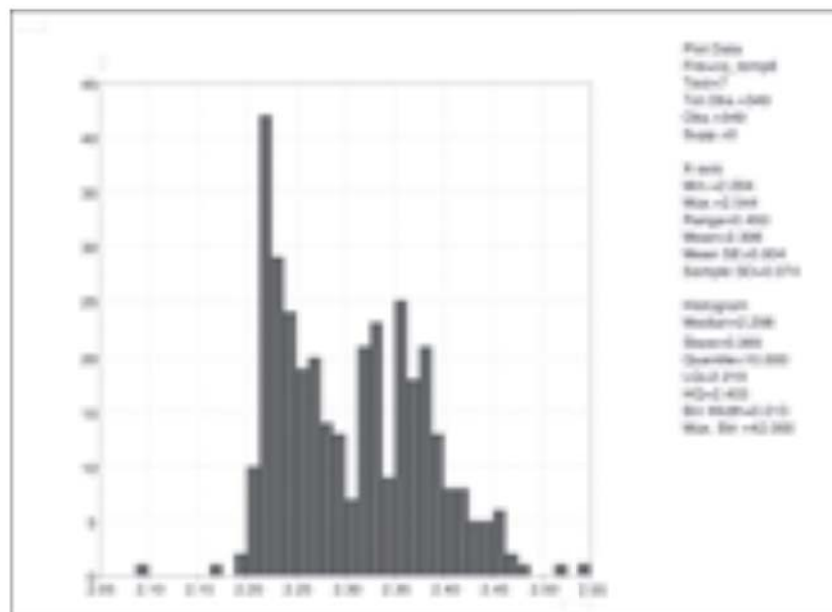


Figura A5. Histograma de las distancias de enlace Ga-S de la CCDC para átomos de galio tetracoordinados

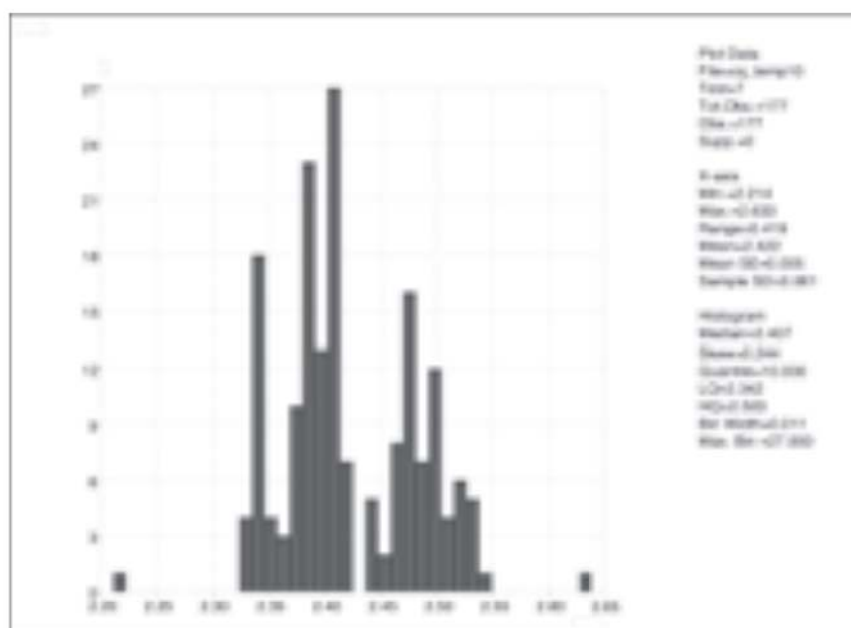


Figura A6. Histograma para las distancias de enlace Ga-Se en de la CCDC en átomos de galio tetracoordinados.

	[AlMe <sub>2</sub> {κ <sup>2</sup> -O,O'-(4,5-(P(O)Φ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> tz)}]	[AlMe <sub>2</sub> {κ <sup>2</sup> -O,O'-(4,5-(P(O)Φ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> tz)}]
	<b>5a</b>	<b>5b</b>
Fórmula	C <sub>28</sub> H <sub>26</sub> AlN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>26</sub> AlN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub>
Peso molecular	525.44	525.44
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico
Grupo especial	P-1	P2 <sub>1</sub> /c
Temperatura (K)	173(2)	173(2)
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073
Dimensiones de la celda unitaria:		
a (Å)	8.765(2)	9.981(2)
b (Å)	11.598(2)	28.708(4)
c (Å)	14.047(4)	10.085(2)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	1310.6(6)	2697(1)
Z	2	4
Densidad (calculada, g.cm <sup>-3</sup> )	1.331	1.294
Coefficiente de absorción μ, mm <sup>-1</sup> )	0.231	0.224
F(000)	548	1096
Tamaño del cristal (mm <sup>-3</sup> )	0.32 x 0.18 x 0.03	0.27 x 0.17 x 0.08
Intervalo θ (°)	1.53 a 25.51	2.19 a 25.02
Índices	-10 ≤ h ≤ 10 -13 ≤ k ≤ 13 -16 ≤ l ≤ 16	-11 ≤ h ≤ 11 -33 ≤ k ≤ 34 -11 ≤ l ≤ 12
Reflexiones colectadas	13491	13749
Reflexiones independientes (R <sub>int</sub> )	4827 (0.0372)	4712 (0.0815)
No. de datos/Restricciones/Parámetros	4827 / 0 / 327	4712 / 0 / 327
GoF on F <sup>2</sup>	1.051	1.018
Índices R finales (I > 2σ(I))	0.0490, 0.1102	0.0622, 0.1201
Índices R	0.0612, 0.1158	0.1011, 0.1364
Mayor diferencia		
Max/Min	0.462 / -0.249	0.361 / -0.325

$$^a R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|. \quad ^b wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)_2 / \sum w(F_o^2)]^{1/2}.$$



	[AlMe <sub>2</sub> {κ <sup>3</sup> -N,N',S-(4,5-(P(S)Φ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> tz)}(μ-tz)] <sub>2</sub> <b>7</b>	[Al <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> {κ <sup>3</sup> -N,N',S-(4,5-(P(S)Φ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> tz)}(μ-tz)] <sub>2</sub> <b>8</b>
Fórmula	C <sub>63</sub> H <sub>60</sub> Al <sub>2</sub> N <sub>6</sub> P <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	C <sub>82</sub> H <sub>92</sub> Al <sub>2</sub> N <sub>6</sub> P <sub>4</sub> S <sub>4</sub>
Peso molecular	1207.25	1467.7
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Triclínico
Grupo especial	Pca2 <sub>1</sub>	P-1
Temperatura (K)	173(2)	173(2)
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073
Dimensiones de la celda unitaria:		
	a (Å) 20.329(4)	9.656(2)
	b (Å) 17.450(3)	14.175(2)
	c (Å) 17.352(3)	15.895(2)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	6156(2)	1957(1)
Z	4	1
Densidad (calculada, g.cm <sup>-3</sup> )	1.303	1.245
Coefficiente de absorción μ, mm <sup>-1</sup> )	0.332	0.273
F(000)	2520	776
Tamaño del cristal (mm <sup>-3</sup> )	0.35 x 0.27 x 0.27	0.30 x 0.20 x 0.14
Intervalo θ (°)	1.17 a 25.37	1.59 a 25.03
Índices	-24 ≤ h ≤ 24 -21 ≤ k ≤ 20 -20 ≤ l ≤ 20	-11 ≤ h ≤ 11 -16 ≤ k ≤ 16 -18 ≤ l ≤ 18
Reflexiones colectadas	50062	20318
Reflexiones independientes (R <sub>int</sub> )	11286 (0.0657)	6887 (0.0564)
No. de datos/Restricciones/Parámetros	11286 / 352 / 780	6887 / 381 / 548
GoF on F <sup>2</sup>	1.024	1.022
Índices R finales (I > 2σ(I))	0.0412, 0.0901	0.0480, 0.1094
Índices R	0.0468, 0.0932	0.0678, 0.1192
Mayor diferencia Max/Min	0.409 / -0.187	0.339 / -0.255

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

	[AlMe <sub>2</sub> {κ <sup>2</sup> -O,O'-(4,5- (P(O)Φ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> tz)}{N'-AlMe <sub>3</sub> }]	[AlMe <sub>2</sub> {κ <sup>2</sup> -N,S-(4,5- (P(S)Φ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> tz)}{N'-AlMe <sub>3</sub> }]
	<b>13</b>	<b>15</b>
Fórmula	C <sub>60.81</sub> H <sub>66.44</sub> Al <sub>4</sub> C <sub>11.19</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> P <sub>4</sub>	C <sub>31</sub> H <sub>35</sub> Al <sub>2</sub> N <sub>3</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
Peso molecular	1219.23	629.64
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Triclínico
Grupo especial	Pca2 <sub>1</sub>	P-1
Temperatura (K)	100(2)	173(2)
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073
Dimensiones de la celda unitaria:		
	a (Å) 18.963(3)	8.159(2)
	b (Å) 18.529(2)	12.158(3)
	c (Å) 17.960(2)	18.367(3)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	6311(1)	1735.2(7)
Z	4	2
Densidad (calculada, g.cm <sup>-3</sup> )	1.283	1.205
Coefficiente de absorción μ, mm <sup>-1</sup> )	0.276	0.32
F(000)	2550	660
Tamaño del cristal (mm <sup>-3</sup> )	0.52 x 0.44 x 0.15	0.35 x 0.11 x 0.06
Intervalo θ (°)	1.54 a 25.36	1.13 a 25.05
Índices	-22 ≤ h ≤ 22	-9 ≤ h ≤ 9
	-22 ≤ k ≤ 20	-14 ≤ k ≤ 14
	-21 ≤ l ≤ 16	-21 ≤ l ≤ 21
Reflexiones colectadas	24992	14139
Reflexiones independientes (R <sub>int</sub> )	10366 (0.0631)	6098 (0.0343)
No. de datos/Restricciones/Parámetros	10366 / 30 / 727	6098 / 0 / 366
GoF on F <sup>2</sup>	0.999	1.033
Índices R finales (I > 2σ(I))	0.0534, 0.1082	0.0458, 0.1093
Índices R	0.0693, 0.1156	0.0614, 0.1172
Mayor diferencia Max/Min	0.779 / -0.375	0.380 / -0.258

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

	[[AlOH{ $\kappa^2$ -N,Se-(4,5- (P(Se) $\Phi_2$ ) <sub>2</sub> tz)} <sub>3</sub> O][AlCl <sub>4</sub> ] <b>20</b>	[GaMe <sub>2</sub> { $\kappa^3$ -N,N',O-(4,5- (P(O) $\Phi_2$ ) <sub>2</sub> tz)}( $\mu$ -tz)] <sub>2</sub> <b>21</b>
Fórmula	C <sub>109.96</sub> H <sub>100.39</sub> Al <sub>4</sub> Cl <sub>3.54</sub> N <sub>9</sub> O <sub>4</sub> P <sub>6</sub> Se <sub>7</sub>	C <sub>64</sub> H <sub>68</sub> Ga <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> P <sub>4</sub>
Peso molecular	2504.78	1280.56
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico
Grupo especial	P-1	P
Temperatura (K)	173(2)	293(2)
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073
Dimensiones de la celda unitaria:		
	a (Å)	14.211(3)
	b (Å)	18.510(4)
	c (Å)	24.233(5)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	5735(2)	1573.4(7)
Z	2	1
Densidad (calculada, g.cm <sup>-3</sup> )	1.45	1.351
Coefficiente de absorción $\mu$ , mm <sup>-1</sup> )	2.164	1.013
F(000)	2523	664
Tamaño del cristal (mm <sup>-3</sup> )	0.17 x 0.17 x 0.06	0.21 x 0.19 x 0.10
Intervalo $\theta$ (°)	1.18 a 25.03	1.56 a 25.11
Índices	-16 ≤ h ≤ 16	-9 ≤ h ≤ 10
	-21 ≤ k ≤ 22	-15 ≤ k ≤ 16
	-28 ≤ l ≤ 28	0 ≤ l ≤ 16
Reflexiones colectadas	55931	5476
Reflexiones independientes (R <sub>int</sub> )	20194 (0.0993)	5476 (0.0000)
No. de datos/Restricciones/Parámetros	20194 / 2419 / 1704	5476 / 784 / 575
GoF on F <sup>2</sup>	1.006	0.921
Índices R finales (I > 2 $\sigma$ (I))	0.0650, 0.1379	0.0610, 0.1185
Índices R	0.1404, 0.1663	0.1142, 0.1352
Mayor diferencia Max/Min	0.640 / -0.599	0.357 / -0.359

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

	[GaMe <sub>2</sub> {κ <sup>2</sup> -N,S-(4,5-(P(S)Φ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> tz)}] <b>22</b>	[GaMe <sub>2</sub> {κ <sup>2</sup> -N,S-(4,5-(P(S)Φ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> tz)}] <b>23</b>
Fórmula	C <sub>35</sub> H <sub>34</sub> GaN <sub>3</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>35</sub> H <sub>34</sub> GaN <sub>3</sub> P <sub>2</sub> Se <sub>2</sub>
Peso molecular	692.43	786.23
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico
Grupo especial	P-1	P-1
Temperatura (K)	100(2)	100(2)
Longitud de onda (Å)	1.54178	1.54178
Dimensiones de la celda unitaria:		
a (Å)	9.147 (2)	9.153 (2)
b (Å)	10.121 (2)	10.145 (2)
c (Å)	18.945 (3)	19.094 (2)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	1661.9(6)	1683.2(6)
Z	2	2
Densidad (calculada, g.cm <sup>-3</sup> )	1.384	1.551
Coefficiente de absorción μ, mm <sup>-1</sup> )	3.439	4.710
F(000)	716	788
Tamaño del cristal (mm <sup>-3</sup> )	0.29 x 0.19 x 0.10	0.10 x 0.10 x 0.05
Intervalo θ (°)	2.49 a 58.92	2.38 a 58.92
Índices	-10 ≤ h ≤ 10 -11 ≤ k ≤ 11 -21 ≤ l ≤ 21	-10 ≤ h ≤ 10 -11 ≤ k ≤ 11 -21 ≤ l ≤ 21
Reflexiones colectadas	16042	11933
Reflexiones independientes (R <sub>int</sub> )	4600 (0.0219)	4613 (0.0454)
No. de datos/Restricciones/Parámetros	4600/0/391	4613/0/391
GoF on F <sup>2</sup>	1.131	0.986
Índices R finales (I > 2σ(I))	0.0227, 0.0578	0.0321, 0.0706
Índices R	0.0233, 0.0582	0.0537, 0.0785
Mayor diferencia Max/Min	0.314 / -0.252	0.600 / -0.405

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

## Coordination Diversity of Aluminum Centers Molded by Triazole Based Chalcogen Ligands

Jocelyn Alcántara-García,<sup>†</sup> Vojtech Jancik,<sup>†</sup> Joaquín Barroso,<sup>‡</sup> Sandra Hidalgo-Bonilla,<sup>†</sup> Raymundo Cea-Olivares,<sup>†</sup> Rubén A. Toscano,<sup>†</sup> and Mónica Moya-Cabrera<sup>\*†</sup>

<sup>†</sup>Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, 04510, México D.F., México, and <sup>‡</sup>Centro de investigación en Polímeros, Grupo COMEX, Marcos Achar Lobatón 2, 55885 Tepexpan, México

Received January 26, 2009

Equimolar and excess ratio reactions of AlMe<sub>3</sub> and Al<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> with the ligands 4,5-(P(E)Ph<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tzH (tz = 1,2,3-triazole; E = O (1), S (2), Se(3)) were performed, showing a vast variety of coordination modes. The products obtained, [AlR<sub>2</sub>{κ<sup>2</sup>-O,O'-[4,5-(P(O)Ph<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tz]}] (R = Me (4), <sup>t</sup>Bu (5)), [AlR<sub>2</sub>{κ<sup>3</sup>-N,N',S-[4,5-(P(S)Ph<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tz]}(μ-tz)<sub>2</sub>] (R = Me (6), R = <sup>t</sup>Bu (7)), [AlMe<sub>2</sub>{κ<sup>2</sup>-N,Se-[4,5-(P(Se)Ph<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tz]}] (8), [Al{κ<sup>2</sup>-N,Se-[4,5-(P(Se)Ph<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tz]}<sub>3</sub>] (9), [AlR<sub>2</sub>{κ<sup>2</sup>-O,O'-[4,5-(P(O)Ph<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tz]}-(N'-AlR<sub>3</sub>)] (R = Me (10), <sup>t</sup>Bu (11)), and [AlR<sub>2</sub>{κ<sup>2</sup>-N,S-[4,5-(P(S)Ph<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tz]}-(N'-AlR<sub>3</sub>)] (R = Me (12), R = <sup>t</sup>Bu (13)), were characterized by spectroscopic methods, and the structures of 1, 4, 6, 7, 9, 10, and 12 were obtained through X-ray diffraction studies. Theoretical calculations were performed on the deprotonated ligands and on selected compounds to obtain information regarding the coordination variety observed for these compounds.

### Introduction

The chemistry of the heavy elements of group 13, namely, gallium and indium, has been substantially explored through N{P(E)R<sub>2</sub>}<sub>2</sub><sup>-</sup> (E = S, Se) ligands.<sup>1</sup> However, the corresponding aluminum complexes remain scarce and so far, are yet to be structurally characterized. This contrasts with the considerable number of structurally characterized aluminum compounds bearing ligands with P=NR and C=N units, that span from bis(diphenylphosphine)methane,<sup>2,3</sup> amidinate<sup>4</sup> to β-diketimidato compounds.<sup>5,6</sup> The high Lewis acid character of Al(III) and the hardness of the nitrogen

donor atoms along with the highly delocalized charge on the backbone of these ligands are accountable for this behavior. In this regard, multidentate amido and imido ligands have been amply used in the preparation of aluminum complexes. Indeed, there is a fairly extensive literature on the interaction of AlR<sub>3</sub> with five-membered nitrogen heterocycles. In this regard, 1,2-azole rings react readily with aluminum alkyls forming compounds bearing M<sub>2</sub>N<sub>4</sub> rings and their structural outcome depends on the steric bulk present on both the azole ring and the alkyl groups.<sup>7–10</sup>

We have recently reported on the preparation of indium compounds bearing 4,5-bis(diphenylphosphoryl)-1,2,3-triazole ligands (4,5-(P(E)Ph<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tzH).<sup>11</sup> These ligands were first introduced by Trofimenko and used selectively in

\*To whom correspondence should be addressed. E-mail: monica.moya@correo.unam.mx. Phone: +52 (55) 56 22 44 01. Fax: +52 (55) 56 16 22 17.

(1) Silvestru, C.; Drake, J. E. *Coord. Chem. Rev.* 2001, 223, 117–216.

(2) (a) Aparna, K.; McDonald, R.; Cavell, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 9314–9315. (b) Cavell, R. G.; Aparna, K.; Kamalesh, B. R. P.; Wang, Q. *J. Mol. Catal.* 2002, 189, 137–143. (c) Aparna, K.; McDonald, R.; Ferguson, M.; Cavell, R. G. *Organometallics* 1999, 18, 4241–4243.

(3) (a) Ong, C. M.; McKarns, P.; Stephan, D. W. *Organometallics* 1999, 18, 4197–4204. (b) Hill, M. S.; Hitchcock, P. B.; Karagouni, S. M. A. *J. Organomet. Chem.* 2004, 689, 722–730.

(4) (a) Aeilts, S. L.; Coles, M. P.; Swenson, D. C.; Jordan, R. F.; Young, V. G. Jr. *Organometallics* 1998, 17, 3265–3270. (b) Coles, M. P.; Swenson, D. C.; Jordan, R. F.; Young, V. G. Jr. *Organometallics* 1997, 16, 5183–5194. (c) Coles, M. P.; Jordan, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 8125–8126.

(5) Bourget-Merle, L.; Lappert, M. F.; Severn, J. R. *Chem. Rev.* 2002, 102, 3031–3065.

(6) (a) Roesky, H. W. *Inorg. Chem.* 2004, 43, 7284–7293. (b) Roesky, H. W.; Kumar, S. S. *Chem. Commun.* 2005, 4027–4038. (c) Roesky, H. W.; Singh, S. S.; Jancik, V.; Chandrasekhar, V. *Acc. Chem. Res.* 2004, 37, 969–981.

(7) (a) Zheng, W.; Mösch-Zanetti, N. C.; Roesky, H. W.; Hewitt, M.; Cimpoesu, F.; Schneider, T. R.; Stasch, A.; Prust, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2000, 39, 3099–3102. (b) Zheng, W.; Hohmeister, H.; Mösch-Zanetti, N.; Roesky, H. W.; Noltemeyer, M.; Schmidt, H.-G. *Inorg. Chem.* 2001, 40, 2363–2367.

(8) (a) Lewiński, J.; Zachara, J.; Góś, P.; Grabska, E.; Kopeć, T.; Madura, I.; Marciniak, W.; Prowotorow, I. *Chem.–Eur. J.* 2000, 6, 3215–3227. (b) Lewiński, J.; Zachara, J.; Góś, P.; Kopeć, T.; Madura, I.; Prowotorow, I. *Inorg. Chem. Commun.* 1999, 2, 131–134.

(9) Cortés-Llamas, S. A.; Hernández-Pérez, J. M.; Ho, M.; Muñoz-Hernández, M. A. *Organometallics* 2006, 25, 588–595.

(10) (a) Yu, Z.; Knox, J. E.; Korolev, A. V.; Heeg, M. J.; Schlegel, H. B.; Winter, C. H. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005, 330–337. (b) Sirimanne, C. T.; Yu, Z.; Heeg, M. J.; Winter, C. H. *J. Organomet. Chem.* 2006, 691, 2517–2527.

(11) Moya-Cabrera, M.; Jancik, V.; Castro, R. A.; Herbst-Irmer, R.; Roesky, H. W. *Inorg. Chem.* 2006, 45, 5167–5171.

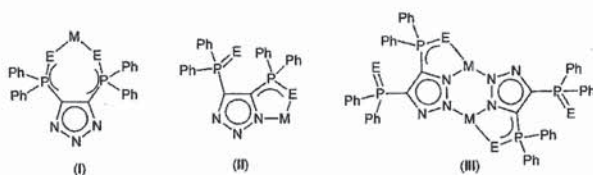


Figure 1. Coordination modes reported for ligands 1–3.

the preparation of transitional (Pd, Ni, Rh, Co) and f-block (La, U) complexes, with Mg being the only main group metal explored.<sup>12,13</sup> The coordination patterns observed with these metals include the formation of a seven-membered ring (Figure 1, I) or the formation of a five-membered heterocycle (II), depending on either the metal or the chalcogen atom present on the ligand. However, in the case of the indium compounds only the formation of dinuclear species was observed (III).

The multifunctionality of the 4,5-bis(diphenylphosphoryl)-1,2,3-triazoles, 4,5-(P(E)Ph<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tzH [E = O (1), S (2), Se (3)], make them an interesting type of ligand for the preparation of aluminum complexes. This is due to their wide variety of coordination modes and the presence of both hard and soft donor atoms. In this regard, the coordination of a hard Lewis acid, such as Al(III), to soft donor atoms (S, Se) can lead to a change in the acid properties of the metal center in the complexes obtained, and thus, to an overall modification of their chemical behavior. Indeed, there is a reduced number of examples of structurally characterized aluminum complexes that contain sulfur donor atoms in a chelating ancillary ligand.<sup>14</sup> Moreover, in the case of selenium, such types of aluminum compounds are extremely rare.<sup>15,16</sup> In this work, we describe the reaction of trialkylaluminum compounds (AlR<sub>3</sub>, R = Me, <sup>t</sup>Bu) in different molar ratios with 4,5-bis(diphenylphosphoryl)-1,2,3-triazole ligands. The structures obtained include mono- and dinuclear aluminum compounds displaying a noticeable variety of coordination modes, with Al–E (E = O, S, Se) bonding as their most important feature. Additionally, theoretical calculations were performed on the deprotonated forms of the ligands, as well as on selected complexes.

## Experimental Section

**General Comments.** All reactions and handling of reagents were performed under an atmosphere of dry nitrogen using standard Schlenk techniques and a glovebox. All glassware was oven-dried at 140 °C for at least 24 h, assembled hot under a stream of nitrogen prior to use. Toluene, hexanes, pentane, and tetrahydrofuran (Na/benzophenone ketyl) were dried and distilled prior to use. A 2.0 M solution of AlMe<sub>3</sub> in hexanes was purchased from Aldrich, and a 1.0 M solution of Al<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> in toluene was prepared from neat Al<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> (Aldrich).

(12) Rheingold, A. L.; Liable-Sands, L. M.; Trofimenko, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3321–3324.

(13) Rheingold, A. L.; Liable-Sands, L. M.; Trofimenko, S. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *303*, 38–43.

(14) (a) Haagenson, D. C.; Moser, D. F.; Stahl, L.; Staples, R. J. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1245–1253. (b) McMahon, C. N.; Francis, J. A.; Bott, S. G.; Barron, A. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 67–72. (c) Coles, M. P.; Swenson, D. C.; Jordan, R. F.; Young, V. G. *J. Organometallics* **1998**, *17*, 4042–4048. (d) Kang, Y.; Yang, N.; Kang, S. O.; Ko, J.; Lee, C.-H.; Lee, Y.-H. *Organometallics* **1997**, *16*, 5522–5527.

(15) Han, H.; Johnson, S. A. *Organometallics* **2006**, *25*, 5594–5602.

(16) Briand, G. G.; Chivers, T.; Krahn, M.; Parvez, M. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6808–6815.

<sup>1</sup>H (300 MHz), <sup>31</sup>P (121.6 MHz), and <sup>27</sup>Al (78.3 MHz) NMR spectra were recorded on a JEOL X300 spectrometer at 25 °C, unless otherwise stated. Chemical shifts are reported in ppm with reference to TMS (internal), H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> 85% (external), or Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup> (external). IR spectra were recorded on a Bruker Tensor 27 in the range 400–4000 cm<sup>-1</sup> as KBr discs. Mass spectra (EI) data were obtained on a JEOL JMS-AX505HA (70 eV) utility. Elemental analyses (C, H, N) were performed on a CE-440 Exeter Analytical Instrument. Melting points were measured in sealed glass tubes on a Melt Temp II apparatus and are not corrected. The ligands 4,5-(P(E)Ph<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tzH [E = O (1), S (2), Se (3)] were prepared according to the literature procedures.<sup>12,13,17,18</sup>

**Preparation of [AlMe<sub>2</sub>{κ<sup>2</sup>-O, O'-[4,5-(P(O)Ph<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tz]}] (4).** To a suspension of 1 (0.41 g, 0.87 mmol) in 10 mL of toluene was added a 2.0 M solution of AlMe<sub>3</sub> in hexanes (0.44 mL, 0.88 mmol) at ambient temperature. Evolution of gas was observed, and within a few minutes a colorless solution resulted. After stirring for 2 h, the volatiles were removed under vacuum and the white solid was washed with 5 mL of hexanes. Yield (0.43 g, 82%). Mp 184–185 °C. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν̄ (P–O) 854. <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C, ppm): δ 7.60 [m, 8H, (o-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)], 6.80 [m, 12H, (m, p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)], –0.41 [s, 6H, Al(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. <sup>31</sup>P NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C, ppm): δ 35.5. No <sup>27</sup>Al NMR signals were observed. EI-MS (70 eV): *m/z* 510 (M<sup>+</sup>–Me). Anal. Calcd for C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>AlN<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (525.46): C, 64.0; H, 5.0; N, 8.0. Found: C, 64.1; H, 5.2; N, 7.8.

**Preparation of [Al<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>{κ<sup>2</sup>-O, O'-[4,5-(P(O)Ph<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tz]}] (5).** A similar procedure as for 4 was used starting from 1 (0.30 g, 0.64 mmol) in 10 mL of toluene and a 1.0 M solution of Al<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> (0.65 mL, 0.65 mmol) in toluene. After 2 h of vigorous stirring, all volatiles were removed under vacuum, and the white solid was washed with 5 mL of hexanes. Yield (0.27 g, 69%). Mp 198 °C. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν̄ 832 (P–O). <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C, ppm): δ 7.84 [m, 8H, (o-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)], 6.85 [m, 12H, (m, p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)], 2.05 [m, 2H, CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.11 [d, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz, 12H, CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 0.31 [d, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. <sup>31</sup>P NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C, ppm): δ 37.3. No <sup>27</sup>Al NMR signals were observed. EI-MS (70 eV): *m/z* 552 (M<sup>+</sup>–<sup>t</sup>Bu). Anal. Calcd for C<sub>34</sub>H<sub>38</sub>AlN<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (609.62): C, 67.0; H, 6.3; N, 6.9. Found: C, 67.2; H, 6.2; N, 6.6.

**Preparation of [AlMe<sub>2</sub>{κ<sup>3</sup>-N, N', S-[4,5-(P(S)Ph<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tz]}(μ-tz)]<sub>2</sub> (6).** To a suspension of 2 (0.49 g, 0.98 mmol) in 10 mL of toluene was added a 2.0 M solution of AlMe<sub>3</sub> in hexanes (0.49 mL, 0.98 mmol) at ambient temperature. Evolution of gas was observed and after stirring for 2 h, the volatiles were removed under vacuum, and the white solid was washed with 10 mL of hexanes. Yield (0.46 g, 84%). Mp 168–170 °C (dec). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν̄ 681 (P=S), 654 (P–S). <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C, ppm): δ 7.85 [m, 8H, (o-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)], 6.95 [m, 12H, (m, p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)], –0.12 [m, 6H, Al(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. <sup>31</sup>P NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C, ppm): δ 28.3 (P=S), 37.0 (P–S(Al)). No <sup>27</sup>Al NMR signals were observed. EI-MS (70 eV): *m/z* 1084 (M<sup>+</sup>–2Me). Anal. Calcd for C<sub>56</sub>H<sub>52</sub>Al<sub>2</sub>N<sub>6</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> (1115.17): C, 60.3; H, 4.7; N, 7.5. Found: C, 60.1; H, 4.5; N, 7.2.

**Preparation of [Al<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>{κ<sup>3</sup>-N, N', S-[4,5-(P(S)Ph<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tz]}(μ-tz)]<sub>2</sub> (7).** A similar procedure as for 6 was used starting from 2 (0.56 g, 1.08 mmol) in 10 mL of toluene and a 1.0 M solution of Al<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> (1.10 mL, 1.10 mmol) in toluene. After 2 h of stirring, all volatiles were removed under vacuum, and the white solid was washed with 10 mL of hexanes. Yield (0.51 g, 72%). Mp 198 °C. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν̄ 668 (P=S), 640 (P–S). <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C, ppm): δ 7.75 [m, 8H, (o-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)], 6.85 [m, 12H, (m,

(17) Trofimenko, S.; Rheingold, A. L.; Incarvito, C. D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 3506–3509.

(18) (a) Charrier, C.; Chadokiewicz, W.; Cadiot, P. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1966**, 1002–1011. (b) Hartmann, V. H.; Beermann, C.; Czempik, H. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *46*, 261–272.

*p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], 2.09 [m, 2H, CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.09 [d, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 12H, CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 0.59 [d, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. <sup>31</sup>P NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C, ppm): δ 27.5 (P=S), 38.1 (P-S(Al)). <sup>27</sup>Al NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C, ppm): δ 31 (s, ω<sub>1/2</sub> = 130 Hz). EI-MS (70 eV): 584 [(1/2M<sup>+</sup>)-Bu]. Anal. Calcd for C<sub>68</sub>H<sub>76</sub>Al<sub>2</sub>N<sub>6</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> (1283.49): C, 63.6; H, 6.0; N, 6.5. Found: C, 63.9; H, 6.2; N, 6.8.

**Preparation of [AlMe<sub>2</sub>{κ<sup>2</sup>-N,Se-[4,5-(P(Se)Ph<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tzt]}] (8).** To a suspension of 3 (0.42 g, 0.70 mmol) in 10 mL of toluene was added a 2.0 M solution of AlMe<sub>3</sub> in hexanes (0.36 mL, 0.72 mmol) at ambient temperature. After 2 h of vigorous stirring, all of the volatiles were removed under vacuum, and a white solid was precipitated with 10 mL of hexanes and then filtered and dried under vacuum. Yield (0.40 g, 87%). Mp 127–128 °C. IR (KBr/cm<sup>-1</sup>): ν̄ 601 (P=Se), 564 (P-Se). <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C, ppm): δ 7.80 [m, 8H, (o-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)], 6.77 [m, 12H, (m-, p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)], -0.18 [m, 6H, Al(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. <sup>31</sup>P NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C, ppm): δ 21.9 (<sup>1</sup>J<sub>P-Se</sub> = -750 Hz) (P=Se), 23.5 (<sup>1</sup>J<sub>P-Se</sub> = -594 Hz) (P-Se(Al)). <sup>27</sup>Al NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C, ppm): δ 165 (br s, ω<sub>1/2</sub> = 3130 Hz). <sup>77</sup>Se NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C, ppm): δ -91.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>Se-P</sub> = -594 Hz) (Se-Al), -244.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>Se-P</sub> = -750 Hz) (P-Se(Al)). EI-MS (70 eV): m/z 636 (M<sup>+</sup>-Me). Anal. Calcd for C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>AlN<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (651.38): C, 51.6; H, 4.0; N, 6.4. Found: C, 51.4; H, 4.2; N, 6.3.

**Preparation of [Al{κ<sup>2</sup>-N,Se-[4,5-(P(Se)Ph<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tzt]}<sub>3</sub>] (9).** A similar procedure as for 8 was used starting from 3 (0.44 g, 0.74 mmol) in 10 mL of toluene and a 1.0 M solution of Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub> (0.75 mL, 0.75 mmol) in toluene. After stirring vigorously for 2 h, all volatiles were removed under vacuum, and the white solid was washed with 8 mL of hexanes. Yield (0.43 g, 98%). Mp 273–278 °C (dec). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν̄ 611 (P=Se), 537 (P-Se). <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C, ppm): δ 7.8–8.1 [m, 60H, o-, m-, p-(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]. <sup>31</sup>P NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C, ppm): δ 18.3 (<sup>1</sup>J<sub>P-Se</sub> = -749 Hz) (P=Se), 19.4 (<sup>1</sup>J<sub>P-Se</sub> = -562 Hz) (P-Se(Al)). <sup>27</sup>Al NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C, ppm): δ 15 (s, ω<sub>1/2</sub> = 45 Hz). <sup>77</sup>Se NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C, ppm): δ -86.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>Se-P</sub> = -562 Hz) (Se-Al), -243 (d, <sup>1</sup>J<sub>Se-P</sub> = -749 Hz) (Se=P). EI-MS (70 eV): m/z 955 (C<sub>40</sub>H<sub>31</sub>AlN<sub>6</sub>P<sub>3</sub>Se<sub>3</sub>). No elemental analysis data was obtained because of the highly sensitive nature of this compound and its extremely pungent odor.

**Preparation of [AlMe<sub>2</sub>{κ<sup>2</sup>-O,O'-[4,5-(P(O)Ph<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tzt]}]-(N'-AlMe<sub>3</sub>) (10).** To a suspension of 1 (0.33 g, 0.69 mmol) in 10 mL of toluene was added a 2.0 M solution of AlMe<sub>3</sub> in hexanes (0.70 mL, 1.40 mmol) at ambient temperature. Evolution of gas was observed, and after 2 h of vigorous stirring, all volatiles were removed under vacuum and the white solid obtained was washed with 5 mL of hexanes. Yield (0.34 g, 75%). Mp 184–185 °C. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν̄ 810 (P=O). <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C, ppm): δ 7.79 [m, 8H, (o-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)], 6.88 [m, 12H, (m-, p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)], 0.27 [s, 9H, Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 0.33 ppm [s, 6H, Al(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. <sup>31</sup>P NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C, ppm): δ 36.9. No <sup>27</sup>Al NMR signals were observed; EI-MS (70 eV): m/z 510, (M<sup>+</sup>-AlMe<sub>3</sub>-Me). Anal. Calcd for C<sub>31</sub>H<sub>35</sub>Al<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (597.55): C, 62.3; H, 5.9; N, 7.0. Found: C, 61.9; H, 6.2; N, 6.9.

**Preparation of [Al<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>{κ<sup>2</sup>-O,O'-[4,5-(P(O)Ph<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tzt]}]-(N'-Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub>) (11).** A similar procedure as for 10 was used starting from 1 (0.30 g, 0.64 mmol) and a 1.0 M solution of Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub> (1.30 mL, 1.30 mmol) in toluene. Evolution of gas was observed, and after stirring for 2 h, all volatiles were removed under vacuum and an oily product remained. Ten milliliters of pentane were added to the product, and it was stirred for 1 h, after which the solvent was decanted and the product was dried under vacuum leaving a yellow oil. Yield (0.28 g, 96%). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν̄ 821 (P=O). <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C, ppm): δ 7.74 [m, 8H, (o-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)], 6.94 [m, 12H, (m-, p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)], 2.36 [m, 3H, Al{CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>], 2.00 [m, 2H, Al{CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>], 1.28 [d, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz, 18H, Al{CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>], 1.16 [d, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 12H, Al{CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>], 1.07 [d, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 4H, Al{CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>], 0.77 [d, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 6H, Al{CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>]. <sup>31</sup>P NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C, ppm): δ 36.3. No <sup>27</sup>Al NMR signals were observed. EI-MS (70 eV): m/z

552 (M<sup>+</sup>-Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub>-<sup>i</sup>Bu). Anal. Calcd for C<sub>46</sub>H<sub>65</sub>Al<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (807.95): C, 68.4; H, 8.1; N, 5.2. Found: C, 68.3; H, 8.0; N, 4.8.

**Preparation of [AlMe<sub>2</sub>{κ<sup>2</sup>-N,S-[4,5-(P(S)Ph<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tzt]}]-(N'-AlMe<sub>3</sub>) (12).** To a suspension of 2 (0.42 g, 0.84 mmol) in 10 mL of toluene was added a 2.0 M solution of AlMe<sub>3</sub> in hexanes (0.84 mL, 1.68 mmol) at ambient temperature. Evolution of gas was observed, and after 2 h of stirring, all volatiles were removed under vacuum and the white solid obtained was washed with 10 mL of hexanes. Yield (0.36 g, 68%). Mp 303–305 °C (dec). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν̄ 683 (P=S), 642 (P-S). <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C, ppm): δ 7.67, 7.50 [m, 8H, (o-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)], 6.87, 6.68 [m, 12H, (m-, p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)], -0.20 [s, 6H, Al(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], -0.31 [s, 9H, Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. <sup>31</sup>P NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C, ppm): δ 27.5 (P=S), 36.5 (P-S(Al)). <sup>27</sup>Al NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C, ppm): δ 154 (br s), 165 (br s). EI-MS (70 eV): m/z 542 (M<sup>+</sup>-AlMe<sub>3</sub>-Me). Anal. Calcd for C<sub>31</sub>H<sub>35</sub>Al<sub>2</sub>N<sub>3</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (629.67): C, 59.1; H, 5.6; N, 6.7. Found: C, 59.2; H, 5.8; N, 6.5.

**Preparation of [Al<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>{κ<sup>2</sup>-N,S-[4,5-(P(S)Ph<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tzt]}]-(N'-Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub>) (13).** A similar procedure as for 12 was used starting from 2 (0.35 g, 0.70 mmol) in 10 mL of toluene and a 1.0 M solution of Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub> (1.40 mL, 1.40 mmol) in toluene. After 2 h of vigorous stirring, volatiles were removed under vacuum, and the white solid was washed with 10 mL of hexanes. Yield (0.51 g, 86%). Mp 274–277 °C (dec). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν̄ 661 (P=S), 634 (P-S). <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C, ppm): δ 7.67, 6.81 [m, 8H, (o-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)], 7.07 [m, 12H, (m-, p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)], 3.11 [m br 3H, Al{CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>], 2.09 [m br 2H, Al{CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>], 0.99 [unresolved resonance signal, 30H, Al{CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>], Al{CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>, 0.18 [unresolved resonance signal, 10H, Al{CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>, Al{CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]. <sup>31</sup>P NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ 30.8 (P=S), 31.2 (P-S(Al)). No <sup>27</sup>Al NMR signals were observed. EI-MS (70 eV): 584 (M<sup>+</sup>-Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub>-<sup>i</sup>Bu). Anal. Calcd for C<sub>46</sub>H<sub>65</sub>Al<sub>2</sub>N<sub>3</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (840.0): C, 65.8; H, 7.8; N, 5.0. Found: C, 65.9; H, 7.6; N, 4.8.

**NMR Follow-up for the Formation of 9.** NMR samples were prepared according to the following procedure by duplicate. A 0.10 mL portion of a 1.0 M solution of Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub> (0.020 g, 0.100 mmol) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> was added to a 0.40 mL portion of a 0.25 M solution of 3 (0.60 g, 0.100 mmol) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> at 25 °C. The reaction mixture was followed for 10 h by <sup>1</sup>H NMR and by <sup>31</sup>P, <sup>27</sup>Al, and <sup>77</sup>Se NMR spectroscopy in a parallel experiment. <sup>1</sup>H NMR measurements were taken every 10 min for the first 2 h, followed by one-hour intervals for the next 8 h. The <sup>31</sup>P NMR experiments were taken every 30 min for the first 2 h followed by one-hour intervals for the next 8 h. The <sup>27</sup>Al and <sup>77</sup>Se NMR measurements were taken every 2 h for 10 h.

**Characterization of Transient [Al<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>{κ<sup>2</sup>-N,Se-[4,5-(P(Se)Ph<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tzt]}] in Solution.** <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C, ppm): δ 7.77 (m, 8 H, o-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.31 (m, 4H, p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.42 (m, 8H, m-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 1.98 [m, 2H, Al{CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>], 0.94 [d, <sup>3</sup>J = 6.2 Hz, 12H, Al{CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>], 0.35 [d, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz, 4H, Al{CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]. <sup>31</sup>P NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C, ppm): δ 18.1 (<sup>1</sup>J<sub>P-Se</sub> = -766 Hz) (P=Se), 19.6 (<sup>1</sup>J<sub>P-Se</sub> = -634 Hz) (P-Se(Al)). No <sup>27</sup>Al NMR signals were observed. <sup>77</sup>Se NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C, ppm): δ -85.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>Se-P</sub> = -634 Hz) (Se-Al), -253.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>Se-P</sub> = -766 Hz) (Se=P).

**Computational Methods.** Ab initio calculations at RHF/3-21G\*\* (for the deprotonated ligands [4,5-(P(O)Ph<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tzt]<sup>-</sup> (1a), [4,5-(P(S)Ph<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tzt]<sup>-</sup> (2a), and [4,5-(P(Se)Ph<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tzt]<sup>-</sup> (3a)), RHF/6-31G\*\* (4 and 6) and RHF/LANL2DZ (9) levels of theory were performed on the selected compounds. All calculations were carried out with the GAUSSIAN 03<sup>19</sup> suite of programs at the Hartree-Fock level of theory. Natural Bond Orbitals (NBO)<sup>20</sup>

(19) For a full description of the theoretical methods used and the full reference for GAUSSIAN 03 suite of programs please see the Supporting Information.

(20) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* 1988, 88, 899–926.

Table 1. Crystal Data and Structure Refinement for Compounds 4a, 6, 7, 9, 10, and 12

compound	4a	6-toluene	7-toluene	9-toluene	10 <sup>c</sup>	12
formula	C <sub>28</sub> H <sub>26</sub> AlN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	C <sub>63</sub> H <sub>60</sub> Al <sub>2</sub> N <sub>6</sub> P <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	C <sub>82</sub> H <sub>92</sub> Al <sub>2</sub> N <sub>6</sub> P <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	C <sub>85</sub> H <sub>68</sub> AlN <sub>9</sub> P <sub>6</sub> Se <sub>6</sub>	C <sub>60.81</sub> H <sub>66.44</sub> Al <sub>4</sub> Cl <sub>1.19</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> P <sub>4</sub>	C <sub>31</sub> H <sub>35</sub> Al <sub>2</sub> N <sub>3</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
fw	525.44	1207.25	1467.70	1902.04	1219.23	629.64
crystal system	triclinic	orthorhombic	triclinic	triclinic	orthorhombic	triclinic
space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Pca</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Pca</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> $\bar{1}$
temp, K	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)	100(2)	173(2)
$\lambda$ , Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>a</i> , Å	8.765(2)	20.329(4)	9.656(2)	16.048(2)	18.963(3)	8.159(2)
<i>b</i> , Å	11.598(2)	17.450(3)	14.175(2)	16.886(2)	18.529(2)	12.158(3)
<i>c</i> , Å	14.047(4)	17.352(3)	15.895(3)	18.437(3)	17.960(2)	18.367(3)
$\alpha$ , deg	102.35(3)	90	64.44(2)	115.85(2)	90	95.56(2)
$\beta$ , deg	100.14(3)	90	85.80(3)	90.51(2)	90	96.66(3)
$\gamma$ , deg	104.43(2)	90	88.35(3)	112.88(2)	90	104.70(3)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1311(1)	6156(2)	1957.4(7)	4045(2)	6311(1)	1735.2(7)
<i>Z</i>	2	4	1	2	4	2
$\rho_{\text{calcld}}$ , g·cm <sup>-3</sup>	1.331	1.303	1.245	1.561	1.283	1.205
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	0.231	0.332	0.273	2.894	0.276	0.320
<i>F</i> (000)	548	2520	776	1896	2550	660
crystal size, mm <sup>3</sup>	0.32 × 0.18 × 0.03	0.35 × 0.27 × 0.27	0.30 × 0.20 × 0.14	0.23 × 0.09 × 0.06	0.52 × 0.44 × 0.15	0.35 × 0.11 × 0.06
$\theta$ range for data collection, deg	1.53 to 25.51	1.17 to 25.37	1.59 to 25.03	1.68 to 25.39	1.54 to 25.36	1.13 to 25.05
index ranges	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-24 ≤ <i>h</i> ≤ 24 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 20 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19 -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 22 -22 ≤ <i>k</i> ≤ 20 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
no. of reflns collected	13491	50062	20318	55802	24992	14139
no. of indep. reflns ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	4827 (0.0372)	11286 (0.0657)	6887 (0.0564)	14792 (0.0473)	10366 (0.0631)	6098 (0.0343)
no. of data/restraints/parameters	4827/0/327	11286/352/780	6887/381/548	14792/653/1074	10366/30/727	6098/0/366
GoF on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.052	1.024	1.022	1.036	0.999	1.033
<i>R</i> <sub>1</sub> <sup>a</sup> / <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0490, 0.1102	0.0412, 0.0901	0.0480, 0.1094	0.0394, 0.0968	0.0534, 0.1082	0.0458, 0.1093
<i>R</i> <sub>1</sub> <sup>a</sup> / <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> (all data)	0.0612, 0.1158	0.0468, 0.0932	0.0678, 0.1192	0.0543, 0.1044	0.0693, 0.1156	0.0614, 0.1172
abs. struct. par.		-0.03(5)			0.08(8)	
largest diff. peak/hole, e·Å <sup>-3</sup>	0.462/-0.249	0.409/-0.187	0.339/-0.255	1.440/-0.611	0.779/-0.375	0.380/-0.258

<sup>a</sup>  $R_1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ . <sup>b</sup>  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum (F_o^2)^2]^{1/2}$ . <sup>c</sup> Although there are two independent molecules in the asymmetric unit, they have different content of chlorine (0.52 and 0.65, for details see the text), and thus, formula, fw, *Z*, and *F*(000) are reported for the sum of both molecules; thus the real *Z* is 8.

analyses were performed on the optimized wave functions to assess the electronic density distribution in a localized manner over all the molecules considered. A frequencies analysis was carried out after every geometry optimization to assert the presence of a minimum on the potential energy surface. No imaginary frequencies were found for any of the compounds studied herein. All graphics were generated using the Molekul visualization package.<sup>21</sup>

**X-ray Crystallography.** Single crystals were removed from Schlenk flasks under a stream of nitrogen and immediately covered with a thin layer of hydrocarbon oil. A suitable crystal was selected, attached to a nylon loop, and quickly placed in a low temperature stream of nitrogen. The diffraction data for all the compounds were collected on a Bruker-APEX three-circle diffractometer using MoK $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073$  Å) at 173 or 100 K. The structures were solved by direct methods (SHELXS-97)<sup>22</sup> and refined against all the data by full-matrix least-squares on *F*<sup>2</sup> using SHELXL-97.<sup>23</sup> The hydrogen atoms of C–H bonds were placed in idealized positions and refined isotropically with a riding model. The non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The hydrogen atom attached to the nitrogen atom in **1** was located from the difference electron density map and refined with *U*<sub>ij</sub> tied to the parent atom. Crystallographic data and refinement details are summarized in Table 1 (4a, 6, 7, 9, 10, and 12) and in Supporting

Information, Table S1 (1, 4b). Selected interatomic distances and angles for all the compounds are provided in Tables 2 (4a, 6, 7, 9, 10, and 12) and Supporting Information, Tables S2–S4 (1, 4b).

## Results and Discussion

**Equimolar Reactions.** Compounds 4–9 were synthesized in a straightforward manner by addition of trialkylaluminum compounds to the corresponding 4,5-(P(E)-Ph)<sub>2</sub>tzH [E = O (1), S (2), Se (3); tz = 1,2,3-triazole] ligands at ambient temperature (Scheme 1). All compounds are air and moisture-sensitive and readily soluble at ambient temperature in most common organic solvents (toluene, benzene, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, diethylether, THF, etc.) but insoluble in pentane and hexanes.

Reaction of 4,5-(P(O)Ph)<sub>2</sub>tzH (1) with AlMe<sub>3</sub> and Al<sup>*i*</sup>Bu<sub>3</sub> yielded compounds 4 and 5, respectively; both compounds are highly soluble in toluene and were recrystallized from a mixture of toluene/hexane. The mass spectra for 4 and 5 reveal the peaks corresponding to the loss of one alkyl group [*M*<sup>+</sup> – R] (R = Me, <sup>*i*</sup>Bu). The <sup>1</sup>H NMR spectra for these compounds show the characteristic pattern owing to the deprotonated ligand along with the signals corresponding to the alkyl groups attached to the aluminum atoms. Examination of these compounds by <sup>31</sup>P NMR shows single signals corresponding to a symmetric coordination, thus suggesting the formation of a seven-membered ring system (I). The

(21) Flükiger, P.; Lüthi, H. P.; Portmann, S.; Weber, J. *MOLEKEL 4.3*; Swiss Center for Scientific Computing: Manno, Switzerland, 2000.

(22) SHELXS-97, Program for Structure Solution; Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr.* 1990, A46, 467–473.

(23) Sheldrick, G. M. SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement; Universität Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.

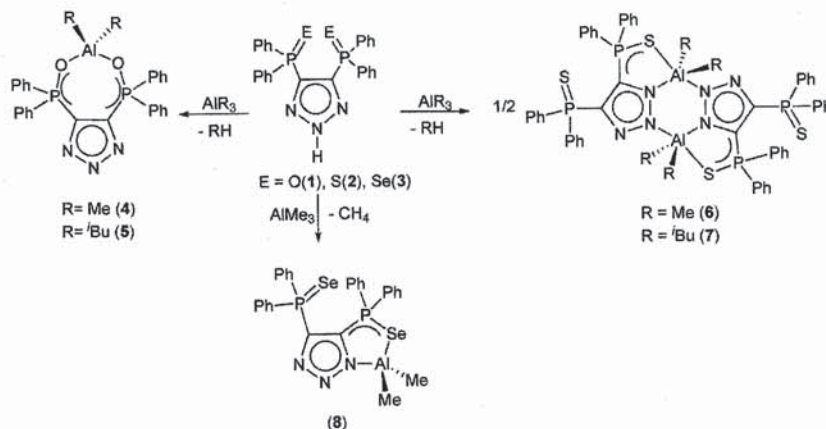


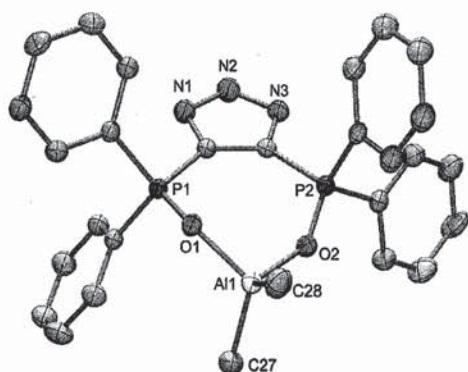
Table 2. Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) for Compounds 4a, 6, 7, 9, 10, and 12

Compound 4a (triclinic)				Compound 10			
Al(1)–O(1)	1.817(2)	Al(1)–O(2)–P(2)	143.8(1)	molecule a		molecule b	
Al(1)–O(2)	1.808(2)	O(1)–Al(1)–O(2)	99.0(1)	Al(1)–O(1)	1.830(3)	Al(3)–O(3)	1.826(3)
Al(1)–C(27)	1.948(3)	O(1)–Al(1)–C(27)	111.1(1)	Al(1)–O(2)	1.850(3)	Al(3)–O(4)	1.819(3)
Al(1)–C(28)	1.946(3)	O(2)–Al(1)–C(27)	106.6(1)	Al(2)–N(2)	1.964(3)	Al(4)–N(5)	2.000(3)
P(1)–O(1)	1.522(2)	O(1)–Al(1)–C(28)	108.5(1)	Al(1)–C(27)	1.931(5)	Al(3)–C(58)	1.939(5)
P(2)–O(2)	1.514(2)	O(2)–Al(1)–C(28)	110.5(1)	Al(1)–C(28)	1.938(4)	Al(3)–C(59)	1.948(4)
Al(1)–O(1)–P(1)	143.2(1)	C(28)–Al(1)–C(27)	119.3(1)	Al(2)–C(29)	1.937(4)	Al(4)–C(60)	1.945(4)
				Al(2)–C(30)	1.991(4)	Al(4)–C(61)	1.998(4)
Compound 6-toluene				Al(2)–C(31)	1.975(4)	Al(4)–C(62)	1.949(4)
Al(1)–S(1)	2.652(1)	Al(2)–S(3)	2.736(1)	Al(2)–Cl(1)	2.129(2)	Al(4)–Cl(2)	2.148(2)
Al(1)–N(1)	1.997(2)	Al(2)–N(4)	1.988(2)	P(1)–O(1)	1.513(3)	P(3)–O(3)	1.510(3)
Al(1)–N(5)	2.147(2)	Al(2)–N(2)	2.101(2)	P(2)–O(2)	1.507(3)	P(4)–O(4)	1.516(3)
Al(1)–C(27)	1.964(3)	Al(2)–C(55)	1.946(3)	Al(1)–O(1)–P(1)	136.2(2)	Al(3)–O(3)–P(3)	142.6(2)
Al(1)–C(28)	1.951(3)	Al(2)–C(56)	1.970(3)	Al(1)–O(2)–P(2)	137.0(2)	Al(3)–O(4)–P(4)	140.9(2)
P(1)–S(1)	1.972(1)	P(3)–S(3)	1.966(1)	O(1)–Al(1)–O(2)	98.6(1)	O(3)–Al(3)–O(4)	98.1(2)
P(2)–S(2)	1.938(1)	P(4)–S(4)	1.940(1)	O(1)–Al(1)–C(27)	107.7(1)	O(3)–Al(3)–C(58)	110.8(2)
Al(1)–S(1)–P(1)	94.5(1)	Al(2)–S(3)–P(3)	93.4(1)	O(1)–Al(1)–C(28)	109.2(2)	O(3)–Al(3)–C(59)	105.6(2)
S(1)–Al(1)–N(1)	82.4(1)	S(3)–Al(2)–N(4)	80.8(1)	O(2)–Al(1)–C(27)	107.5(2)	O(4)–Al(3)–C(58)	107.3(2)
S(1)–Al(1)–N(5)	168.4(1)	S(3)–Al(2)–N(2)	166.6(1)	O(2)–Al(1)–C(28)	111.5(2)	O(4)–Al(3)–C(59)	108.7(2)
N(1)–Al(1)–N(5)	88.3(1)	N(2)–Al(2)–N(4)	89.7(1)	C(27)–Al(1)–C(28)	120.2(2)	C(58)–Al(3)–C(59)	123.5(2)
S(1)–Al(1)–C(27)	88.1(1)	S(3)–Al(2)–C(55)	93.4(1)	N(2)–Al(2)–C(29)	103.4(2)	N(5)–Al(4)–C(60)	102.5(2)
S(1)–Al(1)–C(28)	92.8(1)	S(3)–Al(2)–C(56)	85.4(1)	N(2)–Al(2)–C(30)	101.0(2)	N(5)–Al(4)–C(61)	99.2(2)
N(1)–Al(1)–C(27)	117.3(1)	N(4)–Al(2)–C(55)	111.9(1)	N(2)–Al(2)–C(31)	105.0(2)	N(5)–Al(4)–C(62)	106.3(2)
N(1)–Al(1)–C(28)	112.4(1)	N(4)–Al(2)–C(56)	120.6(1)	Cl(1)–Al(2)–N(2)	104.8(1)	Cl(2)–Al(4)–N(5)	102.8(1)
N(5)–Al(1)–C(27)	90.0(1)	N(2)–Al(2)–C(55)	99.0(1)	Cl(1)–Al(2)–C(29)	114.5(2)	Cl(2)–Al(4)–C(60)	112.9(1)
N(5)–Al(1)–C(28)	97.2(1)	N(2)–Al(2)–C(56)	91.4(1)	Cl(1)–Al(2)–C(31)	110.6(1)	Cl(2)–Al(4)–C(62)	112.4(2)
C(27)–Al(1)–C(28)	130.0(2)	C(55)–Al(2)–C(56)	126.4(2)	C(29)–Al(2)–C(30)	114.6(2)	C(60)–Al(4)–C(61)	114.0(2)
				C(29)–Al(2)–C(31)	117.1(2)	C(60)–Al(4)–C(62)	118.0(2)
				C(30)–Al(2)–C(31)	113.3(2)	C(61)–Al(4)–C(62)	113.8(2)
Compound 7-toluene				Compound 12			
Al(1)–S(1)	2.739(1)	S(1)–Al(1)–N(2) <sup>#1</sup>	170.7(1)	Al(1)–S(1)	2.382(1)	S(1)–Al(1)–C(27)	109.1(1)
Al(1)–N(1)	1.996(2)	N(1)–Al(1)–N(2) <sup>#1</sup>	91.1(1)	Al(1)–N(1)	1.994(2)	S(1)–Al(1)–C(28)	103.8(1)
Al(1)–N(2) <sup>#1</sup>	2.138(2)	S(1)–Al(1)–C(27)	93.4(1)	Al(2)–N(2)	2.055(2)	N(1)–Al(1)–C(27)	110.3(1)
Al(1)–C(27)	1.968(3)	S(1)–Al(1)–C(31)	87.0(3)	Al(1)–C(27)	1.940(3)	N(1)–Al(1)–C(28)	112.4(1)
Al(1)–C(31)	1.971(3)	N(1)–Al(1)–C(27)	110.9(1)	Al(1)–C(28)	1.938(3)	C(27)–Al(1)–C(28)	125.5(2)
P(1)–S(1)	1.960(1)	N(1)–Al(1)–C(31)	117.3(2)	Al(2)–C(29)	1.968(3)	N(2)–Al(2)–C(29)	104.4(1)
P(2)–S(2)	1.940(1)	N(2) <sup>#1</sup> –Al(1)–C(27)	94.8(1)	Al(2)–C(29)	1.960(3)	N(2)–Al(2)–C(30)	103.2(1)
Al(1)–S(1)–P(1)	92.7(1)	N(2) <sup>#1</sup> –Al(1)–C(31)	90.8(3)	Al(2)–C(31)	1.954(3)	N(2)–Al(2)–C(31)	100.6(1)
S(1)–Al(1)–N(1)	82.0(1)	C(27)–Al(1)–C(31)	131.3(2)	P(1)–S(1)	2.004(1)	C(29)–Al(2)–C(30)	117.1(2)
				P(2)–S(2)	1.939(1)	C(29)–Al(2)–C(31)	115.1(2)
				Al(2)–C(30)	94.2(1)	C(30)–Al(2)–C(31)	113.6(2)
				S(1)–Al(1)–N(1)	89.2(1)		
Compound 9-toluene							
Al(1)–Se(1)	2.557(1)	Se(1)–Al(1)–Se(3)	89.5(1)				
Al(1)–Se(3)	2.559(1)	Se(1)–Al(1)–Se(5)	87.9(1)				
Al(1)–Se(5)	2.539(1)	Se(3)–Al(1)–Se(5)	85.8(1)				
P(1)–Se(1)	2.150(1)	Se(1)–Al(1)–N(1)	88.7(1)				
P(2)–Se(2)	2.096(1)	Se(1)–Al(1)–N(4)	178.3(1)				
P(3)–Se(3)	2.161(1)	Se(1)–Al(1)–N(7)	91.8(1)				
P(4)–Se(4)	2.100(1)	Se(3)–Al(1)–N(1)	90.5(1)				
P(5)–Se(5)	2.157(1)	Se(3)–Al(1)–N(4)	89.0(1)				
P(6)–Se(6)	2.100(1)	Se(3)–Al(1)–N(7)	175.4(1)				
Al(1)–N(1)	1.981(3)	Se(5)–Al(1)–N(1)	175.0(1)				
Al(1)–N(4)	1.978(3)	Se(5)–Al(1)–N(4)	92.7(1)				
Al(1)–N(7)	1.966(3)	Se(5)–Al(1)–N(7)	89.8(1)				
Al(1)–Se(1)–P(1)	95.0(1)	N(7)–Al(1)–N(4)	89.8(1)				
Al(1)–Se(3)–P(3)	94.2(1)	N(1)–Al(1)–N(4)	90.6(1)				

#1 2 - x, 1 - y, -z.

## Scheme 1. Preparation of Compounds 4–8





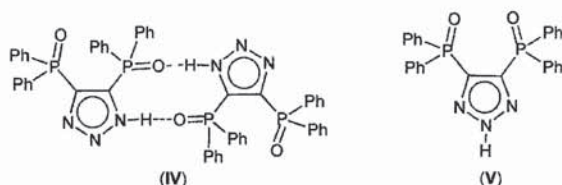
**Figure 2.** Perspective view of **4a** (triclinic) with thermal ellipsoids at 50% probability. All hydrogen atoms are omitted for clarity.

signals of the  $^{27}\text{Al}$  NMR spectra appear to be too broad for observation. However, crystals of two polymorphic forms of **4**, suitable for X-ray diffraction studies, were obtained when allowing a saturated toluene solution to slowly cool from 80 °C to ambient temperature (**4a**, triclinic  $P\bar{1}$ ) or crystallized at  $-30$  °C, (**4b**, monoclinic  $P2_1/c$ ). In both polymorphs there is one molecule in the asymmetric unit. The conformations of both seven-membered-rings in these polymorphs are nearly identical (Supporting Information, Figure S1) and thus only the data for **4a** will be discussed, as they have better quality. The molecular structure of **4a** reveals a non-planar seven-membered ring (mean deviation from the plane = 0.16 Å) (Figure 2). The geometry around the metal center corresponds to a distorted tetrahedron; the Al–O bond distances (1.817(2) and 1.808(2) Å) are within the normal values for Al–O(P) bond lengths for tetracoordinate aluminum atoms.<sup>24</sup>

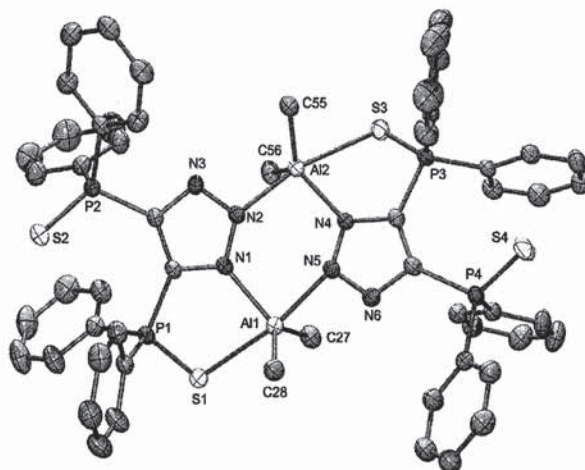
It is noteworthy that during the isolation of **4** and **5**, we obtained a polymorph form of the ligand **1** (Supporting Information, Figure S3). The crystal structure of **1** exhibits two molecules bounded by two intermolecular hydrogen interactions N–H...O (IV, Figure 3), as opposed to the molecular structure reported previously by Trofimenko (V).<sup>12</sup> The protropic behavior of **1** (IV and V) is also observed in solution and is strongly dependent on the solvent used. Thus, the  $^{31}\text{P}$  NMR spectrum of **1** shows two signals in  $\text{CDCl}_3$ , while in  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  only one signal is observed.

Reaction of 4,5-(P(S)Ph)<sub>2</sub>tzH (**2**) with  $\text{AlMe}_3$  and  $\text{Al}^i\text{Bu}_3$  gave the dimeric compounds **6** and **7**, respectively (Scheme 1). The  $^1\text{H}$  NMR spectra of **6** and **7** exhibit signals assigned to the  $\text{PPh}_2$  moieties and to the aluminum alkyl groups. In addition, the  $^{31}\text{P}$  NMR spectra exhibit for **6** and **7** doublets signals for each compound. The  $^{27}\text{Al}$  NMR spectrum of **7** shows a broad signal at  $\delta$  31 ppm, corresponding to a pentacoordinate aluminum atom. However, in the case of **6**, the signal appears to be too broad for observation. The spectroscopic data suggest the existence of dimeric-like metallacycles comprising asymmetric coordination modes to the ligand (III).

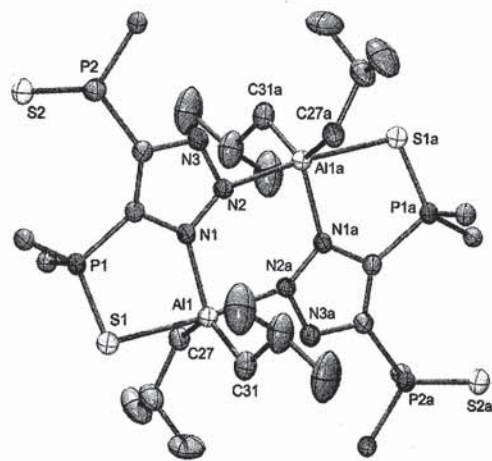
(24) For a full account of Al–O(P) bond lengths see the Al–O(P) bond length histogram for tetracoordinate Al atoms from CCDC in the Supporting Information, Figure S2.



**Figure 3.**



**Figure 4.** Perspective view of **6** with thermal ellipsoids at 50% probability. All hydrogen atoms are omitted for clarity.

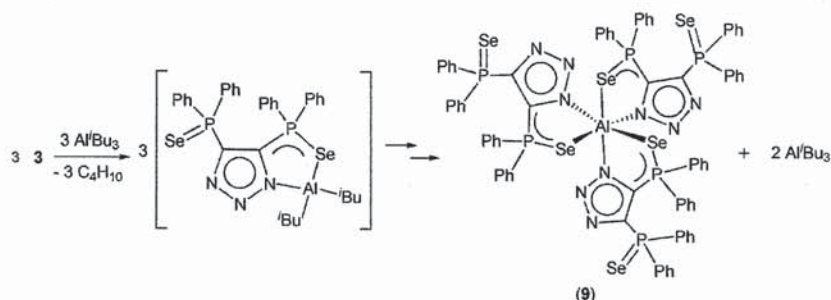


**Figure 5.** Perspective view of **7** with thermal ellipsoids at 50% probability. All hydrogen atoms, and carbon atoms from the phenyl groups, except the *ipso*, are omitted for clarity.

Furthermore, the composition of these compounds was unequivocally established by X-ray diffraction studies.

Single crystals of **6** and **7** were obtained from their saturated toluene solutions at ambient temperature. Compound **6** crystallizes in the orthorhombic system, space group  $Pca2_1$  with one molecule of **6** and one molecule of toluene in the asymmetric unit, while **7** crystallizes in the triclinic system, space group  $P\bar{1}$  with one-half of the molecule of **7** and one molecule of toluene in the asymmetric unit (Figures 4 and 5).

Scheme 2. Formation of 9



The molecular structures of **6** and **7** exhibit dimeric-like arrangements achieved through bridging triazole groups. The metal centers coordinate to the sulfur and nitrogen atoms of one ligand moiety, as well as to the central nitrogen atom of a second ligand moiety. This coordination mode results in the formation of five fused heterocycles with a central  $\text{Al}_2\text{N}_4$  core. The  $\text{Al}_2\text{N}_4$  core is non-planar for **6** (mean deviation = 0.22 Å) and considered planar for **7** (mean deviation = 0.08 Å). Moreover, the  $\text{Al}_2\text{N}_4$  six-membered ring in **6** shows a twisted conformation with an angle of 26.9° between the planes defined by  $\text{Al}(1)\text{--N}(1)\text{--N}(2)$  and  $\text{Al}(2)\text{--N}(4)\text{--N}(5)$ . With the exception of the  $\text{Al}_2\text{N}_4$  ring conformation, the structural traits in **6** and **7** are closely related. The aluminum centers in these two compounds are in distorted trigonal-bipyramidal environments with the sulfur atom and the central nitrogen atoms from a second triazole moiety occupying the axial positions. The equatorial  $\text{Al}\text{--N}$  bond distances (1.988(2) and 1.997(2) Å for **6** and 1.996(2) Å for **7**) are comparable to the values observed in similar aluminum complexes bearing  $\text{Al}_2\text{N}_4$  rings.<sup>7–10</sup> The axial  $\text{Al}\text{--N}$  bond distances with 2.101(2) and 2.147(2) Å for **6** and 2.138(2) Å for **7** are significantly longer than those of the above-mentioned  $\text{Al}_2\text{N}_4$  compounds. The  $\text{Al}\text{--S}$  bond lengths, with 2.652(1) and 2.736(1) Å for **6** and 2.739(1) Å for **7**, are comparable with those observed in the penta-coordinate aluminum compounds:<sup>25</sup>  $[\text{MeAl}(\text{xytbp})]$ , ( $\text{xytbp} = o\text{-xylylenedithio-bis}(6\text{-}t\text{Bu-4-methylphenol})$ ) (2.621(1) Å),<sup>26</sup>  $[(\text{MeAl})_2(\mu\text{-tbp})]$ , ( $\text{tbp} = 2,2'\text{-thiobis}\{4\text{-}(1,1,3,3\text{-tetramethylbutyl})\text{phenolato}\}$ ) (2.675(2) Å)<sup>27</sup> and  $[\text{R}_2\text{Al}(\mu\text{-OC}_6\text{H}_4\text{-2-SMe})_2]$  [ $\text{R} = \text{Me}$  (av. 2.738(5) Å),  $\text{R} = t\text{Bu}$  (2.778(1))].<sup>28</sup>

The equimolar reactions of 4,5-( $\text{P}(\text{SePh})_2$ )<sub>2</sub>tzH (**3**) with aluminum alkyls gave compounds with different coordination behavior (Scheme 2). The reaction of **3** with  $\text{AlMe}_3$  yielded the monomeric compound **8**. The structural arrangement of **8** in solution was determined on the basis of its  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{27}\text{Al}$ , and  $^{77}\text{Se}$  NMR data. The  $^1\text{H}$  NMR spectrum shows the pattern corresponding to the deprotonated ligand, along with the high-field signal owing to the  $\text{AlMe}_2$

moiety. The  $^{31}\text{P}$  NMR spectrum displays two signals at  $\delta$  21.9 and 23.5, indicating two different phosphorus environments. While the  $^{27}\text{Al}$  NMR spectrum displays a broad signal at  $\delta$  165 ( $\omega_{1/2} = 3130$  Hz), which suggests a tetra-coordinate aluminum atom in solution. Furthermore, the  $^{77}\text{Se}$  NMR spectrum exhibits two double signals at  $\delta$  -91.9 ( $^1J_{\text{Se-P}} = -594$  Hz) and -244.9 ppm ( $^1J_{\text{Se-P}} = -750$  Hz). The difference between the chemical shifts and coupling constants of these signals clearly denotes the coordination of one selenium atom to the aluminum center. Finally, the mass spectra of **8** shows the peak with the highest  $m/z$  at 636, assigned to the fragment  $[\text{M}^+ - \text{Me}]$ , which indicates a coordination mode corresponding to **II**.

On the other hand, the reaction of 4,5-( $\text{P}(\text{SePh})_2$ )<sub>2</sub>tzH (**3**) with  $\text{Al}^i\text{Bu}_3$  in a 1:1 ratio gave the trischelate **9** in a quantitative yield (98% on the basis of the mmol of **3** present). The reaction was repeated at ambient temperature in a 3:1 (ligand/metal) ratio, to examine if the formation of the trischelate could be optimized. However, only free ligand and an inseparable mixture of products containing **9** were observed. Accordingly, the formation of **9**, starting from **3** and  $\text{Al}^i\text{Bu}_3$ , was followed by NMR experiments ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  and  $^{27}\text{Al}$ ), and the aluminum monochelate  $[\text{Al}^i\text{Bu}_2\{\kappa^2\text{-N, Se-}[4,5\text{-}(\text{P}(\text{SePh})_2)\text{tz}]\}]$  was identified as a transient product. Indeed, upon gentle heating (50 °C) of the monochelate, a rapid conversion to **9** was observed along with the formation of  $\text{Al}^i\text{Bu}_3$ , thus confirming the mechanism proposed in Scheme 2. As mentioned earlier, aluminum compounds bearing multidentate ligands with selenium donor atoms are extremely scarce, to such a degree that **9** is to our knowledge the first example of a structurally characterized hexacoordinate aluminum compound bearing a  $\text{Al}\text{--Se}$  bond. Surprisingly, even penta-coordinate aluminum compounds bearing  $\text{Al}\text{--Se}$  bonds are unknown.

Compound **9** is highly soluble in toluene and extremely air- and moisture-sensitive with a strong pungent odor. Yellowish twinned crystals of **9** were obtained from a saturated toluene solution at ambient temperature. Compound **9** crystallizes in a triclinic, space group  $P\bar{1}$  with one molecule of **9** and one molecule of toluene in the asymmetric unit (Figure 6).

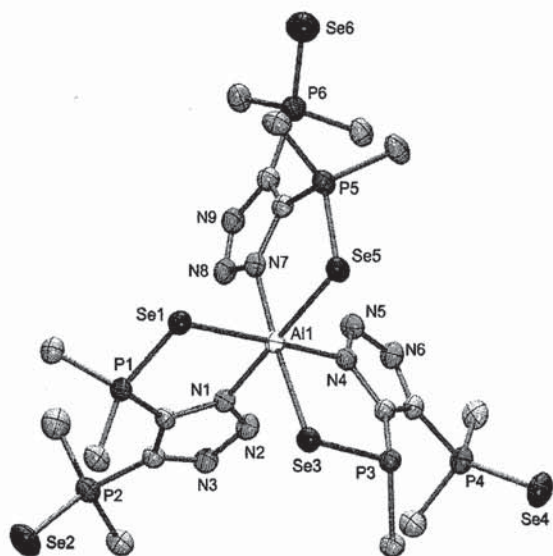
The aluminum center in **9** displays an octahedral geometry with slightly distorted “trans” angles  $\text{N}\text{--Al}\text{--Se}$  (175.0(1), 175.4(1) and 178.3(1)°). The  $\text{Al}\text{--N}$  bond lengths in **9** (1.981(3), 1.978(3), 1.966(3) Å) are the shortest observed for the compounds in this study. Moreover, the relatively short  $\text{Al}\text{--Se}$  bond lengths (2.557(1), 2.559(1), 2.539(1) Å) present in this hexacoordinate

(25) For a full account of  $\text{Al}\text{--S}$  bond lengths see the  $\text{Al}\text{--S}$  bond length histogram for penta-coordinate Al atoms from CCDC in Supporting Information, Figure S4.

(26) Ma, H.; Melillo, G.; Oliva, L.; Spaniol, T. P.; Englert, U.; Okuda, J. *Dalton Trans.* **2005**, 721–727.

(27) Janas, Z.; Jerzykiewicz, L. B.; Sobota, P.; Szczegot, K.; Wiońciewska, D. *Organometallics* **2005**, *24*, 3987–3994.

(28) Hendershot, D. G.; Barber, M.; Kumar, R.; Oliver, J. P. *Organometallics* **1991**, *10*, 3302–3309.

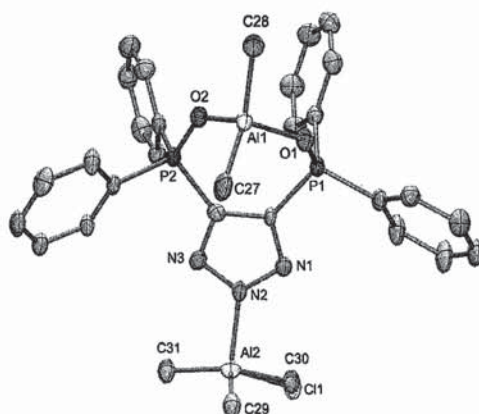


**Figure 6.** Perspective view of **9** with thermal ellipsoids at 50% probability. Carbon atoms from the phenyl groups, except the *ipso*, are omitted for clarity.

aluminum compound are comparable to those observed in the tetracoordinate aluminum complexes  $\text{Me}_2\text{Al}[\text{PhP}(\text{Se})(\text{N}'\text{Bu})(\text{NH}'\text{Bu})]$ , (2.510(1) and 2.187(1) Å)<sup>15</sup> and  $(\text{Me}_2\text{Al})_3[\text{P}(\text{CH}_2\text{NPh})_2\text{Se}]_2(\text{AlMe}_3)$  (2.510(1) and 2.239(2) Å).<sup>16</sup> Furthermore, the three five-membered C–P–Se–Al–N heterocycles display planar arrangements (mean deviation from the plane = 0.04 Å), with angles of 2.8, 11.0, and 11.1° between the planes defined by the C–P–Se–Al–N heterocycles and the triazole rings.

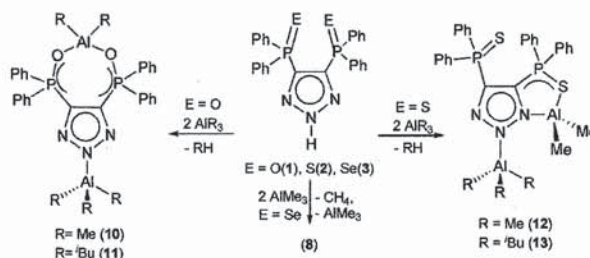
**Excess Ratio Reactions.** Reactions of 4,5-(P(O)Ph<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tzH (**1**) and 4,5-(P(S)Ph<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tzH (**2**) with 2 equiv of  $\text{AlR}_3$  (R = Me, <sup>t</sup>Bu) gave the organometallic adducts  $[\text{AlR}_2\{\kappa^2\text{-O}, \text{O}'\text{-}[4,5\text{-}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{tz}]\}\text{-}(\text{N}'\text{-AlR}_3)]$  (R = Me (**10**), <sup>t</sup>Bu (**11**)) and  $[\text{AlR}_2\{\kappa^2\text{-N}, \text{S}\text{-}[4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{tz}]\}\text{-}(\text{N}'\text{-AlR}_3)]$  (R = Me (**12**), <sup>t</sup>Bu (**13**)), respectively, in good yields (Scheme 3). The reaction of 4,5-(P(Se)Ph<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tzH (**3**) with 2 equiv of  $\text{AlMe}_3$  gave the monometallic compound **8**, while reaction of the former with an excess of  $\text{Al}'\text{Bu}_3$  produced an inseparable mixture of products.

Although X-ray quality crystals of **11** were not obtained, the spectroscopic evidence strongly supports the structure depicted in Scheme 3. The <sup>1</sup>H NMR spectra of **10** and **11** show two sets of signals for the  $\text{AlR}_2$  and  $\text{AlR}_3$  groups and their <sup>31</sup>P NMR spectra reveal single signals corresponding to symmetric coordination modes. Attempts to grow X-ray quality crystals from the recrystallized products were unsuccessful. However, single crystals of a lower quality of **10** were obtained when using a toluene/hexane mixture. Compound **10** crystallized as two independent molecules in the orthorhombic *Pca*2<sub>1</sub> space group (Figure 7). The crystal structure of **10** revealed positional disorder between the C(30) and Cl(1) atoms with the occupancy ratio of 48:52. The presence of the chlorine atom is most probably due to contamination



**Figure 7.** Perspective view of molecule *a* of **10** with thermal ellipsoids at 50% probability. All hydrogen atoms are omitted for clarity.

### Scheme 3. Preparation of Compounds 10–13



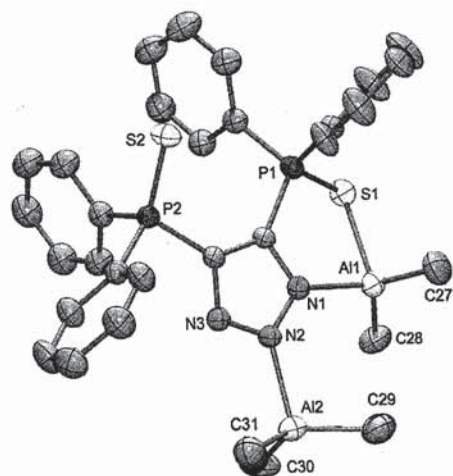
of the ligand with its hydrochloride salt.<sup>29</sup> Compound **10** exhibits two tetracoordinate aluminum atoms with different coordination environments. The aluminum atom from the  $\text{AlMe}_2$  moiety is coordinated to both oxygen atoms while the second aluminum atom from the  $\text{AlMe}_3$  group coordinates through a dative bond to the central nitrogen atom from the triazole ring. The seven-membered ring displays a mean deviation from the plane = 0.32 Å, while the triazole ring remains planar. The Al–O bond lengths, with 1.830(3) and 1.850(3) Å, are similar to those observed in **4** (1.817(2) and 1.808(2) Å).

Furthermore, the reaction of 4,5-(P(S)Ph<sub>2</sub>)<sub>2</sub>tzH (**2**) with 2 equiv of  $\text{AlMe}_3$  and  $\text{Al}'\text{Bu}_3$  gave the dinuclear compounds **12** and **13**, respectively. The <sup>1</sup>H NMR spectra of **12** and **13** show similar patterns for the corresponding  $\text{AlR}_2$  and  $\text{AlR}_3$  groups as those observed in **10** and **11**. However, the <sup>31</sup>P NMR spectra of **12** and **13** display two different coordination environments for the two phosphorus atoms. The <sup>27</sup>Al NMR spectrum of **12** was silent; however, that of **13** showed two broad signals that overlap, which is in agreement with the existence of two chemically different tetracoordinate aluminum atoms.

Suitable crystals for X-ray diffraction studies were obtained for **12** upon allowing its saturated toluene solution to slowly cool from 80 °C to ambient temperature. Compound **12** crystallizes in the triclinic system *P* $\bar{1}$  space group, with one molecule in the asymmetric unit (Figure 8).

Compound **12** exhibits two tetracoordinate aluminum atoms with different coordination environments. The aluminum atom from the  $\text{AlMe}_2$  moiety is coordinated

(29) During the isolation of the free form of the ligand, the addition of a 10 M solution of HCl is required for precipitation, followed by thorough washing with distilled water.

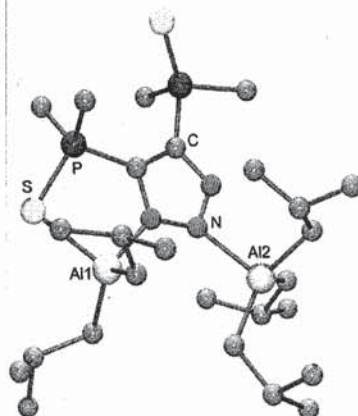


**Figure 8.** Perspective view of **12** with thermal ellipsoids at 50% probability. All hydrogen atoms are omitted for clarity.

to sulfur and nitrogen atoms while the second aluminum atom from the  $\text{AlMe}_3$  group coordinates through a dative bond to the central nitrogen atom from the triazole ring. Furthermore, the core of **12** can be viewed as two fused five-membered rings with a non-planar arrangement. However, the P(1) and Al(1) atoms are coplanar to the triazole ring, whereas, the S(1) atom lies 0.87 Å above the plane. The Al–S(P) bond length (2.382(1) Å) is longer than the mean value for Al–S bond lengths for tetra-coordinate aluminum atoms (2.303 Å),<sup>30</sup> but significantly shorter than those observed for the dimeric compounds **6** (2.652(1) and 2.736(1) Å) and **7** (2.737(1) Å). The N(1)–Al(1)–S(1) angle is 89.2(1)°, more obtuse than those observed in **6** (82.4°(1)) and **7** (82.0°(1)). The Al(1)–N(1) bond length (1.994(2) Å) in **12** is closely related to those observed in **6** (1.997(2) and 1.988(2) Å) and **7** (1.996(2) Å) and comprehensively shorter than the Al(2)–N(2) dative bond (2.055(2) Å). The structure of **12** contrasts significantly with that of the adduct reported by Jordan and co-workers,  $[\text{AlMe}_2[\kappa^2\text{-N,S-}\{\text{S(NAd)CMe}\}]\text{-(S-AlMe}_3)]$  (Ad = adamantyl).<sup>14c</sup> In the latter, the coordination of the  $\text{AlMe}_3$  group occurs through the sulfur atom rather than through the nitrogen atom of the thioamidate ligand because of the steric bulk of the adamantyl group. While in **12**, the N(2) position is preferred over the N(3), in great part because of the steric bulk of the phenyl groups exerted over the N(3) atom.

Although the quality of the X-ray data for **13** did not allow a full structural characterization, a model of this compound was attained (Figure 9). Compound **13** shows the same coordination features as those observed in **12**, regardless of the difference in the steric bulk of the alkyl groups on the aluminum atom.

**Theoretical Calculations.** To gain insight into the coordination behavior of these ligands, theoretical calculations were carried out using the GAUSSIAN 03 suite of programs.<sup>19</sup> A plot of the frontier orbitals for the



**Figure 9.** Molecular structure of compound **13**.

deprotonated ligands  $[\text{4,5-(P(E)Ph}_2)_2\text{tz}]^-$  (E = O(**1a**), S(**2a**), Se(**3a**)) (Figure 10) shows the highest occupied molecular orbitals (HOMOs) distributed over the triazole ring (**1a**) and on both chalcogen atoms (**2a** and **3a**). This suggests that an orbital controlled process is not favored in the formation of their respective aluminum complexes.

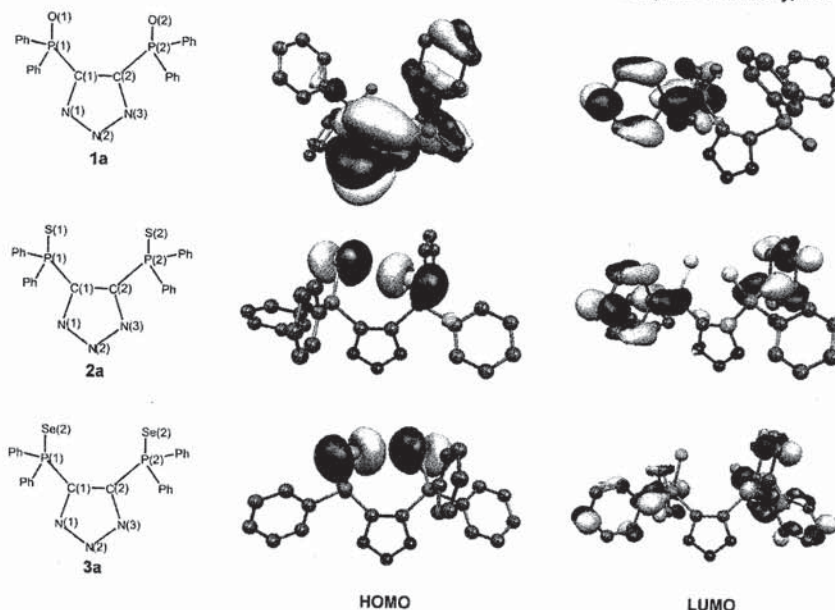
Furthermore, NBO calculations show that the strongest negative electrostatic potentials for compounds **1a**–**3a** are located over the N–N–N fragments (Supporting Information, Figures S6–S8). However, in **1a** the natural charges for the oxygen atoms have values of –1.129 and –1.112, while those for the N(1), N(2), and N(3) atoms are –0.393, –0.137, and –0.285, respectively. This suggests that a charge control bonding process predominates over an orbital controlled bonding process in the formation of compounds **4** and **5**. On the other hand, the natural charges for the chalcogen atoms in **2a** and **3a** exhibit the strongest negative value in these molecules, –0.683 (S) and –0.605 (Se), respectively. While for the N(1) atom, the values of –0.351 and –0.318 are observed for **2a** and **3a**, respectively (Supporting Information, Figure S9). Therefore, the driving force in the formation of compounds **6**–**8**, where the bonding to the metal center occurs through the chalcogen and nitrogen atom, can be attributed to the formation of the five-membered chelate rings.

Furthermore, the electrostatic potential mapped onto the electronic density surfaces for **4** and one-half of **6** (Supporting Information, Figures S10 and S11) yield the most negative potentials on the nitrogen atoms in the triazole rings. This can account for the formation of the adduct-like compounds **10**–**13**, when **1** and **2** are treated with an excess of aluminum alkyls. Furthermore, the NBO analysis on one-half of **6** shows a highly electrostatic nature of the metal–ligand interaction, since the Wiberg bond indexes for Al are very small. The Wiberg bond index<sup>31</sup> for the Al–C bonds is 0.563, whereas for the Al–N(1) bond it is only about half (0.261) and for the Al–S bond the value is 0.441. This is unexpected from the point of view of the HSAB<sup>32</sup> theory by which the harder N(2) atom should be more strongly bound to the hard Al atom. This in turn may be explained by the fact that there is a

(30) For a full account of Al–S bond lengths see the Al–S bond length histogram for tetra-coordinate Al atoms from CCDC in Supporting Information, Figure S5.

(31) Wiberg, K. B. *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1083–1096.

(32) Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.



**Figure 10.** Frontier orbitals plot for the deprotonated ligands **1a–3a** calculated at the RHF/3-21G\*\* level of theory (All hydrogen atoms omitted for clarity).

strong delocalization of the electron density over the triazole ring, making it less available for bond formation with the metal. Natural charges for compound **6** reflect this feature by exhibiting values of 1.83 for the Al atom,  $-0.624$  for S(1), and  $-0.535$  for N(1).

NBO analysis on compound **9** suggest that the Al–Se bonds have a higher covalent character than Al–N bonds, as reflected by their Wiberg bond indexes (0.49 vs 0.18). Moreover, the analysis of the natural charges of the N ( $-0.623$ ,  $-0.623$ , and  $-0.618$ ) and Se atoms ( $-0.390$ ,  $-0.383$ ,  $-0.387$ ) bonded to the Al atom suggests the existence of essentially Al–N electrostatic interactions in this compound. Furthermore, there is little electron transfer from N to Al as observed by the second order perturbation theory analysis in which the delocalization energy is assessed. The energy for the electronic transfer from Se to Al is 134.04 kcal/mol, which is large when compared to regular delocalization energy in aromatic compounds.<sup>33</sup> The delocalization energy from N to Al in compound **9** is only 42.36 kcal/mol. This further supports the idea that covalent bonding is mainly carried out by Se atoms rather than by N atoms.

### Conclusions

The structural outcome of the compounds synthesized is essentially the result of the interaction of the hard Al(III) centers in different fashion, depending on the relative importance of the electrostatic ligand–metal interactions regarding the overlap of frontier orbitals. The reactivity and stability of these compounds are reflected in factors such

as the nature of the donor atoms and the steric protection of the metal center. Compounds **4** and **5**, which bear a seven-membered ring system, are formed through the involvement of both oxygen atoms. The oxygen atoms are highly electronegative and exhibit the strongest negative charges in the deprotonated ligands. Therefore, the structural traits of these compounds can be viewed as a token of the high oxophilicity of aluminum(III) centers. On the other hand, **6–8** exhibit  $\kappa^3$  coordination through a combination of hard and soft donor atoms, allowing the chelation of the aluminum centers by forming stable five- and six-membered ring systems, which provides sufficient electronic relief for the hard aluminum center. Furthermore, the highest negative potential in the N–N–N fragment of the triazole moieties calculated for **4** and **6** can account for the formation of adduct-like compounds **10–13**. Finally, the high covalent character of the Al–Se bonds combined with the essentially electrostatic nature of the Al–N bonds in **9** may explain the relative stability of this uncommon trischelate arrangement. The structural diversity observed in these compounds can be viewed as an example of charge control versus orbital control during the bond formation process.

**Acknowledgment.** We thank the UNAM-DGAPA (Grant IN205708) and CONACyT (Grant 058484) for financial support and M. N. Zavala-Segovia for her technical assistance. J.A.-G. acknowledges the CONACyT for her Ph.D. fellowship.

**Supporting Information Available:** Figures S1–S11, histograms from CCDC and X-ray data (CIF) for **1**, **4a**, **4b**, **6**, **7**, **9**, **10**, and **12**. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

(33) The delocalization energy for the BD(C–C) bond to a BD\*(C–C) one in a phenyl group is typically in the range 200 to 300 kcal/mol.