



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

**Preparación de Compuestos Heterobimetálicos Conteniendo
Aluminofosfitos y Aluminofosfatos**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Ana Paulina Gómora Figueroa



TUTOR: Dr. Vojtech Jancik.

AÑO: 2010.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado Asignado

Dra. Lena Ruiz Azuara	Presidente
Dra. María de Jesús Rosales Hoz	Vocal
Dr. Cecilio Álvarez Toledano	Vocal
Dr. Juventino García Alejandre	Vocal
Dra. Elizabeth Gómez Pérez	Secretario

Declaratoria

Este trabajo se realizó en los laboratorios 6 y 1-1 del Instituto de Química bajo la dirección del Dr. Vojtech Jancik y en el laboratorio del Dr. Jiří Pinkas en la Facultad de Ciencias de la Universidad Masaryk en Brno, República Checa.

Los resultados de este trabajo fueron presentados en los Encuentros de Química Inorgánica EQI-2007, en la ciudad de Guanajuato, Gto y EQI-2009, en Toluca, Edo. de México, en modalidad de cartel y oral respectivamente. Además, se presentaron resultados en el International of Young Students YoungChem-6 2008, llevado a cabo en Cracovia, Polonia, en modalidad oral y en Meeting in Inorganic Chemistry FIGIPAS-10 -2009, llevado a cabo en Palermo, Italia, en modalidad de cartel También se presentó en los Simposios Internos (2007, 2008 y 2009) celebrados en el Instituto de Química. Todas las presentaciones fueron en la modalidad de cartel.

La investigación resultante de este trabajo es original, hasta la fecha se han publicado tres artículos derivados de esta investigación y ninguna parte de los resultados aquí presentados pertenece a otras tesis.

Ana Paulina Gómora Figueroa, 2010.

Agradecimientos

Agradezco al Dr. Vojtech Jancik, por la guía y confianza recibidas desde el principio de mis estudios hasta ahora. Por todas sus sugerencias, discusiones y la motivación recibida. Muy en especial al Dr. Raymundo Cea, por el apoyo recibido para emprender no sólo este proyecto sino otros tantos a lo largo de todos estos años, su contribución a este trabajo es invaluable.

Así mismo, al Dr. Jiří Pinkas, por permitirme realizar la estancia de investigación en su laboratorio en la Universidad Masaryk, por las discusiones y el apoyo recibido. Agradezco a la Dra. Mónica Moya por los consejos y las pláticas para enriquecer el proyecto. Mi agradecimiento al Comité Tutelar por los consejos recibidos en el transcurso de este trabajo, así como a los miembros del Jurado de este examen, por sus observaciones y diligencia. A la Coordinación del Posgrado en Ciencias Químicas por el siempre apoyo recibido y las facilidades otorgadas. A todos los miembros de los laboratorios 6 y 1-1, en especial a Diego, Fernando, Jhon, Raúl, Mariana, Jorge y Eli. Realizar este proyecto no habría sido posible sin el apoyo del personal técnico del Instituto de Química, por ello agradezco a la M. en C. María de las Nieves Zavala Segovia por las determinaciones de espectros de RNM, al Dr. Rubén Alfredo Toscano, por la medición y determinación de las estructuras de rayos-X, a la M. en C. Rocío Patiño por las determinaciones de IR. En general, a los técnicos académicos y a todo el personal administrativo del Instituto de Química que contribuyó y facilitó la realización de este trabajo. Mi agradecimiento especial al Mgr. Zdenek Moravec por toda la ayuda otorgada durante mi estancia en la Universidad Masaryk. Agradezco a CONACyT por la Beca de Doctorado otorgada, así como la Beca Mixta para realizar la estancia en la Universidad Masaryk de octubre 2008 a febrero de 2009. También, agradezco a DGAPA-PAPIIT IN205108 por el financiamiento para asistir a los congresos FIGIPAS-10 y YoungChem-6. Finalmente, agradezco a la Coordinación del Posgrado en Ciencias Químicas por el apoyo económico para presentar este trabajo en el congreso Young Chem en Cracovia, Polonia. Mi agradecimiento final a toda la gente que, contribuyó para que esta tesis esté escrita.

Ciudad de México, Marzo 2010.

A mi familia

AmRPDB

“I am not discouraged, because every
wrong attempt discarded is another step forward”

Thomas Alva Edison

“At first we hope too much, later on, not enough”

Joseph Roux

Símbolos y Abreviaturas

ΔH	entalpía de formación
δ	desplazamiento químico
λ	longitud de onda
κ	denticidad
μ	punte
ρ	densidad
ν	número de onda
Φ	fenilo
Å	angstrom (1 Å = 10 ⁻¹⁰ m)
AE	análisis elemental
ALPO	aluminofosfato
Ar	arilo
^t Bu	<i>ter</i> -butilo
°C	grados Celsius
Cp	ciclopentadienilo
calc.	Calculado
d	doblete en espectros de RMN
<i>d</i>	deuterado
dcuart	doble de cuarteto en espectros de RMN
desc.	descomposición
EM	Espectrometría de Masas
enc.	encontrado
equiv.	Equivalente
eV	electronvolts
g	gramos
h	horas
HMDS	hexametildisilazano
Hz	Hertz
<i>i</i> -C	Carbono <i>ipso</i>
ⁱ Pr	<i>iso</i> -propilo
IE	Impacto Electrónico

IR	Infrarrojo
K	Kelvin
kJ mol ⁻¹	kilo Joule por mol
L	HC[C(Me)N(Ar)] ₂ ; Ar = 2, 6- <i>i</i> Pr ₂ C ₆ H ₃
M	metal
<i>M</i>	concentración molar
MeAPO-n	aluminofosfato con cualquier metal
<i>m</i> -	sustitución en posición <i>meta</i> - en un anillo aromático
m	multiplete en espectros de RMN
<i>m/z</i>	relación masa/carga
<i>M</i> ⁺	ion molecular
Me	metilo
min	minutos
mL	mililitros
mm	milímetros
<i>o</i> -	sustitución en posición <i>orto</i> - en un anillo aromático
<i>p</i> -	sustitución en posición <i>para</i> - en un anillo aromático
P. f.	Punto de fusión
PMDETA	Pentametil-dietilen-triamina
ppm	partes por millón
prom.	promedio
R, R', R'', R'''	sustituyente orgánico
Rend.	rendimiento
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	singulete en espectros de RMN
<i>SBU</i>	Secondary Building Units
sept.	septuplete
<i>SSP</i>	Single Source Precursors
THF	tetrahidrofurano
Thf	tetrahidrofurano coordinado
TMEDA	N, N, N', N'- tetrametilendiamina
TMS	tetrametilsilano
V	volumen
Z	número de moléculas por celda unitaria

Contenido

Contenido	1
Lista de Esquemas	4
Lista de Figuras	5
Lista de Tablas	6
Lista de Compuestos.....	8
Resumen	9
Summary	11
1. Introducción	13
2. Antecedentes	15
2.1 Aluminofosfatos y fosfatos metálicos	15
2.2 Síntesis de precursores de una sola fuente (<i>SSP</i>).....	16
2.3 Ligantes β -dicetiminato	19
2.4 Fuentes de Aluminio: hidróxidos, hidrosulfuros y –selenuros.....	20
3. Hipótesis.....	23
4. Objetivos.....	24
5. Resultados y Discusión.....	25
I. Síntesis de Ligantes Aluminofosfito	25
5.1 Preparación del aluminofosfito $\text{LAl(SH)(}\mu\text{-O)P(OEt)}_2$ (3)	25
5.2 Preparación de los compuestos $\text{LAl(SH)(}\mu\text{-O)P(S)(OEt)}_2$ (4) y $\text{LAl(OEt)(}\mu\text{-O)P(OEt)}_2$ (5).....	27
5.3 Caracterización estructural de los compuestos 3 – 5	28
5.4 Preparación de $\text{LAl(SeH)(}\mu\text{-O)P(Se)(OEt)}_2$ (6).....	31
5.5 Preparación de $\text{LAl(SH)(}\mu\text{-O)CMe}_2\text{P(O)}\Phi_2$ (7).....	32
5.6 Preparación de $\text{LAl(SH)(}\mu\text{-O)P}\Phi_2$ (8) y $\text{LAl(SH)(}\mu\text{-O)P(S)}\Phi_2$ (9).....	34
5.7 Caracterización estructural de los compuestos 7 y 8	36

II. Modificación de los ligantes aluminofosfito con diversos grupos funcionales como: Al–OH, Al–OEt y Al–NH ₂	39
5.8 Preparación del aluminofosfito LAl(OH)(μ-O)PΦ₂ (8')	39
5.9 Preparación del aluminofosfito LAl(OH)(μ-O)P(OEt)₂ (3')	41
5.10 Preparación del precursor LAl(NH₂)₂ (10)	41
5.11 Caracterización estructural del compuesto 10	42
5.12 Preparación del aluminofosfito LAl(NH₂)(μ-O)P(OEt)₂ (11)	44
5.13 Preparación de LAl(OH)(μ-O)P(OEt)₂ (3') usando H ₃ BO ₃ como fuente de agua	45
III. Preparación de sistemas heterobimetálicos a partir de ligantes aluminofosfito y aluminofosfino	46
5.14 Preparación de [κ⁴-S,O,O-LAl{(μ³-S)Li}(μ-O)P(OEt)₂]₂ (12)	47
5.15 Caracterización estructural del compuesto 12	48
5.16 Preparación de [κ⁴-S,O,O-LAl{(μ³-S)Na·thf } (μ-O)P(OEt)₂]₂ (13)	50
5.17 Caracterización estructural del compuesto 13	51
5.18 Preparación de LAl(S)(μ-O)P(OEt)₂MMe₂ , M = Ga (14), In (15).....	53
5.19 Caracterización estructural de los compuestos 14 y 15	55
5.20 Preparación de [κ²-S,P-LAl(S)(μ-O)PR₂]₂Zn (R = OEt (16), Φ(17))...	57
5.21 Caracterización estructural del compuesto 16	59
5.22 Reactividad de LAl(SH)(μ-O)P(OEt)₂ (3) , LAl(SH)(μ-O)PΦ₂ (8) y [κ⁴-S,O,O-LAl{(μ³-S)Li}(μ-O)P(OEt)₂]₂ (12) ante diversos derivados metálicos	61
5.22.1 Estudio de la reactividad de 3	61
5.22.2 Estudio de la reactividad de 12	63
5.22.3 Estudio de la reactividad de 8	65
IV. Pruebas de Descomposición Termolítica y Solvolítica	67
5.23 Pruebas de Descomposición de 3 , 12 , 14 y 16	68
5.23.1 Ruta Termolítica.....	68
5.23.2 Ruta Solvotérmica.....	71
6. Conclusiones.....	77

7 Sección Experimental.....	79
7.1. Procedimientos generales	79
7.2. Materias primas	79
7.3. Mediciones espectroscópicas	79
7. 4. Descomposición en tubo sellado y seguimiento por RMN de 16	80
7.5 Métodos de Síntesis.....	81
7.5.1 Síntesis de $\text{LAl(SH)(}\mu\text{-O)P(OEt)}_2$ (3)	81
7.5.2 Síntesis de $\text{LAl(SH)(}\mu\text{-O)P(S)(OEt)}_2$ (4)	81
7.5.3 Síntesis de $\text{LAl(OEt)(}\mu\text{-O)P(OEt)}_2$ (5).....	82
7.5.4 Síntesis de $\text{LAl(SeH)(}\mu\text{-O)P(Se)(OEt)}_2$ (6)	83
7.5.5 Síntesis de $\text{LAl(SH)(}\mu\text{-O)CMe}_2\text{P(O)}\Phi_2$ (7)	83
7.5.6 Síntesis de $\text{LAl(SH)(}\mu\text{-O)P}\Phi_2$ (8)	84
7.5.7 Síntesis de $\text{LAl(SH)(}\mu\text{-O)P(S)}\Phi_2$ (9)	85
7.5.8 Síntesis de LAl(NHEt)_2 (10).....	85
7.5.9 Síntesis de $\text{LAl(NHEt)(}\mu\text{-O)P(OEt)}_2$ (11)	86
7.5.10 Síntesis de $[\{\kappa^4\text{-S,O,O-LAl(SLi)(}\mu\text{-O)P(OEt)}_2\}_2]$ (12).....	86
7.5.11 Síntesis de $[\{\kappa^4\text{-S,O,O-LAl(SNa}\cdot\text{thf)(}\mu\text{-O)P(OEt)}_2\}_2]$ (13).....	87
7.5.12 Síntesis de $\text{LAl(S)(}\mu\text{-O)P(OEt)}_2\text{GaMe}_2$ (14)	88
7.5.13 Síntesis de $\text{LAl(S)(}\mu\text{-O)P(OEt)}_2\text{InMe}_2$ (15)	88
7.5.14 Síntesis de $[\{\kappa^2\text{-S,P-LAl(S)(}\mu\text{-O)P(OEt)}_2\}_2\text{Zn}]$ 3.5 tolueno (16).....	89
7.5.15 Síntesis de $[\{\kappa^2\text{-S,P-LAl(S)(}\mu\text{-O)P}\Phi_2\}_2\text{Zn}]$ (17)	90
8 Apéndices	91
8.1 Datos cristalográficos.....	91
8.2 Histogramas	103
8.3 Artículos publicados.....	107
9. Referencias	123

Lista de Esquemas

Esquema 1. Síntesis de aluminofosfonatos.....	15
Esquema 2. Preparación de materiales metalofosfato a partir de especies moleculares.....	18
Esquema 3. Síntesis de ligante libre LH; Ar = 2,6- ⁱ Pr ₂ C ₆ H ₃	20
Esquema 4. Preparación de los derivados bis(hidrocalcogenuro) de aluminio LAl(EH) ₂	21
Esquema 5. a) Síntesis de LAl(μ-X) ₂ MCp ₂ . b) Hidrólisis controlada de LAl(μ-S) ₂ MCp ₂	22
Esquema 6. Síntesis del metaloligante 3 a partir de LAl(SH) ₂ (L = HC[C(Me)N(Ar)] ₂ ⁻ ; Ar=2,6- ⁱ Pr ₂ C ₆ H ₃) y H(O)P(OEt) ₂	25
Esquema 7. Síntesis de metaloligantes 4 y 5	27
Esquema 8. Preparación del compuesto LAl(SeH)(μ-O)P(Se)(OEt) ₂ (6).....	32
Esquema 9. Síntesis LAl(SH)(μ-O)CMe ₂ P(O)Φ ₂ (7).....	33
Esquema 10. Síntesis de metaloligantes 8 y 9	35
Esquema 11. Preparación del compuesto LAl(OH)(μ-O)PΦ ₂ (8').....	40
Esquema 12. Preparación del compuesto LAl(OH)(μ-O)P(OEt) ₂ (3').....	41
Esquema 13. Síntesis de LAl(NHEt) ₂ (10).....	42
Esquema 14. Preparación del compuesto LAl(NHEt)(μ-O)P(OEt) ₂ (11).....	44
Esquema 15. Preparación del compuesto LAl(OH)(μ-O)P(OEt) ₂ (3') a partir de 10	45
Esquema 16. Preparación del compuesto LAl(OH)(μ-O)P(OEt) ₂ (3').....	45
Esquema 17. Preparación de [κ ⁴ -S,O,O-LAl{(μ ³ -S)Li}(μ-O)P(OEt) ₂] ₂ (12). ...	47
Esquema 18. Preparación de [κ ⁴ -S,O,O-LAl{(μ ³ -S)Na·thf}(μ-O)P(OEt) ₂] ₂ (13).	50
Esquema 19. Preparación de LAl(S)(μ-O)P(OEt) ₂ MMe ₂ ; M = Ga (14), In (15).	54
Esquema 20. Preparación de [κ ² -S,P-LAl(S)(μ-O)PR ₂] ₂ Zn; R = OEt (16), Φ(17).....	58
Esquema 21. Reactividad de 3 ante a Ti(O ⁱ Pr) ₄	62
Esquema 22. Reactividad de 3 ante diversos derivados organometálicos.	63
Esquema 23. Reactividad de 12 frente diversos halogenuros metálicos.	65

Esquema 24. Preparación de $\text{LAl(SLi)(}\mu\text{-O)P}\Phi_2$66

Lista de Figuras

- Figura 1.** Estructura de AlPO-5 . 12
- Figura 2.** Estructura molecular del compuesto $[\text{Al}_8\{\mu^3\text{-O}_3\text{P(OR)}\}_8\{\mu\text{-OH(P)OR}\}_2(\mu^3\text{-O})_2(\mu\text{-OH})_2(\text{thf})_4]\cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ R = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃..... 14
- Figura 3.** Conectividad en el polímero $\{\text{Zn}[\text{O}_2\text{P(O}t\text{Bu)}_2][\text{H}_2\text{N(CH}_2)_6\text{NH}_2]\}_n$... 17
- Figura 4.** Estructura molecular D4R $[\text{Zn}\text{-}\{\text{O}_3\text{POR}\}(\text{colidina})]_4$; R=2,6-di-(*iso*-propil)fenil, colidina = 2,4,6-trimetilpiridina. 18
- Figura 5.** a) Formación de cadena 1-D a través de puentes de hidrógeno de $[\text{Zn}\{\text{O}_3\text{POR}\}(2\text{-aminopiridina})]_4$; b) Ensamble en 3-D de la estructura molecular del compuesto D4R $[\text{Zn}\text{-}\{\text{O}_3\text{POR}\}(\text{piridin-4-MeOH})]_4$; R=2,6-di-(*iso*-propil)fenil..... 19
- Figura 6.** Fórmula general para los ligantes de tipo β -dicetiminato..... 19
- Figura 7.** Estructura molecular de $\text{LAl(SH)(}\mu\text{-O)P(OEt)}_2$ (**3**). Los elipsoides térmicos se encuentran al 50 % de probabilidad.....28
- Figura 8.** Estructura molecular de $\text{LAl(SH)(}\mu\text{-O)P(S)(OEt)}_2$ (**4**). Los elipsoides térmicos se encuentran al 50 % de probabilidad.....29
- Figura 9.** Estructura molecular de $\text{LAl(OEt)(}\mu\text{-O)P(OEt)}_2$ (**5**). Los elipsoides térmicos se encuentran al 40 % de probabilidad.....29
- Figura 10.** Estructura cristalina de $\text{LAl(SH)(}\mu\text{-O)CMe}_2\text{P(O)}\Phi_2$ (**7**). Los elipsoides térmicos se encuentran al 50 % de probabilidad..... 37
- Figura 11.** Estructura molecular de $\text{LAl(SH)(}\mu\text{-O)P}\Phi_2$ (**8**). Los elipsoides térmicos se encuentran al 50 % de probabilidad..... 37
- Figura 12.** Estructura cristalina de los compuestos cocrystalizados $\text{LAl(SH)(}\mu\text{-O)P}\Phi_2$ (**8**) y de $\text{LAl(OH)(}\mu\text{-O)P}\Phi_2$ (**8'**) (62:38). Los elipsoides térmicos se encuentran al 50 % de probabilidad.40
- Figura 13.** Desplazamientos representativos de LH. 42
- Figura 14.** Estructura molecular de LAl(NHEt)_2 (**10**). Los elipsoides térmicos se encuentran al 50 % de probabilidad.....43
- Figura 15.** Estructura cristalina de $[\kappa^4\text{-S,O,O-LAl}\{\mu^3\text{-S}\}\text{Li}\{\mu\text{-O)P(OEt)}_2]_2$ (**12**). Los elipsoides térmicos se encuentran al 50 % de probabilidad.48
- Figura 16.** Estructura cristalina del compuesto $[\{\kappa^4\text{-S,O,O-LAl(SNa}\cdot\text{thf})(}\mu\text{-O)P(OEt)}_2\}_2]$ (**13**). Los grupos diisopropilfenilo sobre el ligante β -dicetiminato

fueron omitidos para mayor claridad. Los elipsoides térmicos se encuentran al 50 % de probabilidad.	52
Figura 17. Espectro de RNM ^1H de $\text{LAl(S)(}\mu\text{-O)P(OEt)}_2\text{GaMe}_2$ (14) con asignación de señales.	55
Figura 18. Diagrama tipo ORTEP de $\text{LAl(S)(}\mu\text{-O)P(OEt)}_2\text{GaMe}_2$ (14). Los elipsoides térmicos se encuentran al 50 % de probabilidad.....	56
Figura 19. Diagrama tipo ORTEP de $\text{LAl(S)(}\mu\text{-O)P(OEt)}_2\text{InMe}_2$ (15). Los elipsoides térmicos se encuentran al 50 % de probabilidad.....	56
Figura 20. Estructura cristalina de $[\kappa^2\text{-S,P-LAl(S)(}\mu\text{-O)P(OEt)}_2]_2\text{Zn}$ (16). Los elipsoides térmicos se encuentran al 50 % de probabilidad.....	59
Figura 21. Diagrama tipo ORTEP de $[\Phi_2\text{P(S)(}\mu^2\text{-O)Li}\cdot\text{2thf}]_2$. Los elipsoides térmicos se encuentran al 50 % de probabilidad.....	67
Figura 22. Termogravimetría (ATG) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) del compuesto 12 , obtenido por el método de pirólisis directa. Experimento obtenido a 1000 °C.	69
Figura 23. Termogravimetría (ATG) y calorimetría diferencial de barrido (CDB) del producto obtenido después la solvotermólisis de 12	73
Figura 24. Termogravimetría (ATG) de 12 , donde se observan las pérdidas de masa significativas para éste y puntos de inflexión (primera derivada).....	73
Figura 25. Fases cristalinas identificadas por Difracción de Rayos-X de polvos del compuesto 12	74

Lista de Tablas

Tabla 1. Distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) de enlaces selectos para los aluminofosfitos 3 – 5	31
Tabla 2. Desplazamientos químicos para LH ($\text{L} = \text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})]_2^-$; $\text{Ar} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) y los compuestos 3 – 9	34
Tabla 3. Distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) de enlace selectos para los compuestos 7 y 8	36
Tabla 4. Distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) de enlace selectos para 10 , $\text{LAl(NH}_2)_2$ y LGa(NHEt)_2	43

Tabla 5. Distancias (Å) y ángulos (°) para $[\kappa^4\text{-S,O,O-LAl}\{(\mu^3\text{-S})\text{Li}\}(\mu\text{-O})\text{P(OEt)}_2]_2$ (12).....	50
Tabla 6. Distancias (Å) y ángulos (°) para $[\{\kappa^4\text{-S,O,O-LAl(SNa}\cdot\text{thf})(\mu\text{-O})\text{P(OEt)}_2\}_2]$ (13).	53
Tabla 7. Distancias (Å) y ángulos (°) para $\text{LAl(S)}(\mu\text{-O})\text{P(OEt)}_2\text{MMe}_2$; (M = Ga(14) y In(15)).	57
Tabla 8. Distancias (Å) y ángulos (°) para $[\kappa^2\text{-S,P-LAl(S)}(\mu\text{-O})\text{P(OEt)}_2]_2\text{Zn}$ (16).	60
Tabla 9. Distancias (Å) y ángulos (°) para los sistemas heterobimetálicos 12 – 16	61
Tabla 10. Desplazamientos químicos selectos y propiedades físicas de 12 y derivados obtenidos a partir de éste.	63
Tabla 11. Tratamiento de termólisis directa sobre el ligante 3 y los compuestos heterobimetálicos 12 , 14 y 16	70
Tabla 12. Desplazamientos químicos selectos para los compuestos heterobimetálicos 12 , 14 y 16 , y su comparación con el ligante 5	75

Lista de Compuestos

$\text{LAl}(\text{SH})_2$	(1)
$\text{LAl}(\text{SeH})_2$	(2)
$\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2$	(3)
$\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{S})(\text{OEt})_2$	(4)
$\text{LAl}(\text{OEt})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2$	(5)
$\text{LAl}(\text{SeH})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2$	(6)
$\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{CMe}_2\text{P}(\text{O})\Phi_2$	(7)
$\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{P}\Phi_2$	(8)
$\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{S})\Phi_2$	(9)
$\text{LAl}(\text{NHEt})_2$	(10)
$\text{LAl}(\text{NHEt})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2$	(11)
$[\kappa^4\text{-S,O,O-LAl}\{(\mu^3\text{-S})\text{Li}\}(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2]_2$	(12)
$[\kappa^4\text{-S,O,O-LAl}\{(\mu^3\text{-S})\text{Na}\cdot\text{thf}\}(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2]_2$	(13)
$\text{LAl}(\text{S})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2\text{GaMe}_2$	(14)
$\text{LAl}(\text{S})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2\text{InMe}_2$	(15)
$[\kappa^2\text{-S,P-LAl}(\text{S})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2]_2\text{Zn}$	(16)
$[\kappa^2\text{-S,P-LAl}(\text{S})(\mu\text{-O})\text{P}\Phi_2]_2\text{Zn}$	(17)

Resumen

Este trabajo consiste en la síntesis de aluminofosfitos y fosfatos moleculares, con el fin de usarlos como metaloligantes en la preparación de aluminofosfitos y fosfatos heterobimetálicos moleculares. La selección cuidadosa de los ligantes orgánicos a utilizar, basada en las propiedades estéricas y electrónicas de éstos, así como las condiciones de reacción –tiempo, disolventes, temperatura, etc.-, son factores determinantes para la obtención de esta clase de compuestos.

En el proyecto se utilizó el ligante β -dicetiminato $[\text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})]_2\text{H}$ (**LH**); $\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$]. Éste ha permitido la obtención de especies de aluminio poco usuales, como $\text{LAl}(\text{EH})_2$ ($\text{E} = \text{S}$ (**1**); Se (**2**)), las cuales fueron utilizadas como materias primas para la síntesis de aluminofosfitos moleculares. Una vez preparados, éstos se usaron como ligantes en la preparación de compuestos heterobimetálicos moleculares. Los resultados obtenidos tienen interés estructural y pueden encontrar aplicación en el diseño de precursores moleculares novedosos.

Durante el proyecto se obtuvieron ocho metaloligantes aluminofosfito: $\text{LAlZ}(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2$ ($\text{Z} = \text{SH}$ (**3**), OEt (**5**), NHEt (**12**)); $\text{LAlSH}(\mu\text{-O})\text{P}\Phi_2$ (**8**) y aluminofosfato $\text{LAl}(\text{EH})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{E})(\text{OEt})_2$ ($\text{E} = \text{S}$ (**4**), Se (**6**)); $\text{LAlSH}(\mu\text{-O})\text{P}(\text{S})\Phi_2$ (**9**) y $\text{LAlSH}(\mu\text{-O})\text{CMe}_2\text{P}(\text{O})\Phi_2$ (**7**).

Además se obtuvieron seis sistemas heterobimetálicos $[\{\kappa^4\text{-S,O,O-LAl}(\text{SM})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2\}_2]$ ($\text{M} = \text{Li}$ (**12**), $\text{Na}\cdot\text{thf}$ (**13**)), $[\kappa^2\text{-S,P-LAl}(\text{S})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2\text{MMe}_2]$ ($\text{M} = \text{Ga}$ (**14**), In (**15**)) y $[\{\kappa^2\text{-S,P-LAl}(\text{S})(\mu\text{-O})\text{PR}_2\}_2\text{Zn}]$ ($\text{R} = \text{OEt}$ (**16**), Φ (**17**)). Todos los compuestos fueron caracterizados por métodos espectroscópicos y; con excepción de **6**, **9**, **11** y **17**; se determinó su estructura por medio de difracción de Rayos-X de monocristal.

El trabajo está dividido en cuatro partes (I–IV):

I. Síntesis de los primeros ejemplos informados de aluminofosfitos moleculares funcionales con grupos Al-EH terminales ($\text{E} = \text{S}$, Se). Estos compuestos fueron obtenidos mediante los derivados β -dicetiminato de aluminio $\text{LAl}(\text{EH})_2$ ($\text{E} = \text{S}$ (**1**),

Se(2)), $L = [HC\{C(Me)N(Ar)\}_2]^-$, $Ar = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) y dietilfosfito ($H(O)P(OEt)_2$), óxido de difenilfosfina, ($H(O)P\Phi_2$), y el aducto con acetona, ($\Phi_2P(O)CMe_2OH$).

II. Modificación de los ligantes aluminofosfito con diversos grupos funcionales como: Al–OH, Al–OEt y Al–NH₂.

III. Preparación de sistemas heterobimetalicos a partir de $LAl(SH)(\mu-O)P(OEt)_2$ (**3**) y $LAl(SH)(\mu-O)P\Phi_2$ (**8**) con reactivos organometálicos, amidos metálicos y metales en estado elemental. Dichos sistemas se caracterizan por ser moléculas discretas solubles que contienen Ga (**14**), In (**15**), Zn (**16**, **17**), Li (**12**) y Na (**13**), y en algunos casos presentan modos de coordinación inusuales para el grupo fosfito.

IV. Pruebas solvolíticas y termolíticas de los sistemas heterobimetalicos: $LAl(SH)(\mu-O)P(OEt)_2$ (**3**), $[\{\kappa^4\text{-}S,O,O\text{-}LAl(SLi)(\mu-O)P(OEt)_2\}_2]$ (**12**), $[\kappa^2\text{-}S,P\text{-}LAl(S)(\mu-O)P(OEt)_2GaMe_2]$ (**14**) y $[\{\kappa^2\text{-}S,P\text{-}LAl(S)(\mu-O)P(OEt)_2\}_2Zn]\cdot 3.5$ tolueno (**16**). Dichas pruebas se llevaron a cabo con la finalidad de explorar la reactividad de los compuestos utilizando el método de preparación de óxidos metálicos sol-gel, en medio no acuoso, y pirólisis directa en la obtención de óxidos y fosfatos metálicos mixtos.

Summary

This work consists of the synthesis of molecular aluminophosphites and phosphates for the preparation of molecular heterobimetallic compounds. Careful choice of the organic ligands, according to their steric and electronic properties, and the accurate reaction conditions, such as temperature, time and solvents, are important factors to consider in the synthesis of this kind of compounds.

In the present work we have used the β -diketiiminate ligand $[\text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})]_2\text{H}$ (**LH**); $\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$] as it provides the adequate balance of electronic stabilization and steric hindrance, and thus enables the obtention of unusual molecular compounds of aluminum, eg. $\text{LAl}(\text{EH})_2$ ($\text{E} = \text{S}$ (**1**); Se (**2**)). These compounds were used to prepare the first examples of molecular aluminophosphites, which served as metaloligands in the synthesis of molecular heterobimetallic compounds. Thus, the results of this study have structural interest and they may also find application in the design of novel single source precursors (*SSP*).

During this project, we were able to obtain eight aluminophosphite ligands: $\text{LAlX}(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2$ ($\text{X} = \text{SH}$ (**3**), OEt (**5**), NHet (**12**)); $\text{LAlSH}(\mu\text{-O})\text{P}\Phi_2$ (**8**) and the aluminophosphates: $\text{LAl}(\text{EH})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{E})(\text{OEt})_2$ ($\text{E} = \text{S}$ (**4**), Se (**6**)); $\text{LAlSH}(\mu\text{-O})\text{P}(\text{S})\Phi_2$ (**9**) and $\text{LAlSH}(\mu\text{-O})\text{CMe}_2\text{P}(\text{O})\Phi_2$.

Furthermore, compounds **3** and **8** were useful precursors in the preparation of six heterobimetallic systems, $[\kappa^2\text{-S},P\text{-LAl}(\text{S})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2\text{MMe}_2]$ ($\text{M} = \text{Ga}$ (**14**), In (**15**)), $[\{\kappa^2\text{-S},P\text{-LAl}(\text{S})(\mu\text{-O})\text{PR}_2\}_2\text{Zn}]$ ($\text{R} = \text{OEt}$ (**16**), Φ (**17**)) and $[\{\kappa^4\text{-S},O,O\text{-LAl}(\text{SM})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2\}_2]$ ($\text{M} = \text{Li}$ (**12**), $\text{Na}\cdot\text{thf}$ (**13**)). All the aforementioned compounds were spectroscopically characterized and, with exception of **6**, **9**, **11**, and **17**, all the compounds were structurally characterized.

The dissertation is divided in four parts (**I–IV**):

I. Synthesis of aluminophosphite ligands. These were prepared from the β -diketiiminate derivatives $\text{LAl}(\text{EH})_2$ ($\text{E} = \text{S}$ (**1**), Se (**2**)), $\text{L} = [\text{HC}\{\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})\}_2]^-$, $\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) diethylphosphite ($\text{H}(\text{O})\text{P}(\text{OEt})_2$), diphenylphosphine oxide ($\text{H}(\text{O})\text{P}\Phi_2$), and its ketone adduct, $(\Phi_2\text{P}(\text{O})\text{CMe}_2\text{OH})$. All of them bear $\text{Al}\text{--}\text{EH}$ ($\text{E} = \text{S}$, Se) terminal moieties.

II. Modification of the aforementioned ligands with different functional moieties: Al–OH, Al–OEt, and Al–NHEt.

III. Preparation of heterobimetallic systems starting from $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2$ (**3**) and $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{P}\Phi_2$ (**6**) with organometallic compounds, metallic amides and metals in elemental state. These systems are soluble and discrete molecules containing Ga (**14**), In (**15**), Zn (**16**, **17**), Li (**12**) and Na (**13**). In some cases a unique coordination mode of the phosphite fragment is observed.

IV. Stability and reactivity tests towards sol-gel and pyrolysis methods of the heterobimetallic compounds: $[\{\kappa^4\text{-S,O,O-LAl}(\text{SM})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2\}_2]$ ($\text{M} = \text{Li}$ (**12**), Na (**13**)), $[\kappa^2\text{-S,P-LAl}(\text{S})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2\text{MMe}_2]$ ($\text{M} = \text{Ga}$ (**14**), In (**15**)), and $[\{\kappa^2\text{-S,P-LAl}(\text{S})(\mu\text{-O})\text{PR}_2\}_2\text{Zn}]$ ($\text{R} = \text{OEt}$ (**16**), Φ (**17**)) were explored, with the aim to obtain mixed-metal phosphates and oxides.

1. Introducción

En 1982 se dio a conocer la primera familia de óxidos cristalinos microporosos sintéticos de tipo zeolita; los aluminofosfatos.^[1] Estos al igual que los aluminosilicatos tienen un número importante de aplicaciones industriales, por ejemplo, la conversión de alcoholes a olefinas. Con el descubrimiento de estos materiales comenzó el desarrollo de un gran número de materiales aluminofosfato con estructuras novedosas y composiciones variadas debido a sus aplicaciones potenciales en procesos catalíticos, de adsorción y separación (figura 1).^[2]

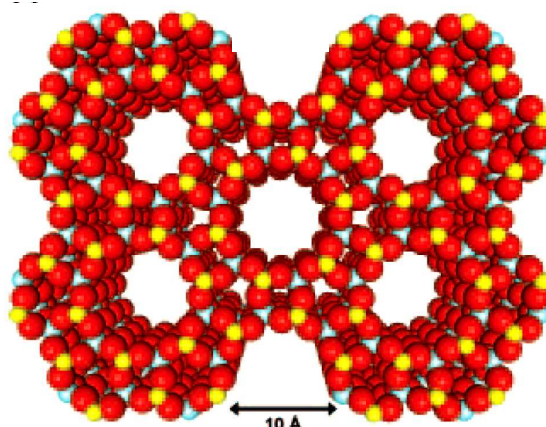


Figura 1. Estructura de AlPO-5.^[2d]

Recientemente, se ha trabajado en la síntesis de aluminofosfatos moleculares solubles, que sirven como representaciones de unidades básicas, precursores de una sola fuente o como modelos auxiliares en la construcción y/o preparación de materiales. El empleo de precursores moleculares discretos representa una alternativa de interés en el control de la estequiometría y distribución a nivel molecular bajo condiciones de reacción más sencillas (por ejemplo, tiempo, temperatura y presión).^[3]

En este sentido, se ha sintetizado una cantidad importante de metalofosfatos moleculares utilizando ésteres del ácido fosfórico, $((RO)_2P(O)(OH))$; ($R = \text{di-}ter\text{-butil}$), y $((RO)P(O)(OH)_2)$; ($R = 2,6\text{-di-}(iso\text{-propil})\text{fenil}$) como materias primas. Estos han dado lugar a la formación de fosfatos poliméricos, estructuras bidimensionales y algunos agregados moleculares (figura 2).^[4,5]

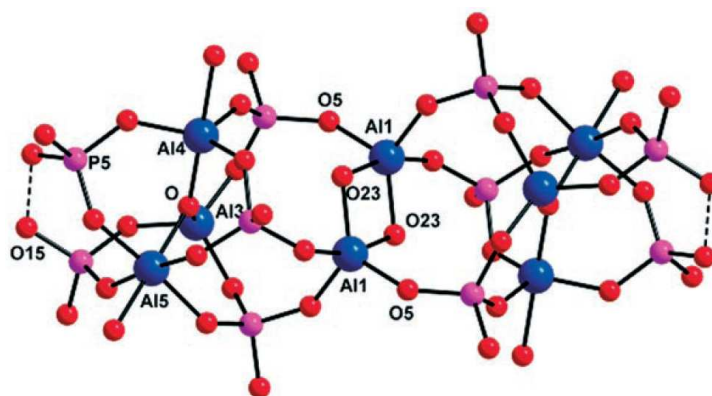


Figura 2. Estructura molecular del compuesto $[Al_8\{\mu^3-O_3P(OR)\}_8\{\mu-OH(P)OR\}_2(\mu^3-O)_2(\mu-OH)_2(thf)_4]\cdot 2C_7H_8$ R = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃.^[8e]

Por otro lado, se ha observado que la incorporación de otros metales en la estructura de los materiales tipo zeolita modifica sus propiedades ácido-base, dando lugar a propiedades catalíticas interesantes.^[6] Sin embargo, los mecanismos involucrados en la síntesis y en el proceso de cristalización de este tipo de materiales no han sido comprendidos en su totalidad. Aunado a esto, los métodos de síntesis actuales no permiten controlar con precisión la distribución de los átomos metálicos en los materiales finales.^[7] Por lo anterior, es deseable la obtención de precursores moleculares que contengan en su esqueleto inorgánico los elementos básicos de los materiales aluminofosfato multimetálicos con una distribución regular.

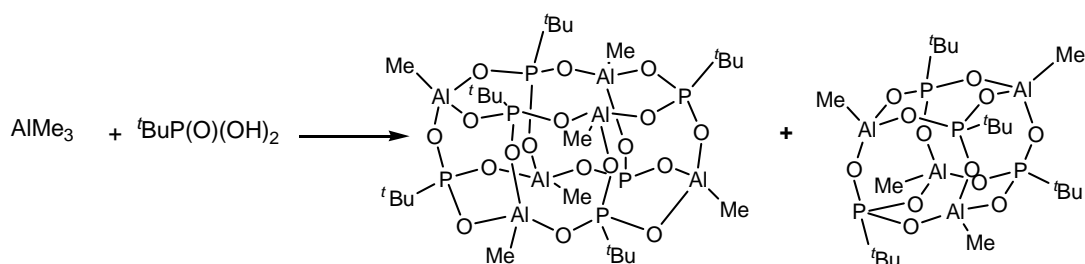
En este trabajo se presenta la síntesis de compuestos heterobimetálicos discretos y solubles, a partir de metaloligantes aluminofosfito y aluminofosfinato con diversos derivados metálicos. Adicionalmente, se presenta el estudio de la descomposición térmica y solvotérmica de éstos, con la finalidad de probar su reactividad en la obtención de aluminofosfatos multimetálicos.

2. Antecedentes

2.1 Aluminofosfatos y fosfatos metálicos

De la gran variedad de fosfatos metálicos que existen, los que contienen aluminio y galio son los más estudiados. Éstos generalmente se obtienen a partir de los ácidos fosfórico o fosforoso y derivados organometálicos.^[8] (Esquema 1)

En particular, los aluminofosfatos son de especial interés, dadas las propiedades que éstos presentan como materiales de partida en la preparación de materiales multimetálicos.^[6] Sin embargo, existen aspectos de la reactividad de éstos que no han sido completamente explorados. Los métodos comúnmente usados en la preparación de estos materiales consisten en la cristalización de un gel aluminofosfato a temperaturas elevadas, donde los materiales de partida que se utilizan son alcóxidos o hidróxidos de aluminio, ácido fosfórico o derivados de éste, y aminas orgánicas como agentes directrices.^[9] Cabe destacar que regular las condiciones de reacción de presión, temperatura, pH, entre otras, son requisitos esenciales para controlar la homogeneidad del producto final.



Esquema 1. Síntesis de aluminofosfonatos.

En los últimos años, se ha estudiado la incorporación de otros iones metálicos a los materiales aluminofosfato ($\text{Me}^*\text{APO-n}$, (Me^* = cualquier metal))^[2a] con la finalidad de modificar las propiedades ácido-base de éstos. La incorporación de dichos iones metálicos se lleva a cabo mediante métodos distintos, como impregnación, intercambio iónico y sustitución isomórfica.^[10]

Sin embargo, conocer el grado de incorporación de otros iones metálicos o la posición que ocupan en la estructura final es bastante complicado, debido a que el contenido es muy bajo y se necesitan de diversas técnicas de caracterización para estimar la proporción de los metales en los productos finales.

Usualmente, la incorporación de dichos iones metálicos se evalúa mediante la adsorción de moléculas pequeñas como agua, amoníaco, acetonitrilo, monóxido de carbono, entre otras, debido al cambio en la acidez de los aluminofosfatos resultantes.

Otra alternativa para obtener materiales multimetálicos consiste en la condensación de redes bidimensionales y cadenas unidimensionales de aluminofosfatos que contienen en su estructura grupos libres P–OH y/o P=O con metales, utilizando aminas como agentes directrices. ^[11a] La existencia de este tipo de grupos libres da como resultado redes interrumpidas que provocan una dimensionalidad menor. Adicionalmente, según la regla de Lowenstein,^[9] no se permite la conectividad P–O–P, por lo que dichos grupos fosfato terminales deben ser condensados mediante un átomo de aluminio u otra especie metálica. De esta manera, los metales de transición pueden ser incorporados en las redes para formar aluminofosfatos sustituidos, los cuales se coordinan fuertemente a los átomos de oxígeno. Tal es el caso del NiAPO–1 ($[\text{NiAlP}_2\text{O}_8][\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_9]$) o el MnAy PO–14 ($[\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{14}]0.5\cdot[\text{MnAl}_3(\text{PO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$), los cuales han presentado actividad catalítica en la transformación de metanol a olefinas, dimerización de etileno e hidroxilación de fenol.^[11]

Existen otros ejemplos de fosfatos metálicos, con V, Mn, Zn, Cu, Zr, Fe, Li, entre otros.^[12] A pesar de que existe evidencia de la incorporación de otros iones metálicos en los materiales aluminofosfato o metalofosfato, hasta la fecha no ha sido posible controlar la proporción durante la incorporación de los diferentes átomos metálicos en las redes de los materiales finales. Tampoco ha sido posible entender los mecanismos de incorporación de iones metálicos durante la formación de los MeAPO-n. Así como los procesos de óxido-reducción que se llevan a cabo al formar dichos fosfatos metálicos, y que en algunos casos dan como resultado diferentes estados de oxidación para un mismo metal.

2.2 Síntesis de precursores de una sola fuente (SSP)

En los últimos años, se ha trabajado en el desarrollo de precursores moleculares discretos que sean solubles (Precursores de una Sola Fuente (SSP), por sus siglas en inglés), con el fin de comprender el mecanismo de formación de este tipo de materiales y que a su vez, puedan ser utilizados como sistemas modelo en la obtención de materiales multimetálicos con una distribución regular de los átomos metálicos.^[13]

Por otra parte, se ha observado que una modificación menor en las materias de partida, así como las condiciones de reacción, da lugar a la obtención de aluminofosfatos moleculares y solubles, que representan unidades secundarias de construcción (por sus siglas en inglés *SBU*) de materiales tipo zeolita.^[4,5] Tal es el caso del $(\text{MeAl})[2,6-(i\text{Pr})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}]_3\{\text{Al}[\text{OP}(\text{OSi-Me}_3)_3]\}_2(\text{O}_3\text{POSiMe}_3)$ que se obtuvo a partir de alumazano $[2,6-(i\text{Pr})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NAlMe}]_3$ y tris(trimetilsilil)fosfato en una relación 1:3.^[14] Dichos aluminofosfatos moleculares presentan grupos funcionales terminales P-OR que son hidrolizables y permiten la construcción de nuevas estructuras.

De la misma manera, se ha trabajado con otro tipo de fosfatos metálicos y se han obtenido precursores que se han utilizado para llevar a cabo la formación de agregados moleculares. Por ejemplo, a partir de ZnEt_2 y $\text{HO}(\text{O})\text{P}(\text{O}^t\text{Bu})_2$ como materias primas, se han obtenido los compuestos $\text{Zn}[\text{O}_2\text{P}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$, $\text{Zn}_4(\mu^4\text{-O})[\text{O}_2\text{P}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_6$, como capas bidimensionales y polímeros $\{\text{Zn}[\text{O}_2\text{P}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2]\}_n$ bajo condiciones suaves y de manera selectiva.^[4a] (ver figura 3).

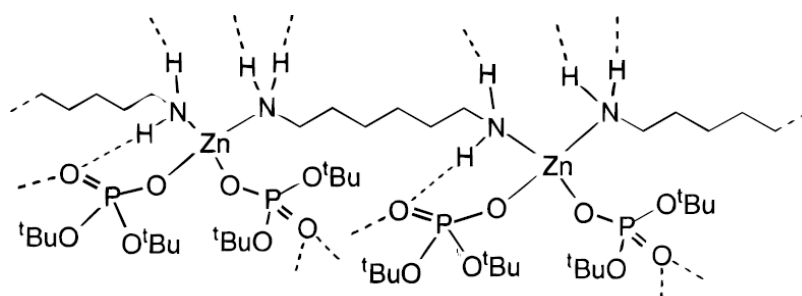
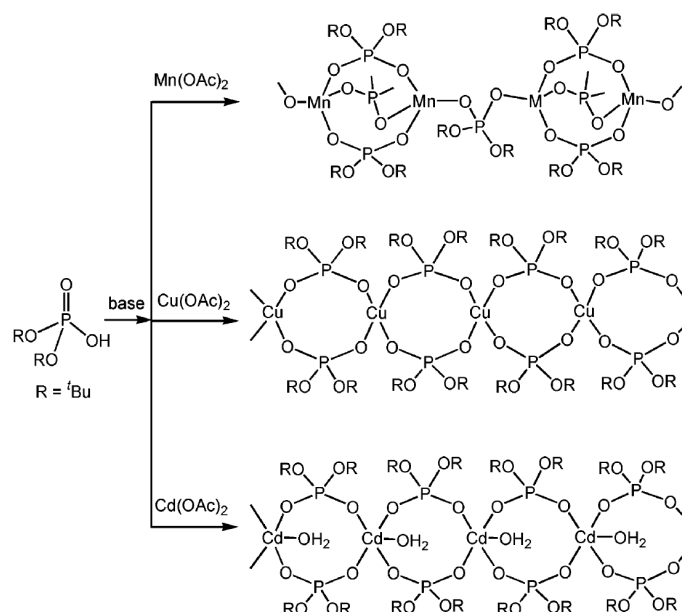


Figura 3. Conectividad en el polímero $\{\text{Zn}[\text{O}_2\text{P}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2]\}_n$.

Adicionalmente, se han obtenido agregados moleculares de metales de transición divalentes a partir de la reacción entre $\text{M}(\text{OAc})_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Cd}$; $\text{OAc} = \text{acetato}$) y di-*ter*-butilfosfato (dtbp-H) en metanol. El uso de THF o una base débil da como resultado la obtención de cadenas poliméricas unidimensionales (1-D).^[15a] (Esquema 2).



Esquema 2. Preparación de materiales metalofosfato a partir de especies moleculares.

Finalmente, se han obtenido diversas estructuras supramoleculares a partir de metalofosfatos tipo D4R (doble anillo de cuatro miembros, por sus siglas en inglés) (Figura 4), o cadenas de estos metalofosfatos, mediante la formación de interacciones de hidrógeno intra e intermoleculares con grupos funcionales como: NH, NH₂, OH, entre los bloques de los fosfatos metálicos (Figura 5). La presencia de este tipo de grupos funcionales sobre la superficie de las estructuras resultantes pueden permitir reacciones posteriores para obtener compuestos supramoleculares heterometálicas.^[15b]

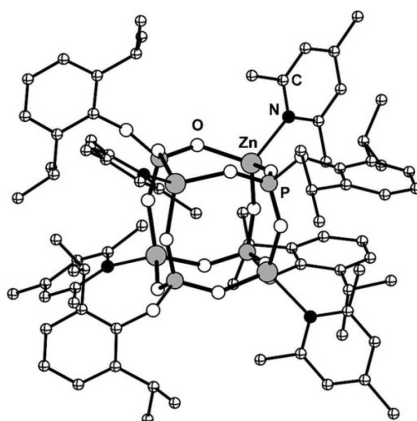


Figura 4. Estructura molecular D4R [Zn-{O₃POR}(colidina)]₄; R=2,6-di-(*iso*-propil)fenil, colidina = 2,4,6-trimetilpiridina.^[15b]

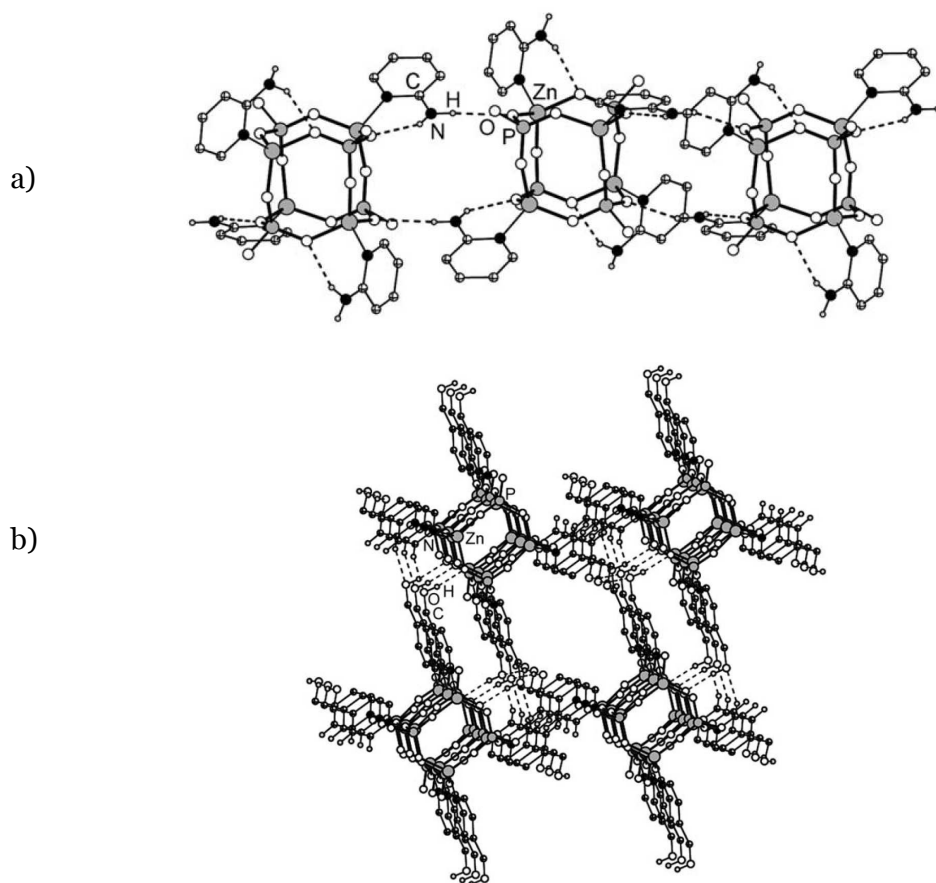
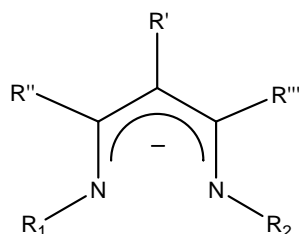


Figura 5. a) Formación de cadena 1-D a través de puentes de hidrógeno de $[\text{Zn}\{\text{O}_3\text{POR}\}(2\text{-aminopiridina})]_4$; b) Ensamble en 3-D de la estructura molecular del compuesto D4R $[\text{Zn}\{\text{O}_3\text{POR}\}(\text{piridin-4-MeOH})]_4$; R=2,6-di-(*iso*-propil)fenil.^[15b]

2.3 Ligantes β -dicetiminato

Los ligantes monoaniónicos β -dicetiminato forman enlaces metal-ligante fuertes y poseen gran versatilidad, debido a la facilidad con que es posible modificar sus propiedades estéricas y electrónicas mediante la variación de los sustituyentes R sobre los átomos de nitrógeno y carbono que conforman su esqueleto^[16-20] (Figura 6).

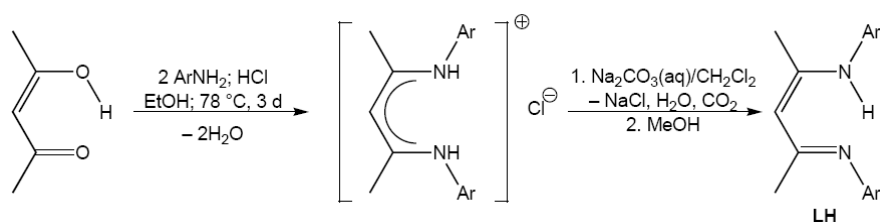


R', R'', R''', R₁, R₂ = sustituyentes orgánicos

Figura 6. Fórmula general para los ligantes de tipo β -dicetiminato.

Estos ligantes exhiben una gran variedad de modos de coordinación hacia centros metálicos. La formación de anillos de seis miembros mediante la coordinación simétrica a través de los dos átomos de nitrógeno es el modo de coordinación más común.

El método de síntesis para el ligante β -dicetiminato utilizado en este proyecto consiste en la condensación de 2,4-pentanediona y 2,6-di-*iso*-propilanilina en presencia de HCl, en reflujo de etanol. El clorhidrato formado se neutraliza con Na₂CO₃, para obtener el ligante libre LH^[21,22] (Esquema 3).



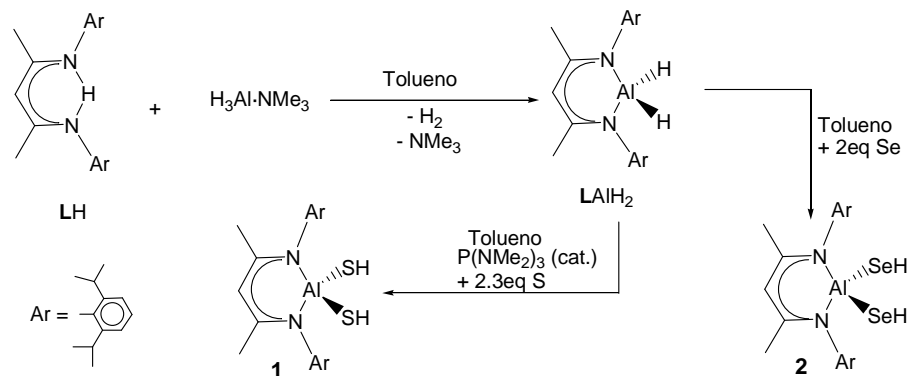
Esquema 3. Síntesis de ligante libre LH; Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃.

Es importante mencionar que este ligante β -dicetiminato, posee una señal sencilla alrededor de 5 ppm en RMN ¹H, correspondiente al protón en posición γ . El desplazamiento químico de esta señal, proporciona información sobre la pureza de los productos obtenidos a partir de éste y además permiten el seguimiento de las reacciones ya que no hay otras señales para el ligante en esta región del espectro de RMN ¹H.

2.4 Fuentes de Aluminio: hidróxidos, hidrosulfuros y –selenuros

Con el descubrimiento de la función del metil-alumoxano (MAO) como cocatalizador en la polimerización de etileno y propileno,^[23] y el uso de los hidróxidos de organoaluminio como precursores en la depositación química en fase vapor y en procesos de catálisis,^[24] se llevaron a cabo numerosos estudios sobre la hidrólisis parcial de especies alquilaluminio. Sin embargo, no es posible controlar el número de grupos μ -OH formados por molécula. El papel del metil-alumoxano en la reacción de polimerización ha sido ampliamente estudiado,^[25-27] aunque, la estructura molecular de la especie activa continua siendo motivo de controversia.

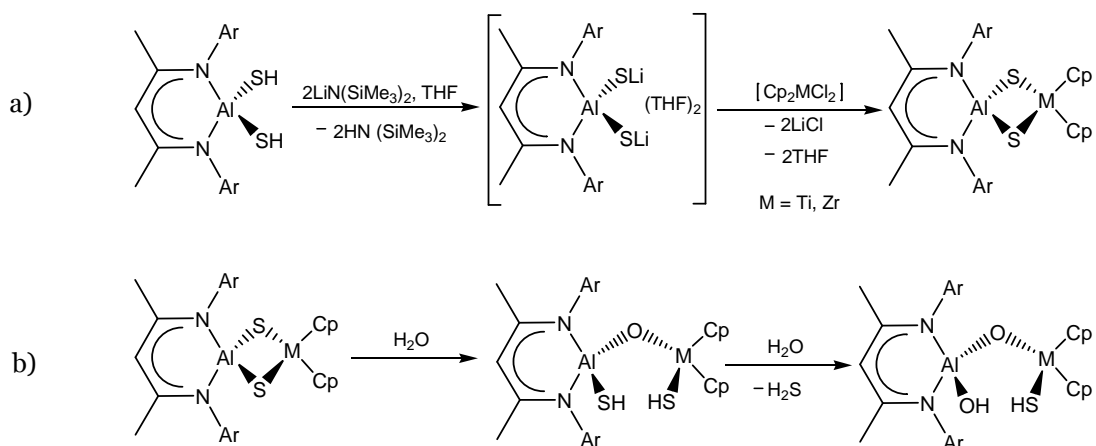
Recientemente, se encontró que el uso del ligante β -dicetiminato **L** (**L** = $[\{(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NC}(\text{Me})\}_2\text{CH}\text{-}]^{[28]}$), representa una alternativa eficaz para obtener sistemas heterobimetálicos. Durante los últimos años, el grupo de Roesky logró aislar las primeras especies de aluminio monoméricas, que contienen enlaces altamente reactivos como Al–H, –EH (E = O, S, Se; Esquema 4),^[29–33] los cuales han servido como precursores en la síntesis de compuestos heterobimetálicos con diversos metales.



Esquema 4. Preparación de los derivados bis(hidrocalcogenuro) de aluminio $\text{LAl}(\text{EH})_2$; E = S (**1**), Se (**2**).

Específicamente el compuesto $\text{LAl}(\text{Me})(\text{OH})$,^[31] ha sido utilizado en la preparación de derivados heterobimetálicos, como $\text{LAl}(\text{Me})(\mu\text{-O})\text{M}(\text{Me})\text{Cp}_2$ (M= Ti, Zr), los cuales han presentado actividad catalítica en la polimerización de etileno.^[31] Asimismo, se han obtenido otros sistemas heterobimetálicos, con metales lantánidos como $\text{LAl}(\text{Me})(\mu\text{-O})\text{Ln}(\text{thf})\text{Cp}_2$ (Ln= Yb, Er, Dy), y se ha observado que aquéllos con Yb y Dy polimerizan ϵ -caprolactona.^[34]

Por otro lado, los calcogenuros $\text{LAl}(\text{SH})_2$ (**1**) y $\text{LAl}(\text{SeH})_2$ (**2**),^[32, 33] obtenidos a partir del dihidruro LAlH_2 (Esquema 4), funcionan como materias primas en la síntesis de calcogenuros heterobimetálicos con aluminio, debido a la reactividad de los enlaces E–H. En el caso de **1**, se han aislado diversos sulfuros heterobimetálicos y heterotrimetálicos como $\text{LAl}(\mu\text{-S})_2\text{MCp}_2$ (M= Ti, Zr)^[35a], $\{\text{LAl}(\text{SH})[\text{SLi}(\text{thf})_2]\}_2$, $\{\text{LAl}[(\text{SLi})_2(\text{thf})_3]\}_2 \cdot 2\text{THF}$,^[35b] y $\text{L}_2\text{Al}_2\text{Ge}_4\text{Li}_2\text{S}_7$,^[35c] entre otros. Es importante resaltar, que la hidrólisis controlada de los derivados $\text{LAl}(\mu\text{-S})_2\text{MCp}_2$ da como resultado la apertura del anillo de cuatro miembros, dando lugar a compuestos del tipo $\text{LAl}(\text{EH})(\mu\text{-O})\text{M}(\text{SH})\text{Cp}_2$ (M = Ti, Zr; E = O, S),^[35d] donde E puede ser oxígeno o azufre, dependiendo del grado de hidrólisis (Esquema 5).



Esquema 5. a) Síntesis de $\text{LAl}(\mu\text{-S})_2\text{MCP}_2$. b) Hidrólisis controlada de $\text{LAl}(\mu\text{-S})_2\text{MCP}_2$ $\text{M} = \text{Ti, Zr}$.

Finalmente, a partir de **1** se prepararon los aluminosilicatos moleculares con grupos OH sobre los átomos de aluminio y silicio, como el $\text{LAl}(\text{EH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2$ ($\text{E} = \text{O}$ (**r**), **S** (**s**)) y sus derivados metálicos.^[36]

3. Hipótesis

Los precursores de fósforo que contienen grupos P–OH y actúan como centros nucleofílicos, reaccionarán con el enlace Al–E del LAl(EH)_2 ($\text{E} = \text{S(1)}, \text{Se(2)}$; $\text{L} = \text{HC}[\text{C(Me)N(Ar)}]_2^-$ $\text{Ar} = 2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$), dando lugar a la formación de la unidad Al–O–P, mediante la eliminación de H_2E .

Por lo tanto, se utilizarán los precursores LAl(EH)_2 aprovechando la reactividad de los enlaces Al–E y la oxofilia del átomo de aluminio y se harán reaccionar con derivados de los ácidos ortofosforoso y ortofosfórico. Estos derivados pueden ser del tipo dialquilfosfito H(O)P(OR)_2 u óxidos de fosfinas H(O)PR_2 ($\text{R} = \text{alquil, aril}$), los cuales presentan el equilibrio tautomérico $\text{H(O)PR}_2 \rightleftharpoons (\text{HO})\text{PR}_2$; o bien de tipo fosfato $(\text{HO})\text{P(O)(OR)}_2$.

Los metaloligantes aluminofosfito y aluminofosfato resultantes reaccionarán con derivados metálicos adecuados para obtener sistemas heterobimetálicos.

4. Objetivos

Objetivo General

Desarrollar una estrategia sintética para la obtención de aluminofosfitos y fosfatos moleculares que sean solubles (en disolventes orgánicos comunes) y reactivos, (con la finalidad de usarlos como ligantes en la obtención de sistemas heterobimetálicos) y sean útiles en el diseño de precursores moleculares novedosos.

Objetivos Específicos

- Preparar ligantes aluminofosfito y fosfato, utilizando como precursores LAl(EH)_2 (E = S(**1**), Se(**2**)) y los compuestos fosforados selectos.
- Obtener sistemas heterobimetálicos a partir de diferentes precursores metálicos y los ligantes sintetizados.

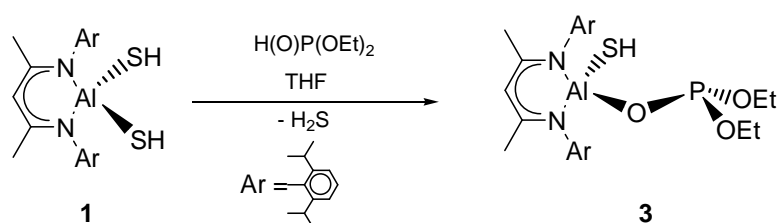
5. Resultados y Discusión

I. Síntesis de Ligantes Aluminofosfito

5.1 Preparación del aluminofosfito $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2$ (**3**)

Recientemente, nuestro grupo de investigación informó sobre la preparación de los ligantes aluminosilicato, $\text{LAl}(\text{EH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2$ ($\text{E} = \text{O}, \text{S}$; $\text{L} = [\text{HC}\{\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})\}_2]$; $\text{Ar} = 2,6\text{-di-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$), a partir del precursor $\text{LAl}(\text{SH})_2$ (**1**) y el silanodiol $(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$.^[32, 36] Por lo tanto se consideró llevar a cabo una reacción similar entre **1** y dietilfosfito $(\text{H}(\text{O})\text{P}(\text{OEt})_2)$ con el propósito de preparar un compuesto análogo de tipo aluminofosfito $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2$.

La selección del compuesto de fósforo es esencial ya que el precursor de aluminio es sensible al agua y a la acidez. La acidez del protón del fosfito es baja en comparación con otros compuestos de fósforo y los posibles residuos próticos pueden ser removidos por destilación al vacío previo a su uso. Además, el equilibrio tautomérico presente en el dietilfosfito $(\text{H}(\text{O})\text{PR}_2 \rightleftharpoons (\text{HO})\text{PR}_2)$ y la oxofilia del átomo de aluminio sugieren que es posible obtener **3** (Esquema 6).



Esquema 6. Síntesis del metaloligante **3** a partir de $\text{LAl}(\text{SH})_2$ ($\text{L} = \text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})]_2$; $\text{Ar} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) y $\text{H}(\text{O})\text{P}(\text{OEt})_2$.

Termodinámicamente, la fuerza directriz en la obtención de este compuesto es la diferencia de energía que existe entre los enlaces Al-O (585 kJ mol^{-1}) y Al-S (280 kJ mol^{-1})^[37] lo que resulta en una afinidad notable entre el aluminio y el oxígeno. Adicionalmente, la formación ligeramente no favorable de la unidad Al-O-P al transformar P=O (544 kJ mol^{-1}) a P-O (359 kJ mol^{-1})^[38] se compensa con la formación de enlaces energéticamente más fuertes Al-O (585 kJ mol^{-1}). La formación del subproducto H_2S ($\Delta H = -39.7 \text{ kJ mol}^{-1}$),^[39] que escapa del medio de reacción y

favorece el desplazamiento del equilibrio de reacción hacia la formación del metaloligante **3**.

Durante la síntesis de este compuesto se observó la presencia de dos subproductos: $(\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{S})(\text{OEt})_2)$ (**4**) y $\text{LAl}(\text{OEt})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2$ (**5**) que dificultaron el aislamiento de **3**, debido a que los compuestos **3**, **4** y **5** tienen una solubilidad similar. La formación de dichos subproductos puede disminuirse mediante la purificación de las materias primas. Por ejemplo, el porcentaje de formación de **5** puede disminuir significativamente (de 30% a menos de 3%) si el dietilfosfito se destila previo a su uso.

La formación de **4** resulta de la oxidación de **3** con trazas de azufre elemental provenientes de la síntesis del precursor $\text{LAl}(\text{SH})_2$ (**1**). Es posible eliminar este subproducto al utilizar $\text{P}(\text{nBu})_3$ en la síntesis de **1** para eliminar el exceso de azufre remanente en la reacción.

Adicionalmente, se observó que la velocidad de adición de los reactivos y las condiciones de reacción juegan un papel muy importante en la obtención de **3** como único producto. Es necesario llevar a cabo la reacción a baja temperatura y adicionar gota a gota y de manera discontinua una disolución de dietilfosfito en THF a una disolución de **1** en THF. Si la adición no se realiza de manera muy lenta se obtiene una mezcla de **3** y **5** aún después de destilar el dietilfosfito previo a su uso.

El compuesto **3** es soluble en los disolventes orgánicos comunes incluyendo hexano y pentano. Éste se obtuvo como un polvo de color blanco con un rendimiento del 96%. Por espectroscopía IR se exhibe la vibración de elongación S–H en ν 2572 cm^{-1} , mientras que su espectro de masas (EM-IE) presenta un pico correspondiente al ion molecular $[\text{M}^+]$ (614 m/z). Adicionalmente, en el espectro de RMN ^1H es posible observar la señal correspondiente al grupo hidrosulfuro S–H en $\delta = -0.53$ ppm. La formación de este compuesto fue confirmada mediante RMN ^{31}P por la presencia de una señal en $\delta = 126.7$ ppm en comparación con la materia prima $\text{H}(\text{O})\text{P}(\text{OEt})_2$ (δ 7.4 ppm). Finalmente, la RMN ^{27}Al muestra una señal en $\delta = 98$ ppm, que es congruente con aquéllas informadas para átomos de aluminio tetracoordinados.^[40]

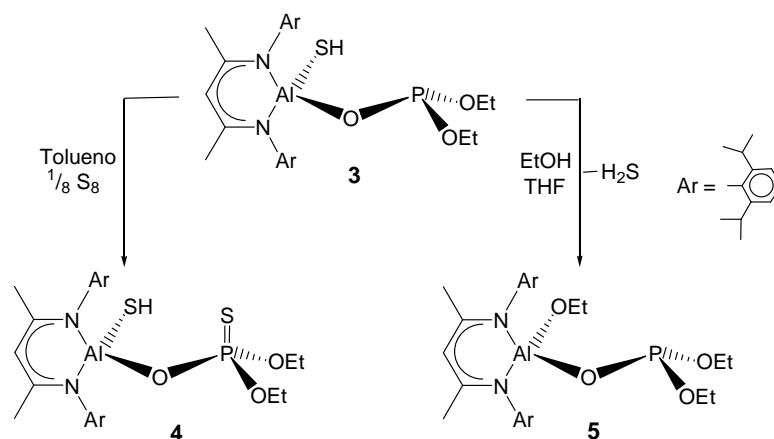
Es importante resaltar, que el compuesto **3** no tiene precedente y es el primer aluminofosfito monomérico que ha sido utilizado como precursor en la síntesis de aluminofosfitos heterobimetálicos. Éste puede coordinarse a átomos metálicos a través

de la unidad fosfito por el par libre de electrones sobre el átomo de fósforo, o mediante uno o dos átomos de oxígeno, y al átomo de azufre de grupo-SH.

5.2 Preparación de los compuestos $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{S})(\text{OEt})_2$ (**4**) y

$\text{LAl}(\text{OEt})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2$ (**5**)

El compuesto **4** se obtuvo mediante la reacción entre **3** y azufre elemental a temperatura ambiente (Esquema 7). El compuesto **4** es soluble en THF, tolueno y diclorometano pero insoluble en hexano, lo que facilita su purificación. Éste se aisló como un polvo de color blanco con un rendimiento del 76%. El espectro de IR de **4** presenta la vibración de elongación para el enlace S-H en ν 2569 cm^{-1} , mientras que en la espectrometría de masas (EM-IE) es posible observar el ion $[\text{M}-\text{H}]^+$ (645 m/z).



Esquema 7. Síntesis de metaloligantes **4** y **5**.

En el espectro de RMN ^1H se presenta la señal correspondiente al grupo hidrosulfuro S-H en $\delta = 0.55$ ppm, la cual se encuentra a campo más bajo que el ligante de partida **3** ($\delta = -0.53$ ppm) esto puede deberse a la interacción en disolución con azufre $\text{S}-\text{H}\cdots\text{S}(\text{P})$, aunque es importante señalar que dicha interacción no se observa en el estado sólido (sección 5.3). Adicionalmente el espectro de RMN ^{31}P exhibe una señal simple en $\delta = 58.0$ ppm, confirmando la oxidación del grupo fosfito con azufre. El espectro de RMN ^{27}Al presenta una señal en $\delta = 101$ ppm, la cual se encuentra en el intervalo observado para átomos de aluminio tetracoordinados. [40]

Por otra parte, aprovechando nuevamente la oxofilia del átomo de aluminio, el aluminofosfito **5** se preparó mediante la reacción a baja temperatura (-70 °C) entre **3** y una disolución de EtOH (0.2 M en THF) (ver Esquema 7). El producto resultante es soluble en los disolventes orgánicos comunes. El compuesto **5** se obtuvo con un

rendimiento del 74% y es un polvo blanco. El espectro de masas exhibe el ion molecular $[M^+]$ en 626 m/z. La formación de $\text{LAl(OEt)(}\mu\text{-O)P(OEt)}_2$ se confirma a través de los espectros de IR y RMN ^1H , ya que no se observa la señal correspondiente al grupo S–H. Sin embargo, es posible asignar por integración las señales correspondientes al grupo etoxi ($(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$) en $\delta = 1.29$ y 3.44 ppm.

Finalmente, el espectro de RMN ^{31}P para el compuesto **5** muestra una señal en $\delta = 126.1$ ppm, mientras que en el espectro de RMN ^{27}Al de **5** no fue posible identificar señal alguna. Este fenómeno ya ha sido observado con anterioridad, ya que las señales en los espectros de RMN ^{27}Al suelen ser muy anchas, debido al momento cuadrupolar de este núcleo.^[40]

5.3 Caracterización estructural de los compuestos **3** – **5**

Después de almacenar por varios días a -30°C las disoluciones saturadas de $(\text{LAl(SH)(}\mu\text{-O)P(OEt)}_2)$ (**3**), $(\text{LAl(SH)(}\mu\text{-O)P(S)(OEt)}_2)$ (**4**) y $(\text{LAl(OEt)(}\mu\text{-O)P(OEt)}_2)$ (**5**) en hexano, fue posible obtener cristales adecuados para el análisis por difracción de Rayos-X (Figuras 7–9). El compuesto **3** cristaliza en el grupo espacial triclinico $P\bar{1}$ con una molécula en la unidad asimétrica, mientras que los compuestos **4** y **5** cristalizan en el grupo espacial ortorrómbico $P2_12_12_1$ y $Pbcm$, respectivamente, ambos con una molécula en la unidad asimétrica. En la Tabla 1 se muestran las distancias y ángulos de enlace selectos para los compuestos **3** – **5**.

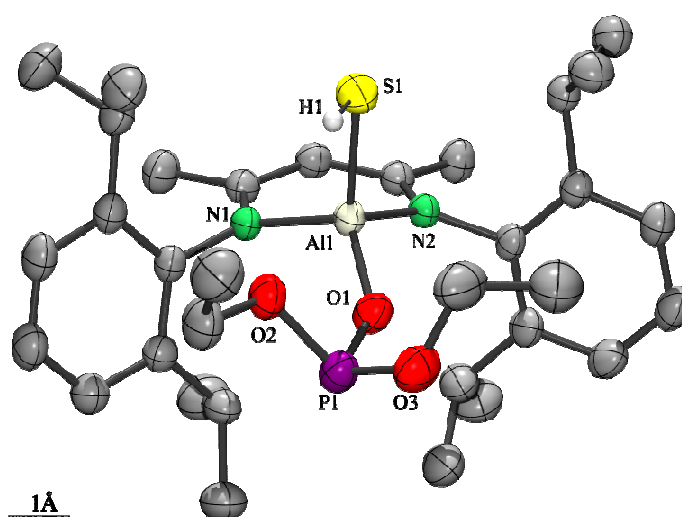


Figura 7. Estructura molecular de $\text{LAl(SH)(}\mu\text{-O)P(OEt)}_2$ (**3**). Los elipsoides térmicos se encuentran al 50 % de probabilidad.

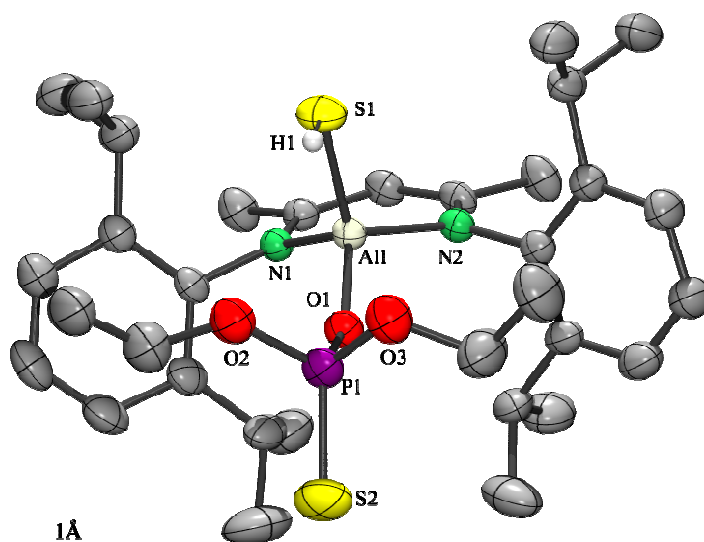


Figura 8. Estructura molecular de $\text{LAl(SH)(}\mu\text{-O)P(S)(OEt)}_2$ (**4**). Los elipsoides térmicos se encuentran al 50 % de probabilidad.

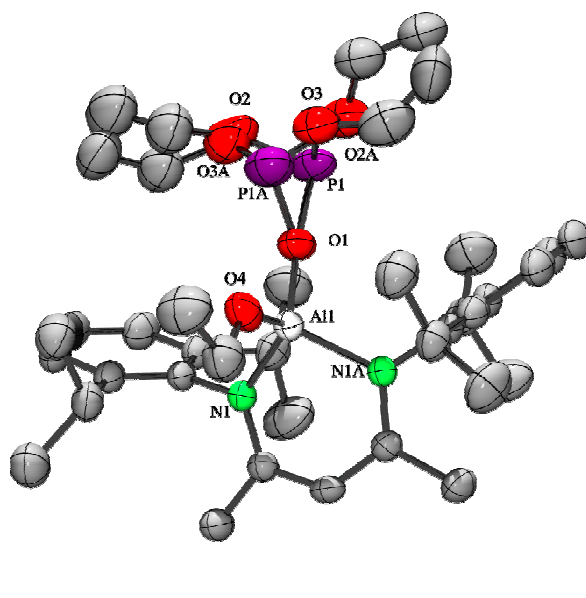


Figura 9. Estructura molecular de $\text{LAl(OEt)(}\mu\text{-O)P(OEt)}_2$ (**5**). Los elipsoides térmicos se encuentran al 40 % de probabilidad.

En los tres compuestos aluminofosfito (**3** – **5**), el átomo de aluminio posee una geometría tetraédrica distorsionada. Éste se encuentra coordinado a dos átomos de nitrógeno del ligante β-dicetiminato. Los dos sitios de coordinación restantes están ocupados por átomos de azufre y oxígeno (**3** y **4**), y dos átomos de oxígeno (**5**).

Las distancias de enlace Al–S para **3** y **4**, son 2.217(1) y 2.208(1) Å, respectivamente, las cuales son comparables con la suma de los radios covalentes (2.220 Å), y con otros compuestos que presentan enlaces Al–SH previamente informados: LAl(SH)_2 (prom. 2.220 Å) y $\text{LAl(SH)(}\mu\text{-O)Si(OH)(O}^t\text{Bu)}_2$ (2.222(1) Å). [32, 36] A su vez, es

significativamente más larga que aquélla informada para $[\text{C}_t\text{H}^+][\text{LAl}(\text{SH})(\text{S})]^-$ ($[\text{C}_t\text{H}^+] = \text{N},\text{N}'\text{-bis-}i\text{-ter-butylimidazol}(1^+)$) (2.116(1) Å),^[41a] aunque más corta que la encontrada en $(\text{Ph}_2\text{PS}_2)_3\text{Al}$ (prom. 2.427 Å).^[41b] Adicionalmente, la distancia Al–O(Et) (1.764(2) Å) para **5** es más corta que la suma de radios covalentes de aluminio-oxígeno (1.910 Å) y es mayor que las informadas para $\text{LAl}(\text{OH})_2$ (1.711(2) Å), $\text{LAl}(\text{OH}\cdot\text{thf})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (1.715(3) Å),^[30, 36] y $[(^t\text{BuO})_3\text{SiO}]_2\text{Al}[(\mu\text{-O})_2\text{P}-(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2\text{Al}(\text{Me})\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ (1.703(4) Å)^[41c]

Por otro lado, las distancias de enlace Al–O(P) para los compuestos **3**, **4** y **5**, son 1.723(2), 1.740(2) y 1.709(2) Å, respectivamente, y concuerdan con los valores observados para átomos de aluminio tetracoordinados (1.659 – 2.055 Å).^[42a] El ángulo de enlace P(1)–O(1)–Al(1) para los compuestos aluminofosfito es 140.7(1)° (**3**), 144.3(1)° (**4**) y 164.8(1)° (**5**). En el caso de **3** y **4** este parámetro se encuentra en la media del intervalo informado para compuestos que exhiben dicho ángulo (113.5 – 175.5°)^[42b] (ver Tabla 1 y Figuras 7–9).

Las distancias Al–O ya mencionadas para **3** – **5** son más cortas que aquéllas reportadas para $[(\text{MeOH})\text{Alsalen}(^t\text{Bu})\{\text{OMePO}_2(\text{O})\}\text{Alsalen}(^t\text{Bu})\{\text{OMePO}_2(\text{O})\}\text{Alsalen}(^t\text{Bu})]\text{Br}$; (salen = N,N'-bis-3,5-di-*ter*-butilsalicilidenoetilendiamina) Al–O(P) (1.883(3) Å), para $[\text{MeAlNDipp}]_3\cdot 2\text{OP}(\text{OMe})_3$; (Dipp = 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃), Al–O(P) (1.865(2) Å) y $[\text{Me}_2\text{AlO}_2\text{P}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$ (1.767(4) Å). Adicionalmente, el ángulo Al–O–P para estos últimos (153.4(2)°, 148.6(1)° y 156.6(3)°, respectivamente), es más obtuso que aquéllos encontrados en los compuestos **3** y **4**, pero más agudos que en el caso de **5**, probablemente debido a la naturaleza de los ligantes periféricos.^[43–45]

Es interesante resaltar que, en la estructura molecular del compuesto **5** la unidad de fosfito presenta desorden posicional y ocupa dos posiciones diferentes (9:1). Esto puede ser explicado como una inversión en la configuración de la unidad fosfito. Normalmente, los compuestos de nitrógeno trivalente sufren una inversión rápida que interconvierte a los enantiómeros. En el caso del fósforo, esta inversión es mucho más lenta, de modo que es posible aislar las fosfinas quirales a diferencia de los compuestos análogos con nitrógeno. Por ejemplo, las metilpropilfenilfosfinas *R* y *S* tienen configuraciones estables durante varias horas a 100 °C. Adicionalmente se ha observado que las reacciones de sustitución nucleofílica para derivados de fósforo acíclicos proceden mediante la inversión de la configuración de dicho grupo.^[46]

Tabla 1. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlaces selectos para los aluminofosfitos **3** – **5**.

Compuesto	3	4	5
Al(1)–N(1)	1.891(2)	1.881(2)	1.880(2)
Al(1)–N(n) ^a	1.883(2)	1.886(2)	1.880(2) ^d
Al(1)–O(1)	1.723(2)	1.740(2)	1.709(2)
Al(1)–X ^b	2.217(1)	2.208(1)	1.764(3)
P(1)–O(1)	1.564(2)	1.537(2)	1.544(3), 1.555(5) ^c
P(1)–O(2)	1.643(2), 1.65(1)	1.570(2)	1.663(5), 1.640(1) ^c
P(1)–O(3)	1.611(3), 1.65(1)	1.568(3)	1.622(5), 1.650(10) ^c
P(1)–S(2)		1.938(1)	
N(1)–Al(1)–N(n) ^a	99.0(1)	98.5(1)	98.1(1) ^c
O(1)–Al(1)–X ^b	115.6(1)	110.1(1)	111.3(1)
P(1)–O(1)–Al(1)	140.7(1)	144.3(1)	164.8(1), 126.7(5) ^c
O(1)–P(1)–O(3)	105.1(1), 91.0(8)	106.5(1)	103.6(2), 100.2(1) ^c
O(1)–P(1)–O(2)	94.8(1), 99.1(7)	107.2(1)	98.0(2), 101.3(1) ^c
O(3)–P(1)–O(2)	103.2(1), 101(1)	97.0(1)	99.6(3), 98.5(1) ^c

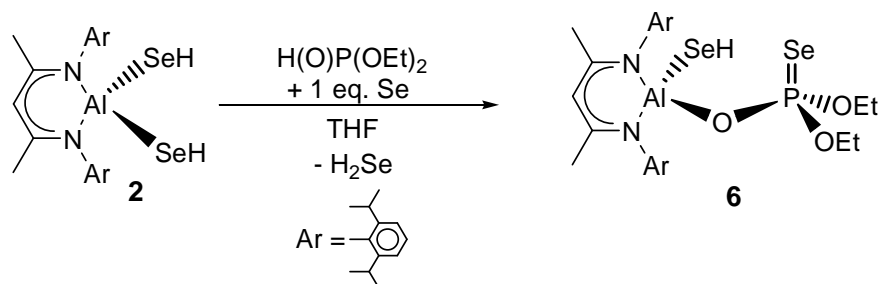
a) n = 2 para **3** y **4**; n = 1A para **5**. b) X = S(1) para **3** y **4**; O(4) para **5**. c) El segundo número corresponde a las distancias de enlace y los ángulos para los átomos, O(2A) y O(3A), de la segunda posición de la unidad PO₃ d) La operación de simetría para generar el átomo N(1A) es: x, y, -z+1/2.

Como se discutirá más adelante, en las secciones II y IV, el compuesto **5** es bastante estable bajo atmósfera inerte y descompone de manera lenta en atmósfera normal en comparación con los otros ligantes y los compuestos heterobimetálicos sintetizados en este trabajo. Además este ligante se obtuvo en repetidas ocasiones y a través de diferentes experimentos. Lo anterior nos hace sugerir a **5** como una especie termodinámicamente más favorable y estable en comparación con los demás ligantes presentados en este trabajo.

5.4 Preparación de LAl(SeH)(μ-O)P(Se)(OEt)₂ (**6**)

Siguiendo el procedimiento utilizado para la preparación del ligante **3**, se llevó a cabo la reacción entre LAl(SeH)₂ (**2**)^[33] y H(O)P(OEt)₂, sin embargo, durante la caracterización del producto obtenido se observó la formación de trazas de LH y mezcla de LAl(SeH)(μ-O)P(OEt)₂ y LAl(SeH)(μ-O)P(Se)(OEt)₂. Esto se explica por medio de lo siguiente: Por un lado, la presencia de H₂Se, que se forma como subproducto en la reacción, puede descomponer en H₂ y selenio metálico y oxidar al grupo fosfito. Por otro lado, la descomposición del precursor **2** podría ser la causa, ya que éste autocondensa formando la especie [LAl(SeH)]₂Se.^[47]

Por lo tanto, se realizó nuevamente la reacción, esta vez se añadió un equivalente de selenio elemental y se obtuvo el compuesto **6** como producto mayoritario. [48] El compuesto **6** no fue utilizado en reacciones posteriores debido a la toxicidad y las condiciones de manipulación del selenio. Adicionalmente **6** descompone, aún en atmósfera inerte, al igual que el precursor $\text{LAl}(\text{SeH})_2$ (**2**), –éste último es menos estable que **1**– y no puede almacenarse por tiempo prolongado. (Esquema 8)



Esquema 8. Preparación del compuesto $\text{LAl}(\text{SeH})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{Se})(\text{OEt})_2$ (**6**).

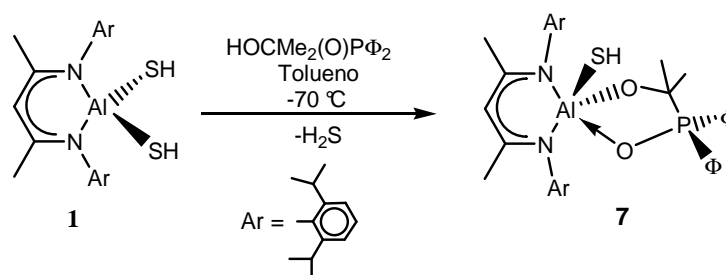
El ligante **6** es soluble en todos los disolventes orgánicos comunes y se obtuvo como un polvo de color anaranjado con un rendimiento de 39%. En el espectro de infrarrojo puede observarse una señal en ν 2545 cm^{-1} correspondiente a la elongación de Se–H. En RMN ^1H es posible observar la señal correspondiente al grupo hidroselenuro Se–H en $\delta = -2.83$ ppm. Mientras que el espectro de RNM de ^{31}P muestra una señal en $\delta = 55.3$ ppm, el cual es característico para el átomo de fósforo en estado de oxidación V en este tipo de compuestos. En espectrometría de masas se observa el ion molecular en 742 m/z .

5.5 Preparación de $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{CMe}_2\text{P}(\text{O})\Phi_2$ (**7**)

A partir de los resultados obtenidos con los ligantes aluminofosfito, se modificó el entorno estérico y electrónico de este tipo de compuestos, reemplazando el grupo $-(\text{O})\text{P}(\text{OEt})_2$ por el grupo $-(\text{O})\text{P}\Phi_2$, con el fin de determinar la influencia del efecto estérico y electrónico alrededor del átomo de fósforo, sobre la estabilidad y reactividad de los ligantes resultantes. Se utilizó el óxido de la difenilfosfina ($\text{H}(\text{O})\text{P}\Phi_2$), el cual presenta reacciones de desproporción por lo que es necesario protegerlo durante su almacenamiento con acetona para formar un aducto, sin embargo, se lleva a cabo un rearrreglo en la formación del aducto, dando lugar a la formación de un alcohol ($\Phi_2\text{P}(\text{O})\text{CMe}_2\text{OH}$) como se discutirá más adelante.[49, 50] Esto permite almacenar al óxido de la difenilfosfina por tiempos prolongados aún en atmósfera normal.

Adicionalmente es posible llevar a cabo la eliminación de acetona por calentamiento del aducto al vacío y obtener el $\text{H(O)P}\Phi_2$ libre.^[50]

Se preparó el compuesto **7** a partir de LAl(SH)_2 (**1**) y el aducto de acetona de la difenilfosfina, $\Phi_2\text{P(O)CMe}_2(\text{OH})$, con la finalidad de conocer la estabilidad de dicho aducto en la formación de la unidad Al-O-P (Esquema 9).



Esquema 9. Síntesis $\text{LAl(SH)(}\mu\text{-O)CMe}_2\text{P(O)}\Phi_2$ (**7**).

El compuesto **7** es insoluble en hexano, y se obtuvo como un polvo de color blanco con un rendimiento de 57%. El espectro de IR para este compuesto presenta la banda de elongación para el enlace S–H en ν 2493 cm^{-1} . El espectro de masas por impacto electrónico del compuesto **7** exhibe una señal en 678 m/z correspondiente a la pérdida del fragmento cetona ($-\text{OCMe}_2$) y otra señal en 663 m/z correspondiente a la pérdida de un grupo metilo. En RMN de ^1H se observa una señal simple en $\delta = -0.85$ ppm, correspondiente al grupo $-\text{SH}$, además se observa un doblete en $\delta = 0.84$ ppm ($^3J_{\text{P-H}} = 6$ Hz), que se atribuye a los grupos metilo del grupo cetona ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$) acoplados al átomo de fósforo. El espectro de RMN ^{31}P presenta una señal simple en $\delta = 52.7$ ppm, la cual es congruente con un átomo de fósforo en estado de oxidación V. Sin embargo, en RMN ^{27}Al no se pudo identificar ninguna señal.

Es importante mencionar, que el aducto ($\Phi_2\text{P(O)CMe}_2(\text{OH})$) reacciona con **1** en la formación de **7** a través de una reacción de alcoholisis sin presentar el equilibrio tautomérico ($\text{H(O)PR}_2 \rightleftharpoons (\text{HO)PR}_2$), como en el caso del dietilfosfito en la formación de **3**.

En primer lugar, el átomo de oxígeno del fragmento alcohol (proveniente de la acetona) se une al átomo de aluminio mediante la formación de un enlace covalente. Posteriormente, el átomo de oxígeno sobre el átomo de fósforo se coordina al átomo de

aluminio formando un enlace de tipo donador-aceptor, dando lugar a la formación de un anillo de cinco miembros (ver sección 5.7 y figura 10).

Por otra parte, para este tipo de compuestos se esperan señales en el espectro de RMN ^1H para los grupos $-\text{EH}$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) a campo bajo, debido a la cercanía con el centro ácido de Lewis del átomo de aluminio.^[51] Sin embargo, los desplazamientos químicos de las señales correspondientes a dichos grupos en los compuestos **3** – **9** aparecen a campo alto. Previamente se ha mencionado que las señales alrededor de 5 ppm, correspondientes al protón en la posición γ del ligante β -dicetiminato, son útiles para identificar y comprobar la pureza de los compuestos obtenidos. A continuación se muestran en la Tabla 2 los desplazamientos químicos para dicho protón en los compuestos **3** – **9**.

Tabla 2. Desplazamientos químicos para LH ($\text{L} = \text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})]_2^-$; $\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) y los compuestos **3**–**9**.

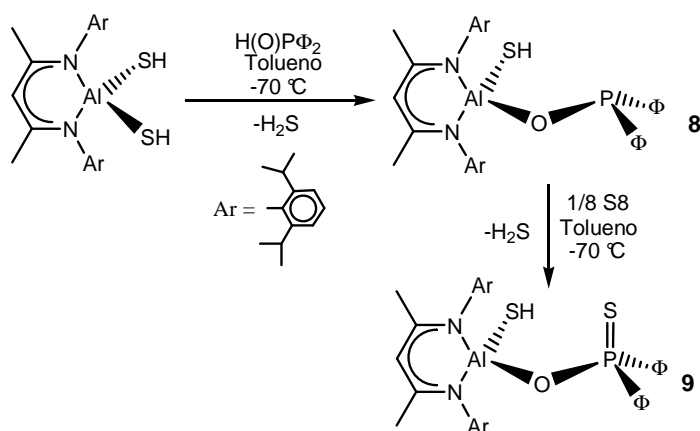
Compuesto	$\gamma\text{-H}$ (ppm)	$\delta(-\text{EH})$ (ppm)
LH	4.86	–
$\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2$ (3)	4.86	–0.53
$\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{S})(\text{OEt})_2$ (4)	4.85	0.55
$\text{LAl}(\text{OEt})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2$ (5)	4.86	–
$\text{LAl}(\text{SeH})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{Se})(\text{OEt})_2$ (6)	4.88	–2.83
$\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{CMe}_2\text{PO}\Phi_2$ (7)	5.18	–0.85
$\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{P}\Phi_2$ (8)	5.26	–1.22
$\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{S})\Phi_2$ (9)	5.38	0.1

5.6 Preparación de $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{P}\Phi_2$ (**8**) y $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{S})\Phi_2$ (**9**)

Como siguiente paso, se llevó a cabo la eliminación de acetona del compuesto $\Phi_2\text{P}(\text{O})\text{CMe}_2(\text{OH})$, mediante calentamiento a 150 °C, al vacío y por un tiempo no mayor a 10 minutos, para liberar el $\text{H}(\text{O})\text{P}\Phi_2$ y hacerlo reaccionar con **1**.^[50] Como se mencionó en la sección 5.5, el óxido de difenilfosfina desproporciona, formando $\text{HP}\Phi_2$ y $(\text{HO})\text{P}(\text{O})\Phi_2$, por lo que temperaturas mayores o tiempos prolongados de calentamiento dan como resultado la descomposición del óxido de difenilfosfina. También se observó que a temperaturas y tiempos de evacuación menores se obtienen mezclas de $\Phi_2\text{P}(\text{O})\text{CMe}_2(\text{OH})$ y $\text{H}(\text{O})\text{P}\Phi_2$. Por ello se requiere especial cuidado al eliminar la acetona.

Se llevó a cabo la reacción entre $\text{LAl}(\text{SH})_2$ (**1**) y $\text{H}(\text{O})\text{P}\Phi_2$, dando lugar al compuesto $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{P}\Phi_2$ (**8**). De manera análoga a la preparación de **4**, el compuesto **9** se hizo reaccionar con azufre elemental a temperatura ambiente para obtener el compuesto $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{S})\Phi_2$ (**9**) (Esquema 10).

Los compuestos obtenidos fueron caracterizados por los métodos espectroscópicos comunes. **8** y **9** son solubles en disolventes polares. Ambos compuestos se obtuvieron como polvos de color blanco con un rendimiento del 48% (**8**) y 74% (**9**). Los espectros de IR muestran la vibración de elongación S–H en $\tilde{\nu}$ 2627 (**8**) y 2586 (**9**) cm^{-1} . El espectro de masas (EM-IE) muestra un pico correspondiente al ion molecular $[\text{M}^+]$ (678 m/z) en el caso de **8**.



Esquema 10. Síntesis de metaloligantes **8** y **9**.

Mediante RNM de ^1H se presenta la señal del grupo hidrosulfuro en $\delta = -1.22$ (**8**) y 0.1 (**9**) ppm. El desplazamiento químico de dicha señal en **9** se encuentra a campo más alto que en el caso de **8**, nuevamente puede proponerse una interacción en disolución con el átomo de azufre $\text{S}-\text{H}\cdots\text{S}(\text{P})$. Los desplazamientos químicos observados en RMN ^{31}P son característicos para cada uno de los compuestos obtenidos, ambos presentan señales simples, en $\delta = 96.4$ ppm para **8** y $\delta = 69.3$ ppm, para **9**. Mientras que en los espectros de RMN ^{27}Al para $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{P}\Phi_2$ (**8**) y $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{S})\Phi_2$ (**9**) no fue posible identificar señal alguna.

Cabe señalar, que los ligantes sintetizados a partir del óxido de difenilfosfina (**7**, **8**, y **9**) se obtienen con menor rendimiento y la purificación de éstos es más complicada comparada con los ligantes aluminofosfito (**3**, **4** y **5**), debido en gran parte a las condiciones de manipulación del óxido de la difenilfosfina. Aunado a esto, la cristalización (a baja temperatura) de estos ligantes es más lenta y se ha observado la

formación de polvo policristalino o la descomposición de estos compuestos. En el caso de **9** no fue posible obtener cristales adecuados para la determinación de su estructura cristalina.

5.7 Caracterización estructural de los compuestos **7** y **8**

Fue posible obtener monocristales de los compuestos (**LAl**(SH)(μ -O)PCMe₂PO Φ ₂ (**7**) y (**LAl**(SH)(μ -O)P Φ ₂ (**8**) a partir de disoluciones saturadas en THF (**7**) y tolueno (**8**) a – 30 °C después de varios días (Figuras 10 y 11). El compuesto **7** cristaliza en el grupo espacial triclinico $P\bar{1}$ con una molécula en la unidad asimétrica, mientras que **8** cristaliza en el grupo espacial monoclinico $P2_1/n$ con una molécula en la unidad asimétrica. En la Tabla 3 se muestran las distancias y ángulos de enlace selectos para los compuestos **7** y **8**.

Para el compuesto **LAl**(SH)(μ -O)CMe₂P(O) Φ ₂ (**7**) el átomo de aluminio se encuentra pentacoordinado y presenta una geometría de pirámide cuadrada distorsionada (PBC). El átomo de aluminio se encuentra coordinado a dos átomos de nitrógeno del ligante β -dicetiminato, los sitios de coordinación restantes están ocupados por un átomo de azufre y dos de oxígeno.

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

Compuesto	7	8
Al(1)–N(1)	1.936(3)	1.880(2)
Al(1)–N(2)	2.001(3)	1.883(3)
Al(1)–O(1)	1.959(2), 1.787(2) ^a	1.737(2)
Al(1)–S(1)	2.277(2)	2.223(1)
P(1)–O(1)	1.516(2)	1.605(2)
N(1)–Al(1)–N(2)	92.3(1)	97.6(1)
O(1)–Al(1)–S(1)	92.4(1)	109.9(1)
P(1)–O(1)–Al(1)	118.2(1)	128.8(1)

^a El segundo número corresponde a la distancia de enlace para el átomo O2 (**7**) (Ver figura 10).

Se ha propuesto que los compuestos pentacoordinados pueden clasificarse en bipirámides trigonales (BPT), pirámides de base cuadrada (PBC) o bien, como estructuras distorsionadas, que son intermedios entre las geometrías BPT y PBC.^[52b, 37c] Una manera para determinar cuantitativamente el grado de distorsión para dichas geometrías está expresada por el valor de “ τ ”. De esta manera, una pirámide de base

cuadrada regular tiene un valor τ igual a cero, mientras que τ para una bipirámide trigonal regular es igual a uno. [52a] El compuesto **7** tiene un valor de τ igual a 0.228, este valor permite proponer una geometría de tipo pirámide de base cuadrada distorsionada para $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{CMe}_2\text{P}(\text{O})\Phi_2$.

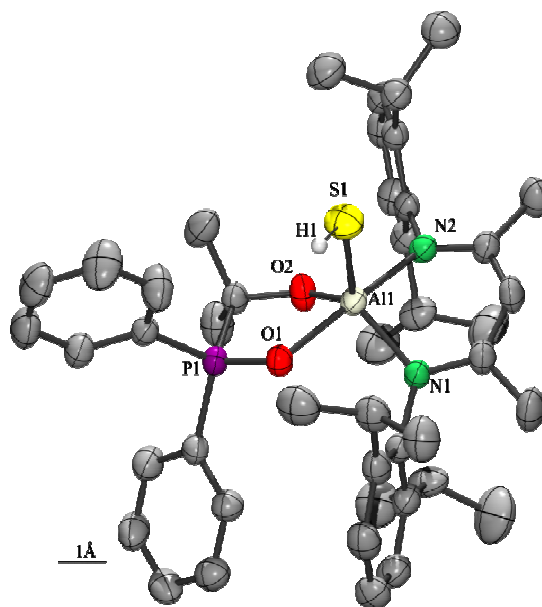


Figura 10. Estructura molecular de $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{CMe}_2\text{P}(\text{O})\Phi_2$ (**7**). Los elipsoides térmicos se encuentran al 50 % de probabilidad.

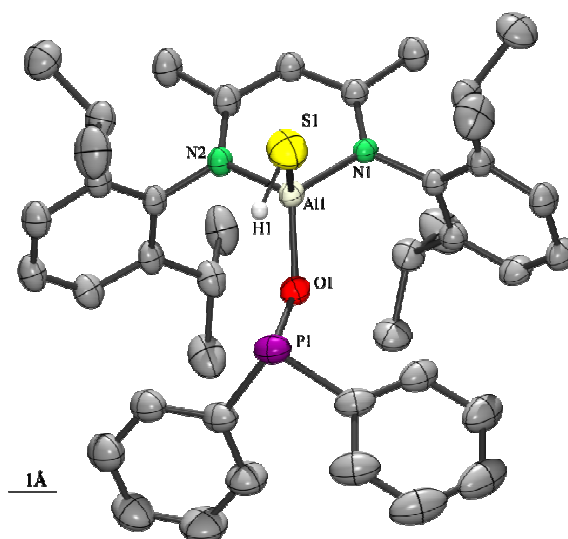


Figura 11. Estructura molecular de $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{P}\Phi_2$ (**8**). Los elipsoides térmicos se encuentran al 50 % de probabilidad.

En el compuesto $\text{LAl(SH)(}\mu\text{-O)P}\Phi_2$ (**8**), el átomo de aluminio posee una geometría tetraédrica distorsionada. Éste se encuentra coordinado a dos átomos de nitrógeno del ligante β -dicetiminato y por un átomo de azufre y otro de oxígeno

Las distancias de enlace Al(1)-S(1) para $\text{LAl(SH)(}\mu\text{-O)CMe}_2\text{PO}\Phi_2$ (**7**) y $\text{LAl(SH)(}\mu\text{-O)PPh}_2$ (**8**) son 2.277(2) y 2.223(1) Å, respectivamente. Éstas son menores a la suma de radios covalentes (2.370 Å) y se encuentran dentro del intervalo informado para el enlace Al-S en los compuestos análogos; LAl(SH)_2 (prom. 2.220 Å), $\text{LAl(SH)(}\mu\text{-O)P(OEt)}_2$ (2.217(1)Å) y $\text{LAl(SH)(}\mu\text{-O)Si(OH)(O}^t\text{Bu)}_2$ (2.222(1) Å).^[32, 36]

Los ángulos de enlace P(1)-O(1)-Al(1) para **8** y **7** son 128.7(1)° y 118.2(1)°, respectivamente, siendo este último el ángulo más agudo de todos los compuestos aquí presentados, presumiblemente causado por el carácter donador-aceptor de éste.

Adicionalmente, la distancia de enlace P-O para **7** corresponde a un enlace doble (1.516(2) Å), y es más corta que aquella encontrada para un enlace sencillo en **8** (1.605(2) Å). Las distancias de enlace, Al-O(P) 1.959(2) Å y $\text{Al-O(CMe}_2\text{)}$ 1.787(2) Å, para **7**, se encuentran en dentro de los intervalos informados para las distancias de enlace Al-O(R) y Al-O(P) , respectivamente.^[42, 53]

La distancia de enlace Al-O(P) en el compuesto **7** (1.959(2) Å) es más larga que la encontrada en el aducto $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{Al}\cdot\text{OP}\Phi_3$, (1.840(1) Å) y en $\Phi_2\text{PO}_2\text{-Al}^{\text{III}}\text{TPP}$; (TPP- H_2 = meso-tetrafenilporfirina) (1.850 Å). Sin embargo, en el compuesto **8** (1.737(2) Å) dicha distancia es más corta, debido al mayor carácter de covalente del enlace Al-O(P) en este compuesto.^[44, 54]

Es interesante señalar que los metaloligantes presentados constituyen los primeros ejemplos de aluminofosfitos y aluminofosfinitos moleculares solubles y reactivos. Estructuralmente, estos compuestos no existen compuestos similares con conectividades de este tipo. Aunque se han informado compuestos que tienen la conectividad Al-O-P , dichos compuestos exhiben una reactividad limitada o nula lo que impide explorar sus propiedades como precursores moleculares de compuestos multimetálicos.^[44, 45, 54]

Finalmente, al comparar la distancia de enlace Al-N entre todos los metaloligantes obtenidos y la materia prima LAl(SH)_2 (1.891(1) Å), se observó que todas son menores a la suma de radios covalentes (1.93 Å) y, que no hay una variación

significativa en dicho enlace, con excepción de aquella observada en el compuesto $\text{LAl(SH)(}\mu\text{-O)CMe}_2\text{PO}\Phi_2$ (**7**) (prom. 1.968 Å). Lo anterior probablemente se debe a la formación de los enlaces Al-O, los cuales son más fuertes, –dada la oxofilia del átomo de aluminio– y por ello la distancia de enlace Al-N incrementa de manera significativa para **7** con respecto a los metaloligantes **3**, **4**, **5** y **8**.

II. Modificación de los ligantes aluminofosfito con diversos grupos funcionales como: Al–OH, Al–OEt y Al–NH₂

A partir de los resultados obtenidos en la sección I, se intentó la modificación del grupo funcional –SH, reemplazándolo por el grupo –OH y/o –NHR (R = alquilo), lo que permitiría extender el campo de estudio de la reactividad de este tipo de ligantes. Por ello se intentó la reacción de hidrólisis controlada de los compuestos $\text{LAl(SH)(}\mu\text{-O)P(OEt)}_2$ (**3**) y $\text{LAl(SH)(}\mu\text{-O)PPh}_2$ (**8**), para probar la reactividad de los productos resultantes en la preparación de compuestos heterobimetálicos. Sin embargo, los experimentos de hidrólisis realizados bajo diversas condiciones de reacción dieron lugar a los productos de descomposición para los compuestos **3** y **8**, identificándose las materias primas LH y H(O)P(OEt)_2 como principales productos de descomposición.

5.8 Preparación del aluminofosfito $\text{LAl(OH)(}\mu\text{-O)P}\Phi_2$ (**8'**)

Durante purificación por cristalización fraccionada a baja temperatura del compuesto **8**, ocurrió una reacción de hidrólisis no deseada de éste. Al determinar la estructura del compuesto por difracción de rayos X se observaron dos estructuras diferentes $\text{LAl(SH)(}\mu\text{-O)P}\Phi_2$ (**8**) y $\text{LAl(OH)(}\mu\text{-O)P}\Phi_2$ (**8'**) en una proporción 62:38. Esto demuestra la sensibilidad de este tipo de ligantes a la humedad, y a su vez sugiere la posibilidad de llevar a cabo la hidrólisis controlada de los ligantes previamente sintetizados. (Figura 12)

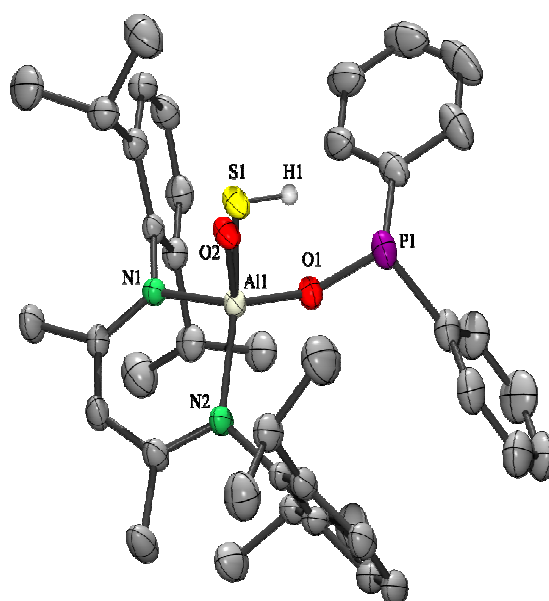
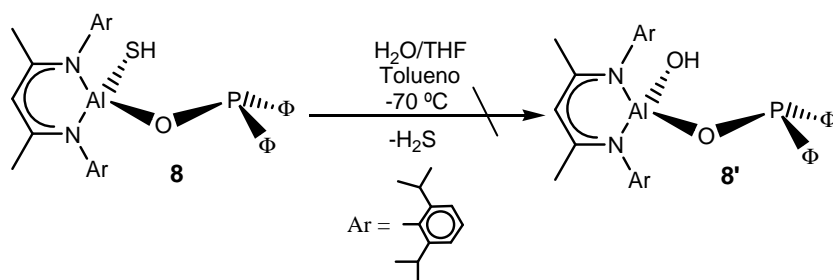


Figura 12. Estructura cristalina de los compuestos cocrystalizados $\text{LAl(SH)(}\mu\text{-O)P}\Phi_2$ (**8**) y de $\text{LAl(OH)(}\mu\text{-O)P}\Phi_2$ (**8'**) (62:38). Los elipsoides térmicos se encuentran al 50 % de probabilidad.

En consecuencia, se hizo reaccionar **8** con una disolución de $\text{H}_2\text{O/THF}$ 0.5 M en tolueno a baja temperatura y se dejó en agitación por una hora (Esquema 11). La mezcla de reacción se aisló y se obtuvo un sólido de color blanco y consistencia viscosa. El espectro de IR no exhibe señal alguna correspondiente a la banda de elongación para el enlace S–H, tampoco para el enlace O–H. Mediante RMN ^1H es posible identificar los desplazamientos químicos correspondientes al ligante LH, así como los grupos fenilo del óxido de difenilfosfina. El espectro de RMN ^{31}P exhibe varias señales correspondientes al compuesto $\text{LAl(SH)(}\mu\text{-O)P}\Phi_2$ (**8**) (96.4 ppm), $\text{H(O)P}\Phi_2$ (35.1 ppm) y otras que no fue posible identificar (52.1 y 11.4 ppm). La evidencia experimental sugiere que la formación del compuesto **8'** se lleva a cabo de manera más lenta o en presencia de una menor concentración de H_2O .



Esquema 11. Preparación del compuesto $\text{LAl(OH)(}\mu\text{-O)P}\Phi_2$ (**8'**).

5.9 Preparación del aluminofosfito $\text{LAl(OH)(}\mu\text{-O)P(OEt)}_2$ (**3'**)

De manera análoga al compuesto **8**, se llevó la reacción de hidrólisis del ligante $\text{LAl(SH)(}\mu\text{-O)P(OEt)}_2$ (**3**). Para controlar la estequiometría de la reacción se utilizó una disolución de $\text{H}_2\text{O/THF}$ 0.5 M. (Esquema 12) Se hicieron variaciones en los tiempos de reacción (0.5 - 36 h), temperatura (-70 a 80 °C) y disolvente de reacción. En la mayoría de los espectros de RMN ^1H , se observó la formación de ligante LH, ver figura 13, y trazas de los grupos $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ del precursor H(O)P(OEt)_2 .

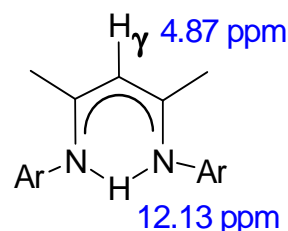
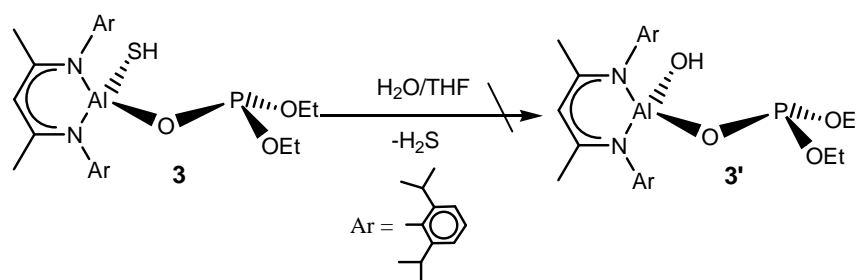


Figura 13. Desplazamientos representativos de LH.

El espectro de RMN ^{31}P presenta una señal simple en 7.97 ppm, que corresponde al desplazamiento químico para H(O)P(OEt)_2 . En algunos casos se observaron trazas del compuesto **3** y un producto de oxidación en 55.6 ppm. En el espectro de IR se observa la banda de elongación para el enlace S-H en ν 2475 cm^{-1} . Nuevamente, no se encontró evidencia de la formación del producto de hidrólisis deseado.

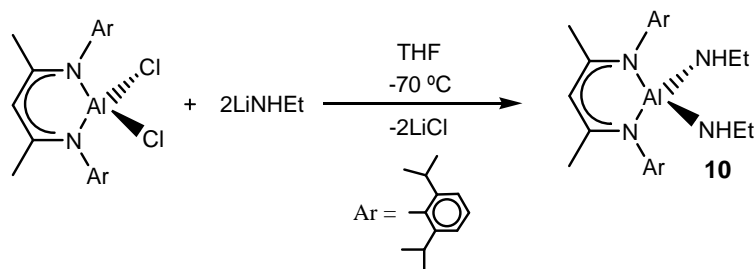


Esquema 12. Preparación del compuesto $\text{LAl(OH)(}\mu\text{-O)P(OEt)}_2$ (**3'**).

5.10 Preparación del precursor LAl(NHET)_2 (**10**)

Se llevó a cabo la síntesis de LAlCl_2 ,^[55] como materia prima en la preparación del precursor alternativo LAl(NHET)_2 (**10**),^[56] con la finalidad de probar la preparación de **3'** sin productos de descomposición (esquema 13). Las amidas monoméricas de aluminio pueden utilizarse como precursores para la obtención de compuestos hidroxialuminofosfito de manera análoga al procedimiento utilizado para la obtención del hidroxigalofosfito $\text{LGa(OH)(}\mu\text{-O)P(OEt)}_2$ a partir de LGa(NHET)_2 ,^[57] aprovechando la alta reactividad del enlace Al-N.^[57a]

Adicionalmente las reacciones con este tipo de precursores dan como resultado subproductos volátiles, lo que facilita la purificación de los compuestos obtenidos.



Esquema 13. Síntesis de LAl(NHEt)_2 (**10**).

El compuesto **10** fue preparado a partir de LAlCl_2 y la sal de litio de etilamina (LiNHC_2H_5). La sal de litio de la etilamina es altamente reactiva, incluso se descompone en disolución a temperatura ambiente si no es estabilizada por algún agente coordinante (TMEDA o PMDETA por ejemplo).^[58] Por lo tanto, es necesario prepararla a baja temperatura justo antes de utilizarla para posteriormente agregarla lentamente a una disolución fría de LAlCl_2

El compuesto **10** es soluble en todos los disolventes orgánicos comunes incluyendo hexano y pentano. La amida de aluminio **10** es un polvo blanco y se obtuvo con un rendimiento del 62%. Espectroscopía IR muestra la vibración de elongación N–H en ν 3381 cm^{-1} , la cual es comparable con las amidas $\text{LAl(NH}_2)_2$ (ν 3396 cm^{-1}) y LGa(NHR)_2 (R = Et (ν 3381 cm^{-1}), $i\text{Pr}$ (ν 3371 cm^{-1}), $n\text{Bu}$ (ν 3379 cm^{-1})).^[54a,55] El espectro de masas (EM-IE) exhibe un pico correspondiente al ion $[\text{M}^+]$ (532 m/z) y $[\text{M} - \text{NHEt}]^+$ (488 m/z). Mediante RMN ^1H es posible observar la señal correspondiente al grupo amida N–H en $\delta = -0.29\text{ ppm}$. Adicionalmente se identificaron las señales correspondientes al ligante orgánico **L**, la señal asociada al protón- γ se encuentra en $\delta = 4.92\text{ ppm}$. Mientras, en el espectro de RMN ^{27}Al no fue posible identificar señal alguna. Como se mencionó antes, este fenómeno ya ha sido observado con anterioridad.^[40]

5.11 Caracterización estructural del compuesto **10**

Después de almacenar por varias horas una solución saturada de **10** en pentano a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ se obtuvieron cristales incoloros y adecuados para la determinación de su estructura por difracción de rayos-X (Figura 14). El compuesto **10** cristaliza en el grupo espacial monoclinico $P2_1/n$ con una molécula en la unidad asimétrica.

El átomo de aluminio en **10** posee una geometría tetraédrica distorsionada. Éste se encuentra coordinado a dos átomos de nitrógeno del ligante β -dicetiminato (*endo*) y los dos sitios de coordinación restantes están ocupados por dos átomos nitrógeno de etilamina (*exo*). El ángulo $N_{endo}-Al-N_{endo}$ es más agudo ($95.2(1)^\circ$) que aquel $N_{exo}-Al-N_{exo}$ ($112.4(1)^\circ$), por la formación del ciclo de seis miembros (Al-N-C-C-C-N). En la Tabla 4 se muestran las distancias y ángulos de enlace selectos para **10** y los compuestos análogos $LAl(NH_2)_2$ y $LGa(NHET)_2$.^[54a, 55]

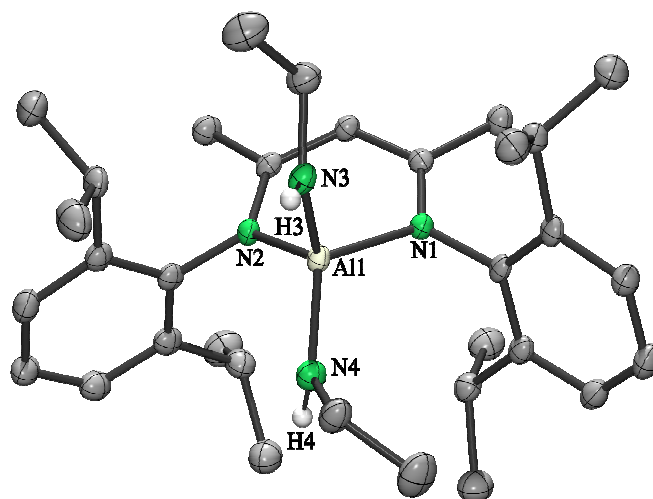


Figura 14. Estructura molecular de $LAl(NHET)_2$ (**10**). Los elipsoides térmicos se encuentran al 50 % de probabilidad.

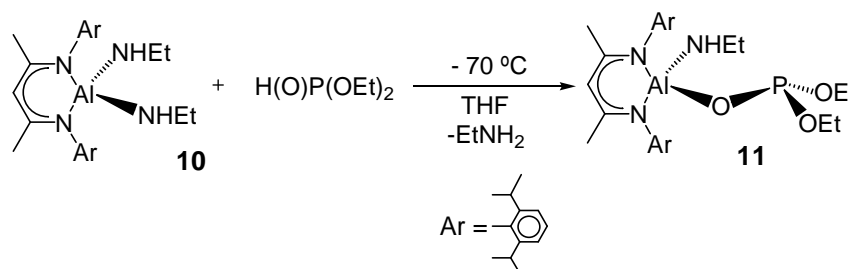
Tabla 4. Distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) de enlace selectos para **10**, $LAl(NH_2)_2$ y $LGa(NHET)_2$

	$LAl(NHET)_2$ (10)	$LAl(NH_2)_2$	$LGa(NHET)_2$
M_1-N_1	1.928(2)	1.921(2)	1.997(1)
M_1-N_2	1.908(2)	1.903(2)	1.964(2)
M_1-N_3	1.794(2)	1.790(2)	1.862(2)
M_1-N_4	1.787(2)	1.788(2)	1.843(2)
$N_1-M_1-N_2$	95.2(1)	95.7(1)	94.5(1)
$N_1-M_1-N_3$	108.0(1)	107.2(1)	106.5(1)
$N_1-M_1-N_4$	115.3(1)	117.2(1)	116.3(1)
$N_3-M_1-N_4$	112.4(1)	112.2(1)	114.4(1)

Existe una diferencia clara entre las distancias de enlace $Al-N_{exo}$ ($1.794(2)$, $1.787(2)$ Å) y aquéllas para $Al-N_{endo}$ ($1.928(2)$, $1.908(2)$, Å)]. Esto permite proponer un carácter parcialmente donador-aceptor para éstas últimas, las cuales son similares a aquéllas observadas para $LAl(NH_2)_2$ ($1.852(2)$, $1.847(2)$, $1.955(2)$ y $1.976(2)$ Å). Los valores para las distancias de enlace $Al-N_{exo}$ son más cortas que la suma de radios covalentes para aluminio y nitrógeno (1.93 Å),^[59] probablemente debido a la mayor contribución iónica de estos enlaces.

5.12 Preparación del aluminofosfito $\text{LAl}(\text{NHEt})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2$ (**11**)

A partir de **10** y $\text{H}(\text{O})\text{P}(\text{OEt})_2$ se preparó el metaloligante $\text{LAl}(\text{NHEt})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2$ (**11**), aprovechando la reactividad del enlace Al–N y la oxofilia del átomo de aluminio (Esquema 14). La preparación del compuesto **11** requiere de tiempos prolongados de reacción, mayores a 50 horas, a temperatura ambiente. El calentamiento de la mezcla de reacción dio lugar a la descomposición de las materias primas.

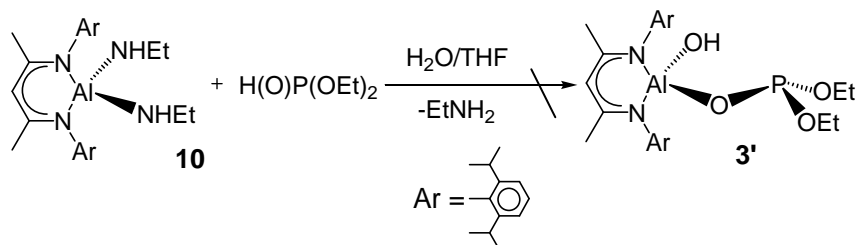


Esquema 14. Preparación del compuesto $\text{LAl}(\text{NHEt})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2$ (**11**).

El compuesto **11** es muy soluble en todos los disolventes orgánicos comunes. Éste se obtuvo como un polvo de color blanco con un rendimiento del 44%. En el espectro de IR no fue posible identificar la vibración de elongación N–H, debido a la sensibilidad que presenta **11** al aire y trazas de agua. Mediante la espectrometría de masas (EM-IE) se exhibe un pico correspondiente al ion $[\text{M}^+]$ (626 m/z). En el espectro de RMN ^1H es posible observar la señal correspondiente al grupo amida N–H en $\delta = 0.91$ ppm y se identificaron las señales correspondientes al ligante orgánico **L** y los grupos OEt del grupo fosfito; el desplazamiento químico del protón- γ se observa en $\delta = 5.19$ ppm. En el espectro de RMN ^{27}Al no fue posible identificar señal alguna.

Al intentar cristalizar el compuesto **11** de una solución saturada de pentano a baja temperatura se obtuvieron cristales después varios días. Sin embargo, los datos obtenidos corresponden al compuesto $\text{LAl}(\text{OEt})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2$ (**5**) (ver Figura 9 de la página 29). Estos resultados implican la descomposición lenta de **11** en disolución lo que produce etanol y posteriormente, éste reacciona con $\text{LAl}(\text{NHEt})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2$ en la disolución por medio de una reacción de alcoholisis formando **5** como único producto de descomposición. Este resultado confirma la estabilidad de **5** con respecto a los compuestos aquí presentados.

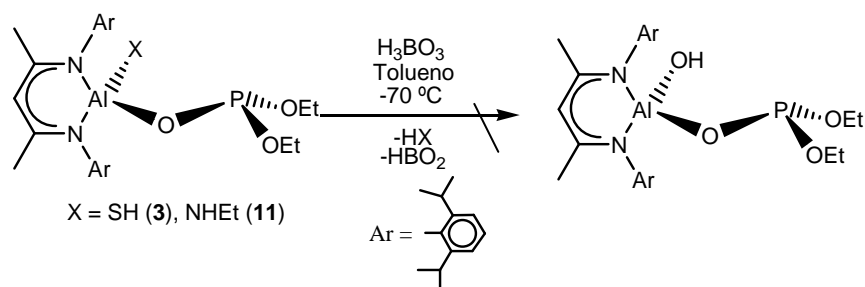
Por otro lado, se llevaron a cabo algunos intentos para obtener in situ el compuesto $\text{LAl(OH)(}\mu\text{-O)P(OEt)}_2$ (**3'**) a partir de **10**, H(O)P(OEt)_2 y $\text{H}_2\text{O/THF}$ (Esquema 15). Sin embargo, mediante este método no fue posible obtener el compuesto deseado y solo se observaron productos de descomposición.



Esquema 15. Propuesta de síntesis del compuesto $\text{LAl(OH)(}\mu\text{-O)P(OEt)}_2$ (**3'**) a partir de **10**.

5.13 Preparación de $\text{LAl(OH)(}\mu\text{-O)P(OEt)}_2$ (**3'**) usando H_3BO_3 como fuente de agua

Por último se llevaron a cabo las reacciones entre $\text{LAlX(}\mu\text{-O)P(OEt)}_2$ ($\text{X} = \text{SH}$ (**3**), NHEt (**11**)) y ácido bórico con la finalidad de obtener el producto de hidrólisis $\text{LAl(OH)(}\mu\text{-O)P(OEt)}_2$ (**3'**), siguiendo el procedimiento para la obtención de $\text{LAl(OH)(}\mu\text{-O)Si(OtBu)}_3$.^[60] La autocondensación lenta del ácido bórico en un medio desfavorable para éste, produce agua, lo que promovió la hidrólisis lenta de $\text{LAl(SH)(}\mu\text{-O)Si(OtBu)}_3$. En el esquema 16 se muestra la reacción entre **3** y H_3BO_3 .



Esquema 16. Preparación del compuesto $\text{LAl(OH)(}\mu\text{-O)P(OEt)}_2$ (**3'**).

Sin embargo, el uso de este método bajo diversas condiciones de tiempo y temperatura produce la descomposición de $\text{LAlX(}\mu\text{-O)P(OEt)}_2$. Al seguir la reacción por RMN ^1H siempre se observa la formación de **LH** como producto principal, lo cual sugiere la escisión del enlace Al-N . El espectro de RMN ^{31}P muestra una señal simple en $\delta = 7.96$ ppm característica de H(O)P(OEt)_2 .

De todas las reacciones probadas, únicamente fue posible aislar los compuestos $\text{LAl}(\text{NHet})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2$ (**11**) y $\text{LAl}(\text{OEt})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2$ (**5**). Cabe mencionar que **11** presenta una gran reactividad tanto en disolución como al aire y no fue posible caracterizarlo completamente. De estos resultados se llega a dos conclusiones:

- La oxofilia del aluminio favorece la escisión del enlace Al–N (energía de enlace: 280 kJ mol^{-1}) en los compuestos **3**, **8** y **11** para dar lugar preferentemente a la formación de óxidos de aluminio (energía de enlace Al–O: 585 kJ mol^{-1}).
- La gran reactividad del grupo amido en el compuesto **11**, hace a éste susceptible hacia el ataque de alcoholes y/o agentes hidrolíticos.

III. Preparación de sistemas heterobimetálicos a partir de ligantes aluminofosfito y aluminofosfino

Una vez sintetizados los ligantes **3** – **11**, se seleccionaron a **3** y **8** para explorar su reactividad ante derivados metálicos selectos. Comenzamos con la preparación de las sales de litio (**12**) o metales alcalinos (Na (**13**), K) de $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2$ (**3**) y $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{P}\Phi_2$ (**8**). Éstos podrían ser reactivos de partida en la obtención de otros derivados heterobimetálicos, mediante reacciones de metátesis con una gran variedad de halogenuros metálicos simples.

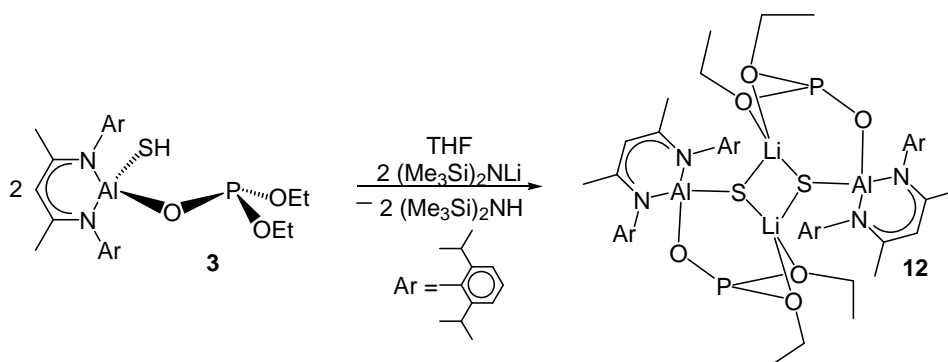
Al obtener los derivados con metales alcalinos (**12** y **13**), se probó su reactividad ante derivados MI_2 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), sin embargo, no fue posible aislar los productos heterobimetálicos deseados. En la Sección 7.2 hay una descripción de ésta y otras aproximaciones realizadas para obtener sistemas heterobimetálicos a partir de diversos derivados metálicos, por ejemplo, de Ti, Zr, Hf, Bi y Sn.

De manera paralela, se realizaron reacciones entre los metaloligantes **3** y **8** con derivados organometálicos MMe_n ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ (**14**), In (**15**), Zn (**16**, **17**); $n = 2, 3$) para obtener los sistemas heterobimetálicos correspondientes. Los resultados se muestran a continuación.

5.14 Preparación de $[\kappa^4\text{-S,O,O-LAl}\{\mu^3\text{-S}\}\text{Li}\}\{\mu\text{-O}\}\text{P(OEt)}_2\}_2$ (**12**)

Los compuestos organolitiados se caracterizan por ser bases de Brønsted, las cuales reaccionan rápidamente con cualquier molécula que posea grupos ácidos como; $-\text{OH}$, $-\text{NH}$ o $-\text{SH}$ para dar lugar a la formación de la sal y el hidrocarburo correspondientes.^[46a] Cuando se lleva a cabo la reacción de **3** con $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}\cdot\text{OEt}_2]_2$ (LiHMDS), se consigue sustituir el protón ácido del SH por un átomo de litio para formar **12** (Esquema 17). Es interesante resaltar que esta reacción no procede si se utilizan compuestos organolitiados comunes, debido a la mayor basicidad que presentan estos respecto al LiHMDS.

El compuesto **12** se aísla fácilmente ya que precipita en hexano –a diferencia de **3**, que es soluble– y el $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ formado se elimina al vacío. **12** se obtiene como un sólido blanco y con un rendimiento de 85%.



Esquema 17. Preparación de $[\kappa^4\text{-S,O,O-LAl}\{\mu^3\text{-S}\}\text{Li}\}\{\mu\text{-O}\}\text{P(OEt)}_2\}_2$ (**12**).

La sustitución del protón ácido en el compuesto **3** puede corroborarse mediante espectroscopía IR, debido a la ausencia de la vibración del enlace S-H (2572 cm^{-1}). En el espectro de RMN ^1H , es posible observar la desaparición de la señal simple en $\delta = -0.53$ ppm, correspondiente al grupo $-\text{SH}$, y el cambio en el desplazamiento del protón γ (de $\delta = 4.86$ a 5.06 ppm). Adicionalmente, la formación de **12** fue confirmada a través de RMN ^{31}P . El espectro exhibe una señal simple con desplazamiento químico a campo más bajo ($\delta = 131.7$ ppm) que **3** ($\delta = 126.7$ ppm), lo que sugiere la coordinación de la unidad PO_3 al litio. Mientras el espectro de RMN ^{27}Al exhibe una señal en $\delta = 100.9$ ppm, correspondiente a un átomo de aluminio tetracoordinado; el espectro RMN ^7Li muestra una señal ancha en $\delta = 1.40$ ppm, que sugiere la existencia de una sola especie de litio en disolución para **12** en la escala de tiempo de RMN.

5.15 Caracterización estructural del compuesto **12**

El compuesto $[\kappa^4\text{-S,O,O-LAl}\{\mu^3\text{-S}\}\text{Li}\}\{\mu\text{-O}\}\text{P}(\text{OEt})_2]_2$ (**12**) es poco soluble en THF pero bastante soluble en diclorometano o cloroformo. No se observó reacción alguna entre **12** y diclorometano o cloroformo. Éste fue cristalizado a partir de una disolución concentrada y caliente de THF.

El compuesto cristaliza como una molécula dimérica en un grupo espacial monoclinico $C2/c$ con media molécula en la unidad asimétrica (figura 15). El análisis por difracción de rayos X confirma la coordinación de la unidad fosfito al litio. El esqueleto inorgánico de éste puede describirse como dos anillos distorsionados de seis miembros (Al-O-P-O-Li-S), conectados por las interacciones entre Li(1)–S(1A) y Li(1A)–S(1), formando así un anillo centrosimétrico de cuatro miembros S_2Li_2 , donde dos átomos litio se encuentran coordinados también a dos átomos de oxígeno del grupo fosfito. Este compuesto no tiene precedente y exhibe un modo de coordinación novedoso para la unidad de fosfito, ya que éste se coordina a dos diferentes átomos metálicos á través de tres átomos de oxígeno, mientras el par libre de electrones del átomo de fósforo no participa en la coordinación de la especie formada, aunque se encuentra disponible. Dicho sistema puede ser utilizado como reactivo, o bien, como ligante neutro en reacciones posteriores.

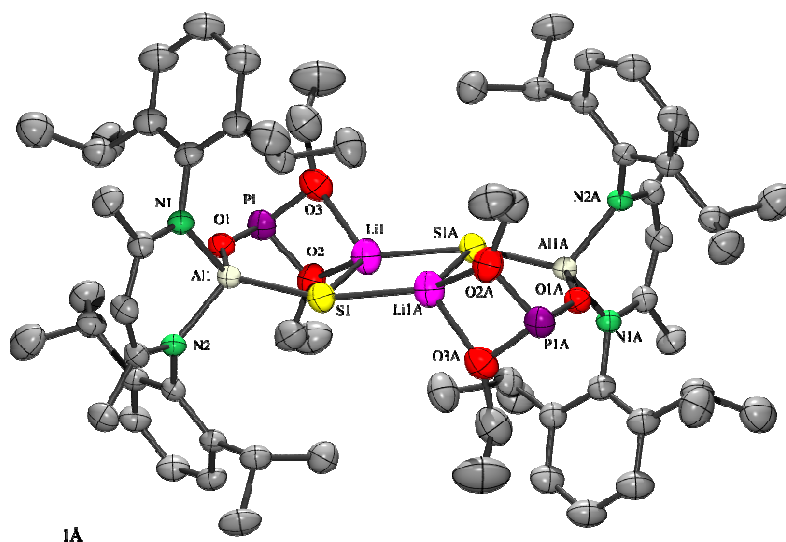


Figura 15. Estructura cristalina de $[\kappa^4\text{-S,O,O-LAl}\{\mu^3\text{-S}\}\text{Li}\}\{\mu\text{-O}\}\text{P}(\text{OEt})_2]_2$ (**12**). Los elipsoides térmicos se encuentran al 50 % de probabilidad.

Hasta donde se conoce, **12** es el único ejemplo de un compuesto donde el par libre de electrones del átomo de fósforo no está involucrado en ninguna interacción, con un patrón de coordinación M-O-P(μ -O)₂M (M = metal), lo que permitiría utilizar a **12** en reacciones subsecuentes. Cabe señalar, que de acuerdo a la base de datos cristalográfica, sólo se conoce un caso para el patrón X-O-P(μ -O)X (X = cualquier elemento) el cual se dio a conocer en 1987 por Chasar y colaboradores (Ar-O-P(μ -O)₂-P-O-Ar; (Ar = 2,6 -di-*t*Bu-4-MeC₆H₂)).^[61]

El átomo de aluminio en esta estructura posee una geometría tetraédrica distorsionada. Éste se encuentra coordinado a dos átomos de nitrógeno del ligante β -dicetiminato y los sitios de coordinación restantes están ocupados por átomos de azufre y oxígeno. El átomo de litio presenta una geometría tetraédrica distorsionada, y está coordinado a dos átomos de azufre y dos de oxígeno con ángulos que van desde 67.1(2)^o (O(2)-Li(1)-O(3)) hasta 136.4(2)^o (O(2)-Li(1)-S(1A)). El anillo de cuatro miembros formado por Li₂S₂ es esencialmente plano, aunque las distancias de enlace Li-S son diferentes entre sí (Li(1)-S(1) 2.419(5), Li(1)-S(1A) 2.343(5) Å). Las distancias Li-O son idénticas (2.054(5) y 2.056(6) Å), y son significativamente más largas que el valor medio (1.955 Å) para las distancias de enlace Li-O(P).^[62]

Por otra parte, la distancia de enlace Al-S (2.124(1) Å) es más corta a la observada en [LAl(SLi)(μ -O)Si(OLi·2thf)(*Ot*Bu)₂]₂, (2.189(1) Å) y en [{LAl[(SLi)₂(thf)₃]}₂·2THF (2.173(1)-2.186(1) Å).^[63,36] Además, la sustitución del protón ácido del grupo SH dio como resultado la elongación del enlace Al-O(P) de 1.723(2) Å (**3**) a 1.764(2) Å (**12**).

Cabe señalar que la distancia de enlace P-O para este y otros sistemas heterobimetálicos comparada con el ligante de partida (**3**) depende en gran medida del modo de coordinación en la unidad PO₃. Como se verá más adelante, la coordinación del átomo metálico al átomo de fósforo resulta en distancias de enlace P-O más cortas y ángulos más agudos. La coordinación del centro metálico a los átomos de oxígeno de los OEt en **12** tienen efecto sólo en las distancias de enlace P-O: AlO-P 1.564(2) Å (**3**), prom. 1.560 Å (**12**); P-OEt prom. 1.638 Å (**3**), prom. 1.650 Å (**12**); Al-O-P 140.7(1)^o (**3**), 140.0(1)^o (**12**). En las tablas 5 y 9 se muestran algunas distancias y ángulos selectos para este compuesto.

Tabla 5. Distancias (Å) y ángulos (°) para $[\kappa^4\text{-S,O,O-LAl}\{\mu^3\text{-S}\text{Li}\}(\mu\text{-O})\text{P(OEt)}_2]_2$ (**12**)*.

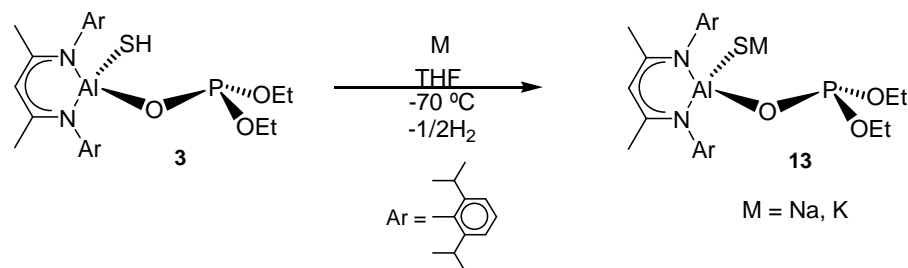
S(1)-Li(1)	2.419(5)	O(2)-Li(1)-O(3)	67.1(2)
S(1)-Li(1A)	2.343(5)	O(2)-Li(1)-S(1)	107.6(2)
Li(1)-O(2)	2.054(5)	O(2)-Li(1)-S(1A)	136.4(2)
Li(1)-O(3)	2.056(6)	O(3)-Li(1)-S(1)	110.5(2)
Al(1)-S(1)-Li(1)	94.5(1)	O(3)-Li(1)-S(1A)	121.7(2)
Al(1)-S(1)-Li(1 ^a)	161.9(1)	S(1)-Li(1)-S(1A)	107.5(2)
Li(1)-S(1)-Li(1 ^a)	72.5(2)		

* La operación de simetría para generar los átomos Li(1A) y S(1A) es: $-x+3/2, -y+1/2, -z$.

5.16 Preparación de $[\kappa^4\text{-S,O,O-LAl}\{\mu^3\text{-S}\text{Na}\cdot\text{thf}\}(\mu\text{-O})\text{P(OEt)}_2]_2$ (**13**)

Se hizo reaccionar el ligante $\text{LAl(SH)}(\mu\text{-O})\text{P(OEt)}_2$ (**3**) con Na o K metálico, con la finalidad de obtener los sistemas heterobimetálicos de sodio y potasio y extender el estudio con el grupo de los metales alcalinos. (Esquema 18) Utilizando este método, fue posible aislar el compuesto de sodio $\{\kappa^4\text{-S,O,O-LAl(SNa}\cdot\text{thf)}(\mu\text{-O})\text{P(OEt)}_2\}_2$ (**13**), el cual se cristalizó en THF y fue caracterizado por difracción de rayos-X. (Figura 16)

El compuesto **13** se obtuvo como un polvo blanco cristalino, y es soluble en THF y benceno pero insoluble en hexano, con un rendimiento del 40%.



Esquema 18. Preparación de $[\kappa^4\text{-S,O,O-LAl}\{\mu^3\text{-S}\text{Na}\cdot\text{thf}\}(\mu\text{-O})\text{P(OEt)}_2]_2$ (**13**).

La formación de este compuesto pudo corroborarse mediante diferentes métodos espectroscópicos. De manera análoga al compuesto **12**, el espectro de RMN ^1H exhibe el cambio en el desplazamiento del protón γ de 4.86 para **3** a 5.06 ppm para **13** y no se observó la señal en $\delta = -0.53$ ppm, correspondiente al grupo $-\text{SH}$. El espectro de RMN ^{31}P presenta una señal simple en $\delta = 133.6$ ppm, ésta se encuentra a campo más bajo que el ligante de partida **3** ($\delta = 126.7$ ppm), lo que sugiere nuevamente la coordinación de la unidad PO_3 al metal a través de los átomos de oxígeno. Además, el espectro de IR no exhibe la señal correspondiente a la elongación del enlace S-H (2572 cm^{-1}).

Por otra parte, se probó la reactividad de $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NM}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$), con el fin de preparar los derivados metálicos correspondientes, siguiendo la ruta sintética utilizada para la obtención de $[\{\kappa^4\text{-S,O,O-LAl(SLi)}(\mu\text{-O})\text{P(OEt)}_2\}_2]$ (**12**). Sin embargo, no fue posible aislar los productos deseados para ninguno de los dos metales, observándose la formación de LH y otros productos que no fueron identificados. Cabe mencionar, que el sistema heterobimetalico de potasio no pudo ser aislado con ninguno de los métodos de síntesis utilizados, probablemente debido al tamaño de este átomo, y la tendencia que tienen los compuestos de dicho metal a formar polímeros u oligómeros mediante interacciones electrostáticas débiles con átomos donadores.

5.17 Caracterización estructural del compuesto **13**

El compuesto $[\{\kappa^4\text{-S,O,O-LAl(SNa}\cdot\text{thf)}(\mu\text{-O})\text{P(OEt)}_2\}_2]$ (**13**) fue cristalizado a partir de una disolución concentrada de THF y cristaliza en el grupo espacial monoclinico $C2/c$ con media molécula de **13** y una molécula de THF en la unidad asimétrica (figura 16). El esqueleto inorgánico de **13** puede describirse, de forma similar al compuesto análogo de litio, como una molécula dimérica formada por dos anillos distorsionados de seis miembros (Al-O-P-O-Na-S) y conectados por las interacciones entre Na(1)–S(1A) y Na(1A)–S(1), que forman un anillo de cuatro miembros S_2Na_2 . Cada uno de los átomos de sodio está pentacoordinado y exhibe una geometría de bipirámide trigonal, el sodio se encuentra coordinado a dos átomos de oxígeno del grupo fosfito, dos átomos de azufre y a un átomo de oxígeno de una molécula de thf, la cual completa la esfera de coordinación del metal. También en este caso el par libre de electrones del átomo de fósforo no participa en la coordinación al centro metálico.

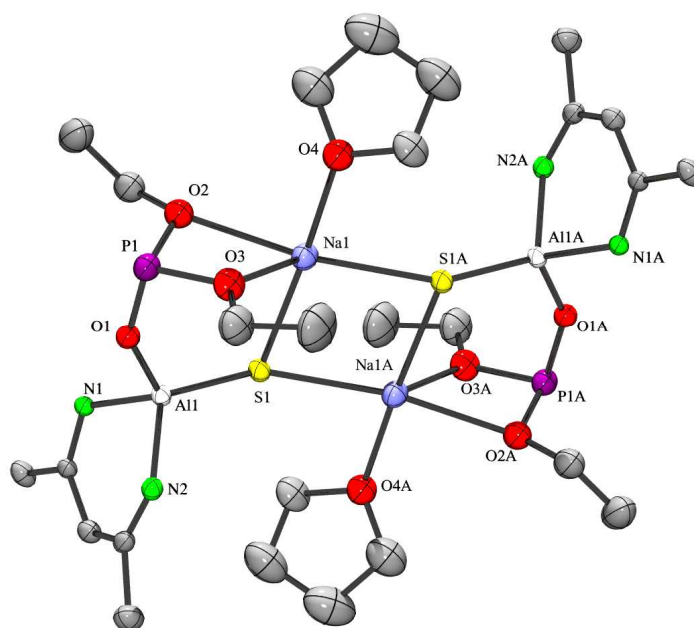


Figura 16. Estructura cristalina del compuesto $[\{\kappa^4\text{-S,O,O-LAl(SNa}\cdot\text{thf)}(\mu\text{-O)P(OEt)}_2\}_2]$ (**13**). Los grupos diisopropilfenilo sobre el ligante β -dicetiminato fueron omitidos para mayor claridad. Los elipsoides térmicos se encuentran al 50 % de probabilidad.

Adicionalmente se determinó el grado de distorsión para el átomo de sodio, el cual se expresa con el valor de “ τ ”. Recordando que una geometría de bipirámide trigonal (BPT) presenta un valor τ igual a uno, el compuesto **13** presenta un valor τ igual a 0.69, el cual se puede atribuir a una BPT distorsionada (ver sección 5.7). Los ángulos de enlace en este compuesto van desde $56.1(2)^\circ$ (O(2)-Na(1)-O(3)) hasta $167.1(1)^\circ$ (O(2)-Na(1)-S(1A)). El anillo de cuatro miembros formado por Na_2S_2 es esencialmente plano y las distancias de enlace Na-S son comparables entre si (Na(1)-S(1) 2.739, Na(1) -S(1A) 2.753(1) Å), y las distancias Na-O son idénticas (2.497(1) y 2.495(1) Å), y similares al valor medio (2.464 Å) para las distancias de enlace Na-O.^[64] Las tablas 6 y 9 presentan las distancias y ángulos de enlace selectos para este compuesto.

Tabla 6. Distancias (Å) y ángulos (°) para $[\{\kappa^4\text{-S,O,O-LAl(SNa}\cdot\text{thf)}(\mu\text{-O})\text{P(OEt)}_2\}_2]$ (**13**)*.

S(1)-Na (1)	2.753(1)	O(2)-Na(1)-O(3)	56.1(2)
S(1)-Na(1 ^a)	2.739(1)	O(2)- Na(1)-S(1)	91.7(3)
Na(1)-O(2)	2.497(1)	O(2)- Na(1)-S(1A)	167.1(1)
Na(1)-O(3)	2.495(1)	O(3)- Na(1)-S(1)	94.7(2)
Al(1)-S(1)-Na(1)	102.1(4)	O(3)- Na(1)-S(1A)	136.4(2)
Al(1)-S(1)-Na(1A)	155.5(5)	S(1)- Na(1)-S(1A)	90.1(4)
Na(1)-S(1)-Na(1A)	89.9(4)		

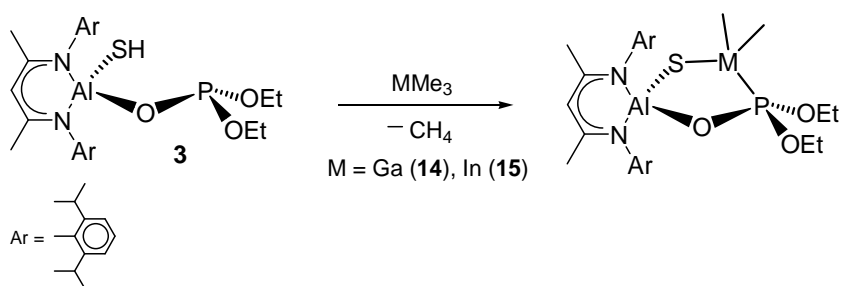
* La operación de simetría para generar el átomo Na(1A) y S(1A) es: $-x+3/2, -y+3/2, -z+2$.

La distancia de enlace Al–S (2.115(1) Å) es más corta a la observada en $\text{LAl(SH)}(\mu\text{-O})\text{P(OEt)}_2$ (**3**) (2.217(1) Å) y en $[\{\kappa^4\text{-S,O,O-LAl(SLi)}(\mu\text{-O})\text{P(OEt)}_2\}_2]$ (**12**) (2.124(1) Å). Además, la distancia de enlace Al–O(P) presenta una elongación de 1.723(2) Å (**3**) a 1.767(2) Å (**13**), la cual es comparable con **12** y más larga que la informada para otros compuestos.^[30] Adicionalmente, la coordinación de los átomos de oxígeno de la unidad PO_3 al centro metálico tienen poco efecto en las distancias de enlace P–O: Al–O–P 1.564(2) Å (**3**), prom. 1.555(2) Å (**13**); P–OEt prom. 1.638 Å (**3**), prom. 1.639 Å (**13**). Tampoco los ángulos de enlace Al–O–P $140.7(1)^\circ$ (**3**), $142.7(1)^\circ$ (**13**) se ven afectados.

El compuesto **13** exhibe un modo de coordinación muy parecido al compuesto **12**, salvo la coordinación de la molécula de THF al sodio que completa la esfera de coordinación del metal, debido al mayor tamaño de sodio ($r_c = 1.66$ Å) con respecto al litio ($r_c = 1.28$ Å).

5.18 Preparación de $\text{LAl(S)}(\mu\text{-O})\text{P(OEt)}_2\text{MMe}_2$, M = Ga (**14**), In (**15**)

El aluminofosfito **3** también puede reaccionar con derivados alquil metálicos, aprovechando la acidez del protón –SH para formar enlaces con el metal, eliminando un equivalente de alcano. La reacción entre **3** y un equivalente de MMe_3 (M = Ga, In) dio lugar a los sistemas heterobimetálicos $\text{LAl(S)}(\mu\text{-O})\text{P(OEt)}_2\text{MMe}_2$, M = Ga (**14**), In (**15**) (Esquema 19). Ambos compuestos se obtienen como un polvo cristalino de color blanco, con rendimientos de 64% (**14**) y 54% (**15**), y son parcialmente solubles en hexano.



Esquema 19. Preparación de $\text{LAl(S)(}\mu\text{-O)P(OEt)}_2\text{MMe}_2$; M = Ga (**14**), In (**15**).

Los espectros de IR y RMN ^1H no exhiben la señal asociada a la vibración de elongación del enlace -SH , lo que sugiere la sustitución de éste y la formación de enlaces S-M . En ambos casos se identificó una señal doble en $\delta = -0.07$ (**14**) y $\delta = -0.04$ (**15**) ppm, la cual se atribuye a dos grupos metilo unidos al metal que completan la esfera de coordinación de éste. Aunque el desplazamiento del protón γ , no presenta un cambio considerable de $\delta = 4.86$ (**3**) a 4.87 ppm (**14** y **15**), el espectro de RMN ^{31}P exhibe una señal simple con desplazamiento químico a campo más alto para ambos compuestos ($\delta = 99.7$ (**14**) y 103.3 (**15**) ppm) que en el caso de **3** ($\delta = 126.7$ ppm), lo que sugiere la coordinación de la unidad PO_3 al metal presumiblemente a través del átomo de fósforo.

El espectro de RMN ^{27}Al exhibe una señal en $\delta = 82.0$ (**14**) y 108.0 (**15**) ppm, respectivamente, correspondiente a un átomo de aluminio tetracoordinado. El espectro de masas (EM-IE) exhibe el ion molecular $[\text{M}]^+$ (712 m/z) (**14**). En el caso del compuesto **15** no fue posible identificar el ion molecular ni fragmentos de la molécula mayores a 403 m/z esta señal se atribuye al fragmento **LH** que representa con frecuencia el pico base en los compuestos aquí presentados.

Estos resultados nos permiten sugerir la formación de un compuesto monomérico con coordinación de MMe_2 al átomo de azufre y fósforo del ligante **3**. Adicionalmente, se obtuvieron cristales adecuados de **14** y **15** para su estudio por difracción de rayos-X, a partir de una disolución de tolueno/hexano.

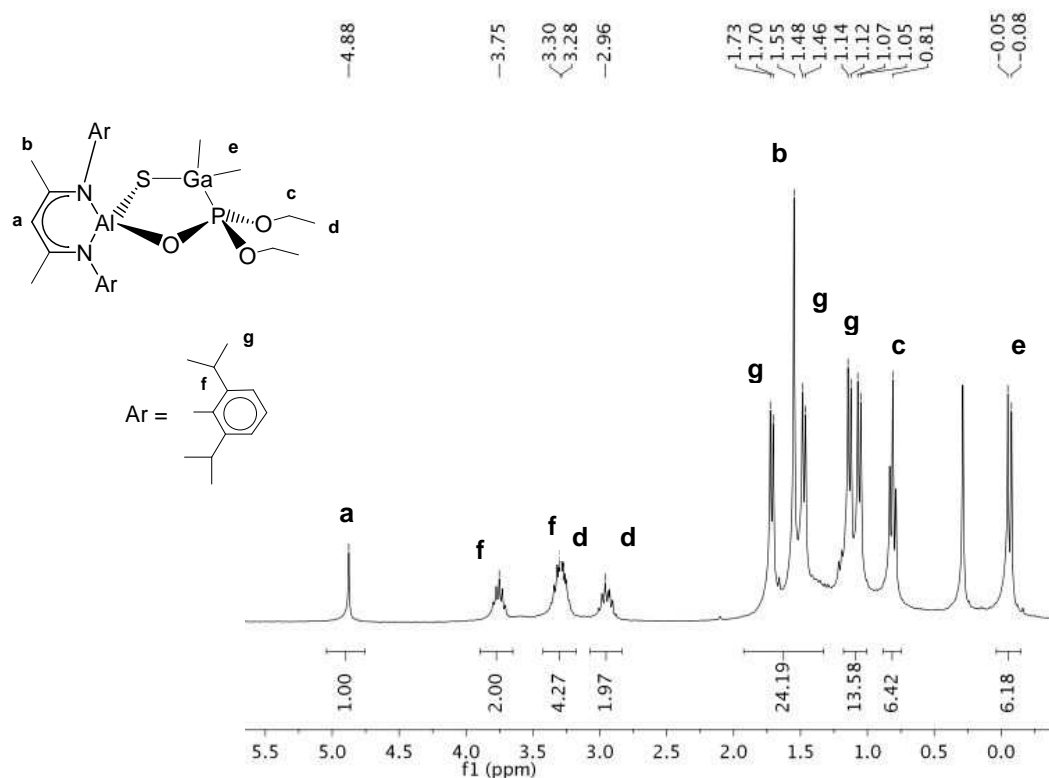


Figura 17. Espectro de RNM ^1H de $\text{LAl(S)(}\mu\text{-O)P(OEt)}_2\text{GaMe}_2$ (**14**) con asignación de señales.

5.19 Caracterización estructural de los compuestos **14** y **15**

Las estructuras cristalinas de Rayos-X de **14** y **15** se muestran en las Figuras 18 y 19. Ambos compuestos cristalizan en un grupo espacial triclínico $P\bar{1}$, con una molécula en la unidad asimétrica y son isoestructurales. El esqueleto inorgánico para ambos compuestos puede describirse como un anillo de cinco miembros, completamente inorgánico formado por cinco átomos diferentes del bloque p con conectividad Al-S-M-P-O (M = Ga, In).^[64]

En la tabla 7 se muestran algunas distancias y ángulos selectos para **14** y **15**, la tabla 9 (página 61) muestra una comparación con los demás compuestos obtenidos.

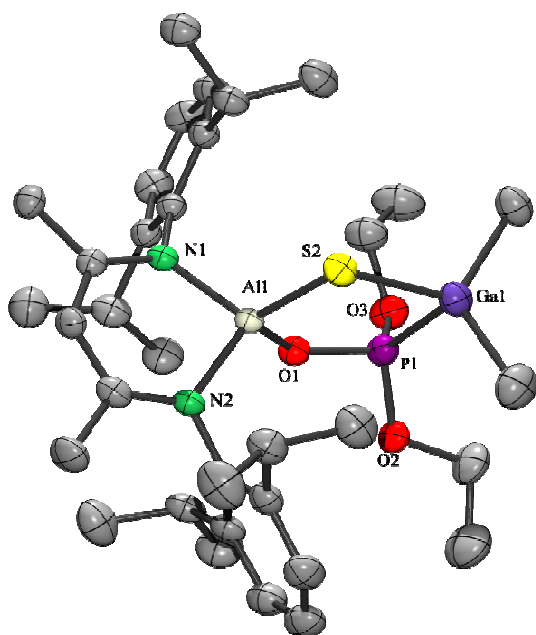


Figura 18. Diagrama tipo ORTEP de $\text{LAl(S)(}\mu\text{-O)P(OEt)}_2\text{GaMe}_2$ (**14**). Los elipsoides térmicos se encuentran al 50 % de probabilidad.

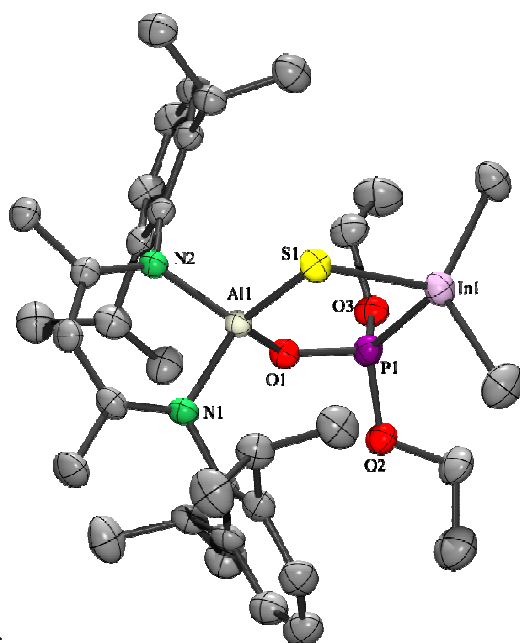


Figura 19. Diagrama tipo ORTEP de $\text{LAl(S)(}\mu\text{-O)P(OEt)}_2\text{InMe}_2$ (**15**). Los elipsoides térmicos se encuentran al 50 % de probabilidad.

Tanto el átomo de aluminio como el átomo de galio o indio, respectivamente, poseen una geometría tetraédrica distorsionada. Las distancias de enlace M(1)-P(1) ($\text{M} = \text{Ga, In}$) ($2.454(1) \text{ \AA}$ (**14**), $2.656(1) \text{ \AA}$ (**15**)) y M(1)-S(1) ($2.308(1) \text{ \AA}$ (**14**), $2.487(1) \text{ \AA}$ (**15**)) se encuentran dentro de los intervalos informados para compuestos metálicos de galio e indio. La distancia Al(1)-S(1) ($2.157(1) \text{ \AA}$ (**14**), $2.162(1) \text{ \AA}$ (**15**)) es significativamente más corta que en el precursor **3** ($2.217(1) \text{ \AA}$) y otros compuestos como: LAl(SH)_2 (prom.

2.220 Å)^[32] y **LAl**(μ -O)(μ -S)(MeGa·thf)(μ -O)Si(O^tBu)₂ (2.212(2) Å),^[65] pero es más larga que la encontrada en **12** (2.124(1) Å) y **13** (2.115(1) Å). La distancia de enlace Al-O (1.772(2) Å(**14**) y 1.769(2) Å(**15**)) es más larga comparada con aquella encontrada en **LAl**(OH)₂ (prom. 1.703 Å),^[30] **LAl**(μ -O)(μ -S)(MeGa·thf)(μ -O)Si(O^tBu)₂ (1.710 (2)Å) y en el ligante **3** (1.723(2) Å), esto es, la distancia Al-O se debilita al formar el anillo de cinco miembros mediante la coordinación de la unidad fosfito.

Tabla 7. Distancias (Å) y ángulos (°) para **LAl**(S)(μ -O)P(OEt)₂MMe₂; (M = Ga(**14**) y In(**15**)).

	14	15
M(1)-S(1)	2.308 (1)	2.487 (1)
M(1)-P(1)	2.454 (1)	2.656 (1)
M(1)-C(30)	1.968 (4)	2.160 (3) ^a
M(1)-C(31)	1.979 (3)	2.167 (2) ^a
Al(1)...M(1)	3.464 (1)	3.615 (1)
Al(1)-S(1)-M(1)	101.7 (1)	101.8 (3)
S(1)-M(1)-P(1)	94.2 (1)	90.0 (2)
O(1)-P(1)-M(1)	108.1 (1)	106.8 (1)
C(30)-M(1)-(C31)	119.3 (2)	123.2 (1) ^a

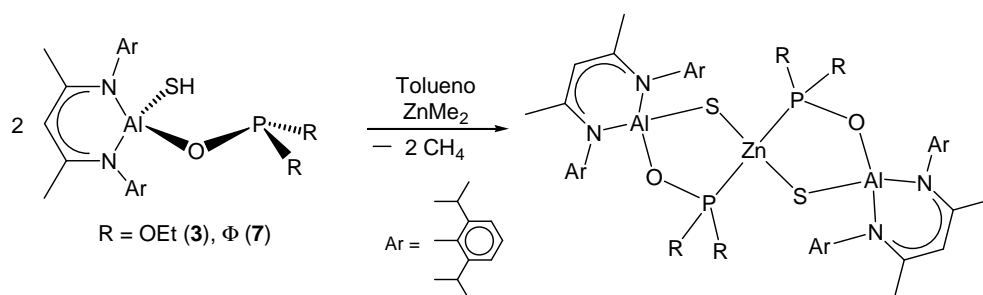
^a El valor corresponde a la distancia de enlace y el ángulo que involucran a los átomos C(34) y C(35).

Por otro lado, la distancia O(1)–P(1) (1.541(2) Å (**14**); 1.545(2) Å (**15**)) es similar a las encontradas en los compuestos **3** (1.564(2) Å) y **13** (1.555(2) Å), y es significativamente más corta que las otras distancias P–O de la unidad fosfito (prom. 1.599 Å). El anillo inorgánico de estos compuestos es esencialmente plano, la suma de los ángulos internos para ambos compuestos es de 539.4°, el valor teórico para un anillo de cinco miembros es de 540°. Finalmente, los ángulos internos del anillo van de 94.2(1)° (**14**), 90.0(2)° (**15**) (P-M-S) a 119.3(2)°(**14**), 123.2(1)°(**15**) (Al-O-P).

5.20 Preparación de [κ^2 -S,P-LAl(S)(μ -O)PR₂]₂Zn (R = OEt (**16**), Φ (**17**))

Al hacer reaccionar dos equivalentes del metaloligante **3** o **7** con un equivalente de ZnMe₂, se observó la formación de un precipitado de color blanco en el medio de reacción. Éste fue aislado y se lavó con hexano. Los compuestos **16** y **17** son solubles en tolueno y benceno caliente y se obtuvieron como sólidos cristalinos de color blanco y con rendimientos de 57% (**16**) y 23% (**17**) (Esquema 20). **16**, cristaliza con 3.5 moléculas

de tolueno, lo cual se determinó por RMN ^1H y fue confirmado con la determinación de la estructura por difracción de rayos-X. La formación de **16** y **17** se confirmó mediante espectroscopía IR, ya que no se observa señal de vibración del enlace S–H (2572 cm^{-1}). Adicionalmente, el espectro de RMN ^1H muestra la desaparición de la señal simple en $\delta = -0.53$ (**3**) y -1.22 (**7**) ppm, correspondiente al grupo –SH, así como el cambio en el desplazamiento del protón γ , $\delta = 4.82$ (**16**) y 4.87 (**17**) ppm. Tampoco se observó señal alguna de los grupos metilo, correspondientes al ZnMe_2 . El espectro de RMN ^{31}P exhibe una señal con desplazamiento químico a campo más alto ($\delta = 106.9$ (**16**) y 71.5 (**17**)) que **3** ($\delta = 126.7$ ppm) o **7** ($\delta = 96.4$ ppm), lo que sugiere la coordinación de la unidad PO_3 al centro metálico por el átomo de fósforo como se observó en el caso de **14** y **15**. El espectro de RMN ^{27}Al exhibe una señal en $\delta = 95.8$ ppm, correspondiente a un átomo de aluminio tetracoordinado.



Esquema 20. Preparación de $[\kappa^2\text{-}S,P\text{-LAl(S)(}\mu\text{-O)PR}_2\text{]}_2\text{Zn}$; R = OEt (**16**), Φ (**17**).

Cabe resaltar, que el espectro de RMN ^1H de **16** presenta un equilibrio dinámico en solución, se observan señales anchas para los protones OCH_2CH_3 , del fragmento fosfito, y para aquellos en el fragmento $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, de los grupos aromáticos del ligante, los cuales deberían observarse como un doble de cuartetos y un septeto, respectivamente. Al llevar a cabo un experimento a baja temperatura dichas señales no pudieron resolverse. Lo anterior puede explicarse como la asociación y disociación en disolución de fosfito al átomo de zinc.

El espectro de masas (EM-IE) exhibe picos de peso molecular más bajo que el ion molecular. Por ejemplo, en el espectro de **17** se observa un pico en 741 m/z , correspondiente a la pérdida del fragmento $\text{LAl(S)(}\mu\text{-O)P}\Phi_2$.

5.21 Caracterización estructural del compuesto **16**

Se obtuvieron cristales del compuesto **16** al enfriar lentamente su disolución saturada en tolueno. No fue posible obtener cristales del compuesto **17**, ya que todos los intentos realizados condujeron a la formación de un precipitado policristalino después de varios días. El compuesto **16** cristaliza en un grupo espacial triclinico $P\bar{1}$, con una molécula de **16** y 3.5 moléculas de tolueno en la unidad asimétrica (Figura 20).

El análisis por difracción de rayos-X confirma la coordinación del fragmento fosfito al zinc. El esqueleto inorgánico puede describirse como cuatro anillos conectados en forma espiro a través de los centros metálicos de aluminio y zinc. El átomo de zinc está coordinado a dos átomos de azufre y dos átomos de fósforo, lo cual da como resultado la formación de dos anillos inorgánicos de cinco miembros con conectividades Al-S-Zn-P-O. En la tabla 8 se muestran las distancias y ángulos selectos para **16**, y en la tabla 9 se muestra una comparación con los todos los compuestos obtenidos.

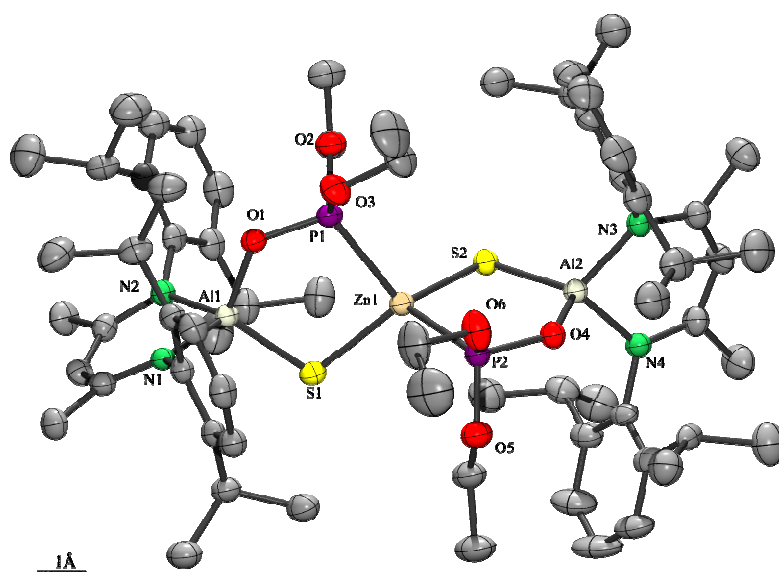


Figura 20. Estructura cristalina de $[\kappa^2\text{-S,P-LAl(S)(}\mu\text{-O)P(OEt)}_2]_2\text{Zn}$ (**16**). Los elipsoides térmicos se encuentran al 50 % de probabilidad.

Los anillos inorgánicos de **16** son esencialmente planos, la suma de los ángulos internos es de 539.8° en ambos casos; el valor teórico es de 540° . Además, los anillos son casi perpendiculares entre sí con un ángulo interplanar de 85.5° . La geometría del átomo de zinc es tetraédrica distorsionada con ángulos entre 96.2° y 128.1° .

La distancia de enlace Al-S (prom. 2.160 \AA) es más corta que aquéllas encontradas en LAl(SH)_2 (prom. 2.220 \AA),^[32] $\text{LAl(SH)(}\mu\text{-O)P(OEt)}_2$ (**3**) ($2.217(1) \text{ \AA}$) y $\text{LAl(SH)(}\mu\text{-O)Si(OH)(O}^t\text{Bu)}_2$ ($2.222(1) \text{ \AA}$).^[36] Adicionalmente, el ángulo Al-O-P (prom.

126.2°), es menor que el observado en **3**, debido a la formación del anillo de cinco miembros. La formación del enlace Zn–S dio lugar a la elongación del enlace Al–O de 1.723(2) Å (**3**) a 1.773(2) Å (**16**). Sin embargo ésta es más larga que la distancia informada para LAl(OH)₂ (1.711(2) y 1.695(2) Å).^[31]

Tabla 8. Distancias (Å) y ángulos (°) para [κ^2 -S,P-LAl(S)(μ -O)P(OEt)₂]₂Zn (**16**).

Zn(1)–S(1)	2.307(1)	S(1)–Zn(1)–P(1)	96.2(1)
Zn(1)–S(1)	2.307(1)	S(1)–Zn(1)–P(2)	112.1(1)
Zn(1)–S(2)	2.315(1)	S(2)–Zn(1)–P(1)	112.1(1)
Zn(1)–P(1)	2.429(1)	S(2)–Zn(1)–P(2)	96.4(1)
Zn(1)–P(2)	2.413(1)	P(1)–Zn(1)–P(2)	112.5(1)
S(1)–Zn(1)–S(2)	128.1(1)		

Como se discutió en secciones anteriores, la distancia de enlace P–O(Al) depende en gran medida de modo de coordinación de la unidad fosfito. La coordinación del átomo metálico al átomo de fósforo resulta en distancias de enlace P–O más cortas: (Al)O–P 1.564(2) Å (**3**), 1.551(2) Å (**16**); P–O(Et) (prom.) 1.638 Å (**3**), (prom.) 1.601 Å (**16**). El ángulo Al–O–P es más agudo en **16** (125.9(1)°) y en los compuestos **14** y **15** (126.0(1)° y 128.8(1)°), respectivamente que los encontrados en **3** (140.7(1)°) y **12** (140.0(1)°). Esto último se debe a los diferentes modos de coordinación del fragmento fosfito.

Es importante mencionar, que el ambiente de coordinación para el átomo de zinc del compuesto **16** sólo se ha informado una vez por Pérez-Lourido y colaboradores en el compuesto [2- Φ ₂P-6-Me₃SiC₆H₃S]₂Zn•CH₃CN). Las distancias Zn–S(1) (2.279 Å) y P(1)–Zn (2.387 Å) encontradas en éste último, son comparables con aquéllas encontradas en **16** (Zn–S(1) (2.307(1) Å) y P(1)–Zn (2.429(1) Å)). El ángulo S–Zn–P (87.6°) es más agudo que el encontrado en **16** (96.2(1)°).^[66]

Tabla 9. Distancias (Å) y ángulos (°) para los sistemas heterobimetálicos **12–16**.

Compuesto	12	13	14	15	16^a
Al(1)–N(1)	1.906(2)	1.919(2)	1.884(2)	1.902(2)	1.907(2), 1.905(2)
Al(1)–N(2)	1.903(2)	1.921(2)	1.896(2)	1.887(2)	1.895(2), 1.899(2)
Al(1)–S(1)	2.124(1)	2.115(1)	2.157(1)	2.162(1)	2.160(1), 2.161(1)
Al(1)–O(1)	1.764(2)	1.767(2)	1.772(2)	1.769(2)	1.773(2), 1.768(2)
P(1)–O(1)	1.560(2)	1.555(2)	1.541(2)	1.545(2)	1.552(2), 1.551(2)
P(1)–O(2)	1.650(2)	1.632(3)	1.601(3)	1.601(3)	1.607(2), 1.599(2)
P(1)–O(3)	1.649(2)	1.646(5)	1.598(2)	1.598(2)	1.595(2), 1.595(2)
N(1)–Al(1)–N(2)	96.4(1)	95.8(1)	97.3(1)	97.2(1)	96.8(1), 96.4(1)
O(1)–Al(1)–S(1)	116.0(1)	117.3(1)	109.4(1)	112.0(1)	110.5(1), 110.3(1)
P(1)–O(1)–Al(1)	140.0(1)	142.7(1)	126.0(1)	128.8(1)	125.9(1), 126.4(1)
O(1)–P(1)–O(2)	103.6(1)	105.0(5)	99.5(2)	100.0(1)	106.0(1), 106.5(1)
O(1)–P(1)–O(3)	103.7(1)	102.2(4)	105.6(2)	105.6(1)	102.0(1), 101.6(1)
O(2)–P(1)–O(3)	86.9(1)	91.5(5)	99.5(2)	99.4(1)	98.8(1), 99.7(1)

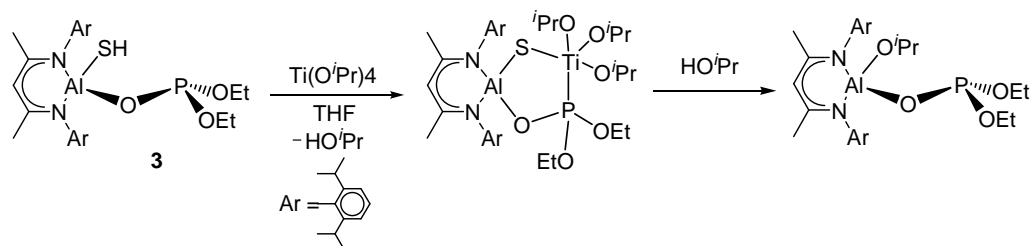
^aEl segundo número corresponde a las distancias y ángulos de enlace que involucran a los átomos Al(2), P(2), S(2), N(3), N(4), O(4), O(5) y O(6), del segundo ligante aluminofosfito enlazado al zinc (ver figura 18).

5.22 Reactividad de $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2$ (**3**), $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{P}\Phi_2$ (**8**) y $[\kappa^4\text{-S,O,O-LAl}\{(\mu^3\text{-S})\text{Li}\}(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2]_2$ (**12**) ante diversos derivados metálicos

5.22.1 Estudio de la reactividad de **3**

Con base en los resultados obtenidos con el compuesto **3**, se estudió la reactividad de éste frente a una diversidad de derivados organometálicos, como AlR_3 (R = Me, *i*Pr), $\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}_2\text{Sn}$, TiX_4 (X = NMe₂, O*i*Pr) (Esquema 18 y 19). En todos los intentos no se obtuvieron los productos deseados. Los derivados AlR_3 y $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$, condujeron a la descomposición del compuesto **3** y a la formación de varios subproductos que no fue posible identificar. Lo anterior puede deberse a la oxofilia y pobre calcofilia (hacia azufre) presente en el aluminio y en el titanio. Sin embargo, al utilizar $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ pudimos aislar un precipitado de color blanco. Los desplazamientos químicos obtenidos por RMN de ¹H y ³¹P corresponden a la formación de LH y la especie $\text{LAl}(\text{O}i\text{Pr})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2$, los cuales son muy similares a aquéllos encontrados para el compuesto análogo $\text{LAl}(\text{OEt})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2$ (**5**) (sección 5.2). Lo anterior puede deberse a la

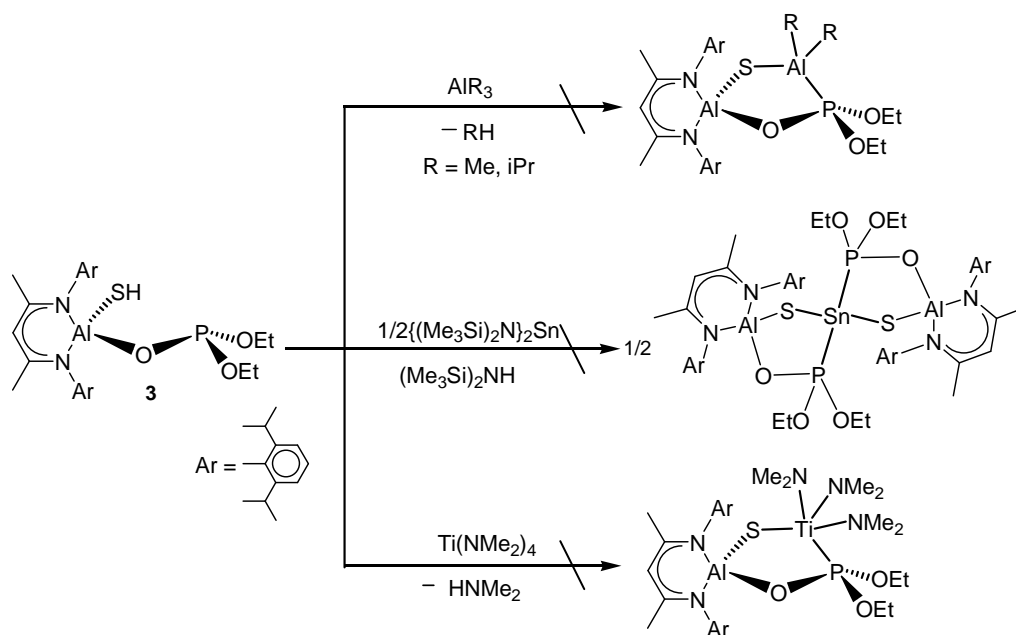
formación de HOⁱPr en el medio de reacción, el cual reacciona con **3** o con la especie formada para dar lugar al derivado más estable (Esquema 21).



Esquema 21. Reactividad de **3** frente a Ti(OⁱPr)₄.

Por otra parte, la reacción entre **3** y {(Me₃Si)₂N}₂Sn dio lugar a un precipitado muy fino de color rojizo, el cual es parcialmente soluble en benceno, tolueno y THF, pero completamente soluble en CH₂Cl₂. Este compuesto es muy inestable aún bajo atmósfera inerte y a temperatura ambiente. Por ello no fue posible llevar a cabo una caracterización completa de éste ya que descompone de forma rápida en disolución. El espectro de RNM ³¹P exhibe dos desplazamientos químicos diferentes (δ = 98.4 y 126.7 ppm), con una proporción 2:1. De acuerdo con lo observado anteriormente, la señal a campo más bajo (δ = 126.7 ppm) corresponde al compuesto **3**, mientras que aquella a campo alto (δ = 98.4 ppm) sugiere la coordinación de la unidad fosfito al centro metálico y con esto la formación de un sistema heterobimetálico. Cabe señalar que la proporción de los productos obtenidos cambia a 1:1 conforme avanza el experimento en un intervalo de tiempo muy corto (menos de cinco minutos). Al final de la medición se observa un precipitado café muy oscuro, el cual es insoluble en todos los disolventes orgánicos comunes (Esquema 22).

De este modo, se extendió el estudio de la reactividad de la sal del metaloligante **3** con halogenuros metálicos como se detalla a continuación.



Esquema 22. Reactividad de **3** ante diversos derivados organometálicos.

5.22.2 Estudio de la reactividad de **12**

Una vez caracterizado el derivado de litio **12**, se llevaron a cabo reacciones con algunos halogenuros metálicos MI_2 ($M = Mg, Ca, Sr, Ba$), Cp_2MCl_2 ($M = Zr, Hf$), $BiCl_3$, $SnMe_2Cl_2$, $SnCl_4$, $AlMe_2Cl$ y $AlMeCl_2$, con el fin de evaluar la reactividad de **12** en la síntesis de sistemas heterobimetálicos. En ninguno de los casos fue posible aislar un producto heterobimetálico.

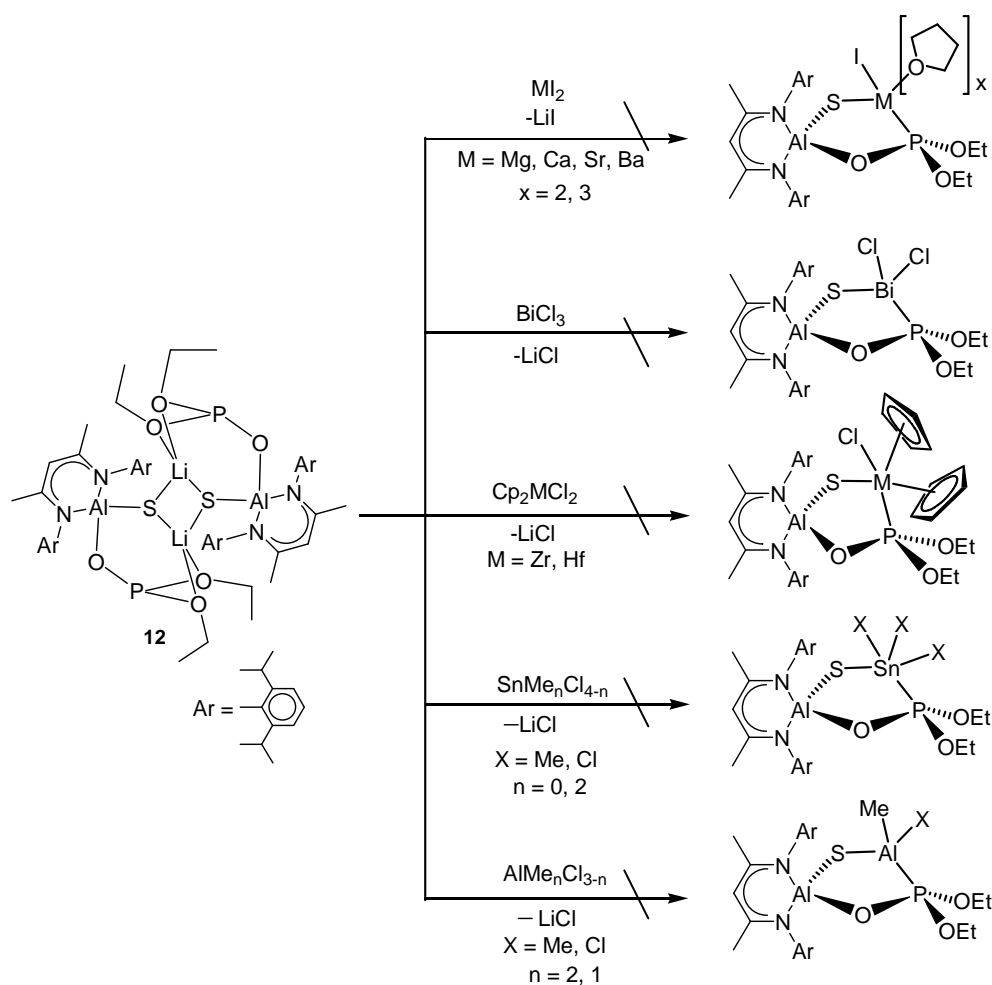
Algunas propiedades de los compuestos obtenidos a partir de los derivados de metales alcalinotérreos (Mg, Ca, Sr) se muestran en la tabla 10. Sin embargo, no fue posible purificarlos del medio de reacción o cristalizarlos para su caracterización posterior, ya que sufren descomposición lenta en disolución, lo que impidió caracterizarlos satisfactoriamente. En el Esquema 23 se muestran éste y otros ejemplos de síntesis.

Tabla 10. Desplazamientos químicos selectos y propiedades físicas de **12** y derivados obtenidos a partir de éste.

Metal	12	Mg	Ca	Sr
1H - γ (ppm)	5.06	4.89	4.88	4.88
^{31}P (ppm)	131.7	55.0	58.1; 55.0	54.9
p.f. ($^{\circ}C$)	160 (desc.)	170	250	122

Al llevar a cabo la reacción entre **12** y BiCl_3 se obtuvo un producto de color rojo intenso y aspecto aceitoso, sensible a la luz, muy soluble y difícil de cristalizar. El espectro de RNM ^1H exhibe señales de ligante libre LH (4.87 y 12.13 ppm). Adicionalmente, se observa la señal del protón γ para **12** (5.06 ppm) y una señal adicional en la misma región en 5.70 ppm, la cual presumiblemente corresponde al compuesto de bismuto. No fue posible llevar a cabo la separación de los productos obtenidos ya que al cabo de poco tiempo (12 horas) la mezcla obtenida el producto cambiaba de aspecto y color (café oscuro). El espectro de RMN ^1H reveló la descomposición de la mezcla a ligante libre.

Posteriormente se probó la reactividad de **12** con Cp_2MCl_2 ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$), en ambos casos se aisló un precipitado de color verde y anaranjado, respectivamente. Al caracterizar los productos obtenidos por RNM ^1H se observaron las señales correspondientes a la formación de un ciclo de cuatro miembros (señal simple en 6.51 ppm C_5H_5) $\text{Cp}_2\text{M}_2\text{S}_2$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$). En el caso del ciclo de zirconio, éste se encuentra termodinámicamente favorecido dada la fuerza de enlace Zr-S (575 kJ mol^{-1}), la cual es comparable con aquella encontrada para el enlace Al-O (585 kJ mol^{-1}) y más grande que la energía del enlace Al-S (280 kJ mol^{-1}). La obtención de dicho ciclo fue previamente informado por Bottomley y colaboradores, a partir de H_2S y $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})_2$.^[67]



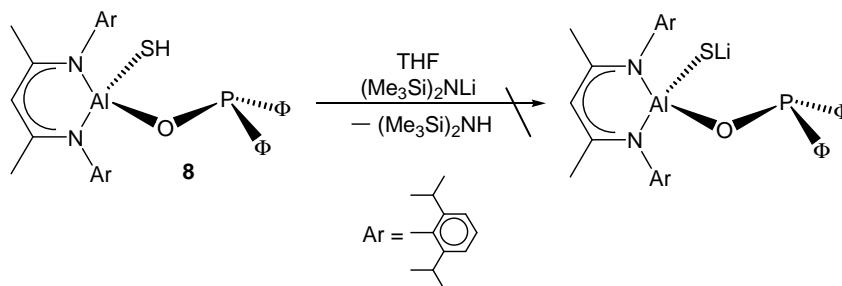
Esquema 23. Reactividad de **12** frente diversos halogenuros metálicos.

Finalmente, las reacciones entre **12** y SnMe_2Cl_2 o SnCl_4 y así como AlMe_2Cl o AlMeCl_2 , dieron lugar a la descomposición del compuesto **12** en LH y la formación de varios subproductos que no pudieron ser identificados.

5.22.3 Estudio de la reactividad de **8**

De manera análoga al ligante **3**, se probó la reactividad del ligante $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{P}\Phi_2$ (**8**) utilizando $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{NLi}\cdot\text{OEt}_2]_2$, con el fin de obtener una sal de litio de éste (Esquema 24). Es importante mencionar, que la purificación tanto de **8** como de otros derivados a partir del óxido de difenilfosfina se llevó a cabo mediante la recristalización de soluciones saturadas a bajas temperaturas, ya que a diferencia del compuesto **3**, los derivados metálicos a partir de **8** tienen una solubilidad similar. Al purificar el compuesto $\text{LAl}(\text{SLi})(\mu\text{-O})\text{P}\Phi_2$ mediante cristalización en THF ocurrió una reacción de hidrólisis que provocó la descomposición de éste, dando lugar al compuesto $[\Phi_2\text{P}(\text{S})(\mu^2\text{-$

O)Li·2thf]₂. El espectro de RMN ¹H exhibe la formación de ligante libre (LH) como producto mayoritario.



Esquema 24. Preparación de LAl(SLi)(μ-O)PΦ₂.

El compuesto [Φ₂P(S)(μ²-O)Li·2thf]₂ cristaliza en un sistema monoclinico *P*2₁/*c* con una molécula en la unidad asimétrica. El análisis por difracción de rayos-X muestra un anillo centrosimétrico de cuatro miembros O₂Li₂. Los dos átomos de litio completan su esfera coordinación con dos moléculas de THF, mientras cada uno de los átomos de oxígeno se encuentra coordinado a un átomo de fósforo de una unidad fosfina. El azufre presente en la unidad de fosfina no participa en la coordinación de la especie formada, probablemente debido a la oxofilia del átomo de litio (Figura 21).

La distancia de enlace P–S (1.962(1) Å), es más larga que la informada para el compuesto análogo LAl(SH)(μ-O)P(S)(OEt)₂ (**4**) (1.938(1) Å), mientras la distancia de enlace P–O (1.518(2) Å) es comparable con **4** (1.537(2) Å) y más corta que el ligante de partida LAl(SH)(μ-O)PΦ₂ (**8**) (1.605(2) Å). Lo anterior puede deberse a la deslocalización electrónica sobre la unidad fosfina.

El anillo de cuatro miembros formado por Li₂O₂ es esencialmente plano, y las distancias de enlace Li–O son comparables entre sí (Li–O (1.935(4) Å), Li–O(1A) (1.943(3) Å)), y son más cortas que el valor medio (1.955 Å) para las distancias de enlace Li–O(P).^[62] Las distancias Li–O y el ángulo de enlace O(1)–Li(1)–O(1A) (94.2(2)°) son comparables con aquéllas encontradas para el compuesto [{(Me)₂N}₂P(CH–Φ)(μ²-O)Li·2thf]₂ (Li–O(1) 1.936 Å y Li–O(2) 1.979 Å, O–Li–O (95.0°)). Del mismo modo estos son comparables con el compuesto {H₂C[CH₂(Me)N]₂P(*i*Pr)(μ²-O)Li·2thf}₂ (Li–O₁ 1.920 Å y Li–O₂ 1.982 Å), así como el ángulo O–Li–O (95.3°).^[68]

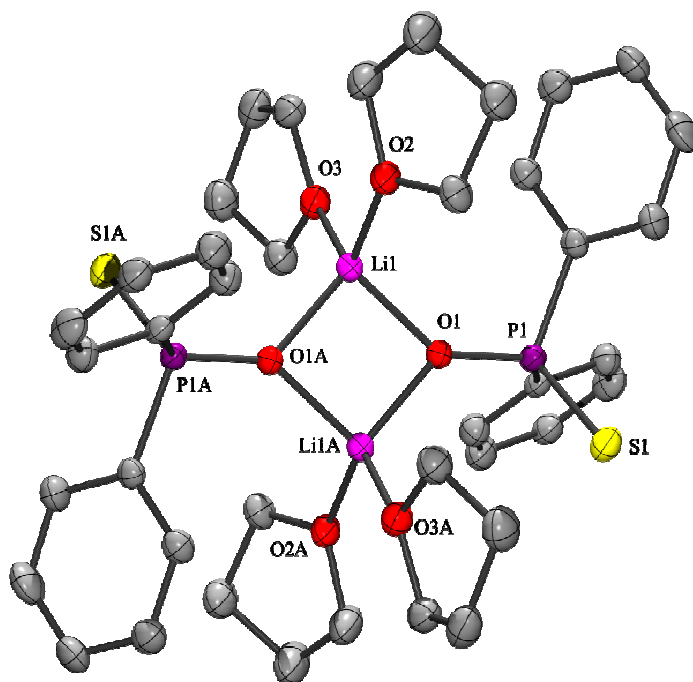


Figura 21. Estructura cristalina de $[\Phi_2P(S)(\mu^2-O)Li \cdot 2thf]_2$. Los elipsoides térmicos se encuentran al 50 % de probabilidad.

IV. Pruebas de Descomposición Termolítica y Solvolutica

Como parte complementaria y de manera exploratoria se estudiaron algunos de los sistemas previamente sintetizados como precursores moleculares en la preparación de óxidos y/o fosfatos metálicos mixtos cristalinos, estos son: $LiAl(SH)(\mu-O)P(OEt)_2$ (**3**), $[\{\kappa^4-S,O,O-LiAl(SLi)(\mu-O)P(OEt)_2\}_2]$ (**12**), $[\kappa^2-S,P-LiAl(S)(\mu-O)P(OEt)_2GaMe_2]$ (**14**) y $[\{\kappa^2-S,P-LiAl(S)(\mu-O)P(OEt)_2\}_2Zn] \cdot 3.5$ tolueno (**16**). Estos sistemas se eligieron debido a su composición, ya que son candidatos adecuados para ser sometidos a procesos sol-gel en medio no acuoso. Aunado a esto las reacciones de oxidación para sistemas organometálicos se encuentran termodinámicamente favorecidas.^[3,69]

Los sistemas antes mencionados se sometieron a pruebas solvoluticas y termolíticas con la finalidad de obtener geles poliméricos de óxidos metálicos mixtos o metalofosfatos, que puedan ser convertidos en materiales agregados o nanoparticulados a través de un tratamiento térmico, conduciendo a fases cristalinas regulares de óxidos de aluminio/fósforo con galio, zinc, indio o litio.

Dada la complejidad morfológica y composición de los compuestos de partida, es necesario disponer de diversos métodos para caracterizar los productos resultantes y estudiar la formación de los mismos. También es necesario contar con las condiciones necesarias para llevar a cabo la descomposición de los compuestos tanto en atmósfera normal (N_2/O_2) como inerte (N_2). Dichos métodos son: el análisis térmico, espectroscopía IR, Raman y difracción de rayos-X de polvos.

5.23 Pruebas de Descomposición de 3, 12, 14 y 16

Se llevó a cabo el estudio de la descomposición de los sistemas heterobimetálicos y el ligante mediante dos rutas: 1. Termolítica; en este caso, el compuesto fue sometido a un tratamiento térmico directo (descomposición por calcinación en mufla). 2. Solvotérmica; donde el compuesto fue disuelto o suspendido en disolventes con alto punto de ebullición (tolueno o tetraglima), posteriormente, se calentó la disolución hasta observar la formación de un gel o precipitado. A continuación se describe el procedimiento general y los resultados obtenidos en cada caso.

5.23.1 Ruta Termolítica

Se utilizó el análisis termogravimétrico (ATG) para estudiar el cambio en la masa durante la descomposición de las muestras. Todos los compuestos heterobimetálicos fueron sometidos a programas de calentamiento diversos y a una temperatura límite de 1000 °C bajo atmósfera inerte y normal. Cabe destacar que los intervalos de temperatura para realizar este estudio fueron seleccionados con base en los reportes de transformaciones en fase sólida, de precursores moleculares de una sola fuente a materiales aluminofosfato, donde se observa la formación de fases cristalinas.^[4b, 70]

Dada la composición de estos compuestos, los diagramas de ATG muestran un número característico de pasos de descomposición los cuales corresponden a diferentes pérdidas de masa en los espectros de termogravimetría. El diagrama de ATG para el compuesto **12** se presenta en la figura 22. La calorimetría diferencial de barrido (CDB) muestra que **12** funde durante la termólisis y se observa la formación de fases cristalinas por arriba de los 800 °C.^[71]

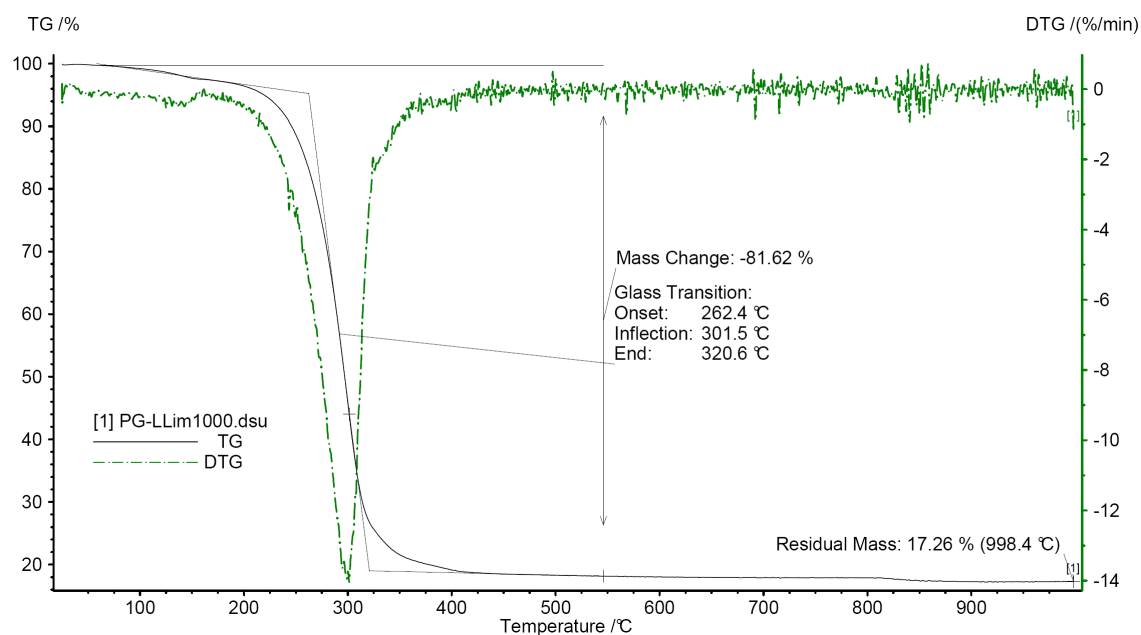


Figura 22. Termogravimetría (ATG) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) del compuesto **12**, obtenido por el método de pirólisis directa. Experimento obtenido a 1000 °C.

En todos los casos, se observa una pérdida de masa importante que corresponde al ligante y a grupos orgánicos entre 200 y 300 °C. Por ejemplo, la fórmula del compuesto $[\{\kappa^4\text{-S,O,O-LAl(SLi)}(\mu\text{-O})\text{P(OEt)}_2\}_2]$ (**12**), antes de la descomposición es $\text{C}_{66}\text{H}_{102}\text{Li}_2\text{N}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_2$. Tras su descomposición termolítica bajo atmósfera de nitrógeno, el residuo inorgánico remanente es del 17.3% ($214.3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) del total de masa, y corresponde a una composición: $\text{LiAl}_2\text{P}_2\text{O}_6$ (17.6%; $218.9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Adicionalmente, la descomposición de los compuestos bajo atmósfera normal presenta un comportamiento muy similar. Por ejemplo, en el caso de **12** se observó una masa residual del 17.4% ($216.01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), lo que permite sugerir la misma composición ($\text{LiAl}_2\text{P}_2\text{O}_6$) para el residuo inorgánico. Mediante CDB se muestra que **16** no funde durante la termólisis y se sugiere la formación de fases cristalinas por arriba de los 900 °C.

La Tabla 11 muestra los residuos inorgánicos propuestos para el ligante $\text{LAl(SH)}(\mu\text{-O})\text{P(OEt)}_2$ (**3**), y sus derivados metálicos **12**, **14** y **16**, sometidos a termólisis directa.

Tabla 11. Tratamiento de termólisis directa sobre el ligante **3** y los compuestos heterobimetálicos **12**, **14** y **16**.

	3	12	14	16
Pérdida masa (°C)	288.5	301.5	293.9	299.5
(pto. Inflex.)				
% observado	16.95	17.26	22.52	31.60
%calculado	17.23	16.74	22.37	30.88
Composición propuesta	AlPO ₃	AlLi P ₂ O ₆	AlGaO ₄	Al ₃ Zn ₂ P ₂ O ₁₄

El porcentaje ligeramente mayor de masa residual para los compuestos heterobimetálicos podría sugerir la existencia de residuos de carbono que van de 0.15% (**14**) a 0.7% (**16**), luego de someterse a la termólisis. Es importante mencionar que el residuo de la descomposición se atribuye de manera más apropiada a la composición de los óxidos o fosfatos metálicos esperados y no a la fórmula de estos.

Después del tratamiento térmico, las muestras fueron analizadas mediante difracción de rayos-X de polvos (DRX), donde es posible verificar si se obtuvieron fases cristalinas de óxidos o fosfatos metálicos después del tratamiento térmico de los compuestos.

De acuerdo con los resultados obtenidos, todos los experimentos que se llevaron a cabo a una temperatura de 1000 °C presentan diversos patrones de difracción, correspondientes a la formación de varias fases cristalinas, mientras que aquellos que se realizaron por debajo de esta temperatura (600 u 800 °C) dieron lugar a la formación de sólidos amorfos en todos los casos.

Con ayuda de los patrones de difracción obtenidos fue posible proponer la formación de algunas especies a partir del método de termólisis directa. Por ejemplo, los picos máximos obtenidos para el compuesto **3** después de la termólisis concuerdan con los picos reportados en la tarjeta PDF 15-254, dicho patrón de difracción corresponde al fosfato de aluminio (AlPO₄ ; 121. 95 g·mol⁻¹). Es interesante notar que en este caso la composición esperada, dado el residuo inorgánico obtenido de 16.95 % en peso (AlPO₃), no corresponde con la fase cristalina encontrada. Esto puede deberse a la oxidación de la muestra durante su manipulación después de la termólisis o en la medición de rayos-X de polvos.

Por otra parte, al analizar los patrones obtenidos para los derivados heterobimetálicos, estos corresponden a fases cristalinas diferentes y no es posible asignar la formación de una sola especie de fosfato u óxido metálico para cada caso. El compuesto **14** presenta picos máximos que concuerdan con los picos reportados del GaPO_4 [PDF: 11-178] y AlPO_4 [PDF: 20-45] (composición (AlGaPO_4) correspondiente al 22.5% en peso; encontrado en ATG: 40%), esto sugiere la nuevamente la oxidación del residuo inorgánico después del tratamiento de descomposición. Adicionalmente se analizaron los patrones de difracción obtenidos para $[\{\kappa^2\text{-S,P-LAl(S)}(\mu\text{-O})\text{P(OEt)}_2\}_2\text{Zn}] \cdot 3.5$ tolueno (**16**) y $[\{\kappa^4\text{-S,O,O-LAl(SLi)}(\mu\text{-O})\text{P(OEt)}_2\}_2]$ (**12**). En este caso los picos máximos concuerdan con las fichas PDF: AlPO_4 , [31-26] ZnAl_2O_4 [5-669] y $\text{Zn(PO}_3)_2$, [30-1488] para **16** (composición ($\text{Al}_3\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_{14}$) correspondiente al 31.6% en peso; encontrado en ATG: 31%), mientras que las fases identificadas para **12** concuerdan con las fichas cristalográficas; AlPO_4 [10-423] y Li_3PO_4 [15-760] (composición (AlLiP_2O_6) correspondiente al 17.3% en peso; encontrado en ATG: 19%).

Una vez más, en los casos de **16** y **12** el residuo inorgánico obtenido después de la termólisis, no corresponde con las composiciones propuestas para las fases cristalinas encontradas. Por lo que es posible sugerir de la misma manera que para **3**, la oxidación de las muestras resultantes de la termólisis directa, dando lugar a la posible formación de óxidos y/o fosfatos.

Además, mediante FT-IR fue posible distinguir algunas señales características de grupos fosfato, las cuales son bandas fuertes y anchas que se encuentran en los intervalos de ν 1100 – 970 cm^{-1} y ν 550 – 470 cm^{-1} , correspondientes a la elongación asimétrica del enlace $\text{P}=\text{O}$ y $\text{P}-(\text{O})\text{R}$, respectivamente.^[72]

5.23.2 Ruta Solvotérmica

El procedimiento consiste en suspender o disolver el compuesto en una cantidad pequeña de disolvente (aprox. 0.3 g en 6 mL). El disolvente utilizado debe tener un alto punto de ebullición para asegurar la descomposición de la muestra analizada.^[7] En este caso, se utilizó tetraglima o tolueno según el caso. Posteriormente la disolución se calentó hasta el punto de ebullición durante periodos de 24 a 48 h, según el avance de la descomposición. En general, fue necesario utilizar periodos largos de calentamiento para lograr la descomposición completa de las muestras. Una vez que se observa la

formación de un gel o precipitado se detuvo el calentamiento y el contenido del tubo de reacción se centrifugó y decantó, el precipitado resultante se lavó con hexano bajo flujo de N₂ y se secó al alto vacío. Finalmente, se determinó la masa obtenida. En particular, el tratamiento con tetraglima da resultados con el compuesto **LAl(SH)(μ-O)P(OEt)₂ (3)** y con **[{κ²-S,P-LAl(S)(μ-O)P(OEt)₂}₂Zn]·3.5 tolueno (16)**; mientras que para los compuestos **[κ²-S,P-LAl(S)(μ-O)P(OEt)₂GaMe₂] (14)** y **[{κ⁴-S,O,O-LAl(SLi)(μ-O)P(OEt)₂}₂] (12)** se utiliza tolueno.

Una vez aislado el sólido o gel resultante de la descomposición, éste es analizado por termogravimetría (utilizando las mismas condiciones que para la ruta termolítica) y a través de difracción de rayos X de polvos, con el fin de comparar ambas rutas de descomposición.

De manera general, mediante ATG se observan pérdidas cerca de los 110 °C que van de 3.92% para **14** hasta 12.1% para **12**, correspondientes al punto de ebullición del tolueno. Además se observa otra pérdida atribuible a los grupos orgánicos remanentes del método de solvotermólisis cerca de los 250 °C, los cuales se observan como efectos endotérmicos a través de CDB. Adicionalmente se presentan efectos exotérmicos, relacionados con la oxidación o cristalización de las muestras (Figura 23 y 24).

Por otra parte, en el ATG del ligante **3** y el compuesto **16** se presentan pérdidas de 37.3% y 57.8% en peso, respectivamente, en un intervalo de temperatura de 160 – 220 °C. Dicha pérdida de masa puede ser adjudicada a moléculas de disolvente (pto. ebullición de tetraglima: 275° C) y algunos remanentes orgánicos presentes en la muestra.

Cabe mencionar que los pasos de pérdida de masa observados durante la termogravimetría pueden corresponder a diferentes especies obtenidas de la solvotermólisis, o bien, a la formación de diferentes especies que se generen mientras se calcina la muestra. Por lo anterior, la termogravimetría no es una técnica que nos permita identificar la composición de los remanentes inorgánicos para estos sistemas utilizando el método solvotérmico.

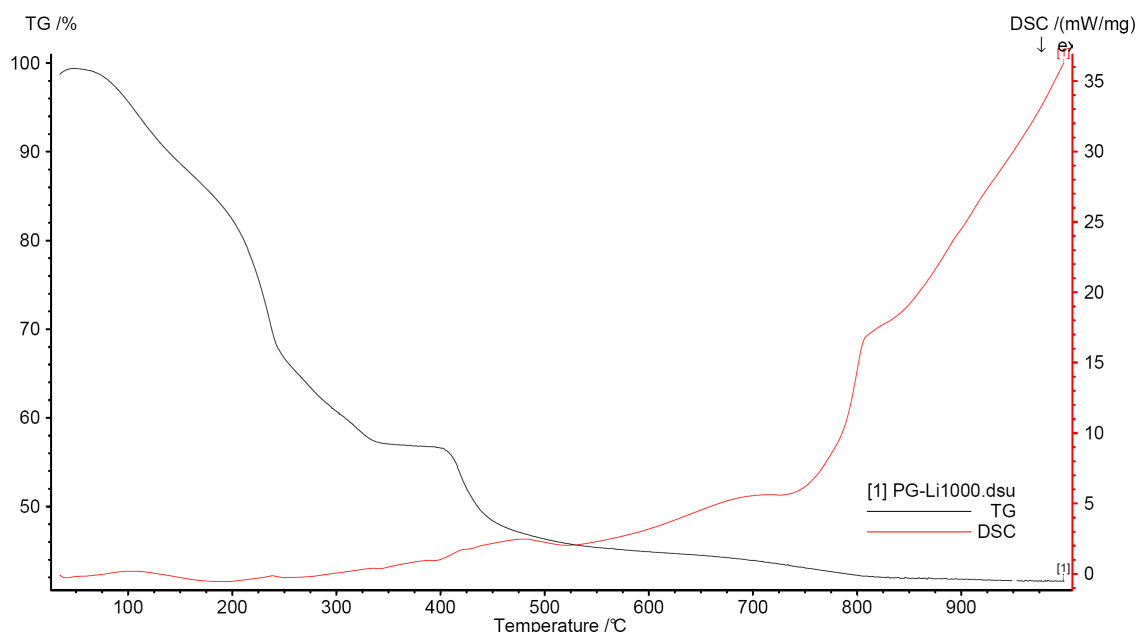


Figura 23. Termogravimetría (ATG) y calorimetría diferencial de barrido (CDB) del producto obtenido después la solvotermólisis de **12**.

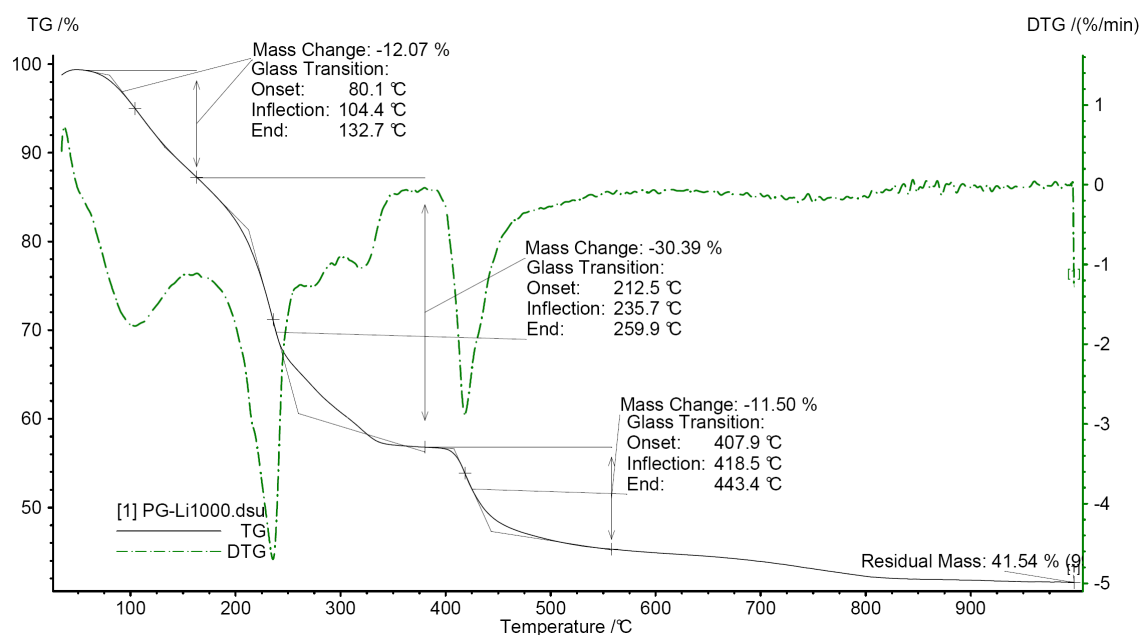


Figura 24. Termogravimetría (ATG) de **12**, donde se observan las pérdidas de masa significativas para éste y puntos de inflexión (primera derivada).

De manera análoga, los residuos inorgánicos obtenidos después de ATG de los productos obtenidos por del tratamiento solvotérmico de los compuestos fueron analizados por difracción de Rayos-X de polvos (DRXP), donde se confirmó la obtención de fases cristalinas.

Cabe mencionar, que las fases cristalinas obtenidas mediante esta ruta de descomposición son muy similares a las obtenidas mediante termólisis directa. Por ejemplo, para el compuesto **3** se obtuvo una fase cristalina correspondiente al fosfato de aluminio (AlPO_4).

Para los compuestos heterobimetalicos se identificó nuevamente que los picos máximos concuerdan con diferentes fases cristalinas informadas en las fichas PDF. En el caso del compuesto $[\kappa^2\text{-S,P-LAl(S)}(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2\text{GaMe}_2]$ (**14**), se identificaron las fases; Ga_2O_3 , [41-1103] GaPO_4 [11-178] y AlPO_4 [15-260] [26-34]. Para $[\{\kappa^2\text{-S,P-LAl(S)}(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2\}_2\text{Zn}] \cdot 3.5$ tolueno (**16**) los picos máximos obtenidos por RXDP concuerdan con las fichas: $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ [10-306], $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ [30-1480] y $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ [13-266]. Finalmente, para el compuesto $[\{\kappa^4\text{-S,O,O-LAl(SLi)}(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2\}_2]$ (**12**) se observaron tres fases diferentes: AlPO_4 [46-695], Li_3PO_4 [15-760] y $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [3-222]. La figura 25 muestra algunas fases cristalinas identificadas para el compuesto **12** utilizando la ruta solvotérmica.

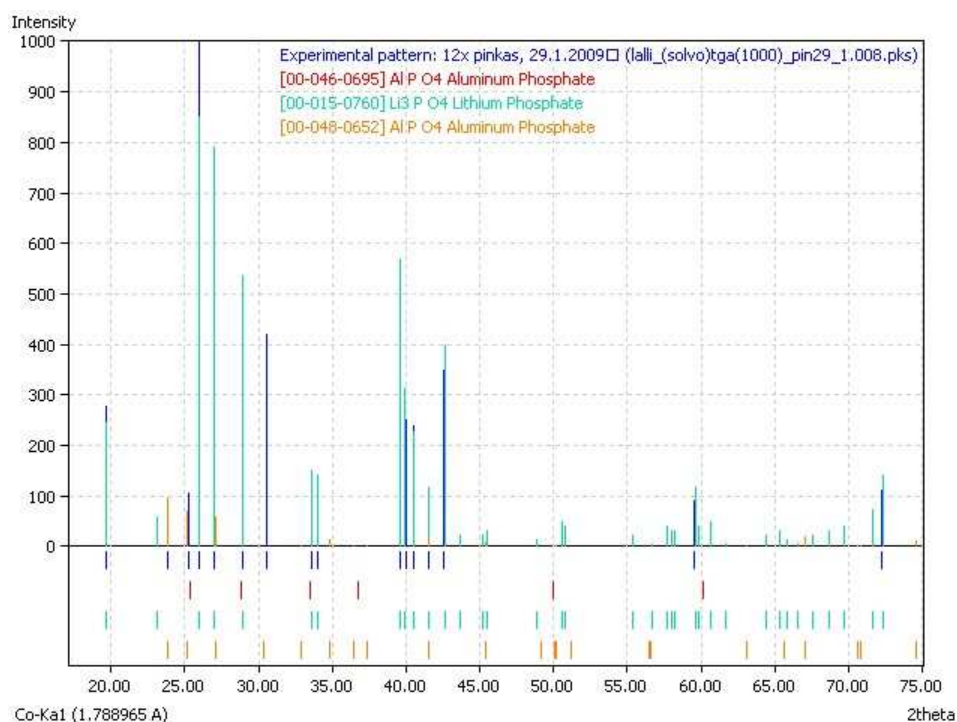


Figura 25. Fases cristalinas identificadas por Difracción de Rayos-X de polvos del compuesto **12**.

Con la finalidad de estudiar los productos de descomposición, se llevaron a cabo experimentos de solvotermólisis con los compuestos **12**, **14** y **16**, en tolueno- d_8 utilizando tubos RNM sellados. El tubo de resonancia fue calentado a reflujo durante 48 h y en todos los casos se observó la formación de un precipitado de color blanco o gris.

Los desplazamientos químicos más característicos para estos compuestos antes (en negro) y después (en rojo) de la solvotermólisis se presentan en la siguiente tabla 12.

Tabla 12. Desplazamientos químicos selectos para los compuestos heterobimetálicos **12**, **14** y **16**, y su comparación con el compuesto **5**.

Compuesto	¹ H (ppm)	¹³ C (ppm)	³¹ P (ppm)
[κ ⁴ -S,O,O-LAl{(μ ³ -S)Li}{(μ-O)P(OEt) ₂ }] ₂ ^b (12)	5.06; 4.90	97.8; 90.6	135.4; 126.7
LAl(S)(μ-O)P(OEt) ₂ GaMe ₂ ^a (14)	0.81 (Ga-CH ₃) 4.87 (γ-CH); 4.90	97.6 (γ-CH); 90.6	99.7; 126.7
[κ ² -S, P-LAl(S)(μ-O)P(S)(OEt) ₂] ₂ Zn ^a (16)	4.82; 4.90	97.6; 90.6	106.9; 55.4*
LAl(OEt)(μ-O)P(OEt) ₂ ^c (5)	4.90	90.6	126.7

a) C₆D₆; b) THF-*d*8; c) tolueno-*d*8. * Señal de fósforo correspondiente a la especie LAl(OEt)(μ-O)P(S)(OEt)₂.

El espectro de RMN ¹H en todos los casos, muestra la formación de LAl(OEt)(μ-O)P(OEt)₂ (**5**) y trazas de ligante libre (LH). Esto puede explicarse debido a la formación de EtOH durante la descomposición de las muestras, el cual, una vez disuelto en la mezcla, reacciona con los precursores y da como resultado el compuesto **5**. La formación de esta especie fue corroborada por RMN ³¹P y ¹³C. Adicionalmente, en RMN ¹³C se observan otras señales, que pueden ser atribuidas a la formación de MeOH o EtOH.

Es interesante resaltar, que después de la descomposición de **16** se observó la presencia de dos señales en ³¹P, la primera en 126.7 ppm y la segunda en 55.7 ppm, las cuales corresponden a la formación de LAl(OEt)(μ-O)P(OEt)₂ (**5**) (sección 5.3) y posiblemente trazas de LAl(OEt)(μ-O)P(S)(OEt)₂, respectivamente. Es posible que en la mezcla de reacción se formara H₂S y éste haya reaccionado, para dar como resultado el producto de oxidación con azufre. Para corroborar esta proposición se llevó a cabo un experimento que permitió determinar de manera cualitativa la presencia de este gas. El compuesto **16** se disolvió en tolueno y el sistema se conectó a un burbujeador utilizando una disolución al 2% de acetato de plomo. Posteriormente, la disolución se calentó hasta observar la descomposición de la muestra (48 horas) Pasado este tiempo, se observó la formación de H₂S que forma un precipitado de color negro (PbS) al reaccionar con el acetato de plomo.^[73] El espectro de RMN ¹H muestra la formación de varios productos

de descomposición, entre ellos LH, mientras el espectro de RMN ^{31}P muestra dos señales mayoritarias en 126.5 y 55.0 ppm.

De manera general, los métodos de descomposición utilizados conducen a la obtención de a una mezcla de óxidos y fosfatos metálicos. Si embargo, no fue posible obtener óxidos y/o fosfatos metálicos mixtos. El fragmento Al-S-M en los compuestos utilizados puede favorecer la ruptura de los anillos inorgánicos dando como resultado la formación de diferentes productos durante la descomposición. Es necesario resaltar, que aunque este estudio es complementario y de carácter exploratorio es necesario llevar a cabo la optimización de los sistemas.

6. Conclusiones

En este trabajo se desarrolló un método novedoso de preparación de aluminofosfitos heterobimetálicos moleculares, basado en la reactividad de los enlaces Al–E y la naturaleza nucleofílica de los derivados del ácido fósforo y fosfórico, corroborándose de esta manera la hipótesis propuesta.

Se obtuvieron ocho metaloligantes aluminofosfito y tiofosfato (**3** – **9** y **11**), donde $\text{LAl(SH)(}\mu\text{-O)P(OEt)}_2$ (**3**) y $\text{LAl(SH)(}\mu\text{-O)P}\Phi_2$ (**8**) fueron utilizados en la preparación de seis sistemas heterobimetálicos [$\{\kappa^4\text{-S,O,O-LAl(SM)(}\mu\text{-O)P(OEt)}_2\}_2$] (M = Li (**12**), Na (**13**)), [$\kappa^2\text{-S,P-LAl(S)(}\mu\text{-O)P(OEt)}_2\text{MMe}_2$] (M = Ga (**14**), In (**15**)) y [$\{\kappa^2\text{-S,P-LAl(S)(}\mu\text{-O)PR}_2\}_2\text{Zn}$] (R = OEt (**16**), Φ (**17**)). Estos compuestos se caracterizaron por métodos espectroscópicos y, con excepción de los compuestos **6**, **9**, **11** y **17**, se determinaron las estructuras cristalinas por medio de difracción de rayos-X.

El ligante **3** contiene cuatro átomos donadores que dieron lugar a diferentes geometrías de coordinación. Los compuestos [$\kappa^2\text{-S,P-LAl(S)(}\mu\text{-O)P(OEt)}_2\text{MMe}_2$] (M = Ga (**14**), In (**15**)), [$\{\kappa^2\text{-S,P-LAl(S)(}\mu\text{-O)PR}_2\}_2\text{Zn}$] (R = OEt (**16**), Φ (**17**)) presentan en su estructura anillos inorgánicos de cinco miembros, donde el centro metálico se coordina al par libre de electrones del átomo de fósforo y al átomo de azufre del ligante. En el caso de **16** y **17** se forman compuestos espirocíclicos.

Adicionalmente, los compuestos [$\{\kappa^4\text{-S,O,O-LAl(SM)(}\mu\text{-O)P(OEt)}_2\}_2$] (M = Li (**12**), Na (**13**)) presentan un modo de coordinación novedoso para la unidad de fosfito. Los dos átomos metálicos (Li o Na) se enlazan a los átomos de oxígeno de los grupos epoxi del fosfito y el par libre de electrones del fósforo no participa en la coordinación al centro metálico.

Por otro lado, los métodos de descomposición utilizados -termólisis y solvotermólisis-, dieron lugar a la formación de diversas fases cristalinas de fosfatos metálicos. Sin embargo, no se obtuvieron fosfatos mixtos puros en estas pruebas, probablemente debido a la complejidad morfológica y composición de los compuestos analizados. Adicionalmente, la conectividad Al–S–M presente en todos los compuestos podría favorecer la ruptura de los anillos inorgánicos durante los tratamientos de termólisis y/o solvotermólisis resultando en la formación de diferentes productos de descomposición. Lo anterior puede deberse a que la energía de enlace Al-S es de 280 kJ

mol⁻¹, la cual es comparable con aquella informada para Al-N (285 kJ mol⁻¹) y a su vez es significativamente menor a la energía de enlace Al-O (585 kJ mol⁻¹).

Finalmente, no fue posible llevar a cabo la sustitución de los grupos SH o NHEt por OH y aislar el compuesto $\text{LAl(OH)(}\mu\text{-O)P(OEt)}_2$ a través de las rutas de síntesis propuestas, ya que los ligantes utilizados **3**, **8** y **11** resultaron ser muy sensibles a la acidez y/o trazas de agua, lo que produce la descomposición de estos en las materias primas de partida. De esta manera es necesario rediseñar el metaloligante con la finalidad de obtener compuestos heterobimetálicos que presenten enlaces Al-O-M y puedan ser utilizados en la preparación de los fosfatos multimetálicos antes mencionados.

7 Sección Experimental

7.1. Procedimientos generales

Todas las reacciones y la manipulación de los reactivos se llevaron a cabo bajo atmósfera de nitrógeno, utilizando técnicas de Schlenk^[74] y caja de guantes con niveles de O₂ y H₂O por debajo de 0.1 ppm. Todo el material de vidrio se secó en la estufa a 140 °C durante 24 h, se ensambló caliente y se enfrió al vacío antes de usarse. Los disolventes: tolueno, hexano, pentano y tetrahidrofurano fueron secados utilizando Na en dispersión/benzofenona (el CH₂Cl₂ fue secado utilizando CaH₂) y destilados previo a su uso.

Los disolventes deuterados utilizados para la caracterización por RMN fueron secados y desgasificados previo a su uso, C₆D₆ y tolueno-*d*₈ se secaron utilizando una aleación Na/K (1:2) y se destilaron utilizando una línea Swagelok. El CDCl₃ se secó con P₂O₅, agitando por 5 minutos y se filtró.^[75] El THF-*d*₈ se almacenó en malla molecular.

Los puntos de fusión fueron determinados en capilares sellados utilizando un aparato Mel-Temp II, con un termoregistrador digital Fluke 51 K/J.

7.2. Materias primas

El ligante β-dicetiminato LH,^[16,28] LLi·thf^[33], LAlCl₂,^[55] H₃Al·NMe₃,^[76] los compuestos LAl(SH)₂, LAl(SeH)₂,^[32,33] el selenio rojo,^[48] y el Φ₂P(O)CMe₂(OH),^[49,50] fueron sintetizados de acuerdo con los métodos informados en la literatura. Se preparó una disolución 1M de GaMe₃ a partir de GaMe₃ (Strem Chemicals 99.9+%). El dietilfosfito, (H(O)P(OEt)₂), (Strem Chemicals 95%) se purificó por destilación a presión reducida y bajo atmósfera de nitrógeno. El sodio y potasio metálicos en aceite mineral, se introdujeron en la caja de guantes y se limpiaron previo a su uso. Los demás reactivos fueron adquiridos en Aldrich o Strem y se utilizaron sin purificación alguna.

7.3. Mediciones espectroscópicas

Los espectros de RMN se obtuvieron utilizando espectrómetros Jeol Eclipse o Bruker Avance 300 MHz y Varian 200 MHz. Los desplazamientos químicos se reportan en ppm. Las referencias utilizadas para ²⁷Al, ³¹P y ⁷Li son, [Al(H₂O)₆]³⁺, H₃PO₄ al 85% y

LiCl/H₂O 1M, respectivamente. Los espectros de ¹H y ¹³C se referenciaron con los residuos no deuterados de los disolventes utilizados. Los espectros de RMN de ¹³C, ²⁷Al, ³¹P y ⁷Li se obtuvieron desacoplados de ¹H. Los espectros de masas, EM-IE, se obtuvieron en un instrumento JMS-AX505HA (70 eV) con un programa de calentamiento de 20 °C/min, de 60 a 400 °C, e intervalo de 40–1000 *m/z*. Los análisis elementales fueron realizados utilizando un aparato Exeter Analytical CE-440 C/H/N. Los espectros de FT-IR se obtuvieron en un espectrómetro Bruker Vector 27 FT-IR preparando pastillas de KBr, CsI o nujol con una ventana de 4000 a 350 cm⁻¹. Las determinaciones de TGA/DSC/DTG se llevaron a cabo en un analizador termogravimétrico Netzsch TG-449F3 Jupiter, con programas de calentamiento de 5 y 10 °C/min, e intervalos de temperatura de hasta 1000 °C. Los experimentos de TGA se llevaron a cabo bajo atmósfera normal o de N₂, según se indica para cada caso. Los estudios de difracción por rayos-X de polvos se realizaron en un difractorómetro de polvos marca STADI P, con detector PSD.

7. 4. Descomposición en tubo sellado y seguimiento por RMN de **16**

En la caja de guantes se pesaron en un tubo de RMN, **16** (9 mg, 5.76 μmol) y ferroceno resublimado (6 mg, 0.32 μmol) y se disolvieron en 0.8 mL de tolueno-*d*8. El disolvente fue congelado y evacuado tres veces, después se selló a la flama. El tubo se calentó utilizando un baño de aceite a 180 °C, hasta observar la descomposición (48 h). Los compuestos solubles formados tras el calentamiento se determinaron usando como estándar el ferroceno agregado.

Los estudios de difracción por rayos-X de monocristal se realizaron en un difractorómetro Bruker Smart Apex CCD de tres ciclos, con un monocromador de grafito, usando radiación MoK_α (λ = 0.71073 Å) a -100 °C. Los datos fueron colectados con un barrido tipo omega e integrados con el programa SAINT. La resolución de las estructuras se realizó utilizando el programa SHELXLS-97,^[77] y posteriormente el refinamiento de las estructuras se realizó utilizando el método de cuadrados mínimos sobre *F*² con SHELXL.^[77] La corrección de absorción se llevó a cabo utilizando el método multi-scan con el programa SADABS.^[78]

Los átomos de hidrógeno de enlaces C–H fueron colocados en posiciones idealizadas, mientras que los átomos de hidrógeno en enlaces OH y SH fueron localizados a partir de

las diferencias en el mapa de densidad electrónica, y fueron refinados isotrópicamente utilizando restricciones de distancia (SADI) cuando fue necesario.

7.5 Métodos de Síntesis

7.5.1 Síntesis de $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2$ (**3**)

$\text{H}(\text{O})\text{P}(\text{EtO})_2$ (0.27 g, 1.95 mmol) en THF (20 mL) se añadió gota a gota durante 35 min a una disolución de $\text{LAl}(\text{SH})_2$ (1.00 g, 1.95 mmol) en THF (40 mL) a -70 °C. La mezcla se dejó alcanzar la temperatura ambiente y se mantuvo en agitación por 5 h. Posteriormente se removió el disolvente obteniéndose un residuo incoloro viscoso, el cual se lavó con hexano frío (5 mL) y se secó al vacío. $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2$ se obtuvo como un polvo de color blanco. Rendimiento: 1.15 g, 1.87 mmol (96 %). P.f. 94–96 °C. AE (%) calc. para $\text{C}_{33}\text{H}_{52}\text{AlN}_2\text{O}_3\text{PS}$ ($614.8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 64.47, H 8.53, N 4.56; enc.: C 64.1 H 8.3, N 4.6. EM-IE: m/z (%) = 614 (26) [M^+], 556 (57) [$\text{M}^+ - 2\text{CH}_2\text{CH}_3$], 476 (100) [$\text{M}^+ - \text{H}(\text{O})\text{P}(\text{OEt})_2$]. IR (CsI): ν (cm^{-1}) 2572 (ν SH). ^1H RMN (300 MHz, C_6D_6 - d_6 , 25 °C, TMS): δ = -0.53 (s, 2H, SH), 0.92 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 6H, CH_2CH_3), 1.11 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.15 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.47 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.52 (s, 6H, CH_3), 1.54 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.32 (dcuart, $^2J_{\text{H,H}} = 16.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 3.44 (dcuart, $^2J_{\text{H,H}} = 16.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 3.46 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.54 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.86 (s, 1H, CH), 7.08–7.15 ppm (mult, 6H, *m*-, *p*-, H de Ar); ^{13}C RMN (75.6 MHz C_6D_6 - d_6 , 25 °C, TMS): δ = 17.0 (CH_2CH_3), 23.3, 24.5, 24.6, 24.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.4 (CH_3), 28.2, 28.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 55.2 (CH_2CH_3), 97.9 ($\gamma\text{-CH}$), 124.2, 124.3, 124.7, 144.3, 144.6, 144.8, (*i*-, *o*-, *m*-, *p*-C Ar), 170.9 ppm (C=N); ^{27}Al RMN (78.3 MHz, C_6D_6 - d_6 , 25 °C, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O}_6)^{3+}]$) 101.2 ppm; ^{31}P RMN (121.6 MHz, C_6D_6 - d_6 , 25 °C, 85 % H_3PO_4): δ = 126.7 ppm.

7.5.2 Síntesis de $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{S})(\text{OEt})_2$ (**4**)

Una mezcla de azufre (0.05 g, 1.62 mmol) y $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2$ (0.5 g, 0.81 mmol) en tolueno (20 mL) a temperatura ambiente se agitó por una hora y se filtró. El disolvente se evaporó al vacío, el producto se lavó en frío con hexano y se secó al vacío. El compuesto **4** se obtuvo como un sólido de color blanco. Rendimiento: 0.4 g (76 %). P.f.

160–62 °C; AE (%) calc. para $C_{33}H_{52}AlN_2O_3PS_2$ ($646.30 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 61.27, H 8.10, N 4.33; enc.: C 61.15, H 8.0, N 4.30. EM-IE: m/z (%) = 645 (3) [$M^+ - H$], 613 (100) [$M^+ - SH$]. IR (nujol): ν (cm^{-1}) 2569 (ν SH). 1H RMN (300 MHz, $C_6D_6-d_6$, 25 °C, TMS): δ = 0.55 (s, H, **SH**), 0.85 (t, $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 6H, CH_2CH_3), 1.08 (d, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$), 1.18 (d, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$), 1.52 (s, 6H, **CH₃**), 1.55 (d, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$), 1.58 (d, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$), 3.37 (sept, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 2H, **CH(CH₃)₂**), 3.44 (dcuart, $^2J_{H,H} = 14.2$ Hz, $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 3.56 (sept, $^3J_{H,H} = 6.0$ Hz, 2H, **CH(CH₃)₂**), 3.73 (dcuart, $^2J_{H,H} = 14.2$ Hz, $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 4.85 (s, 1H, **CH**), 7.05–7.16 ppm (mult, 6H, *m*-, *p*-, H de Ar); ^{13}C RMN (75.6 MHz $C_6D_6-d_6$, 25 °C, TMS): δ = 16.0 (CH_2CH_3), 23.5, 24.5, 24.9, 25.2 ($CH(CH_3)_2$), 27.1 (CH_3), 28.4, 29.1 ($CH(CH_3)_2$), 62.7 (CH_2CH_3), 98.5 (γ -CH), 124.5, 125.2, 125.3, 138.8, 144.5, 145.6, (*i*-, *o*-, *m*-, *p*-C Ar,), 171.7 ppm (C=N); ^{27}Al RMN (78.3 MHz, $C_6D_6-d_6$, 25 °C, $[Al(H_2O_6)]^{3+}$) 98.2 ppm; ^{31}P RMN (121.6 MHz, $C_6D_6-d_6$, 25 °C, 85% H_3PO_4): δ = 58.0 ppm.

7.5.3 Síntesis de $LAl(OEt)(\mu-O)P(OEt)_2$ (5)

Una solución de etanol en THF (5 mL 0.2 M) se agregó lentamente a una disolución de $LAl(SH)(\mu-O)P(OEt)_2$ (0.56 g, 0.91 mmol) en THF (15 mL) a -70 °C. La mezcla de reacción se llevó a temperatura ambiente y se dejó en agitación por 3 h. El disolvente se evaporó al vacío y el producto se lavó con pentano (5 mL) y se secó al vacío. $LAl(OEt)(\mu-O)P(OEt)_2$ se obtuvo como un polvo cristalino blanco. Rendimiento: 0.42 g (74 %). P.f. 124 °C. AE (%) calc. para $C_{35}H_{56}AlN_2O_4P$ ($626.38 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 67.07, H 9.01, N 4.47; enc.: C 67.0, H 9.0, N 4.4. EM-IE: m/z (%) = 626 (1) [M^+], 611 (10) [$M^+ - CH_3$]. 1H RMN (300 MHz, $C_6D_6-d_6$, 25 °C, TMS): δ = 1.07 (t, $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 6H, CH_2CH_3), 1.11 (d, $^3J_{H,H} = 6.0$ Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$), 1.15 (d, $^3J_{H,H} = 6.0$ Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$), 1.30 (t, $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.47 (d, $^3J_{H,H} = 6.0$ Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$), 1.52 (s, 3H, **CH₃**), 1.54 (d, $^3J_{H,H} = 6.0$ Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$), 3.32 (dcuart, $^2J_{H,H} = 16.5$ Hz, $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 3.44 (dcuart, $^2J_{H,H} = 16.5$ Hz, $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 4H, CH_2CH_3), 3.46 (sept, $^3J_{H,H} = 6.0$ Hz, 2H, **CH(CH₃)₂**), 3.54 (sept, $^3J_{H,H} = 6.0$ Hz, 2H, **CH(CH₃)₂**), 4.86 (s, 1H, **CH**), 7.08–7.15 ppm (mult, 6H, *m*-, *p*-, H de Ar); ^{13}C RMN (75.6 MHz $C_6D_6-d_6$, 25 °C, TMS): δ = 15.7 (CH_2CH_3), 23.3, 24.2, 24.7, 24.9 ($CH(CH_3)_2$), 26.8 (CH_3), 28.1, 28.8 ($CH(CH_3)_2$), 62.4 (CH_2CH_3), 98.2 (γ -CH), 124.2, 124.3, 124.6, 138.5, 144.2, 144.3, (*i*-, *o*-, *m*-, *p*-C Ar,),

171.4 ppm (C=N); ^{27}Al RMN (78.3 MHz, C_6D_6-d_6 , 25 °C, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O}_6)]^{3+}$) no se observa; ^{31}P RMN (121.6 MHz, C_6D_6-d_6 , 25 °C, 85% H_3PO_4): $\delta = 126.1$ ppm.

7.5.4 Síntesis de $\text{LAl}(\text{SeH})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{Se})(\text{OEt})_2$ (6)

$\text{H}(\text{O})\text{P}(\text{OEt})_2$ (0.09 g, 0.66mmol) disuelto en tolueno (10 mL) a -70 °C, se agregó a una disolución de $\text{LAl}(\text{SeH})_2$ (0.40 g, 0.66mmol) y medio equivalente de selenio rojo (0.03 g, 0.33 mmol) en tolueno (15 mL). Una vez que la mezcla de reacción alcanzó la temperatura ambiente se mantuvo en agitación por una hora y se filtró. Se extrajo el disolvente al vacío y el producto se lavó con hexano frío y se secó al vacío. El compuesto **6** se obtuvo como un sólido de color rosa pálido. Rendimiento: 0.21 g (39 %). P.f. 160–62 °C; IR (KBr): ν (cm^{-1}) 2545 (ν SeH). ^1H RMN (300 MHz, C_6D_6-d_6 , 25 °C, TMS): $\delta = -2.83$ (s, H, SeH), 1.08 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 6H, CH_2CH_3), 1.15 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.20 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.45 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.50 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.66 (s, 6H, CH_3), 3.37 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.30 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.48 (dcuart, $^2J_{\text{H,H}} = 14.2$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 3.74 (dcuart, $^2J_{\text{H,H}} = 14.2$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 4.88 (s, 1H, CH), 7.05–7.17 ppm (mult, 6H, *m*-, *p*-, H de Ar); ^{13}C RMN (75.6 MHz C_6D_6-d_6 , 25 °C, TMS): $\delta = 16.5$ (CH_2CH_3), 23.8, 24.9, 25.1, 25.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.1 (CH_3), 28.2, 29.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 63.7 (CH_2CH_3), 98.7 ($\gamma\text{-CH}$), 124.7, 125.6, 125.8, 139.0, 144.7, 145.9, (*i*-, *o*-, *m*-, *p*-C Ar), 171.3 ppm (C=N); ^{27}Al RMN (78.3 MHz, C_6D_6-d_6 , 25 °C, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O}_6)]^{3+}$) no se observa; ^{31}P RMN (121.6 MHz, C_6D_6-d_6 , 25 °C, 85% H_3PO_4): $\delta = 57.0$ ppm.

7.5.5 Síntesis de $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{CMe}_2\text{P}(\text{O})\Phi_2$ (7)

Una disolución de $\text{LAl}(\text{SH})_2$ (0.5 g, 0.98 mmol) en tolueno (15 mL) se agregó lentamente a una disolución de $\text{HO C}(\text{Me})_2\text{P}(\text{O})\Phi_2$ (0.32 g, 1.2 mmol) a -70 °C en tolueno (25 mL). La mezcla se dejó llegar a temperatura ambiente y se mantuvo en agitación toda la noche. El disolvente se removió al vacío y el sólido remanente se lavó con hexano frío (5 mL), se filtró y secó al vacío. El compuesto **7** se obtuvo como un polvo blanco. Rendimiento: 0.41 g (57 %). P.f. 147–49 °C. EM-IE: m/z (%) = 677 (7) [$\text{M}^+ - \text{OCMe}_2$], 663 (40) [$\text{M}^+_{(677)} - \text{CH}_3$], 635 (20) [$\text{M}^+_{(677)} - \text{CMe}_2$]. IR (nujol): ν (cm^{-1}) 2493

(ν SH). ^1H RMN (300 MHz, C_6D_6-d_6 , 25 °C, TMS): $\delta = -0.85$ (s, H, **SH**), 0.84 (d, $^3J_{\text{H,P}} = 18.0$ Hz, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 0.89 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.95 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.20 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 9.0$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.25 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.74 (s, 6H, **CH**₃), 3.24 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.68 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 5.18 (s, 1H, **CH**), 6.88–7.32 ppm (mult, 16H, *m*-, *p*-, H de Ar); ^{13}C RMN (75.6 MHz benceno- d_6 , 25 °C, TMS): $\delta = 23.9$, 25.0, 25.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.5 (**CH**₃), 28.3, 28.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.0 (d $^2J_{\text{C,P}} = 29$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 72.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 98.4 (γ -**CH**), 123.2, 124.7, 125.5, 128.6, 128.8, 132.1, 132.3, 143.6, 145.9, 147.1 (*i*-, *o*-, *m*-, *p*-**C** Ar), 168.9 ppm (**C=N**); ^{27}Al RMN (78.3 MHz, C_6D_6-d_6 , 25 °C, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O}_6)^{3+}]$) no se observa; ^{31}P RMN (121.6 MHz, C_6D_6-d_6 , 25 °C, 85 % H_3PO_4): $\delta = 52.7$ ppm.

7.5.6 Síntesis de $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{P}\Phi_2$ (**8**)

Una disolución de $\text{LAl}(\text{SH})_2$ (0.5 g, 0.98 mmol) en tolueno (15 mL) se añadió gota a gota a una solución fría (-70 °C) de $\text{H}(\text{O})\text{P}\Phi_2$ (0.28 g, 1.4 mmol) en tolueno (25 mL). La mezcla de reacción se dejó llegar a temperatura ambiente y se mantuvo en agitación por 5 h. El producto obtenido se llevó a sequedad al alto vacío, se lavó con hexano frío (5 mL) y se secó al vacío. **8** se obtuvo como un polvo cristalino de color blanco. Rendimiento: 0.32 g (48 %). P.f. 178–80 °C. EM-IE: m/z (%) = 677 (20) [M^+], 663 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 647 (65) [$\text{M}^+ - 2\text{CH}_3$]. IR (KBr): ν (cm^{-1}) 2527 (ν SH). ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = -1.22$ (s, H, **SH**), 0.96 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.11 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.13 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.17 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.82 (s, 6H, **CH**₃), 3.19 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.26 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 5.26 (s 1H, **CH**), 6.62–6.92 (mult 10H, *m*-, *p*-, H de Ar), 7.03 – 7.15 ppm (mult 16H, *m*-, *p*-, H of Ar); ^{13}C RMN (75.6 MHz CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 24.0$, 24.1, 24.2, 25.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.9 (**CH**₃), 28.3, 29.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 98.3 (γ -**CH**), 124.6, 125.2, 127.7, 144.3, 145.3, 145.5 (*i*-, *o*-, *m*-, *p*-**C** Ar), 128.0, 128.1, 130.4, 130.6 130.9, 139.0, (*i*-, *o*-, *m*-, *p*-**C** Ar), 171.6 ppm (**C=N**); ^{27}Al RMN (78.3 MHz, C_6D_6-d_6 , 25 °C, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O}_6)^{3+}]$) no se observa; ^{31}P RMN (121.6 MHz, CDCl_3 , 25 °C, 85% H_3PO_4): $\delta = 96.4$ ppm.

7.5.7 Síntesis de $\text{LAl(SH)(}\mu\text{-O)P(S)}\Phi_2$ (**9**)

Una mezcla de azufre (0.05 g, 1.47 mmol) y **8** (0.5 g, 0.74 mmol) en tolueno (20 mL) se dejó en agitación por una hora. El disolvente se removió al alto vacío y el producto se lavó con hexano (5 mL), se filtró y se secó al vacío. $\text{LAl(SH)(}\mu\text{-O)P(S)}\Phi_2$ se obtuvo como un polvo blanco. Rendimiento: 0.42 g (74 %). P.f. 132–133 °C. EM-IE: m/z (%) = 709 (10) $[\text{M}^+]$, 677 (100) $[\text{M} - \text{SH}]$, 663 (70) $[\text{M}^+ - 2\text{CH}_3]$. IR (KBr): ν (cm^{-1}) 2586 (ν SH). ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 0.10 (s, H, **SH**), 0.98 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.01 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.25 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.89 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.92 (s, 6H, **CH**₃), 3.12 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 2H, **CH**(CH_3)₂), 3.39 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 2H, **CH**(CH_3)₂), 5.38 (s, 1H, **CH**), 7.01–7.44 (mult, 26H, *m*-, *p*-, H de Ar); ^{13}C RMN (75.6 MHz CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 23.3, 23.8, 24.9, 25.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.9 (**CH**₃), 28.3, 29.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 98.4 (γ -**CH**), 124.3, 125.5, 125.7, 143.6, 146.0, (*i*-, *o*-, *m*-, *p*-**C** Ar,) 130.2, 131.4, 131.6, 137.9 139.3, (*i*-, *o*-, *m*-, *p*-**C** Ar,), 171.6 ppm (**C=N**); ^{27}Al RMN (78.3 MHz, C_6D_6 -*d*₆, 25 °C, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$) no se observa; ^{31}P RMN (121.6 MHz, CDCl_3 , 25 °C, 85% H_3PO_4): δ = 69.3 ppm.

7.5.8 Síntesis de LAl(NHET)_2 (**10**)

Una disolución de EtNH_2 (2.0 M en THF) se agregó gota a gota a una disolución de MeLi (3.0 M en hexano, 1.36 mL, 4.08 mmol) en THF (15 mL) a -70 °C. La mezcla de reacción se llevó a temperatura ambiente y se conservó en agitación por 30 minutos más. Posteriormente, se añadió lentamente a una disolución de LAlCl_2 (1.00 g, 1.94 mmol) en THF (15 mL) a -70 °C. Después de que la mezcla alcanzó la temperatura ambiente se dejó en agitación por 2 h más. Se removió el disolvente al vacío y el producto se extrajo con hexano. **10** se obtuvo como un sólido cristalino blanco. Rendimiento: 0.64 g (62 %). P.f. 126–128 °C. AE (%) calc. para $\text{C}_{33}\text{H}_{53}\text{AlN}_4$ (532.78 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 74.39, H 10.03, N 10.52; enc.: C 74.4, H 10.1, N 10.5. EM-IE: m/z (%) = 532 (2) $[\text{M}]^+$, 488 (100) $[\text{M} - \text{NHET}]^+$. IR (KBr): ν (cm^{-1}) 3381 (a, ν NH). ^1H RMN (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS): δ = -0.29 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 2H, **NH**), 0.98 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 3H, NHCH_2CH_3), 1.25 [d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.46 [d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.61 (s, 6 H, **CH**₃), 2.90 (dcuart, $^2J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 2H, NHCH_2CH_3), 3.59 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 4H, **CH**(CH_3)₂), 4.92 (s, 1H, γ -**CH**), 7.15–7.20 (mult, 6 H, *m*-, *p*-Ar-*H*) ppm. ^{13}C RMN (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS): δ = 21.5

(NHCH₂CH₃), 23.4 (CH₃), 24.5, 25.1 (CH(CH₃)₂), 27.8 (CH(CH₃)₂), 38.5 (NHCH₂), 96.9 (γ-CH), 123.9, 126.3 (mult-, *p*-C de Ar), 141.3 (*i*-C de Ar), 144.3 (*o*-C de Ar), 169.2 (C=N) ppm; ²⁷Al RMN (78.3 MHz, C₆D₆-*d*₆, 25 °C, [Al(H₂O)₆]³⁺) no se observa.

7.5.9 Síntesis de LAl(NHEt)(μ-O)P(OEt)₂ (11)

H(O)P(OEt)₂ (0.27 g, 1.95 mmol) en THF (20 mL) se añadió gota a gota durante 15 min a una disolución de LAl(NHEt)₂ (1.00 g, 1.90 mmol) in THF (40 mL) a temperatura ambiente y se mantuvo en agitación por 3 días. Después se extrajo el disolvente obteniéndose un residuo incoloro viscoso, el cual se lavó con hexano frío (5 mL) y se secó al vacío. El compuesto **11** se obtuvo como un polvo de color blanco. Rendimiento: 0.52 g, 0.83 mmol (44 %). ¹H RMN (300 MHz, C₆D₆-*d*₆, 25 °C, TMS): δ = 0.91 (t, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 1H, NH), 0.72 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 6H, CH₂CH₃), 0.91 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 3H, NHCH₂CH₃), 1.03 (d, ³J_{H,H} = 6.0 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.15 (d, ³J_{H,H} = 6.0 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.22 (d, ³J_{H,H} = 6.0 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.26 (d, ³J_{H,H} = 6.0 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.75 (s, 6H, CH₃), 3.00 (d, ²J_{H,H} = 16.5 Hz, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 2H, CH₂CH₃), 3.10 (sept, ³J_{H,H} = 6.0 Hz, 1H, CH(CH₃)₂), 3.35 (d, ²J_{H,H} = 16.5 Hz, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 2H, CH₂CH₃), 3.40 (sept, ³J_{H,H} = 6.0 Hz, 1H, CH(CH₃)₂), 3.72 (d, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 2H, NHCH₂CH₃) 5.19 (s, 1H, γ-CH), 7.08–7.20 ppm (mult, 6H, *m*-, *p*-, H de Ar); ¹³C NMR (75.6 MHz C₆D₆-*d*₆, 25 °C, TMS): δ = 17.6 (CH₂CH₃), 21.1, 23.9, 24.9, 25.1 (CH(CH₃)₂), 25.8 (CH₃), 28.7, 29.0 (CH(CH₃)₂), 59.1 (CH₂CH₃), 98.4 (γ-CH), 123.9, 124.7, 124.9, 140.7, 145.0, 145.2, (*i*-, *o*-, *m*-, *p*-C Ar.), 171.5 ppm (C=N); ²⁷Al RMN (78.3 MHz, C₆D₆-*d*₆, 25 °C, [Al(H₂O)₆]³⁺) no se observa; ³¹P RMN (121.6 MHz, C₆D₆-*d*₆, 25 °C, 85 % H₃PO₄): δ = 125.4 ppm.

7.5.10 Síntesis de [{κ⁴-S,O,O-LAl(SLi)(μ-O)P(OEt)₂}]₂ (12)

Una disolución de **3** (0.30 g, 0.49 mmol) en THF (15 mL) se enfrió a -70 °C y se le añadió una disolución de [(CH₃)₃Si]₂NLi·OEt₂]₂ (0.12 g, 0.25 mmol) en THF (10 mL). La mezcla de reacción de dejó llegar a temperatura ambiente y se mantuvo agitando por 3 h más. Después se extrajo el disolvente al vacío, se lavó con hexano (10 mL) y se filtró en frío (-70 °C). Después se secó al vacío, **12** se obtuvo como un polvo fino de color blanco. Rendimiento: 0.25 g, 0.21 mmol (85 %). P.f. 160 °C (desc.). AE (%) calc. para C₆₆H₁₀₂Li₂N₄Al₂O₆P₂S₂ (1241.5 g·mol⁻¹): C 63.85, H 8.28, N 4.51; enc.: C 63.5, H 8.1, N

4.62. ^1H RMN (300 MHz, THF- d_8 , 25 °C, TMS): δ = 0.88 (t, $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.2 Hz, 12H, CH_2CH_3), 1.03 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 6.0 Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.06 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 6.0 Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.24 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 6.0 Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.30 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 6.0 Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.63 (s, 12H, CH_3), 3.07 (dcuart, $^2J_{\text{H,H}}$ = 16.5 Hz, $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.2 Hz, 4H, CH_2CH_3), 3.22 (dcuart, $^2J_{\text{H,H}}$ = 16.5 Hz, $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.2 Hz, 4H, CH_2CH_3), 3.64 (sept, $^3J_{\text{H,H}}$ = 6.0 Hz, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.69 (sept, $^3J_{\text{H,H}}$ = 6.0 Hz, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 5.06 (s, 2H, CH), 7.02–7.12 ppm (mult, 12H, *m*-, *p*-, H of Ar); ^{13}C RMN (75.6 MHz, THF- d_8 , 25 °C, TMS): δ = 17.5 (CH_2CH_3), 24.1, 24.8, 25.1, 25.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.9 (CH_3), 28.6, 28.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 56.3 (CH_2CH_3), 97.8 ($\gamma\text{-CH}$), 124.1, 124.6, 126.6, 143.3, 145.9, 146.3, (*i*-, *o*-, *m*-, *p*-C Ar), 169.0 ppm (C=N); ^{27}Al RMN (78.3 MHz, THF- d_8 , 25 °C, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O}_6)^{3+}]$) 100.9 ppm; ^{31}P RMN (121.6 MHz, THF- d_8 , 25 °C, 85 % H_3PO_4): δ = 131.7 ppm; ^7Li RMN (116.8 MHz, THF- d_8 , 25 °C, LiCl/ H_2O 1M): δ = 1.40 ppm.

7.5.11 Síntesis de $[\{\kappa^4\text{-S,O,O-LAl}(\text{SNa}\cdot\text{thf})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2\}_2]$ (13)

Una disolución de **3** (0.50 g, 0.81 mmol) en THF (15 mL) se añadió a una suspensión de sodio metálico (0.22 g, 9.5 mmol) en THF (10 mL) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se dejó en agitación hasta que el sodio metálico se consumió (12 h). Se extrajo el disolvente, el producto se lavó con hexano (10 mL), se filtró en frío y después se secó al vacío. $\{\kappa^4\text{-S,O,O-LAl}(\text{SNa}\cdot\text{thf})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2\}_2$ se obtuvo como un polvo fino de color blanco. Rendimiento: 0.40 g, 0.31 mmol (40 %). P.f. 315 °C (desc.). AE (%) calc. para $\text{C}_{72}\text{H}_{118}\text{Na}_2\text{N}_4\text{Al}_2\text{O}_8\text{P}_2\text{S}_2$ (1393.8 g·mol $^{-1}$): C 62.23, H 8.27, N 4.03; enc.: C 62.2, H 8.3, N 4.0. TOF-MS m/z (%) = 1295 (3000) [$\text{M}^+ - \text{NaOC}_4\text{H}_8$], 621 (1200) [LLi^+]. ^1H RMN (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6\text{-}d_6$, 25 °C, TMS): δ = 0.74 (t, $^3J_{\text{H,H}}$ = 6.0 Hz, 12H, CH_2CH_3), 1.02 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 6.0 Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.011 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 6.0 Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.24 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 6.0 Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.34 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 6.0 Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.74 (s, 12H, CH_3), 2.34 (dcuart, $^2J_{\text{H,H}}$ = 16.5 Hz, $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.2 Hz, 4H, CH_2CH_3), 2.89 (dcuart, $^2J_{\text{H,H}}$ = 16.5 Hz, $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.2 Hz, 4H, CH_2CH_3), 3.39 (sept, $^3J_{\text{H,H}}$ = 6.0 Hz, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.85 (sept, $^3J_{\text{H,H}}$ = 6.0 Hz, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 5.06 (s, 2H, CH), 7.10–7.25 ppm (mult, 12H, *m*-, *p*-, H of Ar); ^{13}C RMN (75.6 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6\text{-}d_6$, 25 °C, TMS): δ = 17.0 (CH_2CH_3), 23.7, 24.3, 25.0, 25.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 27.6 (CH_3), 28.4, 28.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 57.4 (CH_2CH_3), 96.8 ($\gamma\text{-CH}$), 123.5, 124.8, 126.4, 140.7, 144.4, 146.3, (*i*-, *o*-, *m*-, *p*-C Ar), 168.5 ppm (C=N); ^{27}Al

RMN (78.3 MHz, C₆D₆-*d*₆, 25 °C, [Al(H₂O₆)³⁺]) 100.6 ppm; ³¹P RMN (121.6 MHz, C₆D₆-*d*₆, 25 °C, 85 % H₃PO₄): δ = 133.6 ppm.

7.5.12 Síntesis de LAl(S)(μ-O)P(OEt)₂GaMe₂ (14)

GaMe₃ (1.0 M disolución en tolueno, 0.410 mL, 0.410 mmol) se añadió a una disolución (15 mL) de LAl(SH)(μ-O)P(OEt)₂ (0.250 g, 0.406 mmol) en tolueno a -70 °C. Después de que la mezcla de reacción alcanzó la temperatura ambiente se mantuvo la agitación por 3 h más. El producto se llevó a sequedad al vacío, dejando un precipitado de color blanco, el cual se lavó con hexano (5 mL) y se secó al vacío. **14** se obtuvo como un polvo cristalino blanco. Rendimiento: 0.18 g, 0.25 mmol (62%). P.f. 170–172 °C. AE (%) calc. para C₃₅H₅₇N₂AlO₃PSGa (713.58 g·mol⁻¹): C 58.91, H 8.05, N 3.93; enc.: C 58.7, H 8.0, N 3.9. ¹H NMR (300 MHz C₆D₆-*d*₆ 25°C, TMS): δ = -0.07 (d, ³J_(H, P) = 9.0 Hz, 6H, Ga-CH₃), 0.81 (t, ³J_(H, H) = 7.4 Hz, 6H, CH₂CH₃), 1.06 (d, ³J_(H, H) = 6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.13 (d, ³J_(H, H) = 6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.47 (d, ³J_(H, H) = 6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.54 (s, 6H, CH₃), 1.71 (d, ³J_(H, H) = 6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 2.92 (dcuart, ²J_(H, H) = 16 Hz, ³J_(H, H) = 7.4 Hz, 2H, CH₂CH₃), 2.97 (dcuart, ²J_(H, H) = 16 Hz, ³J_(H, H) = 7.4 Hz, 2H, CH₂CH₃), 3.27 (sept, ³J_(H, H) = 6.8 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 3.75 (sept, ³J_(H, H) = 6.8 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 4.87 (s, 1H, γ-CH), 7.00–7.18 ppm (mult, 6H, m-, p-, H de Ar); ¹³C RMN (75.6 MHz C₆D₆-*d*₆ 25 °C, TMS): δ = -3.1 (d, ²J_(C, P) = 29 Hz, Ga-CH₃), 16.5 (CH₂CH₃), 23.6, 24.0, 25.3, 25.5 (CH(CH₃)₂), 26.9 (CH₃), 28.3, 28.9 (CH(CH₃)₂), 59.6 (CH₂CH₃), 97.6 (γ-CH), 124.0, 125.5, 127.7, 139.2, 144.5, 146.6 (i-, o-, m-, p-C de Ar,), 170.8 ppm (C=N); ²⁷Al RMN (78.3 MHz, benceno-*d*₆, 25 °C, [Al(H₂O₆)³⁺]) 107.7 ppm; ³¹P RMN (121.6 MHz C₆D₆-*d*₆ 25 °C, 85 % H₃PO₄): δ = 99.7 ppm.

7.5.13 Síntesis de LAl(S)(μ-O)P(OEt)₂InMe₂ (15)

InMe₃ (1.0 M disolución en tolueno, 0.410 mL, 0.410 mmol) en tolueno (10 mL) se añadió a una disolución en tolueno (15 mL) de LAl(SH)(μ-O)P(OEt)₂ (0.30 g, 0.488 mmol) a -70 °C. La mezcla de reacción alcanzó la temperatura ambiente y se mantuvo en agitación por 3 h. El producto se llevó a sequedad al vacío, obteniendo un precipitado blanco, el cual se lavó con hexano (5 mL), y se secó al vacío. El compuesto **15** se obtuvo como un polvo cristalino blanco. Rendimiento: 0.20 g, 0.26 mmol (54 %). P.f. 170–172

°C. AE (%) calc. para $C_{35}H_{57}N_2AlO_3PSIn$ ($758.7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 55.41, H 7.57, N 3.69; enc.: C 55.2, H 7.5, N 3.6. 1H NMR (300 MHz $C_6D_6-d_6$ 25 °C, TMS): $\delta = -0.04$ (d, $^3J_{(H, P)} = 9.0$ Hz, 6H, In- CH_3), 0.79 (t, $^3J_{(H, H)} = 7.4$ Hz, 6H, CH_2CH_3), 1.05 (d, $^3J_{(H, H)} = 6.8$ Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$), 1.17 (d, $^3J_{(H, H)} = 6.8$ Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$), 1.46 (d, $^3J_{(H, H)} = 6.8$ Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$), 1.55 (s, 6H, CH_3), 1.70 (d, $^3J_{(H, H)} = 6.8$ Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$), 2.79 (dcuart, $^2J_{(H, H)} = 16$ Hz, $^3J_{(H, H)} = 7.4$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 2.85 (dcuart, $^2J_{(H, H)} = 16$ Hz, $^3J_{(H, H)} = 7.4$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 3.28 (sept, $^3J_{(H, H)} = 6.8$ Hz, 2H, $CH(CH_3)_2$), 3.89 (sept, $^3J_{(H, H)} = 6.8$ Hz, 2H, $CH(CH_3)_2$), 4.87 (s, 1H, $\gamma-CH$), 7.00–7.18 ppm (mult, 6H, m-, p-, H de Ar); ^{13}C RMN (75.6 MHz $C_6D_6-d_6$ 25 °C, TMS): $\delta = -6.2$ (d, $^2J_{(C, P)} = 29$ Hz, In- CH_3), 16.2 (CH_2CH_3), 23.3, 23.7, 24.9, 25.1 ($CH(CH_3)_2$), 27.0 (CH_3), 28.0, 28.6 ($CH(CH_3)_2$), 59.0 (CH_2CH_3), 97.3 ($\gamma-CH$), 123.7, 125.2, 127.2, 139.2, 144.2, 146.4 (i-, o-, m-, p-C de Ar,), 170.2 ppm (C=N); ^{27}Al RMN (78.3 MHz, benceno- d_6 , 25 °C, $[Al(H_2O_6)]^{3+}$) 108.0 ppm; ^{31}P RMN (121.6 MHz $C_6D_6-d_6$ 25 °C, 85 % H_3PO_4): $\delta = 103.3$ ppm.

7.5.14 Síntesis de $[{\kappa^2-S,P-LAl(S)(\mu-O)P(OEt)_2}_2Zn]$ 3.5 tolueno (16)

A una disolución de **3** (0.26 g, 0.42 mmol) en tolueno (15 mL), la cual se enfrió a -70 °C, se le agregó gota a gota $ZnMe_2$ (2.0 M en tolueno, 0.12 mL, 0.24 mmol). La mezcla se dejó llegar a temperatura ambiente y se mantuvo agitando por 2 h más, el producto precipitó como un sólido de color blanco. El disolvente se extrajo y el producto obtenido se lavó con hexano frío (5 mL) y se secó al vacío. $[{\kappa^2-S,P-LAl(S)(\mu-O)P(OEt)_2}_2Zn]$ se obtuvo como un polvo cristalino de color blanco. Rendimiento: 0.31 g, 0.24 mmol (57 %) P.f. 184–186 °C. AE (%) calc. para $C_{90.5}H_{130}N_4Al_2O_6P_2S_2Zn$ ($1609.5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 67.16, H 8.14, N 3.48; enc.: C 67.0, H 8.2, N 3.6. 1H RMN (300 MHz, $C_6D_6-d_6$, 25 °C, TMS): $\delta = 0.93$ (t, $^3J_{H,H} = 7.2$ Hz, 12H, CH_2CH_3), 1.05 (d, $^3J_{H,H} = 6.0$ Hz, 12H, $CH(CH_3)_2$), 1.21 (d, $^3J_{H,H} = 6.0$ Hz, 12H, $CH(CH_3)_2$), 1.49 (d, $^3J_{H,H} = 6.0$ Hz, 12H, $CH(CH_3)_2$), 1.51 (s, 12H, CH_3), 1.70 (d, $^3J_{H,H} = 6.0$ Hz, 12H, $CH(CH_3)_2$), 2.10 (s, 6H, CH_3 de tolueno), 2.43 (sa, 4H, CH_2CH_3), 3.36 (sept. $^3J_{H,H} = 6.0$ Hz, 4H, $CH(CH_3)_2$), 3.63 (sa, 4H, CH_2CH_3), 3.86 (sa, 4H, $CH(CH_3)_2$), 4.82 (s, 2H, CH), 6.97–7.15 ppm (mult, 19.5H, o-, m-, p-, H of Ar); ^{13}C RMN (75.6 MHz, $C_6D_6-d_6$, 25 °C, TMS): $\delta = 16.5$, (CH_2CH_3), 21.1 (CH_3 de tolueno), 23.4, 23.7, 24.9, 25.0, ($CH(CH_3)_2$), 28.0 (CH_3), 28.0, 28.5 ($CH(CH_3)_2$), 58.7 (CH_2CH_3), 97.6 ($\gamma-CH$), 123.5, 124.9, 127.0, 140.0, 144.3, 146.4, (i-, o-, m-, p-C Ar), 125.4, 128.2, 129.0, 137.9 (i-, o-, m-, p-C tolueno,) 169.8 ppm (C=N); ^{27}Al RMN (78.3

MHz, C₆D₆-d₆, 25 °C, [Al(H₂O)₆]³⁺) 95.8 ppm; ³¹P NMR (121.6 MHz, C₆D₆-d₆, 25 °C, 85 % H₃PO₄): δ = 106.9 ppm.

7.5.15 Síntesis de [κ^2 -S,P-LAl(S)(μ-O)PΦ₂]₂Zn (17)

A una disolución de **6** (0.30 g, 0.44 mmol) en tolueno (15 mL) a -70 °C, se le agregó gota a gota ZnMe₂ (2.0 M en tolueno, 0.13 mL, 0.25 mmol). La mezcla se dejó llegar a temperatura ambiente y se conservó en agitación por 2 h más, se observó la formación de un precipitado de color blanco. Se extrajo el disolvente y el producto se lavó con hexano frío (5mL), se filtró y se secó al vacío. El compuesto **17** se obtuvo como un polvo cristalino blanco. Rendimiento: 0.16 g, 0.10 mmol (23 %) P.f. 250 °C (desc). EM-IE: *m/z* (%) = 741 (3) [M⁺ -C₄₁H₅₁N₂AlOPS] 677 (10) [M⁺ -C₄₁H₅₁N₂AlOPS], 663 (100) [M⁺ -C₄₂H₅₄N₂AlOPS]. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 0.94 (d, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 0.99 (d, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.00 (d, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.17 (d, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.49 (s, 12H, CH₃), 2.10 (s, 6H, CH₃ de tolueno), 3.26 (sept, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, 4H, CH(CH₃)₂), 3.90 (sept, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, 4H, CH(CH₃)₂), 4.87 (s 2H, CH), 6.72–7.10 (mult 16H, *m*-, *p*-, H de Ar), 7.03 – 7.15 ppm (mult 16H, *m*-, *p*-, H of Ar); ¹³C RMN (75.6 MHz CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 23.2 (CH₃ de tolueno), 23.9, 24.0, 24.7, 24.7 (CH(CH₃)₂), 26.8 (CH₃), 28.0, 29.0 (CH(CH₃)₂), 97.9 (γ-CH), 124.3, 124.4, 124.7, 145.3, 145.6, 146.0 (*i*-, *o*-, *m*-, *p*-C Ar,) 125.1, 130.3, 130.5, 130.8 139.1, 144.1, (*i*-, *o*-, *m*-, *p*-C Ar,), 170.9 ppm (C=N); ²⁷Al RMN (78.3 MHz, CDCl₃, 25 °C, [Al(H₂O)₆]³⁺) no se observa; ³¹P RMN (121.6 MHz, CDCl₃, 25 °C, 85% H₃PO₄): δ = 71.5 ppm.

8 Apéndices

8.1 Datos cristalográficos

8.1.1 Datos cristalográficos y de refinación para $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2$ (**3**).

Fórmula	$\text{C}_{33}\text{H}_{52}\text{AlN}_2\text{O}_3\text{PS}$
Peso molecular	614.78
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Temperatura (K)	173(2)
λ , (Å)	0.71073
a , (Å)	11.830(3)
b , (Å)	12.385(3)
c , (Å)	12.462(3)
α , (°)	106.34(3)
β , (°)	94.32(3)
γ , (°)	93.73(3)
V , (Å ³)	1740.0(7)
Z	2
ρ_{calc} , (g·cm ⁻³)	1.173
μ , (mm ⁻¹)	0.198
$F(000)$	664
Dimensiones del cristal, (mm ³)	0.46 x 0.29 x 0.27
Intervalo de θ en la recolección, (°)	1.71 to 25.41
Intervalo de índices	$-14 \leq h \leq 14$ $-14 \leq k \leq 14$ $-14 \leq l \leq 15$
No. de reflexiones colectadas	17069
No. de reflec. Independientes (R_{int})	6351 (0.0300)
GoF en F^2	1.035
$R1,^a wR2^b$ ($I > 2\sigma(I)$)	0.0521, 0.1309
$R1,^a wR2^b$ (todos los datos)	0.0634, 0.1385
Diferencia max.: picos/huecos, e·Å ⁻³	0.547 / -0.198

8.1.2 Datos cristalográficos y detalles de la refinación para
LAl(SH)(μ -O)P(S)(OEt)₂ (4).

Fórmula	C ₃₃ H ₅₂ AlN ₂ O ₃ PS ₂
Peso molecular	646.84
Sistema cristalino	Ortorrómico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Temperatura (K)	173(2)
λ , (Å)	0.71073
<i>a</i> , (Å)	11.894(3)
<i>b</i> , (Å)	15.101(4)
<i>c</i> , (Å)	19.939(5)
α , (°)	90
β , (°)	90
γ , (°)	90
<i>V</i> , (Å ³)	3581.3(16)
<i>Z</i>	4
ρ_{calc} , (g·cm ⁻³)	1.200
μ , (mm ⁻¹)	0.251
<i>F</i> (000)	1392
Dimensiones del cristal, (mm ³)	0.49 x 0.18 x 0.16
Intervalo de θ en la recolección, (°)	1.69 to 25.05
Intervalo de índices	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 23
No. de reflexiones colectadas	24462
No. de reflec. independientes (<i>R</i> _{int})	6298 (0.0514)
No. de datos / restricciones / param.	6298 / 51 / 417
GoF en <i>F</i> ²	1.040
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0476, 0.1074
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (todos los datos)	0.0553, 0.1116
Param. de Flack	0.01(8)
Diferencia max.: picos/huecos, e·Å ⁻³	0.567 / -0.204

8.3 Datos cristalográficos y detalles de la refinación para
LAl(OEt)(μ -O)P(OEt)₂ (5).

Fórmula	C ₃₅ H ₅₆ AlN ₂ O ₄ P
Peso molecular	626.77
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	<i>Pbcm</i>
Temperatura (K)	173(2)
λ , (Å)	0.71073
<i>a</i> , (Å)	9.455(2)
<i>b</i> , (Å)	17.782(3)
<i>c</i> , (Å)	21.776(4)
α , (°)	90
β , (°)	90
γ , (°)	90
<i>V</i> , (Å ³)	3661(1)
<i>Z</i>	4
ρ_{calc} , (g·cm ⁻³)	1.137
μ , (mm ⁻¹)	0.136
<i>F</i> (000)	1360
Dimensiones del cristal, (mm ³)	0.362 x 0.236 x 0.086
Intervalo de θ en la recolección, (°)	1.87 to 25.40
Intervalo de índices	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21 -25 ≤ <i>l</i> ≤ 26
No. de reflexiones colectadas	29011
No. de reflec. independientes (<i>R</i> _{int})	3432 (0.0662)
No. de datos / restricciones / param.	3432 / 235 / 308
GoF en <i>F</i> ²	0.932
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0518, 0.1251
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (todos los datos)	0.0781, 0.1351
Diferencia max.: picos/huecos, e·Å ⁻³	0.365 / -0.223

8.4 Datos cristalográficos y detalles de la refinación para
 $\text{LAl}(\text{SH})\text{OCMe}_2\text{P}(\text{O})\Phi_2$ (7).

Fórmula	$\text{C}_{44}\text{H}_{58}\text{AlN}_2\text{O}_2\text{PS}$
Peso molecular	736.93
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Temperatura (K)	203(2)
λ , (Å)	0.71073
a , (Å)	10.464(3)
b , (Å)	11.725(3)
c , (Å)	17.520(4)
α , (°)	82.09(3)
β , (°)	85.84(3)
γ , (°)	76.84(3)
V , (Å ³)	2071(1)
Z	2
$\rho_{\text{calc.}}$ (g·cm ⁻³)	1.182
μ (mm ⁻¹)	0.175
$F(000)$	792
Dimensiones del cristal (mm ³)	0.27 x 0.18 x 0.14
Intervalo de θ en la recolección, (°)	1.80 to 25.10
Intervalo de índices	$-12 \leq h \leq 12$ $-13 \leq k \leq 13$ $-20 \leq l \leq 20$
No. de reflexiones colectadas	20970
No. de reflec. Independientes (R_{int})	7103 (0.0782)
No. de datos / restricciones / param.	7103 / 78 / 502
GoF en F^2	1.032
$R_1, {}^a wR_2^b$ ($I > 2\sigma(I)$)	0.0663, 0.1341
$R_1, {}^a wR_2^b$ (todos los datos)	0.1105, 0.1521
Diferencia max.: picos/huecos, e·Å ⁻³	0.367 / -0.220

8.5 Datos cristalográficos y detalles de la refinación para $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{P}\Phi_2$ (**8**).

Fórmula	$\text{C}_{41}\text{H}_{52}\text{AlN}_2\text{OPS}$
Masa molecular	678.86
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$
Temperatura (K)	173(2)
λ , (Å)	0.71073
a , (Å)	11.747(1)
b , (Å)	20.019(1)
c , (Å)	17.143(1)
α , (°)	90
β , (°)	108.791(1)
γ , (°)	90
V , (Å ³)	3816.5(5)
Z	4
$\rho_{\text{calc.}}$ (g·cm ⁻³)	1.181
μ , (mm ⁻¹)	0.183
$F(000)$	1456
Dimensiones del cristal, (mm ³)	0.42 x 0.42 x 0.05
Intervalo de θ en la recolección, (°)	1.62 to 25.03
Intervalo de índices	$-12 \leq h \leq 13$ $-23 \leq k \leq 23$ $-20 \leq l \leq 20$
No. de reflexiones colectadas	17762
No. de refl. independientes (R_{int})	6651 (0.0497)
No. de datos / restricciones / param.	6651 / 1 / 437
GoF en F^2	1.007
$R_1,^a wR_2^b$ ($I > 2\sigma(I)$)	0.0598, 0.1390
$R_1,^a wR_2^b$ (todos los datos)	0.1005, 0.1597
Diferencia max.: picos/huecos, e·Å ⁻³	0.857 / -0.379

8.6 Datos cristalográficos y detalles de la refinación para $\text{LAl}(\text{SH})_{0.62}(\text{OH})_{0.38}(\mu\text{-O})\text{P}\Phi_2$ (**8'**).

Fórmula	$\text{C}_{41}\text{H}_{52}\text{AlN}_2\text{O}_{1.38}\text{PS}_{0.62}$
Peso molecular	672.75
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$
Temperatura (K)	173(2)
λ , (Å)	0.71073
a , (Å)	11.788(2)
b , (Å)	19.994(3)
c , (Å)	17.084(2)
α , (°)	90
β , (°)	108.83(2)
γ , (°)	90
V , Å ³	3811(1)
Z	4
ρ_{calc} , (g·cm ⁻³)	1.173
μ , (mm ⁻¹)	0.163
$F(000)$	1444
Dimensiones del cristal, (mm ³)	0.38 x 0.26 x 0.15
Intervalo de θ en la recolección, (°)	1.62 to 25.37
Intervalo de índices	$-14 \leq h \leq 14$ $-24 \leq k \leq 24$ $-20 \leq l \leq 20$
No. de reflexiones colectadas	48520
No. de reflec. independientes (R_{int})	6973 (0.0468)
No. de datos /restricciones/ param.	6973 / 4 / 444
GoF en F^2	1.063
$R_1,^a wR_2^b (I > 2\sigma(I))$	0.0479, 0.1112
$R_1,^a wR_2^b$ (todos los datos)	0.0574, 0.1165
Diferencia max.: picos/huecos, e·Å ⁻³	0.550 / -0.224

8.7 Datos cristalográficos y detalles de la refinación para $\text{LAl}(\text{NH}_2)_2$ (**10**).

Fórmula	$\text{C}_{33}\text{H}_{53}\text{AlN}_4$
Peso molecular	532.77
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$
Temperatura (K)	100(2)
λ , (Å)	0.71073
a , (Å)	12.603(2)
b , (Å)	16.464(3)
c , (Å)	15.966(3)
α , (°)	90
β , (°)	105.17(3)
γ , (°)	90
V , (Å ³)	3197(1)
Z	4
ρ_{calc} , (g·cm ⁻³)	1.107
μ , (mm ⁻¹)	0.090
$F(000)$	1168
Dimensiones del cristal, (mm ³)	0.39 x 0.34 x 0.32
Intervalo de θ en la recolección, (°)	1.81 to 25.03
Intervalo de índices	-15 ≤ h ≤ 15 -19 ≤ k ≤ 19 -18 ≤ l ≤ 19
No. de reflexiones colectadas	20740
No. de reflec. independientes (R_{int})	5613 (0.0501)
No. de datos / restricciones / param.	5613 / 2 / 364
GoF en F^2	1.046
$R_1,^a wR_2^b (I > 2\sigma(I))$	0.0475, 0.1127
$R_1,^a wR_2^b$ (todos los datos)	0.0614, 0.1210
Diferencia max.: picos/huecos, e·Å ⁻³	0.425 / -0.208

8.8 Datos cristalográficos y detalles de la refinación para [κ⁴-S,O,O-LAl(SLi)(μ-O)P(OEt)₂]₂ (**12**).

Fórmula	C ₆₆ H ₁₀₂ Al ₂ Li ₂ N ₄ O ₆ P ₂ S ₂
Peso molecular	1241.42
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
Temperatura (K)	173(2)
λ, (Å)	0.71073
a, (Å)	27.446(5)
b, (Å)	16.854(3)
c, (Å)	16.243(3)
α, (°)	90
β, (°)	110.82(3)
γ, (°)	90
V, (Å ³)	7023(3)
Z	4
ρ _{calc} , (g·cm ⁻³)	1.174
μ, (mm ⁻¹)	0.196
F(000)	2672
Dimensiones del cristal, (mm ³)	0.27 x 0.12 x 0.09
Intervalo de θ en la recolección, (°)	1.45 to 25.03
Intervalo de índices	-32 ≤ h ≤ 32 -20 ≤ k ≤ 20 -19 ≤ l ≤ 19
No. de reflexiones colectadas	30949
No. de reflec. independientes (R _{int})	6191 (0.0622)
No. de datos / restricciones / param.	6191 / 0 / 394
GoF on F ²	1.041
R ₁ , ^a wR ₂ ^b (I > 2σ(I))	0.0512, 0.1164
R ₁ , ^a wR ₂ ^b (todos lo datos)	0.0751, 0.1271
Diferencia max.: picos/huecos, e·Å ⁻³	0.268 / -0.206

8.9 Datos cristalográficos y detalles de la refinación para $[\kappa^4\text{-S,O,O-LAl(SNa}\cdot\text{thf)}(\mu\text{-O)P(OEt)}_2]_2$ (**13**).

Fórmula	$\text{C}_{82}\text{H}_{134}\text{Al}_2\text{N}_4\text{Na}_2\text{O}_{10}\text{P}_2\text{S}_2$
Peso molecular	1561.93
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$C2/c$
Temperatura (K)	100(2)
λ , (Å)	0.71073
a , (Å)	28.248(3)
b , (Å)	20.430(2)
c , (Å)	16.849(2)
α , (°)	90
β , (°)	116.59(2)
γ , (°)	90
V , (Å ³)	8695(2)
Z	4
ρ_{calc} , (g·cm ⁻³)	1.193
μ , (mm ⁻¹)	0.184
$F(000)$	3376
Dimensiones del cristal, (mm ³)	0.34 x 0.24 x 0.22
Intervalo de θ en la recolección, (°)	1.58 to 25.02
Intervalo de índices	$-33 \leq h \leq 33$ $-24 \leq k \leq 24$ $-20 \leq l \leq 20$
No. de reflexiones colectadas	38843
No. de reflec. independientes (R_{int})	7614 (0.0517)
No. de datos / restricciones / param.	7614 / 884 / 672
GoF en F^2	1.051
$R_1, {}^a wR_2{}^b$ ($I > 2\sigma(I)$)	0.0573, 0.1297
$R_1, {}^a wR_2{}^b$ (todos los datos)	0.0738, 0.1385
Diferencia max.: picos/huecos, e·Å ⁻³	0.649 / -0.506

8.10 Datos cristalográficos y detalles de la refinación para
LAl(S)(μ -O)P(OEt)₂GaMe₂ (14).

Fórmula	C ₃₅ H ₅₇ AlGaN ₂ O ₃ PS
Peso molecular	713.56
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Temperatura (K)	173(2)
λ , (Å)	0.71073
a , (Å)	10.704(2)
b , (Å)	11.769(3)
c , (Å)	15.820(4)
α , (°)	102.58(3)
β , (°)	90.60(3)
γ , (°)	100.98(3)
V , (Å ³)	1906.7(8)
Z	2
ρ_{calc} , (g·cm ⁻³)	1.243
μ , (mm ⁻¹)	0.875
$F(000)$	760
Dimensiones del cristal, (mm ³)	0.37 x 0.36 x 0.14
Intervalo de θ en la recolección, (°)	1.32 to 25.44
Intervalo de índices	-12 ≤ h ≤ 12 -14 ≤ k ≤ 14 -19 ≤ l ≤ 19
No. de reflexiones colectadas	18772
No. de reflec. independientes (R_{int})	6974 (0.0453)
No. de datos / restricciones / param.	6974 / 189 / 468
GoF en F^2	1.036
$R_1,^a wR_2^b (I > 2\sigma(I))$	0.0482, 0.1138
$R_1,^a wR_2^b$ (todos los datos)	0.0646, 0.1228
Diferencia max.: picos/huecos, e·Å ⁻³	0.518 / -0.292

8.11 Datos cristalográficos y detalles de la refinación para
LAl(S)(μ -O)P(OEt)₂InMe₂ (15).

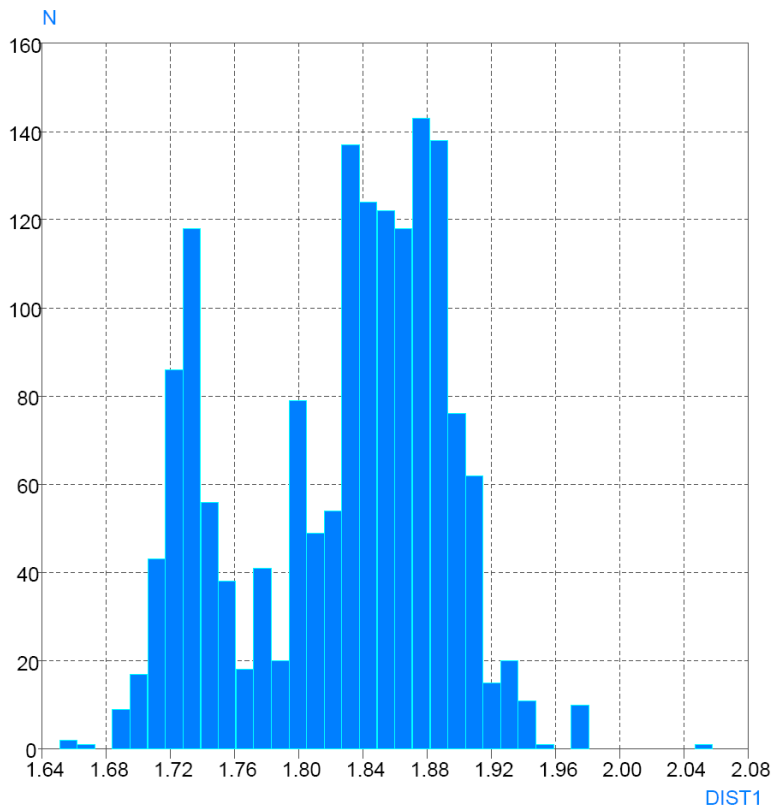
Fórmula	C ₃₅ H ₅₇ AlInN ₂ O ₃ PS
Peso molecular	758.66
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Temperatura (K)	173(2)
λ , (Å)	0.71073
a , (Å)	10.765(2)
b , (Å)	11.811(2)
c , (Å)	15.762(2)
α , (°)	102.67(2)
β , (°)	90.75(2)
γ , (°)	100.73(2)
V , (Å ³)	1918(1)
Z	2
ρ_{calc} , (g·cm ⁻³)	1.314
μ , (mm ⁻¹)	0.769
$F(000)$	796
Dimensiones del cristal, (mm ³)	0.36 x 0.33 x 0.23
Intervalo de θ en la recolección, (°)	1.33 to 25.03
Intervalo de índices	-12 ≤ h ≤ 12 -14 ≤ k ≤ 14 -18 ≤ l ≤ 18
No. dereflectaciones colectadas	17595
No. de refl. independientes (R_{int})	6691 (0.0349)
No. de datos / restricciones / param.	6691 / 367 / 464
GoF en F^2	0.967
$R1,^a wR2^b (I > 2\sigma(I))$	0.0299, 0.0696
$R1,^a wR2^b$ (todos los datos)	0.0338, 0.0711
Diferencia max.: picos/huecos, e·Å ⁻³	0.678 / -0.302

8.12 Datos cristalográficos y de refinación para [κ^2 -*S,P*-LAl(S)(μ -O)P(OEt)₂]₂Zn] 3.5 tolueno (**16**).

Fórmula	C _{90.50} H ₁₃₀ Al ₂ N ₄ O ₆ P ₂ S ₂ Zn
Peso molecular	1615.38
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Temperatura (K)	173(2)
λ , (Å)	0.71073
a , (Å)	13.004(3)
b , (Å)	15.672(4)
c , (Å)	24.766(5)
α , (°)	100.03(3)
β , (°)	99.04(3)
γ , (°)	110.02(3)
V , (Å ³)	4540(2)
Z	2
ρ_{calc} , (g·cm ⁻³)	1.182
μ , (mm ⁻¹)	0.423
$F(000)$	1734
Dimensiones del cristal, (mm ³)	0.35 x 0.27 x 0.26
Intervalo de θ en la recolección, (°)	1.43 to 25.03
Intervalo de índices	-15 ≤ h ≤ 15 -18 ≤ k ≤ 18 -29 ≤ l ≤ 29
No. de reflexiones colectadas	37380
No. de reflec. independientes (R_{int})	16046 (0.0438)
No. de datos / restricciones/ param.	16046 / 719 / 1188
GoF en F^2	1.018
$R_1,^a wR_2^b (I > 2\sigma(I))$	0.0507, 0.1148
$R_1,^a wR_2^b$ (todos los datos)	0.0731, 0.1253
Diferencia max.: picos/huecos, e·Å ⁻³	0.529 / -0.258

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

8.2 Histogramas



Plot Data

File=cq_temp4
 Test=2
 Tot.Obs.=1609
 Obs.=1609
 Supp.=0

X-axis

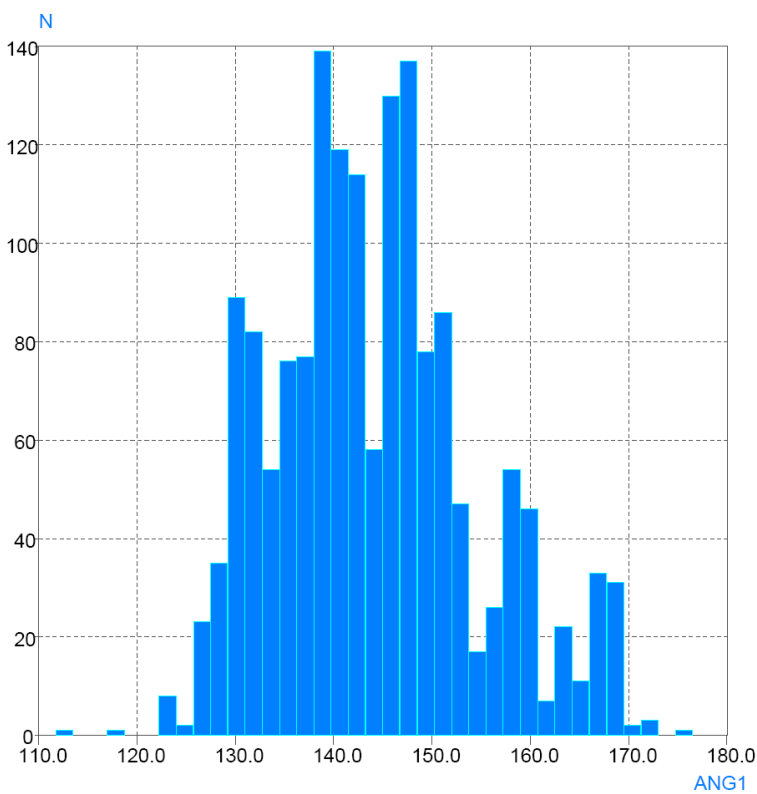
Min.=1.659
 Max.=2.055
 Range=0.396
 Mean=1.827
 Mean SE=0.002
 Sample SD=0.064

Histogram

Median=1.840
 Skew=-0.406
 Quantile=10.000
 LQ=1.728
 HQ=1.894
 Bin Width=0.011
 Max. Bin =143.000

H1.

Distancias de enlace Al-O(P).



Plot Data

File=cq_temp4
 Test=2
 Tot.Obs.=1609
 Obs.=1609
 Supp.=0

X-axis

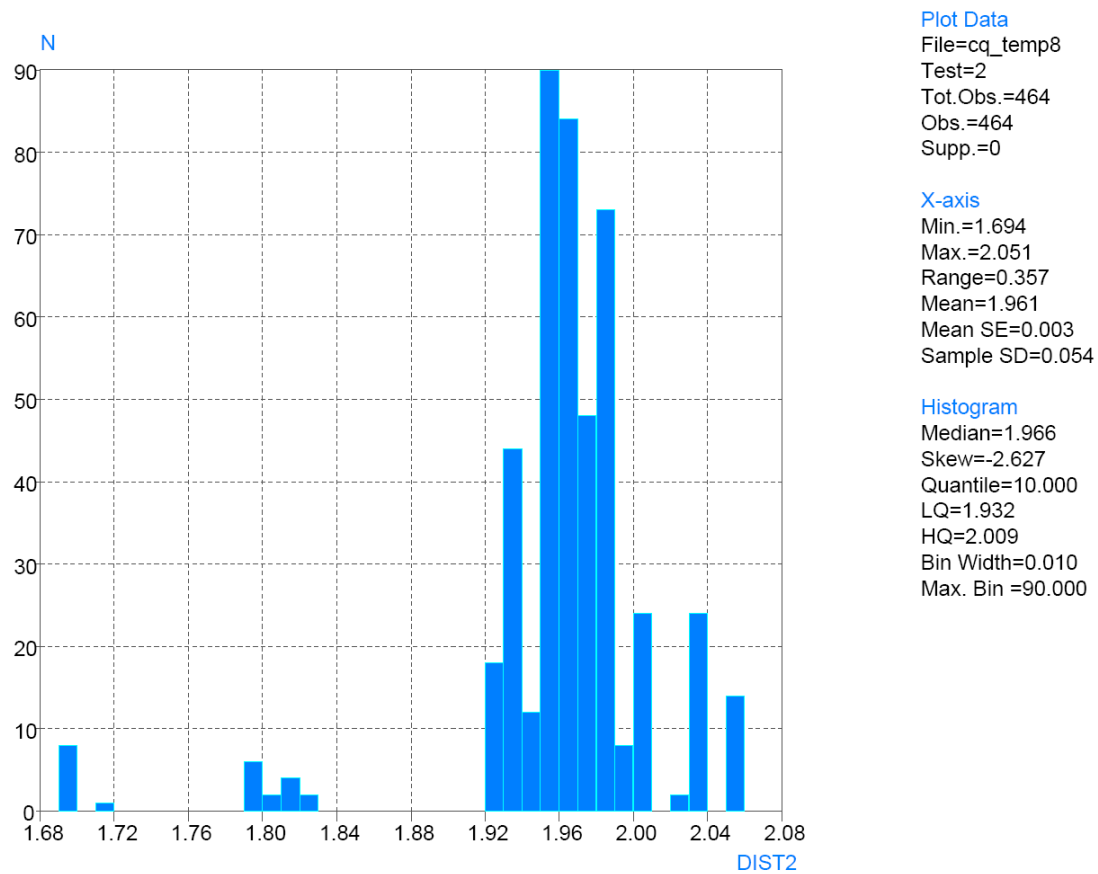
Min.=113.463
 Max.=175.478
 Range=62.015
 Mean=144.120
 Mean SE=0.254
 Sample SD=10.199

Histogram

Median=142.934
 Skew=0.460
 Quantile=10.000
 LQ=131.032
 HQ=158.693
 Bin Width=1.750
 Max. Bin =139.000

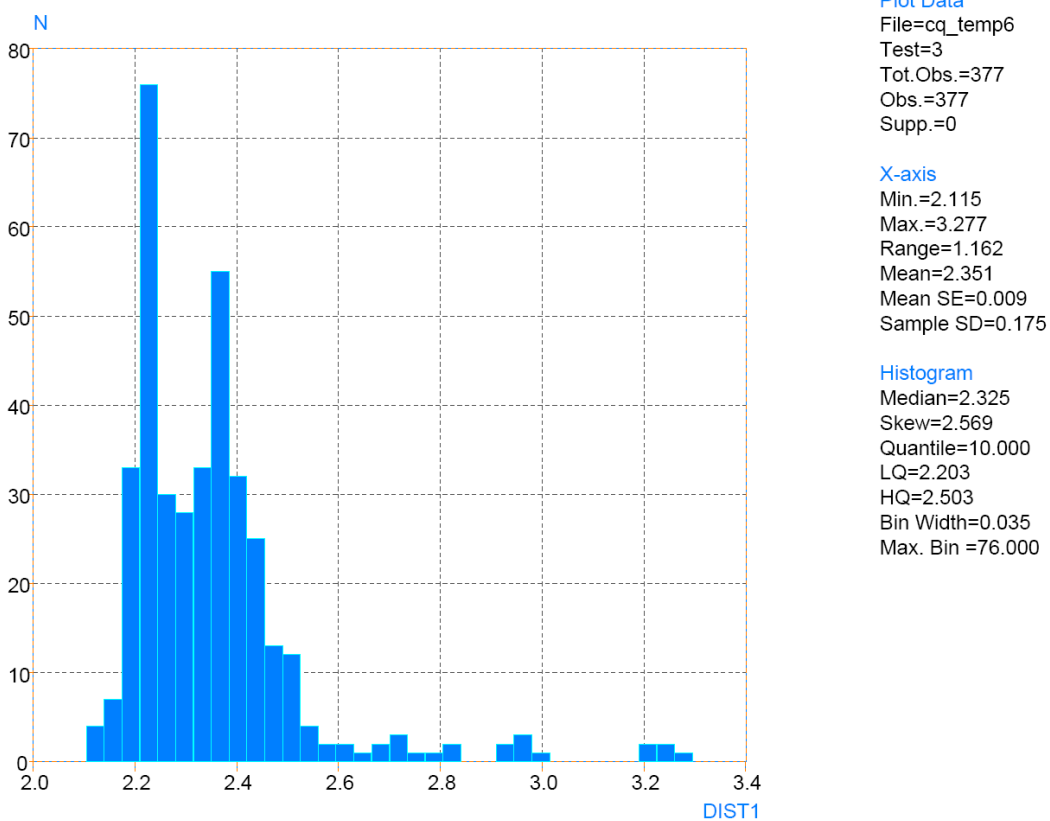
H2.

Ángulos de enlace Al-O-P.

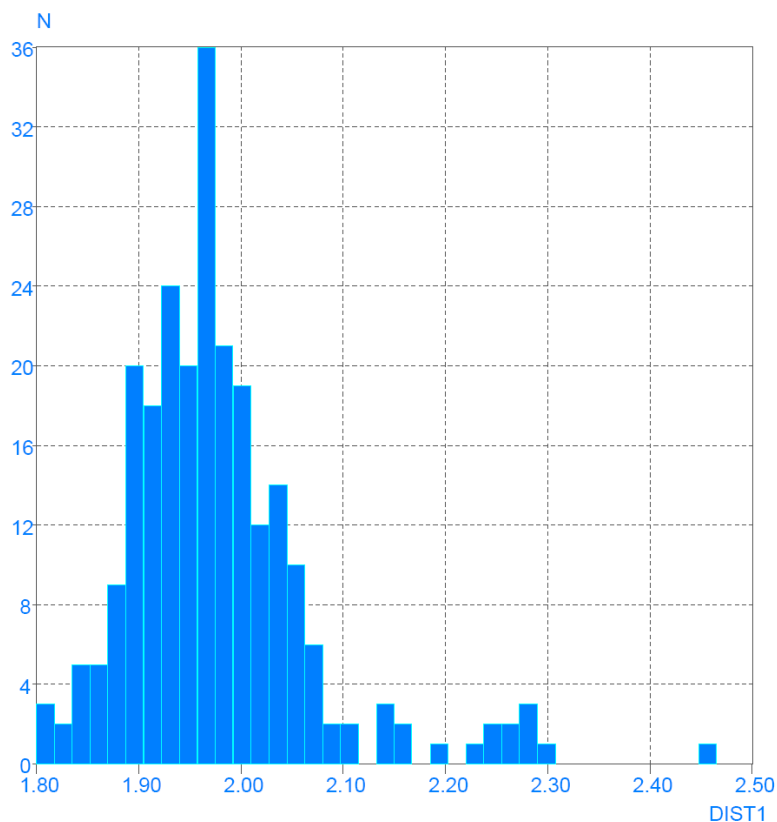


H3.

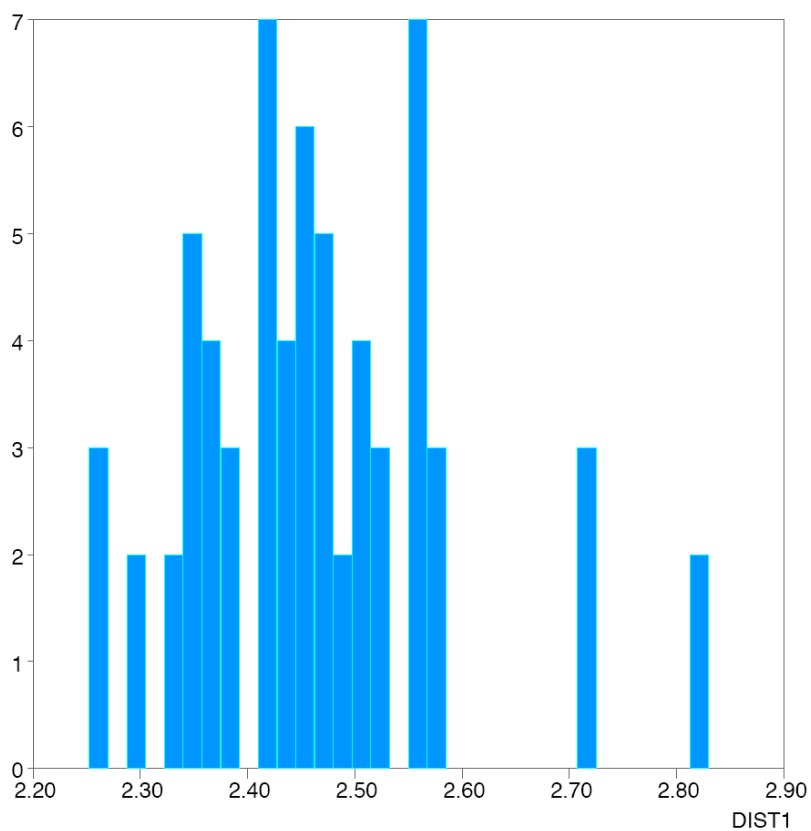
Distancias de enlace Al-OR.



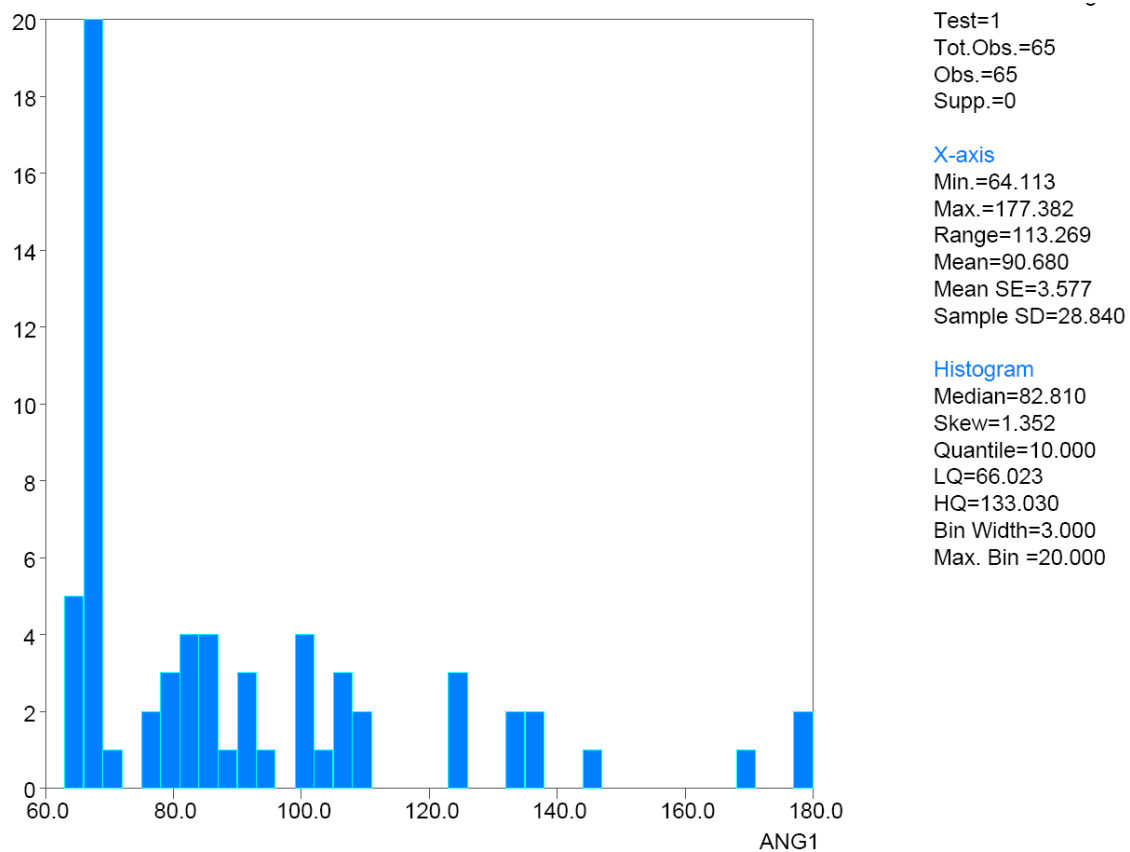
H4. Distancias de enlace Al-S para átomos de aluminio tetracoordinados.



H5. Distancias de enlace Li–O(P).



H6. Distancias de enlace Na–O para átomos de sodio penta- hexa- y heptacoordinados.



H7.

Ángulos de enlace O-Na-O para átomos de sodio penta- hexa- y heptacoordinados.

8.3 Artículos publicados

Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry, 37:741–744, 2007
Copyright © 2007 Taylor & Francis Group, LLC
ISSN: 1553-3174 print / 1553-3182 online
DOI: 10.1080/15533170701675162



The Synthesis and Structure of a Heterobimetallic Alumophosphate [κ^2 -P, S-LAl(μ -S)(μ -O)P(OEt)₂]GaMe₂

Vojtech Jancik, A. Paulina Gómora-Figueroa, Mónica M. Moya-Cabrera, Rubén A. Toscano, and Raymundo Cea-Olivares

Instituto de Química, UNAM, México D.F

The reaction of the LAl(SH)(μ -O)P(OEt)₂ (L = HC[C(Me)NAr]⁻, R = 2,6-di-*i*Pr₂C₆H₃) ligand (**1**) with GaMe₃ in toluene led to the isolation of a unique heterobimetallic aluminophosphate [κ^2 -P, S-LAl(μ -S)(μ -O)P(OEt)₂]GaMe₂ (**2**). Compound **2** is a potential secondary building unit (SBU) for heterometallic materials and represents the first example of structurally characterized lipophilic phosphite of the p-block metals, in which the metal is coordinated by the phosphorus atom. Moreover, it represents the first structurally characterized example where a gallium atom is coordinated to both, sulfur and phosphorus atoms. Furthermore, it contains a rare carbon-free “true” 5-membered heterocycle Al-O-P-Ga-S.

Keywords heterobimetallic, phosphite, aluminum, gallium, heterocycle

INTRODUCTION

Non-silicon based molecular sieves, mainly alumophosphates, attract great attention due to their unique properties and open framework types.^[1,2] Recently, it was shown, that some heterometallic alumophosphates can possess catalytic properties and convert methanol into hydrocarbons.^[3] The preparation of such systems mainly proceeds via a solvothermal synthesis or a sol-gel process. These methods, however, can not provide highly homogenous samples.^[4] Molecular precursors containing all the elements in a regular fashion might lead to highly homogenous samples and are thus, highly desired. We designed an alumophosphate ligand LAl(SH)(μ -O)P(OEt)₂ (L = HC[C(Me)NAr]⁻, R = 2,6-di-*i*Pr₂C₆H₃), which is an ideal precursor for heterobimetallic alumophosphates.^[5] It has been shown that the oxidation of tertiary phosphites into phosphates requires very mild conditions.^[6,7]

Received 22 November 2006; accepted 15 January 2007.

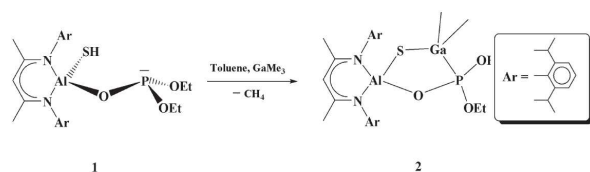
Address correspondence to Raymundo Cea-Olivares, Instituto de Química, UNAM, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, 04510, México D.F. E-mail: cea@servidor.unam.mx or to Vojtech Jancik, Instituto de Química, UNAM, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, 04510, México D.F. E-mail: vjancik@servidor.unam.mx

therefore, these compounds are potential secondary building units (SBU) for heterometallic alumophosphates. Here, we report on the preparation of a heterobimetallic aluminophosphate [κ^2 -P, S-LAl(μ -S)(μ -O)P(OEt)₂]GaMe₂ prepared from **1** and GaMe₃ in toluene.

RESULTS AND DISCUSSION

The addition of GaMe₃ to **1** resulted in the immediate effervescence of methane (Scheme 1). After complete removal of all volatiles under vacuum and rinsing the crude product with cold hexane, compound **2** was obtained as a white powder. Compound **2** represents the first example of a structurally characterized lipophilic phosphite of the p-block metals, in which the metal is coordinated by the phosphorus atom. Moreover, it represents the first structurally characterized example where a gallium atom is coordinated to both, sulfur and phosphorus atoms. The absence of the SH resonance in the ¹H NMR spectrum confirms its substitution by the Ga atom. The protons of the Ga–Me groups resonate at δ –0.07 ppm, and the signal is split into a doublet due to the coupling of the protons with the phosphorus atom. The integration of the ¹H NMR spectrum revealed that the molecule contains 2 gallium bounded methyl groups per 1 β -diketimidato ligand.

The methyl groups of the isopropyl moieties — from the β -diketimidato ligand—give rise to four doublet resonances because of their diastereotopic character and the presence of two different substituents on the aluminum center. The presence of sulfur and oxygen atoms attached to the aluminum result also in two different signals of the CH protons of the isopropyl moieties. One of these is overlapped with a doublet of quartets belonging to one of the diastereotopic protons of the CH₂ groups from the ethoxy substituents. The ³¹P resonance was found at δ 99.7 ppm, which is shifted to a higher field compared to **1** (δ 126.7 ppm), but is comparable to that of [κ^2 -P, S-LAl(μ -S)(μ -O)P(OEt)₂]Zn (δ 106.9 ppm).^[5] The mass spectrum of **2** shows a molecular peak at *m/z* 712, albeit with low intensity (3%). These results led us to suggest the monomeric nature of **2** and the coordination of the GaMe₂ unit by sulfur and phosphorus atoms.

SCH. 1. Synthesis of **2**.

Molecular Structure

The monomeric molecular structure of **2** has been unambiguously determined by single-crystal X-ray diffraction analysis; selected bond lengths and angles are given in Table 1. The crystallographic data and refinement details are summarized in Table 2. Compound **2** crystallizes in a triclinic space group $P\bar{1}$ with one molecule of **2** in the asymmetric unit (Figure 1). Compound **2** can be best described as a 5-membered inorganic ring S-Al-O-P-Ga connected in a spiro-fashion through the aluminum atom with the organic ligand. This 5-membered inorganic ring S-Al-O-P-Ga is a rare example of a carbon-free “true” inorganic heterocycle constructed from five different elements.^[8] Both metal atoms possess distorted tetrahedral geometry. The Ga1-P1 [2.454(1) Å] and Ga1-S1 [2.308(1) Å] bond lengths are in the usual ranges observed for gallium complexes. CSD: The Crystal Structure Database of the Cambridge Crystallographic Data Centre contains currently 93 compounds with at least one Ga-S bond (333 bond examples) and 130 compounds with Ga-P bond (336 bond examples), respectively. The statistical analysis of these parameters showed, that 233 Ga-S bonds have bond lengths between 2.25 and 2.35 Å, and in 304 examples the Ga-P bonds length fits to the interval of 2.40–2.55 Å.

The Al1-S1 distance is 2.157(1) Å and is significantly shorter than that in **1** (2.217(1) Å),^[5] those in $\text{LAl}(\text{SH})_2$ (av. 2.220 Å),^[9] comparable to those in $[\{\text{LAl}(\text{SLi})_2(\text{thf})_3\}]_2 \cdot 2 \text{THF}$ (av. 2.181 Å)^[10] but longer than the Al-S⁻ separation in

TABLE 2
Crystallographic data of compound **2**

Chemical formula	$\text{C}_{35}\text{H}_{57}\text{AlGaN}_2\text{O}_3\text{PS}$
Formula weight (M_r)	713.56
Crystal system	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$
Temperature (K)	173 (2)
a (Å)	10.704 (2)
b (Å)	11.769 (3)
c (Å)	15.820 (4)
α (°)	102.58 (3)
β (°)	90.60 (3)
γ (°)	100.98 (3)
V (Å ³)	1907 (1)
Z	2
D_x (g · cm ⁻³)	1.243
μ (MoK α mm ⁻¹)	0.875
No. of data (R_{int})/restraints/ parameters	6974 (0.0453)/189/468
GoF on F^2	1.036
$R1$, $^a wR2^b$ ($I > 2\sigma(I)$)	0.0482, 0.1138
$R1$, $^a wR2^b$ (all data)	0.0646, 0.1228
Largest diff. peak/hole, e · Å ⁻³	0.518/ - 0.292

$$^a R = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

$$^b wR2 = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}$$

$[\text{C}_x\text{H}][\text{LAl}(\text{SH})(\text{S})]$ ($\text{C}_x\text{H} = \text{di-}t\text{Bu-imidazolium } 2.116(1) \text{ \AA}$ or $\text{bis-mesityl-imidazolium } 2.115(1) \text{ \AA}$).^[11] The weakening of the Al-O bond (1.772(2) Å)—compared to $\text{LAl}(\text{OH})_2$ (av. 1.703 Å)^[12] is a result of the Al-O-P bridge formation. The ethoxy moieties attached to the phosphorus center are both

TABLE 1
Selected bond length (Å) and angles (°) for **2**

Bond lengths (Å)		Bond angles (°)	
Ga1-S1	2.308 (1)	S1-Ga1-P1	94.2 (1)
Ga1-P1	2.454 (1)	O1-Al1-S1	109.4 (1)
Al1-O1	1.772 (2)	Al1-S1-Ga1	101.7 (1)
Al1-S1	2.157 (1)	P1-O1-Al1	126.0 (1)
P1-O1	1.541 (2)	O1-P1-O2	99.5 (2)
P1-O2	1.601 (3)	O1-P1-O3	105.6 (2)
P1-O3	1.595 (3)	O2-P1-O3	99.5 (2)
Ga1-C30	1.968 (4)	O1-P1-Ga(1)	108.1 (1)
Ga1-C31	1.979 (3)	O2-P1-Ga1	119.3 (2)
Al1...Ga1	3.464 (1)	O3-P1-Ga1	122.0 (2)
—	—	C30-Ga1-C31	119.3 (2)

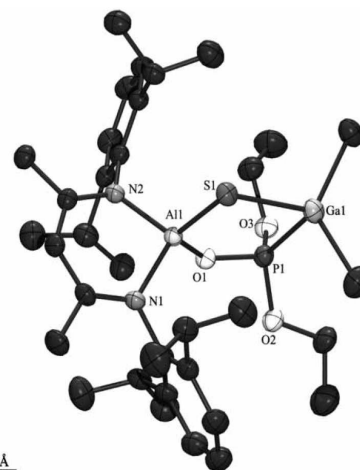


FIG. 1. Molecular structure of $[\text{LAl}(\mu\text{-S})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2]\text{GaMe}_2$ (**2**). All hydrogen atoms and second position of the two ethoxy groups (10% of occupancy) were omitted for clarity.

disordered over 2 positions and were refined as a disorder of P(OEt)₂ moiety with a occupancy ratio of the 2 domains of 9:1. The O1-P1 bond length (1.541(1) Å) is significantly shorter than the remaining P-O distances in the molecule (av. 1.595 Å). The Al-O-P-Ga-S 5-membered ring is nearly planar (mean deviation of the plane 0.05 Å; sum of the inner angles is 539.4°, the theoretical value for a 5-membered ring is 540°) and the inner angles are in the range of 94.2° (P-Ga-S) to 126.0° (Al-O-P).

EXPERIMENTAL

General

All manipulations were performed under dry dinitrogen atmosphere using standard Schlenk and glove box techniques. The solvents and deuteriosolvents were purchased from Aldrich and dried prior to use. The trimethylgallium solution (1.0 M) in toluene was prepared freshly before the reaction from neat trimethyl gallium (Strem Chemicals). The LAI(SH)(μ-O)P(OEt)₂ ligand was prepared according as reported elsewhere.¹⁵¹

[κ²-P, S-LAI(μ-S)(μ-O)P(OEt)₂]GaMe₂ (**2**)

Toluene (15 mL) was added to LAI(SH)(μ-O)P(OEt)₂ (0.250 g, 0.406 mmol) and the resulting solution was cooled to -78°C. At this temperature, GaMe₃ (1.0 M solution in toluene, 0.410 mL, 0.410 mmol) was added. The reaction mixture was allowed to warm to ambient temperature and stirred for additional 3 h. All volatiles were removed under vacuum leaving an off-white solid. The crude product was rinsed with cold hexane (~5 mL), and dried under vacuum. Compound **2** was obtained as a white microcrystalline powder. Yield 0.18 g, 0.25 mmol (62%); 170–172°C; ¹H NMR (300 MHz benzene-*d*₆ 25°C, TMS): δ = -0.07 (d, ³J(H, P) = 9.0 Hz, 6H, Ga-CH₃), 0.81 (t, ³J(H, H) = 7.4 Hz, 6H, CH₂CH₃), 1.06 (d, ³J(H, H) = 6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.13 (d, ³J(H, H) = 6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.47 (d, ³J(H, H) = 6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.54 (s, 6H, CH₃), 1.71 (d, ³J(H, H) = 6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 2.92 (dq, ²J(H, H) = 16 Hz, ³J(H, H) = 7.4 Hz, 2H, CH₂CH₃), 2.97 (dq, ²J(H, H) = 16 Hz, ³J(H, H) = 7.4 Hz, 2H, CH₂CH₃), 3.27 (sept, ³J(H, H) = 6.8 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 3.75 (sept, ³J(H, H) = 6.8 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 4.87 (s, 1H, γ-CH), 7.00–7.18 ppm (m, 6H, *m*-, *p*-, *H* of Ar); ¹³C NMR (75.6 MHz benzene-*d*₆ 25°C, TMS): δ = -3.1 (d, ²J(C, P) = 29 Hz, Ga-CH₃), 16.5 (CH₂CH₃), 23.6, 24.0, 25.3, 25.5 (CH(CH₃)₂), 26.9 (CH₃), 28.3, 28.9 (CH(CH₃)₂), 59.6 (CH₂CH₃), 97.6 (γ-CH), 124.0, 125.5, 127.7, 139.2, 144.5, 146.6 (*i*-, *o*-, *m*-, *p*-C Ar), 170.8 ppm (C=N); ³¹P NMR (121.6 MHz benzene-*d*₆ 25°C, TMS): δ = 99.7 ppm. Elemental analysis calcd. (%) for C₃₅H₅₇N₂AlO₃PSGa (713.58): C 58.91, H 8.05, N 3.93; found: C 58.7, H 8.0, N 3.9. EI-MS.

X-Ray Crystallography

The single crystals of **2** were obtained by slowly cooling its hot saturated solution in a hexane/toluene mixture to ambient temperature over 15 hours. The data were collected on a Bruker SMART diffractometer equipped with an APEX CCD area detector using MoK_α radiation at 173 K. Data reduction was done using SAINT^[13] and semiempirical absorption correction (SADABS)^[14] was applied. The structure was solved using direct methods (SHELXS)^[15] and refined against *F*² (SHELXL).^[16] All non-hydrogen atoms were refined anisotropically, whereas the *U*_{iso} of the hydrogen atoms was tied to the parent atoms and the riding model was used where applicable. The ethoxy moieties attached to the phosphorus center are both disordered over two positions and were refined as a rotational disorder of P(OEt)₂ moiety around the (Al)O-P bond with occupancy ratio of the two domains of 9:1. The following restraints were used: SIMU, DELU, SAME.

Crystallographic data for **2** have been deposited at the Cambridge Crystallographic Data Centre with CCDC number 628453. Copies of the information can be obtained free of charge from The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1E, UK (Fax: +44(0)1223-336033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk or <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

REFERENCES

1. Yu, J.; Xu, R. Insight into the construction of open-framework aluminophosphates. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 593–604.
2. Pinkas, J.; Chakraborty, D.; Yang, Y.; Murugavel, R.; Noltemeyer, M.; Roesky, H. W. Reactions of trialkyl phosphates with trialkyls of aluminum and gallium: new route to aluminogallophosphate compounds via dealkylsilylation. *Organometallics* **1999**, *18*, 523–528.
3. Cui, Z.-M.; Liu, Q.; Song, W.-G.; Wan, L.-J. Insights into the mechanism of methanol-to-olefin conversion at zeolites with systematically selected framework structures. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6512–6515.
4. Brinker, J. C.; Scherer, G. W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; Academic Press: New York, 1990.
5. Gómora-Figueroa, A. P.; Jancik, V.; Toscano, R. A.; Cea-Olivares, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* Submitted for publication.
6. Driver, M. J.; Browne, J. E. Oxidation of phosphorus compounds. Int. Pat. 1997, WO9714702.
7. Cox, J. R. Jr.; Westheimer, F. H. Oxidation of trisubstituted phosphites by dinitrogen tetroxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5541–5543.
8. (a) Ly, T. Q.; Slawin, A. M. Z.; Woollins, J. D. The first six-membered “true” heterocycle-hydrogen-bond-assisted ladder formation in a KOCNPS ring system. *Ang. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 2501–2502; (b) Birdsall, D. J.; Green, J.; Ly, T. Q.; Novosad, J.; Necas, M.; Slawin, A. M. Z.; Woollins, J. D.; Zak, Z. New inorganic metallacycles and the first six-membered covalent “true” heterocycle. Oxidation of RC(E)NHPPh₂ (E = O or S; R = H₂N, Ph, or Py) with O, S, or Se to give RC(E)NHP(E')Ph₂

- (E' = O, S, Se) and their coordination chemistry. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1445–1452; (c) Cheshire, P.; Slawin, A. M. Z.; Woollins, J. D. First example of a Rh-N-C-O-P heterocycle—A rare example of a five membered true heterocycle. *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, 5, 803–804.
- Jancik, V.; Peng, Y.; Roesky, H. W.; Li, J.; Neculai, D.; Neculai, A. M.; Herbst-Irmer, R. The first structurally characterized aluminum compound with two SH groups: [LAl(SH)₂] [L = HC{C(Me)N(Ar)}₂, Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃] and the catalytic properties of the sulfur P(NMe₂)₃ system. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1452–1453.
 - Jancik, V.; Roesky, H. W.; Neculai, D.; Neculai, A. M.; Herbst-Irmer, R. Preparation of [LAl(μ-S)₂MCp₂] (M = Ti, Zr) from the structurally characterized lithium complexes [{LAl(SH)[SLi(thf)₂]}₂] and [{LAl(SLi)₂(thf)₃]}₂ · 2 THF. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6192–6196.
 - Jancik, V.; Roesky, H. W. Unusual anions [LAl(SH)(S)][−] and [LAl(S)₂]^{2−} stabilized by weakly coordinating imidazolium cations. Synthesis of LAl(SSiMe₂)₂O (L = HC{C(Me)N(Ar)}₂, Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃). *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 5556–5558.
 - Bai, G.; Peng, Y.; Roesky, H. W.; Li, J.; Schmidt, H.-G.; Noltemeyer, M. Aluminum dihydroxide with terminal oH groups: an unprecedented congener of boronic acid. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1132–1135.
 - SAINT, *Data Reduction Software, Software Reference Manual, Version 5.0*; Bruker Axs nc.: Madison, WI, 1998.
 - Sheldrick, G. M. *SADABS, Software for Empirical Absorption Correction*; Universität Göttingen: Göttingen, 1997.
 - Sheldrick, G. M. SHELXS-90, Program for Structure Solution. *Acta crystallogr.* **1990**, A46, 467–473.
 - Sheldrick, G. M. *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*; Universität Göttingen: Göttingen 1997.

An Unknown Coordination Mode of the Phosphite Unit and a Carbon-Free Heterocycle in Two Different Heterobimetallic Alumophosphites

A. Paulina Gómora-Figueroa, Vojtech Jancik,* Raymundo Cea-Olivares, and Rubén A. Toscano

Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, 04510, México D.F., México

Received August 14, 2007

The unique alumophosphite reagent $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2$ was prepared and used for the synthesis of the heterobimetallic alumophosphites $[\{\kappa^2\text{-S,P-LAl}(\text{S})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2\}_2\text{Zn}]$ and $[\{\kappa^4\text{-S,O,O-LAl}(\text{SLi})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2\}_2]$. The first contains a rare example of two carbon-free five-membered heterocycles (Al–S–Zn–P–O) connected in a spiro fashion through the zinc atom, whereas the second possesses an unknown example of a coordination environment of a phosphite unit $\text{M–O–P}(\mu\text{-OEt})_2\text{M}$ with an uncoordinated lone electron pair on the phosphorus center.

Introduction

Recently, we have reported on the preparation of the unique aluminosilicate substrates $\text{LAl}(\text{EH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (E = O, S; L = $[\text{HC}\{\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})\}_2]^-$, Ar = 2,6-di-*i*-Pr₂C₆H₃) from $\text{LAl}(\text{SH})_2$ and $(\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$ and the derivative $[\text{LAl}(\text{SLi})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OLi}\cdot\text{thf})_2(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$, a molecular heterobimetallic aluminosilicate.¹ Thus, we became interested, if a similar procedure could be used for the preparation of the alumophosphite analogue $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OR})_2$ (R = alkyl, aryl). Such a complex could be used as a precursor for heterobimetallic alumophosphites $\text{LAl}(\text{SM})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OR})_2$ (M = metal, R = alkyl, aryl), in which the phosphite unit can be coordinated to the metal M via the phosphorus (a) or one (b) or two (c) oxygen atoms (Scheme 1). Despite the fact that such molecular heterobimetallic alumophosphites are not known, they can feature unusual or unknown coordination modes of the PO₃ unit. Furthermore, these alumophosphite species could be used as precursors for alumophosphate reagents by oxidizing the phosphorus atom similarly to the synthesis of nucleosides, where the phosphate unit is mostly constructed via a phosphite intermediate.² Herein, we report on the first alumophosphite precursor $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2$ (**1**) prepared from $\text{LAl}(\text{SH})_2^3$ and $\text{HP}(\text{O})(\text{OEt})_2$ in THF

(Scheme 2) and the formation of two heterobimetallic derivatives thereof containing an unknown coordination mode of the phosphite unit and a carbon-free heterocycle, respectively.

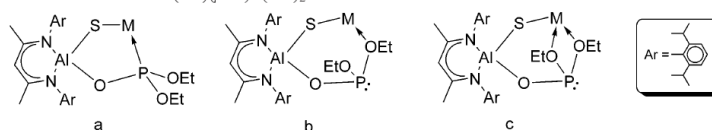
Experimental Section

General. All of the manipulations described below were performed under a dried dinitrogen atmosphere using standard Schlenk and glovebox techniques. The solvents were purchased from Aldrich and dried prior to use. Diethylphosphite (Strem Chemicals, 95%) was purified by distillation under reduced pressure and a nitrogen atmosphere. $\text{LAl}(\text{SH})_2$ was prepared according to the literature procedure.³ The dimethylzinc solution 2.0 M in toluene was purchased from Aldrich and used as received. $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}\cdot\text{OEt}_2]_2$ was prepared freshly using a butyllithium solution and hexamethyldisilazane in diethylether.

$\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2$ (1**).** $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ (0.27 g, 1.95 mmol) in THF (20 mL) was added dropwise to the solution of $\text{LAl}(\text{SH})_2$ (1.00 g, 1.95 mmol) in THF (40 mL) at -78°C over the period of 35 min. The reaction mixture was allowed to warm up to ambient temperature and stirred for additional 5 h. All of the volatiles were removed in vacuum, the crude product was rinsed with cold hexane (~5 mL) and dried in a vacuum. **1** was obtained as a white powder. Yield 1.15 g, 1.87 mmol (96%); Mp $94\text{--}96^\circ\text{C}$. Elemental analysis (%) Calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{52}\text{AlN}_2\text{O}_3\text{PS}$ (614.8 g·mol⁻¹): C 64.47, H 8.53, N 4.56; found: C 64.1, H 8.3, N 4.67. IR (CsI): $\tilde{\nu}$ 2572 cm⁻¹ (vw, ν SH). ¹H NMR (300 MHz, benzene-*d*₆, 25 °C, TMS): δ = -0.53 (s, 2H, SH), 0.92 (t, ³*J*_{H,H} = 7.0 Hz, 6H, CH₂CH₃), 1.11 (d, ³*J*_{H,H} = 6.0 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.15 (d, ³*J*_{H,H} = 6.0 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.47 (d, ³*J*_{H,H} = 6.0 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.52 (s, 6H, CH₃), 1.54 (d, ³*J*_{H,H} = 6.0 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 3.32 (dq, ²*J*_{H,H} = 16.5 Hz, ³*J*_{H,H} = 7.0 Hz, 2H, CH₂CH₃), 3.44 (dq, ²*J*_{H,H} = 16.5 Hz,

* To whom correspondence may be addressed. E-mail: vjancik@servidor.unam.mx, Fax: (+)(52) 55-561-622-17.

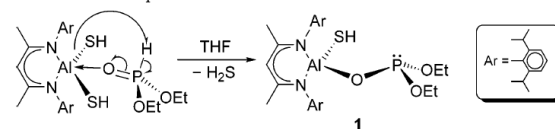
- (1) Jancik, V.; Rascón-Cruz, F.; Cea-Olivares, R.; Toscano, R. A. *Chem. Commun.* 2007, in press.
- (2) Kataoka, M.; Hattori, A.; Okino, S.; Hyodo, M.; Asano, M.; Kawai, R.; Hayakawa, Y. *Org. Lett.* 2001, 3, 815–818.
- (3) Jancik, V.; Peng, Y.; Roesky, H. W.; Li, J.; Neculai, D.; Neculai, A. M.; Herbst-Irmer, R. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 1452–1453.

Scheme 1. Possible Coordination Modes of $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OR})_2$ 

$^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 3.46 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.54 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.86 (s, 1H, CH), 7.08–7.15 ppm (m, 6H, *m*-, *p*-, H of Ar); ^{13}C NMR (75.6 MHz benzene- d_6 , 25 °C, TMS): $\delta = 17.0$ (CH_2CH_3), 23.3, 24.5, 24.6, 24.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.4 (CH_3), 28.2, 28.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 55.2 (CH_2CH_3), 97.9 ($\gamma\text{-CH}$), 124.2, 124.3, 124.7, 144.3, 144.6, 144.8, (*i*-, *o*-, *m*-, *p*-C Ar.), 170.9 ppm ($\text{C}=\text{N}$); ^{31}P NMR (121.6 MHz, benzene- d_6 , 25 °C, 85% H_3PO_4): $\delta = 126.7$ ppm. EI-MS: *m/z* (%) = 614 (26) [M^+], 556 (57) [$\text{M}^+ - 2\text{CH}_2\text{CH}_3$], 476 (100) [$\text{M}^+ - \text{H}(\text{O})\text{P}(\text{OEt})_2$].

2. A solution of **1** (0.30 g, 0.49 mmol) in THF (15 mL) was cooled to -78 °C and then a solution of $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}(\text{OEt})_2]$ (0.12 g, 0.25 mmol) in THF (10 mL) was added. The reaction mixture was allowed to warm up to ambient temperature and was stirred for additional 3 h. All of the volatiles were removed under a vacuum, leaving a white solid as a product. The crude product was rinsed with cold THF (~ 5 mL) and dried under a vacuum. **2** was obtained as a white powder. Yield 0.25 g, 0.21 mmol (85%); Mp 160 °C (decomp.). Elemental analysis (%) Calcd for $\text{C}_{66}\text{H}_{102}\text{Al}_2\text{Li}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_2$ ($1241.5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 63.85, H 8.28, N 4.51; found: C 63.5, H 8.1, N 4.62. ^1H NMR (300 MHz, THF- d_8 , 25 °C, TMS): $\delta = 0.88$ (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 12H, CH_2CH_3), 1.03 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.06 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.24 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.30 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.63 (s, 12H, CH_3), 3.07 (dq, $^2J_{\text{H,H}} = 16.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 4H, CH_2CH_3), 3.22 (dq, $^2J_{\text{H,H}} = 16.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 4H, CH_2CH_3), 3.64 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$ Hz, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.69 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$ Hz, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 5.06 (s, 2H, CH), 7.02–7.12 ppm (m, 12H, *m*-, *p*-, H of Ar); ^{13}C NMR (75.6 MHz, THF- d_8 , 25 °C, TMS): $\delta = 17.5$ (CH_2CH_3), 24.1, 24.8, 25.1, 25.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.9 (CH_3), 28.6, 28.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 56.3 (CH_2CH_3), 97.8 ($\gamma\text{-CH}$), 124.1, 124.6, 126.6, 143.3, 145.9, 146.3, (*i*-, *o*-, *m*-, *p*-C Ar.), 169.0 ppm ($\text{C}=\text{N}$); ^{31}P NMR (121.6 MHz, THF- d_8 , 25 °C, 85% H_3PO_4): $\delta = 131.7$ ppm; ^7Li NMR (116.8 MHz, THF- d_8 , 25 °C, $\text{LiCl}/\text{D}_2\text{O}$ 1.8 M): $\delta = 1.40$ ppm.

3. A solution of **1** (0.26 g, 0.42 mmol) in toluene (15 mL) was cooled to -78 °C and ZnMe_2 (2.0 M in toluene, 0.12 mL, 0.24 mmol) was added. The reaction mixture was allowed to warm up to ambient temperature and was stirred for additional 2 h. The product precipitated as a white solid. All of the volatiles were removed under vacuum. The crude product was rinsed with cold toluene (~ 5 mL) and dried under a vacuum. **3** was obtained as a white powder. Yield 0.31 g, 0.24 mmol (57%); Mp 184–186 °C. Elemental analysis (%) Calcd for $\text{C}_{90.5}\text{H}_{130}\text{Al}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_2\text{Zn}$ ($1609.5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 67.16, H 8.14, N 3.48; found: C 67.0, H 8.2, N 3.6. ^1H NMR (300 MHz, benzene- d_6 , 25 °C, TMS): $\delta = 0.93$ (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 12H, CH_2CH_3), 1.05 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.21 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.49 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.51 (s, 12H, CH_3), 1.70 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.10 (s, 10.5H, CH_3 from toluene), 2.43 (bs, 4H, CH_2CH_3), 3.36 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$ Hz, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.63 (bs, 4H, CH_2CH_3), 3.86 (bs, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.82 (s, 2H, CH), 6.97–7.15 ppm (m, 29.5H, *o*-, *m*-, *p*-, H of Ar); ^{13}C NMR (75.6 MHz, benzene- d_6 , 25 °C, TMS): $\delta = 16.5$, (CH_2CH_3), 21.1 (CH_3 from toluene), 23.4, 23.7, 24.9, 25.0,

Scheme 2. Preparation of **1**

($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.0 (CH_3), 28.0, 28.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 58.7 (CH_2CH_3), 97.6 ($\gamma\text{-CH}$), 123.5, 124.9, 127.0, 140.0, 144.3, 146.4, (*i*-, *o*-, *m*-, *p*-C Ar.), 125.4, 128.2, 129.0, 137.9 (*i*-, *o*-, *m*-, *p*-C toluene), 169.8 ppm ($\text{C}=\text{N}$); ^{31}P NMR (121.6 MHz, benzene- d_6 , 25 °C, 85% H_3PO_4): $\delta = 106.9$ ppm.

X-ray Structure Determination. The crystals were mounted on a nylon loop and a rapidly placed in a stream of cold nitrogen. Diffraction data were collected on a Bruker-APEX three-circle diffractometer using Mo $\text{K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073$ Å) at 173 K. The structures were solved by direct methods (*SHELXS-97*)⁴ and refined against all of the data by full-matrix least-squares on F^2 .⁵ The hydrogen atoms of C–H bonds were placed in idealized positions, whereas the hydrogen atom from the SH moiety in **1** was localized from the difference electron-density map and refined isotropically. The disordered toluene molecules as well as the disordered ^iPr and ethoxy moieties were refined using geometry and distance restraints (SAME, SADI) together with the restraints for the U_{ij} values (SIMU, DELU).

Results and Discussion

Formation of Complexes 1–3. The choice of the phosphorus reagent is important because the aluminum precursor is sensitive toward acids and water.³ Hence, the use of diesters of phosphoric acid in the reaction, which would lead directly to the corresponding alumophosphate, is restricted because of the high acidity of the OH proton and the presence of traces of alcohols or water in the reagent. However, the acidity of the hydrogen in the phosphite is negligible, and the traces of alcohol and water can be conveniently removed by distillation or under a vacuum. Moreover, the $\text{HOP} \leftrightarrow \text{HP}(\text{O})$ tautomeric equilibrium suggests the possibility of the isolation of **1**. The formation of **1** was confirmed by the shift of the signal in the ^{31}P NMR spectra from 7.4 ppm ($\text{HP}(\text{O})(\text{OEt})_2$) to 126.7 ppm (**1**). Although the reaction mechanism is simple, great care has to be taken while purifying the starting materials to avoid the formation of the undesired byproducts $\text{LAl}(\text{OEt})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2$ (^{31}P NMR δ 126.1 ppm) and $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{S})(\text{OEt})_2$ (^{31}P NMR δ 58.0 ppm), as all three products have similar solubility and are thus difficult to separate. The first compound is always present in a bulk of **1**, but its amount can be significantly reduced (from more than 30 to less than 3%) by distillation of the phosphite prior to use and by

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

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

Table 1. Crystallographic Data for **1** – **3**

	1	2	3 ·3.5 toluene
formula	C ₃₃ H ₅₂ AlN ₃ O ₃ PS	C ₆₆ H ₁₀₂ Al ₂ Li ₂ N ₄ O ₆ P ₂ S ₂	C _{90.50} H ₁₃₀ Al ₂ N ₄ O ₆ P ₂ S ₂ Zn
fw	614.78	1241.42	1615.38
cryst syst	triclinic	monoclinic	triclinic
space group	P1	C2/c	P1
temp (K)	173(2)	173(2)	173(2)
λ (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
a (Å)	11.830(3)	27.446(5)	13.004(3)
b (Å)	12.385(3)	16.854(3)	15.672(4)
c (Å)	12.462(3)	16.243(3)	24.766(5)
α (deg)	106.34(3)	90	100.03(3)
β (deg)	94.32(3)	110.82(3)	99.04(3)
γ (deg)	93.73(3)	90	110.02(3)
V (Å ³)	1740(1)	7023(3)	4540(2)
Z	2	4	2
cryst color	colorless	colorless	colorless
no. of data/restraints/params	6351/257/475	6191/0/394	16 046/719/1188
GOF on F ²	1.035	1.041	1.018
R1, ^a wR2 ^b (I > 2σ(I))	0.0521, 0.1309	0.0512, 0.1164	0.0507, 0.1148
R1, ^a wR2 ^b (all data)	0.0634, 0.1385	0.0751, 0.1271	0.0731, 0.1253
largest diff. peak/hole (e·Å ⁻³)	0.547/−0.198	0.268/−0.206	0.529/−0.258

$$^a R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|, \quad ^b wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}.$$

Table 2. Selected Bond Lengths (Angstroms) and Angles (Degrees) for **1** – **3**

	1 ^a	2	3 ·3.5 toluene ^b
Al(1)–N(1)	1.891(2)	1.906(2)	1.907(2), 1.905(2)
Al(1)–N(2)	1.883(2)	1.903(2)	1.895(2), 1.899(2)
Al(1)–S(1)	2.217(1)	2.124(1)	2.160(1), 2.161(1)
Al(1)–O(1)	1.723(2)	1.764(2)	1.773(2), 1.768(2)
P(1)–O(1)	1.564(2)	1.560(2)	1.552(2), 1.551(2)
P(1)–O(2)	1.643(2), 1.65(1)	1.650(2)	1.607(2), 1.599(2)
P(1)–O(3)	1.611(2), 1.65(1)	1.649(2)	1.595(2), 1.595(2)
N(1)–Al(1)–N(2)	99.0(1)	96.4(1)	96.8(1), 96.4(1)
S(1)–Al(1)–O(1)	115.6(1)	116.0(1)	110.5(1), 110.3(1)
Al(1)–O(1)–P(1)	140.7(1)	140.0(1)	125.9(1), 126.4(1)
O(1)–P(1)–O(2)	94.8(1), 99.1(7)	103.6(1)	106.0(1), 106.5(1)
O(1)–P(1)–O(3)	105.1(1), 91.0(8)	103.7(1)	102.0(1), 101.6(1)
O(2)–P(1)–O(3)	103.2(1), 101(1)	86.9(1)	98.8(1), 99.7(1)
Other selected bond lengths and angles for 2 ^c			
S(1)–Li(1)	2.419(5)	O(2)–Li(1)–O(3)	67.1(2)
S(1)–Li(1A)	2.343(5)	O(2)–Li(1)–S(1)	107.6(2)
Li(1)–O(2)	2.054(5)	O(2)–Li(1)–S(1A)	136.4(2)
Li(1)–O(3)	2.056(6)	O(3)–Li(1)–S(1)	110.5(2)
Al(1)–S(1)–Li(1)	94.5(1)	O(3)–Li(1)–S(1A)	121.7(2)
Al(1)–S(1)–Li(1A)	161.9(1)	S(1)–Li(1)–S(1A)	107.5(2)
Li(1)–S(1)–Li(1A)	72.5(2)		
Other selected bond lengths and angles for 3 ·3.5 toluene			
Zn(1)–S(1)	2.307(1)	S(1)–Zn(1)–P(1)	96.2(1)
Zn(1)–S(2)	2.315(1)	S(1)–Zn(1)–P(2)	112.1(1)
Zn(1)–P(1)	2.429(1)	S(2)–Zn(1)–P(1)	112.1(1)
Zn(1)–P(2)	2.413(1)	S(2)–Zn(1)–P(2)	96.4(1)
S(1)–Zn(1)–S(2)	128.1(1)	P(1)–Zn(1)–P(2)	112.5(1)

^a The second number belongs to the bond lengths or angles involving the atoms O(2A) and O(3A) from the second position (ca. 39%) of the PO₃ unit. ^b The second number belongs to the bond lengths and angles involving the atoms Al(2), P(2), S(2), N(3), N(4), O(4), O(5), and O(6) from the symmetry independent second position of the molecule (Figure 2 for detailed labeling). ^c The symmetry operation to generate the atoms Li(1A) and S(1A) is $3/2 - x, 1/2 - y, -z$.

adjusting its rate of addition, whereas the second is a result of the oxidation of **1** by traces of elemental sulfur remaining from the synthesis of LAl(SH)₂. **1** is soluble in common organic solvents including pentane and hexane. The acidic proton from the SH moiety can be easily substituted by metal, and thus the reaction of two equivalents of **1** with [(Me₃Si)₂NLi·OEt₂]₂ in THF results in the precipitation of a microcrystalline dimeric species [{κ⁴-S,O,O-LAl(SLi)(μ-O)P(OEt)₂]₂ (**2**), whereas the reaction of 2 equiv of **1** with ZnMe₂ in toluene yielded the unique spirocyclic compound [{κ²-S,P-LAl(S)(μ-O)P(OEt)₂]₂Zn}·3.5 toluene (**3**) (Scheme

3). The amount of the solvating toluene in **3** was determined by ¹H NMR spectroscopy and later unambiguously confirmed by an X-ray diffraction experiment. The preparation of **2** and **3** can be conveniently monitored using ³¹P NMR spectroscopy. The disappearance of the resonance of **1** at 126.7 and presence of the signal at 131.7 (**2**) or 106.9 ppm (**3**), respectively, indicates the end of the reaction. The ³¹P NMR chemical shifts of **2** and **3** are significantly different and suggest different coordination modes of the PO₃ unit to the metal. The substitution of the acidic proton in **2** and **3** is well evidenced by the disappearance of its resonance in the

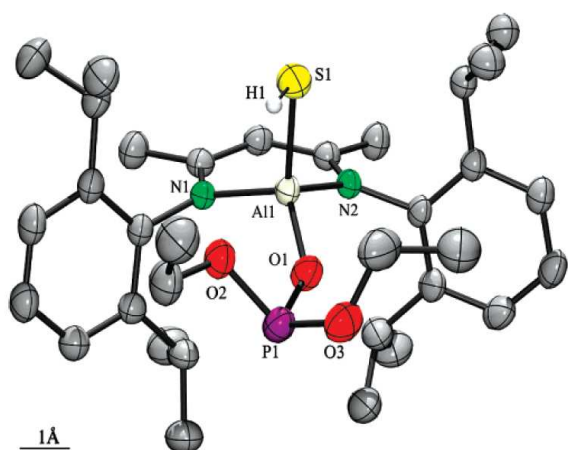


Figure 1. Thermal ellipsoid plot of **1** at the 50% level. Carbon-bound hydrogen atoms are omitted for clarity.

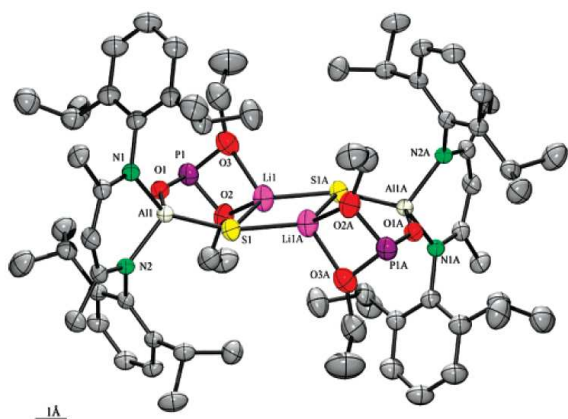


Figure 2. Thermal ellipsoid plot of **2** at the 50% level. All of the hydrogen atoms are omitted for clarity.

^1H NMR spectrum at -0.53 ppm as well as the absence of the S–H vibration band at $\tilde{\nu}$ 2572 cm^{-1} in the IR spectra of **2** and **3**. The ^1H NMR shifts for the protons of the S–H moiety of related compounds are: -0.88 ppm for $\text{LAl}(\text{SH})_2$, -1.00 ppm for $[\text{LAl}(\text{SH})(\text{SLi}\cdot\text{thf}_2)]_2$ and -0.45 ppm for $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2$, and the IR absorption bands for these compounds can be found at the following wavenumbers: $\tilde{\nu}$ 2549 cm^{-1} for $\text{LAl}(\text{SH})_2$, 2552 cm^{-1} for $[\text{LAl}(\text{SH})(\text{SLi}\cdot\text{thf}_2)]_2$ and 2560 cm^{-1} for $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}^t\text{Bu})_2$.^{3,6} **2** is sparingly soluble in THF but readily soluble in dichloromethane and in chloroform. No reaction was observed between **2** and dichloromethane or chloroform, respectively. **3** is soluble in hot toluene, THF, dichloromethane, and chloroform. The ^1H NMR spectrum for **3** revealed a dynamic equilibrium in the solution, resulting in broad singlet signals for the OCH_2CH_3 protons (theoretically should be a doublet of quartets) and for one of the two signals for the $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ protons (theoretically should be a septet). These signals remained unresolved even at low temperature.

(6) (a) Jancik, V.; Roesky, H. W. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5556–5558 and references cited therein. (b) Jancik, V.; Roesky, H. W.; Neculai, D.; Neculai, A. M.; Herbst-Irmer, R. *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6318–6322; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 6192–6196.

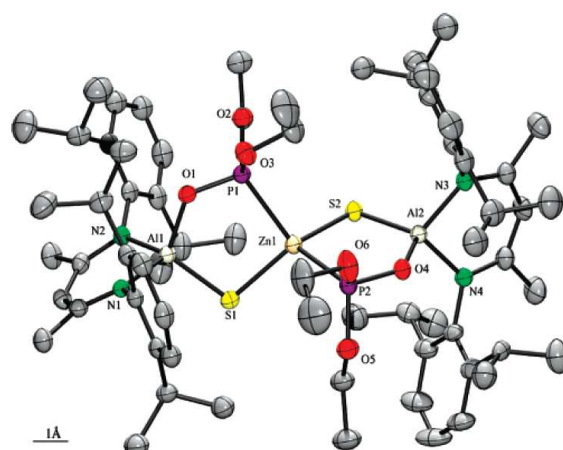
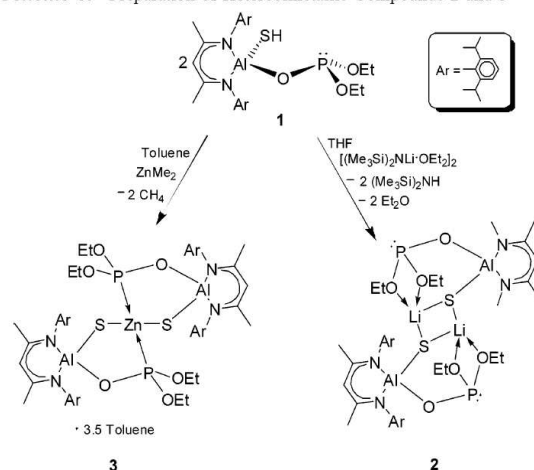


Figure 3. Thermal ellipsoid plot of **3** at the 40% level. All of the hydrogen atoms and solvating toluene molecules are omitted for clarity.

Scheme 3. Preparation of Heterobimetallic Compounds **2** and **3**



This is most probably caused by the dissociation and association of the diethoxy phosphite unit from and to the zinc center. The EI-MS spectrum of **1** contains the molecular peak at m/z 614 (26%), whereas the spectra of **2** and **3** exhibit only low-weight fragments.

X-ray Structural Analyses. The molecular structures of all three compounds were unambiguously determined by single-crystal X-ray diffraction studies. Single crystals of **1** were obtained from the saturated hexane solution at $-30\text{ }^\circ\text{C}$, whereas slow cooling of hot saturated solutions of **2** (in THF) and **3** (in toluene) resulted in the growth of X-ray quality monocrystals (Table 1).

1 and **3** crystallize in the triclinic space group $P\bar{1}$ with one molecule (**1**) and 3.5 molecules of toluene (**3**) in the asymmetric unit. **2** crystallizes in a monoclinic space group $C2/c$ with one-half of the molecule in the asymmetric unit. (Figures 1–3). The crystal structure analysis confirmed the different coordination modes of the PO_3 unit for **2** and **3**. Thus, the PO_3 unit is coordinated to the zinc center in **3** through the phosphorus atom, whereas, the lithium atoms in **2** are coordinated to the two oxygen atoms from the ethoxy

groups. Surprisingly, the lone electron pair is free and is also not shielded by the ligand (Figure S1 in the Supporting Information).

To the best of our knowledge, this is the only known example of the $M-O-P(\mu^y-O)_2M$ ($y \geq 2$, $M = \text{metal}$) coordination pattern for the phosphite moiety in which the lone electron pair on the phosphorus atom is not involved in any interaction. In fact, there is only one record in the CSD for such a phosphite environment $X-O-P(\mu^y-O)_2X$ ($y \geq 2$, $X = \text{any element}$) in $Ar-O-P(\mu-O)_2P-O-Ar$ ($Ar = 2,6\text{-di-}t\text{-Bu-4-MeC}_6\text{H}_2$) reported in 1987 by Chasar et al.⁷ The lithium atom in **2** is coordinated to two sulfur and two oxygen atoms; however, in highly irregular shape with the angles between the atoms ranging from 67.1° ($O(2)-Li(1)-O(3)$) to 136.4° ($O(2)-Li(1)-S(1A)$). The central Li_2S_2 motif is essentially planar due to the crystallographic symmetry, but possesses unequal Li-S bond lengths ($Li(1)-S(1)$ 2.419, $Li(1)-S(1A)$ 2.343 Å), whereas the Li-O bond lengths are identical (2.054 and 2.056 Å) and are significantly longer than the mean value for Li-O(P) bond lengths in the CSD database (1.955 Å).⁸ The molecule of **3** is formed by an unusual chain of four rings connected together in a spiro fashion through the aluminum and zinc atoms and contains two carbon-free true heterocycles S-Al-O-P-Zn formed by as many as five different elements.⁹ Both S-Al-O-P-Zn rings are almost perfectly planar (sum of the inner angles is in both cases is 539.8° ; the theoretical value for a five-membered ring is 540°) and are nearly perpendicular to each other with an interplanar angle of 85.5° . Because the zinc atom is shared by both of these rings, it is coordinated to two phosphorus and two sulfur atoms in a distorted tetrahedral fashion (angles between 96.2° and 128.1°). Such a coordination environment has so far been characterized by X-ray only in $[2\text{-Ph}_2\text{P-6-Me}_3\text{Si-C}_6\text{H}_3\text{S}]_2\text{Zn}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$.¹⁰ The Al-S bond length in **1** (2.217 Å) is comparable to those in $LiAl(SH)_2$ (av 2.220 Å)³ and in $LiAl(SH)(\mu-O)Si(OH)(O^tBu)_2$ (2.222 Å),¹ but is longer than that in **2** (2.124 Å) and in **3** (av 2.161 Å); however, longer Al-SH bond lengths have

been reported for the salts $LiAl(SH)(Scat)$ (cat is cation) (2.268–2.290 Å).⁶ The substitution of the SH proton in **2** and **3** led to the elongation of the Al-O bond lengths from 1.723 Å in **1** to 1.764 Å in **2** and finally to 1.768 and 1.773 Å in **3**; however, all these bonds are longer than those reported for $LiAl(OH)_2$ (1.711 and 1.695 Å).¹¹ The Al-O bond length for **1** is comparable to the Al-O(M) bond lengths in $LiAl(OH)(\mu-O)M(SH)Cp_2$ ($M = Ti$, 1.719 Å; $M = Zr$, 1.713 Å).¹² Although the Al-S and Al-O bond lengths follow the same trend in **2** and **3** compared to **1**, the P-O bond lengths depend strongly on the coordination mode of the PO_3 unit. The coordination of the metal to the phosphorus atom leads to a slight shortening of all three P-O bonds and a less acute Al-O-P angle, but coordination of the metal to the OEt oxygen atoms has an effect only on the P-O bond lengths: AlO-P 1.564 Å (**1**), av 1.560 Å (**2**), 1.551 Å (**3**); P-OEt av 1.638 Å (**1**), av 1.650 Å (**2**), av 1.601 Å (**3**); Al-O-P 140.7° (**1**), 140.0° (**2**), av 126.2° (**3**). Selected bonds and angles for **1–3** are given in Table 2.

Conclusions

To sum up, we have prepared an unusual alumophosphite reagent and used it for the preparation of unprecedented heterobimetallic alumophosphites. Furthermore, the lithium salt **2** features a unique coordination mode of the phosphite unit to two metal atoms via the three oxygen donors, whereas the lone electron pair on phosphorus is free and is not shielded by the organic ligand. Thus, **2** can be used not only as a further reagent but also as a neutral ligand. Reactions to investigate these possibilities are currently underway in our laboratory.

Acknowledgment. The authors wish to thank to PAPIIT for financial support in the form of Grant IN209706. We thank the Consejo Superior de Investigaciones Científicas of Spain for the license of the CSD. This article is dedicated to Prof. Ionel Haiduc on the occasion of his 70th birth anniversary.

Supporting Information Available: Figures S1 and S2 (PDF) and the details of the single-crystal X-ray structure determination of **1–3** (CIF). This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>. It is also available as CCDC-637667 (**1**), 637668 (**2**), 637669 (**3**) via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/contents/retrieving.html> (or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK; fax: (+44)-1223-336-033; or deposit@ccdc.cam.ac.uk).

IC701614C

- (7) Chasar, D. W.; Fackler, J. P., Jr.; Komoroski, R. A.; Kroenke, W. J.; Mazany, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5690–5693.
- (8) The CSD database contains currently 406 records of Li-O-P units. The analysis of the Li-O(P) bond lengths from these units is shown in Figure S2 in Supporting Information as an histogram.
- (9) The true heterocycle term refers to a heterocycle formed by a maximum number of different atoms. There are over 600 compounds reported in the CSD containing such a five-membered heterocycle, where one of the atoms is carbon. However, to the best of our knowledge, the CSD database contains only nine compounds with a five-membered carbon-free true heterocyclic ring. From these nine compounds, only one contains two of such rings connected in a spiro fashion: Valderrama, M.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A.; Plou, F. J. *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *150*, 157–163.
- (10) Perez-Lourido, P.; Romero, J.; Garcia-Vazquez, J. A.; Sousa, A.; Maresca, K. P.; Zubieta, J. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3709–3715.

- (11) Bai, G.; Peng, Y.; Roesky, H. W.; Li, J.; Schmidt, H.-G.; Noltemeyer, M. *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1164–1167; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1132–1135.
- (12) Jancik, V.; Roesky, H. W. *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6170–6172; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 6016–6018.

El compuesto que se informa en este artículo y corresponde a este trabajo es el $\text{LAl}(\text{NHET})_2$ (**10**).

FULL PAPER

DOI: 10.1002/ejic.200900540

β -Diketimate Gallium Amides: Useful Synthons in Gallium Chemistry

Diego Solis-Ibarra,^[a] A. Paulina Gómora-Figueroa,^[a] Nieves Zavala-Segovia,^[a] and
Vojtech Jancik^{*[a]}

Keywords: Gallium / Amides / O ligands / Aluminum

The facile preparation of β -diketimate gallium amides with general formulas of either $\text{LGa}(\text{NHR})_2$ [$\text{L} = [\text{HC}(\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})_2)]^-$, $\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$; $\text{R} = \text{Et}$ (**1**), $i\text{Pr}$ (**2**), $n\text{Bu}$ (**3**), Ph (**4**)] or $\text{LGa}(\text{NHR})\text{Cl}$ [$\text{R} = t\text{Bu}$ (**5**); Et (**6**)] was accomplished by the reaction of LGaCl_2 with the lithium salt of the corresponding amine in 1:2 (**1–4**) or 1:1 (**5**, **6**) molar ratios. Compounds **1–6** are useful synthons for further synthesis, as the amide substituents are excellent leaving groups, and the resulting amines can be cleanly and easily removed from the reaction matrix. To demonstrate this, compounds **1** and **5** were treated with ethanol, leading to the alcoholysis products $\text{LGa}(\text{OEt})_2$

(**8**) and $\text{LGa}(\text{OEt})\text{Cl}$ (**9**), respectively. Furthermore, $\text{LGa}(\text{OH})_2$ can be obtained in an almost quantitative yield from the hydrolysis of compounds **1–4**. Additionally, the aluminum analogue of **1** – $\text{LAl}(\text{NHET})_2$ (**7**) – was obtained to prove that the method is also suitable for other metals. Compounds **1–9** were characterized by common spectroscopic methods, and compounds **1–8** were also characterized by X-ray single-crystal diffraction.

(© Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 69451 Weinheim, Germany, 2009)

Introduction

Recently, we reported on the preparation of molecular aluminophosphite $\text{LAl}(\text{SH})(\mu\text{-O})\text{P}(\text{OEt})_2$ and aluminosilicates $\text{LAl}(\text{EH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})(\text{O}t\text{Bu})_2$, ($\text{E} = \text{O}, \text{S}$; $\text{L} = [\text{HC}(\text{C}(\text{Me})\text{N}(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2)]^-$) and $\text{LAl}(\text{Z})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}t\text{Bu})_3$, ($\text{Z} = \text{H}, \text{OH}, \text{SH}$) and their use for the preparation of heterobimetallic systems.^[1–3] Thus, we became interested in whether or not it was possible to obtain similar systems based on gallium. However, whereas LAlH_2 ^[4] and $\text{LAl}(\text{SH})_2$ ^[5] used as the starting materials for the aluminophosphite and aluminosilicates, are easily accessible precursors, there are very few suitable equivalents available in gallium chemistry. Such suitable gallium compounds should be sufficiently stable but reactive enough to easily undergo, for example, controllable hydrolysis to offer easy access to a functional group such as OH attached to the gallium atom. From this point of view, only Ga–N bonds fulfil these requirements on stability and reactivity, because the hydrolysis of a Ga–Me moiety is rather difficult and $\text{LGaMe}(\text{OH})$ has been reported to melt without decomposition at 200 °C.^[6] To date, only few such compounds have been reported, and in all cases, their preparation is tedious and/or requires expensive reagents such as Arduengo's imidazolyl carbene^[7] [in the case of $\text{LGa}(\text{NH}_2)_2$]^[8] or compounds containing the gallium atom in an oxidation state of +I.^[9,10] Our aim was to

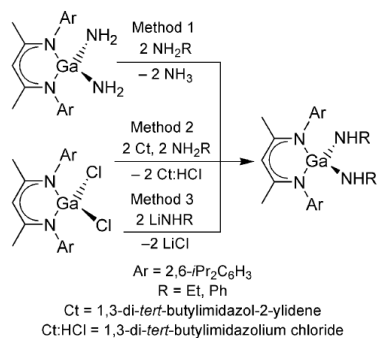
prepare compounds of general formula $\text{LGa}(\text{NHR})_2$ starting from the easily accessible LGaCl_2 ^[11] and lithium salts of primary amines. Primary amines were chosen because of the large steric demand of the β -diketimate ligand. The $\text{LGa}(\text{NHR})_2$ compounds should have reactivity similar to $\text{LGa}(\text{NH}_2)_2$, which is known to react cleanly with water to form $\text{LGa}(\text{OH})_2$,^[8] but their synthesis and purification should be easier, as it was reported that $\text{LGa}(\text{NH}_2)_2$ always contains inseparable impurities after the synthesis.^[8] Therefore, these gallium amides could serve as interesting precursors in gallium chemistry, which are currently missing. Although there are previous reports of gallium diamides, they are mainly oligomeric compounds and the stabilization of monomeric molecules requires the use of bulky arylamides, and thus, their reactivity is limited.^[12–17] To the best of our knowledge, only few structurally characterized gallium amides containing at least one terminal alkylamino group have been reported so far. Thus, two terminal *tert*-butylamino groups were observed in $[\{t\text{Bu}(\text{H})\text{N}\}_2\text{Ga}\{\mu\text{-N}(\text{H})t\text{Bu}\}_2]$,^[18] and one terminal $\text{N}(\text{H})\text{SiMe}_3$ group was reported in $\text{Cl}_2\text{Ga}(\text{THF})\text{N}(\text{H})\text{SiMe}_3$.^[19] Herein we want to report on the preparation of four gallium diamide compounds of general formula $\text{LGa}(\text{NHR})_2$ and $\text{LAl}(\text{NHET})_2$, two compounds of general formula $\text{LGa}(\text{NHR})\text{Cl}$, and the alcoholysis products $\text{LGa}(\text{OEt})_2$ and $\text{LGa}(\text{OEt})\text{Cl}$.

[a] Centro de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Car. Toluca-Atacomulco km 14.5, Unidad San Cayetano, Personal del Instituto de Química, UNAM Toluca 50200, Estado de México, México
Fax: +52-55-56-16-22-17
E-mail: vjancik@servidor.unam.mx

Results and Discussion

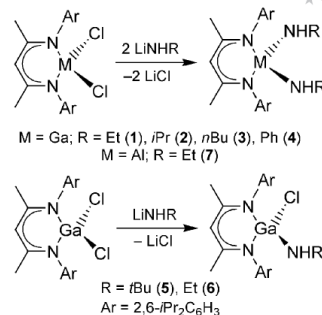
We tried three different methods to prepare these compounds, namely, transamination between $\text{LGa}(\text{NH}_2)_2$ and a primary amine (Method I), direct amination of LGaCl_2 in

the presence of Arduengo's imidazolyl carbene as HCl scavenger (Method 2), and reaction between LGaCl_2 and the lithium salt of the corresponding primary amine (Method 3, Scheme 1). Although all three methods have shown to be feasible for the preparation of the target compounds, we selected Method 3 because of the rather laborious preparation of $\text{LGa}(\text{NH}_2)_2$ and its difficult purification. Also, the preparation of Arduengo's carbene necessary for Methods 1 and 2 is rather tedious if absolutely anhydrous carbene should be obtained (synthesis of the imidazolium salt, liberation of the corresponding carbene, and its purification either by sublimation or recrystallization).^[20] This is necessary, as any trace amounts of water in the reaction lead directly to the formation of $\text{LGa}(\text{OH})_2$. As reported elsewhere, lithium salts of primary amines are highly reactive and unstable if not stabilized by a base such as N,N,N',N' -tetramethylethylenediamine.^[18–20] Only the hexameric salt $(t\text{BuNHLi})_6$ has been reported to be stable without any coordinating base.^[18] Therefore, the in situ preparation of a known amount of the amine salt was accomplished by slow addition of an excess amount of the corresponding amine to a solution of a known amount of MeLi or $n\text{BuLi}$ in THF at -78°C . The resulting suspension was warmed to ambient temperature and after stirring for 30 min added dropwise to a solution of LGaCl_2 at -78°C . The products were isolated as white or slightly yellowish microcrystalline solids in acceptable yields (up to 86%). In the case of ethylamine, isopropylamine, n -butylamine, or aniline, the product was the disubstituted derivative $\text{LGa}(\text{NHR})_2$ (**1**, $\text{R} = \text{Et}$; **2**, $\text{R} = i\text{Pr}$; **3**, $\text{R} = n\text{Bu}$; **4**, $\text{R} = \text{Ph}$) but in the case of *tert*-butylamine, only the monosubstituted derivative $\text{LGa}(\text{NH}t\text{Bu})\text{Cl}$ (**5**) was obtained independently on the ratio of the reactants or the reaction conditions; this is obviously due to the steric effects of the bulky ligand L and the *t*Bu group. However, $\text{LGa}(\text{NHEt})\text{Cl}$ (**6**) can be obtained if the lithium salt of ethylamine reacts with LGaCl_2 in a 1:1 molar ratio. To prove that this method can be also used for different metals, we prepared the aluminum analogue of compound **1**: $\text{LAl}(\text{NHEt})_2$ (**7**; Scheme 2).



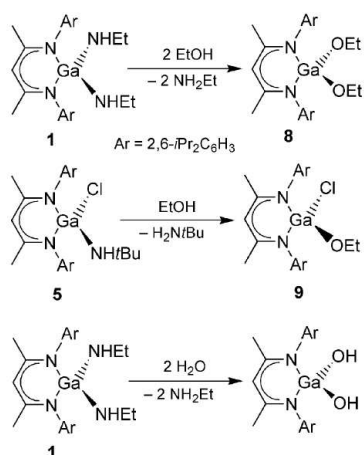
Scheme 1. Methods 1–3 used for the preparation of compounds **1**–**4**.

All compounds are white or slightly yellowish crystalline powders and were characterized by common physical methods, and the molecular and crystal structures of compounds



Scheme 2. Synthesis of compounds **1**–**7**.

1–**8** were confirmed by X-ray single-crystal diffraction. The formation of compounds **1**–**7** was evidenced by ^1H NMR spectroscopy in C_6D_6 , which revealed the presence of the signals corresponding to the N-H protons at $\delta = -0.27$ (for **1**), -0.13 (for **2**), -0.16 (for **3**), 6.16 (for **4**), -0.03 (for **5**), -0.02 (for **6**), and -0.29 ppm (for **7**). The signal appears at low field only in the case of compound **4**, which is probably caused by partial delocalization of the lone electron pair at the nitrogen atom into the π electron system of the aromatic ring. This is supported by the planar environment of the N3 and N4 atoms in **4**. The corresponding signal of the N-H proton in compounds **1**–**3** and **7** appears at lower field than the signal for the N-H protons in $\text{LAl}(\text{NH}_2)_2$ ($\delta = -0.52$ ppm)^[21] and $\text{LGa}(\text{NH}_2)_2$ ($\delta = -0.58$ ppm), but at higher field compared to those in **5** and **6**. The latter is caused by the presence of the chlorine atom attached to the same metallic center as the amino group. In case of compounds **1**–**3**, **6**, and **7**, coupling of the N-H protons with the α hydrogen atoms of the alkyl chain was observed. The presence of the NH moiety was further confirmed by IR spectroscopy. In compounds **1**–**4** and **7**, the corresponding vibrations were found in a narrow interval $\tilde{\nu} = 3371$ – 3381 cm^{-1} , which is in a good agreement with the ν_s vibration of the NH_2 group in $\text{LAl}(\text{NH}_2)_2$ ($\tilde{\nu} = 3396$ cm^{-1})^[21] and $\text{LGa}(\text{NH}_2)_2$ ($\tilde{\nu} = 3373$ cm^{-1}).^[18] In cases of compounds **5** and **6**, the matching vibrations were found at lower wavenumbers [$\tilde{\nu} = 3338$ (for **5**), 3335 cm^{-1} (for **6**)]. These facts suggest that the electronic effects of the alkyl or aryl substituents have only little effect on the wavenumber; however, the presence of only one amino group in the molecule leads to a lower wavenumber when the second substituent is chlorine. The molecular peaks $[\text{M}]^+$ for all compounds except **3** were observed by MS (EI), albeit at low intensity [m/z (%) = 574 (**3**), **1**: 602 (**2**), **2**: 670 (**6**), **4**: 593 (**9**), **5**: 565 (**6**), **6**: 532 (**2**), **7**]. The base peak belongs to $[\text{M} - \text{NHR}]^+$ in all cases, except **6** [m/z (%) = 530, **1**: 544, **2**: 558, **3**: 578, **4**: 521, **5**: 488, **7**]. In the case of **6**, the base peak at $m/z = 506$ corresponds to $[\text{M} - \text{NHEt} - \text{Me}]^+$. The easy fragmentation of the Ga-N_{exo} bond confirms our expectations of its high reactivity. In the next step, the obtained gallium amides were treated with protic reagents. The reaction of **1** and **5** with ethanol led to $\text{LGa}(\text{OEt})_2$ (**8**) and $\text{LGa}(\text{OEt})\text{Cl}$ (**9**), respectively, in nearly quantitative yields – the products were isolated in 95% yield (Scheme 3).

Scheme 3. Synthesis of compounds 8, 9, and LGa(OH)₂.

In both cases, the ¹H NMR and IR spectra are essentially devoid of the corresponding signals for the N–H protons. However, characteristic peaks of the ethoxy moieties can be observed in the ¹H NMR spectra of compounds 8 and 9, respectively. It is noteworthy that compound 8 is the first gallium compound containing two terminal ethoxy groups. Up to now, only [$\{\text{Me}_3\text{Si}\}_3\text{Si}\}\{\text{EtO}\}\text{Ga}(\mu\text{-OEt})_2$]^[22] [$(t\text{BuO})\text{HGa}(\mu\text{-O}t\text{Bu})_2$]^[23] Ga(O*t*Bu)₃NHMe₂^[24] Ga[($\mu\text{-O}i\text{Pr}$)₂Ga(O*i*Pr)₂]₃^[24] Ga[OCH(CF₃)₂]₃(4-Me₂Npy) (py = pyridine)^[25] Ga[OCMe₂CF₃]₃(4-Me₂Npy)^[25] and [Ga($\mu\text{-OCMe}_2\text{Et}$)(OCMe₂Et)₂]₂^[24] have been reported to contain at least one terminal alkoxide group. The only other compounds containing nonbridging Ga–O(alkyl) bonds are stabilized against oligomerization by the presence of donor groups that fill vacant coordination sites of the gallium atom and can lead to an increase in the coordination number for gallium to 5 or 6. Some examples of such complexes are Me₂GaO(CH₂)_{*n*}NH₂ (*n* = 2 or 3)^[26,27] EtGa-

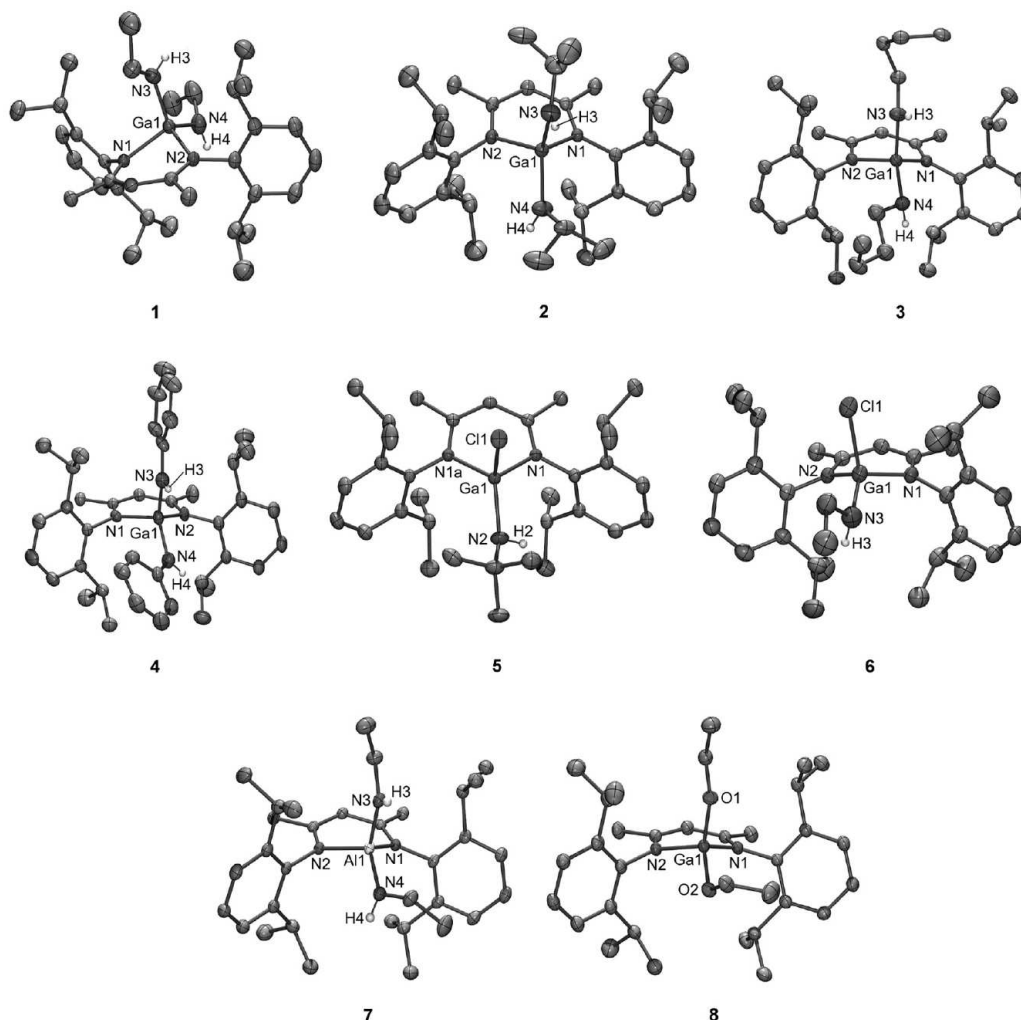


Figure 1. Crystal structures of compounds 1–8. All carbon-bound hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids are drawn at 50% probability.

Table 1. Selected bond lengths [Å] and angles [°] for compounds 1–8.

	1 ^[a]	2 ^[a]	3 ^[a]	4 ^[a]	5 ^[a,b]	6 ^[a]	8 ^[a]	7 ^[a]
M1–N1	1.997(1)	1.979(2)	1.968(2)	1.945(3)	1.939(2)	1.916(3)	1.949(1)	1.928(2)
M1–N2 ^[b]	1.964(2)	1.978(2)	1.976(2)	1.947(3)	1.939(2)	1.947(3)	1.935(1)	1.908(2)
M1–X1 ^[a]	1.862(2)	1.857(2)	1.846(2)	1.862(3)	1.850(3)	1.825(4)	1.812(1)	1.794(2)
M1–X2 ^[a]	1.843(2)	1.837(2)	1.855(3)	1.851(3)	2.200(1)	2.213(1)	1.802(1)	1.787(2)
N1–M1–N2 ^[a,b]	94.5(1)	94.2(1)	95.2(1)	96.4(1)	97.5(1)	97.5(1)	97.3(1)	95.2(1)
N1–M1–X1 ^[a,b]	106.5(1)	111.9(1)	111.9(1)	110.4(1)	116.9(3)	114.5(2)	110.9(1)	108.0(1)
N1–M1–X2 ^[a,b]	116.3(1)	114.3(1)	112.9(1)	115.0(1)	105.6(1)	108.9(1)	114.4(1)	115.3(1)
N2–M1–X1 ^[a,b]	111.7(1)	113.3(1)	114.5(1)	116.4(1)	108.9(4)	117.9(2)	114.2(1)	112.0(1)
N2–M1–X2 ^[a,b]	111.5(1)	109.4(1)	106.0(1)	109.0(1)	105.6(1)	103.6(1)	111.1(1)	113.0(1)
X1–M1–X2 ^[a,b]	114.4(1)	112.5(1)	114.7(1)	109.3(1)	119.6(1)	113.0(1)	108.7(1)	112.4(1)

[a] For compounds 1–6 and 8, M = Ga; for compound 7, M = Al. For compounds 1–4 and 7, X1 = N3; X2 = N4; for compound 5, X1 = N2; X2 = Cl1; for compound 6, X1 = N3; X2 = Cl1; for compound 8, X1 = O1; X2 = O2. [b] In compound 5, only half of the molecule is in the asymmetric unit; thus, N2 = N1A.

(OCH₂CH₂NMe₂)₂,^[28] ClGa[OC(CF₃)₂CH₂NMe₂]₂,^[29] and ClGa[OC(CF₃)₂CH₂CMe=NMe]₂.^[29] Moreover, the synthesis of dialkoxygallium derivatives usually requires high temperatures, redistribution, or substitution (synthesis from trialkoxides by replacing one of the alkoxy groups by other substituent, mostly halogen atom) reactions. Therefore, compounds 1–6 are interesting precursors for the synthesis of gallium alkoxides, which are important synthons for gallium oxide materials. Furthermore, previously reported LGa(OH)₂^[8] can be obtained from the controlled hydrolysis of compounds 1–4 in an almost quantitative yield (up to 95% isolated product). This is a significant improvement in the synthesis of this compound, as the procedure does not need any expensive reagents and is easily scalable.

The solid-state structures of compounds 1–8 were determined by X-ray crystallography (Figure 1). The isomorphous compounds 1 and 7 and compound 8 crystallize in the monoclinic space group *P*₂₁/*n* with one molecule in the asymmetric unit. Of the remaining compounds, the following also crystallize in the monoclinic system (the corresponding space group and asymmetric unit content are given in the parenthesis): compound 2 (*P*₂₁, one molecule), compound 3 (*P*₂₁/*c*, one molecule), compound 5 (*P*₂₁/*m*, half of the molecule), and compound 6 (*P*₂₁/*c*, one molecule). Finally, compound 4 crystallizes in the orthorhombic space group *Pcca* with one molecule of 4 and one half of a toluene molecule in the asymmetric unit. Compounds 1–8 are discrete molecules in the solid state with no apparent hydrogen bonding. The general feature of compounds 1–4 is the coordination of the central gallium atom to four atoms of nitrogen – two from the β-diketiminato ligand (*endo*) and two from the amine substituents (*exo*). There is a clear difference in the bond lengths for the Ga–N_{exo} [in 1: 1.862(2), 1.843(2) Å; 2: 1.857(2), 1.837(2) Å; 3: 1.846(2), 1.855(2) Å; and 4: 1.862(2), 1.851(2) Å] and Ga–N_{endo} [1: 1.977(1), 1.964(2) Å; 2: 1.979(2), 1.978(2) Å; 3: 1.968(2), 1.976(2) Å; and 4: 1.945(2), 1.947(2) Å] bonds, confirming the partial donor–acceptor character of the latter bonds, which are similar to those observed in LGa(NH₂)₂ [1.852(2), 1.847(2), 1.955(2), and 1.976(2) Å]. The values for the Ga–N_{exo} bonds are in general smaller than the sum of the covalent radii for gallium and nitrogen (1.90 Å),^[30] which is probably a result of the higher ionic contribution

of these bonds.^[31,32] This shortening of the Ga–N_{exo} bond is even larger in compound 6 [1.825(1) Å] owing to the presence of the electronegative chlorine atom attached to the gallium center and a small substituent on the nitrogen atom. A similar effect can also be observed in compound 8, where the Ga–O bonds [1.812(1) and 1.802(1) Å] are nearly 0.1 Å shorter than the sum of the covalent radii of gallium and oxygen (1.90 Å).^[30] Nevertheless, they are slightly longer or comparable to the terminal Ga–O(alkyl) bonds in [(Me₃Si)₃Si](EtO)Ga(μ-OEt)₂ [1.785(7) Å],^[22] [(*t*BuO)HGa(μ-*Or*Bu)₂] [1.782(5) Å],^[23] Ga(*Or*Bu)₃NHMe₂ [1.799(2)–1.822(2) Å],^[24] Ga[(μ-*Oi*Pr)₂Ga(*Oi*Pr)₂]₃ (av. 1.805 Å, only bonds without disorder),^[24] Ga[OCH(CF₃)₂]₃–(4-Me₂Npy) (py = pyridine) [1.801(5)–1.811(5) Å],^[25] Ga[OCMe₂CF₃]₃(4-Me₂Npy) [1.778(9)–1.802(8) Å],^[25] [Ga(μ-OCMe₂Et)(OCMe₂Et)₂]₂ [1.768(2)–1.782(2) Å],^[24] and LGa(OH)₂ [1.777(1)–1.820(1) Å],^[8] but shorter than those in (*i*PrO)Ga(S₂CNET₂)₂ [1.932(1) Å],^[33] and in LGa(μ-O)₂-GaL [1.848(1) and 1.854(1) Å].^[9] Furthermore, the Ga–Cl bond lengths found for 5 [2.200(1) Å] and 6 [2.213(1) Å] are comparable to those in the starting material LGaCl₂ [2.218(1), 2.228(1) Å].^[11] In all nine compounds, the coordination sphere around the central metal has a distorted tetrahedral geometry, where the N_{endo}–M–N_{endo} (1–6, 8 M = Ga; 7 M = Al) angle is the most acute one with a relatively narrow range of values [94.2(1)–97.5(1)°]. The other angles around the metal center display significantly higher variations, as the interval is 16° wide with the range 103.6(1)–119.6(1)°. Selected bond lengths and angles for compounds 1–8 are reported in Table 1.

Conclusions

Seven group 13 monomeric diamides (1–7) were synthesized, and their reactivity towards protonolysis was proven through the isolation of LGa(OEt)₂, LGa(OEt)Cl, and the previously reported LGa(OH)₂ in nearly quantitative yields. The possibilities to use these gallium amido compounds for the preparation of more complex systems are underway.

Experimental Section

General: All manipulations described below were performed under a dry nitrogen atmosphere using Schlenk and glove box techniques.

The solvents were purchased from Aldrich and dried prior to use. Aniline, isopropylamine, *n*-butylamine, and *tert*-butylamine (Aldrich, 99%) were dried (CaH₂) and purified by distillation under a protective nitrogen atmosphere. LGaCl₂, AlCl₃, and LiNH₂/Bu were prepared according to literature procedures.^[11,18] Ethylamine (2.0 M in THF), methylolithium (3.0 M in dimethoxyethane), and *n*-butyllithium (2.0 M in hexane) solutions were purchased from Aldrich and used as received. C₆D₆ was distilled from Na/K alloy and degassed (3×) before use. NMR spectroscopic data were recorded with Jeol Eclipse or Bruker Avance 300 MHz spectrometers and referenced to the residual protons of the deuterated solvent. Elemental analyses were performed with an Exeter Analytical CE-440 analyzer. We were not able to obtain elemental analyses of satisfactory quality for compounds **1** and **7** because of their high reactivity.

LGa(NHX)₂ [X = Et (**1**), *i*Pr (**2**), *n*Bu (**3**)]: The corresponding amine (**1**: 2.0 M in THF, 5.00 mL, 10.0 mmol; **2**: 1.00 mL, 11.6 mmol; **3**: 1.00 mL, 10.2 mmol) was added dropwise to a solution of MeLi (3.0 M, 1.25 mL, 3.75 mmol) in THF (15 mL) at –78 °C. The reaction mixture was warmed to ambient temperature, stirred for an additional 30 min, and then slowly added to a solution of LGaCl₂ (1.00 g, 1.79 mmol) in THF (15 mL) at –78 °C. The reaction mixture was warmed to ambient temperature and stirred for an additional 2 h. All the volatiles were removed in vacuo, and the products were extracted with hexane. Compounds **1–3** were obtained as white crystalline solids.

LGa(NHEt)₂ (**1**): Yield: 0.89 g (86%). M.p. 156–158 °C. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3381 (w, νNH) cm⁻¹. ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS): δ = –0.27 (t, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 2 H, NH), 0.95 (t, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 3 H, NHCH₂CH₃), 1.21 [d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 12 H, CH(CH₃)₂], 1.42 [d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 12 H, CH(CH₃)₂], 1.56 (s, 6 H, CH₃), 2.90 (dq, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 2 H, NHCH₂CH₃), 3.55 [sept., ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 4 H, CH(CH₃)₂], 4.71 (s, 1 H, γ -CH), 7.05–7.15 (m, 6 H, *m*-, *p*-Ar-*H*) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS): δ = 21.7 (NHCH₂CH₃), 23.4 (CH₃), 24.7, 25.4 [CH(CH₃)₂], 28.1 [CH(CH₃)₂], 40.9 (NHCH₂), 95.9 (γ -CH), 124.3, 126.9 (*m*-, *p*-C of Ar), 141.9 (*i*-C of Ar), 144.4 (*o*-C of Ar), 169.1 (C=N) ppm. MS (EI): *m/z* (%) = 574 (3) [M]⁺, 530 (100) [M – NHEt]⁺.

LGa(NH*i*Pr)₂ (**2**): Yield: 0.69 g (64%). M.p. 152–154 °C. C₃₅H₅₇GaN₄ (603.6): calcd. C 69.65, H 9.52, N 9.28; found C 69.3, H 9.3, N 9.1. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3371 (w, νNH) cm⁻¹. ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS): δ = –0.13 (d, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, 2 H, NH), 0.98 [d, ³J_{H,H} = 6.0 Hz, 12 H, CHN(CH₃)₂], 1.20 [d, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 12 H, CH(CH₃)₂], 1.40 [d, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 12 H, CH(CH₃)₂], 1.52 (s, 6 H, CH₃), 3.22 [dsept., ³J_{H,H} = 6.6 Hz, ³J_{H,H} = 6.0 Hz, 2 H, NCH(CH₃)₂], 3.65 [sept., ³J_{H,H} = 6.6 Hz, 4 H, CH(CH₃)₂], 4.79 (s, 1 H, γ -CH), 7.05–7.15 (m, 6 H, *m*-, *p*-Ar-*H*) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS): δ = 23.7 [CH(CH₃)₂], 24.5, 25.4 [CH(CH₃)₂], 27.8 [CH(CH₃)₂], 28.8 (CH₃), 45.6 (NCH), 96.8 (γ -CH), 123.6, 124.2, 125.0, 126.6, 144.2 (*i*-, *o*-, *m*-, *p*-C of Ar), 169.1 (C=N) ppm. MS (EI): *m/z* (%) = 602 (2) [M]⁺, 544 (100) [M – NH*i*Pr]⁺.

LGa(NH*n*Bu)₂ (**3**): Yield: 0.65 g (58%). M.p. 101–102 °C. C₃₇H₆₁GaN₄ (631.6): calcd. C 70.36, H 9.73, N 8.87; found C 70.0, H 9.4, N 8.5. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3379 (w, νNH) cm⁻¹. ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS): δ = –0.16 (t, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 2 H, NH), 0.84 [t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 3 H, NH(CH₂)₃CH₃], 1.22 [d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 12 H, CH(CH₃)₂], 1.43 [d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 12 H, CH(CH₃)₂], 1.56 (s, 6 H, CH₃), 2.87 (dt, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 2 H, NHCH₂CH₃), 3.56 [sept., ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 4 H, CH(CH₃)₂], 4.72 (s, 1 H, γ -CH), 7.05–7.15 (m, 6 H, *m*-, *p*-Ar-*H*) ppm. Remaining signals of the butyl CH₂ groups could not be observed. ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS): δ = 14.5

[HN(CH₂)₃CH₃], 20.6 [HN(CH₂)₂CH₂CH₃], 23.4 (CH₃), 24.7, 25.5 [CH(CH₃)₂], 28.1 [CH(CH₃)₂], 38.9 (NHCH₂CH₂CH₂CH₃), 46.5 (NHCH₂*n*Pr), 96.1 (γ -CH), 124.3, 126.9 (*m*-, *p*-C of Ar), 142.0 (*i*-C of Ar), 144.3 (*o*-C of Ar), 169.2 (C=N) ppm. MS (EI): *m/z* (%) = 558 (100) [M – NH*n*Bu]⁺.

LGa(NHPh)₂ (**4**): *n*BuLi (2.0 M, 1.9 mL, 3.8 mmol) was added dropwise to a solution of NH₂Ph (0.35 mL, 3.8 mmol) in THF (15 mL) at –78 °C. The reaction mixture was warmed to ambient temperature, stirred for an additional 30 min, and then slowly added to LGaCl₂ (1.00 g, 1.79 mmol) in THF (15 mL) at –78 °C. The reaction mixture was warmed to ambient temperature and stirred for an additional 6 h. All the volatiles were removed in vacuo. The product was extracted with toluene and rinsed with hexane. Compound **4** was obtained as a pale-yellow microcrystalline solid. Yield: 0.89 g (74%). M.p. 218–220 °C. C₄₁H₅₃GaN₄ (671.6): calcd. C 73.32, H 7.95, N 8.34; found C 72.9, H 7.8, N 8.0. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3380 (w, νNH) cm⁻¹. ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS): δ = 1.03 [d, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 12 H, CH(CH₃)₂], 1.19 [d, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 12 H, CH(CH₃)₂], 1.54 (s, 6 H, CH₃), 3.32 [sept., ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 4 H, CH(CH₃)₂], 4.98 (s, 1 H, γ -CH), 6.16 (br., 2 H, NH), 6.57 (br. s, 2 H, *p*-Ph-*H*) 7.05–7.08 (m, 6 H, *m*-, *p*-Ar-*H*), 7.12–7.15 (m, 8 H, *o*-, *m*-Ph-*H*) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS): δ = 23.2 (CH₃), 24.3, 24.5 [CH(CH₃)₂], 28.1 [CH(CH₃)₂], 95.9 (γ -CH), 114.9 (*p*-C of Ph), 116.0 (*i*-C of Ph), 124.5, 128.3, 128.8, 129.0, 140.2, 144.4 (*o*-, *m*-, *p*-C of Ph and *i*-, *o*-, *m*-C of Ar), 169.8 (C = N) ppm. MS (EI): *m/z* (%) = 670 (6) [M]⁺, 578 (100) [M – NHC₆H₅]⁺, 487 (52) [M – 2 NHC₆H₅]⁺.

LGa(NH*r*Bu)Cl (**5**): A solution of LiNH*r*Bu (0.20 g, 2.53 mmol) in THF (10 mL) was added dropwise to a solution of LGaCl₂ (1.00 g, 1.79 mmol) in THF (10 mL) at –78 °C. The reaction mixture was warmed to ambient temperature and stirred for an additional 6 h. All the volatiles were removed in vacuo, and the crude product was extracted with toluene and rinsed with hexane to obtain **5** as a pale-yellow solid. Yield: 0.90 g (85%). M.p. 226–230 °C. C₃₃H₅₁ClGa₃ (594.95): calcd. C 66.62, H 8.64, N 7.06; found C 66.5, H 8.5, N 6.8. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3338 (w, νNH) cm⁻¹. ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS): δ = –0.03 (br. s, 1 H, NH), 0.88 [s, 9 H, (CH₃)₃CNH], 1.03 [d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6 H, CH(CH₃)₂], 1.19 [d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6 H, CH(CH₃)₂], 1.42 [d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6 H, CH(CH₃)₂], 1.53 [d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6 H, CH(CH₃)₂], 1.55 (s, 6 H, CH₃), 3.31 [sept., ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 2 H, CH(CH₃)₂], 3.78 [sept., ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 2 H, CH(CH₃)₂], 4.79 (s, 1 H, γ -CH), 7.05–7.15 (m, 6 H, *m*-, *p*-Ar-*H*) ppm. ¹³C NMR (C₆D₆, 25 °C, TMS): δ = 23.7, 24.2, 24.7, 24.8 [CH(CH₃)₂], 26.6, 28.0 [CH(CH₃)₂], 29.0 (CH₃), 34.2 [NC(CH₃)₃], 49.9 [NC(CH₃)₃], 96.7 (γ -CH), 123.9, 125.3, 127.6, 140.3, 143.4, 145.9 (*i*-, *o*-, *m*-, *p*-C of Ar), 169.6 (C=N) ppm. MS (EI): *m/z* (%) = 593 (9) [M]⁺, 521 (100) [M – NH*r*Bu]⁺.

LGa(NHEt)Cl (**6**): Compound **6** was prepared in the same manner as compounds **1–3** starting from MeLi (3.0 M, 0.60 mL, 1.80 mmol), EtNH₂ (2.0 M in THF, 2.50 mL, 5.00 mmol), and LGaCl₂ (1.00 g, 1.79 mmol). Yield: 0.83 g (82%). M.p. 80–82 °C. C₃₁H₄₇ClGa₃ (566.90): calcd. C 65.68, H 8.36, N 7.41; found C 65.9, H 8.4, N 7.1. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3335 (w, νNH) cm⁻¹. ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS): δ = –0.02 (t, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 1 H, NH), 0.60 (t, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 3 H, CH₃CH₂NH), 1.07 [d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6 H, CH(CH₃)₂], 1.21 [d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6 H, CH(CH₃)₂], 1.38 [d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6 H, CH(CH₃)₂], 1.54 [d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6 H, CH(CH₃)₂], 1.55 (s, 6 H, CH₃), 2.64 (quint., ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 2 H, NHCH₂CH₃), 3.28 [sept., ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 2 H, CH(CH₃)₂], 3.78 [sept., ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 2 H, CH(CH₃)₂], 4.81 (s, 1 H, γ -CH), 7.05–7.17 (m, 6 H, *m*-, *p*-Ar-*H*) ppm. ¹³C NMR (C₆D₆, 25 °C,

TMS): $\delta = 23.5, 24.2, 24.5, 24.8$ [CH(CH₃)₂], 26.8, 28.1 [CH(CH₃)₂], 28.6 (CH₃), 29.0 (NCH₂CH₃), 39.7 (NCH₂), 96.8 (γ -CH), 123.5, 123.9, 127.7, 140.1, 143.5, 145.7 (C of Ar), 170.0 (C=N) ppm. MS (EI): *m/z* (%) = 565 (6) [M]⁺, 550 (14) [M - CH₃]⁺, 506 (100) [M - NHEt - CH₃]⁺.

LAI(NHET)₂ (7): Compound 7 was prepared in the same manner as compounds 1–3, starting from MeLi (3.0 M, 1.36 mL, 4.08 mmol),

EtNH₂ (2.0 M in THF, 2.42 mL, 4.84 mmol), and LAICl₂ (1.00 g, 1.94 mmol). Yield: 0.64 g (62%). M.p. 126–128 °C. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3381$ (w, ν NH) cm⁻¹. ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS): $\delta = -0.29$ (t, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 2 H, NH), 0.98 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 3 H, NHCH₂CH₃), 1.25 [d, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 12 H, CH(CH₃)₂], 1.46 [d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 12 H, CH(CH₃)₂], 1.61 (s, 6 H, CH₃), 2.90 (dq, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 2 H, NHCH₂CH₃), 3.59 [sept.,

Table 2. Crystallographic and data collection details for compounds 1–8.

	1	2	3	4·0.5C ₇ H ₈
Formula	C ₃₃ H ₅₃ GaN ₄	C ₃₃ H ₅₇ GaN ₄	C ₃₇ H ₆₁ GaN ₄	C _{44.50} H ₅₇ GaN ₄
<i>F</i> _w	575.51	603.57	631.62	717.66
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic	orthorhombic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>Pcca</i>
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	100(2)	173(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>a</i> [Å]	12.818(1)	9.875(1)	12.947(2)	38.964(5)
<i>b</i> [Å]	16.470(2)	16.478(2)	13.065(2)	11.938(2)
<i>c</i> [Å]	16.050(2)	11.561(2)	20.945(3)	17.126(3)
β [°]	105.70(1)	111.31(2)	91.89(2)	90
<i>V</i> [Å ³]	3261.9(6)	1752.6(4)	3541.0(9)	7966(2)
<i>Z</i>	4	2	4	8
<i>D</i> _{calcd.} [g cm ⁻³]	1.172	1.144	1.185	1.197
μ [mm ⁻¹]	0.870	0.812	0.807	0.726
<i>F</i> (000)	1240	652	1368	3064
Crystal size [mm ³]	0.39 × 0.21 × 0.15	0.56 × 0.40 × 0.38	0.44 × 0.25 × 0.25	0.26 × 0.18 × 0.04
θ range [°]	1.81–25.37	1.89–25.36	1.84–25.04	1.05–25.11
Index ranges	–15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 –19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 –19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	–11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 –19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 –9 ≤ <i>l</i> ≤ 13	–15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 –15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 –24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	–46 ≤ <i>h</i> ≤ 46 –14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 –20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
No. reflns collected	44002	10965	24409	61506
No. indep. reflns (<i>R</i> _{int})	5955 (0.0436)	6151 (0.0291)	6187 (0.0518)	7058 (0.1084)
No. data/restr./parameters	5955/160/404	6151/302/465	6187/429/476	7058/625/596
GoF on <i>F</i> ²	0.935	0.900	1.015	1.042
<i>R</i> ₁ ^[a] <i>wR</i> ₂ ^[b] [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0315, 0.0757	0.0305, 0.0570	0.0461, 0.1168	0.0546, 0.1060
<i>R</i> ₁ ^[a] <i>wR</i> ₂ ^[b] (all data)	0.0405, 0.0783	0.0351, 0.0579	0.0568, 0.1225	0.0850, 0.1173
Abs. struct. par.	–	–0.009(7)	–	–
Largest diff. peak/hole [e Å ⁻³]	0.399/–0.239	0.346/–0.214	1.846/–0.496	0.392/–0.342
	5	6	7	8
Formula	C ₃₃ H ₅₁ ClGaN ₃	C ₃₁ H ₄₇ ClGaN ₃	C ₃₃ H ₅₃ AlN ₄	C ₃₃ H ₅₁ GaN ₂ O ₂
<i>F</i> _w	594.94	566.89	532.77	577.48
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	100(2)	100(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>a</i> [Å]	9.079(2)	12.746(2)	12.603(2)	11.854(2)
<i>b</i> [Å]	20.265(3)	13.538(2)	16.464(3)	16.604(2)
<i>c</i> [Å]	9.842(2)	18.782(3)	15.966(3)	16.518(3)
β [°]	113.05(2)	107.00(2)	105.17(3)	104.21(2)
<i>V</i> [Å ³]	1666.2(6)	3099.3(9)	3197.4(10)	3151.7(9)
<i>Z</i>	2	4	4	4
<i>D</i> _{calcd.} [g cm ⁻³]	1.186	1.215	1.107	1.217
μ [mm ⁻¹]	0.930	0.997	0.090	0.903
<i>F</i> (000)	636	1208	1168	1240
Crystal size [mm ³]	0.34 × 0.31 × 0.24	0.36 × 0.16 × 0.15	0.39 × 0.34 × 0.32	0.33 × 0.23 × 0.23
θ range [°]	2.01–25.36	1.67–25.03	1.81–25.03	1.77–25.36
Index ranges	–10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 –23 ≤ <i>k</i> ≤ 24 –11 ≤ <i>l</i> ≤ 11	–14 ≤ <i>h</i> ≤ 15 –16 ≤ <i>k</i> ≤ 15 –22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	–15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 –19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 –18 ≤ <i>l</i> ≤ 19	–14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 –20 ≤ <i>k</i> ≤ 19 –19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
No. reflns collected	11327	20111	20740	25238
No. indep. reflns (<i>R</i> _{int})	3114 (0.0388)	5458 (0.0724)	5613 (0.0501)	5732 (0.0330)
No. data/restr./parameters	3114/253/272	5458/67/365	5613/2/364	5732/87/388
GoF on <i>F</i> ²	1.048	1.001	1.046	1.033
<i>R</i> ₁ ^[a] <i>wR</i> ₂ ^[b] [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0348, 0.0806	0.0543, 0.1187	0.0475, 0.1127	0.0299, 0.0739
<i>R</i> ₁ ^[a] <i>wR</i> ₂ ^[b] (all data)	0.0405, 0.0833	0.0823, 0.1329	0.0614, 0.1210	0.0344, 0.0765
Largest diff. peak/hole [e Å ⁻³]	0.592/–0.222	0.823/–0.272	0.425/–0.208	0.417/–0.170

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

$^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 4 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 4.92 (s, 1 H, $\gamma\text{-CH}$), 7.15–7.20 (m, 6 H, *m*-, *p*-Ar-*H*) ppm. ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS): $\delta = 21.5$ (NHCH_2CH_3), 23.4 (CH_3), 24.5, 25.1 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 27.8 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 38.5 (NHCH_2), 96.9 ($\gamma\text{-CH}$), 123.9, 126.3 (*m*-, *p*-C of Ar), 141.3 (*i*-C of Ar), 144.3 (*o*-C of Ar), 169.2 (C=N) ppm. MS (EI): m/z (%) = 532 (2) [$\text{M}]^+$, 488 (100) [$\text{M} - \text{NHET}]^+$.

LGa(OEt)₂ (8): A solution of ethanol (0.30 mL, 5.14 mmol) in THF (15 mL) was added dropwise to a solution of **1** (1.00 g, 1.74 mmol) in THF. The reaction mixture was stirred for 2 h, and **7** was obtained as a white crystalline solid after removing all volatiles. Yield: 0.95 g (95%). M.p. 156–158 °C. $\text{C}_{33}\text{H}_{51}\text{GaN}_2\text{O}_2$ (577.5): calcd. C 68.63, H 8.90, N 4.85; found C 68.4, H 8.8, N 4.7. ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS): $\delta = 1.09$ (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 3 H, OCH_2CH_3), 1.16 [d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.48 [d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.52 (s, 6 H, CH_3), 3.52 [sept., $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 4 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.84 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 2 H, OCH_2CH_3), 4.73 (s, 1 H, $\gamma\text{-CH}$), 7.10–7.20 (m, 6 H, *m*-, *p*-Ar-*H*) ppm. ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS): $\delta = 20.7$ (OCH_2CH_3), 23.4 (CH_3), 24.7, 25.0 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 28.6 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 60.9 (OCH_2), 96.0 ($\gamma\text{-CH}$), 124.3, 128.3, 140.7 (C of Ar), 144.5 (*o*-C of Ar), 170.5 (C=N) ppm. MS (EI): m/z (%) = 576 (2) [$\text{M}]^+$, 531 (33) [$\text{M} - \text{OEt}]^+$, 515 (50) [$\text{M} - \text{OEt} - \text{Me} - \text{H}]^+$, 486 (78) [$\text{M} - 2\text{OEt}]^+$, 471 (100) [$\text{M} - 2\text{OEt} - \text{Me}]^+$.

LGa(OEt)Cl (9): Ethanol (0.5 M in THF, 2.0 mL, 1.00 mmol) was dissolved in THF (10 mL) and added dropwise to a solution of **5** (0.29 g, 0.49 mmol) in THF (15 mL) at –78 °C. The reaction mixture was warmed to ambient temperature and stirred for overnight. All volatiles were removed in vacuo, and **9** was obtained as a white solid after washing the crude product with hexane. Yield: 0.27 g (93%). M.p. 173–175 °C. $\text{C}_{31}\text{H}_{46}\text{ClGa}_2\text{N}_2\text{O}$ (567.9): calcd. C 65.57, H 8.16, N 4.93; found C 65.3, H 8.1, N 4.8. ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS): $\delta = 0.77$ (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 3 H, OCH_2CH_3), 1.14 [d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.19 [d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.53 [d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.56 (s, 6 H, CH_3), 3.38 [sept., $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.61 [sept., $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.64 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 2 H, OCH_2CH_3), 4.78 (s, 1 H, $\gamma\text{-CH}$), 7.10–7.20 (m, 6 H, *m*-, *p*-Ar-*H*) ppm. ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS): $\delta = 19.6$ (OCH_2CH_3), 23.8 (CH_3), 24.3, 24.8, 24.9, 25.6 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 28.1, 28.5 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 60.4 (OCH_2), 96.5 ($\gamma\text{-CH}$), 124.2, 124.5, 127.5, 138.9 (C of Ar), 144.5, 144.7 (*o*-C of Ar), 170.9 (C=N) ppm. MS (EI): m/z (%) = 566 (3) [$\text{M}]^+$, 531 (10) [$\text{M} - \text{Cl}]^+$, 521 (88) [$\text{M} - \text{OC}_2\text{H}_4]^+$, 506 (100) [$\text{M} - \text{OC}_2\text{H}_4 - \text{CH}_3]^+$, 471 (39) [$\text{M} - \text{OC}_2\text{H}_5 - \text{Cl} - \text{Me}]^+$.

LGa(OH)₂: Water (0.5 M in THF, 6.60 mL, 3.30 mmol) was added dropwise to a solution of **1** (1.00 g, 1.74 mmol) in THF (15 mL) at –78 °C. The reaction mixture was warmed to ambient temperature and stirred for 2 h. All volatiles were removed in vacuo, and **LGa(OH)₂** was obtained as a white microcrystalline solid after washing the crude product with hexanes. Yield: 0.86 g (95%). The spectroscopic data were identical to those reported previously.^[7]

X-ray Structure Determination: Crystals of compounds **1–8** were mounted on nylon loops and rapidly placed in a stream of cold nitrogen. Diffraction data were collected with a Bruker-APEX three-circle diffractometer with the use of $\text{Mo-K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073$ Å) at –100 °C (**1**, **2**, and **4–6**) or at –173 °C (**3**, **7**, and **8**). Structures were solved by direct methods (SHELXS-97)^[34] and refined against all data by full-matrix least-squares on F_2 .^[34] The hydrogen atoms of the C–H bonds were placed in idealized positions, whereas the hydrogen atoms from the NH and OH moieties were localized from the difference electron density map, and their position was refined with U_{iso} tight to the parent atom with dis-

tance restraints (SADI) when applicable. The Flack parameter^[35] [–0.009(7)] was used to determine the correct enantiomorph of compound **2**. The disordered groups (2NHET in **1**, 2NH*i*P and PhiPr in **2**, 2*n*Bu and PhiPr in **3**, 2,6-*i*Pr₂C₆H₃ and toluene in **4**, NH*t*Bu and PhiPr in **5**, NHET in **6**, PhiPr in **8**) were refined using geometry and distance restraints (SAME, SADI) together with the restraints for the U_{ij} values (SIMU, DELU). Table 2 contains relevant crystallographic and data collection details for compounds **1–8**. CCDC-735439 (for **1**), -735440 (for **2**), -735441 (for **3**), -735442 (for **4**), -735443 (for **5**), -735444 (for **6**), -735445 (for **7**), and -735446 (for **8**) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Acknowledgments

Financial support from the Dirección General de Asuntos del Personal – Universidad Nacional Autónoma de México (DGAPA-UNAM, PAPIIT grant no. IN205108) and Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT, grant no. 79531) is greatly acknowledged.

- [1] P. A. Gómora-Figueroa, V. Jancik, R. Cea-Olivares, R. A. Toscano, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10749–10753.
- [2] V. Jancik, F. Rascón-Cruz, R. Cea-Olivares, R. A. Toscano, *Chem. Commun.* **2007**, 4528–4530.
- [3] F. Rascón-Cruz, R. Huerta-Lavorie, V. Jancik, R. Cea-Olivares, R. A. Toscano, *Dalton Trans.* **2009**, *7*, 1195–1200.
- [4] C. Cui, H. W. Roesky, H. Hao, H.-G. Schmidt, M. Noltenmeyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1815–1817.
- [5] V. Jancik, Y. Peng, H. W. Roesky, J. Li, D. Neculai, A. M. Neculai, R. Herbst-Irmer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1452–1453.
- [6] S. Singh, V. Jancik, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 949–951.
- [7] A. J. Arduengo III, H. Bock, H. Chen, M. Denk, D. A. Dixon, J. C. Green, W. A. Herrmann, N. L. Jones, M. Wagner, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6641–6649.
- [8] V. Jancik, L. W. Pineda, A. C. Stückl, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, *Organometallics* **2005**, *24*, 1510–1515.
- [9] N. J. Hardman, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2474–2475.
- [10] N. J. Hardman, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2001**, *13*, 1184–1185.
- [11] M. Stender, B. E. Eichler, N. J. Hardman, P. P. Power, J. Prust, M. Noltenmeyer, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2794–2799.
- [12] C. J. Carmalt, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 217–264.
- [13] B. Luo, W. F. Gladfelter, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 590–597.
- [14] D. A. Atwood, V. O. Atwood, A. R. Cowley, J. L. Atwood, S. G. Bott, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3251–3254.
- [15] H. S. Park, S. D. Waezada, A. R. Cowley, H. W. Roesky, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2251–2257.
- [16] S. J. Silverman, C. J. Carmalt, A. R. Cowley, R. D. Culp, R. A. Jones, B. G. McBurnett, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 296–300.
- [17] K. M. Waggoner, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3385–3393.
- [18] N. D. R. Barnett, W. Clegg, L. Horsburgh, D. M. Lidsay, Q. Liu, F. M. Mackenzie, R. E. Mulvey, P. G. Williard, *Chem. Commun.* **1996**, *20*, 2321–2322.
- [19] D. Barr, W. Clegg, L. Cowton, L. Horsburgh, F. M. Mackenzie, R. E. Mulvey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 891–892.
- [20] W. Clegg, D. T. Liddle, R. E. Mulvey, A. Robertson, *Chem. Commun.* **2000**, 223–224.
- [21] V. Jancik, L. W. Pineda, J. Pinkas, H. W. Roesky, D. Neculai, A. M. Neculai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2142–2145.
- [22] G. Linti, R. Frey, W. Kostler, H. Urban, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 561–569.

- [23] M. Veith, S. Faber, H. Wolfanger, V. Huch, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 381–384.
- [24] M. Valet, D. M. Hoffman, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2135–2143.
- [25] L. Miinea, S. Suh, S. G. Bott, J.-R. Liu, W.-K. Chu, D. M. Hoffman, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 929–935.
- [26] K. S. Chong, S. J. Rettig, A. Storr, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 586–590.
- [27] J. Lewiński, J. Zachara, T. Kopeć, K. B. Starowieyski, J. Lipkowski, I. Justyniak, E. Kołodziejczyk, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1123–1126.
- [28] C. J. Basharat, C. J. Carmalt, S. J. King, E. S. Peters, D. A. Tocher, *Dalton Trans.* **2004**, 3475–3480.
- [29] Y. Chi, T.-Y. Chou, Y.-J. Wang, S.-F. Huang, A. J. Carty, L. Scoles, A. Konstantine, U.-M. Peng, G.-H. Lee, *Organometallics* **2004**, *23*, 95–103.
- [30] <http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd/radii/>.
- [31] P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463–3504.
- [32] P. J. Brothers, P. P. Power, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, *39*, 1–69.
- [33] A. Keys, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Chem. Crystallogr.* **1998**, *28*, 629–634.
- [34] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [35] H. D. Flack, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1983**, *39*, 876–881.

Received: June 16, 2009

Published Online: September 15, 2009

9. Referencias

- [1] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1146–1147.
- [2] a) Y. J. ihong, X. Ruren, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 593–604 y las referencias incluidas. b) R. Fricke, H. Kosslick, G. Lischke, M. Richter, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2303–2405. c) M. Hartmann, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 635–663. d) J. M. Thomas, R. Raja *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 13732–13736.
- [3] (a) C. Brinker, G. Scherer, (Eds.), *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Boston, **1990**. (b) C. J. J. Brinker, *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, *100*, 31–50. (c) H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, *100*, 51–64. (d) U. Schubert, N. Hüsing, A. Lorenz, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 2010–2027. (d) U. Schubert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3343–3348. (e) R. J. P. Corriu, D. Leclercq, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1420–1436.
- [4] a) C. G. Lugmair, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 339–348. b) K. L. Furdala, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10133–10134.
- [5] a) R. Murugavel, M. Sathiyendiran, M. G. Walawalkar, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 427–434. b) R. Pothiraja, M. Sathiyendiran, R. J. Butcher, R. Murugavel, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7585–7587.
- [6] a) B. G. Ueland, G. C. Lau, R. J. Cava, J. R. O'Brien, P. Schiffer, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 027216. b) R. Boca, M. Boca, L. Dlhan, K. Falk, H. Fuess, W. Hasse, R. Jarosciak, B.

- Papankova, F. Renz, M. Vrboba, R. Werner, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3025–3033. c) P. D. Lickiss, *Adv. Inorg. Chem.* **1995**, *42*, 147–262.
- [7] C. Brinker, G. Scherer (Eds.), *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol Gel Processing*, Academic Press, E. U. A., **1990**.
- [8] a) J. Pinkas, D. Chakraborty, Y. Yang, R. Murugavel, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Organometallics* **1999**, *18*, 523–528. b) M. R. Mason, R. M. Matthews, M. S. Mashuta, J. F. Richardson, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5756–5757. c) Y. Yang, M. G. Walawalkar, J. Pinkas, H. W. Roesky, H. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 96–98. d) Y. Yang, J. Pinkas, M. Schäfer, H. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2650–2653. e) R. Murugavel, S. Kuppuswamy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7022–7026.
- [9] R. Szostak, *Molecular Sieves*, Segunda Edición, Thomson Science, Inglaterra, **1998**.
- [10] M. Hartmann, L. Kevan, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 635–664.
- [11] a) B. Wei, J. Yu, Z. Shi, S. Qiu, W. Yan, O. Terasaki, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2065–2067. b) L. Shi, J. Li, J. Yu, Y. Li, H. Ding, R. Xu, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2703–2707.
- [12] a) S. Suhua, Q. Wei, L. Guanghua, W. Li, Y. Hongming, X. Jianing, Z. Guangshan, S. Tianyou, Q. Shilun, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 3038–3044. b) Y. Yang, M. G. Walawalkar, J. Pinkas, H. W. Roesky, H. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 96–98. c) M. G. Walawalkar, R. Murugavel, H. W. Roesky, H. Schmidt, *Organometallics* **1997**, *16*, 516–518. d) K. Maeda, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, *J. Phys. Chem. B.* **1997**, *101*, 4402–4412. f) M. Wang, J. Li, J. Yu, G. Li, Q. Pan, R. Xu, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 866–869. g) A. Meden, L. B. McCusker, C. Baerlocher, N. Rajić, V. Kaucic, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2001**, *47*, 269–274. h) S. M. Stalder, A. P. Wilkinson, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2168–2173. i) J. Li, Y. Song, J. Yu, P. Chen, R. Xu, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2007**, *98*, 47–54. j) Y. Lai, K. Lii, S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5350–5351. k) G. B. Hix, D. S. Wragg, I. B. Russell, E. Morris, P. A. Wright, *Chem. Commun.* **1999**, 2421–2422. l) L. Beitone, C. Huguenard, A. Gansmüller, M. Henry, F. Taulelle, T. Loiseau, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9102–9110. m) L. S. Jiyang, J. Yu, Y. Li, H. Ding, R. Xu, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2703–2707. n) Y. Yang, J. Pinkas, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6404–6405. o) T. S. Keizer, B. L. Scott, N. N. Sauer, T. M. McCleskey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2403–2406. p) P. Feng, X. Bu, C. Yang, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2001**, *50*, 145–149. q) L. M. Meyer, R. C. Haushalter, J. Zubieta, *J. Solid*

- State Chem.* **1996**, *125*, 200–210. r) B. Wei, J. Yu, Z. Shi, S. Qiu, W. Yan, O. Terasaki, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2065–2067.
- [13] M. Veith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2405–2412.
- [14] J. Pinkas, J. Lobl, D. Dastych, M. Necas, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6914–6918.
- [15] a) R. Murugavel, M. G. Walawalkar, M. Dan, H. W. Roesky, C. N. R. Rao, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 763–774 y las referencias incluidas. b) R. Murugavel, S. Kuppuswamy, R. Boomishankar, A. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5536–5540.
- [16] L. Bourget-Merle, M. F. Lappert, J. R. Severn, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3031–3066.
- [17] N. Burford, M. D'eon, P. J. Ragogna, R. McDonald, M. J. Ferguson, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 734–738.
- [18] A. Panda, M. Stender, R. J. Wright, M. M. Olmstead, P. Klavins, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3909–3916.
- [19] I. Saur, S. G. Alonso, H. Gornitzka, V. Lemierre, A. Chrostowska, J. Barrau, *Organometallics* **2005**, *24*, 2988–2996.
- [20] P. H. M. Budzelaar, A. B. van Oort, A. G. Orpen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1485–1494.
- [21] B. Qian, D. L. Ward, M. R. Smith, *Organometallics* **1998**, *17*, 3070–3076.
- [22] Y.-L. Huang, B.-H. Huang, B.-T. Ko, C.-C. Lin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1359–1365.
- [23] H. Sinn, W. Kaminsky, W. Ziegler, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99–149 y las referencias incluidas.
- [24] a) J. M. Thomas, R. Raja, G. Sankar, R. G. Bell, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 191–200. b) T. L. Brower, M. Cook, A. Ulman, *J. Phys. Chem. B.* **2003**, *107*, 11721–11725. c) C. Maillet, P. Janvier, M. Pipelier, T. Praveen, Y. Andres, B. Bujoli, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2879–2884.
- [25] W. Kaminsky, R. Steiger, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2375–2381.

- [26] L. Resconi, F. Piemontesi, G. Franciscano, L. Abis, T. Fiorani, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1025–1032.
- [27] C. Sishita, R. M. Hathorn, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1112–1114.
- [28] J. Feldman, S. J. McLain, A. Parthasarathy, W. J. Marshall, C. J. Calabrese, S. D. Arthur, *Organometallics* **1997**, *16*, 1514–1516.
- [29] H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7284–7293 y las referencias incluidas.
- [30] G. Bai, Y. Peng, H. W. Roesky, J. Li, H.-G. Schmidt, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1132–1135.
- [31] a) G. Bai, S. Singh, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3449–3455. b) H. W. Roesky, G. Bai, V. Jancik, S. Singh, Pat. Eur. PCT/EP, 2005/002741, **2005**, Clasif. Int. Pat. C07F17/00.
- [32] V. Jancik, Y. Peng, H. W. Roesky, J. Li, D. Neculai, A. Neculai, R. Herbst-Irmer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1452–1453.
- [33] C. Cui, H. W. Roesky, H. Hao, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 1815–1817.
- [34] a) S. Singh, H. W. Roesky, *Dalton Trans.* **2007**, 1360–1370. b) J. Chai, V. Jancik, S. Singh, H. Zhu, C. He, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, N. S. Hosmane, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7521–7528.
- [35] a) V. Jancik, H. W. Roesky, D. Neculai, A. M. Neculai, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 6192–6196. b) V. Jancik, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5556–5558. c) Z. Yang, X. Ma, R. B. Oswald, H. W. Roesky, C. Cui, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 2277–2280. d) V. Jancik, H. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6016–6018.
- [36] V. Jancik, F. Rascón-Cruz, R. Cea-Olivares, R. A. Toscano, *Chem. Commun.* **2007**, 4528–4530.

- [37] a) Downs, A. J., Ed.; *Chemistry of Aluminum, Gallium, Indium and Thallium*; Blackie Academic & Professional: London, **1993**. b) Haaland, A. In *Coordination Chemistry of Aluminum*; Robinson, G. H., Ed.; VCH Publishers: Weinheim, **1993**, p. 6. c) J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry*; Harper & Row: New York, **1983**.
- [38] a) Corbridge, D. E. C. *Phosphorus. An Outline of Its Chemistry, Biochemistry and Technology*; Elsevier: Amsterdam, **1995**, p. 51–53. b) Sanderson, R. T. *Chemical Bonds and Bond Energy*; Academic Press: New York, **1971**.
- [39] N. Wiberg, A. F. Holleman, E. Wiberg, *Inorganic Chemistry* (Trad. de la 101.a ed. en alemán), Academic Press: San Diego, E. U. A., **2001**, p. 872.
- [40] J. J. Delpuech, in *NMR of Newly Accessible Nuclei, Vol. 2* (Ed.: P. Laszlo), Academic, Nueva York, **1983**, p. 153.
- [41] a) V. Jancik, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5556–5558. b) R. P. Davies, M. A. Gimenez, L. Patel, A. J. P. White *Dalton Trans.* **2008**, 5705–5707. c) K. L. Furdala, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10133–10134.
- [42] a) Para mayor referencia ver las distancias de enlace Al–O(P) en el histograma H1 de la CCDC del Apéndice. b) Para mayor referencia de los ángulos de enlace Al–O–P ver el histograma H2.
- [43] A. Mitra, S. Parkin, D. A. Atwood, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3970–3975.
- [44] J. Pinkas, H. Wessel, Y. Yang, M. L. Montero, M. Noltemeyer, M. Fröba, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2450–2457.
- [45] C. G. Lugmair, T. Don Tilley, A. L. Rheingold, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1615–1620.
- [46] a) F. A. Carey, R. J. Sundberg. *Advanced Organic Chemistry. Part A: Structure and Mechanisms* 4^a ed. Kluwer Academic, Nueva York, **2000**, p 73, 103. b) W. Egan, R. Tang, G. Zon, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6205–6212. c) R. D. Beachler, J. D. Andose, J. Stackhouse, K. Mislow. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8060–8065.
- [47] V. Jancik, M. M. Moya-Cabrera, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, D. Neculai, A.-M. Neculai, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3508–3512.
- [48] D. A. Buckley. Red amorphous selenium. Pat. U. S., 1997/431937, **1997**.

- [49] R. C. Miller, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 2013–2015.
- [50] E. N. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3023–3026.
- [51] G. Bai, H. W. Roesky, J. Li, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5502–5506.
- [52] a) A.W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. Van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349–1356. b) A. Mitra, J. DePue, S. Parkin, D. A. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1147–1153.
- [53] Para mayor referencia ver las distancias de enlace Al–O(R) en el histograma H3 de la CCDC del Apéndice.
- [54] S. Richeter, J. Thion, A. van der Lee, D. Leclercq, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10049–10051.
- [55] M. Stender, B. E. Eichler, N. J. Hardman, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2794–2799 y las referencias incluidas.
- [56] D. Solis-Ibarra, A. P. Gómora-Figueroa, N. Zavala-Segovia, V. Jancik, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4564–4571.
- [57] a) V. Jancik, L. W. Pineda, J. Pinkas, H. W. Roesky, D. Neculai, A. M. Neculai, R. Herbst-Immer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 2142–2145. b) D. Solis-Ibarra, V. Jancik, *Resultados sin Publicar*.
- [58] a) W. Clegg, S. T. Liddle, R. E. Mulvey, A. Robertson *Chem. Commun.* **2000**, 221–222. b) D. Barr, W. Clegg, L. Cowton, L. Horsburg, F. Mackenzie, R. E. Mulvey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 891–892.
- [59] http://www.webelements.com/periodicity/covalent_radius/
- [60] F. Rascon-Cruz, R. Huerta-Lavorie, V. Jancik, R. A. Toscano, R. Cea-Olivares, *Dalton Trans.* **2009**, 1195–1200.

- [61] D. W. Chasar, J. P. Fackler, R. A. Komoroski, W. J. Kroenke, A. M. Mazany, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5690–5693.
- [62] El histograma de las distancias de enlace Li–O(P) se muestra en el Apéndice.
- [63] V. Jancik, H. W. Roesky, D. Neculai, A. M. Neculai, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 6192–6196.
- [64] Para mayor referencia ver las distancias de enlace Na–O y los ángulos de enlace O–Na–O en los histogramas H6 y H7 de la CCDC del Apéndice.
- [65] F. Rascon–Cruz, V. Jancik, R. Cea–Olivares, *Manuscrito en preparación*.
- [66] P. Perez-Lourido, J. Romero, J. A. Garcia-Vazquez, A. Sousa, K. P. Maresca, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3709–3715.
- [67] F. Bottomley, D. F. Drummond, G. O. Egharevba, P. S. White, *Organometallics* **1986**, *5*, 1620–1625 y las referencias incluidas.
- [68] a) S. E. Denmark, P. C. Miller, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1468–1470. b) C. J. Cramer, S. E. Denmark, P. C. Miller, R. L. Dorow, K. A. Swiss, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2437–2447.
- [69] C. N. R. Rao, A. Müller, A. K. Cheetham (Eds.), *Nanomaterial Chemistry: Recent Developments and New Directions*, Wiley-VCH, Alemania, **2007**.
- [70] (a) K. L. Furdala, A. G. Olliver, F. J. Hollander, T. D. Tilley, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1140–1150. (b) K. L. Furdala, T. D. Tilley, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1035–1047. c) C. G. Lugmair, K. L. Furdala, T. D. Tilley, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 888–898.
- [71] a) M. E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis. Techniques and Applications*. 2a edición, Kluwer Academic, **2001**, Boston, E.U.A. b) T. Hatakeyama, F. X. Quinn, *Thermal Analysis. Fundamentals and Applications to Polymer Science*. 2a edición, Wiley-VCH, **1999**, West Sussex, Inglaterra.
- [72] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies Tables and Charts*. 3a edición, Wiley-VCH, **2004**, Londres, Inglaterra .

- [73] Agradecemos a Y. Figueroa-Gómez del laboratorio de Caracterización Estructural de Crudo y sus Derivados del *IMP* por la asesoría en el desarrollo de la metodología para detectar PbS.
- [74] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2a edición, Wiley-VCH, **2008**, Nueva York, E. U. A.
- [75] W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*. 5a. edición, Butterworth-Heinemann, **2003**, E. U. A.
- [76] a) R. A. Kovar, J. O. Callaway, *Inorg. Synth.* **1977**, *17*, 36. b) J. K. Ruff, *Inorg. Synth.* **1967**, *9*, 30–33.
- [77] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [78] BRUKER, AXS, in *SADABS Software Suite*, Madison, WI, **2006**.