



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**ALUMOXANOS Y CALCOGENUROS DE ALUMINIO HETEROBIMETÁLICOS.
UN ESTUDIO ESTRUCTURAL DE ANILLOS INORGÁNICOS**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTORA EN CIENCIAS

PRESENTA:

M. en C. SANDRA PATRICIA HIDALGO BONILLA

TUTOR PRINCIPAL

Dra. MÓNICA MERCEDES MOYA CABRERA
CENTRO CONJUNTO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA SUSTENTABLE (CCIQS) UAEMéx-UNAM

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

Dra. ROSA MARÍA GÓMEZ ESPINOSA
CENTRO CONJUNTO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA SUSTENTABLE (CCIQS) UAEMéx-UNAM
Dr. JUVENTINO GARCÍA ALEJANDRE
FACULTAD DE QUÍMICA

MÉXICO, D.F. SEPTIEMBRE 2014



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.

DECLARATORIA

Este trabajo se realizó en el Laboratorio 6 del Instituto de Química y en el Laboratorio de Química Inorgánica 2 del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, CCIQS, bajo la dirección de la Dra. Mónica Mercedes Moya Cabrera.

Los resultados de este trabajo fueron presentados en modalidad de cartel en el Meeting in Inorganic Chemistry FIGIPAS-2009 llevado a cabo en Palermo, Italia, y en el Encuentro de Química Inorgánica EQI-2009 en Toluca, Estado de México. También se presentó este trabajo en el Simposio Interno 2009 celebrado en el Instituto de Química y en la QuimicaUNAM 2010, en modalidad de cartel y oral, respectivamente.

La investigación resultante de este trabajo, es original y hasta la fecha se ha publicado un artículo derivado de esta investigación, Molecular Heterobimetallic Aluminoxanes and Aluminoxane Sulfides Containing Group 4 Metals, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2849–2857.

AGRADECIMIENTOS

A México por acogerme y darme oportunidad de conocer el corazón inmenso de su gente y sus hermosos paisajes, mi corazón esta contigo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM, por abrirme sus puertas y permitir mi desarrollo profesional.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT, por la beca otorgada con número de registro 215009. Agradezco también a los proyectos CONACyT (058484) y DGAPA-PAPIIT (IN210710) por el apoyo financiero recibido para la realización de este trabajo.

A la Dra. Mónica Mercedes Moya Cabrera, simplemente no hay palabras para agradecerle, por el apoyo inmensurable, por la comprensión, por la paciencia y por la dirección de este trabajo.

Al Comité Tutelar conformado por la Dra. Rosa María Gómez Espinosa y el Dr. Juventino García Alejandre por los consejos recibidos en el transcurso de este trabajo.

A los miembros del Jurado por sus contribuciones, observaciones, comentarios y apoyo durante esta etapa.

Agradezco al Dr. Vojtech Jancik por su apoyo en la resolución y refinamiento de las estructuras cristalinas y al Dr. Joaquín Barroso por su ayuda en la realización de los estudios teóricos realizados en este trabajo.

Mi agradecimiento al Q. Ricardo Peyrot Mendoza, a la Q. Alma Delgado Robles y a la M. en C. Erandi Bernabé Pablo por el apoyo recibido en la elaboración de este trabajo.

Agradezco el apoyo recibido por la M. en C. Nieves Zavala Segovia en la adquisición de espectros de RMN y masas (ESI), así como a la Dra. Marisol Reyes Lezama y al Dr. Diego Martínez Otero por su apoyo en los estudios de difracción de rayos X. También agradezco el apoyo recibido por la Q. Rocío Patiño Maya (IR), al Dr. Javier Pérez y a la M. en C. Lizbeth Triana Cruz por la adquisición de los espectros de masas (IE) y a la M. en C. Alejandra Núñez Pineda por su apoyo con los análisis elementales.

Al personal de la Coordinación del posgrado en Ciencias Químicas, a Josefina Tenopala García, a Rosa María Viñas Solano, Ana Valeria Barrientos González y Mary Cruz Salazar García por el apoyo recibido en todos los procesos de mis estudios de Posgrado, eficiencia en sus labores y por su amistad.

Por el apoyo a todos mis compañeros y amigos de laboratorio con los que compartí muchas experiencias.

A Marisol, María y a Jhon por su amistad incondicional y su apoyo.

A mis padres, hermanos y demás familiares por sus oraciones y apoyo.

A Eduardo Ibarguen, mi esposo, porque siempre me ha apoyado e impulsado en mis proyectos, por nuestra hermosa familia, muchas gracias, que Dios te bendiga.

A todas las personas que indirecta o indirectamente, contribuyeron en la culminación de este proceso.

A mi familia

Índice

Abreviaturas.....	I
Lista de Figuras.....	III
Lista de Esquemas.....	V
Lista de Tablas.....	VI
Resumen.....	VII
Abstract.....	IX
1. Introducción.....	1
2. Antecedentes.....	3
2.1. Alumoxanos.....	3
2.2. Calcogenuros de Aluminio.....	4
2.3. Ligantes β -dicetiminato.....	6
2.4. Sistemas Heterobimetálicos con enlaces Al-E-M.....	8
3. Hipótesis.....	11
4. Objetivos.....	12
4.1. Objetivo General.....	12
4.2. Objetivos Particulares.....	12
5. Discusión de Resultados.....	13
5.1. Síntesis de los precursores de aluminio 2–5.....	13
5.2. Estudios reactividad del alumoxano [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})$] (3) y del sulfuro de aluminio [$(\text{Me}^{\text{L}}\text{AlSH})_2(\mu\text{-S})$] (5).....	15
5.2.1. Estudio de la reactividad del alumoxano [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})$] (3) con metales del grupo 4 (Ti, Zr, Hf).....	15
5.2.2. Estudio de la reactividad del alumoxano [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})$] (3) con metales alcalinotérreos (Ca, Sr, Ba).....	20
5.2.3. Estudio de la reactividad del sulfuro de aluminio [$(\text{Me}^{\text{L}}\text{AlSH})_2(\mu\text{-S})$] (5) con amidos de metales del grupo 4 [$\text{M}(\text{NR}_2)_4$] (M = Ti, Zr, Hf; R = Me, Et).....	23
5.3. Reacciones del alumoxano [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\text{SH})\}_2(\mu\text{-O})$] (4) con metales de transición y tierras raras para la obtención de sistemas heterobimetálicos.....	25

5.3.1. Estudio de la reactividad del alumoxano [$\{\text{Me}^{\text{e}}\text{LAl}(\text{SH})\}_2(\mu\text{-O})$] (4) con metales del grupo 4 (Ti, Zr, Hf)	25
5.3.2. Estudio de la reactividad del alumoxano [$\{\text{Me}^{\text{e}}\text{LAl}(\text{SH})\}_2(\mu\text{-O})$] (4) con tierras raras LnCp ₃ (Ln = Y, Nd, Sm, Yb).....	41
5.4. Estudio de la reactividad de los alumoxanos [$(\text{Me}^{\text{e}}\text{LAlH})_2(\mu\text{-O})$] (2), [$\{\text{Me}^{\text{e}}\text{LAl}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})$] (3) y el calcogenuro [$\{\text{Me}^{\text{e}}\text{LAl}(\text{SH})\}_2(\mu\text{-S})$] (5) con hidruros de boro.....	45
5.5. Preparación de compuestos de aluminio con ligantes análogos a los β-dicetiminato para la obtención de alumoxanos modificados.....	51
6. Conclusiones.....	56
7. Sección Experimental.....	58
7.1. Consideraciones Generales.....	58
7.2. Métodos de Síntesis.....	60
7.2.1. Síntesis de [$(\text{Me}^{\text{e}}\text{LAlO})_2(\mu\text{-O})(\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2)$] (6)	60
7.2.2. Síntesis de [$(\text{Me}^{\text{e}}\text{LAlO})_2(\mu\text{-O})(\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2)$] (7).....	60
7.2.3. Síntesis de [$(\text{Me}^{\text{e}}\text{LAlO})_2(\mu\text{-O})(\text{Zr}(\text{NEt}_2)_2)$] (8)	61
7.2.4. Síntesis de [$(\text{Me}^{\text{e}}\text{LAlO})_2(\mu\text{-O})(\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2)$] (9)	61
7.2.5 Síntesis de [$(\text{Me}^{\text{e}}\text{LAlO})_2(\mu\text{-O})(\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2)$] (10)	62
7.2.6. Síntesis de [$(\text{Me}^{\text{e}}\text{LAlO})_2(\mu\text{-O})(\text{Sr})(\text{THF})$] (12)	62
7.2.7. Síntesis de [$(\text{Me}^{\text{e}}\text{LAlS})_2(\mu\text{-O})(\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2)$] (13)	63
7.2.8. Síntesis de [$(\text{Me}^{\text{e}}\text{LAlS})_2(\mu\text{-O})(\text{Ti}(\text{NEt}_2)_2)$] (14)	63
7.2.9. Síntesis de [$(\text{Me}^{\text{e}}\text{LAlS})_2(\mu\text{-O})(\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2)$] (15)	64
7.2.10. Síntesis de [$(\text{Me}^{\text{e}}\text{LAlS})_2(\mu\text{-O})(\text{Zr}(\text{NEt}_2)_2)$] (16)	64
7.2.11. Síntesis de [$(\text{Me}^{\text{e}}\text{LAlS})_2(\mu\text{-O})(\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2)$] (17)	65
7.2.12. Síntesis de [$(\text{Me}^{\text{e}}\text{LAlS})_2(\mu\text{-O})(\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2)$] (18)	65
7.2.13. Síntesis de [$(\text{Me}^{\text{e}}\text{LAlS})_2(\mu\text{-S})(\text{Ti}(\text{NEt}_2)_2)$] (21)	66
7.2.14. Síntesis de [$(\text{Me}^{\text{e}}\text{LAlO})_2\{\mu\text{-B}(\text{O}^i\text{Bu})\}_2$] (22)	66
7.2.15. Síntesis de $\text{Me}^{\text{e}}\text{L}'\text{AlH}(\text{NMe}_3)$ (28)	66
7.2.16. Síntesis de $\text{Me}^{\text{e}}\text{L}''\text{AlH}(\text{NMe}_3)$ (29)	67
7.3. Información Cristalográfica.....	68
8. Artículo publicado.....	78

9. Referencias.....87

Abreviaturas

AE	Análisis Elemental
Ar	Arilo
α	Ángulo
ⁿ Bu	Grupo <i>normal</i> -butilo (<i>n</i> -C ₄ H ₉)
^t Bu	Grupo <i>tert</i> -butilo (<i>t</i> -C ₄ H ₉)
β	Ángulo
c	Cuartete (RMN)
d	Absorción débil (IR), doblete (RMN), distancia (rayos X)
desc.	Descomposición
δ	Desplazamiento químico (RMN)
Δ	Desviación media del plano
E	Oxígeno o calcógeno (S, Se)
EM	Espectrometría de masas
Et	Etilo
IE	Técnica de Impacto Electrónico (EM)
ⁱ Pr	Grupo <i>iso</i> -propilo (<i>i</i> -C ₃ H ₇)
IR	Espectrofotometría infrarroja
^{iPr} L	Ligante
^{Me} L	Ligante
^{F5} L	Ligante
^{CF3} L	Ligante
Ln	Metal lantánido
M	Metal
MB SPS	MBRAUN Solvent Purification Systems
m	Absorción media (IR), multiplete (RMN)
[M] ⁺	Ion molecular (EM)
Me	Metilo
m/z	Relación masa/carga (EM)
NBO	Natural Bond Orbital
pág.	Página

Pf	Punto de fusión
Ph	Fenilo
ppm	Partes por millón (RMN)
pr	Propilo
R	Grupo alquilo
RMN	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear
RMN- ¹³ C	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de carbono-13 acoplado a protón
RMN- ¹ H	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón
s	Simétrica (IR), singlete (RMN)
τ	Índice de trigonalidad
<i>T</i>	Temperatura
t	Triplete (RMN)
THF/thf	Tetrahidrofurano (reactivo/ligando)
THF-d ₈	Tetrahidrofurano deuterado
t	Triplete (RMN)
Δ	Desplazamiento químico (RMN)
μ	Disposición puente a 2 centros metálicos
$\tilde{\nu}$	Número de onda (IR)
v	vibración de tensión de stretching (IR)

Lista de figuras

Figura 2.1. Estructura de alumoxanos selectos.....	3
Figura 2.2. Ejemplos de estructuras de calcogenuros de aluminio con proporciones (Al-E) _n	4
Figura 2.3. Estructura general de los ligantes β-dicetiminato.....	6
Figura 2.4. Modos de coordinación de los ligantes β-dicetiminato (A – G).....	7
Figura 2.5. Ejemplos de compuestos heterobimetálicos conteniendo unidades Al-O-M (M = Ti, Zr, Hf) y Al-O-Ln (Ln = Yb, Dy).....	9
Figura 2.6. Compuestos heterobimetálicos Al-O-M conteniendo elementos representativos.....	9
Figura 2.7. Compuestos conteniendo la unidad estructural Al-S-M.....	10
Figura 5.1. Estructura molecular de [^{Me} LAAl(Cl)(μ-OH) ₂] (11) con elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad, los átomos de hidrógeno (con excepción de los OH) se han omitido para efectos de claridad.....	18
Figura 5.2. Estructuras moleculares de los compuestos 13 y 14 con elipsoides térmicos al 30 % y 50% de probabilidad, respectivamente. Los átomos de hidrógeno se han omitido para efectos de claridad.....	28
Figura 5.3. Estructura molecular de 19 conteniendo 6% de 19a (en gris). Elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad, los átomos de hidrógeno se han omitido para efectos de claridad.....	30
Figura 5.4. Estructuras moleculares de los compuestos 15 y 16 con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido para efectos de claridad.....	31
Figura 5.5. Estructuras moleculares de los compuestos 17 y 18 con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido para efectos de claridad.....	32
Figura 5.6. Interacción orbital metal-nitrógeno.....	34
Figura 5.7. Índices de enlace de Wiberg calculados para los enlaces entre los átomos que componen el poliedro de coordinación de los metales de transición en 13–18 utilizando geometrías totalmente optimizadas a un nivel de teoría B3LYP/LANL2DZ.....	39
Figura 5.8. Índices de enlace de Wiberg calculados para los enlaces entre los átomos que componen el poliedro de coordinación de los metales de transición en 13–18 usando geometrías parcialmente optimizadas (únicamente átomos de hidrógeno) a un nivel de teoría	

B3LYP/LANL2DZ.....	39
Figura 5.9. Estructura molecular del compuesto 20 con elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido para efectos de claridad.....	42
Figura 5.10. Estructura molecular de 22 con elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido para efectos de claridad.....	47
Figura 5.11. Estructura molecular de 23 con elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido para efectos de claridad.....	50
Figura 5.12. Ligantes β -dicetiminatos fluorados estudiados.....	51
Figura 5.13. Ligantes bidentados dianiónicos 26 y 27	53

Lista de Esquemas

Esquema 2.1. Ruta de síntesis de los calcogenuros cíclicos [$^{iPr}LAl(\mu-E)_2Al^{iPr}L$] (E = S, Se, Te; $^{iPr}L = HC\{C(Me)N(Ar)\}_2^-$, (Ar = 2,6- $^{iPr}_2C_6H_3$)).....	5
Esquema 2.2. Ejemplo de la preparación de calcogenuros (Al-E) ₂	6
Esquema 5.1. Síntesis de los precursores 1–5	13
Esquema 5.2. Síntesis de los sistemas heterobimetálicos 6–10 a partir del alumoxano 3 con amiduros del grupo 4.....	15
Esquema 5.3. Estrategias de síntesis empleados para la preparación de los sistemas [(LAlO) ₂ (μ-O)(μ-M)(thf) _n].	21
Esquema 5.4. Reacciones estudiadas con el sulfuro de aluminio 5 y los amiduros de metales del grupo 4.....	23
Esquema 5.5. Síntesis de los sistemas heterobimetálicos 13–18	25
Esquema 5.6. Reacciones estudiadas con 4 y LnCp ₃	41
Esquema 5.7. Reacciones de hidrólisis de calcogenuros de aluminio.....	43
Esquema 5.8. Reacciones estudiadas con el alumosulfuro de hafnio 18	44
Esquema 5.9. Reacciones estudiadas para la formación de sistemas anulares con aluminio y boro.....	45
Esquema 5.10. Síntesis del alumoborato cíclico 22	46
Esquema 5.11. Reacciones de 2 con silanodiolos.....	49
Esquema 5.12. Reacciones propuestas para la obtención de los hidruros de aluminio FLAlH_2 y $^{CF_3}LAlH$	52
Esquema 5.13. ruta sintética propuesta para la obtención de alumoxanos [$\{^{F_5}LAl(OH)\}_2(\mu-O)$] y [$\{^{CF_3}LAl(OH)\}_2(\mu-O)$].....	53
Esquema 5.14. Ruta de síntesis para la preparación de alumoxanos a partir de los ligantes 26 y 27	54
Esquema 5.15. Preparación de los hidruros de aluminio 28 y 29	52

Lista de Tablas

Tabla 5.1. Datos selectos de RMN de ^1H y ^{13}C correspondientes a los compuestos 3 , 6–10	17
Tabla 5.2. Distancias (\AA) y ángulos de enlace ($^\circ$) selectos para el compuesto 11	19
Tabla 5.3. Datos selectos de RMN de ^1H y ^{13}C correspondientes a los compuestos 4 , 13–18	27
Tabla 5.4. Distancias (\AA) y ángulos de enlace ($^\circ$) selectos para los compuestos 13 y 14	29
Tabla 5.5. Distancias (\AA) y ángulos de enlace ($^\circ$) selectos para el compuesto 19	31
Tabla 5.6. Distancias (\AA) y ángulos de enlace ($^\circ$) selectos para los compuestos 15–18	32
Tabla 5.7. Cambios de energía (kcalmol^{-1}) observados al eliminar la interacción transanular $\text{M}\cdots\text{O}$ en los compuestos 8–13	38
Tabla 5.8. Índice total de enlace de Wiberg para los metales de transición (Ti, Zr, Hf) en 13–18	40
Tabla 5.9. Distancias (\AA) y ángulos de enlace ($^\circ$) selectos para el compuesto 22	48
Tabla 5.10. Distancias (\AA) y ángulos de enlace ($^\circ$) selectos para el compuesto 23	50
Tablas 7.1. Datos cristalográficos para $[\{\text{MeLAl}(\text{Cl})(\mu\text{-OH})\}_2]$ (11).....	68
Tabla 7.2. Datos cristalográficos para $[\{\text{MeLAlS}\}_2(\mu\text{-O})\{\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2\}](\mathbf{13})\cdot 1.5\text{C}_7\text{H}_8$	69
Tablas 7.3. Datos cristalográficos para $[\{\text{MeLAl}(\mu\text{-O})\{\mu\text{-}(\text{S}_4)\}\text{Al}^{\text{Me}}\text{L}](\mathbf{19})\cdot\text{THF}$	70
Tabla 7.4. Datos cristalográficos para $[\{\text{MeLAlS}\}_2(\mu\text{-O})\{\text{Ti}(\text{NEt}_2)_2\}](\mathbf{14})\cdot 0.85\text{THF}\cdot 0.15(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	71
Tabla 7.5. Datos cristalográficos para $[\{\text{MeLAlS}\}_2(\mu\text{-O})\{\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2\}](\mathbf{15})\cdot\text{THF}$	72
Tabla 7.6. Datos cristalográficos para $[\{\text{MeLAlS}\}_2(\mu\text{-O})\{\text{Zr}(\text{NEt}_2)_2\}](\mathbf{16})\cdot\text{THF}$	73
Tablas 7.7. Datos cristalográficos para $[(\text{MeLAlS})_2(\mu\text{-O})(\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2)](\mathbf{17})\cdot\text{C}_7\text{H}_8$	74
Tablas 7.8. Datos cristalográficos para $(\text{MeLAlS})_2(\mu\text{-O})(\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2)](\mathbf{18})\cdot 0.18\text{C}_7\text{H}_8\cdot 0.82\text{THF}$..	75
Tablas 7.9. Datos cristalográficos para $[\{\text{MeLAl}(\text{m-O})(\text{tBuOB})(\text{m-O})\}_2]$ (22).	76
Tablas 7.10. Datos cristalográficos para $[\{\text{MeLAl}(\text{O}^n\text{Bu})\}_2(\mu\text{-O})]$ (23).....	77

Resumen

En el presente trabajo se estudió la reactividad de los alumoxanos [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})$] (**3**), [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\text{SH})\}_2(\mu\text{-O})$] (**4**) y el sulfuro de aluminio [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\text{SH})\}_2(\mu\text{-S})$] (**5**) [$\text{Me}^{\text{L}} = \text{CH}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})]_2^-$, $\text{Ar} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$] con metales del grupo 4, alcalinotérreos y lantánidos selectos. Las reacciones del alumoxano **3** con los amiduros [$\text{M}(\text{NR}_2)_4$] ($\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$; $\text{R} = \text{Me, Et}$) produjeron los alumoxanos heterobimetálicos [$(\text{Me}^{\text{L}}\text{AlO})_2(\mu\text{-O})\{\text{M}(\text{NR}_2)_2\}$] [$\text{M} = \text{Ti, R} = \text{Me}$ (**6**); $\text{M} = \text{Zr, R} = \text{Me}$ (**7**), **Et** (**8**); $\text{M} = \text{Hf, R} = \text{Me}$ (**9**), **Et** (**10**)] que presentan anillos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{M}$. Durante la recristalización de **6** se formó el hidroxiclorigenato de aluminio [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\text{Cl})(\mu\text{-OH})\}_2$] (**11**), al permanecer este compuesto en disolución con CHCl_3 por tiempo prolongado. También fue posible aislar el compuesto [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{AlO}\}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-Sr})(\text{thf})$] (**12**) al hacer reaccionar **3** con [$\text{Sr}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}$]. Este compuesto también se obtuvo de la reacción de metátesis de la sal doble de potasio de **3** con SrI_2 . No obstante, el aislamiento de los productos procedentes de las reacciones con calcio y bario resultó complicado debido a la formación de productos altamente insolubles.

Por otra parte, el alumoxano hidrosulfuro [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\text{SH})\}_2(\mu\text{-O})$] (**4**) reaccionó con los amiduros [$\text{M}(\text{NR}_2)_4$] ($\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$; $\text{R} = \text{Me, Et}$) bajo condiciones suaves de reacción para formar los alumoxanos heterocíclicos [$(\text{Me}^{\text{L}}\text{AlS})_2(\mu\text{-O})\{\text{M}(\text{NR}_2)_2\}$] [$\text{M} = \text{Ti, R} = \text{Me}$ (**13**), **Et** (**14**); $\text{M} = \text{Zr, R} = \text{Me}$ (**15**), **Et** (**16**); $\text{M} = \text{Hf, R} = \text{Me}$ (**17**), **Et** (**18**)] conteniendo los anillos $\text{Al}_2\text{S}_2\text{MO}$. Los compuestos **15–18** exhiben un enlace transanular $\text{M}\cdots\text{O}$ con distancias de enlace menores a la suma de sus radios de covalentes.

Adicionalmente, fue posible aislar cristales del polisulfuro de aluminio [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\mu\text{-O})\{\mu\text{-}(\text{S}_4)\}\text{Al}^{\text{Me}^{\text{L}}}\}$] (**19**) obtenido a partir de **13** en presencia de S_8 , procedente del exceso utilizado en la preparación de **4**. Además, se estudió la reactividad del metalociclo [$(\text{Me}^{\text{L}}\text{AlS})_2(\mu\text{-O})\{\text{Hf}(\text{NET}_2)_2\}$] (**18**) en reacciones de hidrólisis controlada para estudiar el reemplazo de los átomos de azufre por oxígeno y en reacciones de sustitución de los grupo amino (NET_2) por silanodiolos, $(\text{tBuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$ y $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OH})_2$. Las reacciones anteriores resultaron en la formación de ligante libre $\text{Me}^{\text{L}}\text{LH}$ y el alumoxano **4**. Asimismo, las reacciones entre **4** y LnCp_3 ($\text{Ln} = \text{Y, Nd, Sm}$; $\text{Cp} = \text{ciclopentadienilo}$) sólo permitieron aislar el alumosulfuro [$(\text{Me}^{\text{L}}\text{AlS})_2(\mu\text{-O})$] (**20**), el cual ha sido obtenido anteriormente por otras rutas de síntesis.

También se estudió la reactividad del sulfuro de aluminio [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\text{SH})\}_2(\mu\text{-S})$] (**5**) con los amiduros [$\text{M}(\text{NR}_2)_4$] obteniéndose en la mayoría de los casos productos de baja solubilidad

difíciles de identificar, con excepción del sulfuro heterobimetálico [${}^{\text{Me}}\text{LAlS}$] ${}_{2}(\mu\text{-S})(\text{Ti}(\text{NEt}_{2})_{2})$ (**21**).

De la reacción del alumoxano hidruro [$\{ {}^{\text{Me}}\text{LAl}(\text{H}) \}_{2}(\mu\text{-O})$] (**2**) con $\text{BH}_{3}\cdot\text{thf}$ se obtuvo el alumoborato cíclico de ocho miembros [$\{ {}^{\text{Me}}\text{LAl}(\mu\text{-O})(\text{t}^{\text{Bu}}\text{OB})(\mu\text{-O}) \}_{2}$] (**22**). La formación de este compuesto implica la ruptura de un enlace Al–O y la apertura concomitante de THF para producir los grupos butóxido presentes en la molécula. Consecuentemente, se estudio el efecto de la apertura del anillo de THF usando **2** en ausencia de $\text{BH}_{3}\cdot\text{thf}$, produciendo el compuesto [$\{ {}^{\text{Me}}\text{LAl}(\text{O}^{\text{tBu}}) \}_{2}(\mu\text{-O})$] (**23**).

Por otra parte, se estudio la formación de alumoxanos utilizando ligantes β -dicetiminato distintos al ${}^{\text{Me}}\text{LH}$ [${}^{\text{Me}}\text{L} = \text{CH}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})]_{2}^{-}$, Ar = 2,4,6- $\text{Me}_{3}\text{C}_{6}\text{H}_{2}$] con el objeto de modificar las propiedades ácidas de los grupos EH potenciales. No obstante, las reacciones de formación de los hidruros precursores no fueron exitosas debido a reacciones laterales de degradación de los ligantes. No obstante, fue posible preparar de los hidruros de aluminio ${}^{\text{Me}}\text{L}'\text{AlH}(\text{NMe}_{3})$ (${}^{\text{Me}}\text{L}' = [\text{ArN}(\text{CH}_{2})_{3}\text{NAr}]$, Ar = 2,4,6- $\text{Me}_{3}\text{C}_{6}\text{H}_{2}$) (**28**) y ${}^{\text{Me}}\text{L}''\text{AlH}(\text{NMe}_{3})$ (**29**) a partir de los ligantes dianiónicos.

Abstract

Herein, we describe the reactivity study of the alumoxanes $\{\text{Me}^{\text{c}}\text{LAl}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})$ (**3**) and $[\{\text{Me}^{\text{c}}\text{LAl}(\text{SH})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**4**) and the aluminum sulfide $[\{\text{Me}^{\text{c}}\text{LAl}(\text{SH})\}_2(\mu\text{-S})]$ (**5**) [$\text{Me}^{\text{c}}\text{L} = \text{CH}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})]_2^-$, $\text{Ar} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$] with group 4 metals and with selected alkaline-earth and lanthanide metals. The reaction between the alumoxane **3** and the group 4 amides $[\text{M}(\text{NR}_2)_4]$ ($\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$; $\text{R} = \text{Me, Et}$) led to the heterobimetallic alumoxanes systems $[\{\text{Me}^{\text{c}}\text{LAlO}\}_2(\mu\text{-O})\{\text{M}(\text{NR}_2)_2\}]$ [$\text{M} = \text{Ti, R} = \text{Me}$ (**6**); $\text{M} = \text{Zr, R} = \text{Me}$ (**7**), **Et** (**8**); $\text{M} = \text{Hf, R} = \text{Me}$ (**9**), **Et** (**10**)] which exhibit $\text{Al}_2\text{O}_3\text{M}$ ring systems. Furthermore, the hydroxychloride aluminum compound $[\{\text{Me}^{\text{c}}\text{LAl}(\text{Cl})(\mu\text{-OH})\}_2]$ (**11**) was obtained allowing a CHCl_3 solution of **6** to stand for several days. Furthermore $[\{\text{Me}^{\text{c}}\text{LAlO}\}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-Sr})(\text{thf})]$ (**12**) was obtained from reacting **3** with $[\text{Sr}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$. This compound was also obtained from the metathesis reaction of the potassium salt of **3** with SrI_2 . Nonetheless, the identification of the compounds stemming from the reactions of **3** with the calcium and barium derivatives was hampered by the low solubility of the products.

The alumoxane hydrogensulfide $[\{\text{Me}^{\text{c}}\text{LAl}(\text{SH})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**4**) reacted smoothly with group 4 amides $[\text{M}(\text{NR}_2)_4]$ ($\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$; $\text{R} = \text{Me, Et}$) giving to the heterobimetallic systems $[\{\text{Me}^{\text{c}}\text{LAlS}\}_2(\mu\text{-O})\{\text{M}(\text{NR}_2)_2\}]$ [$\text{M} = \text{Ti, R} = \text{Me}$ (**13**), **Et** (**14**); $\text{M} = \text{Zr, R} = \text{Me}$ (**15**), **Et** (**16**); $\text{M} = \text{Hf, R} = \text{Me}$ (**17**), **Et** (**18**)], which contain a six-membered $\text{Al}_2\text{S}_2\text{MO}$ ring. Compounds **15–18** display $\text{M}\cdots\text{O}$ transannular bonding exhibiting bond distances which are shorter than the sum of their covalent radii. Furthermore, theoretical studies performed on **13–18** at a B3LYP/LANL2DZ level of theory exhibit higher Wiberg indexes for **13** and **14** compared to those for **15–18** ($\text{Ti} > \text{Zr} > \text{Hf}$), regardless of the fact that the former do not exhibit $\text{M}\cdots\text{O}$ bonding. Single crystals of the polysulfide aluminum compound $[\{\text{Me}^{\text{c}}\text{LAl}(\mu\text{-O})\}\{\mu\text{-}(\text{S}_4)\}\text{Al}^{\text{Me}^{\text{c}}\text{L}}]$ (**19**) were obtained from **13**, in the presence of S_8 stemming from the excess used in the synthesis of **4**. Controlled hydrolysis and NEt_2 substitution reactions using $(\text{tBuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$ y $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OH})_2$ were performed on $[\{\text{Me}^{\text{c}}\text{LAlS}\}_2(\mu\text{-O})\{\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2\}]$ (**18**) leading to the formation of free MeLH ligand and the alumoxane **4**. Further reactions between **4** and LnCp_3 ($\text{Ln} = \text{Y, Nd, Sm}$; $\text{Cp} = \text{cyclopentadienyl}$) led to the aluminum oxysulfide $[\{\text{Me}^{\text{c}}\text{LAlS}\}_2(\mu\text{-O})]$ (**20**) which was obtained previously by other synthetic routes.

The reactions between the aluminum sulfide [$\{\text{Me}^{\text{c}}\text{LAl}(\text{SH})\}_2(\mu\text{-S})$] (**5**) and $[\text{M}(\text{NR}_2)_4]$ ($\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf; R} = \text{Me, Et}$) led to highly insoluble products which could not be identified, with the exception of $[(\text{Me}^{\text{c}}\text{LAlS})_2(\mu\text{-S})(\text{Ti}(\text{NEt}_2)_2)]$ (**21**).

The cyclic alumoborate [$\{\text{Me}^{\text{c}}\text{LAl}(\mu\text{-O})(\text{}^n\text{BuOB})(\mu\text{-O})\}_2$] (**22**) was prepared starting from [$\{\text{Me}^{\text{c}}\text{LAl}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})$] (**2**) and $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ by means of a Al–O bond cleavage and the concomitant ring-opening of THF, yielding the n-butoxide groups. This ring-opening reaction was also studied using a concentrated solution of [$\{\text{Me}^{\text{c}}\text{LAl}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})$] (**2**) in THF, yielding [$\{\text{Me}^{\text{c}}\text{LAl}(\text{O}^n\text{Bu})\}_2(\mu\text{-O})$] (**23**).

The formation of alumoxanes, starting from other β -diketiiminate ligands different than $\text{Me}^{\text{c}}\text{LH}$ [$\text{Me}^{\text{c}}\text{L} = \text{CH}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})]_2^-$, $\text{Ar} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$], was investigated in order to modify the acidity properties of the potential EH groups. The syntheses of the aluminum dihydride precursors were unsuccessful due to the formation of side-products originating from the degradation of the ligands. However, the preparation of the aluminum hydrides $\text{Me}^{\text{c}}\text{L}'\text{AlH}(\text{NMe}_3)$ [$\text{Me}^{\text{c}}\text{L}' = \text{ArN}(\text{CH}_2)_3\text{NAr}$, $\text{Ar} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$] (**28**) y $\text{Me}^{\text{c}}\text{L}''\text{AlH}(\text{NMe}_3)$ (**29**) was achieved starting from the corresponding dianionic ligands.

1. Introducción

Los anillos inorgánicos son sistemas polinucleares finitos de átomos distintos a carbono, formando una estructura cíclica, la cual puede ser homonuclear o heteronuclear.^[1] Los anillos inorgánicos han sido ampliamente estudiados dado su interés como precursores para polímeros, cerámicos, semiconductores, soporte para catalizadores u otros materiales.^[2]

Existe una amplia gama de anillos inorgánicos de elementos del bloque *p* que forman moléculas discretas o arreglos poliméricos.^[3] Particularmente, el aluminio muestra cierta tendencia de formar sistemas de anillos homometálicos donde típicamente el número de coordinación del metal es de cuatro. Algunas investigaciones informan sobre un amplio espectro de anillos inorgánicos que contienen el fragmento Al-O-Al, estos anillos se forman en diferentes tamaños regularmente de cuatro a ocho átomos.^[4]

En este contexto, el interés en la química de alumoxanos, moléculas con unidades Al-O-Al, tiene su origen en el trabajo de Sinn y Kaminsky, quienes aplicaron el metilalumoxano (MAO) como un componente de catalizadores altamente activos para la polimerización de etileno y propileno.^[5,6] Sin embargo, la obtención de alumoxanos moleculares heterobimetálicos representa un reto sintético importante, debido a la tendencia a la oligomerización de estos compuestos. La elección cuidadosa de los ligantes a utilizar, así como de las condiciones de reacción adecuadas, son factores determinantes para la obtención de esta clase de compuestos. Para esta clase de sistemas metálicos es de vital importancia la utilización de ligantes voluminosos,^[4] ya que estos permiten estabilizar la unidad EH de su precursor. Dentro de este grupo de ligantes se encuentran los ligantes β-dicetiminato, los cuales son compuestos monoaniónicos que han sido muy utilizados como ligantes de anclaje^[7] en la obtención de alumoxanos y calcogenuros moleculares, dado que ofrecen una gran posibilidad de modular sus propiedades estéricas y electrónicas.

Nuestro grupo de investigación informó sobre la preparación de alumoxanos moleculares funcionalizados [$\{^{\text{Me}}\text{LAl(H)}\}_2(\mu\text{-O})$] ($^{\text{Me}}\text{L} = \text{CH}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})]_2^-$, Ar = 2,4,6-Me₃C₆H₂) (**2**) y [$\{^{\text{Me}}\text{LAl(EH)}\}_2(\mu\text{-E}')$] [E = E' = O (**3**); E = S, E' = O (**4**), E = E' = S (**5**)] mediante reacciones de hidrólisis controlada e inserción de calcógeno.^[8] El ligante $^{\text{Me}}\text{L}$ (L = [HC(CMeNAr)₂]⁻, Ar = 2,4,6-trimetilfenilo) utilizado en este trabajo proporciona un balance entre estabilización electrónica e impedimento estérico tal, que es posible obtener alumoxanos y calcogenuro de aluminio discretos con grupos funcionales terminales EH. Los compuestos **2** – **5** tienen características

estructurales apropiadas para utilizarse en la construcción de sistemas anulares inorgánicos, ya que es posible incorporar un segundo metal en la estructura (Al-E-M) y así llevar a la formación de anillos heterobimetálicos del tipo $[\{(LAl)_2(\mu-E)\}(\mu-E')_2(M)]$ (E y E' = O, S). Lo anterior resulta interesante ya se conocen informes de compuestos heterobimetálicos de aluminio con unidades μ -O y μ -S que han demostrado utilidad como catalizadores en la polimerización de olefinas, ϵ -caprolactona, entre otra moléculas orgánicas.^[9,10]

2. Antecedentes

2.1 Alumoxanos

Los alumoxanos son compuestos que contienen la unidad Al-O-Al, es decir un átomo de oxígeno unido covalentemente a dos átomos de aluminio. Estos compuestos tienden a agregarse formando estructuras oligoméricas debido al fuerte carácter oxofílico del aluminio (Figura 2.1).^[11-13] Además, pueden considerarse como intermediarios de la hidrólisis de compuestos organometálicos de aluminio, hidruros y halogenuros de aluminio.^[4]

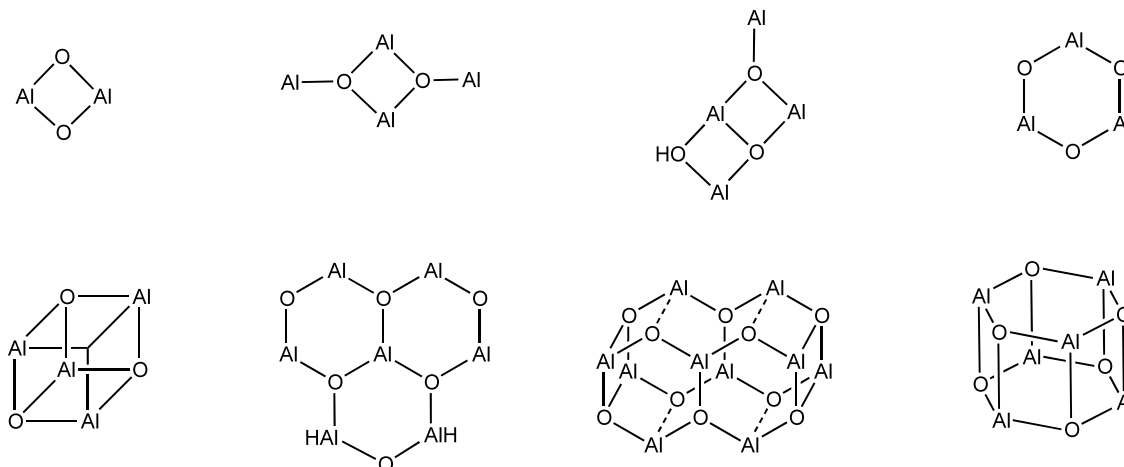


Figura 2.1 Estructura de alumoxanos selectos.

Por otro lado, los alumoxanos se caracterizan por su uso como cocatalizadores en la polimerización de una gran variedad de monómeros orgánicos.^[14-17] Particularmente, el metilalumoxano ha sido de gran interés debido a su aplicación como cocatalizador en la polimerización de etileno y propileno utilizando metalocenos del grupo 4.^[5] Los alumoxanos se obtienen de la hidrólisis controlada de compuestos de organoaluminio con agua^[18] (utilizando una solución de agua a concentraciones bajas) o de especies reactivas que contienen oxígeno y estos tienden a agregarse fácilmente dando origen a di-, tri-, tetra- y oligoalumoxanos.^[4,19-22] La tendencia a oligomerizarse del aluminio hace que sea difícil obtener alumoxanos de alta pureza lo cual dificulta su caracterización estructural. En este sentido, han sido aislados y caracterizados estructuralmente algunos alumoxanos mediante el uso de ligantes voluminosos.^[23-29] Por tal

motivo, las estrategias sintéticas dirigidas a la obtención de alumoxanos moleculares son de interés, como también es importante cuidar las condiciones de reacción, los métodos de aislamiento, disolventes utilizados y las características del ligante de anclaje.^[7]

2.2. Calcogenuros de aluminio

Los calcogenuros de aluminio pueden definirse como aquellos compuestos que tienen en su estructura al menos un enlace Al–E (E = S, Se, Te). El estudio de los compuestos de aluminio que contienen calcógenos es de interés debido a sus posibles aplicaciones como catalizadores y precursores para procesos de depósito químico en fase vapor (DQV).^[30] Cuando un calcogenuro de aluminio se agrega en proporción equimolar se pueden producir tres modos de agregación distintos; el núcleo (AlE)_n puede ser plano cuadrado (n = 2),^[31–35] cúbico (n = 4)^[33,35,36] o adoptar una estructura de tambor hexagonal (n = 6)^[37] (Figura 2.2). El tipo de agregación depende principalmente de la hapticidad del calcógeno.

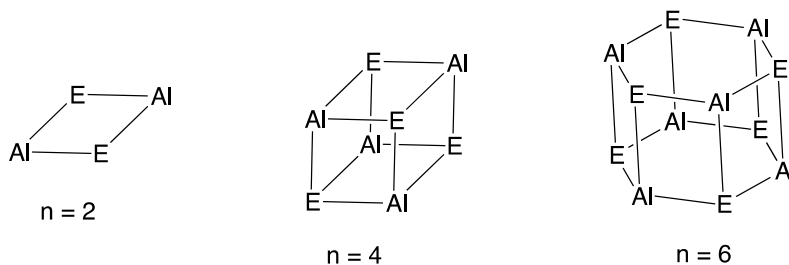
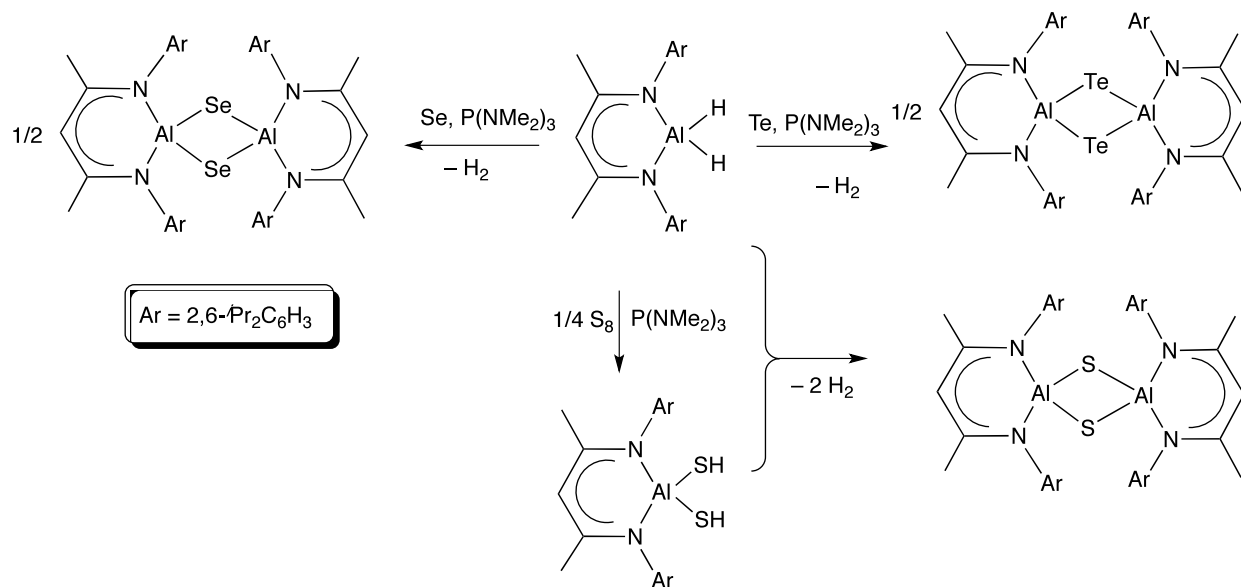


Figura 2.2. Ejemplos de estructuras de calcogenuros de aluminio con proporciones (Al–E)_n.

Es importante puntualizar que los hidruros de aluminio representan los precursores más importantes para la preparación de calcogenuros de aluminio. Así, el método de síntesis más común de los calcogenuros de aluminio se logra mediante reacciones de inserción directa al enlace Al–H, y dependiendo del impedimento estérico alrededor del átomo de aluminio es posible obtener sistemas discretos con grupos Al–EH o productos de condensación Al–E–Al.

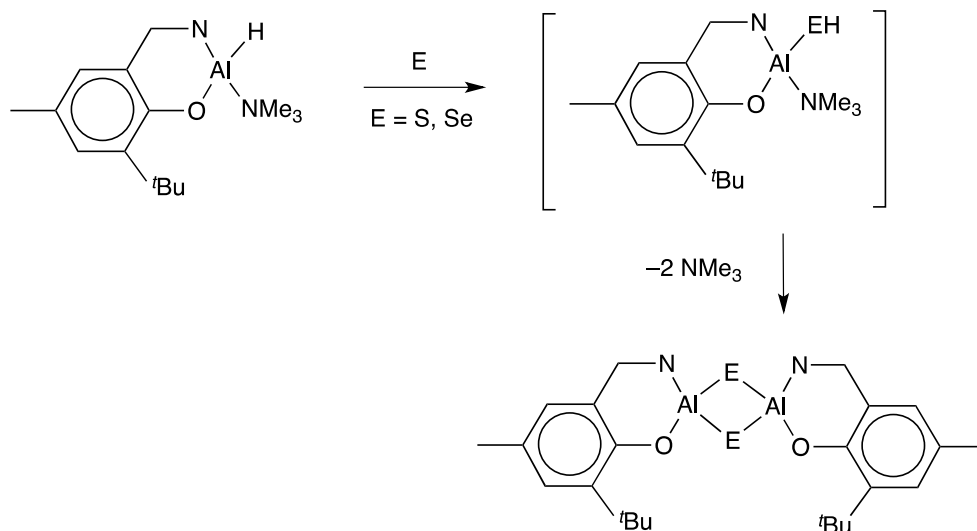
En este sentido, utilizando ligantes β-dicetiminato de tipo ^{iPr}L (^{iPr}L = HC{C(Me)N(Ar)}₂[−], Ar = 2,6-ⁱPr₂C₆H₃) y ^{Me}L (^{Me}L = HC{C(Me)N(Ar)}₂[−], Ar = 2,4,6-Me₃C₆H₂) ha sido posible obtener calcogenuros de aluminio con diversos grados de condensación dependiendo de los sustituyentes presentes en los anillos aromáticos y del método de síntesis empleado.

Particularmente, cuando se utiliza el hidruro de aluminio [$i\text{Pr}^{\text{L}}\text{AlH}_2$] [$i\text{Pr}^{\text{L}} = \text{HC}\{\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})\}_2$; $\text{Ar} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$] con selenio rojo o telurio metálico en presencia del catalizador $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$, se obtienen los calcogenuros [$i\text{Pr}^{\text{L}}\text{Al}(\mu\text{-E})_2\text{Al}^i\text{Pr}^{\text{L}}$] ($\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$).^[38] El sulfuro de aluminio análogo [$i\text{Pr}^{\text{L}}\text{Al}(\mu\text{-S})_2\text{Al}^i\text{Pr}^{\text{L}}$] no pudo ser obtenido de la misma forma, sino que se obtuvo de la reacción de $i\text{Pr}^{\text{L}}\text{AlH}_2$ y [$i\text{Pr}^{\text{L}}\text{Al}(\text{SH})_2$] (Esquema 2.1).^[39]



Esquema 2.1. Ruta de síntesis de los calcogenuros cíclicos [$i\text{Pr}^{\text{L}}\text{Al}(\mu\text{-E})_2\text{Al}^i\text{Pr}^{\text{L}}$] ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $i\text{Pr}^{\text{L}} = \text{HC}\{\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})\}_2^-$, ($\text{Ar} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$)).

La obtención de los compuestos bimetalicos [(3- $t\text{Bu}$ -5-Me-2-(O) $\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2\text{-NH}$ -2,6- $i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) $\text{Al}(\mu\text{-E})_2$]^[40] ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) se realizó mediante la reacción entre el hidruro de aluminio (3- $t\text{Bu}$ -5-Me-2-(O) $\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2\text{-N}$ -2,6- $i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) $\text{AlH}(\text{NMe}_3)$ con los calcógenos (S, Se) en su forma elemental. Los compuestos resultantes contienen dos puentes $\mu\text{-E}$ conectando los dos átomos de aluminio y formando un núcleo central Al_2E_2 , (Esquema 2.2).



Esquema 2.2. Ejemplo de la preparación de calcogenuros (Al-E)₂.

Otros ejemplos de compuestos similares conteniendo la unidad estructural (Al-E)₂ incluyen el dímero (Mes*AlS)₂ (Mes* = 2,4-^tBu₃C₆H₂) sintetizado por Power,^[41] al tratar el alano (Mes*AlH₂)₂ con S(SiMe₃)₂ en reflujo de tolueno o *n*-octano. Asimismo, la reacción del dihidruro de aluminio {2,6-(NEt₂-CH₂)₂C₆H₃}AlH₂ con selenio elemental y telurio metálico produjo los calcogenuros de aluminio diméricos [{2,6-(NEt₂-CH₂)₂C₆H₃}AlE]₂ (E = Se, Te).^[42]

2.3. Ligantes β-dicetiminato

Durante las dos últimas décadas, los ligantes β-dicetiminato han sido utilizados como ligantes auxiliares, ya que ofrecen enlaces fuertes metal-ligante, de manera similar a los ligantes ciclopentadienilo. Comparados con estos últimos, los ligantes β-dicetiminato ofrecen una mayor posibilidad de ajustar sus propiedades estéricas y electrónicas mediante la variación de los sustituyentes sobre los átomos de nitrógeno y de carbono adyacentes (Figura 2.3).^[43-45]

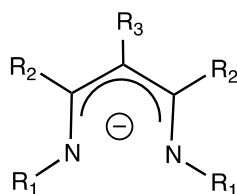


Figura 2.3. Estructura general de los ligantes β-dicetiminato

Otra característica interesante del ligante β -dicetiminato es la deslocalización electrónica existente en su esqueleto $(Ar)N=C(Me)-CH=C(Me)-NAr^-$, pudiendo incluso dar lugar a la coordinación del metal a través del carbono γ del esqueleto carbonado. No obstante, la coordinación a través de los átomos de nitrógeno es la más comúnmente observada con ciertos metales (Li, Ni, Mg, Sc, Cr, Cu, Zn, Al, Ga, entre otros) pero permite también una gama amplia de modos de coordinación al formar complejos metálicos (Figura 2.4).^[7]

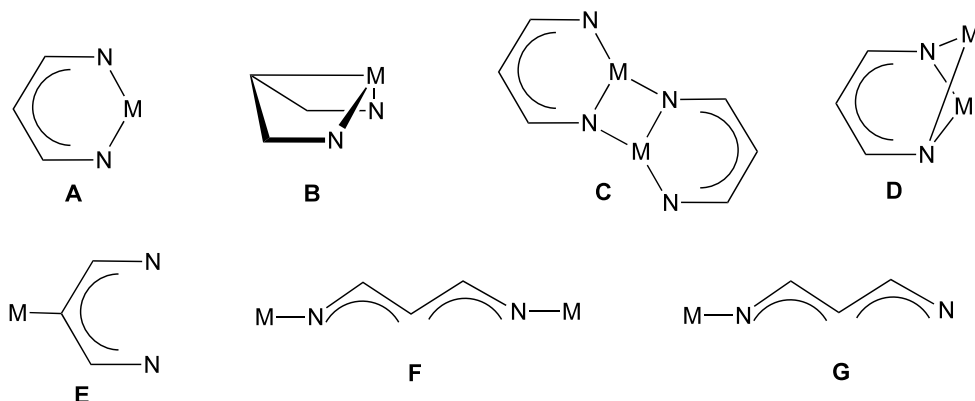


Figura 2.4. Modos de coordinación de los ligantes β -dicetiminato (A – G).

Existen diversos métodos de síntesis de los ligantes β -dicetiminato, la mayoría involucra la reacción de condensación de una amina primaria y una 1,4-dicetona,^[46–52] lo que permite que los ligantes sean preparados a grandes escalas. Sin embargo, también existen métodos de síntesis alternos que permiten preparar formas simétricas y asimétricas del ligante.^[37] Además, debido a la alta solubilidad de los ligantes β -dicetiminato en disolventes orgánicos, la solubilidad de los compuestos de coordinación derivados de estos ligantes, suele verse favorablemente afectada.

Uno de los aspectos más importantes de los β -dicetiminatos es su capacidad de anclar diferentes centros metálicos y obtener compuestos estables.^[7,53] Así, el uso de este tipo de ligantes ha sido ampliamente documentado para aplicaciones en catálisis, tales como la polimerización de olefinas, la apertura de anillos y reacciones de copolimerización,^[44,54–60] en química bioinorgánica^[61–63] y en química de coordinación.^[44,64–78]

Aunado a lo anterior, la variación de los sustituyentes en el esqueleto carbonado o en los átomos de nitrógeno ofrece la oportunidad de explorar los efectos electrónicos y estéricos que

rigen a esta clase de ligantes. Esto juega un papel importante en la protección de la molécula a la oligomerización y en la obtención de sistemas inusuales.

Los β -dicetiminatos son ligantes voluminosos orgánicos que han sido muy usados para estabilizar el centro metálico de tal manera que controla las reacciones de oligomerización y lleva a la formación de especies discretas. En este contexto, estos ligantes han mostrado ser útiles para estabilizar números de coordinación bajos en compuestos que contienen elementos electropositivos e incluso números de oxidación inusuales. Algunos ejemplos de lo anterior lo constituyen los compuestos de coordinación de LM (M = Al, Ga, In).^[75,79-81]

2.4. Sistemas Heterobimetálicos con enlaces Al-E-M

Recientemente, se ha informado sobre compuestos heterobimetálicos conteniendo aluminio que presentan propiedades catalíticas interesantes y pueden ser considerados como modelos para los sistemas de interés con la unidad Al_2OE_2M (E = O, S; M = metal del grupo 2, grupo 4, lantánido).^[9,10] Sin embargo, no se conocen sistemas con alumoxanos que contienen dos centros metálicos distintos, a pesar de que estos compuestos son importantes cocatalizadores en la polimerización de una amplia variedad de moléculas orgánicas.^[9,10,82] En este contexto, la presencia de dos metales distintos colocados en proximidad uno del otro puede conducir a la activación cooperativa de sustratos o cambiar las propiedades individuales de los centros metálicos y consecuentemente conducir a una modificación de su comportamiento químico.^[83-88] De manera particular, existe un interés importante en la incorporación de metales del grupo 4 a este tipo de sistemas debido a sus propiedades rédox y su actividad catalítica potencial.^[89-95]

En este sentido, se ha informado sobre compuestos heterobimetálicos con unidades M-O-M' que exhiben alta actividad catalítica en la polimerización de doble ligaduras, particularmente aquéllos conteniendo metales del grupo 4.^[87,88,96-99] Asimismo, se han sintetizado compuestos con unidades Al-O-Ln que presentan actividad catalítica en la polimerización de ϵ -caprolactona^[100] (Figura 2.5).

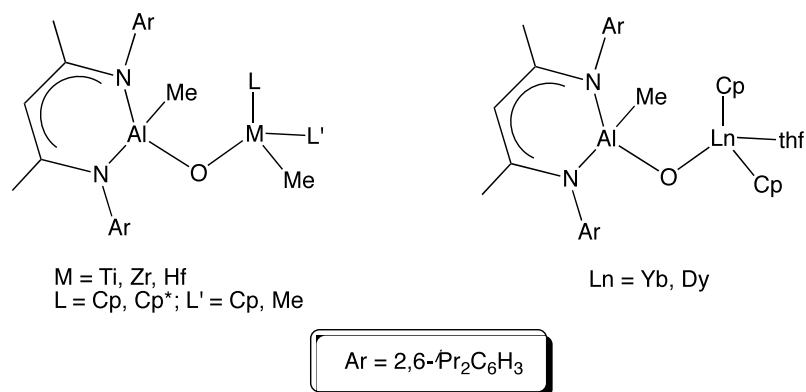


Figura 2.5. Ejemplos de compuestos heterobimetálicos conteniendo unidades Al-O-M (M = Ti, Zr, Hf) y Al-O-Ln (Ln = Yb, Dy).

Se han sintetizado además, compuestos heterobimetálicos con metales representativos incluyendo metales alcalinotérreos y elementos del grupo 14 (Figura 2.6).^[101-103]

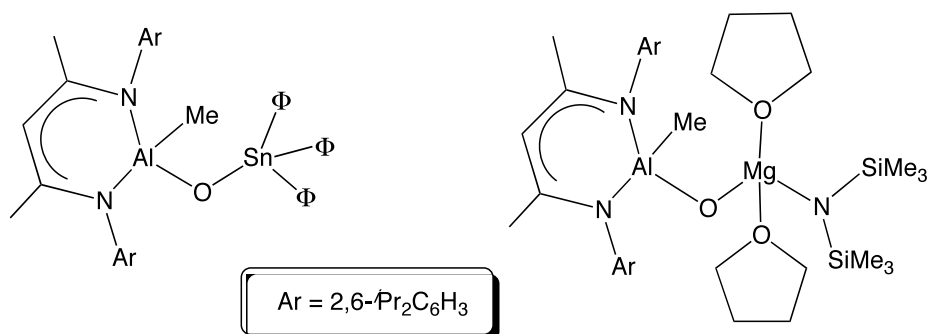


Figura 2.6. Compuestos heterobimetálicos Al-O-M conteniendo elementos representativos.

Por otra parte, existe sólo un número muy escaso de compuestos heterobimetálicos que contiene la unidad Al-S-M que además hayan sido caracterizados estructuralmente por difracción de rayos X. Estos ejemplos incluyen esencialmente sistemas con metales representativos (Li, Ge, Sn),^[104-110] así como ejemplos de sulfuros de aluminio conteniendo el motivo estructural Al-S-Ti^[104,111,112] (Figura 2.7).

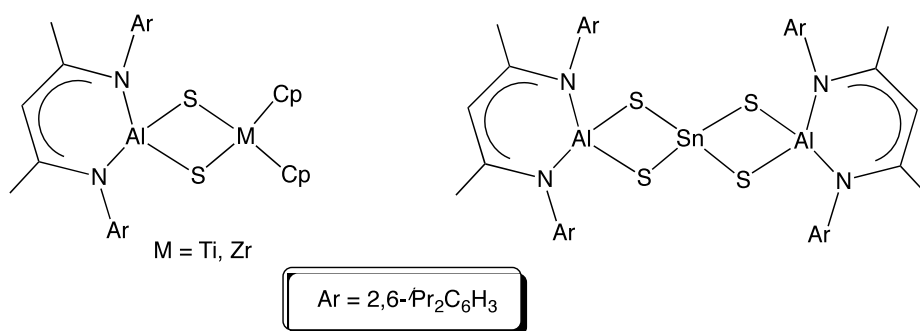


Figura 2.7. Compuestos conteniendo la unidad estructural Al-S-M.

3. Hipótesis

Los alumoxanos [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\text{EH})\}_2(\mu\text{-O})$] (E = O (**3**), S (**4**)) y el calcogenuro de aluminio [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\text{SH})\}_2(\mu\text{-S})$] (**5**) tienen grupos funcionales EH lábiles en conformación *syn* para formar unidades anillos inorgánicos conteniendo unidades Al-E-M. Aprovechando esta situación se estudiará la reactividad de estos compuestos de aluminio con precursores metálicos de los grupos 2 y 4 y algunos lantánidos selectos y así llevar a la formación de sistemas heterobimetálicos de seis miembros que contengan la unidad Al-E-M (E = O, S; M = metal del grupo 2, grupo 4, lantánido).

4. Objetivos

4.1. Objetivo General

Estudiar la reactividad de los alumoxanos [$\{\text{Me}^{\text{e}}\text{LAl}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})$] (**2**) y [$\{\text{Me}^{\text{e}}\text{LAl}(\text{EH})\}_2(\mu\text{-O})$] (E = O (**3**), S (**4**)) y el calcogenuro de aluminio [$\{\text{Me}^{\text{e}}\text{LAl}(\text{SH})\}_2(\mu\text{-S})$] (**5**) como unidades de construcción de sistemas anulares inorgánicos.

4.2. Objetivos Particulares

4.2.1. Estudiar la reactividad de los alumoxanos [$\{\text{Me}^{\text{e}}\text{LAl}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})$] (**3**) y [$\{\text{Me}^{\text{e}}\text{LAl}(\text{SH})\}_2(\mu\text{-O})$] (**4**) y del calcogenuro [$\{\text{Me}^{\text{e}}\text{LAl}(\text{SH})\}_2(\mu\text{-S})$] (**5**) con reactivos organometálicos y amiduros de metales del grupo 4 en la formación de sistemas anulares heterobimetálicos.

4.2.2. Estudiar la reactividad de los alumoxanos **3** y **4** con reactivos organometálicos de tierras raras y amiduros de metales del grupo 2 en la formación de sistemas inorgánicos.

4.2.3. Estudiar la reactividad del alumoxano [$\{\text{Me}^{\text{e}}\text{LAl}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})$] (**2**) con hidruros de boro para la formación de sistemas anulares inorgánicos.

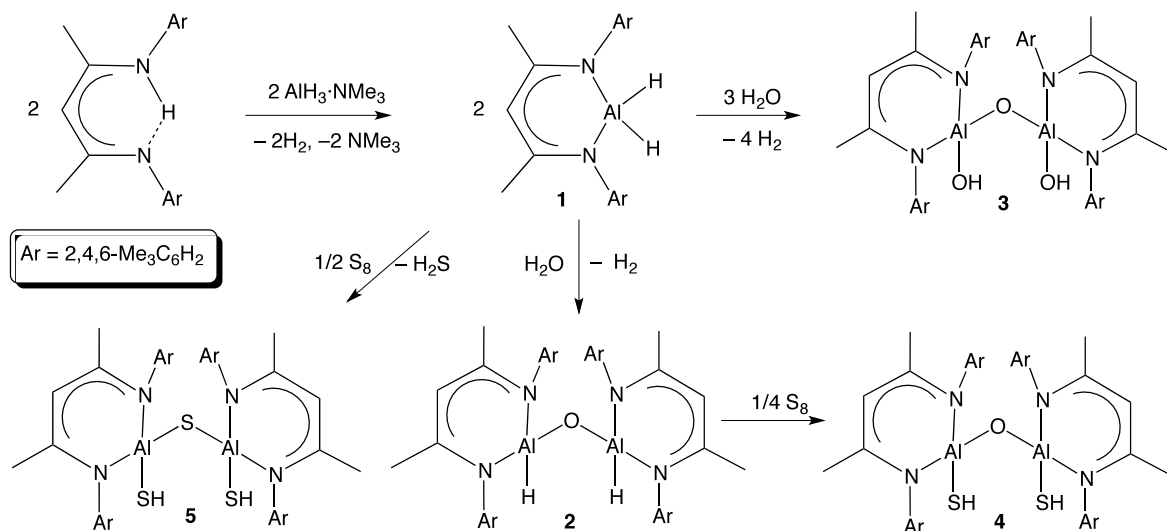
4.2.4. Comparar la reactividad entre los distintos metales y elementos estudiados en la formación de los sistemas anulares.

4.2.5. Realizar un estudio estructural en disolución a través de resonancia magnética multinuclear y en estado sólido mediante estudios de difracción de rayos X (cuando sea posible obtener monocristales de características adecuadas) de los sistemas anulares obtenidos.

5. Discusión de Resultados

5.1. Síntesis de los precursores de aluminio 2–5.

Los compuestos 2–5 se prepararon siguiendo la metodología previamente informada por nuestro grupo de investigación y el esquema general de su síntesis se encuentra descrito en el Esquema 5.1.^[8]



Esquema 5.1. Síntesis de los precursores 1–5.

El alumoxano dihidruro [$\{\text{MeLAl(H)}\}_2(\mu\text{-O})$] (**2**) y el alumoxano dihidróxido [$\{\text{MeLAl(OH)}\}_2(\mu\text{-O})$] (**3**) se prepararon a través de la reacción de hidrólisis controlada del dihidruro de aluminio [MeLAlH_2] (**1**), usando distintas relaciones molares de H₂O en tolueno a temperatura ambiente.

Por otra parte, la síntesis del alumoxano [$\{\text{MeLAl(SH)}\}_2(\mu\text{-O})$] (**4**) y el sulfuro de aluminio [$\{\text{MeLAl(SH)}\}_2(\mu\text{-S})$] (**5**) se llevó a cabo mediante reacciones de inserción de calcógeno a los enlaces Al–H. Todas las reacciones se realizaron en atmósfera inerte a temperatura ambiente y utilizando tolueno como disolvente. En el caso de la síntesis de los compuestos **4** y **5** fue necesario realizar una modificación a las técnicas informadas en literatura. En estos casos, con el objeto de eliminar el azufre elemental sin reaccionar (ver sección 5.2.2), los productos se disolvieron en tolueno y se agregó un exceso de tributilfosfina para formar P(S)ⁿBu₃. Este producto es altamente soluble en hexano y es fácil de eliminarlo del producto principal lavándolo con este disolvente una

vez que se evapora el tolueno.

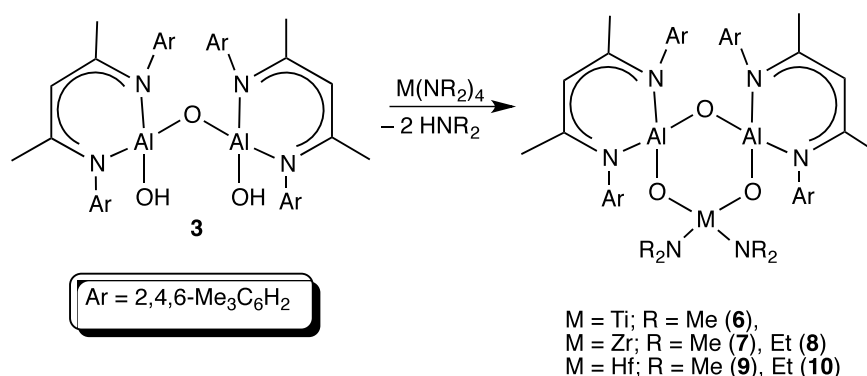
La caracterización de los productos se llevó a cabo mediante resonancia magnética nuclear de ^1H y la determinación de sus puntos de fusión, estos datos coincidieron con aquellos informados en la literatura. Es importante destacar que la espectroscopia por RMN ^1H es de gran utilidad para el fácil seguimiento y la determinación de la pureza de los productos. Particularmente la señal correspondiente al hidrógeno de la posición γ del esqueleto del ligante β -dicetiminato. Asimismo, la desaparición de las señales a baja frecuencia correspondientes a los grupos EH ($\delta -0.64$ para **3**, $\delta -1.47$ para **4** y $\delta -0.81$ para **5**) sugiere la sustitución del protón. Por otro lado, la espectroscopia de IR proporciona información relevante debido a que la evidencia de la ausencia de la banda de vibración de los grupos EH de los ligantes en 3650 , 2561 y 2559 cm^{-1} para **3**, **4** y **5**, respectivamente.

5.2. Estudios reactividad del alumoxano $[\{^{\text{Me}}\text{LAl}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**3**) y del sulfuro de aluminio $[\{^{\text{Me}}\text{LAISH}\}_2(\mu\text{-S})]$ (**5**).

5.2.1. Estudio de la reactividad del alumoxano $[\{^{\text{Me}}\text{LAl}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**3**) con metales del grupo 4 (Ti, Zr, Hf).

Preparación de los compuestos $[\{^{\text{Me}}\text{LAlO}\}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-M}(\text{NR}_2)_2)]$ ($M = \text{Ti}, R = \text{Me}$ (**6**); $M = \text{Zr}, R = \text{Me}$ (**7**), **Et** (**8**); $M = \text{Hf}, R = \text{Me}$ (**9**), **Et** (**10**)).

La formación de los sistemas heterobimetálicos con metales del grupo 4 se llevó a cabo mediante reacciones ácido-base entre $[\{^{\text{Me}}\text{LAl}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**3**) y los amiduros $\text{M}(\text{NR}_2)_4$ ($M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}; R = \text{Me}, \text{Et}$) dirigida por la liberación de la amina volátil correspondiente (Esquema 5.2). Las condiciones de reacción para obtener los compuestos **6–10** y los rendimientos con que se obtienen dependen sustancialmente de la naturaleza del metal y del grupo R presentes en el amiduro.



Esquema 5.2. Síntesis de los sistemas heterobimetálicos **6–10** a partir del alumoxano **3** con amiduros del grupo 4.

La fuerza motriz para la obtención de estos compuestos es la alta afinidad existente entre los metales del grupo 4 y el oxígeno, favoreciendo la ruptura del enlace M–N y la formación del enlace M–O [(entropía promedio de enlace M–N $\{M = \text{Ti} (464 \text{ kJmol}^{-1}); \text{Zr} (565 \text{ kJmol}^{-1}); \text{Hf}$

(534 kJmol⁻¹) y M–O {M = Ti (662 kJmol⁻¹); Zr (760 kJmol⁻¹); Hf (791 kJmol⁻¹)}.^[113–115] Además, la liberación de una amina volátil (NHMe₂, NHEt₂) como subproducto también favorece la formación de los productos.

Un aspecto importante a destacar es cuando se hace reaccionar **3** con Ti(NMe₂)₄ a temperatura ambiente con tolueno o THF, la reacción no procede. Sin embargo, cuando esta reacción se lleva a cabo en reflujo de THF se produce [(^{Me}LAIO)₂(μ-O)(Ti(NMe₂)₂)] (**6**). Por otro lado, la reacción entre **3** y Ti(NEt₂)₄ no procede bajo las mismas condiciones utilizadas con Ti(NMe₂)₄, aislándose únicamente las materia primas. Un comportamiento similar se observó al hacer reaccionar el galoxano [{^{Me}LGa(OH)₂(μ-O)] con Ti(NEt₂)₄.^[116] Es posible argumentar que el mayor impedimento estérico de los grupos dietilamino en Ti(NEt₂)₄ (comparados con los grupos dimetilamino en Ti(NMe₂)₄) no favorecen el acercamiento de los grupos M'–OH (M' = Al o Ga) al centro metálico de titanio para permitir la formación de los productos correspondientes. Esta situación es distinta cuando se trata de los amiduros de los congéneres más pesados (Zr y Hf), ya que el tamaño mayor de estos átomos (con distancias de enlace M–N mayores), permite un mejor acercamiento de los grupos OH a los centros metálicos del grupo 4.

Los compuestos **6–10** son sólidos blancos solubles en disolventes clorados (CHCl₃, CH₂Cl₂) y con baja solubilidad en THF. Todos los compuestos obtenidos son sensibles al oxígeno y a la humedad y fueron caracterizados por espectrometría de masas, análisis elemental, espectroscopia de infrarrojo y resonancia magnética nuclear, los cuales se presentan a continuación.

Caracterización espectroscópica de los compuestos 6–10.

La información proporcionada por infrarrojo de los compuestos **6–10** carece de la vibración AlO–H, la cual aparece en 3650 cm⁻¹ en la materia prima **3**. Lo anterior sugiere que existe la sustitución de los átomos de hidrógeno por el metal del grupo 4.

El análisis de los espectros de masas (IE) de los compuestos **6–10** no exhiben los correspondientes iones moleculares [M⁺]. Sin embargo, los espectros de los compuestos **6**, **7** y **9** exhiben picos con *m/z* 860, 902 y 992, respectivamente, los cuales corresponden al fragmento [M–NMe₂]⁺. Asimismo, los compuestos **8** y **10** exhiben en sus espectros de masas los fragmentos correspondientes a [M–2NEt₂]⁺ en *m/z* 854 y 946, respectivamente.

Por otra parte, los espectros de resonancia magnética de ^1H de **6–10** exhiben las señales características de los ligantes β -dicetiminato desprotonados, además de que se pone en evidencia la ausencia de la señal correspondiente al grupo OH (ref. δ -0.64). Asimismo, los espectros de RMN ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ muestran las señales correspondientes a los grupo NR_2 . En la Tabla 5.1. se encuentran enlistadas las señales de los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ correspondiente al hidrógeno γ y a los grupos NR_2 de los compuestos **6–10** y son comparados con su precursor **3**.

Tabla 5.1. Datos selectos de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ correspondientes a los compuestos **3**, **6–10**.

Compuesto	$\gamma\text{-HC}$		NR_2	
	^1H	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	^1H	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
3 ^a	4.82, (s, 1H)	95.8	–	–
6	4.92, (s, 1H)	98.5	3.11 (s, 6H)	45.5
7	5.00, (s, 1H)	98.5	2.63 (s, 6H)	45.5
8	4.90, (s, 1H)	99.6	1.24 (t, 6H),	15.7
			3.12 (m, 4H)	45.9
9	5.04, (s, 1H)	98.4	2.61 (s, 6H)	44.3
10	5.12, (s, 1H)	99.0	0.93 (t, 6H),	16.7
			2.79 (m, 4H)	46.2

^aValores determinado en este trabajo

Caracterización estructural por estudios de difracción de rayos X: La estructura cristalina del compuesto 11.

En intentos para la obtención de monocristales de **6** se colocó una solución saturada de este compuesto en una mezcla de THF/ CH_2Cl_2 en presencia fortuita de agua, lo que condujo a la obtención de monocristales escasos que fueron identificados como el hidroxicloruro de aluminio [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\text{Cl})(\mu\text{-OH})\}_2$] (**11**) (Figura 5.1). El compuesto **11** es un producto de la descomposición del sistema heterobimetálico [$(\text{Me}^{\text{L}}\text{AlO})_2(\mu\text{-O})(\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2)$] (**6**), el cual posiblemente se formó como un subproducto de la hidrólisis de **6**, ya que además de los cristales **11** se logró identificar también el ligante libre $\text{Me}^{\text{L}}\text{LH}$. La ruta probable de formación de **11** involucra la hidrólisis de la

unidad Al-O-Al para formar grupos monometálicos Al-OH. Asimismo, los átomos de cloro presente en esta estructura provienen probablemente del diclorometano, el cuál se conoce que se hidroliza lentamente en presencia de H₂O generando HCl. Aunado a lo anterior, nuestro grupo de investigación ha informado sobre la hidrólisis de compuestos de coordinación derivados de amiduros de titanio, los cuales sufren descomposiciones complejas en presencia de THF húmedo.^[117] No obstante, sin el seguimiento de la descomposición de **6** a **11**, no es posible proponer de manera inequívoca un mecanismo para esta transformación.

El compuesto **11** cristalizó en el sistema cristalino triclinico $P\bar{1}$ con media molécula en la unidad asimétrica. Las distancias y ángulos de enlace selectos se encuentran enlistados en la Tabla 5.2.

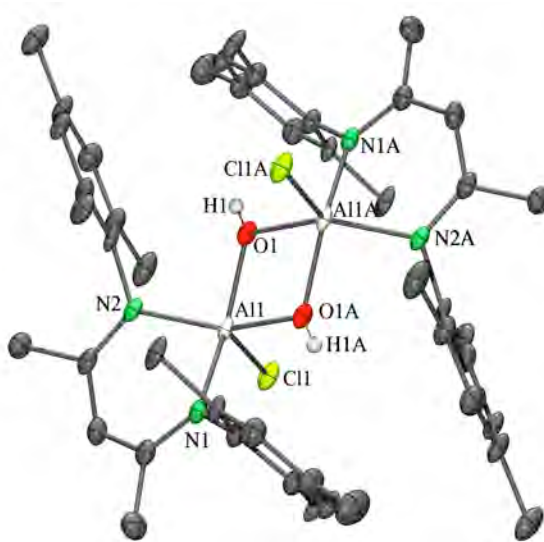


Figura 5.1. Estructura molecular de $[LAl(Cl)(\mu-OH)_2]$ (**11**) con elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad, los átomos de hidrógeno (con excepción de los OH) se han omitido para efectos de claridad.

Tabla 5.2. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) selectos para el compuesto **11**.

Al(1)–Cl(1)	2.176(2)	O(1A)-Al(1)-N(1)	90.5(1)
Al(1)–O(1)	1.835(3)	O(1)-Al(1)-N(2)	91.0(1)
Al(1)–O(1A)	1.851(3)	O(1A)-Al(1)-N(2)	153.6 (2)
Al(1)–N(1)	1.932(4)	N(1)-Al(1)-N(2)	91.9(2)
Al(1)–N(2)	1.952(4)	O(1)-Al(1)-Cl(1)	103.9(1)
Al(1)–Al(1A)	2.937(3)	O(1A)-Al(1)-Cl(1)	101.5(1)
O(1)–Al(1A)	1.851(3)	N(1)-Al(1)-Cl(1)	104.7(1)
N(1)–C(2)	1.329(5)	N(2)-Al(1)-Cl(1)	103.3(1)
N(1)–C(6)	1.440(5)	O(1)-Al(1)-Al(1A)	37.3(1)
N(2)–C(4)	1.326(5)	O(1A)-Al(1)-Al(1A)	37.0(1)
O(1)-Al(1)-O(1A)	74.3(2)	N(1)-Al(1)-Al(1A)	123.0(1)
O(1)-Al(1)-N(1)	149.8(2)	N(2)-Al(1)-Al(1A)	125.1(1)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes: #1-x+1,y,-z+1/2.

Cada centro de aluminio se encuentra coordinado a un ligante β -dicetiminato, un átomo de cloro y dos grupos hidroxilo, adoptando una geometría de pirámide de base cuadrada con un ligero grado de distorsión ($\tau = 0.06$).^[118] En este sentido, el átomo de cloro ocupa la posición apical y las posiciones basales están ocupadas por dos átomos de nitrógeno y dos átomos de oxígeno.

El anillo Al_2O_2 se encuentra en el centro de inversión y consecuentemente es esencialmente plano ($\Delta = 0.03 \text{ \AA}$). Asimismo, los dos átomos de hidrógeno del grupo hidroxilo están localizados dentro de este plano y los dos átomos de cloro se encuentran en conformación *anti*. Cabe señalar que el compuesto **11** es isomorfo con el hidroxifluoruro de aluminio [$\{\text{Me}\text{LAl}(\text{F})(\mu\text{-OH})\}_2$] obtenido por nuestro grupo de investigación mediante la hidrólisis del alumoxano difluoruro [$\{\text{Me}\text{LAl}(\text{F})\}_2(\mu\text{-O})$].^[119]

Las distancias de enlace Al–O(H) [1.835(1) y 1.851(2) Å] se encuentran dentro del intervalo observado para hidróxidos de aluminio puente [1.787(3)–2.086(4) Å],^[23,25,26,120] son semejantes a los observados en [$\{\text{Me}\text{LAl}(\text{F})\}_2(\mu\text{-O})$] [1.847(1) y 1.850(2) Å] y son más cortos que los presentes en su análogo [$\{\text{iPr}\text{LAl}(\text{Cl})(\mu\text{-OH})\}_2$] [1.875(1) y 1.886(1) Å],^[121] pero más largos que aquellos existentes en [$\{\text{iPr}\text{LAl}(\text{OH})_2(\mu\text{-O})\}_2$]^[122] [1.738(3) y 1.741(3) Å] y en el dihidróxido de aluminio

$[\text{iPr}^{\text{LAl}}(\text{OH})_2]$ [1.697(2) y 1.711(2) Å].^[123]

El ángulo O-Al-O en **11** [74.3(2)°] es comparable con aquel que se presenta en $[\text{Me}^{\text{LAl}}\text{C}_6\text{H}_5(\mu\text{-OH})_2]$ [72.8(1)°]^[124] y en $[\text{iPr}^{\text{LAl}}\text{Cl}(\mu\text{-OH})_2]$ [72.5(1)°]^[121] pero más pequeño que $[\{\text{Mes}_2\text{Al}(\mu\text{-OH})\}_2(\text{thf})_2]$ [80.8(1)°],^[25] $[(\text{tBu})_2\text{Al}(\mu\text{-OH})_3]$ [97.9(2)-98.1(2)°],^[120] $[\{\text{Me}^{\text{LAl}}(\text{F})(\mu\text{-OH})\}_2]$ [106.6(1)°] y $[\{\text{iPr}^{\text{LAl}}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$ [112.3(1)°].^[122]

La distancia de enlace Al-Cl en **11** corresponde a 2.176(2) Å la cual es comparable con aquella presente en $[\{\text{iPr}^{\text{LAl}}(\text{Cl})(\mu\text{-OH})\}_2]$ [2.189(1) Å]. Los átomos de cloro y el átomo de fluor en **11**, en $[\{\text{iPr}^{\text{LAl}}(\text{Cl})(\mu\text{-OH})\}_2]$ y en $[\{\text{Me}^{\text{LAl}}(\text{F})(\mu\text{-OH})\}_2]$ se encuentran en posición *anti* respecto al plano definido por los átomos $\text{Al}_2\text{O}_2\text{H}_2$.

Los compuestos $[\{\text{iPr}^{\text{LAl}}(\text{Cl})(\mu\text{-OH})\}_2]$, $[\{\text{Me}^{\text{LAl}}(\text{F})(\mu\text{-OH})\}_2]$ y **11** se obtuvieron usando distintas metodología. El compuesto $[\{\text{Me}^{\text{LAl}}(\text{F})(\mu\text{-OH})\}_2]$ se obtuvo por nuestro grupo de investigación mediante la hidrólisis del alumoxano difluoruro $[\{\text{Me}^{\text{LAl}}(\text{F})\}_2(\mu\text{-O})]$ mientras que el compuesto $[\{\text{iPr}^{\text{LAl}}(\text{Cl})(\mu\text{-OH})\}_2]$ se obtuvo a través de la hidrólisis de $[\{\text{iPr}^{\text{LAl}}\text{Cl}\}_2(\mu\text{-O})]$ en presencia de un equivalente del carbeno N-heterocíclico 1,3-isopropil-4,5-dimetil imidazol-2-ilideno.

En lo que respecta a la caracterización de los compuestos **6–10**, no fue posible obtener cristales adecuados para realizar estudios de difracción de rayos X de monocristal, en gran medida debido a su limitada solubilidad y la tendencia a sufrir descomposición cuando permanecen en solución en disolventes clorados (CHCl_3 , CH_2Cl_2).

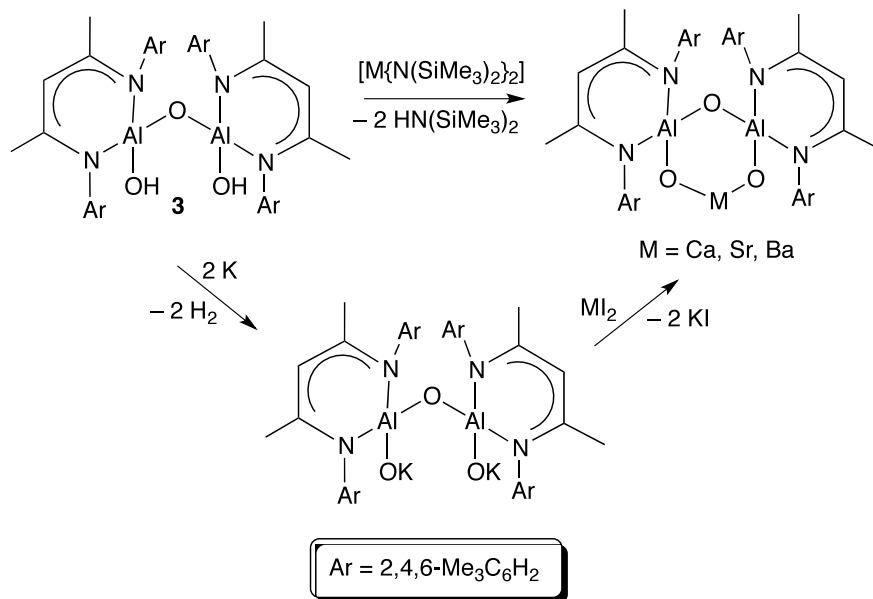
5.2.2. Estudio de la reactividad del alumoxano $[\{\text{Me}^{\text{LAl}}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**3**) con metales alcalinotérreos (Ca, Sr, Ba).

Preparación de los compuestos $[\{\text{Me}^{\text{LAl}}\text{O}\}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-M})]$ (M= Ca, Sr, Ba).

Como una extensión del estudio de la reactividad de los alumoxanos moleculares con amiduros metálicos, nos interesamos en la preparación de sistemas heterobimetálicos de tipo $[\{\text{Me}^{\text{LAl}}\text{O}\}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-M})(\text{thf})_n]$ (M= Ca, Sr, Ba). Lo anterior se hizo con la intención de aprovechar la alta oxofilia de los metales alcalinotérreos y la alta reactividad de los amiduros derivados de estos metales.

Tomando en consideración lo anterior, se planteó el estudio de la reactividad de **3** con los amiduros $[\text{M}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})_2]$ (M = Ca, Sr, Ba).

Primeramente, se hizo reaccionar el alumoxano **3** con los amidruos $[M\{N(SiMe_3)_2\}_2(thf)_2]$ (M= Ca, Sr, Ba) en una relación 1:1 (Esquema 5.3).



Esquema 5.3. Estrategias de síntesis empleadas para la preparación de los sistemas $[(^{Me}LAIO)_2(\mu-O)(\mu-M)(thf)_n]$.

El análisis realizado a través de RMN de 1H de los productos de esta reacción, reveló para el caso del calcio, mezclas complejas de $[Ca\{N(SiMe_3)_2\}_2(thf)_2]$, $[(^{Me}LAIO)_2(\mu-O)(\mu-Ca)]$ y $[(^{Me}LAIO)_2(\mu-O)Ca\{N(SiMe_3)_2\}_2]$, así como de otras especies no identificables.

La formación de las especies anteriores se da por la existencia de un equilibrio de tipo Schlenk:



Esta situación ocurre comúnmente en compuestos heterolépticos derivados de metales alcalinotérreos y sigue una tendencia asociada con el tamaño del radio atómico del centro metálico y con el carácter electropositivo del metal, incrementándose conforme se desciende en el grupo (Mg al Ba).

Lo anterior es consistente con lo observado para los congéneres más pesados, Sr y Ba, donde se formaron productos que no fueron posibles identificar. Además de la presencia del equilibrio de Schlenk antes mencionado, se suma la dificultad de obtener los precursores metálicos $M[N(SiMe_3)_2]_2$ libres de la sal de potasio $KN(SiMe_3)_2$,^[125] lo cual está asociado también con el tamaño de radios iónicos del metal.

Un comportamiento similar a éste se encuentra documentado en la literatura para el ligante 2- $\{(1,4,7,10\text{-tetraoxa-13-azaciclo-pentadecan-13-il)metil}\}$ -4,6-di-tert-butilfenol.^[126]

Debido a las dificultades anteriores, se estudió una segunda estrategia de síntesis que involucró la reacción de metátesis entre la sal doble de potasio de **3** y los yoduros MI_2 ($M = Ca, Sr, Ba$) (Esquema 5.3).

Primeramente, se sintetizó la sal doble de potasio haciendo reaccionar dos equivalentes de potasio metálico con **3** en THF. La formación de $[\{\text{MeLAIO}\}_2(\mu\text{-O})K_2(\text{thf})_n]$ fue identificado por el consumo del potasio metálico y el cambio de coloración de la solución de incolora a amarilla. Además, el compuesto fue aislado y su espectro de RMN de 1H exhibió todas las señales correspondientes al alumoxano doblemente desprotonado (desaparición de la señal a -0.64 ppm que corresponde al protón del grupo $AlO-H$) así como la presencia de THF coordinado, lo que sugiere la presencia de iones metálicos. Cabe señalar que la sal $[\{\text{MeLAIO}\}_2(\mu\text{-O})K_2(\text{thf})_n]$ resultó poco estable, por lo cual para la síntesis de los sistemas heterobimetálicos se formó esta sal *in situ* y después de filtrar la mezcla con Celita, se procedió a la adición del yoduro correspondiente, MI_2 ($M = Ca, Sr, Ba$).

Los sólidos obtenidos de estas reacciones se analizaron por espectroscopia de RMN de 1H y exhibieron mezclas complejas de las cuales sólo se pudo identificar la presencia de ligante libre MeLH en los tres casos, además de la presencia de material insoluble en el caso de la reacción con bario.

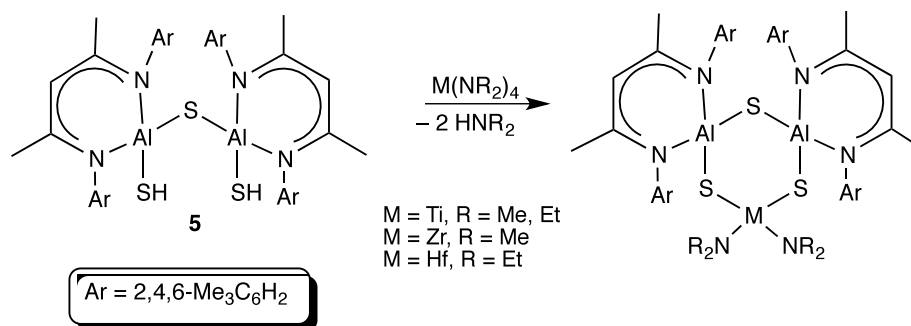
Cabe señalar que de un lote de la reacción de $[\{\text{MeLAIO}\}_2(\mu\text{-O})K_2(\text{thf})_n]$ con SrI_2 se pudo aislar (con 10 % de rendimiento) e identificar a través de RMN de 1H el compuesto $[\{\text{MeLAIO}\}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-Sr})(\text{thf})_2]$ (**12**). Sin embargo, la reproducción de la síntesis resultó compleja y por tal motivo sólo se pudo caracterizar por la técnica anterior.

Considerando el comportamiento anterior, es claro que diversos factores influyen en la formación de los sistemas $[\{\text{MeLAIO}\}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-M})(\text{thf})_n]$ ($M = Ca, Sr, Ba$), además de la estabilidad de los enlaces $M-O$. Al respecto, es importante señalar estudios de reactividad de **3** realizados por nuestro grupo de investigación con amiduros de lantánidos también produjeron resultados negativos.^[127] Tomando en consideración que los radios iónicos de los metales del grupo 2 [Ca^{2+} , 114 pm; Sr^{2+} 132 pm; Ba^{2+} , 149 pm], son significativamente mayores que aquellos de los metales de grupo 4 [Ti^{4+} , 56 pm; Zr^{4+} , 73 pm; Hf^{4+} 72 pm], con los cuales exitosamente se han sintetizado sistemas heterobimetálicos del tipo $[\{\text{MeLAIO}\}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-M})]$ y $[\{\text{MeLAIS}\}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-M})]$.

M)], es posible sugerir que el ángulo de mordida de los alumoxanos no favorece la coordinación de los metales con radio grandes, independientemente de la estabilidad de los enlace M–O resultantes. Lo anterior se ve sustentado también en resultados obtenidos por nuestro grupo de investigación, donde se obtuvieron los sistemas derivados de lantánidos [$\{\text{MeLAIS}\}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-Ln})$] (Ln = Nd, Sm, Gd–Dy, Er, Yb), cuyos radios iónicos varían de 112–101 pm. En este tenor, intentos por obtener los sistemas heterobimetálicos con lantano y cerio fallaron, probablemente debido a la magnitud de sus radios iónicos, 117 y 115 pm, respectivamente.^[128]

5.2.3. Estudio de la reactividad del sulfuro de aluminio [$(\text{MeLAISH})_2(\mu\text{-S})$] (**5**) con amiduros de metales del grupo 4 [$\text{M}(\text{NR}_2)_4$] (M = Ti, Zr, Hf; R = Me, Et).

Se estudiaron las reacciones entre el sulfuro de aluminio **5** y los amiduros del grupo 4 para obtener los respectivos sistemas heterobimetálicos (Esquema 5.4).



Esquema 5.4. Reacciones estudiadas con el sulfuro de aluminio **5** y los amiduros de metales del grupo 4.

Los productos aislados de la reacción entre **5** y $\text{M}(\text{NMe}_2)_4$ (M = Ti, Zr) y $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ son compuestos con baja solubilidad en disolventes orgánicos, lo cual dificultó su caracterización. En general, los resultados espectroscópicos sugieren la obtención de productos cíclicos o de cadenas de azufre insertadas en los grupos SH. Lo anterior se propone con base en los resultados observados a través espectroscopia de IR donde se observa la desaparición de la banda correspondiente al grupo SH, así como a través de estudios RMN de ^1H en donde no se observa las señales correspondientes a los grupos SH o los grupos amiduros. Resultados similares se

presentan durante la síntesis de los calcogenuros de aluminio [$\{2-(\text{Et}_2\text{NCH}_2)-6\text{-MeC}_6\text{H}_3\}\text{AlSe}\}_2$,
[⁴²][^{iPr}LAl(μ -E)₂Al^{iPr}L] (E = S, Se, Te),^[38] [^{iPr}LAl(μ -S₃)₂Al^{iPr}L].^[129]

No obstante, fue posible aislar el sistema heterobimetálico [(^{Me}LAlS)₂(μ -S)(Ti(NEt₂)₂)] (**21**), el cual se obtuvo con muy bajo rendimiento (10%) de la reacción entre **5** y Ti(NEt₂)₄ en THF a temperatura ambiente.

El espectro de infrarrojo del compuesto **21** exhibe las bandas características del sulfuro de aluminio **5** pero sin la presencia de la banda de elongación del SH (ν 2559 cm⁻¹). El espectro de RMN de ¹H de **21** exhibe una de las señales correspondiente al ligante β -dicetiminato desprotonado sin que exista evidencia de la señal en δ -0.81 correspondiente a los grupos SH. Las señales de los protones aromáticos en posición *meta* se observan como dos multipletes anchos en δ 6.89, 6.92 mientras que el hidrógeno γ se encuentra en δ 4.95. Además, las señales múltiples ubicadas en δ 1.08 y 3.56 indican claramente la presencia de dos grupos NEt₂, considerando relación entre la integración del grupo γ -CH y los grupos alquílicos. La presencia de los grupos NEt₂ también se confirmó con la presencia de las señales en δ 14.7 y 47.3 en el espectro de RMN de ¹³C{¹H} de **21**.

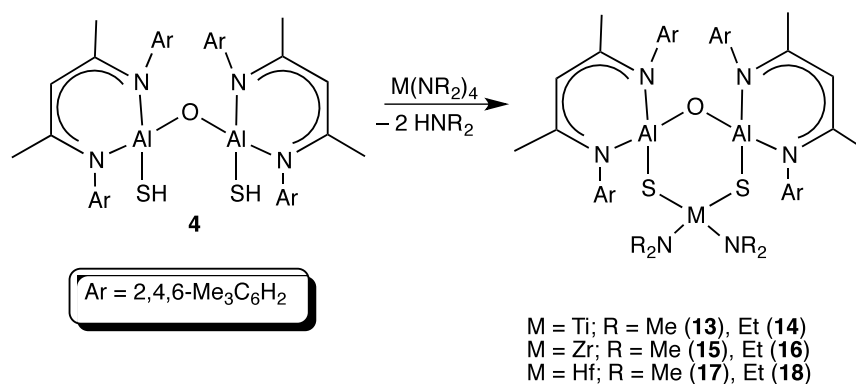
5.3. Reacciones del alumoxano $[\{^{\text{Me}}\text{LAl}(\text{SH})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**4**) con metales de transición y tierras raras para la obtención de sistemas heterobimetálicos.

5.3.1. Estudio de la reactividad del alumoxano $[\{^{\text{Me}}\text{LAl}(\text{SH})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**4**) con metales del grupo 4 (Ti, Zr, Hf).

Preparación de los compuestos $[\{^{\text{Me}}\text{LAlS}\}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-M}(\text{NR}_2)_2)]$ ($M = \text{Ti}$, $R = \text{Me}$ (**13**), Et (**14**); $M = \text{Zr}$, $R = \text{Me}$ (**15**), Et (**16**); $M = \text{Hf}$, $R = \text{Me}$ (**17**), Et (**18**)).

La formación de los sistemas heterobimetálicos con metales del grupo 4 se llevó a cabo mediante reacciones ácido-base entre $[\{^{\text{Me}}\text{LAl}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**3**) y los amiduros $\text{M}(\text{NR}_2)_4$ ($M = \text{Ti}$, Zr , Hf ; $R = \text{Me}$, Et) dirigida por la liberación de la amina volátil correspondiente (Esquema 5.2). Las condiciones de reacción para obtener los compuestos **6–10** y los rendimientos con que se obtienen dependen de sustancialmente de la naturaleza del metal y del grupo R presentes en el amiduro.

Para llevar a cabo la reacción del alumoxano **4** con los amiduros $\text{M}(\text{NR}_2)_4$ ($M = \text{Ti}$, Zr , Hf ; $R = \text{Me}$, Et), la adición se llevó a cabo en tolueno a $-79\text{ }^\circ\text{C}$ y la mezcla de reacción se agitó a temperatura durante 4 horas. Los sistemas heterobimetálicos **13–18** se obtuvieron como sólidos altamente sensibles al aire y solubles en pentano, hexano y tolueno, con rendimientos que oscilan de moderados a buenos (76 al 91 %) (Esquema 5.5).



Esquema 5.5 Síntesis de los sistemas heterobimetálicos **13–18**.

Las condiciones de reacción utilizadas para obtener los compuestos **13–18** ($-79\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4 horas) varían significativamente respecto a aquéllas utilizadas en la síntesis de **6–10**, [$^{\text{Me}}\text{LAlO}$] $_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-M}(\text{NR}_2)_2)$ (M = Ti, Zr, Hf) ($66\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Ti) y $-79\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zr, Hf), 12 horas) (ver sección 5.2.1).

Este comportamiento se debe posiblemente a diferencia en la acidez del grupo Al–EH (E = O, S) presente en los alumoxanos, ya que de forma general es más reactivo [$^{\text{Me}}\text{LAl}(\text{SH})$] $_2(\mu\text{-O})$ (**4**) que [$^{\text{Me}}\text{LAl}(\text{OH})$] $_2(\mu\text{-O})$ (**3**) en la formación de sistemas heterobimetálicos de tipo [$^{\text{Me}}\text{LAlE}$] $_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-M})$ (E = O, S). El incremento de la reactividad de los alumoxanos como una función de la acidez del grupo Al–OH, encuentra también sustento en las diferencias de reactividad observadas entre **3** y la de homólogo más pesado [$^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{OH})$] $_2(\mu\text{-O})$, frente a los amiduros del grupo 4, $\text{M}(\text{NR}_2)_4$ (M = Ti, Zr, Hf; R=Me, Et).^[116] En este caso, la formación de los galoxanos heterobimetálicos [$^{\text{Me}}\text{LGaO}$] $_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-M}(\text{NR}_2)_2)$ (M = Ti, Zr, Hf) se obtienen en condiciones suaves de reacción (-79°C). Lo anterior puede racionalizarse en términos del incremento de la acidez que ocurre en los grupos funcionales $\text{M}'\text{-OH}$ ($\text{M}' = \text{Al, Ga}$), conforme se desciende en el grupo 13.

Caracterización espectroscópica de los compuestos 13–18.

Los compuestos **13–18** fueron caracterizados por espectroscopia de infrarrojo, resonancia magnética nuclear (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$), espectrometría de masas, análisis elemental por combustión y por estudios de difracción de rayos X de monocristal.

Es importante puntualizar que la síntesis del compuesto **14** fue informado previamente por nuestro grupo de investigación usando una metodología similar.^[127] No obstante el rendimiento fue inferior (49 %) al obtenido en este trabajo (82 %) y por tal motivo la síntesis de **14** se informa en este trabajo. Asimismo, en dicho trabajo se obtuvo la estructura cristalina de **14** pero la calidad de los datos cristalográficos sólo permitió la obtención de un modelo molecular con lo cual no se pudieron discutir los parámetros geométricos de la molécula.

Los compuestos [$^{\text{Me}}\text{LAlS}$] $_2(\mu\text{-O})(\text{M}(\text{NR}_2)_2)$ (M = Ti, Zr, Hf; R = Me, Et) (**13–18**) carecen de la banda de vibración debida al enlace AlS–H a 2561 cm^{-1} perteneciente a su precursor **4**, lo cual sugiere la sustitución del átomo de hidrógeno por el metal. Este resultado es coherente con el que exhibe la RMN de ^1H , donde no se observan las señales a desplazamientos bajos correspondientes de los grupos EH. Los espectros de RMN ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ muestran las señales

características del ligante β -dicetiminato y las señales correspondientes a los grupos alquilo del fragmento NR_2 . En general, los espectros de RMN de 1H y $^{13}C\{^1H\}$ de los compuestos **6–10** y **13–18**, son notablemente similares, observándose pequeñas diferencias en los desplazamientos químicos. En la Tabla 5.3 se muestra las señales características de RMN 1H y $^{13}C\{^1H\}$ de los compuestos **13–18**.

Tabla 5.3. Datos selectos de RMN de 1H y $^{13}C\{^1H\}$ correspondientes a los compuestos **4**, **13–18**.

Compuesto	$\gamma-HC$		NR_2	
	1H	$^{13}C\{^1H\}$	1H	$^{13}C\{^1H\}$
4^a	4.93, (s, 1H)	96.9	–	–
13	5.12, (s, 1H)	98.3	2.79 (s, 6H)	45.8
14^a	5.13, (s, 1H)	98.6	0.93 (t, 6H), 3.23(m, 4H)	14.5 47.5
15	5.08, (s, 1H)	98.3	2.42 (s, 6H)	45.8
16	5.31, (s, 1H)	99.6	0.63 (t, 6H), 2.92 (m, 4H)	14.5 43.7
17	5.09, (s, 1H)	99.5	2.92 (s, 6H)	44.4
18	5.35, (s, 1H)	99.6	0.96 (t, 6H), 3.25 (m, 4H)	14.5 43.7

^aValores determinado en este trabajo

Por otra parte, los espectros de masas adquiridos por ionización por eletrospray (EM-ESI) de los sistemas heterobimetálicos muestran los cúmulos de picos con las contribuciones isotópicas correspondientes a los iones moleculares $[M+H]^+$ (**13–17**) y $[M+Na]^+$ (**18**).

Caracterización estructural de los compuestos por estudios de difracción de rayos X

Se obtuvieron monocristales de calidad suficiente para estudios de difracción de rayos X a partir de una solución saturada de **13** en tolueno y de **14** a partir de una mezcla de THF y dietiléter a -32 °C. El compuesto **13** cristalizó en el grupo espacial triclínico $P\bar{1}$ con una molécula del

compuesto y 1.5 moléculas de tolueno. Por otra parte, **14** cristalizó en el grupo espacial ortorrómbico $Pna2_1$ con una molécula de **14** y 0.85 moléculas de THF y 0.15 moléculas de dietiléter en la unidad asimétrica.

Los alumosulfuros de titanio **13** y **14** exhiben anillos Al_2OS_2Ti de seis miembros con conformaciones no planas con una desviación de la planaridad (Δ) correspondiente a 0.11 y 0.18 Å, respectivamente. En ambos compuestos los átomos de titanio y aluminio exhiben una geometría tetraédrica ligeramente distorsionada (Figura 5.2).

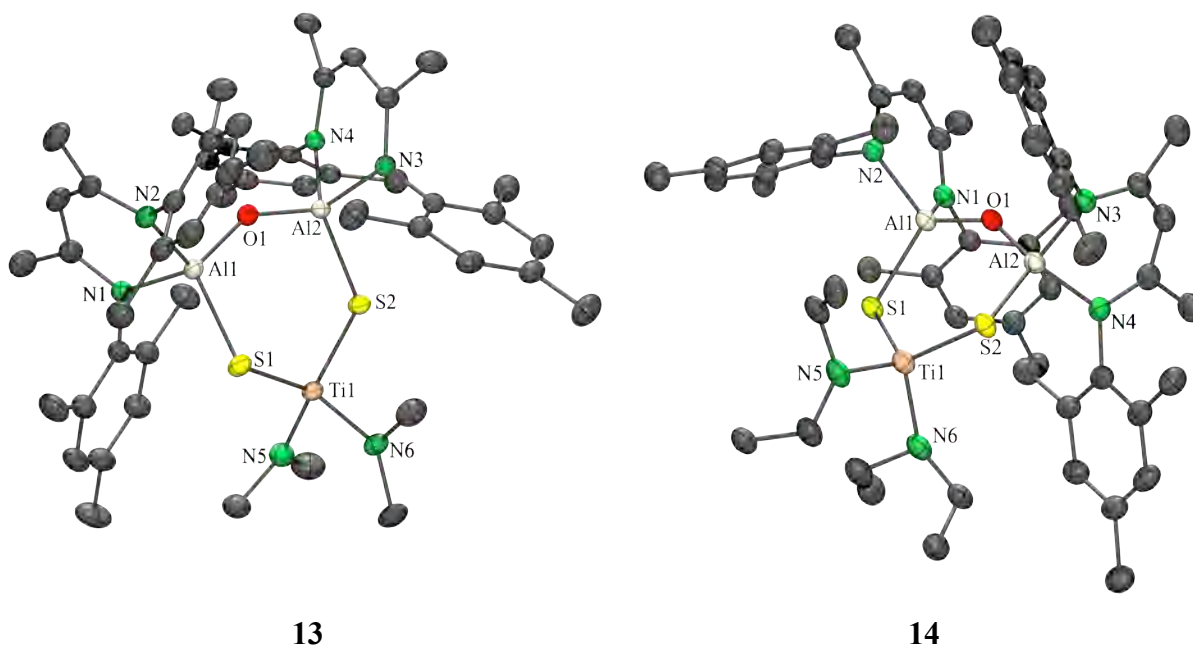


Figura 5.2. Estructuras moleculares de los compuestos **13** y **14** con elipsoides térmicos al 30 % y 50% de probabilidad, respectivamente. Los átomos de hidrógeno se han omitido para efectos de claridad.

Las distancias de enlace Ti–S en **13** [2.318(2) y 2.330(2) Å] y en **14** [2.276(2), 2.336(2) Å], son significativamente más cortas que las observadas en los sistemas heterobimetálicos [$^{iPr}LAl(\mu-S)_2TiCp_2$] [$^{iPr}L = CH\{CMe(NAr)\}_2^-$, Ar = 2,6- $^{iPr}_2C_6H_3$] [2.416(1) y 2.473(1) Å]^[104] y [Cp($^{iPr}_3PN$)Ti(SR)₂(AlMe₂)(C)(AlMe)] (R= Ph, Bz, tBu) [2.410(2)–2.503(2) Å].^[111] Los ángulos de enlace S(1)-Ti-S(2) en **13** [119.4(2)°] y **14** [120.5(1)°] son comparables con los anillos de sulfuros de titanio de seis miembros [(tBu_3PN)₂Ti(η^2 -S₅)] [121.8(2)]^[112] pero significativamente más obtusos que los ángulos informados para [CpTi₂(S₅)] [94.6(1)°].^[130] Los ángulos Al(1)-O(1)-

Al(2) en **13** [144.5(1)°] y **14** [142.9(2)°] son más cerrados que los presentes en el alumoxano hidrosulfuro [$\{\text{MeLAl}(\text{SH})\}_2(\mu\text{-O})$] (**4**) [155.2(2)°].^[8] Las distancias y ángulos de enlace selectos de **13** y **14** se muestran en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) selectos para los compuestos **13** y **14**.

	13	14
Al(1)–O(1)	1.702(2)	1.702(4)
Al(2)–O(1)	1.699(2)	1.703(4)
Al(1)–S(1)	2.233(2)	2.222(2)
Al(2)–S(2)	2.221(2)	2.206(2)
Ti(1)–N(5)	1.874(2)	1.890(4)
Ti(1)–N(6)	1.886(2)	1.892(4)
Ti(1)–S(1)	2.318(2)	2.336(2)
Ti(1)–S(2)	2.330(2)	2.276(2)
Al(1)-O(1)-Al(2)	144.5(1)	142.9(2)
N(1)-Al(1)-N(2)	95.9(1)	95.1(2)
O(1)-Al(1)-S (1)	112.2(1)	114.1(2)
O(1)-Al(2)-S(2)	114.7(1)	116.9(2)
S(1)-Ti(1)-S(2)	119.4(2)	120.5(1)
N(5)-Ti(1)-N(6)	98.8(2)	102.5(3)
S(1)-Ti(1)-N(5)	112.5(1)	111.3(2)
S(1)-Ti(1)-N(6)	104.4(1)	105.8(1)
S(2)-Ti(1)-N(5)	109.8(1)	106.6(2)
S(2)-Ti(1)-N(6)	109.8(1)	108.8(1)

Los primeros intentos por obtener monocristales del compuesto **13**, a partir de una solución saturada de THF, condujo a la obtención de monocristales del alumoxano polisulfuro [$\{\text{MeLAl}(\mu\text{-O})\}\{\mu\text{-(S}_4)\}\text{Al}^{\text{Me}}\text{L}$] (**19**). El compuesto **19** se origina a partir de la descomposición de **13** en presencia de azufre elemental, procedente del exceso utilizado en la preparación de **4**. Por lo anterior, la preparación de los compuestos **13–18** se realizó a partir de alumoxano **4** preparado con una modificación en el método informado en la literatura para eliminar cualquier traza de azufre elemental (ver sección 5.1).

El compuesto **19** cristalizó en el sistema cristalino monoclinico con el grupo espacial $C2/c$

conteniendo media molécula del compuesto y una molécula de THF en la unidad asimétrica. Asimismo, el compuesto **19** contiene 6 % de impureza en la forma de un alumoxano polisulfuro con cadena $\mu\text{-(S}_5\text{)}^{2-}$ [$\{\text{MeLAl}(\mu\text{-O})\{\mu\text{-(S}_5\text{)}\}\text{Al}^{\text{Me}}\text{L}\}$] (**19a**) (Figura 5.3). Este tipo de estructura fue informada anteriormente por nuestro grupo de investigación como parte de un cocrystal integrado por 65 % de **19** y 35 % de **4**, el cual se obtuvo de una mezcla de reacción de **4** con *n*-butil litio, presumiblemente con la presencia de trazas de azufre elemental.^[131] En ambos ejemplos el empaquetamiento cristalino está dominado por la estructura del polisulfuro de aluminio **19**.

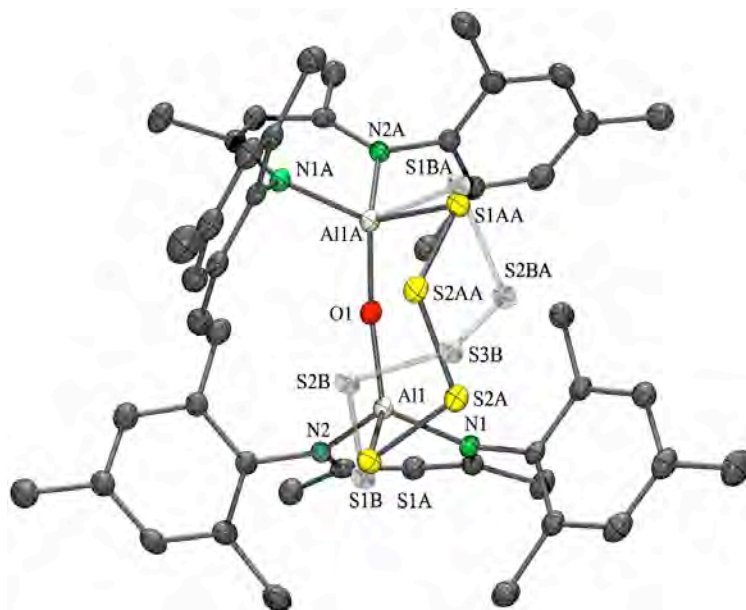


Figura 5.3. Estructura molecular de **19** conteniendo 6% de **19a** (en gris). Elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad, los átomos de hidrógeno se han omitido para efectos de claridad.

Los átomos de aluminio en **19** exhiben una geometría tetraédrica y se encuentran unidos mediante un átomo de oxígeno y una cadena de polisulfuro ($\mu\text{-S}_4\text{)}^{2-}$ generando un anillo de siete miembros. En lo concerniente a la estructura básica, el compuesto [${}^i\text{PrLAl}\{\mu\text{-(S}_3\text{)}\}\text{]}_2$ (${}^i\text{PrL} = \text{CH}[\text{CMe}(\text{NAr})]_2^-$; Ar = 2,6- ${}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) es el único otro ejemplo descrito en la literatura que involucra un polisulfuro de aluminio formado por dos átomos de aluminio enlazados mediante una cadena $\mu\text{-(S}_n\text{)}^{2-}$.^[129]

La distancia de enlace Al–O [1.685(1) Å] y el ángulo Al–O–Al [159.2(2)°] son comparables con aquellos observados en el alumoxano sulfuro **4**, 1.687(1) Å y 155.2(2)°, respectivamente. La

distancia de enlace Al–S [2.254(1) Å] es comparable con aquellas presentes en el compuesto **4** [2.231(1) Å] y en el polisulfuro [^{iPr}LAAl{μ-(S₃)}]₂ [2.223(1), 2.248(1) Å]. De la misma manera, las distancias de enlace S–S en la unidad (μ-S₄²⁻) de **19** [2.081(1), 2.046(1) Å] son semejantes a las observadas en la cadena (μ-S₃²⁻) de [^{iPr}LAAl{μ-(S₃)}]₂ [2.095(1), 2.073(1) Å]. Las distancias y ángulos de enlace más significativos se encuentran enlistados en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) selectos para el compuesto **19**.

Al(1)–O(1)	1.685(1)	O(1)–Al(1)–N(1)	118.3(1)
Al(1)–N(1)	1.896(2)	O(1)–Al(1)–N(2)	110.2(1)
Al(1)–N(2)	1.898(2)	N(1)–Al(1)–N(2)	96.4(9)
Al(1)–S(1B)	2.249(2)	O(1)–Al(1)–S(1B)	117.3(5)
Al(1)–S(1A)	2.254(1)	N(1)–Al(1)–S(1B)	107.0(8)
S(1A)–S(2A)	2.081(1)	N(2)–Al(1)–S(1B)	105.0(7)
S(2A)–S(2AA)	2.046(1)	O(1)–Al(1)–S(1A)	110.0(1)
S(1B)–S(2B)	2.062(16)	N(1)–Al(1)–S(1A)	108.8(1)
S(2B)–S(3B)	2.035(12)	N(2)–Al(1)–S(1A)	112.6(1)
S(3B)–S(2BB)	2.035(12)	Al(1)–O(1)–Al(1A)	159.2(2)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes: #1–x+1,y,–z+1/2.

Por otra parte, se obtuvieron monocristales de los compuestos **15–18** a partir de soluciones de THF (**15** y **16**) a –24 °C, una solución saturada de tolueno (**17**) y un mezcla de tolueno y dietiléter (**18**) a temperatura ambiente.

El compuesto **15** cristalizó en el grupo espacial triclinico $P\bar{1}$ con una molécula del compuesto y una molécula de THF en la unidad asimétrica. El compuesto **16** cristalizó en el grupo espacial monoclinico $C2/c$ con media molécula de **16** y media molécula de THF en la unidad asimétrica.

Por otra parte, el compuesto **17** cristalizó en el grupo espacial triclinico $P\bar{1}$ con dos moléculas cristalográficamente independientes de **17** y una molécula de tolueno en la unidad asimétrica. El compuesto **18** cristalizó en el grupo espacial monoclinico $C2/c$ con una mitad de la molécula y 0.41 moléculas de THF y 0.09 moléculas de tolueno en la unidad asimétrica. Las distancias de enlace interatómicas y los ángulos de enlace selectos de los compuestos **15–18** se encuentran enlistados en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) selectos para los compuestos **15–18**.

	15^a	16^b	17^{a,c}	18^b
Al(1)–O(1)	1.758(2)	1.761(1)	1.768(2)	1.765(2)
Al(X)–O(1)	1.758(2)	1.761(1)	1.754(2)	1.765(2)
Al(1)–S(1)	2.181(2)	2.181(2)	2.179(2)	2.179(2)
Al(X)–S(Y)	2.177(2)	2.181(2)	2.183(2)	2.179(2)
M(1)–N(Z)	2.047(4)	2.036(2)	2.024(2)	2.026(2)
M(1)–N(W)	2.029(4)	2.036(2)	2.013(2)	2.026(2)
M(1)–S(1)	2.531(2)	2.540(1)	2.521(2)	2.520(1)
M(1)–S(Y)	2.533(2)	2.540(1)	2.497(2)	2.520(1)
M(1)···O(1)	2.394(2)	2.399(2)	2.373(2)	2.361(2)
Al(1)–O(1)–Al(X)	166.1(2)	165.0(2)	163.2(2)	164.3(2)
N(1)–Al(1)–N(2)	96.1(1)	95.7(2)	96.3(2)	95.9(2)
O(1)–Al(1)–S(1)	99.0(1)	99.0(1)	98.4(2)	98.3(2)
O(1)–Al(X)–S(Y)	99.4(1)	99.0(1)	99.7(2)	98.3(2)
S(1)–M(1)–S(Y)	150.5(1)	150.1(1)	148.1(1)	151.3(1)
N(Z)–M(1)–N(W)	101.7(2)	98.6(2)	99.1(2)	98.7(2)
O(1)–M(1)–N(Z)	128.3(2)	130.7(1)	144.9(2)	130.7(1)
S(1)–M(1)–N(Z)	103.8(2)	93.9(1)	93.7(2)	94.2(1)
S(1)–M(1)–N(W)	95.8(2)	105.6(1)	107.8(2)	104.5(1)
S(Y)–M(1)–N(Z)	92.7(2)	105.6(1)	100.2(2)	104.5(1)
S(Y)–M(1)–N(W)	104.7(2)	93.9(1)	98.2(2)	94.2(1)

^aX = 2, Y = 2, Z = 5, W = 6. ^bX = 1A, Y = 1A, Z = 3, W = 3A. ^cValores correspondientes a la molécula A.

La característica más relevante de estas estructuras consiste en la presencia de la interacción transanular M···O (M = Zr, Hf) presente en las estructuras **15–18** (Figuras 5.4 y 5.5), lo cual contrasta con la ausencia de tal interacción en los compuestos de titanio. La existencia de esta interacción en los compuestos de zirconio y hafnio, pero no en los de titanio, puede ser justificada en términos del tamaño de los átomos y las restricciones geométricas impuestas por éstos, particularmente en el caso de **13** y **14**. Las distancias M–S [2.497(2)–2.540(1) Å] y los ángulos S–

M–S (M = Zr, Hf) [148.1(1)–151.3(1)°] en los compuestos **15–18** tienen la magnitud suficiente para permitir el acercamiento del átomo de oxígeno al centro metálico facilitando así la formación de interacción transanular O⋯M. Por lo contrario, debido al menor tamaño del átomo de titanio, los ángulos S–Ti–S [119.4(2)–120.5(1)°] y distancias Ti–S [2.276(2)–2.336(2) Å] son significativamente más cortas que las de sus congéneres más pesados.

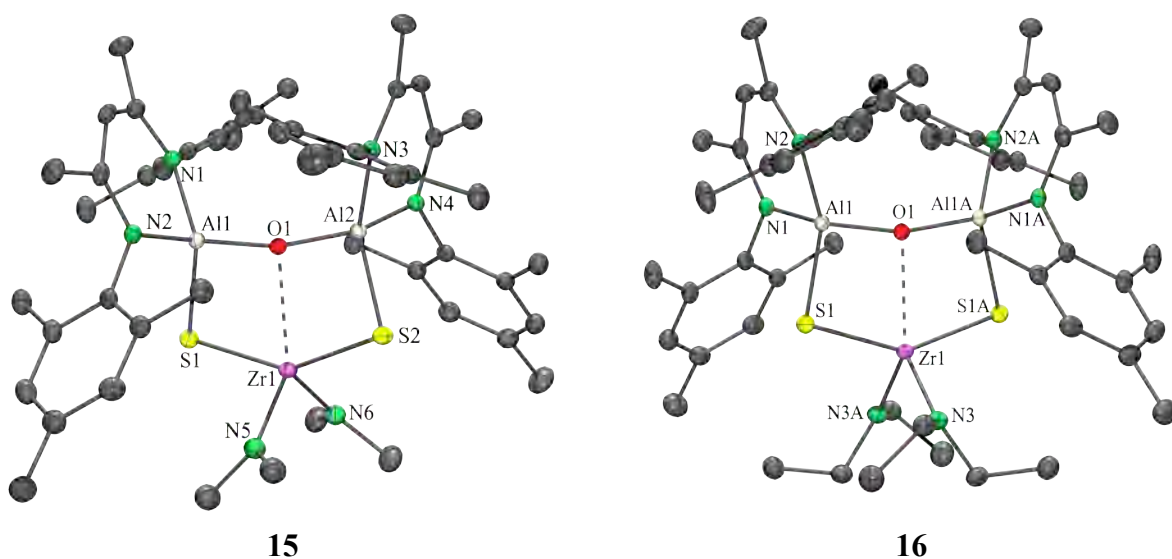


Figura 5.4. Estructuras moleculares de los compuestos **15** y **16** con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido para efectos de claridad.

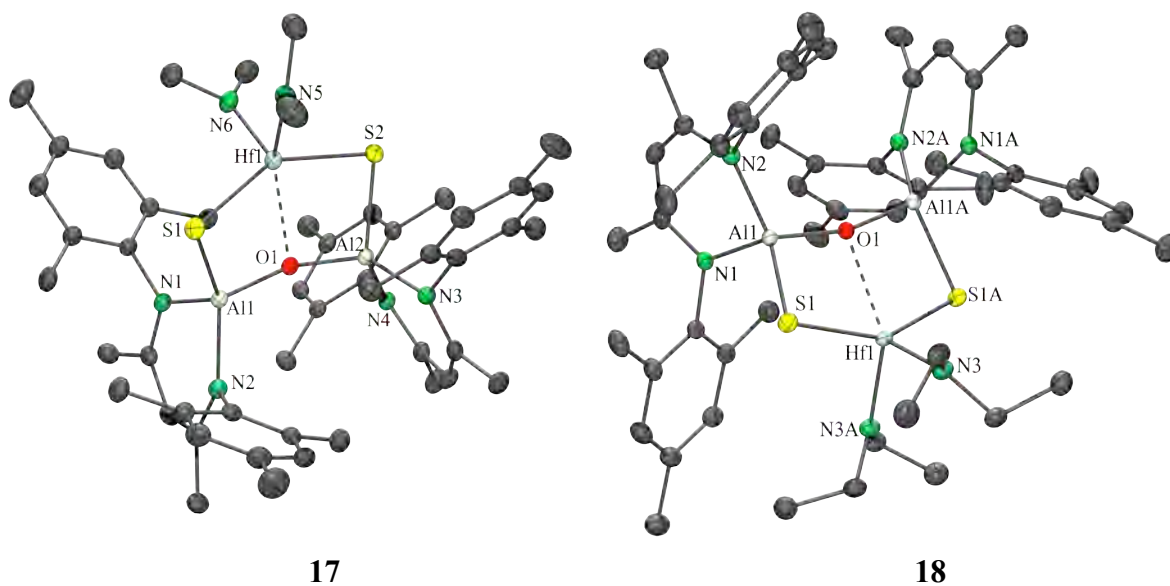


Figura 5.5. Estructuras moleculares de los compuestos **17** y **18** con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad.

probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido para efectos de claridad.

Otra característica relevante presente en todos los compuestos (**13–18**) consiste en la geometría plana de los átomos de nitrógeno de los grupos amiduros, la cual sugiere un alto grado de deslocalización del par electrónico no compartido de los átomos de nitrógeno a través de un enlace π entre los orbitales d de los metales de transición y los orbitales p de átomo de nitrógeno (Figuras 5.6), lo anterior es usual en compuestos que tienen el enlace M–N. Algunos compuestos que tienen este comportamiento son $[\text{Ti}(\text{NR}_2)_2(\text{L})_2]$, (R = Me, Et, L=di-isopropilmalonato, dterbutilmalonato),^[132] $\text{R}_2\text{MNR}'_2$ (R y R' = alquilo o arilo, M = Al-Tl),^[133] entre otros.^[134-138]

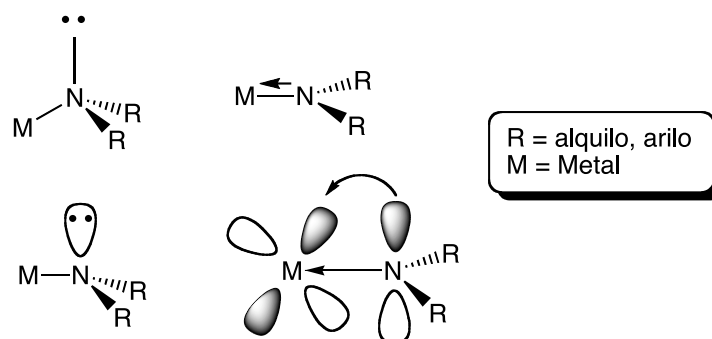


Figura 5.6. Interacción orbital metal-nitrógeno

Los sulfuros de los alumoxanos de zirconio y hafnio comprenden características estructurales similares, un anillo $\text{Al}_2\text{OS}_2\text{M}$ (M = Zr, Hf) de seis miembros que exhibe una interacción transanular $\text{M}\cdots\text{O}$. Teniendo en cuenta esta interacción, se puede describir el núcleo inorgánico $\text{Al}_2\text{OS}_2\text{M}$ como la fusión de dos anillos de cuatro miembros que tienen un arreglo no plano. Los planos formados por los átomos Al(1), O(1), M(1) y S(1) y por los átomos Al(X), O(1), M(1) y S(X) generan ángulos diedro con valores de 14.7° para **15** (X=2), 13.8° para **16** (X= 1A), 18.0° para **17** (X = 2) y 14.0° para **18** (X = 1A).

Al analizar los ángulos de enlace alrededor de los átomos de zirconio y hafnio, se observa que la interacción $\text{M}\cdots\text{O}$ influye en la geometría del metal, pasando de una posible geometría tetracoordinada a una pentacoordinada. Consecuentemente, la geometría de los centros metálicos es altamente distorsionada. Por lo tanto, para analizar cualitativamente esta distorsión se calculó el

parámetro geométrico τ . Los átomos metálicos en **15** y **16** tienen como valores de τ de 0.34 y 0.32, respectivamente. Esto indica que la geometría de los átomos de zirconio tiende a adoptar una geometría de pirámide de base cuadrada. Del mismo modo, el porcentaje de distorsión trigonal para los átomos de hafnio en **17** ($\tau = 0.05$) y **18** ($\tau = 0.34$) corresponde a una pirámide de base cuadrada. En esta geometría para todas los sistemas heterobimetálicos (**15–18**) las posiciones basales están ocupadas por los dos átomos de azufre, el átomo de oxígeno y un átomo de nitrógeno. Las posiciones apicales en **15** y **17** son ocupadas por los átomos N(5) y N(6), respectivamente mientras que el átomo N(3A) ocupa la posición basal en **16** y **18**. Las distancias de enlace M \cdots O en **15** [2.394(2) Å], **16** [2.399(2) Å], **17** [2.373(2) Å] y **18** [2.361(2) Å] son significativamente más largas que la suma de los radios covalentes corregidos; $\Sigma r_{covcorr}(M, O; M, r_{AB} = r_A + r_B - \beta|\chi_A - \chi_B| = \text{Zr, Hf}) = 2.21 \text{ \AA}$.^[139] Los radios covalentes corregidos fueron expuestos por Schomayer y Stevenson utilizando la relación matemática (donde r_A , r_B , χ_A , χ_B son los radios covalentes y electronegatividades de los átomos A y B, respectivamente; β es una constante, $\beta = 0.09$), el último término esta asociado al carácter iónico adicional en comparación con el carácter iónico de un enlace covalente normal entre los átomos. Con lo anterior se puede deducir que interacción M \cdots O no es un enlace covalente, lo cual coincide con el análisis que se realizará de los índices de Wiberg.

Las longitudes de enlace Zr–S en **15** [2.531(2) y 2.533(2) Å] y **16** [2.540(2) Å] más largas que aquellas observadas en los compuestos cíclicos [(Cp₂Zr)₂(μ -S₂)] [2.480(2), 2.491(2) Å]^[140,141] y [Cp₂Zr(μ -S)₂(CH₃As)] [2.509(2) Å].^[142] Este comportamiento también se observa en los sulfuros de zirconio Cp₂Zr(SR)₂ [R = Me, 2.504(1), 2.507(1) Å; Et, 2.486(2), 2.511(2) Å; ⁱPr, 2.502(2) Å],^[143] Cp*₂Zr(SBu)₂ (Cp* = η^5 -Me₅C₅) [2.499(2) Å]^[144] y [Cp*Zr(SEt)₂(μ 2-SEt)₂] [2.490(2) Å].^[145] No obstante, las distancias de enlace Zr–S en **15** y **16** son consistentes en el sulfuro de zirconio de seis miembros [CpZr₂(S₅)] [2.526(1), 2.544(1) Å]. Por el contrario, la longitudes de enlace Hf–S en **17** [2.497(2) y 2.521(2) Å] y **18** [2.520(1) Å] son en promedio más elongadas que aquellas encontradas en los compuestos cíclicos de seis miembros [CpHf₂(S₅)] [2.501(1) Å]^[130] y [Cp*Hf(S₂C₁₀H₆)] [(S₂C₁₀H₆)²⁻ = naftol[1,8-cd]-1,2-ditiolato] [2.483(2) y 2.490(2) Å].^[145]

Por otra parte, los ángulos S–M–S (M = Zr, Hf) en **15–18** (148.1(1)–151.3(1)°) son significativamente mas obtusos que aquellos encontrados en [Cp*M(S₂C₁₀H₆)₂] [M = Zr (82.4(1)°); Hf (83.8(1)°), [CpM₂(S₅)] [M = Zr, 97.8(1)°; Hf, 96.7(1)°]^[130] y [Cp₂M(μ -S)₂(CH₃As)]

[M = Zr, 96.3(1), 96.6(2)°; Hf, 96.2(2), 96.5(2)°],^[142] lo cual es una consecuencia de la presencia de la interacción M···O.

La sustitución de los protones SH por el segundo metal tiene una importante influencia en las longitudes de enlace Al–S. Estas longitudes de enlace (2.231(1) Å para **4**) decrecen en los complejos metálicos de titanio **13** y **14** [2.206(2)–2.233(2) Å] al igual que en los compuestos de zirconio y hafnio **15–18** [2.177(2)–2.183(2) Å]. La presencia de la interacción transanular en **15–18** es responsable del acortamiento de los enlaces Al–S y que los ángulos Al–O–Al sean determinantemente más obtusos [2.177(2), 2.181(2) Å y 166.1(2)° para **15**, 2.181(2) Å y 166.1(2)° para **16**, 2.179(2), 2.183(2) Å y 163.2(2)° para **17** y 2.179(2) Å y 164.3(2)° para **18**] comparados con aquéllos en **4** [2.231(1) Å y 155.2(2)°].

Estudios Teóricos de los compuestos 13–18

Para complementar la información cristalográfica obtenida se realizaron estudios teóricos en colaboración con el Dr. Barroso, con ello se tuvo un mejor entendimiento de las propiedades de enlace existentes en las interacciones transanulares de los sistemas heterobimetálicos [(^{Me}LAlS)₂(μ-O)(μ-M(NR₂)₂)] (M = Ti, Zr, Hf; R = Me Et).

Para los estudios teóricos (ver detalles computacionales en Sección Experimental) se analizaron las energías de interacción transanulares y los índices de enlace los cuales fueron calculados utilizando el formalismo NBO (de las siglas del inglés, *Natural Bond Orbital*).^[146]

El análisis de población electrónica conocido como Orbitales Naturales de Enlace (NBO)^[147] se originó como una técnica para el estudio de efectos como la hibridización, enlaces covalentes e iónicos, en funciones de onda poliatómicas. El análisis representa un método óptimo para transformar una función de onda en una forma localizada, correspondiente a la estructura de Lewis de la molécula. En este análisis el conjunto base de orbitales atómicos se transforma *via* orbitales atómicos naturales (NAO) y orbitales naturales híbridos (NHO),^[147] en orbitales naturales de enlace (NBO).^[148] Estos NBO corresponden a la representación de Lewis comúnmente utilizada, en la cual tanto los enlaces como los pares libres están localizados en átomos específicos. Por ejemplo, un enlace del tipo σ localizado entre los átomos A y B, con una función de onda ϕ_{AB} está formado por los orbitales naturales híbridos (obtenidos a partir de un conjunto de orbitales

atómicos naturales optimizados) h_A y h_B :

$$\phi_{AB} = c_A h_A + c_B h_B$$

Estos orbitales NBO están máximamente ocupados y la energía total del sistema está dada por la suma de las contribuciones covalentes y de los efectos no-covalentes.

La generación de orbitales de enlace también conduce a orbitales que están desocupados (casi desocupados) que pueden utilizarse para la descripción de efectos no-covalentes. Los orbitales más importantes de este tipo son los orbitales NBO antienlazantes, denotados por ϕ_{AB}^* y se originan por la combinación de orbitales híbridos según:

$$\phi_{AB}^* = c_A h_A - c_B h_B$$

La estabilización energética del orbital ocupado dada por:

$$\Delta E_{\phi\phi^*}^{(2)} = -2 \frac{\langle \phi | \hat{F} | \phi^* \rangle^2}{\epsilon_{\phi} - \epsilon_{\phi^*}}$$

Donde \hat{F} es el operador de Fock, ϵ_{ϕ} y ϵ_{ϕ^*} son las energías orbitales NBO.^[172]

Los índices de Wiberg utiliza Orbitales Naturales de Enlace (NBO) y es el análogo en química cuántica, pero más ampliada, del orden de enlace; estos índices se utilizan para cuantificar el orden de enlace en simple (índice = 1 (σ)), doble (índice = 2 (π)) triple (índice = 3 (δ)) o nulo (índice = 0, cuando no hay enlace covalente) y permiten profundizar en la naturaleza del proceso de formación del enlace. Estos valores al relacionados con las longitudes de enlace muestran que entre mayor es la longitud de enlace menor es el índice de Wiberg.

Con respecto al análisis de los compuestos **13–18**, la optimización de las geometrías se llevó a cabo en todos los compuestos. Asimismo, se realizaron a cabo cálculos partiendo de las estructuras cristalinas, en donde las posiciones de los hidrógenos fueron optimizados. Esto se llevó a cabo con el objeto de comparar los resultados de las energías y órdenes de enlace entre la función de onda original y aquella que corresponde a la interacción que se eliminó (M \cdots O). Los índices de Wiberg^[149] se calcularon en las estructuras optimizadas así como en las configuraciones obtenidas por métodos cristalográficos.

Las energías de las interacciones transanulares se calcularon utilizando el formalismo de eliminación NBO y los valores resultantes se encuentran enlistados en la Tabla 5.7.

Tabla 5.7. Cambios de energía (kcal mol^{-1}) observados al eliminar la interacción transanular $\text{M}\cdots\text{O}$ en los compuestos **8–13**.

Compuesto	Geometría optimizada	Configuración cristalina
13	5.060	7.299
14	5.836	11.365
15	89.562	130.150
16	84.224	124.307
17	107.377	135.416
18	100.785	132.911

Los datos obtenidos muestran cambios de energía significativamente menores en los compuestos **13** y **14** comparados con aquellos observados en **15–18**, debido parcialmente a las longitudes de enlaces mayores de la interacción $\text{M}\cdots\text{O}$. Es notable la congruencia entre los parámetros geométricos experimentales y los calculados para estos sistemas.

El orden de enlace de la interacción transanular es un orden de magnitud menor para los compuestos de titanio **13** y **14**, comparados con aquellos conteniendo los congéneres más pesados (**15–18**), estos valores son consistentes con las energías de interacción calculadas (Figuras 5.7 y 5.8).

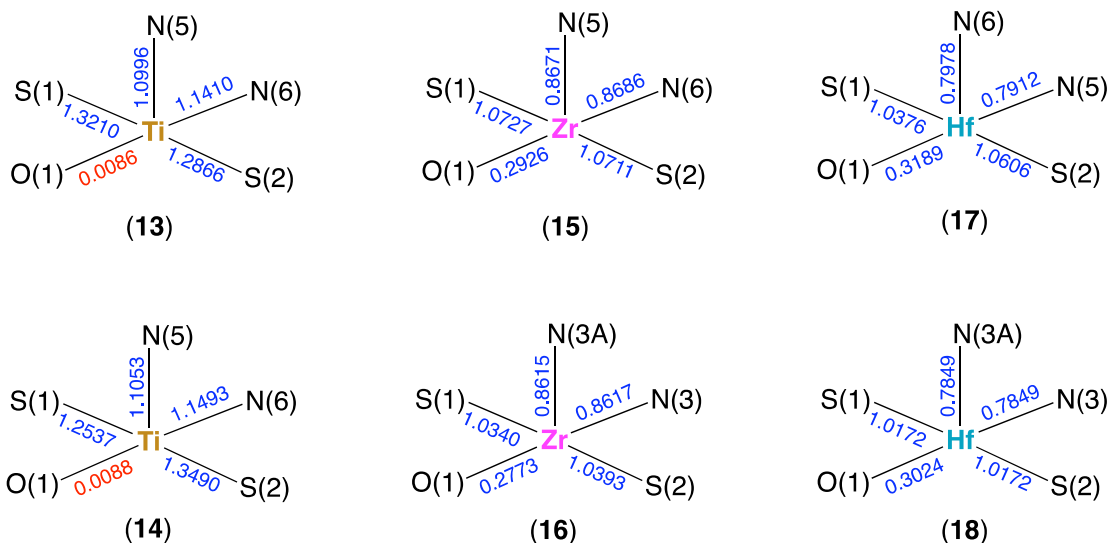


Figura 5.7. Índices de enlace de Wiberg calculados para los enlaces entre los átomos que componen el poliedro de coordinación de los metales de transición en **13**–**18** utilizando geometrías totalmente optimizadas a un nivel de teoría B3LYP/LANL2DZ.

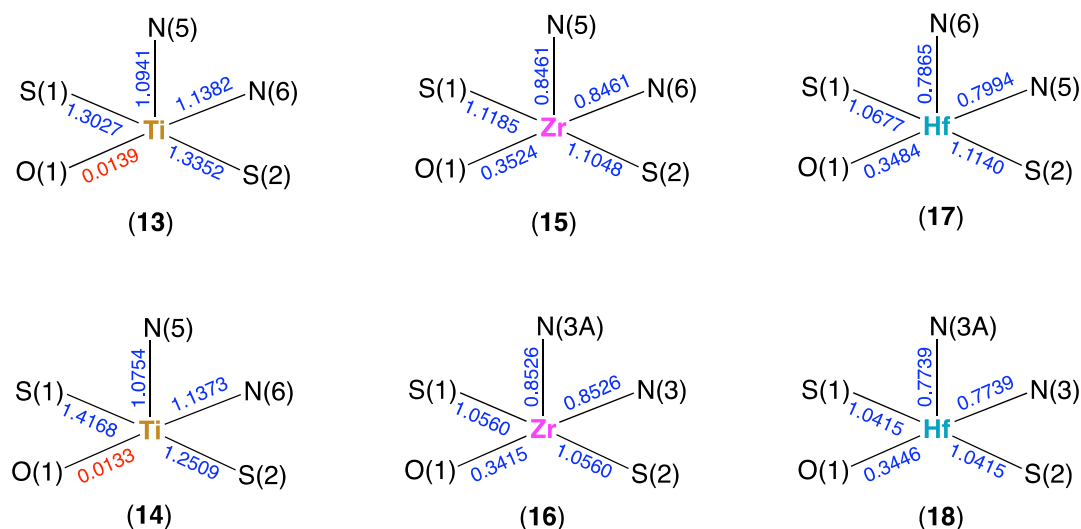


Figura 5.8. Índices de enlace de Wiberg calculados para los enlaces entre los átomos que componen el poliedro de coordinación de los metales de transición en **13**–**18** usando geometrías parcialmente optimizadas (únicamente átomos de hidrógeno) a un nivel de teoría

B3LYP/LANL2DZ.

Los compuestos de titanio **13** y **14** exhiben un índice total de enlace superior a aquellos calculados para los compuestos de zirconio y hafnio. Los índices totales de enlace de Wiberg siguen la siguiente tendencia $Ti > Zr > Hf$, lo cual pudiera anticiparse si las distancias de enlace $M\cdots O$ fueran similares. No obstante, esto tiene lugar a pesar de que las longitudes de enlace calculadas para la interacción $M\cdots O$ en **13** y **14** tienen un valor promedio superior (3.77 Å) a aquéllas calculadas para **15** y **16** (2.39 Å) y para **17** y **18** (2.43 Å).

Finalmente, otro aspecto interesante y digno de hacer hincapié consiste en el hecho de que los órdenes de enlace calculados para los enlaces que componen el poliedro de coordinación del átomo de titanio en **13** y **14** (exceptuando la interacciones $M\cdots O$), son 25 % mayores que aquéllos calculados para los enlaces similares en los compuestos de zirconio y hafnio (**15–18**) (Tabla 5.8). Esto es congruente con las magnitudes superiores de los índices de enlaces de Wiberg observados en los compuestos con titanio.

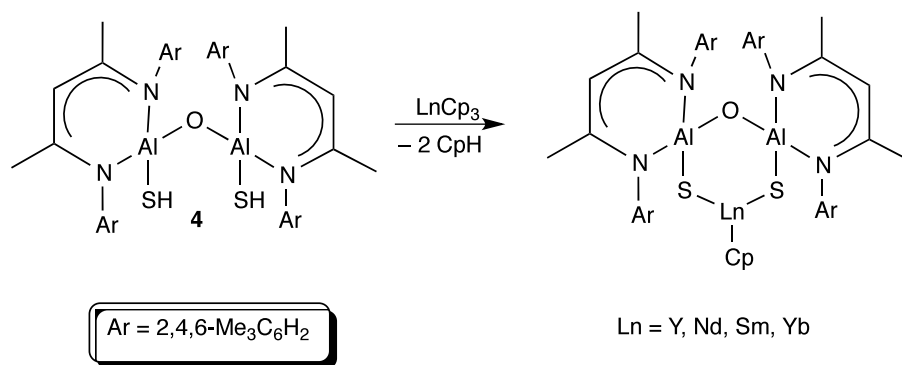
Tabla 5.8. Índice total de enlace de Wiberg para los metales de transición (Ti, Zr, Hf) en **13–18**.

Compuesto	Geometría optimizada	Configuración cristalina
13	5.3015	5.3770
14	5.3386	5.4726
15	4.6860	4.8544
16	4.6381	4.7755
17	4.6795	4.5255
18	4.4772	4.6042

Estos hechos sugieren que existe una importante deslocalización de la densidad electrónica de los átomos (azufre y nitrógeno) unidos a los átomos de titanio (Figuras 5.7 y 5.8). Esto es particularmente relevante para el caso de los átomos de azufre, los cuales representan átomos altamente polarizables y generan mayores índices de enlace para los enlaces $Ti-S$. Por lo tanto, los índices de enlace $M-S$ calculados para **15–18** correlacionan adecuadamente con los valores experimentales pueden ser atribuidos a la fuerza del enlace transanular presente en estos compuestos.

5.3.2. Estudio de la reactividad del alumoxano $[\{\text{Me}^e\text{LAl}(\text{SH})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**4**) con tierras raras LnCp_3 ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Yb}$).

Se estudió la reactividad del alumoxano $[\{\text{Me}^e\text{LAl}(\text{SH})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**4**) con algunas tierras raras, LnCp_3 ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Yb}$). Las materias primas de las tierras raras se prepararon de acuerdo con las metodologías descritas en la literatura.^[150,151] Las condiciones generales de estas reacciones se llevan a cabo a bajas temperaturas ($-79\text{ }^\circ\text{C}$) y utilizando tolueno por ser un disolvente poco coordinante (Esquema 5.6).



Esquema 5.6. Reacciones estudiadas con **4** y LnCp_3 ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Yb}$)

El seguimiento de la reacción se llevó a cabo a través de la desaparición de los LnCp_3 (insolubles en tolueno) en la mezcla de reacción. En el caso de las reacciones con samario e iterbio, se formaron monocristales incoloros después de que la mezcla de reacción permaneció en reposo por 24 horas. El análisis de estos cristales mediante estudios de difracción de rayos X mostró la estructura del compuesto **20** (Figura 5.9). Este compuesto ya fue obtenido por nuestro grupo de investigación como el producto de la reacción entre el alumoxano hidruro $[\{\text{Me}^e\text{LAl}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**2**) y CS_2 ,^[131] por lo cual los detalles de su estructura no se discuten aquí. No obstante, es importante señalar que este mismo compuesto se ha obtenido como producto de descomposición del compuesto $[\{\text{Me}^e\text{LAl}(\text{S})\}_2(\mu\text{-O})(\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2)]$ (**15**) después de permanecer en solución (THF o tolueno) por tiempos prolongados.

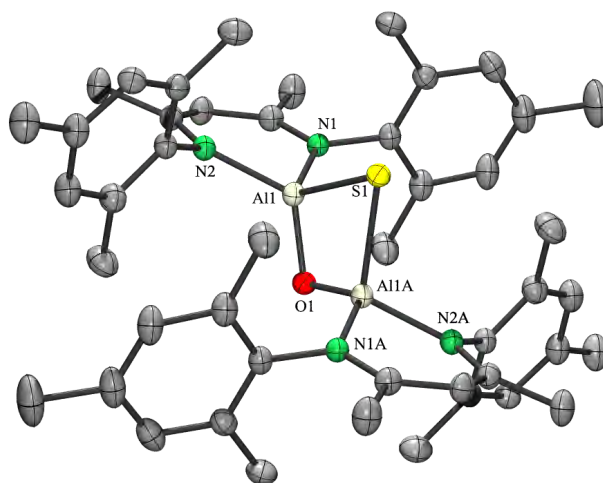


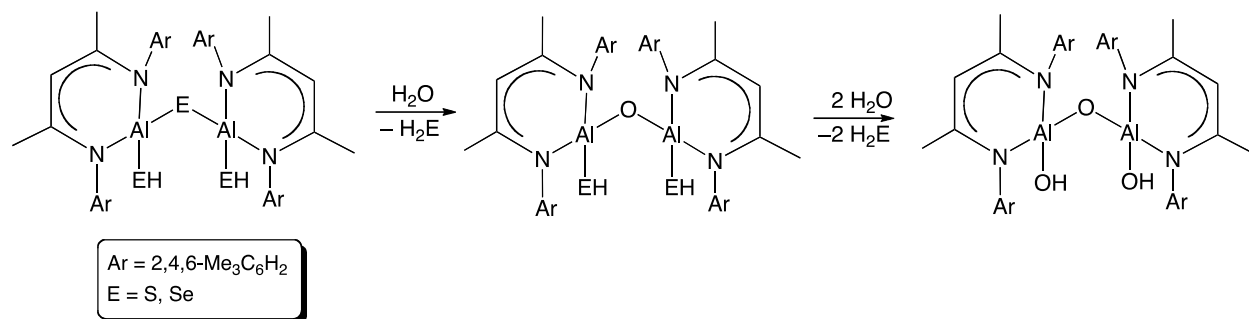
Figura 5.9. Estructura molecular del compuesto **20** con elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido para efectos de claridad.

En contraste, en resultados de nuestro grupo de investigación de la reactividad de **4** con los amiduros $\text{Ln}(\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2)_3 \cdot (\text{thf})_2$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Yb}$) estos producen los sistemas heterobimetálicos $[\{(\text{Me}^e\text{LAl})_2(\mu\text{-O})\}(\mu\text{-S})_2\{\text{Ln}(\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2)(\text{thf})\}]$, ^[127] donde estos sistemas presentan la interacción $\text{Ln} \cdots \text{O}$ al igual que **4** con los amiduros de zirconio y hafnio ($\text{M}(\text{NR}_2)_4$).

5.3.3. Estudio de la reactividad de algunos sistemas heterobimetálicos

Reacciones de hidrólisis controlada de sistemas heterobimetálicos del tipo $[(\text{Me}^e\text{LAlS})_2(\mu\text{-O})](\text{M}(\text{NR}_2)_2)$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{R} = \text{Me}, \text{Et}$)

Nuestro grupo de investigación ha trabajado sobre reacciones de hidrólisis controlada de calcógenos de aluminio de tipo $[\{(\text{Me}^e\text{LAl}(\text{EH}))_2(\mu\text{-E})\}]$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) ^[8,131] para producir los compuestos $[\{(\text{Me}^e\text{LAl}(\text{EH}))_2(\mu\text{-O})\}]$ o $[\{(\text{Me}^e\text{LAl}(\text{OH}))_2(\mu\text{-O})\}]$ (**3**), dependiendo del grado de hidrólisis deseado (Esquema 5.7).

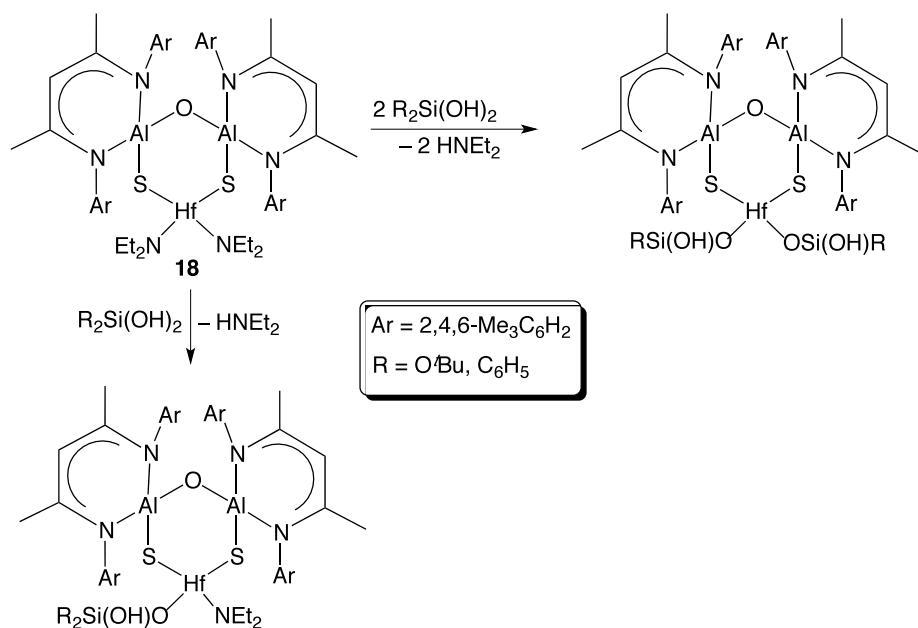


Esquema 5.7. Reacciones de hidrólisis de calcogenuros de aluminio.

Usando esta misma metodología se estudió la hidrólisis controlada del sistema heterobimetálico $[\{\text{MeLAlS}\}_2(\mu\text{-O})\{\text{Ti}(\text{NEt}_2)_2\}]$ (**14**), utilizando una solución de $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ a temperatura ambiente, de tal manera que se reemplacen los átomos de azufre por átomos de oxígeno como una síntesis alterna para obtener el elusivo compuesto $[\{\text{MeLAlO}\}_2(\mu\text{-O})\{\text{Ti}(\text{NEt}_2)_2\}]$. No obstante, el análisis de RMN de ^1H de la fracción soluble en disolventes orgánicos (tolueno, THF) reveló una mezcla de productos conteniendo el ligante β -dicetiminato libre, el alumoxano $[\{\text{MeLAl}(\text{SH})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**4**) y el producto de la hidrólisis parcial de éste, $[\{\text{MeLAl}(\text{SH})\}\{\text{MeLAl}(\text{OH})\}(\mu\text{-O})]$. Asimismo, al realizar los mismos experimentos con los sistemas heterobimetálicos $[\{\text{MeLAlS}\}_2(\mu\text{-O})\{\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2\}]$ (**13**), $[\{\text{MeLAlS}\}_2(\mu\text{-O})\{\text{Zr}(\text{NEt}_2)_2\}]$ (**16**) y $[\{\text{MeLAlS}\}_2(\mu\text{-O})\{\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2\}]$ (**18**), se obtuvieron resultados semejantes.

Estudio de reactividad de los sistemas heterobimetálicos: Reacciones ácido-base del grupo NR_2 y los silanodiolos $(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$ y $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OH})_2$.

Con el propósito de tener más información sobre la reactividad de los sistemas heterobimetálicos $[\{\text{MeLAl}(\text{S})\}_2(\mu\text{-O})(\text{M}(\text{NR}_2)_2)]$, se estudiaron reacciones de sustitución de los grupos amiduro para formar especies químicas con enlaces $\text{M}-\text{O}$, los cuales se consideran más favorecidos termodinámicamente. Con esta premisa, se estudió la reacción de $[\{\text{MeLAl}(\text{S})\}_2(\mu\text{-O})(\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2)]$ (**18**) con compuestos con grupos OH, específicamente con los silanodiolos $(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$ y $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OH})_2$ en relaciones molares 1:1 y 1:2 (Esquema 5.8).

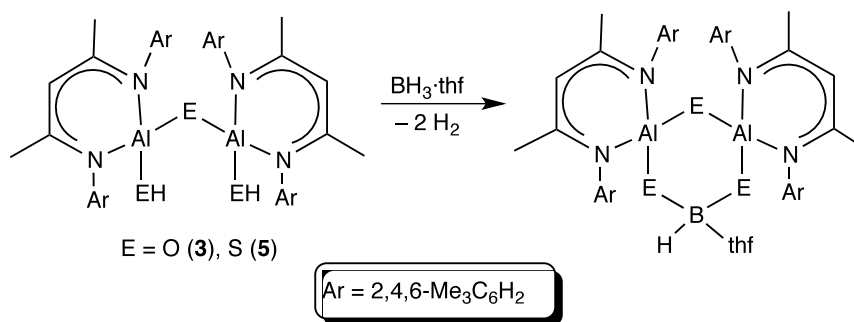


Esquema 5.8. Reacciones estudiadas con el alumosulfuro de hafnio **18**.

Los productos aislados de estas reacciones consistieron en mezclas complejas de reacción que incluían el compuesto **18**, el ligante β -dicetiminato libre y el alumoxano **4**. Lo anterior puede deberse al impedimento estérico de los grupos R presentes en los silanodiolos. Lamentablemente, esta característica es necesaria para poder estabilizar los grupos OH en estas moléculas, ya que tienden a oligomerizarse.

5.4. Estudio de la reactividad de los alumoxanos $[(^{\text{Me}}\text{LAlH})_2(\mu\text{-O})]$ (**2**), $[\{^{\text{Me}}\text{LAl}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**3**) y el calcogenuro $[\{^{\text{Me}}\text{LAl}(\text{SH})\}_2(\mu\text{-S})]$ (**5**) con hidruros de boro.

Adicionalmente en el proyecto de formación de sistemas anulares heterobimetálicos, se estudiaron las reacciones de $[\{^{\text{Me}}\text{LAl}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**3**) y $[\{^{\text{Me}}\text{LAl}(\text{SH})\}_2(\mu\text{-S})]$ (**5**) con $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$ con el fin de obtener anillos inorgánicos (Esquema 5.9).

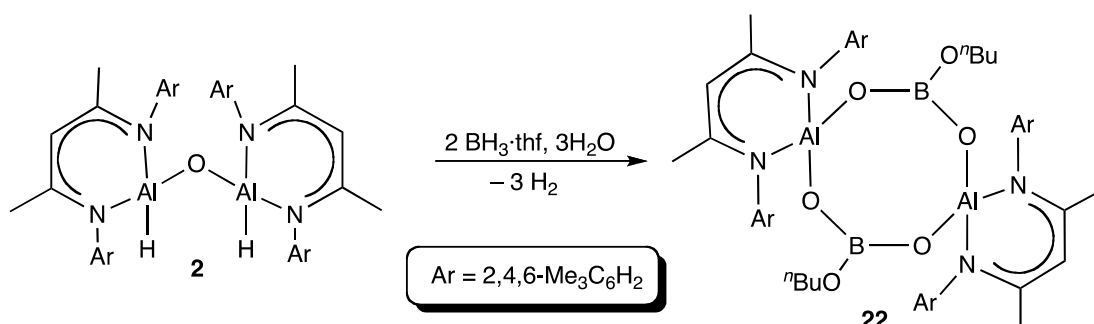


Esquema 5.9. Reacciones estudiadas para la formación de sistemas anulares con aluminio y boro.

Estas reacciones se llevaron a cabo tomando como referencia el antecedente de los anillos de aluminio $[\{(^{\text{Me}}\text{LAl})_2(\mu\text{-E})\}(\mu\text{-E})_2\{\text{Al}(\text{H})\cdot\text{NMe}_3\}]$ (E = O, S, Se) obtenidos a partir de $[\{^{\text{Me}}\text{LAl}(\text{EH})\}_2(\mu\text{-E})]$ (E = O, S, Se) y $\text{AlH}_3\cdot\text{NMe}_3$. Sin embargo, en este caso sólo fue posible aislar las materias de partida. Estos hechos sugieren que las reacciones están dominadas por factores cinéticos ya que desde un punto termodinámico, las energías promedio B–O (806 kJ mol^{-1}) y B–S (581 kJ mol^{-1}) son muy superiores a la energía del enlace B–H (330 kJ mol^{-1}), e incluso a aquéllas correspondientes a los enlaces Al–O (512 kJ mol^{-1}) y Al–S (374 kJ mol^{-1}).^[113–115] Consecuentemente, es posible argumentar que la diferencia entre el comportamiento del $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$ y $\text{AlH}_3\cdot\text{NMe}_3$ es resultado de la mayor polaridad del enlace $\delta^+\text{Al}-\text{H}^{\delta-}$ ($\Delta\chi = 0.60$) comparado con el $\delta^+\text{B}-\text{H}^{\delta-}$ ($\Delta\chi = 0.16$).^[152] Lo anterior, a la luz de los resultados obtenidos con los compuestos **3** y **5** con el $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$ y $\text{AlH}_3\cdot\text{NMe}_3$, permite proponer que estas reacciones se ven determinadas por factores cinéticos, particularmente dadas las condiciones de temperatura a las cuales se llevaron a cabo (0°C).

Por otra parte, cuando se llevaron a cabo las reacciones de $[\{^{\text{Me}}\text{LAl}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**2**) con $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$ en distintas relaciones molares (1:1 y 1:2), con la finalidad de estudiar la factibilidad de formar

aductos de tipo $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})](\text{BH}_3)$ y $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})](\text{BH}_3)_2$, se obtuvo el alumoborato cíclico de ocho miembros $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\mu\text{-O})(\text{}^n\text{BuOB})(\mu\text{-O})\}_2]$ (**22**) (Esquema 5.10).



Esquema 5.10. Síntesis del alumoborato cíclico **22**.

El compuesto **22** es sensible al aire, soluble en tolueno y THF. Se obtuvo con un rendimiento de 28%. Con respecto a la caracterización de **22**, el espectro de IR de este no exhibe las bandas correspondientes a la elongación Al–H (1799 cm^{-1}) o B–H (2300 cm^{-1}) mientras que en dicho espectro aparece una banda ancha de mediana intensidad en 1200 cm^{-1} atribuida a la vibración B–O. Asimismo, el espectro de masas (IE) muestra el ion molecular $[M]^+$ en m/z 952.

El espectro de RMN de ^1H (C_6D_6) exhibe además de las señales características del ligante β -dicetiminato desprotonado, dos señales triples en δ 0.98 (3H) y 3.77 (2H) así como un multiplete ancho en δ 1.48 (4H), estas señales corresponden a los grupos ${}^n\text{Bu}$. En el espectro de RMN de ^{11}B se observa una señal δ 17.5 ppm, la cual es consistente con los desplazamientos químicos observados en grupos $\text{B}(\text{OR})_3$.^[153–155]

Para indagar el papel que desempeña el $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**2**) y el $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$ en la apertura del THF. Se colocaron dos soluciones una de **2** y otra de $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$, respectivamente en THF anhidro. La solución de $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$ no mostró cambios después de varias semanas en reposo, mientras que en la solución de $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**2**) se observó la formación de pequeños cristales en el mismo periodo de tiempo. La caracterización estructural de los cristales obtenidos mediante estudios de difracción de rayos X mostró el producto de apertura del THF, $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\text{O}{}^n\text{Bu})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**23**) (Figura 5.11). Se concluyó que la apertura de THF se debe exclusivamente a **2**, esto es por la evidencia de la presencia de $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\text{O}{}^n\text{Bu})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**23**) en una solución saturada de **2** en THF.

Estructuras cristalinas de $[\{\text{Me}^i\text{LAl}(\mu\text{-O})(^n\text{BuOB})(\mu\text{-O})\}_2]$ (**22**) y $[\{\text{Me}^i\text{LAlO}^n\text{Bu}\}_2(\mu\text{-O})]$ (**23**).

El alumoborato $[\{\text{Me}^i\text{LAl}(\mu\text{-O})(^n\text{BuOB})(\mu\text{-O})\}_2]$ (**22**) fue caracterizado de manera inequívoca a través de estudios de difracción de rayos X (Figura 5.10) y fue obtenido a partir de una solución saturada de THF/pentano a temperatura ambiente. El compuesto **22** cristalizó en el sistema cristalino triclinico con el grupo espacial $P\bar{1}$ conteniendo media molécula del compuesto en la unidad asimétrica. Las distancias y ángulos de enlace selectos se encuentran enlistados en la Tabla 5.9.

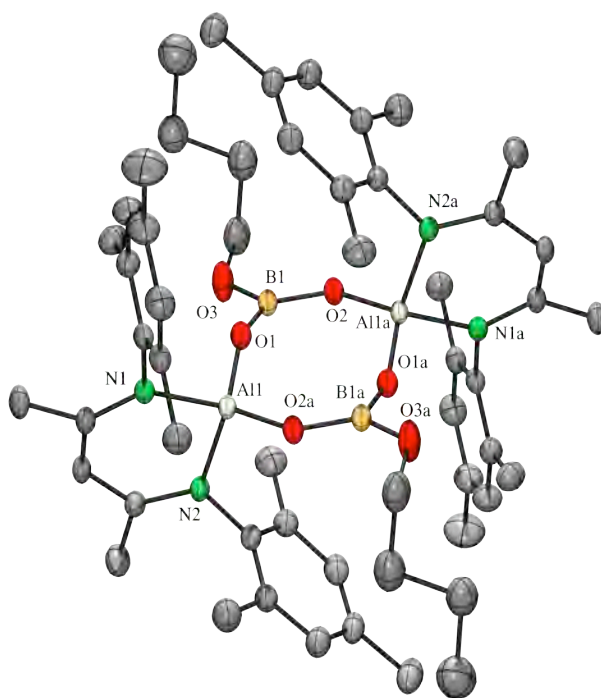


Figura 5.10. Estructura molecular de **22** con elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido para efectos de claridad.

Tabla 5.9. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) selectos para el compuesto **22**.

Al(1)–O(1)	1.695(2)	O(1)-Al(1)-O(2A)	116.3(1)
Al(1)–O(2A)	1.724(2)	B(1)-O(1)-Al(1)	154.8(2)
Al(1)–N(1)	1.881(2)	B(1)-O(2)-Al(1A)	128.3(2)
Al(1)–N(2)	1.881(2)	O(1)-B(1)-O(2A)	124.0(2)
B(1)–O(1)	1.340(3)	O(1)-B(1)-O(3)	115.2(2)
B(1)–O(2A)	1.357(3)	O(2A)-B(1)-O(3)	120.8(2)
B(1)–O(3)	1.380(3)	N(2)-Al(1)-N(1)	97.5(1)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes: #1 -x+1,-y,-z+1.

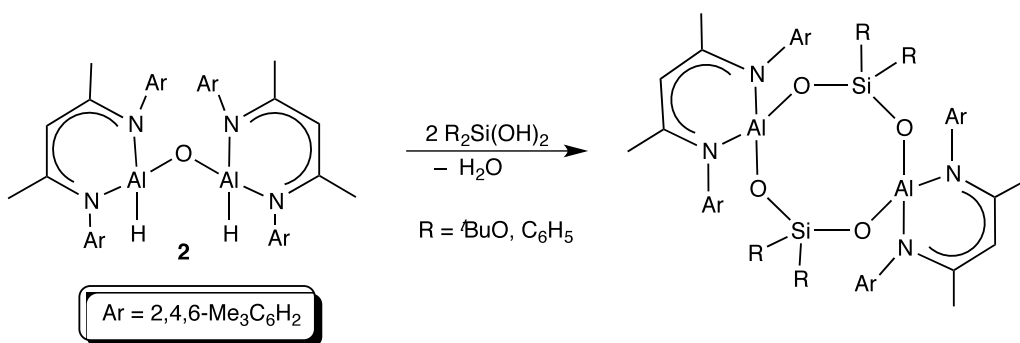
En lo concerniente a la estructura básica, la formación de **22** a partir de **2** implica la ruptura de un enlace Al–O y la apertura reductiva de dos moléculas de THF promovida por el compuesto de aluminio acompañada de la hidrólisis de los enlaces M–H (M = B, Al). Con esta premisa, se colocó una solución saturada de **2** en THF y después de varias días se observó la formación de cristales de calidad suficiente para realizar estudios de difracción de rayos X.

El compuesto **22** resulta muy interesante dado que sólo existen dos ejemplos en la literatura de compuestos con un anillo de ocho miembros Al₂O₄B₂, ambos corresponden a estructuras de tipo alumoboroxano ya que los átomos de boro contienen por lo menos un enlace a un átomo de carbono. El alumoboroxano [^tBu₂Al(O)BAr(OLi)]₂ (Ar = 2,6-ⁱPr₂C₆H₃) se obtuvo de la reacción ácido 2,6-diisopropilfenilborónico con Al^tBu₃, seguido de la adición de ⁿBuLi.^[156] Por otra parte, el sistema alumoboroxano [ⁱPrLAIO₂B(3-OHCH₂C₆H₄)]₂ se obtuvo de la reacción ácido-base entre el ⁱPrLAlH₂ [ⁱPrL = HC(CMeNAr)₂, Ar = 2,6-ⁱPr₂C₆H₃] y el ácido 3-hidroximetilfenilborónico.^[157]

La estructura de **22** exhibe un anillo Al₂B₂O₄ no plano con una desviación media de la planaridad ($\Delta = 0.12$ Å). Las distancias de enlace Al–(μ-O) en **22** [1.695(2) y 1.724(2) Å] son menores que las informadas para el alumoboroxano [^tBu₂Al(O)BAr(OLi)]₂ [1.744(2) y 1.821(2) Å] y en [ⁱPrLAIO₂B(3-OHCH₂C₆H₄)]₂ [1.700(3), 1.726(3) Å], probablemente debido al menor impedimento estérico del ligante β-dicetiminato en el compuesto **22**. Asimismo, las distancias de enlace interanulares B–O en **22** [1.340(3) y 1.357(3) Å] se encuentran dentro del intervalo observado para tales enlaces en [^tBu₂Al(O)BAr(OLi)]₂ [1.319(3) y 1.380(3) Å], [ⁱPrLAIO₂B(3-OHCH₂C₆H₄)]₂ [1.347(6), 1.359(6) Å] y otros compuestos de aluminio conteniendo el enlace B–O.^[158] El compuesto **22** exhibe dos tipos de ángulos Al–O–B uno de los cuales es

significativamente más obtuso [154.8(2)°] que el otro [128.3(2)°]. Además, el ángulo Al-O-Al en **22** [116.3(1)°] es comparable al de [tBu₂Al(O)BAr(OLi)]₂ [116.2(1)°] y notablemente mayor al de [ⁱPrLAIO₂B(3-OHCH₂C₆H₄)₂] [104.7(3)°], lo cual se debe posiblemente al mayor impedimento estérico proporcionado por el grupo isopropilo comparado con el grupo mesitilo.

Finalmente, un aspecto digno de hacer hincapié consiste en la ruptura del enlace Al-O en la estructura de **2**, necesaria para intercalar un grupo BO₂ y explicar la formación de **22**. En este sentido, un proceso semejante ha sido estudiado por nuestro grupo de investigación. El compuesto **2** reacciona con los silanodiolos (tBuO)₂Si(OH)₂ y (C₆H₅)₂Si(OH)₂, produciendo un alumosilicato y un alumosiloxano, respectivamente (Esquema 5.11).^[159]



Esquema 5.11. Reacciones de **2** con silanodiolos.

Este fenómeno de intercalación ha sido observado en zeolitas y ha llevado a formular reglas de unión de tetraedros SiO₄ con tetraedros AlO₄. Uno de los principios de esta regla, conocida como *Regla de Lowenstein*, establece lo siguiente:^[160]

“Siempre que dos tetraedros se encuentren unidos mediante un puente oxígeno, el centro de uno de ellos podrá ser ocupado por un átomo de aluminio, mientras que el otro centro deberá ser ocupado por un átomo de silicio o por otro ión pequeño de valencia igual o mayor a 4⁺”.

En este aspecto, es claro que la regla está diseñada para sistemas de tipo alumosilicato y también que las reacciones del Esquema 5.11 obedecen este principio a un nivel molecular. No obstante, se destaca el hecho de que esta regla, en el aspecto de la intercalación, se cumpla también para el compuesto **22**, donde el átomo de boro tiene una valencia con un valor menor a 4⁺. Es

evidente además que la formación de enlaces B–O (806 kJmol^{-1}) con energías de enlace muy superior a las de los enlaces Al–O (581 kJmol^{-1}), contribuye termodinámicamente a la formación del sistema alumoborato.

Por otra parte, el compuesto $[\{\text{Me}^c\text{LAl}(\text{O}^n\text{Bu})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**23**) cristalizó en grupo espacial monoclinico $P2_1/n$ con una molécula de **23** en la unidad asimétrica (Figura 5.11). Los parámetros geométricos selectos para **23** se encuentran enlistados en la Tabla 5.10

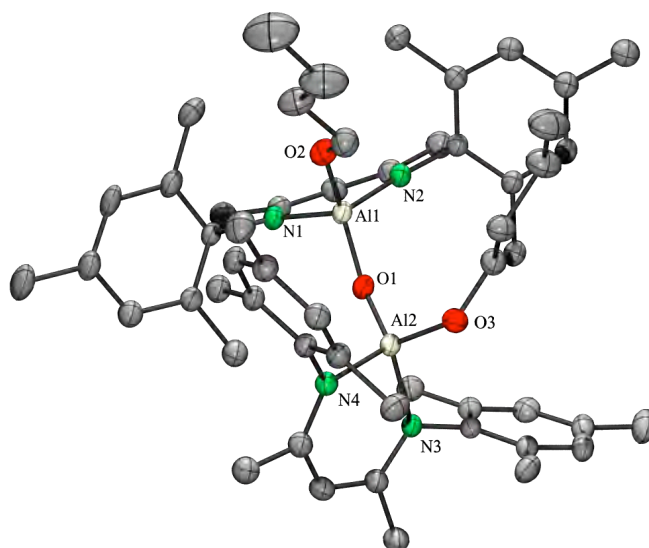


Figura 5.11. Estructura molecular de **23** con elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido para efectos de claridad.

Tabla 5.10. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) selectos para el compuesto **23**.

Al(1)–O(1)	1.690(2)	Al(1)-O(1)-Al(2)	159.0(1)
Al(2)–O(1)	1.696(1)	O(1)-Al(1)-O(2)	114.7(1)
Al(2)–O(3)	1.717(1)	O(1)-Al(2)-O(3)	115.7(1)
Al(1)–N(1)	1.900(2)	N(3)-Al(2)-N(4)	95.9(1)
Al(1)–N(2)	1.909(2)	N(1)-Al(1)-N(2)	95.6(1)
Al(2)–N(3)	1.900(2)	O(1)-Al(1)-N(1)	113.1(1)
Al(2)–N(4)	1.901(2)	O(1)-Al(2)-N(4)	116.2(1)

5.5. Preparación de compuestos de aluminio con ligantes análogos a los β-dicetiminato para la obtención de alumoxanos modificados.

Los ligantes β-dicetiminatos, como se presentó en los antecedentes, son muy versátiles dado que permiten la modulación de las propiedades electrónicas y estéricas modificando el esqueleto o los sustituyentes en los átomos de nitrógeno. Existen reportes donde la modificación a través de la inclusión de grupos electron-atractores al ligante β-dicetiminato ha mostrado diferente reactividad de los compuestos que los contienen.^[161-165]

Al utilizar los ligantes fluorados ^FLH **24** (^FL = [HC{(CMe)(NAr)}₂]⁻, Ar = 2,3,4,5,6-C₆F₅) y ^{CF₃}LH **25** (^{CF₃}L = [HC{(C(CF₃))(NAr)}₂]⁻, Ar = 2,4,6-Me₃C₆H₂) (Figura 5.12) se trató de incrementar la acidez de los grupos EH, esto es, al incorporar átomos de flúor en el esqueleto del ligante estos grupos por su efecto inductivo pudieran hacer más ácido el átomo de aluminio. Lo anterior puede inferir en la reactividad de los grupos EH, afectan la fuerza del enlace Al-E debido a la alta acidez y al tamaño más pequeño del grupo C₆F₅ comparado con el grupo isopropilo (2,6-ⁱPr₂C₆H₃) y mesitilo (2,4,6-Me₃C₆H₂), de esta forma los átomos de hidrógeno unidos al grupo E quedan con carga parcial positiva y el enlace E-H se debilita siendo factible la liberación del hidrógeno.

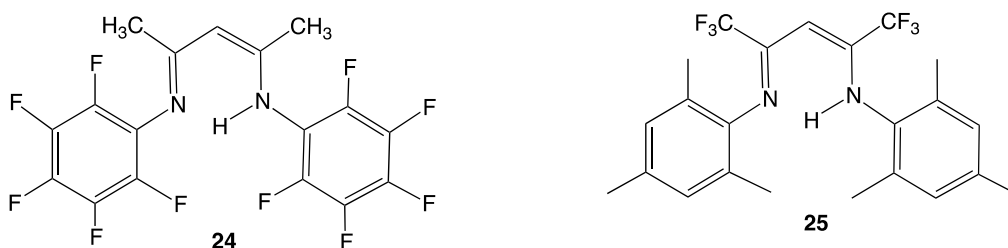
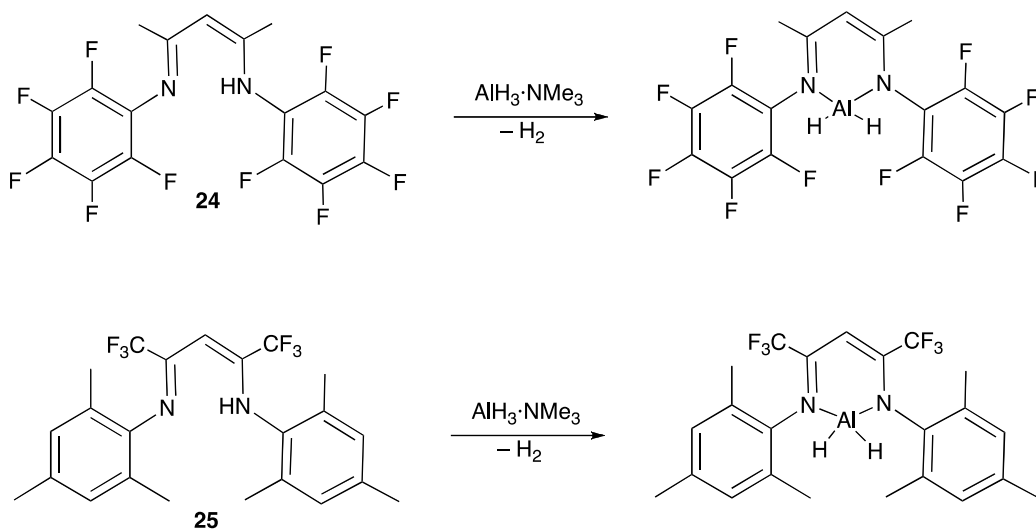


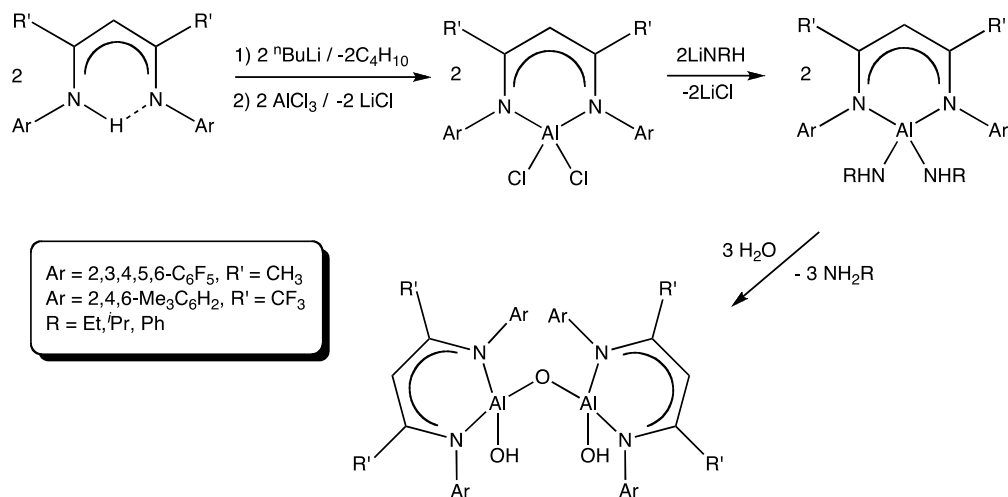
Figura 5.12. Ligantes β-dicetiminatos fluorados estudiados.

Los ligantes **24** y **25** se prepararon de acuerdo con la metodología informada en la literatura.^[166,167] Las reacciones de formación de los hidruros de aluminio correspondientes ^FLAlH₂ y ^{CF₃}LAlH₂ a partir de **24** y **25**, respectivamente, se llevaron a cabo tanto a temperatura ambiente como a baja temperatura (-79 °C) con AlH₃·NMe₃ (Esquema 5.12). En todos los casos sólo se logró obtener mezclas de reacción o productos de degradación de los ligantes.



Esquema 5.12. Reacciones propuestas para la obtención de los hidruros de aluminio $^{\text{F}}\text{LAlH}_2$ y $^{\text{CF}_3}\text{LAlH}_2$.

Por lo anterior, se diseñó una nueva ruta de síntesis para la obtención del alumoxano $[\{^{\text{F}5}\text{LAl}(\text{OH})_2(\mu\text{-O})\}]$ ($^{\text{F}5}\text{L} = [\text{HC}\{(\text{CMe})(\text{NAr})\}_2]^-$, $\text{Ar} = 2,3,4,5,6\text{-C}_6\text{F}_5$), de acuerdo con el Esquema 5.13. El propósito de esta estrategia consiste en obtener los alumoxanos antes mencionados mediante reacciones de hidrólisis controlada del diamiduro de aluminio $[\text{F}^5\text{LAl}(\text{NHR})_2]$. Para tal efecto se preparó el dicloruro de aluminio $^{\text{F}}\text{LAlCl}_2$ a partir de la sal de litio de **24** y AlCl_3 de acuerdo con la metodología informada en la literatura.^[33] Posteriormente, el $^{\text{F}}\text{LAlCl}_2$ se hizo reaccionar con aminas primarias (NH_2Et , NH_2^iPr , $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) en distintas condiciones de reacción. Sin embargo, en todos los casos se obtuvo mezclas complejas de reacción. Resultados similares se obtuvieron con el ligante $^{\text{CF}_3}\text{LH}$ ($^{\text{CF}_3}\text{L} = [\text{HC}\{\text{C}(\text{CF}_3)(\text{NAr})\}_2]^-$, $\text{Ar} = 2, 4, 6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) (**25**). Los resultados anteriores pueden ser fundamentados en el exceso de densidad electrónica proporcionada por los átomos de fluor en los ligantes **24** y **25**. Adicionalmente, el grupo $-\text{CF}_3$ puede causar un aumento en la repulsión de los metilos del grupo mesitilo haciendo así más cerrado al ligante en el modo de coordinación N,N.^[168]



Esquema 5.13. Ruta sintética propuesta para la obtención de alumoxanos [$\{^{\text{F5}}\text{LAl}(\text{OH})_2(\mu\text{-O})\}_2$] y [$\{\text{CF}_3\text{LAl}(\text{OH})_2(\mu\text{-O})\}_2$].

Por otro lado, con el objeto de estudiar la variación del carácter electrónico en la formación de alumoxanos, se prepararon los ligantes L'H₂ (L' = [ArN(CH₂)₃NAr], Ar = 2,4,6-Me₃C₆H₂) **26**^[169] y L''H₂ (L'' = [ArN(CH₂)₂NAr], Ar = 2,4,6-Me₃C₆H₂) **27**,^[170] los cuales son ligantes bidentados dianiónicos con características estéricas análogas a los ligantes β-dicetimidato (Figura 5.13).

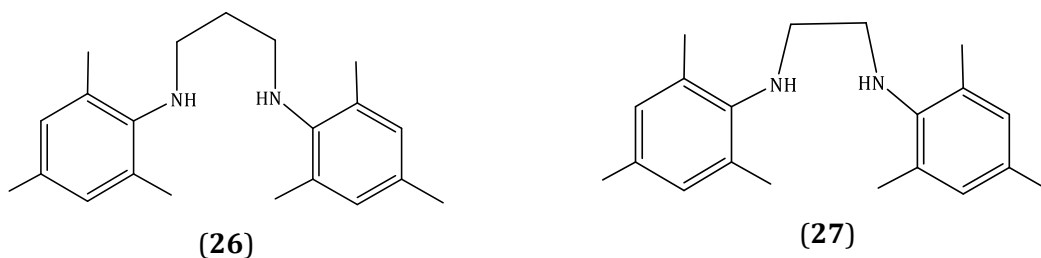
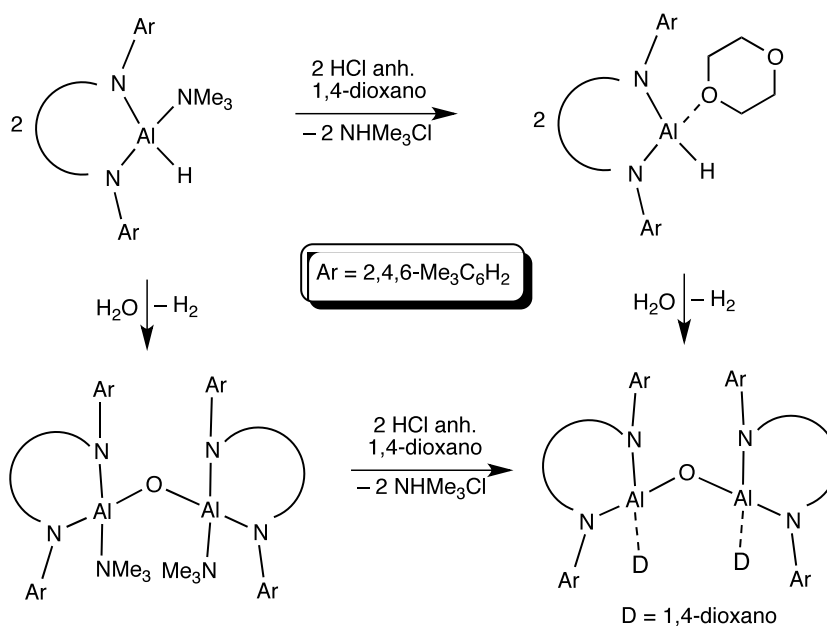


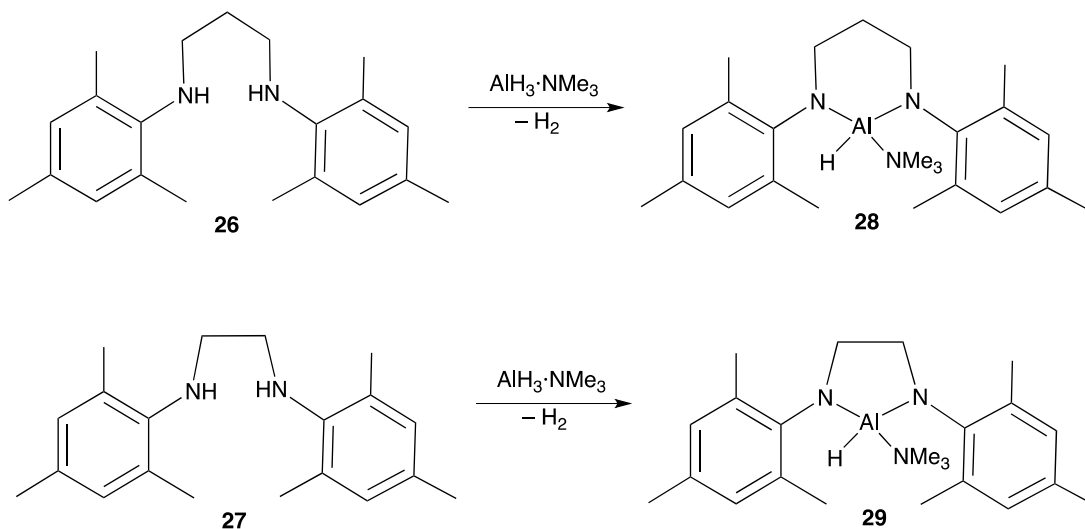
Figura 5.13. Ligantes bidentados dianiónicos **26** y **27**.

La ruta de síntesis que se planteó para este tipo de compuestos se encuentra ejemplificada en el Esquema 5.14.



Esquema 5.14. Ruta de síntesis para la preparación de alumoxanos a partir de los ligantes **26** y **27**.

Primeramente se hizo reaccionar los ligantes **26** y **27** con $\text{H}_3\text{Al}\cdot\text{NMe}_3$ a baja temperatura (0°C) en tolueno, con lo cual se obtuvieron los hidruros de aluminio $^{\text{Me}_t\text{L}}\text{AlH}(\text{NMe}_3)$ ($^{\text{Me}_t\text{L}} = [\text{ArN}(\text{CH}_2)_3\text{NAr}]$, Ar = 2,4,6-Me₃C₆H₂) (**28**) y $^{\text{Me}_t\text{L}'\text{'}}\text{AlH}(\text{NMe}_3)$ (**29**) (Esquema 5.15).



Esquema 5.15. Preparación de los hidruros de aluminio **28** y **29**.

Se llevaron a cabo reacciones de hidrólisis en los compuestos **28** y **29** en las condiciones

descritas en el Esquema 5.14. Sin embargo, los resultados observables por RMN de ^1H muestran mezclas de reacción complejas. Resultados similares se observaron al hacer reaccionar **28** y **29** con el HCl anhidro en dioxano, por lo cual se consideró no viable esta metodología para la preparación de los alumoxanos correspondientes.

Caracterización espectroscópica de los compuestos 28 y 29.

Los compuestos **28** y **29** fueron caracterizados mediante espectroscopia de infrarrojo y de RMN de ^1H y de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en disolución y espectrometría de masas (EM-IE). Por infrarrojo se observa la señal correspondiente a la vibración del enlace Al–H en 18123 y 1798 cm^{-1} para **28** y **29**, respectivamente. Los espectros de masas (EM-IE) de **28** y **29** exhiben las señales correspondientes a los fragmentos $[M^+ - \text{NMe}_3]$ con m/z 296 y 310, respectivamente.

Los espectros de RMN de ^1H para **28** y **29** exhiben las señales correspondientes al esqueleto de los ligantes desprotonados. La señal correspondiente al grupo Al–H no se distingue de la línea base, debido a que la señal suele ser ancha, lo cual es común en este tipo de compuestos debido al momento cuadrupolar del ^{27}Al .^[171] No obstante se observa la señal correspondiente al grupo N(CH₃) en **28** y **29** en δ 1.07 y 2.10 ppm. Asimismo, la presencia de este grupo también se confirmó por RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ donde dichas señales aparecen en δ 45.7 (**28**) y δ 45.6 (**29**).

6. Conclusiones

En esta tesis se presentó una estrategia de síntesis utilizando como precursores los compuestos $[\{\text{Me}^{\text{c}}\text{LAl}(\text{EH})\}_2(\mu\text{-O})]$ ($\text{E} = \text{O}$ (**3**), S (**4**)) y $[\{\text{Me}^{\text{c}}\text{LAl}(\text{SH})\}_2(\mu\text{-S})]$ (**5**) como precursores a través de reacciones ácido-base con amiduros metálicos del grupo 4 para la obtención de sistemas heterobimetálicos de tipo $[(\text{Me}^{\text{c}}\text{LAlE})_2(\mu\text{-E}')(\text{M}(\text{NR}_2)_2)]$ ($\text{E}' = \text{E} = \text{O}, \text{S}; \text{E}' \neq \text{E}, \text{E}' = \text{O}, \text{E} = \text{S}; \text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}; \text{R} = \text{Me}, \text{Et}$).

Existen notables diferencias en la reactividad de los compuestos **3–5**. La formación de los sistemas heterobimetálicos $[(\text{Me}^{\text{c}}\text{LAlE})_2(\mu\text{-E}')(\text{M}(\text{NR}_2)_2)]$ ($\text{E}' = \text{E} = \text{O}, \text{S}; \text{E}' \neq \text{E}, \text{E}' = \text{O}, \text{E} = \text{S}; \text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}; \text{R} = \text{Me}, \text{Et}$), procede suavemente con **4** mientras que para **3** las condiciones de reacción dependen del tipo de amiduro metálico. Sin embargo, en el caso de **5** se obtienen compuestos con una solubilidad baja lo cual dificulta su caracterización.

Utilizando los alumoxanos $[\{\text{Me}^{\text{c}}\text{LAl}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**3**) y $[\{\text{Me}^{\text{c}}\text{LAl}(\text{SH})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**4**) se obtuvieron 11 sistemas heterobimetálicos. Los compuestos derivados del alumoxano **3** fueron caracterizados por métodos espectroscópicos y los derivados del alumoxano **4** fueron caracterizados por métodos espectroscópicos y por difracción de rayos X. Los resultados obtenidos muestran que la unidad del alumoxano Al-O-Al juega un papel importante en la obtención de los sistemas heterobimetálicos.

Se realizó un estudio estructural mediante difracción de rayos X de los compuestos $[(\text{Me}^{\text{c}}\text{LAlO})_2(\mu\text{-S}')(\text{M}(\text{NR}_2)_2)]$ (**13–18**) concluyendo que todos los compuestos forman un anillo de seis miembros que contienen la unidad $\text{Al}_2\text{OS}_2\text{M}$. Adicionalmente, estos sistemas muestran la formación selectiva de la interacción transanular $\text{M}\cdots\text{O}$ en los compuestos de zirconio y hafnio (**15–18**) y no en aquéllos con titanio (**13** y **14**), esta interacción es una consecuencia del tamaño de los centros metálicos.

La modificación en el impedimento estérico de los amiduros metálicos $\text{M}(\text{NR}_2)_4$ no tiene efecto significativo sobre la reactividad o los resultados estructurales de los sistemas heterobimetálicos $[(\text{Me}^{\text{c}}\text{LAlS})_2(\mu\text{-O})(\text{M}(\text{NR}_2)_2)]$ (**13–18**) mientras que para $[(\text{Me}^{\text{c}}\text{LAlO})_2(\mu\text{-O})(\text{M}(\text{NR}_2)_2)]$ y $[(\text{Me}^{\text{c}}\text{LAlS})_2(\mu\text{-S})(\text{M}(\text{NR}_2)_2)]$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}; \text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) se observan variaciones importantes.

Se estudio la reactividad de **3** y **4** con reactivos organometálicos de tierras raras y amiduros de metales del grupo 2 en la formación de sistemas inorgánicos, estos sistemas previstos no fueron

obtenidos. Posiblemente este comportamiento se debe a que el ángulo de mordida de los alumoxanos no favorece la coordinación de los metales con radios grandes.

Por otro lado, la reacción del alumoxano [$\{\text{MeLAl(H)}\}_2(\mu\text{-O})$] (**2**) con el hidruro de boro BH_3thf mostró la formación del alumoborato cíclico de ocho miembros [$\{\text{MeLAl}(\mu\text{-O})(\text{}^n\text{BuOB})(\mu\text{-O})\}_2$] (**23**). Este compuesto se forma mediante la ruptura del enlace Al–O y la apertura concomitante de dos moléculas de tetrahidrofurano. La ruptura del enlace Al–O se ve compensado termodinámicamente por la formación de un enlace B–O de mayor energía.

Finalmente, se realizaron estudios de formación de alumoxanos a partir de ligantes β -dicetiminato distintos al MeLH , tales como ligantes fluorados [$\text{}^{\text{F}}\text{LH}$ **24** ($\text{}^{\text{F}}\text{L} = [\text{HC}\{(\text{CMe})(\text{NAr})\}_2]^-$, Ar = 2,3,4,5,6- C_6F_5), $\text{}^{\text{CF}_3}\text{LH}$ **25** ($\text{}^{\text{CF}_3}\text{L} = [\text{HC}\{(\text{C}(\text{CF}_3))(\text{NAr})\}_2]^-$, Ar = 2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$)] y ligantes dianiónicos [$\text{L}'\text{H}_2$ ($\text{L}' = [\text{ArN}(\text{CH}_2)_3\text{NAr}]$, Ar = 2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) **26** y $\text{L}''\text{H}_2$ ($\text{L}'' = [\text{ArN}(\text{CH}_2)_2\text{NAr}]$, Ar = 2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) **27**]. Los resultados ponen de manifiesto el delicado balance electrónico, sumado a los factores estéricos, necesarios para formar estructuras de aluminio con grupos funcionales OH terminales.

7. Sección Experimental

7.1. Consideraciones generales

Todos los experimentos fueron llevados a cabo bajo atmósfera de nitrógeno, mediante técnicas de Schlenk y caja de guantes. Los disolventes utilizados; tolueno, hexano, pentano y tetrahidrofurano fueron purificados de dos formas 1) utilizando Na/benzofenona, destilados previo a su uso y 2) utilizando un sistema de purificación de disolventes MBraun (MB SPS), en ambas formas de purificación los disolventes fueron almacenados en malla molecular. En el sistema de purificación de disolventes MBraun (MB SPS) se utilizan columnas de alúmina activada tipo Grubbs, la presión de salida es < 10 psi y se utilizó N₂ como gas inerte. Los disolventes deuterados utilizados para la caracterización por RMN fueron secados y almacenados en malla, el C₆D₆ se secó utilizando una aleación Na/K (1:2) y se destiló a través de transferencia de vacío (-196 °C) utilizando una línea Swagelok. El CDCl₃ se secó con P₂O₅ y utilizando una línea Swagelok. El THF-d₈ se almacenó sobre malla molecular de 4 Å varios días antes de su uso. Al menos que se indique otra cosa, todos los reactivos fueron adquiridos de fuentes comerciales y se utilizaron sin purificación previa. Las aminas utilizadas se secaron sobre CaH₂ y se destilaron antes de utilizarse.^[172] Los compuestos [^{Me}LAl(H)]₂(μ-O) (**2**),^[8] [^{Me}LAl(OH)]₂(μ-O) (**3**),^[8] [^{Me}LAl(SH)]₂(μ-S) (**5**),^[8] Ti(NEt₂)₄,^[173] Zr(NEt₂)₄,^[173] Hf(NMe₂)₄,^[173] [(^tBuO)₂Si(OH)₂],^[174] F⁵LH (**24**),^[167] CF³LH (**25**),^{[[166]} Me¹L¹H₂ (**26**)^[169] y Me¹L¹H₂ (**27**)^[170] se prepararon de acuerdo a la metodología informada en la literatura. [^{Me}LAl(SH)]₂(μ-O)(**2**)^[8] fue preparado con una modificación, eliminando el exceso de S₈ con la adición de cantidades estequiométricas de P(ⁿBu)₃, previo al proceso de purificación.

Todos los puntos de fusión fueron determinados en capilares sellados utilizando un Mel-Temp II, con un termoregistrador digital Fluke 51 K/J y no están corregidos. Los espectros de RMN se obtuvieron utilizando espectrómetros Bruker Avance 300 MHz o Varian Inova 500 MHz. Los espectros de ¹H y ¹³C{¹H} fueron referenciados utilizando las señales residuales del disolvente deuterado mientras que para ¹¹B se utilizó BF₃·Et₂O como estándar externo.

Los espectros de FT-IR fueron medidos en la región entre 400–4000 cm⁻¹ en un espectrómetro Bruker Tensor-27 preparando pastillas de KBr o en un espectrómetro FT-IR Bruker Alfa con

aditamento de ATR. Los espectros de masas fueron obtenidos utilizando un JEOL JMS-AX505HA (70 eV) o un Bruker microOTOF II usando ESI(+) como método de ionización bajo atmósfera inerte en una caja de guantes.^[175] Los análisis elementales (C, H, N) se llevaron a cabo en un equipo Exeter analytical CE-440 o en un analizador MicroVario Cube. Los estudios de difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro marca Bruker equipado con un detector SMART APEX DUO y se usó una radiación MoK α o CuK α . La resolución de las estructuras se realizó utilizando el programa SHELXLS-97 y refinados por el método de mínimos cuadrados sobre F² con SHELXL-97^[176] usando SHELXLE GUI.^[177]

Para los estudios teóricos, todos los cálculos se llevaron a cabo utilizando el conjunto de programas Gaussian09^[177] a un nivel de teoría B3LYP/LANL2DZ. Las energías de interacción transanulares y los índices de enlace se calcularon bajo el formalismo NBO (de las siglas del inglés, *Natural Bond Orbital*) de acuerdo con lo implementado en el programa NBO 3.1 provisto en el conjunto de programas mencionado arriba.^[178] Los elementos de la matriz Fock, que corresponden a las diferentes interacciones transanulares, fueron eliminadas para calcular el cambio en energía como un medio para evaluar la energía de tales interacciones.^[179] Las bases LANL2DZ incluye un pseudopotencial para átomos pesados (para la segunda serie de transición en adelante).^[180] Esto implica un reemplazo de los electrones internos en los átomos pesados por una serie de funciones que simulan su efecto en los electrones de valencia, liberando así recursos computacionales que pueden ser utilizados para una descripción de mayor calidad de los electrones de valencia y sus interacciones.^[181] La optimización de las geometrías se llevó a cabo en todos los compuestos (**13–18**). Asimismo, se llevaron a cabo cálculos partiendo de las estructuras cristalinas, en donde las posiciones de los hidrógenos fueron optimizados. Esto se llevó a cabo con el objeto de comparar los resultados de las energías y órdenes de enlace entre la función de onda original y aquella que corresponde a la interacción que se eliminó. Los índices de Wiberg^[149] se calcularon en las estructuras optimizadas así como en las configuraciones obtenidas por métodos cristalográficos.

7.2. Síntesis de los compuestos

7.2.1. Preparación de $[\{\text{Me}^{\text{c}}\text{LAIO}\}_2(\mu\text{-O})\{\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2\}]$ (6)

Ti(NMe₂)₄ (0.0897 g, 0.40 mmol) y $[\{\text{Me}^{\text{c}}\text{LA}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$ (3) (0.50 g, 0.65 mmol) se disolvieron en 10 mL de THF a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se dejó en reflujo durante 12 horas y se filtró para eliminar cualquier material insoluble. El disolvente se evaporó al vacío y el sólido que se obtuvo se lavó con hexano (2 x 3 mL). Después de filtrar y secar al vacío, el compuesto se obtuvo como un sólido amarillo claro. Rendimiento 0.31g (52 %). P.f. 310 °C (desc). RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 1.28 (s, 6H, CH₃), 1.89 (s, 6H, *p*-Ar-CH₃), 2.30 (s, 12H, *o*-Ar-CH₃), 3.11 [s, 6H, N(CH₃)₂], 4.92 (s, 1H, γ-CH), 6.72 ppm (s ancho, 4H, *m*-Ar-H). RMN de ¹³C{¹H} (75.6 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 19.1 (CH₃), 20.9 (*p*-Ar-CH₃), 22.6 (*o*-Ar-CH₃), 45.5 [N(CH₃)₂], 98.5 (γ-CH), 130.1, 133.9, 134.4, 142.4 (*i*-, *o*-, *m*-, *p*-C para Ar), 169.6 ppm (C=N). Masas (EI) [70 eV, *m/z* (%): 860 (5) [M-NMe₂]⁺. Análisis Elemental (%) calculado para C₅₀H₇₀Al₂N₆O₃Ti (904.96): C 66.36; H 7.80; N 9.29; encontrado: C 66.01, H 7.67, N 9.07.

7.2.2. Preparación de $[\{\text{Me}^{\text{c}}\text{LAIO}\}_2(\mu\text{-O})\{\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2\}]$ (7)

Una disolución de $[\{\text{Me}^{\text{c}}\text{LA}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$ (3) (0.5 g, 0.65 mmol) en tolueno (10 mL) se agregó lentamente a una disolución de Zr(NMe₂)₄ (0.107 g, 0.40 mmol) en tolueno (5 mL) a -79°C. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 12 h a temperatura ambiente y se filtró para eliminar cualquier material insoluble. El disolvente se evaporó al vacío, y el sólido obtenido se lavó con hexano frío (2 x 3 mL). Después de filtrar y secar al vacío, el compuesto se obtuvo como un sólido de color blanco. Rendimiento 0.30 g (48 %). P.f. 241 °C (desc). RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 1.36 (s, 6H, CH₃), 1.73 (s, 6H, *p*-Ar-CH₃), 1.99, 2.38 (s, 12H, *o*-Ar-CH₃), 2.63 [s, 6H, N(CH₃)₂], 5.00 (s, 1H, γ-CH), 6.62, 6.81 ppm (s ancho, 4H, *m*-Ar-H). RMN de ¹³C{¹H} (75.6 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 19.1 (CH₃), 20.9 (*p*-Ar-CH₃), 22.6 (*o*-Ar-CH₃), 45.5 [N(CH₃)₂], 98.5 (γ-CH), 130.1, 133.9, 134.4, 142.4 (*i*-, *o*-, *m*-, *p*-C para Ar), 169.6 ppm (C=N). Masas (EI) [70 eV, *m/z* (%): 902(6) [M-NMe₂]⁺. Análisis Elemental (%) calculado para C₅₀H₇₀Al₂N₆O₃Zr (948.32):

C 63.33; H 7.44; N 8.86; encontrado: C 63.01, H 7.37, N 8.78.

7.2.3. Preparación de $[\{\text{MeLAIO}\}_2(\mu\text{-O})\{\text{Zr}(\text{NEt}_2)_2\}]$ (8)

Una disolución de $[\{\text{MeLAIO}\}_2(\mu\text{-O})]$ (3) (0.5 g, 0.65 mmol) en tolueno (10 mL) se agregó lentamente a una disolución de $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$ (0.151 g, 0.40 mmol) en tolueno (5 mL) a -79°C . La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 12 h a temperatura ambiente y se filtró para eliminar cualquier material insoluble. El disolvente se evaporó al vacío, y el residuo obtenido se lavó con hexano frío (2 x 5 mL). Después de filtrar y secar al vacío, el compuesto se obtuvo como un sólido blanco. Rendimiento 0.29 g (44 %). P.f. 232.5°C (desc). RMN de ^1H (500 MHz, C_6D_6 , 25°C) δ 1.24 [t, 6H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 1.34 (s, 6H, CH_3), 1.94 (s, 6H, *p*-Ar- CH_3), 2.30 (s, 12H, *o*-Ar- CH_3), 3.12 [m, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 4.90 (s, 1H, $\gamma\text{-CH}$), 6.75, 6.87 ppm (s ancho, 4H, *m*-Ar-H). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ 15.7 [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 19.3 (CH_3), 21.1 (*p*-Ar- CH_3), 22.8 (*o*-Ar- CH_3), 45.9 [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 99.6 ($\gamma\text{-CH}$), 129.6, 130.1, 134.1, 142.8 (*i*-, *o*-, *m*-, *p*-C para Ar), 169.7 ppm (C=N). Masas (EI) [70 eV, *m/z* (%): 854(8) [$M-2\text{NEt}_2$] $^+$. Análisis Elemental (%) calculado para $\text{C}_{54}\text{H}_{78}\text{Al}_2\text{N}_6\text{O}_3\text{Zr}$ (1004): C 64.57; H 7.83; N 8.37; encontrado: C 64.41, H 7.77, N 8.18.

7.2.4. Preparación de $[\{\text{MeLAIO}\}_2(\mu\text{-O})\{\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2\}]$ (9)

Una disolución de $[\{\text{MeLAIO}\}_2(\mu\text{-O})]$ (3) (0.5 g, 0.65 mmol) en tolueno (10 mL) se agregó lentamente a una disolución de $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$ (0.142 g, 0.40 mmol) en tolueno (5 mL) a -79°C . La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 12 h a temperatura ambiente. y se filtró para eliminar cualquier material insoluble. El disolvente se evaporó al vacío, y el residuo obtenido se lavó con hexano frío (2 x 3 mL). Después de filtrar y secar al vacío, el compuesto se obtuvo como un sólido blanco. Rendimiento 0.27 g (38 %). P.f. 282°C (desc). RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 1.33 (s, 6H, CH_3), 1.68 (s, 6H, *p*-Ar- CH_3), 2.05, 2.38 (s, 12H, *o*-Ar- CH_3), 2.61 [s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 5.04 (s, 1H, $\gamma\text{-CH}$), 6.67, 6.79 ppm (s ancho, 4H, *m*-Ar-H). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.6 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 19.9 (CH_3), 21.4 (*p*-Ar- CH_3), 23.1 (*o*-Ar- CH_3), 44.3 [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 98.4 ($\gamma\text{-CH}$), 130.0, 134.5, 135.1, 143.8 (*i*-, *o*-, *m*-, *p*-C para Ar), 169.9 ppm (C=N). Masas (EI) [70 eV, *m/z* (%): 992 (12) [$M^+-\text{N}(\text{CH}_3)_2$]. Análisis Elemental (%) calculado para $\text{C}_{50}\text{H}_{70}\text{Al}_2\text{HfN}_6\text{O}_3$

(1035.58): C 57.99; H 6.81; N 8.12; encontrado: C 57.69, H 6.67, N 8.08.

7.2.5. Preparación de $[\{\text{Me}^{\text{LAlO}}\}_2(\mu\text{-O})\{\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2\}]$ (10)

Una disolución de $[\{\text{Me}^{\text{LAl}}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$ (3) (0.5 g, 0.65 mmol) en tolueno (10 mL) se agregó lentamente a una disolución de $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ (0.142 g, 0.40 mmol) en tolueno (5 mL) a -79°C . La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 12 h a temperatura ambiente y se filtró para eliminar cualquier material insoluble. El disolvente se evaporó al vacío, y el residuo obtenido se lavó con hexano frío (2 x 3 mL). Después de filtrar y secar al vacío, el compuesto se obtuvo como un sólido blanco. Rendimiento 0.23 g (34 %). P.f. 227°C (desc). RMN de ^1H (500 MHz, $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$, 25°C): δ 0.93 [t, 6H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$] 1.41 (s, 6H, CH_3), 1.74 (s, 6H, *p*-Ar- CH_3), 2.06, 2.30 (s, 12H, *o*-Ar- CH_3), 2.79 [m, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 5.12 (s, 1H, $\gamma\text{-CH}$), 6.70, 6.80 ppm (s ancha, 4H, *m*-Ar-H). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ 16.7 [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 19.6 (CH_3), 21.3 (*p*-Ar- CH_3), 23.1 (*o*-Ar- CH_3), 46.2 [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 99.0 ($\gamma\text{-CH}$), 130.2, 130.5, 134.9, 143.4 (*i*-, *o*-, *m*-, *p*-C para Ar), 170.5 ppm (C=N). Masas (EI) [70 eV, m/z (%): 946(6) [$M-2\text{NEt}_2$] $^+$. Análisis Elemental (%) calculado para $\text{C}_{54}\text{H}_{78}\text{Al}_2\text{HfN}_6\text{O}_3$ (1091.69): C 59.41; H 7.20; N 7.70; encontrado: C 59.19, H 7.03, N 7.68.

7.2.6. Preparación de $[\{\text{Me}^{\text{LAlO}}\}_2(\mu\text{-O})\{\text{Sr}(\text{thf})_2\}]$ (12)

A una mezcla de $[\{\text{Me}^{\text{LAl}}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$ (3) (0.5 g, 0.65 mmoles) con potasio metálico (0.06 g, 1.44 mmoles) se agregaron 20 mL de THF. La mezcla de reacción se mantuvo en reflujo durante 12 h y la solución amarilla resultante, $[\{\text{Me}^{\text{LAl}}(\text{OK})\}_2(\mu\text{-O})]$, se filtró para eliminar cualquier material insoluble. La solución obtenida se agregó a una solución de SrI_2 (0.22 g, 0.65 mmoles) en 10 mL de THF. Esta mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 12 horas a temperatura ambiente y se filtró para eliminar cualquier material insoluble. El disolvente se evaporó al vacío, y el residuo obtenido se lavó con hexano (2 x 3 mL). Después de filtrar y secar al vacío, $[\{\text{Me}^{\text{LAlO}}\}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-Sr})(\text{thf})]$ se obtuvo como un sólido blanco. RMN de ^1H (500 MHz, $\text{THF-}d_8$, 25°C) δ 1.43 (s, 6H, CH_3), 1.60 [(m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}]$, 1.73 (s, 6H, *p*-Ar- CH_3), 2.07, 2.31 (s, 12H, *o*-Ar- CH_3), 3.54 [(m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}]$, 4.84 (s, 1H, $\gamma\text{-CH}$), 6.72, 6.79 ppm (s ancho, 4H, *m*-Ar-H).

7.2.7. Preparación de $[\{\text{Me}^e\text{LAIS}\}_2(\mu\text{-O})\{\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2\}]$ (13)

Una disolución de $[\{\text{Me}^e\text{LAl}(\text{SH})\}_2(\mu\text{-O})]$ (4) (0.30 g, 0.37 mmol) en tolueno (10 mL) se agregó lentamente a una disolución de $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ (0.0897 g, 0.40 mmol) en tolueno (5 mL) a -79°C . La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 4 h a temperatura ambiente y se filtró para eliminar cualquier material insoluble. El disolvente se evaporó al vacío, y el residuo obtenido se lavó con hexano frío (2 x 3 mL). Después de filtrar y secar al vacío, el compuesto se obtuvo como un sólido de color naranja que se recrystalizó desde tolueno frío a -32°C obteniéndose unos cristales brillantes naranja. Rendimiento 0.29 g (85 %). P. f. 292°C (desc). RMN de ^1H (500 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ 1.53 (s, 6H, CH_3), 2.19, 2.31 (s, 12H, *o*-Ar- CH_3), 2.42 (s, 6H, *p*-Ar- CH_3), 2.79 [s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 5.12 (s, 1H, $\gamma\text{-CH}$), 6.78, 6.83 ppm (s ancho, 4H, *m*-Ar-*H*). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ 19.5 (CH_3), 20.9 (*p*-Ar- CH_3), 23.3 (*o*-Ar- CH_3), 45.8 [6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 98.3 ($\gamma\text{-CH}$), 129.5, 134.7, 135.1, 142.8 (*i*-, *o*-, *m*-, *p*-C para Ar), 169.9 ppm (C=N). Masas (ESI^+) [m/z (%): 938(8) [$M+\text{H}$] $^+$. Análisis Elemental (%) calculado para $\text{C}_{50}\text{H}_{70}\text{Al}_2\text{N}_6\text{OS}_2\text{Ti}$ (937.09): C 64.09; H 7.53; N 8.97; encontrado: C 64.01, H 7.47, N 8.67.

7.2.8. Preparación $[\{\text{Me}^e\text{LAIS}_2\}(\mu\text{-O})\{\text{Ti}(\text{NEt}_2)_2\}]$ (14)

Una disolución de $[\{\text{Me}^e\text{LAl}(\text{SH})\}_2(\mu\text{-O})]$ (4) (0.30 g, 0.37 mmol) en tolueno (10 mL) se agregó lentamente a una disolución de $\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4$ (0.09 g, 0.40 mmol) en tolueno (5 mL) a -79°C . La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 4 h a temperatura ambiente y se filtró para eliminar cualquier material insoluble. El disolvente se evaporó al vacío, y el residuo obtenido se lavó con hexano frío (2 x 3 mL). Después de filtrar y secar al vacío, el compuesto se obtuvo como un sólido de color naranja que se recrystalizó desde mezcla pentano/tolueno frío a -32°C obteniéndose unos cristales amarillos oscuros. Rendimiento 0.30 g (82 %). P. f. 223°C (desc). RMN de ^1H (500 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ 0.93 (t, 6H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$) 1.53 (s, 6H, CH_3), 2.19 (s, 6H, *p*-Ar- CH_3), 2.30, 2.40 (s, 12H, *o*-Ar- CH_3), 3.23 [m, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 5.13 (s, 1H, $\gamma\text{-CH}$), 6.79, 6.87 ppm (s ancho, 4H, *m*-Ar-*H*). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ 14.5 [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 19.6 (CH_3), 20.9 (*p*-Ar- CH_3), 23.4 (*o*-Ar- CH_3), 47.5 [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 98.6 ($\gamma\text{-CH}$), 130.0, 134.7, 135.1, 143.0 (*i*-, *o*-, *m*-, *p*-C para Ar), 169.6 ppm (C=N). Masas (ESI^+) [m/z (%):

994 (11) $[M+H]^+$. Análisis Elemental (%) calculado para $C_{54}H_{78}Al_2N_6OS_2Ti$ (993.20): C 65.30; H 7.59; N 8.46; encontrado: C 65.01, H 7.53, N 8.32.

7.2.9. Preparación [$\{^{Me}LAIS\}_2(\mu-O)\{Zr(NMe_2)_2\}$] (15)

Una disolución de [$\{^{Me}LAl(SH)\}_2(\mu-O)$] (4) (0.30 g, 0.37 mmol) en tolueno (10 mL) se agregó lentamente a una disolución de $Zr(NMe_2)_4$ (0.107 g, 0.40 mmol) en tolueno (5 mL) a $-79^\circ C$. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 4 h a temperatura ambiente y se filtró para eliminar cualquier material insoluble. El disolvente se evaporó al vacío, y el residuo obtenido se lavó con hexano frío (2 x 3 mL). Después de filtrar y secar al vacío, el compuesto se obtuvo como un sólido de color blanco que se recristalizó desde dietil éter a temperatura ambiente, obteniéndose unos cristales amarillos pálidos. Rendimiento 0.33 g (91 %); P.f. $262^\circ C$ (desc). RMN de 1H (500 MHz, C_6D_6 , $25^\circ C$): δ 1.35 (s, 6H, CH_3), 1.79 (s, 6H, p -Ar- CH_3), 1.90 (s, 12H, o -Ar- CH_3), 2.42 [s, 6H, $N(CH_3)_2$], 5.08 (s, 1H, γ -CH), 6.62, 6.69 ppm (s ancho, 4H, m -Ar- H). RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (125 MHz, C_6D_6 , $25^\circ C$): δ 19.5 (CH_3), 20.9 (p -Ar- CH_3), 23.3 (o -Ar- CH_3), 45.8 [6H, $N(CH_3)_2$], 98.3 (γ -CH), 129.5, 134.7, 135.1, 142.8 (i -, o -, m -, p -C para Ar), 169.9 ppm ($C=N$). Masas (ESI^+) [m/z (%): 981.45(7) $[M+H]^+$. Análisis Elemental (%) calculado para $C_{50}H_{70}Al_2N_6OS_2Zr$ (980.45): C 61.25; H 7.20; N 8.57; encontrado: C 61.01, H 7.17, N 8.47.

7.2.10. Preparación [$\{^{Me}LAIS\}_2(\mu-O)\{Zr(NEt_2)_2\}$] (16).

Una disolución de [$\{^{Me}LAl(SH)\}_2(\mu-O)$] (4) (0.30 g, 0.37 mmol) en tolueno (10 mL) se agregó lentamente a una disolución de $Zr(NEt_2)_4$ (0.107 g, 0.40 mmol) en tolueno (5 mL) a $-79^\circ C$. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 4 h a temperatura ambiente. y se filtró para eliminar cualquier material insoluble. El disolvente se evaporó al vacío, y el residuo obtenido se lavó con hexano frío (2 x 3 mL). Después de filtrar y secar al vacío, el compuesto se obtuvo como un sólido de color blanco que se recristalizó desde pentano frío a $-32^\circ C$, obteniéndose unos cristales amarillos. Rendimiento 0.30 g (81 %). P.f. $259^\circ C$ (desc). RMN de 1H (500 MHz, C_6D_6 , $25^\circ C$): δ 0.63 [t, 6H, $N(CH_2CH_3)_2$], 1.64 (s, 6H, CH_3), 1.95 (s, 6H, p -Ar- CH_3), 2.16, 2.23 (s, 12H, o -Ar- CH_3), 2.92 [m, 4H, $N(CH_2CH_3)_2$], 5.31 (s, 1H, γ -CH), 6.72, 6.82 ppm (s ancho, 4H, m -Ar- H). RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (125 MHz, C_6D_6 , $25^\circ C$): δ 14.5 [$N(CH_2CH_3)_2$], 19.5 (CH_3), 20.9 (p -Ar- CH_3), 23.7 (o -Ar- CH_3), 43.7 [$N(CH_2CH_3)_2$], 99.6 (γ -CH), 129.0, 134.0, 135.0, 141.6 (i -, o -, m -, p -C para Ar), 170.2 ppm ($C=N$). Masas (ESI^+) [m/z (%): 1047 (5) $[M+H]^+$. Análisis Elemental (%)

calculado para $C_{54}H_{78}Al_2N_6OS_2Zr$ (1036.55): C 61.25, H 7.20, N 8.57; encontrado: C 61.18; H 7.58; N 8.54.

7.2.11. Preparación [$\{^{Me}LAl(SH)\}_2(\mu-O)\{Hf(NMe_2)_2\}$] (17)

Una disolución de [$\{^{Me}LAl(SH)\}_2(\mu-O)$] (4) (0.30 g, 0.37 mmol) en tolueno (10 mL) se agregó lentamente a una disolución de $Hf(NMe_2)_4$ (0.142 g, 0.40 mmol) en tolueno (5 mL) a $-79^\circ C$. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 4 h a temperatura ambiente, y se filtró para eliminar cualquier material insoluble. El disolvente se evaporó al vacío, y el residuo obtenido se lavó con hexano frío (2 x 3 mL). Después de filtrar y secar al vacío, el compuesto se obtuvo como un sólido de color blanco que se recrystalizó desde tolueno frío a $-32^\circ C$, obteniéndose unos cristales incoloros. Rendimiento 0.32 g (81 %). P.f. $279^\circ C$ (desc). 1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , $25^\circ C$): δ 1.49 (s, 6H, CH_3), 1.16 (s, 6H, p -Ar- CH_3), 2.39 (s, 12H, o -Ar- CH_3), 2.92 [s, 6H, $N(CH_3)_2$], 5.09 (s, 1H, γ -CH), 6.78, 6.80 ppm (s ancho, 4H, m -Ar- H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, C_6D_6 , $25^\circ C$): δ 19.9 (CH_3), 20.9 (p -Ar- CH_3), 23.6 (o -Ar- CH_3), 44.3 [6H, $N(CH_3)_2$], 99.5 (γ -CH), 129.6, 134.4, 135.3, 141.7 (i -, o -, m -, p -C para Ar), 171.0 ppm ($C=N$). Masas (ESI $^+$) [m/z (%): 1069(4) [$M+H$] $^+$. Análisis Elemental (%) calculado para $C_{50}H_{70}Al_2HfN_6OS_2$ (1067.71): C 56.24, H 6.61, N 7.81; encontrado: C 56.20, H 6.53, N 7.74.

7.2.12. Preparación [$\{^{Me}LAl(SH)\}_2(\mu-O)\{Hf(NEt_2)_2\}$] (18)

Una disolución de [$\{^{Me}LAl(SH)\}_2(\mu-O)$] (4) (0.30 g, 0.37 mmol) en tolueno (10 mL) se agregó lentamente a una disolución de $Hf(NEt_2)_4$ (0.142 g, 0.40 mmol) en tolueno (5 mL) a $-79^\circ C$. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante todo la noche, el producto precipitó de la mezcla de reacción, el cual se filtró, se lavó con tolueno (3 x 2 mL) y se secó al vacío, el compuesto se obtuvo como un sólido de color blanco, que se recrystalizó desde una mezcla de THF/tolueno frío a $-32^\circ C$, obteniéndose unos cristales incoloros. Rendimiento 0.32 g (76 %). M.p. $276^\circ C$ (desc). RMN de 1H (500 MHz, C_6D_6 , $25^\circ C$): δ 0.96 (t, 6H, $N(CH_2CH_3)_2$) 1.64 (s, 6H, CH_3), 1.95 (s, 6H, p -Ar- CH_3), 2.16, 2.23 (s, 12H, o -Ar- CH_3), 3.25 [m, 4H, $N(CH_2CH_3)_2$], 5.35 (s, 1H, γ -CH), 6.72, 6.82 ppm (s ancho, 4H, m -Ar- H). RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (125 MHz, C_6D_6 , $25^\circ C$): δ 14.5 [$N(CH_2CH_3)_2$], 19.5 (CH_3), 20.9 (p -Ar- CH_3), 23.7 (o -Ar- CH_3), 43.7 [$N(CH_2CH_3)_2$], 99.6 (γ -CH), 129.0, 134.0, 135.0, 141.6 (i -, o -, m -, p -C para Ar), 170.2 ppm ($C=N$). Masas (ESI $^+$) [m/z (%): 1155 (8) [$M+Na$] $^+$. Análisis Elemental (%) calculado para $C_{54}H_{78}Al_2HfN_6OS_2$ (1124.48): C

57.71, H 7.00, N 7.48; encontrado: C 57.64, H 6.89, N 7.34.

7.2.13. Preparación [$\{\text{Me}^c\text{LAIS}\}_2(\mu\text{-S})\{\text{Ti}(\text{NEt}_2)\}_2$] (21)

Una disolución de [$\{\text{Me}^c\text{LAl}(\text{SH})\}_2(\mu\text{-S})$] (**5**) (0.30 g, 0.37 mmol) en THF (10 mL) se agregó lentamente a una disolución de $\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4$ (0.123 g, 0.37 mmol) en THF (5 mL) a -79°C . La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante toda la noche y se filtró para eliminar cualquier material insoluble. El disolvente se evaporó al vacío, y el residuo obtenido se lavó con hexano (2 x 3 mL). Después de filtrar y secar al vacío, el compuesto se obtuvo como un sólido de color beige. Rendimiento: 0.04 g (10 %). M.p. 272°C (desc). RMN de ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ 1.08 [t, 6H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 1.41 (s, 6H, CH_3), 2.17 (s, 6H, *p*-Ar- CH_3), 2.33, 2.49 (s, 12H, *o*-Ar- CH_3), 3.56 [m, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 4.95 (s, 1H, $\gamma\text{-CH}$), 6.89, 6.92 ppm (s ancho, 4H, *m*-Ar- H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ 14.5 [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 19.6 (CH_3), 21.1 (*p*-Ar- CH_3), 23.3 (*o*-Ar- CH_3), 47.3 [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 99.3 ($\gamma\text{-CH}$), 129.5, 134.5, 134.8, 142.1 (*i*-, *o*-, *m*-, *p*-C para Ar), 169.31 ppm (C=N).

7.2.14. Preparación de [$\{\text{Me}^c\text{LAl}(\mu\text{-O})(^n\text{BuOB})(\mu\text{-O})\}_2$] (22)

Una disolución de [$\{\text{Me}^c\text{LAl}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})$] (**2**) (0.30 g, 0.41 mmol) en THF (10 mL) se le agregó $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ 1.0 M (0.410 mL, 0.82 mmol) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante toda la noche, y se filtró para eliminar cualquier material insoluble. El disolvente se evaporó al vacío, y el residuo obtenido se lavó con 3 mL de hexano, el cual fue soluble. El sólido se recrystalizó desde THF y pentano frío a -10°C , obteniéndose unos cristales incoloros. Rendimiento 0.11 g (28 %). M.p. 276°C . $^1\text{RMN } ^1\text{H}$ (300 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ 0.98 [t, 3H, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$], 1.48 [t, 4H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$], 1.44 (s, 6H, CH_3), 2.32 (s, 6H, *p*-Ar- CH_3), 2.23 (s, 12H, *o*-Ar- CH_3), 3.77 [t, 2H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$], 4.84 (s, 1H, $\gamma\text{-CH}$), 6.84 ppm (s ancho, 4H, *m*-Ar- H). RMN de ^{11}B (96.3 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ -17.4 ppm. IR (KBr): 1200 cm^{-1} (B-O). Masas (EI) [70 eV, m/z (%): 952 (20) [M^+].

7.2.15. Síntesis de $\text{Me}^c\text{L}'\text{AlH}(\text{NMe}_3)$ (**28**).

Una disolución de 0.7M de $\text{H}_3\text{Al}(\text{NMe}_3)$ (3.6mL, 2.5 mmol) se agregó lentamente a una disolución de $\text{Me}^c\text{L}'\text{H}_2$ (**28**) (0.70 g, 2.3 mmol) en tolueno (15 mL) a 0°C . La mezcla de reacción se

mantuvo en agitación durante toda la noche a temperatura ambiente, y se filtró para eliminar cualquier material insoluble. El disolvente se evaporó al vacío, y el residuo obtenido se lavó con hexano (2 x 5 mL). Después de filtrar y secar al vacío, $^{Me}L''AlH(NMe_3)$ se obtuvo como un sólido de color blanco. Rendimiento 0.66 g (79 %); M.p. 42°C. RMN de 1H (500 MHz, CD_3Cl , 25°C): δ 1.71 [s, 9 H, $N(CH_3)_3$], 3.14, 3.41 (m, 4H, NCH_2), 2.88 (s, 2H, NCH_2CH_2), 2.24 (s, 6H, p -Ar- CH_3), 2.33 (s, 12H, o -Ar- CH_3), 6.98 (d, 4H, m -Ar- H); RMN $^{13}C\{^1H\}$ (125 MHz, $CDCl_3$, 25°C): δ 19.0, (NCH_2CH_2), 20.4 (p -Ar- CH_3), 20.9 (o -Ar- CH_3), 45.7 (NMe_3) 53.6 (NCH_2), 131.9, 135.8, 137.1, 149.4 (o -, i -, m -, p -C para Ar); IR (KBr): 1813 cm^{-1} (m, Al-H). Masas (EI) [70 eV, m/z (%): 310(35) [$M^+ - NMe_3$].

7.2.16. Síntesis de $^{Me}L''AlH(NMe_3)$ (29).

Una disolución de 0.7 M de $H_3Al \cdot (NMe_3)$ (4.9 mL, 3.4 mmol) se agregó lentamente a una disolución de $^{Me}L''H_2$ (29) (1.00 g, 0.47 mmol) en tolueno (10 mL) a 0°C. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante toda la noche a temperatura ambiente, y se filtró para eliminar cualquier material insoluble. El disolvente se evaporó al vacío, y el residuo obtenido se lavó con hexano (2 x 5 mL). Después de filtrar y secar al vacío, $^{Me}L''AlH(NMe_3)$ se obtuvo como un sólido de color blanco. Rendimiento 0.84 g (70 %). M.p. 40 °C; RMN de 1H (500 MHz, CD_3Cl , 25°C): δ 2.10 (s, 9H, NMe_3), 3.46–3.84 (m, 4H, NCH_2), 2.79 (s, 6H, p -Ar- CH_3), 2.40 (s, 12H, o -Ar- CH_3), 7.25-7.35 (d, 4H, m -Ar- H). RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (125 MHz, $CDCl_3$, 25°C): δ 18.6, (NCH_2CH_2), 20.0 (p -Ar- CH_3), 20.9 (o -Ar- CH_3), 45.6 (NMe_3) 54.2 (NCH_2), 130.6, 135.1, 137.5, 149.3 (o -, i -, m -, p -C parar Ar). Masas (EI) [70 eV, m/z (%): 296(17) [$M^+ - NMe_3$].

7.3. Información Cristalográfica

Tabla 7.1. Datos cristalográficos para [$\{\text{MeLAl}(\text{Cl})(\mu\text{-OH})\}_2$] (**11**).

Fórmula		$\text{C}_{46}\text{H}_{60}\text{Al}_2\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2$
Peso molecular ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)		825.84
Sistema Cristalino		Triclínico
Grupo espacial		$P\bar{1}$
Temperatura (K)		100(2)
Longitud de onda (Å)		0.71073
Dimensiones de la celda unitaria	a (Å)	8.468(2)
	b (Å)	10.466(2)
	c (Å)	13.542(3)
	α (°)	70.14(3)
	β (°)	78.22(2)
	γ (°)	74.09(3)
Volumen (Å ³)		1077.3(5)
Z		1
Densidad calculada ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)		1.273
Coefficiente de absorción (mm^{-1})		0.234
$F(000)$		440
Tamaño del cristal (mm^3)		0.12 x 0.11 x 0.11
Intervalo θ (°)		1.61 a 25.11
Intervalo de índices		$-10 \leq h \leq 10, -12 \leq k \leq 12, -16 \leq l \leq 16$
Reflexiones colectadas		9015
Reflexiones independientes		0.0695
No. de datos/restricciones/parámetros		3790 / 1 / 264
GoF on F^2		1.032
$R_1, {}^a wR_2^b$ ($I > 2\sigma(I)$)		0.0813, 0.1879
$R_1, {}^a wR_2^b$ (todos los datos)		0.1131, 0.2081
Mayor diferencia Máx./Mín. ($\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$)		0.679 / -0.684

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

Tabla 7.2. Datos cristalográficos para [$\{\text{MeLAlS}\}_2(\mu\text{-O})\{\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2\}$](**13**) $\cdot 1.5\text{C}_7\text{H}_8$

Fórmula	$\text{C}_{60.50}\text{H}_{82}\text{Al}_2\text{N}_6\text{OS}_2\text{Ti}\cdot 1.5\text{C}_7\text{H}_8$	
Peso molecular ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1075.30	
Sistema Cristalino	Triclinico	
Grupo espacial	$P\bar{1}$	
Temperatura (K)	100(2)	
Longitud de onda (Å)	0.71073	
Dimensiones de la celda unitaria	a (Å)	11.3833(3)
	b (Å)	13.1714(4)
	c (Å)	20.7253(6)
	α ($^\circ$)	95.693(1)
	β ($^\circ$)	102.308(1)
	γ ($^\circ$)	92.673(1)
Volumen (Å^3)	3013.68(15)	
Z	2	
Densidad calculada ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1.185	
Coefficiente de absorción (mm^{-1})	0.284	
$F(000)$	1150	
Tamaño del cristal (mm^3)	0.38 x 0.27 x 0.18	
Intervalo θ ($^\circ$)	1.76 a 25.04	
Intervalo de índices	$-13 \leq h \leq 13, -15 \leq k \leq 15, -24 \leq l \leq 24$	
Reflexiones colectadas	43809	
Reflexiones independientes	0.0190	
No. de datos/restricciones/ parámetros	10660 / 1297 / 837	
GoF on F^2	1.039	
$R_1, {}^a wR_2^b (I > 2\sigma(I))$	0.0324, 0.0896	
$R_1, {}^a wR_2^b$ (todos los datos)	0.0364, 0.0930	
Mayor diferencia Máx./Mín. ($\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$)	0.537 / -0.305	

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

Tabla 7.3. Datos cristalográficos para [$\{\text{MeLAl}(\mu\text{-O})\{\mu\text{-}(\text{S}_4)\}\text{Al}^{\text{MeL}}\}(\mathbf{19})\cdot\text{thf}$]

Fórmula	$\text{C}_{54}\text{H}_{74}\text{Al}_2\text{N}_4\text{O}_3\text{S}_{4.06}\cdot\text{thf}$	
Peso molecular ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1011.14	
Sistema Cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	$C2/c$	
Temperatura (K)	100(2)	
Longitud de onda (Å)	0.71073	
Dimensiones de la celda unitaria	a (Å)	24.202(3)
	b (Å)	8.974(2)
	c (Å)	27.032(4)
	α (°)	90
	β (°)	114.61(2)
	γ (°)	90
Volumen (Å ³)	5337.7(18)	
Z	4	
Densidad calculada ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1.258	
Coefficiente de absorción (mm^{-1})	0.259	
$F(000)$	2164	
Tamaño del cristal (mm^3)	0.152 x 0.148 x 0.116	
Intervalo θ (°)	1.66 a 25.06	
Intervalo de índices	$-28 \leq h \leq 28, -10 \leq k \leq 10, -32 \leq l \leq 32$	
Reflexiones colectadas	18190	
Reflexiones independientes	0.0432	
No. de datos/restricciones/parámetros	4710 / 204 / 368	
GoF on F^2	1.093	
$R_1, {}^a wR_2^b (I > 2\sigma(I))$	0.0514, 0.1107	
$R_1, {}^a wR_2^b$ (todos los datos)	0.0626, 0.1161	
Mayor diferencia Máx./Mín. ($\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$)	0.337 / -0.270	

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

Tabla 7.4. Datos cristalográficos para [$\{\text{MeLAlS}\}_2(\mu\text{-O})\{\text{Ti}(\text{NEt}_2)_2\}$](**14**) $\cdot 0.85\text{thf}\cdot 0.15(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$

Fórmula	$\text{C}_{54}\text{H}_{78}\text{Al}_2\text{N}_6\text{O}_{1.16}\text{S}_{1.84}\text{Ti}\cdot 0.85\text{thf}\cdot 0.15(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	
Peso molecular ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	990.59	
Sistema Cristalino	Ortorrónico	
Grupo espacial	$Pna2_1$	
Temperatura (K)	100(2)	
Longitud de onda (Å)	1.54178	
Dimensiones de la celda unitaria	a (Å)	23.9974(14)
	b (Å)	12.1532(6)
	c (Å)	19.0783(12)
	α (°)	90
	β (°)	90
	γ (°)	90
Volumen (Å ³)	5564.1(6)	
Z	4	
Densidad calculada ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1.183	
Coefficiente de absorción (mm^{-1})	2.571	
$F(000)$	2123	
Tamaño del cristal (mm^3)	0.19 x 0.09 x 0.03	
Intervalo θ (°)	3.68 a 66.15	
Intervalo de índices	$-25 \leq h \leq 28, -14 \leq k \leq 12, -16 \leq l \leq 22$	
Reflexiones colectadas	29149	
Reflexiones independientes	0.0518	
No. de datos/ restricciones/ parámetros	8624 / 330 / 715	
GoF on F^2	1.025	
$R_1, {}^a wR_2^b (I > 2\sigma(I))$	0.0533, 0.1332	
$R_1, {}^a wR_2^b$ (todos los datos)	0.0694, 0.1444	
Mayor diferencia Máx./Mín. ($\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$)	0.299 / -0.344	

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

Tabla 7.5. Datos cristalográficos para $[\{\text{Me}^{\text{e}}\text{LAlS}\}_2(\mu\text{-O})\{\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2\}](\mathbf{15})\cdot\text{thf}$.

Fórmula	$\text{C}_{54}\text{H}_{79.69}\text{Al}_2\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_2\text{Zr}\cdot\text{thf}$	
Peso molecular ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1054.23	
Sistema Cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	$P\bar{1}$	
Temperatura (K)	100(2)	
Longitud de onda (Å)	0.71073	
Dimensiones de la celda unitaria	a (Å)	11.199(2)
	b (Å)	13.265(3)
	c (Å)	21.441(4)
	α (°)	72.69(3)
	β (°)	79.09(3)
	γ (°)	69.98(3)
Volumen (Å ³)	2843.8(10)	
Z	2	
Densidad calculada ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1.231	
Coeficiente de absorción (mm^{-1})	0.341	
$F(000)$	1119	
Tamaño del cristal (mm^3)	0.27 x 0.21 x 0.12	
Intervalo θ (°)	2.10 a 25.04	
Intervalo de índices	$-13 \leq h \leq 13, -15 \leq k \leq 15, -25 \leq l \leq 25$	
Reflexiones colectadas	33612	
Reflexiones independientes	0.0304	
No. de datos/restricciones/parámetros	10031 / 303 / 683	
GoF on F^2	1.053	
$R_1,^a wR_2^b (I > 2\sigma(I))$	0.0363, 0.0852	
$R_1,^a wR_2^b$ (todos los datos)	0.0415, 0.0880	
Mayor diferencia Máx./Mín. ($\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$)	0.662 / -0.535	

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

Tabla 7.6. Datos cristalográficos para [$\{\text{MeLAlS}\}_2(\mu\text{-O})\{\text{Zr}(\text{NEt}_2)_2\}](\mathbf{16})\cdot\text{thf}$

Fórmula	$\text{C}_{58}\text{H}_{86}\text{Al}_2\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_2\text{Zr}\cdot\text{thf}$	
Peso molecular ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1108.63	
Sistema Cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	$C2/c$	
Temperatura (K)	100(2)	
Longitud de onda (Å)	0.71073	
Dimensiones de la celda unitaria	a (Å)	21.4294(8)
	b (Å)	11.8455(4)
	c (Å)	23.7229(8)
	α (°)	90
	β (°)	100.661(1)
	γ (°)	90
Volumen (Å ³)	5917.9(4)	
Z	4	
Densidad calculada ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1.244	
Coefficiente de absorción (mm^{-1})	0.331	
$F(000)$	2360	
Tamaño del cristal (mm^3)	0.21 x 0.20 x 0.11	
Intervalo θ (°)	1.97 a 25.06	
Intervalo de índices	$-25 \leq h \leq 25, -14 \leq k \leq 14, -28 \leq l \leq 28$	
Reflexiones colectadas	36761	
Reflexiones independientes	0.0330	
No. de datos/restricciones/parámetros	5226 / 176 / 400	
GoF on F^2	1.046	
$R_1,^a wR_2^b (I > 2\sigma(I))$	0.0253, 0.0639	
$R_1,^a wR_2^b$ (todos los datos)	0.0284, 0.0662	
Mayor diferencia Máx./Mín. ($\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$)	0.389 / -0.315	

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

Tabla 7.7. Datos cristalográficos para $[(^{Me}LAIS)_2(\mu-O)(Hf(NMe_2)_2)](17) \cdot C_7H_8$

Fórmula	$C_{57}H_{78}Al_2HfN_6OS_2 \cdot C_7H_8$	
Peso molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	1159.82	
Sistema Cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	$P\bar{1}$	
Temperatura (K)	100(2)	
Longitud de onda (Å)	0.71073	
Dimensiones de la celda unitaria	a (Å)	11.3014(7)
	b (Å)	22.2045(13)
	c (Å)	23.6614(14)
	α (°)	77.170(1)
	β (°)	86.794(1)
	γ (°)	80.807(1)
Volumen (Å ³)	5713.7(6)	
Z	4	
Densidad calculada ($g \cdot cm^{-3}$)	1.348	
Coefficiente de absorción (mm^{-1})	1.973	
$F(000)$	2400	
Tamaño del cristal (mm^3)	0.32 x 0.16 x 0.15	
Intervalo θ (°)	1.82 a 25.09	
Intervalo de índices	$-13 \leq h \leq 13, -26 \leq k \leq 26, -28 \leq l \leq 28$	
Reflexiones colectadas	135349	
Reflexiones independientes	0.0434	
No. de datos/restricciones/parámetros	20234 / 1439 / 1573	
GoF on F^2	1.059	
$R_1,^a wR_2^b (I > 2\sigma(I))$	0.0245, 0.0592	
$R_1,^a wR_2^b$ (todos los datos)	0.0302, 0.0613	
Mayor diferencia Máx./Mín. ($e \cdot \text{Å}^{-3}$)	1.125 / -0.906	

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

Tabla 7.8. Datos cristalográficos para (^{Me}LAlS)₂(μ-O)(Hf(NEt₂)₂)] (**18**)·0.18C₇H₈·0.82thf

Fórmula	C _{58.55} H ₈₆ Al ₂ HfN ₆ O _{1.82} S ₂ ·0.18C ₇ H ₈ ·0.82thf	
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	1199.46	
Sistema Cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	C2/c	
Temperatura (K)	100(2)	
Longitud de onda (Å)	0.71073	
Dimensiones de la celda unitaria	<i>a</i> (Å)	21.4831(7)
	<i>b</i> (Å)	11.8041(4)
	<i>c</i> (Å)	23.7503(8)
	<i>α</i> (°)	90
	<i>β</i> (°)	100.873(1)
	<i>γ</i> (°)	90
Volumen (Å ³)	5914.7(3)	
Z	4	
Densidad calculada (g·cm ⁻³)	1.347	
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	1.909	
<i>F</i> (000)	2495	
Tamaño del cristal (mm ³)	0.21 x 0.20 x 0.11	
Intervalo <i>θ</i> (°)	1.93 a 25.04	
Intervalo de índices	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 25, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -28 ≤ <i>l</i> ≤ 28	
Reflexiones colectadas	21490	
Reflexiones independientes	0.0182	
No. de datos/restricciones/parámetros	5203 / 305 / 413	
GoF on <i>F</i> ²	1.046	
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0164, 0.0405	
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (todos los datos)	0.0174, 0.0411	
Mayor diferencia Máx./Mín.(e·Å ⁻³)	0.600 / -0.418	

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

Tabla 7.9. Datos cristalográficos para $[\{\text{MeLAl}(\mu\text{-O})(\text{}^n\text{BuOB})(\mu\text{-O})\}_2]$ (**22**).

Fórmula	$\text{C}_{54}\text{H}_{76}\text{Al}_2\text{B}_2\text{N}_4\text{O}_6$	
Peso molecular ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	952.77	
Sistema Cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	$P\bar{1}$	
Temperatura (K)	173(2)	
Longitud de onda (Å)	0.71073	
Dimensiones de la celda unitaria	a (Å)	10.347(2)
	b (Å)	11.884(2)
	c (Å)	13.196(3)
	α (°)	74.81(2)
	β (°)	68.17(3)
	γ (°)	65.70(2)
Volumen (Å ³)	1361.4(6)	
Z	1	
Densidad calculada ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1.162	
Coefficiente de absorción (mm^{-1})	0.104	
$F(000)$	512	
Tamaño del cristal (mm^3)	0.39 x 0.18 x 0.13	
Intervalo θ (°)	1.68 a 25.05	
Intervalo de índices	$-12 \leq h \leq 12, -14 \leq k \leq 14, -15 \leq l \leq 15$	
Reflexiones colectadas	14505	
Reflexiones independientes	0.0422	
No. de datos/restricciones/parámetros	4778 / 346 / 393	
GoF on F^2	1.041	
$R_1, {}^a wR_2^b (I > 2\sigma(I))$	0.0604, 0.1451	
$R_1, {}^a wR_2^b$ (todos los datos)	0.0779, 0.1571	
Mayor diferencia Máx./Mín. ($\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$)	0.549 / -0.463	

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

Tabla 7.10. Datos cristalográficos para [$\{\text{MeLAl}(\text{O}^n\text{Bu})\}_2(\mu\text{-O})$] (**23**).

Fórmula	$\text{C}_{54}\text{H}_{76}\text{Al}_2\text{N}_4\text{O}_3$	
Peso molecular ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	883.15	
Sistema Cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	$P2_1/n$	
Temperatura (K)	173(2)	
Longitud de onda (Å)	0.71073	
Dimensiones de la celda unitaria	a (Å)	15.825(2)
	b (Å)	19.667(3)
	c (Å)	16.868(2)
	α (°)	90
	β (°)	94.28(2)
	γ (°)	90
Volumen (Å ³)	5235.2(12)	
Z	4	
Densidad calculada ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1.120	
Coefficiente de absorción (mm^{-1})	0.100	
$F(000)$	1912	
Tamaño del cristal (mm^3)	0.54 x 0.31 x 0.23	
Intervalo θ (°)	1.65 a 25.03	
Intervalo de índices	$-18 \leq h \leq 18, -23 \leq k \leq 23, -20 \leq l \leq 20$	
Reflexiones colectadas	45711	
Reflexiones independientes	0.0405	
No. de datos/restricciones/parámetros	9217 / 150 / 630	
GoF on F^2	1.021	
$R_1, {}^a wR_2^b (I > 2\sigma(I))$	0.0479, 0.1254	
$R_1, {}^a wR_2^b$ (todos los datos)	0.0174, 0.0411	
Mayor diferencia Máx./Mín. ($\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$)	0.326 / -0.231	

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

DOI: 10.1002/ejic.201300108

Molecular Heterobimetallic Aluminoxanes and Aluminoxane Sulfides Containing Group 4 Metals

Sandra Hidalgo-Bonilla,^[a] Ricardo Peyrot,^[a] Vojtech Jancik,^{[a]†}
Joaquín Barroso-Flores,^{[a]†} Marisol Reyes-Lezama,^{[a]†} and
Mónica Moya-Cabrera^{*,[a]†}

Keywords: Heterometallic complexes / Aluminum / Aluminoxanes / Sulfides

Reactivity studies of aluminoxane hydroxide and hydrogensulfide $[(^M\text{Al}(\text{EH})_2(\mu\text{-O}))]_2$ ($^M\text{L} = \text{CH}[\text{CMe}(\text{NAr})_2$; (Ar = 2,4,6-Me₃C₆H₂); E = O (1), S (2)) with Group 4 amides led to the molecular heterobimetallic aluminoxanes $[(^M\text{Al}(\text{AlO})_2(\mu\text{-O}))(\text{M}(\text{NR}_2)_2)]$ [M = Ti, R = Me (3); M = Zr, R = Me (4), Et (5); M = Hf, R = Me (6), Et (7)] and aluminoxane sulfides $[(^M\text{Al}(\text{AlS})_2(\mu\text{-O}))(\text{M}(\text{NR}_2)_2)]$ [M = Ti, R = Me (8), Et (9); M = Zr, R = Me (10), Et (11); M = Hf, R = Me (12), Et (13)], respectively. The structural analyses of these compounds reveal six-membered inorganic cores that exhibit Al–E–M (E = O, S; M = Ti,

Zr, Hf) moieties. Compounds 10–13 exhibit strong O–M (M = Zr, Hf) transannular bonding, whereas 8 and 9 exhibit relatively short Ti–S bond lengths. DFT calculations performed on 8–13 at the B3LYP/LANL2DZ level of theory indicate that the titanium atoms in 8 and 9, despite having the lowest transannular bond index, have the highest total Wiberg bond indexes. This can be rationalized in terms of the high Ti–S bond indexes, which indicate an important degree of electron density delocalized from the sulfur atoms to the titanium atom.

Introduction

Aluminoxanes are important catalysts and cocatalysts in the polymerization of a broad variety of organic molecules.^[1] A lasting problem in the synthesis of structurally modified aluminoxanes is the difficulty in stabilizing them in low-aggregation and crystalline forms.^[2] Indeed, tailor-made aluminoxanes bearing two different metal centres remain unknown to date. Nonetheless, heterobimetallic aluminium complexes exhibit interesting catalytic properties and may be considered as model systems for such purpose.^[3] Furthermore, the presence of two different metals arranged in close proximity can lead to a cooperative activation of substrate molecules and a change in the properties of the individual metal centres and thus, to an overall modification of their chemical behaviour.^[4] In particular, the incorporation of Group 4 metals is of great interest because of their redox and catalytic activities.^[5]

Recently, we described a convenient method for the synthesis of the molecular aluminoxane hydroxide and hydrogensulfide $[(^M\text{Al}(\text{EH})_2(\mu\text{-O}))]_2$ ($^M\text{L} = \text{CH}[\text{CMe}(\text{NAr})_2$

(Ar = 2,4,6-Me₃C₆H₂); E = O (1), S (2)).^[6] The *syn* conformation of the EH groups displayed in these compounds make them ideal precursors for the preparation of heterobimetallic systems. As far as heterometallic aluminium sulfides are concerned, there is only a handful of fully characterized examples, which include essentially main-group metals (Li, Ge, Sn)^[7–9] and only two examples of a transition metal aluminium sulfide containing the Al–S–Ti moiety.^[7a,10] This is mainly due to the limitations in available synthetic methods for the preparation of heterometallic aluminium sulfides. However, despite the advantageous conformation of the EH groups in 1 and 2, the reactions of these compounds with Cp₂MMe₂ (M = Ti, Zr, Hf) and other common organometallic reagents, alkyl lithium reagents, Grignard reagents and MMe_n (M = Al, Ga, In, n = 3; M = Zn, n = 2) led to the unreacted starting materials even under harsh reaction conditions. However, Roesky and co-workers reported previously on the preparation of a trimeric aluminoxane $[(^D^r\text{Al}(\text{AlO})_2(\mu\text{-O}))(\text{AlMe})]$ ($^D^r\text{L} = \text{CH}[\text{CMe}(\text{NAr})_2$; (Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃)), starting from the aluminoxane hydroxide $[(^D^r\text{Al}(\text{OH})_2(\mu\text{-O}))]$ and AlHMe₂.^[11] In this regard, studies in our research group involving the reaction of 1 and 2 with the inorganic base AlH₃·NMe₃ led to decomposition products difficult to characterize, albeit showing a higher reactivity than that observed with organometallic reagents. This motivated us to study the reactivity of 1 and 2 with inorganic bases, namely, Group 4 amides M(NR₂)₄ (M = Ti, Zr, Hf; R = Me, Et), as a strategy for the preparation of heterobimetallic aluminoxanes and aluminoxane sulfides.

[a] Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UAEM-UNAM, Carretera Toluca-Atzacomulco Km. 14.5, Toluca, Edo. de México 50200, México
Fax: +52-55-56162217
E-mail: monica.moya@unam.mx
Homepage: www.cciq.unam.mx

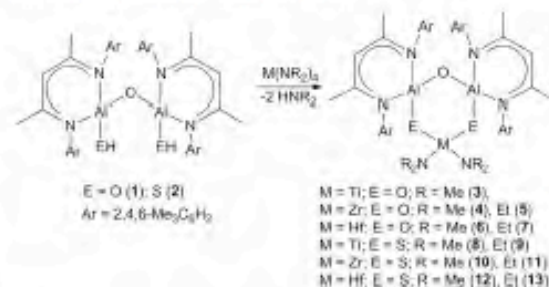
† Academic staff from the UNAM

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/ejic.201300108>.

Herein, we report on the preparation of molecular heterobimetallic aluminoxanes $[(M^eLAlO)_2(\mu-O)(M-(NR_2)_2)]$ [$M = Ti, R = Me$ (3); $M = Zr, R = Me$ (4), Et (5); $M = Hf, R = Me$ (6), Et (7)] and aluminoxane sulfides $[(M^eLAlS)_2(\mu-O)(M-(NR_2)_2)]$ [$M = Ti, R = Me$ (8), Et (9); $M = Zr, R = Me$ (10), Et (11); $M = Hf, R = Me$ (12), Et (13)], obtained from the reaction of **1** and **2** with Group 4 amides.

Results and Discussion

Treatment of the aluminoxane hydroxide **1** and the aluminoxane hydrogensulfide **2** with an excess amount of $M(NR_2)_4$ ($M = Ti, Zr, Hf; R = Me, Et$) led to the corresponding heterobimetallic aluminoxanes **3–7** and aluminoxane sulfides **8–13** in moderate to good yields (Scheme 1). It is noteworthy that in the reaction of **1** with $Ti(NEt_2)_4$, only the starting materials were recovered.



Scheme 1. Synthesis of compounds **3–13**.

Interestingly, the first attempt to obtain single crystals from **8** starting from a concentrated solution in THF led to single crystals composed of the cyclic aluminoxane polysulfide $[M^eLAl(\mu-O)(\mu-S_4)AlM^eL]$ (**14**). Compound **14** stems from the decomposition of **8** in the presence of S_8 , which proceeds from the excess amount used in the preparation of **2**. In view of this, compounds **8–13** were synthesized starting from elemental-sulfur-free **2** prepared by a modification of the method we reported previously.^[12]

The heterobimetallic aluminoxanes **3–7** are white solids soluble in CH_2Cl_2 and $CHCl_3$ but sparingly soluble in THF, whereas the heterobimetallic aluminoxane sulfides **8–13** are crystalline solids soluble in common organic solvents such as toluene, hexane and pentane. All compounds are moisture- and air-sensitive and were characterized by elemental analyses, mass spectrometry and IR and NMR spectroscopy and in the case of **8–13**, also by X-ray diffraction studies.

The IR spectra of compounds **3–13** are devoid of the EH valence vibrations (3650 cm^{-1} for **1** and 2559 cm^{-1} for **2**),^[6] which suggests the substitution of the hydrogen atoms by the Group 4 metal. The EI-MS spectra of compounds **3, 4** and **6** exhibit peaks owing to the fragment $[M - NMe_2]^+$, whereas **5** and **7** exhibit the peaks at m/z 854 and 946, respectively, both corresponding to the fragment $[M - 2NEt_2]^+$. However, electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS) of **8–13** reveal peaks corresponding to the isotopic patterns $[M + H]^+$. The 1H and ^{13}C NMR spectra of compounds **3–13** exhibit the characteristic signals of the ligand backbone along with the signals owing to the alkyl groups of the NR_2 fragments, whereas no evidence of the EH groups is observed. In general, the 1H and ^{13}C NMR spectra of the heterobimetallic aluminoxanes **3–7** and aluminoxane sulfides **8–13** are strikingly similar, as only slight deviations in the chemical shifts were observed (see the Exp. Sect. for details).

Suitable crystals for X-ray diffraction studies were grown from saturated toluene (**8** and **12**) and THF (**10** and **11**) solutions at $-24\text{ }^\circ\text{C}$ or from THF/diethyl ether (**9**) and toluene/diethyl ether (**13**) mixtures at ambient temperature. The compounds crystallize with one molecule of the heterobimetallic compound and 1.5 molecules of toluene (**8**), 0.85 molecules of THF and 0.15 molecules of diethyl ether (**9**), and one molecule of THF (**10**) in the asymmetric unit. Compound **11** crystallizes with one half of a molecule of the compound and one half of a molecule of THF in the asymmetric unit. Compound **12** crystallizes with two crystallographically independent molecules and one molecule of toluene in the asymmetric unit, whereas **13** crystallizes with one half of the molecule and 0.41 molecules of THF and 0.09 molecules of toluene in the asymmetric unit. Crystallographic data and refinement details for **8–13** are summa-

ry (ESI-MS) of **8–13** reveal peaks corresponding to the isotopic patterns $[M + H]^+$. The 1H and ^{13}C NMR spectra of compounds **3–13** exhibit the characteristic signals of the ligand backbone along with the signals owing to the alkyl groups of the NR_2 fragments, whereas no evidence of the EH groups is observed. In general, the 1H and ^{13}C NMR spectra of the heterobimetallic aluminoxanes **3–7** and aluminoxane sulfides **8–13** are strikingly similar, as only slight deviations in the chemical shifts were observed (see the Exp. Sect. for details).

Table 1. Crystallographic data for the structural analyses of **8** and **9**.

	8 ·1.5Toluene	9 ·0.85THF·0.15diethyl ether
Formula	$C_{60.50}H_{42}Al_2N_6OS_2Ti$	$C_{54}H_{76}Al_2N_6O_{1.16}S_{1.84}Ti$
M_r [$g\text{ mol}^{-1}$]	1075.30	990.59
Crystal system	triclinic	orthorhombic
Space group	$P\bar{1}$	$Pna2_1$
T [K]	100(2)	100(2)
λ [Å]	0.71073	1.54178
a [Å]	11.3833(3)	23.9974(14)
b [Å]	13.1714(4)	12.1532(6)
c [Å]	20.7253(6)	19.0783(12)
α [°]	95.693(1)	90
β [°]	102.308(1)	90
γ [°]	92.673(1)	90
V [Å ³]	3013.68(15)	5564.1(6)
Z	2	4
ρ_{calc} [$g\text{ cm}^{-3}$]	1.185	1.183
μ [mm^{-1}]	0.284	2.571
$F(000)$	1150	2123 ^H
Crystal size [mm^3]	$0.38 \times 0.27 \times 0.18$	$0.19 \times 0.09 \times 0.03$
θ Range [°]	1.76 to 25.04	3.68 to 66.15
Index ranges	$-13 \leq h \leq 13$ $-15 \leq k \leq 15$ $-24 \leq l \leq 24$	$-25 \leq h \leq 28$ $-14 \leq k \leq 12$ $-16 \leq l \leq 22$
Reflections collected	43809	29149
R_{int}	0.0190	0.0518
Data/restr./parameters	10660/1297/837	8624/330/715
GoF on F^2	1.039	1.025
R_1 / wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0324, 0.0896	0.0533, 0.1332
R_1 / wR_2 [all data]	0.0364, 0.0930	0.0694, 0.1444
Residuals [$e\text{ Å}^{-3}$]	0.537/-0.305	0.299/-0.344

[a] $R_1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$; [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$; [c] Flack parameter: 0.13(1).

rized in Tables 1 and 2. Selected interatomic distances and angles are provided in Table 3. The molecular structures of compounds 8–13 are depicted in Figure 1.

Compound 14 crystallizes in the monoclinic *C2/c* space group with one half of the molecule and one molecule of THF in the asymmetric unit and contains 6% impurity in the form of the μ -(S₅)²⁻ aluminoxane polysulfide [^MAl(μ-

O){μ-(S₅)}Al^ML] (Figure 2). The Al atoms in 14 exhibit a tetrahedral geometry and are linked by an oxygen atom and a polysulfide chain (μ-S₄)²⁻ giving a seven-membered ring. The aluminium polysulfide [^MAl(μ-(S₅))]₂^[13] is the only other example in the literature of an aluminium compound bearing two Al atoms attached by a polysulfide μ-(S_n)²⁻ chain.

Table 2. Crystallographic data for the structural analyses of compounds 10–13.

	10-thf	11-thf	12-toluene	13-0.18toluene-0.82thf
Formula	C ₂₀ H _{29.82} Al ₂ N ₆ O ₂ S ₂ Zr	C ₂₈ H ₃₆ Al ₂ N ₆ O ₂ S ₂ Zr	C ₂₇ H ₃₀ Al ₂ HN ₆ OS ₂	C _{28.55} H ₃₆ Al ₂ HN ₆ O _{1.82} S ₂
<i>M_r</i> [g mol ⁻¹]	1054.23	1108.63	1159.82	1199.46
Crystal system	triclinic	monoclinic	triclinic	monoclinic
Space group	<i>P1</i>	<i>C2/c</i>	<i>P1</i>	<i>C2/c</i>
<i>T</i> [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
<i>λ</i> [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>a</i> [Å]	11.199(2)	21.4294(8)	11.3014(7)	21.4831(7)
<i>b</i> [Å]	13.265(3)	11.8455(4)	22.2045(13)	11.8041(4)
<i>c</i> [Å]	21.441(4)	23.7229(8)	23.6614(14)	23.7503(8)
<i>α</i> [°]	72.69(3)	90	77.170(1)	90
<i>β</i> [°]	79.09(3)	100.661(1)	86.794(1)	100.873(1)
<i>γ</i> [°]	69.98(3)	90	80.807(1)	90
<i>V</i> [Å ³]	2843.8(10)	5917.9(4)	5713.7(6)	5914.7(3)
<i>Z</i>	2	4	4	4
<i>ρ</i> _{calcd} [g cm ⁻³]	1.231	1.244	1.348	1.347
<i>μ</i> [mm ⁻¹]	0.341	0.331	1.973	1.909
<i>F</i> (000)	1119	2360	2400	2495
Crystal size [mm ³]	0.27 × 0.21 × 0.12	0.21 × 0.20 × 0.11	0.32 × 0.16 × 0.15	0.21 × 0.20 × 0.11
<i>θ</i> range [°]	2.10 to 25.04	1.97 to 25.06	1.82 to 25.09	1.93 to 25.04
Index ranges	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 25 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -28 ≤ <i>l</i> ≤ 28	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -26 ≤ <i>k</i> ≤ 26 -28 ≤ <i>l</i> ≤ 28	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 25 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -28 ≤ <i>l</i> ≤ 28
Reflections collected	33612	36761	135349	21490
<i>R</i> _{int}	0.0304	0.0330	0.0434	0.0182
Data/restr./parameters	10031/303/683	5226/176/400	20234/1439/1573	5203/305/413
GoF on <i>F</i> ²	1.053	1.046	1.059	1.046
<i>R</i> ₁ ^[a] <i>wR</i> ₂ ^[b] [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0363, 0.0852	0.0253, 0.0639	0.0245, 0.0592	0.0164, 0.0405
<i>R</i> ₁ ^[a] <i>wR</i> ₂ ^[b] (all data)	0.0415, 0.0880	0.0284, 0.0662	0.0302, 0.0613	0.0174, 0.0411
Residuals [e Å ⁻³]	0.662/-0.535	0.389/-0.315	1.125/-0.906	0.600/-0.418

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

Table 3. Selected bond lengths [Å] and angles [°] for compounds 8–13.

	8 ^[a]	9 ^[a]	10 ^[a]	11 ^[a]	12 ^[a,c]	13 ^[a]
Al1–O1	1.702(2)	1.702(4)	1.758(2)	1.761(1)	1.768(2)	1.765(2)
AlX–O1	1.699(2)	1.703(4)	1.758(2)	1.761(1)	1.754(2)	1.765(2)
Al1–S1	2.233(2)	2.222(2)	2.181(2)	2.181(2)	2.179(2)	2.179(2)
AlX–SY	2.221(2)	2.206(2)	2.177(2)	2.181(2)	2.183(2)	2.179(2)
M1–NZ	1.874(2)	1.890(4)	2.047(4)	2.036(2)	2.024(2)	2.026(2)
M1–NW	1.886(2)	1.892(4)	2.029(4)	2.036(2)	2.013(2)	2.026(2)
M1–S1	2.318(2)	2.336(2)	2.531(2)	2.540(1)	2.521(2)	2.520(1)
M1–SY	2.330(2)	2.276(2)	2.533(2)	2.540(1)	2.497(2)	2.520(1)
M1···O1	–	–	2.394(2)	2.399(2)	2.373(2)	2.361(2)
Al1–O1–AlX	144.5(1)	142.9(2)	166.1(2)	165.0(2)	163.2(2)	164.3(2)
N1–Al1–N2	95.9(1)	95.1(2)	96.1(1)	95.7(2)	96.3(2)	95.9(2)
O1–Al1–S1	112.2(1)	114.1(2)	99.0(1)	99.0(1)	98.4(2)	98.3(2)
O1–AlX–SY	114.7(1)	116.9(2)	99.4(1)	99.0(1)	99.7(2)	98.3(2)
S1–M1–SY	119.4(2)	120.5(1)	150.5(1)	150.1(1)	148.1(1)	151.3(1)
NZ–M1–NW	98.8(2)	102.5(3)	101.7(2)	98.6(2)	99.1(2)	98.7(2)
O1–M1–NZ	–	–	128.3(2)	130.7(1)	144.9(2)	130.7(1)
S1–M1–NZ	112.5(1)	111.3(2)	103.8(2)	93.9(1)	93.7(2)	94.2(1)
S1–M1–NW	104.4(1)	105.8(1)	95.8(2)	105.6(1)	107.8(2)	104.5(1)
SY–M1–NZ	109.8(1)	106.6(2)	92.7(2)	105.6(1)	100.2(2)	104.5(1)
SY–M1–NW	109.8(1)	108.8(1)	104.7(2)	93.9(1)	98.2(2)	94.2(1)

[a] *X* = 2, *Y* = 2, *Z* = 5, *W* = 6. [b] *X* = 1A, *Y* = 1A, *Z* = 3, *W* = 3A. [c] Values corresponding to molecule A of the two crystallographically independent molecules present in the crystal structure of 12.

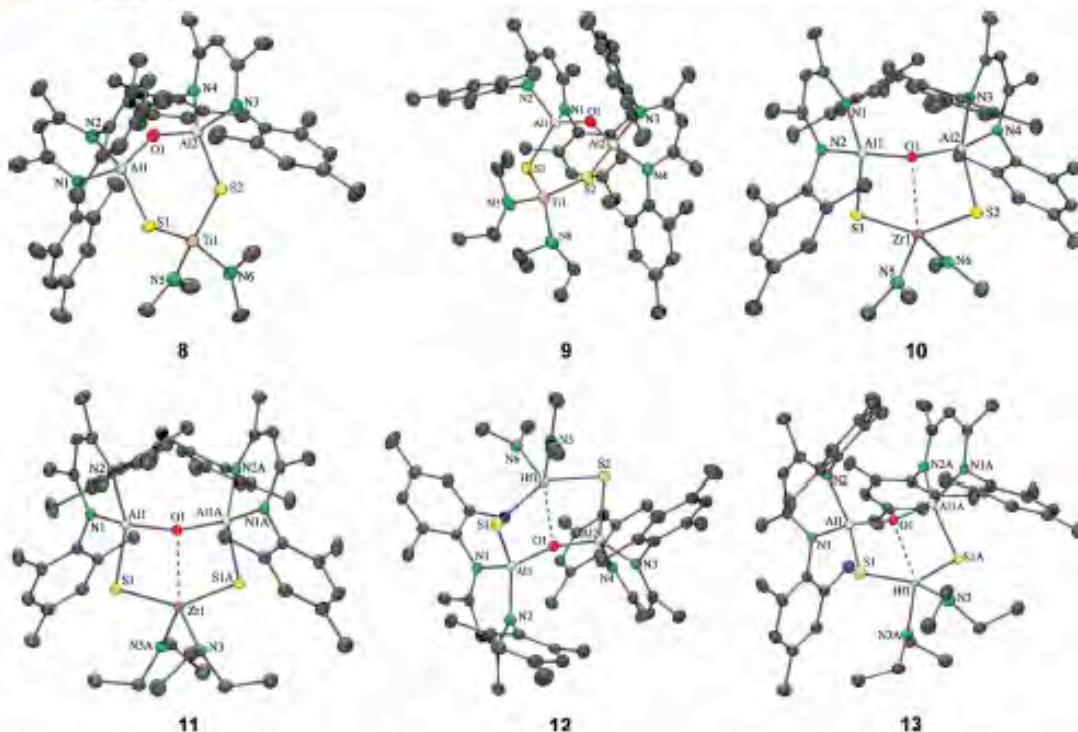


Figure 1. Crystal structures of compounds **8**–**13**. Thermal ellipsoids at 50% probability level except those of compound **8**, which are depicted at 30% probability level. All hydrogen atoms, minor parts of disordered groups and solvent molecules were omitted for the sake of clarity.

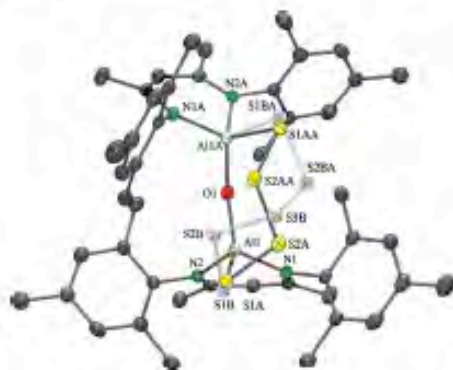


Figure 2. Crystal structure of compound **14** containing 6% **14a** (depicted in the lighter shade of grey). Thermal ellipsoids at 50% probability level. All H atoms were omitted for the sake of clarity.

However, attempts to grow suitable single crystals from the heterobimetallic aluminoxane compounds **3**–**7** were unsuccessful. The limited solubility of **3**–**7** and their tendency to undergo decomposition when standing in solution for over 24 h in CHCl_3 or CH_2Cl_2 hampered the isolation of suitable crystals. Indeed, $[(\text{M}^{\text{L}}\text{LAICl})(\mu\text{-OH})_2]$ (**15**) was isolated as a byproduct from multiple attempts to grow sin-

gle crystals of **3** in a mixture of $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$ at ambient temperature (Figure S1 in the Supporting Information).

The titanium aluminoxane sulfides **8** and **9** exhibit six-membered $\text{Al}_2\text{OS}_2\text{Ti}$ rings with nonplanar conformations with a mean deviation from the plane (Δ) corresponding to 0.11 and 0.18 Å, respectively. The aluminium and titanium atoms in these compounds exhibit slightly distorted tetrahedral geometries. The Ti–S bond lengths with 2.318(2) and 2.330(2) Å in **8** and 2.276(2) and 2.336(2) Å in **9** are significantly shorter than those observed in the heterobimetallic systems $[\text{M}^{\text{L}}\text{LAl}(\mu\text{-S})_2\text{TiCp}_2]$ ($\text{M}^{\text{L}} = \text{CH}[\text{CMe}(\text{NAr})_2]$ (Ar = 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃)) [2.416(1), 2.473(1) Å]^[7a] and $[\text{Cp}(\text{iPr}_3\text{PN})\text{-Ti}(\text{SR})_2(\text{AlMe}_2)(\text{C}(\text{AlMe}))]$ (R = Ph, Bz, *t*Bu) [2.410(2)–2.503(2) Å].^[10a] The S1–Ti–S2 angles in **8** [119.4(2)°] and **9** [120.5(1)°] are comparable to the six-membered titanium sulfide $[(\text{iBu}_3\text{PN})_2\text{Ti}(\eta^2\text{-S}_2)]$ [121.8(2)°]^[10b] but significantly more obtuse than that in $[\text{CpTi}_2(\text{S}_2)]$ [94.6(1)°].^[14] The Al1–O1–Al2 angles in **8** [144.5(1)°] and **9** [142.9(2)°] are more acute than that in the aluminoxane hydrogensulfide $[\text{M}^{\text{L}}\text{LAl}(\text{SH})_2(\mu\text{-O})]$ (**2**) [155.2(2)°].^[6]

The zirconium and hafnium aluminoxane sulfides **10**–**13** exhibit similar structural features comprising a six-membered $\text{Al}_2\text{OS}_2\text{M}$ (M = Zr, Hf) ring system displaying a O···M transannular interaction. Taking into account the O···M bonding, the inorganic $\text{Al}_2\text{OS}_2\text{M}$ core may be described as two fused four-membered rings with a nonplanar

arrangement. The planes formed by the Al1, O1, M1 and S1 atoms and the AlX, O1, M1 and SX atoms give dihedral angles of 14.7° (10: X = 2), 13.8° (11: X = 1A), 18.0° (12: X = 2) and 14.0° (13: X = 1A).

From the analysis of the bond angles around the zirconium and hafnium atoms, it is possible to see that the O→M interaction influences the local geometry of the metal along the path from a tetracoordinate to a pentacoordinate geometry. Thus, the geometrical arrangement in these metal centres is highly distorted, and therefore, Addison's method was used to calculate the degree of trigonal distortion (τ).^[15] The calculated τ values for the Zr atoms in 10 and 11 correspond to 0.34 and 0.32, respectively. This indicates that the geometries of the Zr atoms lay closer to a square-based pyramid in terms of the pathway between a square-based pyramid and a trigonal bipyramid. In a similar manner, the percentage of trigonal distortion for the Hf atoms in 12 ($\tau = 0.05$) and 13 ($\tau = 0.34$) corresponds to a square-based pyramid. The basal positions in 10–13 are occupied by two S atoms, the O atom and an N atom. The apical positions in 10 and 12 are taken up by the N5 and N6 atoms, respectively, while the N3A atom occupies the basal position in 11 and 13. The O→M bond lengths in 10 [2.394(2) Å], 11 [2.399(2) Å], 12 [2.373(2) Å] and 13 [2.361(2) Å] are significantly shorter than the sum of covalent radii $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{M}, \text{O})$ (M = Zr, Hf) of 2.43 Å.^[16]

The Zr–S bonds lengths in 10 [2.531(2) and 2.533(2) Å] and 11 [2.540(2) Å] are longer than those observed in the cyclic compounds [(Cp₂Zr)₂(μ-S₂)] [2.480(2), 2.491(2) Å]^[17] and [Cp₂Zr(μ-S)₂(CH₃As)] [2.509(2) Å].^[18] The same tendency is observed in the zirconium sulfides [Cp₂Zr(SR)₂] (R = Me [2.504(1), 2.507(1) Å]; Et [2.486(2), 2.511(2) Å]; *n*-Pr [2.502(2) Å],^[19] [Cp*₂Zr(SBu)₂] (Cp* = η⁵-Me₅C₅ [2.499(2) Å],^[20] and [(Cp*Zr(SEt)(μ²-SEt))₂] [2.490(2) Å].^[21] However, the Zr–S bond lengths in the six-membered zirconium sulfide [CpZr₂(S₃)] [2.526(1), 2.544(1) Å] are in agreement with those in 10 and 11. However, the Hf–S bond lengths in 12 [2.497(2), 2.521(2) Å] and 13 [2.520(1) Å] are on average longer than those found in the cyclic six-membered compounds [CpHf₂(S₃)] [2.501(1) Å]^[14] and [Cp*Hf(S₂C₁₀H₆)] ((S₂C₁₀H₆)²⁻ = naphthol[1,8-*c,d*]-1,2-dithiolate; 2.483(2), 2.490(2) Å).^[22] Furthermore, the S–M–S (M = Zr, Hf) angles in 10–13 [148.1(1)–151.3(1)°] are significantly more obtuse than those in [Cp*M(S₂C₁₀H₆)₂] (M = Zr [82.4(1)°]; Hf [83.8(1)°]), [CpM₂(S₃)] (M = Zr [97.8(1)°]; Hf [96.7(1)°])^[14] and [Cp₂M(μ-S)₂(CH₃As)] (M = Zr [96.3(1), 96.6(2)°]; Hf [96.2(2), 96.5(2)°]),^[18] which again is a consequence of the presence of the O→M interaction.

The substitution of the SH protons by the second metal has a significant influence on the Al–S bond lengths. The Al–S bond lengths decrease from the titanium complexes 8 and 9 (2.206–2.233 Å) to the zirconium and hafnium compounds 10–13. The presence of the O→M transannular interaction in 10–13 is responsible for the shortening of the Al–S bonds and the significantly more obtuse O–Al–O angles [2.177(2), 2.181(2) Å and 166.1(2)° for 10; 2.181(2) Å and 166.1(2)° for 11; 2.179(2), 2.183(2) Å and 163.2(2)° for

12; and 2.179(2) Å and 164.3(2)° for 13] compared with those in 2 [2.231(1) Å and 155.2(2)°].

To obtain further insight into the bonding properties of 8–13, DFT calculations were performed at the B3LYP/LANL2DZ level of theory. The transannular interaction energies calculated through the natural bond orbital (NBO) deletion formalism are collected in Table 4. These values are significantly lower in compounds 8 and 9 than those in 10–13 due partly to the larger O→M bond lengths. This tendency is observed both with fully optimized geometries as well as in the solid-state configuration and is in full agreement with the experimental data. Furthermore, the transannular bond orders are one order of magnitude lower in the titanium compounds than those in compounds containing the heavier Group 4 metals, which is consistent with the computed interaction energies.

Table 4. Energy change upon deletion of the O→M transannular interaction in 8–13.

Compound	Fully optimized geometry [kcal mol ⁻¹]	Crystalline configuration [kcal mol ⁻¹]
8	5.060	7.299
9	5.836	11.365
10	89.562	130.150
11	84.224	124.307
12	107.377	135.416
13	100.785	132.911

Titanium compounds 8 and 9 display a larger total bond index than those calculated for the zirconium and hafnium derivatives 10–13 (Table 5). Total Wiberg bond indexes^[23] follow the trend Ti > Zr > Hf, which would be expected should the O→M distances be similar. However, this takes place despite the fact that the calculated O→M bond lengths for 8 and 9 are on average 3.77 Å, whereas those for the zirconium compounds 10 and 11 correspond to 2.39 Å and for the hafnium complexes 12 and 13 are 2.43 Å. Interestingly, the bond orders calculated for the bonds participating in the coordination polyhedra of 8 and 9 (except those of the O→M interactions) are consistently 25% larger than those calculated for zirconium and hafnium compounds (10–13) in their crystalline configurations. This accounts for the higher total Wiberg bond indexes observed in the titanium complexes.

Table 5. Total Wiberg bond indexes for M (Ti, Zr, Hf) in 8–13.

Compound	Fully optimized geometry	Crystalline configuration
8	5.3015	5.3770
9	5.3386	5.4726
10	4.6860	4.8544
11	4.6381	4.7755
12	4.6795	4.5255
13	4.4772	4.6042

This fact suggests an important delocalization of lone pairs in the atoms bonded to the titanium atoms in 8 and 9 (Tables 6 and 7). This is particularly relevant in the case of the sulfur atoms, which are highly polarizable and afford higher bond indexes for the Ti–S bonds than those calcu-

lated for the Ti–N bonds. Furthermore, the M–S bond indexes observed in **10–13** correlate well with the experimental values and may be attributed to the strong transannular O–M bonding present in these compounds.

Table 6. Wiberg bond indexes in fully optimized structures at the B3LYP/LANL2DZ level of theory.

	8	9	10	11	12	13
M1–O	0.0086	0.0088	0.2926	0.2773	0.3189	0.3014
M1–N ^[a]	1.0996	1.1053	0.8671	0.8617	0.7912	0.7849
M1–N ^[b]	1.1410	1.1493	0.8686	0.8615	0.7978	0.7849
M1–S1	1.3210	1.2537	1.0727	1.0340	1.0376	1.0172
M1–S2 ^[c]	1.2866	1.3490	1.0711	1.0393	1.0606	1.0172

[a] $X = 5$, $Y = 6$ and $Z = 2$ for **8–10** and **12**; $X = 3$, $Y = 3A$ and $Z = 1A$ for **11** and **13**.

Table 7. Wiberg bond indexes in the partially optimized structure (H atoms only) at the B3LYP/LANL2DZ level of theory.

	8	9	10	11	12	13
M1–O	0.0139	0.0133	0.3524	0.3415	0.3484	0.3446
M1–N ^[a]	1.0941	1.0754	0.8461	0.8526	0.7865	0.7739
M1–N ^[b]	1.1382	1.1373	0.8461	0.8526	0.7994	0.7739
M1–S1	1.3027	1.4168	1.1185	1.0560	1.0677	1.0415
M1–S2 ^[c]	1.3352	1.2509	1.1048	1.0560	1.1140	1.0415

[a] $X = 5$, $Y = 6$ and $Z = 2$ for **8–10** and **12**; $X = 3$, $Y = 3A$ and $Z = 1A$ for **11** and **13**.

Conclusion

A facile method for the preparation of Group 4 aluminoxanes (**3–7**) and aluminoxane sulfides (**8–13**) is described. Compounds **10–13** are, to the best of our knowledge, the first examples of fully structurally characterized heterobimetallic aluminoxane sulfides. The presence of both soft and hard-donor atoms allows tuning of the electronic properties of the metal atoms as confirmed by theoretical calculations performed on **8–13**. Surprisingly, they indicate that the titanium compounds exhibit higher total bond indexes despite having the lowest transannular bond index. This can be rationalized in terms of the electronic compensation that takes place through the S atoms bonded to the Ti atoms, which leads to higher bond indexes between these atoms. Overall, the calculated data for **8–13** are in agreement with the experimental data. The preparation of this new class of heterometallic compounds with other metal systems is the subject of ongoing research.

Experimental Section

General Remarks: All manipulations were carried out in an atmosphere of purified dinitrogen using standard Schlenk and glovebox techniques. The solvents were dried using an MBraun solvent purification system. $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$, $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ and $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ were purchased from Sigma-Aldrich and used as received, whereas $[(^{\text{M}}\text{LA}(\text{OH}))_2(\mu\text{-O})]$ (**1**), $\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4$, $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$ and $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$ were prepared according to the literature procedures.^{16,24} $[(^{\text{M}}\text{LA}(\text{SH}))_2(\mu\text{-O})]$ (**2**) was prepared using a modification from a literature procedure.¹⁷ C_6D_6 was dried with a Na/K alloy and

distilled through vacuum transfer (-196°C) using a Swagelok system. A similar procedure was used for CDCl_3 using P_2O_5 . $[\text{D}_6]\text{THF}$ was stored over 4 Å molecular sieves several days prior to use. NMR spectra were recorded on a Bruker Avance 300 or Varian Inova 500 MHz spectrometer and referenced to residual protons of the deuterated solvent unless otherwise stated. FTIR spectra were measured on an ATR setup with a Bruker Alpha FTIR spectrometer under an inert atmosphere in a glovebox. Mass spectra were obtained on a JEOL JMS-AX505HA (70 eV) utility or on a Bruker microTOF II using ESI(+) as the ionization method in a setup under an inert atmosphere in a glovebox.²⁵ Elemental analyses (C, H, N) were measured on a CE-440 Exeter Analytical or on a MicroVario Cube analyzer. Crystallographic data for all the structures were collected on a Bruker SMART APEX DUO three-circle diffractometer equipped with an Apex CCD detector using Mo-K_α (Microfocus sealed tube with a graphite monochromator) or Cu-K_α radiation (Incoatec IpS microsource with QUAZAR optic). The crystals were coated with a hydrocarbon oil, picked up with a nylon loop, and immediately mounted in the cooled nitrogen stream of the diffractometer. All structures were solved by direct methods (SHELXS-97) and refined with all data by full-matrix least-squares methods on F^2 using SHELXL-97²⁶ and the SHELXLE GUI.²⁷ Carbon-bound hydrogen atoms were fixed geometrically in idealized positions and were refined as riding over the atoms to which they were bonded.

CCDC-910639, -910640, -910641, -910642, -910643, -910644, -910645 and -910646 (for **8–15**) 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.

For the theoretical studies, all calculations were carried out with the use of the Gaussian09 suite of programs²⁸ at the B3LYP/LANL2DZ level of theory. Transannular interaction energies and bond indexes were calculated under the NBO formalism as implemented in the NBO3.1 program supplied with the aforementioned suite.²⁹ Elements of the Fock Matrix, which correspond to the different transannular interactions, were deleted to evaluate the change in energy as means to evaluate the energy of such interactions.³⁰ The LANL2DZ basis set includes a pseudopotential for heavy atoms (second row and beyond),³¹ which implies the replacement of the core electrons on these heavier atoms by a set of functions that simulate their effect on the valence electrons, thus liberating computational resources that can be used instead for a higher quality description of the valence electrons and their interactions with surrounding units.³² Geometry optimizations were carried out for all compounds. Calculations on the crystalline structures, in which only the positions of the hydrogen atoms were optimized, were also carried out for comparison of the energetic and bond-order results at both conformations. Transannular interaction energies were calculated as the energy difference between the original wavefunction and that in which the corresponding interaction has been deleted. Wiberg bond indexes³³ were calculated on the optimized structures as well as on the crystalline configurations.

$[(^{\text{M}}\text{LA}(\text{O}))_2(\mu\text{-O})\{\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2\}]$ (**3**): $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ (0.18 g, 0.80 mmol) and **1** (0.50 g, 0.65 mmol) were dissolved in THF (10 mL). The reaction mixture was heated at reflux for 12 h and then cooled to ambient temperature. After filtration of the insoluble material, the solvent was removed under vacuum and the remaining solid was washed with hexane (2×3 mL); yield 0.31 g (52%), m.p. 310.1°C (dec.). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 1.28$ (s, 6 H, CH_3), 1.89 (s, 6 H, *p*-Ar- CH_3), 2.30 (s, 12 H, *o*-Ar- CH_3), 3.11 (s, 12 H, *NCH}_3), 4.92 (s, 1 H, $\gamma\text{-CH}$), 6.72 (m, 4 H, *m*-Ar- H) ppm. ^{13}C*

NMR (75.58 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 19.1 (CH_3), 20.9 (*p*-Ar- CH_3), 22.6 (*o*-Ar- CH_3), 45.5 (*N*- CH_3), 98.5 (γ -CH), 130.1, 133.9, 134.4, 142.4 (μ -, *o*-, *m*-, *p*-C for Ar), 169.6 (C=N) ppm. EI-MS (70 eV): m/z (%) = 860 (5) [$\text{M} - \text{NMe}_2$] $^+$. $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{Al}_2\text{N}_6\text{O}_2\text{Ti}$ (904.96): calcd. C 66.36, H 7.80, N 9.29; found C 66.01, H 7.67, N 9.07.

General Method for the Synthesis of $[\text{M}^{\text{II}}\text{LAIO}]_2(\text{p-O})(\text{M}(\text{NR}_2)_2)_2$ ($\text{M} = \text{Zr}$, $\text{R} = \text{Me}$ (4), Et (5); $\text{M} = \text{Hf}$, $\text{R} = \text{Me}$ (6), Et (7)): Compound 1 (0.50 g, 0.65 mmol) was dissolved in toluene (10 mL) and added dropwise to a solution of $\text{M}(\text{NR}_2)_2$ (0.80 mmol) in toluene (5 mL) at -79 °C. The reaction mixture was allowed to reach ambient temperature and was stirred for 12 h. After the filtration of the insoluble material, the solvent was removed under vacuum and the solid was washed with cold hexane (2 × 3 mL) giving a white powder.

Compound 4: Yield 0.30 g (48%), m.p. 241.0 °C (dec.). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 1.36 (s, 6 H, CH_3), 1.73 (s, 6 H, *p*-Ar- CH_3), 1.99, 2.38 (s, 12 H, *o*-Ar- CH_3), 2.63 (s, 12 H, *N*- CH_3), 5.00 (s, 1 H, γ -CH), 6.62, 6.81 (m, 4 H, *m*-Ar- H) ppm. ^{13}C NMR (75.58 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 19.1 (CH_3), 20.9 (*p*-Ar- CH_3), 22.6 (*o*-Ar- CH_3), 45.5 (*N*- CH_3), 98.5 (γ -CH), 130.1, 133.9, 134.4, 142.4 (μ -, *o*-, *m*-, *p*-C for Ar), 169.6 (C=N) ppm. EI-MS (70 eV): m/z (%) = 902 (6) [$\text{M} - \text{NMe}_2$] $^+$. $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{Al}_2\text{N}_6\text{O}_2\text{Zr}$ (948.32): calcd. C 63.33, H 7.44, N 8.86; found C 63.01, H 7.37, N 8.78.

Compound 5: Yield 0.29 g (44%), m.p. 232.5 °C (dec.). ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 1.24 (t, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 1.34 (s, 6 H, CH_3), 1.94 (s, 6 H, *p*-Ar- CH_3), 2.30 (s, 12 H, *o*-Ar- CH_3), 3.12 (m, 4 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 4.90 (s, 1 H, γ -CH), 6.75, 6.87 (br. s, 4 H, *m*-Ar- H) ppm. ^{13}C NMR (125 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 15.7 [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 19.3 (CH_3), 21.1 (*p*-Ar- CH_3), 22.8 (*o*-Ar- CH_3), 45.9 [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 99.6 (γ -CH), 129.6, 130.1, 134.1, 142.8 (μ -, *o*-, *m*-, *p*-C for Ar), 169.7 (C=N) ppm. EI-MS (70 eV): m/z (%) = 854 (8) [$\text{M} - 2\text{NEt}_2$] $^+$. $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{Al}_2\text{N}_6\text{O}_2\text{Zr}$ (1004.42): calcd. C 64.57, H 7.83, N 8.37; found C 64.41, H 7.77, N 8.18.

Compound 6: Yield 0.27 g (38%), m.p. 282.2 °C (dec.). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 1.33 (s, 6 H, CH_3), 1.68 (s, 6 H, *p*-Ar- CH_3), 2.05, 2.38 (s, 12 H, *o*-Ar- CH_3), 2.61 (s, 12 H, *N*- CH_3), 5.04 (s, 1 H, γ -CH), 6.67, 6.79 (m, 4 H, *m*-Ar- H) ppm. ^{13}C NMR (75.58 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 19.9 (CH_3), 21.4 (*p*-Ar- CH_3), 23.1 (*o*-Ar- CH_3), 44.3 (*N*- CH_3), 98.4 (γ -CH), 130.0, 134.5, 135.1, 142.8 (μ -, *o*-, *m*-, *p*-C for Ar), 169.9 (C=N) ppm. EI-MS (70 eV): m/z (%) = 992 (12) [$\text{M}^+ - \text{N}(\text{CH}_3)_2$] $^+$. $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{Al}_2\text{HfN}_6\text{O}_2$ (1035.58): calcd. C 57.99, H 6.81, N 8.12; found C 57.69, H 6.67, N 8.08.

Compound 7: Yield 0.23 g (34%), m.p. 227.3 °C (dec.). ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 0.93 [t, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 1.41 (s, 6 H, CH_3), 1.74 (s, 6 H, *p*-Ar- CH_3), 2.06, 2.30 (s, 12 H, *o*-Ar- CH_3), 2.79 [q, 4 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 5.12 (s, 1 H, γ -CH), 6.70, 6.80 (br. s, 4 H, *m*-Ar- H) ppm. ^{13}C NMR (125 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 16.7 [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 19.6 (CH_3), 21.3 (*p*-Ar- CH_3), 23.1 (*o*-Ar- CH_3), 46.2 [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 99.0 (γ -CH), 130.2, 130.5, 134.9, 143.4 (μ -, *o*-, *m*-, *p*-C for Ar), 170.5 (C=N) ppm. EI-MS (70 eV): m/z (%) = 946 (6) [$\text{M} - 2\text{NEt}_2$] $^+$. $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{Al}_2\text{HfN}_6\text{O}_2$ (1091.69): calcd. C 59.41, H 7.20, N 7.70; found C 59.19, H 7.03, N 7.68.

General Method for the Synthesis of $[\text{M}^{\text{II}}\text{LAIS}]_2(\text{p-O})(\text{M}(\text{NR}_2)_2)_2$ ($\text{M} = \text{Ti}$, $\text{R} = \text{Me}$ (8), Et (9); $\text{M} = \text{Zr}$, $\text{R} = \text{Me}$ (10), Et (11); $\text{M} = \text{Hf}$, $\text{R} = \text{Me}$ (12), Et (13)): Compound 2 (0.30 g, 0.37 mmol) was dissolved in toluene (10 mL) and added dropwise to a solution of $\text{M}(\text{NR}_2)_2$ (0.40 mmol) in toluene (5 mL) at -79 °C. The reaction mixture was allowed to reach ambient temperature and was stirred for 4 h. After the filtration of insoluble material, the solvent was removed under vacuum and the resulting solid was recrystallized from cold solvent.

Compound 8: Bright orange crystals were obtained by recrystallization from toluene at -32 °C; yield 0.29 g (85%), m.p. 292.0 °C (dec.). ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 1.53 (s, 6 H, CH_3), 2.19, 2.31 (s, 12 H, *o*-Ar- CH_3), 2.42 (s, 6 H, *p*-Ar- CH_3), 2.79 [s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 5.12 (s, 1 H, γ -CH), 6.78, 6.83 (4 H, *m*-Ar- H) ppm. ^{13}C NMR (125 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 19.5 (CH_3), 20.9 (*p*-Ar- CH_3), 23.3 (*o*-Ar- CH_3), 45.8 [6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 98.3 (γ -CH), 129.5, 134.7, 135.1, 142.8 (μ -, *o*-, *m*-, *p*-C for Ar), 169.9 (C=N) ppm. ESI $^+$ -MS: m/z (%) = 938 (8) [$\text{M} + \text{H}$] $^+$. $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{Al}_2\text{N}_6\text{OS}_2\text{Ti}$ (937.09): calcd. C 64.09, H 7.53, N 8.97; found C 64.01, H 7.47, N 8.67.

Compound 9: Dark yellow crystals were obtained by recrystallization from a mixture of pentane/toluene at -32 °C; yield 0.30 g (82%), m.p. 222.8 °C (dec.). ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 0.93 [t, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 1.53 (s, 6 H, CH_3), 2.19 (s, 6 H, *p*-Ar- CH_3), 2.30, 2.40 (s, 12 H, *o*-Ar- CH_3), 3.23 [q, 4 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 5.13 (s, 1 H, γ -CH), 6.79, 6.87 (br. s, 4 H, *m*-Ar- H) ppm. ^{13}C NMR (125 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 14.5 [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 19.6 (CH_3), 20.9 (*p*-Ar- CH_3), 23.4 (*o*-Ar- CH_3), 47.5 [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 98.6 (γ -CH), 130.0, 134.7, 135.1, 143.0 (μ -, *o*-, *m*-, *p*-C for Ar), 169.6 (C=N) ppm. ESI $^+$ -MS: m/z (%) = 994.48 (11) [$\text{M} + \text{H}$] $^+$. $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{Al}_2\text{N}_6\text{OS}_2\text{Ti}$ (993.20): calcd. C 65.30, H 7.59, N 8.46; found C 65.01, H 7.53, N 8.32.

Compound 10: Pale yellow crystals were obtained by recrystallization from diethyl ether at ambient temperature; yield 0.33 g (91%), m.p. 262.1 °C (dec.). ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 1.35 (s, 6 H, CH_3), 1.79 (s, 6 H, *p*-Ar- CH_3), 1.90 (s, 12 H, *o*-Ar- CH_3), 2.42 [s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 5.08 (s, 1 H, γ -CH), 6.62, 6.69 (br. s, 4 H, *m*-Ar- H) ppm. ^{13}C NMR (125 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 19.5 (CH_3), 20.9 (*p*-Ar- CH_3), 23.3 (*o*-Ar- CH_3), 45.8 [6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 98.3 (γ -CH), 129.5, 134.7, 135.1, 142.8 (μ -, *o*-, *m*-, *p*-C for Ar), 169.9 (C=N) ppm. ESI $^+$ -MS: m/z (%) = 981.45 (7) [$\text{M} + \text{H}$] $^+$. $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{Al}_2\text{N}_6\text{OS}_2\text{Zr}$ (980.45): calcd. C 61.25, H 7.20, N 8.57; found C 61.01, H 7.17, N 8.47.

Compound 11: Yellow crystals were obtained by recrystallization from pentane at -32 °C; yield 0.30 g (81%), m.p. 259.3 °C (dec.). ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 0.63 [t, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 1.64 (s, 6 H, CH_3), 1.95 (s, 6 H, *p*-Ar- CH_3), 2.16, 2.23 (s, 12 H, *o*-Ar- CH_3), 2.92 [q, 4 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 5.31 (s, 1 H, γ -CH), 6.72, 6.82 (br. s, 4 H, *m*-Ar- H) ppm. ^{13}C NMR (125 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 14.5 [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 19.5 (CH_3), 20.9 (*p*-Ar- CH_3), 23.7 (*o*-Ar- CH_3), 43.7 [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 99.6 (γ -CH), 129.0, 134.0, 135.0, 141.6 (μ -, *o*-, *m*-, *p*-C for Ar), 170.2 (C=N) ppm. ESI $^+$ -MS: m/z (%) = 1047.48 (5) [$\text{M} + \text{H}$] $^+$. $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{Al}_2\text{N}_6\text{OS}_2\text{Zr}$ (1036.55): calcd. C 61.25, H 7.20, N 8.57; found C 61.18, H 7.58, N 8.54.

Compound 12: Colourless crystals were obtained by recrystallization from toluene at -32 °C; yield 0.32 g (81%), m.p. 278.8 °C (dec.). ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 1.49 (s, 6 H, CH_3), 1.16 (s, 6 H, *p*-Ar- CH_3), 2.39 (s, 12 H, *o*-Ar- CH_3), 2.92 [s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 5.09 (s, 1 H, γ -CH), 6.78, 6.80 (br. s, 4 H, *m*-Ar- H) ppm. ^{13}C NMR (125 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 19.94 (CH_3), 20.90 (*p*-Ar- CH_3), 23.57 (*o*-Ar- CH_3), 44.35 [6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 99.50 (γ -CH), 129.62, 134.40, 135.31, 141.71 (μ -, *o*-, *m*-, *p*-C for Ar), 171.0 (C=N) ppm. ESI $^+$ -MS: m/z (%) = 1068.73 (4) [$\text{M} + \text{H}$] $^+$. $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{Al}_2\text{HfN}_6\text{OS}_2$ (1067.71): calcd. C 56.24, H 6.61, N 7.81; found C 56.20, H 6.53, N 7.74.

Compound 13: Colourless crystals were obtained by recrystallization from a mixture of THF/toluene at -32 °C; yield 0.32 g (76%), m.p. 276.0 °C (dec.). ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 0.96 [t, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 1.64 (s, 6 H, CH_3), 1.95 (s, 6 H, *p*-Ar- CH_3), 2.16, 2.23 (s, 12 H, *o*-Ar- CH_3), 3.25 [m, 4 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 5.35 (s, 1 H, γ -CH), 6.72, 6.82 (br. s, 4 H, *m*-Ar- H) ppm. ^{13}C NMR (125 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 14.5 [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$],

19.5 (CH₂), 20.9 (*p*-Ar-CH₂), 23.7 (*o*-Ar-CH₂), 43.7 [N(CH₂CH₂)], 99.6 (γ-CH), 129.0, 134.0, 135.0, 141.6 (*t*-, *o*-, *m*-, *p*-C for Ar), 170.2 (C=N) ppm. ESI⁺-MS: *m/z* (%) = 1154.60 (8) [M + Na]⁺. C₃₆H₂₈Al₂HN₂O₅ (1124.48); calcd. C 57.71, H 7.00, N 7.48; found C 57.64, H 6.89, N 7.34.

Supporting Information (see footnote on the first page of this article): Molecular structure of 15 (Figure S1) and crystallographic data for 14 and 15 (Tables S1–S3).

Acknowledgments

The authors thank the Dirección General de Asuntos del Personal Académico – Universidad Nacional Autónoma de México (DGAPA-UNAM) (grant numbers IN210710) for financial support. S. H.-B. acknowledges the Ph.D. fellowship provided by the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) (grant number 215009). J. B.-F. is grateful to DGTIC-UNAM for computer time and the DGAPA-UNAM for financial support (IA200111). M. N. Zavala-Segovia, L. Triana-Cruz and A. Núñez-Pineda are acknowledged for NMR spectroscopy, mass spectrometry and elemental analyses support, respectively.

- [1] a) H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99–149; b) Y. Koide, S. G. Bott, A. R. Barron, *Organometallics* **1996**, *15*, 2213–2226; c) W. Kaminsky, *Macromolecules* **2012**, *45*, 3289–3297; d) W. Kaminsky, *Catal. Today* **2000**, *62*, 23–34; e) M. Watanabe, C. N. McMahon, C. I. Harlan, A. R. Barron, *Organometallics* **2001**, *20*, 460–467.
- [2] a) S. Pasynkiewicz, *Polyhedron* **1990**, *9*, 429–453, and references cited therein; b) M. R. Mason, J. M. Smith, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4971–4984; c) C. I. Harlan, M. R. Mason, A. R. Barron, *Organometallics* **1994**, *13*, 2957–2969; d) C. C. Landry, C. J. Garlan, S. G. Bott, A. R. Barron, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1315; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1201–1202; e) J. Lewiniski, W. Bury, I. Justyniak, J. Lipkowaski, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2938; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2872–2875; f) R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8387–8388; g) R. J. Wehmschulte, W. J. Griggby, B. Schiemenz, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6694–6702.
- [3] a) S. Singh, H. W. Roesky, *Dalton Trans.* **2007**, 1360–1370; b) G. Bai, S. Singh, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3449–3455; c) G. Nikiforov, H. W. Roesky, B. Heisen, C. Grosse, R. Oswald, *Organometallics* **2008**, *27*, 2544–2548; d) G. Nikiforov, H. W. Roesky, T. Schutz, D. Staffke, M. Witt, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6435–6443; e) G. Nikiforov, H. W. Roesky, P. Jones, R. Oswald, M. Noltemeyer, *Dalton Trans.* **2007**, 4149–4159.
- [4] a) S. K. Mandal, H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 248–259; b) S. Singh, V. Jancik, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 949–951; c) S. Singh, A. Pal, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4029–4032; d) S. Singh, S. Nembenna, V. Jancik, H. W. Roesky, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 1042–1044; e) S. Arndt, T. Spaniol, J. Okuda, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5229; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5075–5079; f) S. K. Mandal, P. Gurubasavaraj, H. W. Roesky, R. Oswald, J. Magull, A. Ringe, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7594–7600; g) P. Gurubasavaraj, S. K. Mandal, H. W. Roesky, R. Oswald, A. Pal, M. Noltemeyer, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1056–1061.
- [5] a) C.-H. Lin, S.-L. Wang, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 251–257; b) M. Anderson, O. Tarasaki, T. Ohsuna, A. Philippou, S. Makay, A. Ferreira, J. Rocha, S. Lidin, *Nature* **1994**, *367*, 347–351; c) J. Rocha, M. Anderson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 801–818; d) V. Gibson, S. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283–316; e) A. McKnight, R. Waymouth, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2587–2598; f) S. Ekambaram, C. Serre, G. Férey, S. Sevov, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 444–449; g) S. Ekambaram, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 384; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 372–375.
- [6] S. González-Gallardo, V. Jancik, R. Cea-Olivares, R. A. Toscano, M. Moya-Cabrera, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2953; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2895–2899.
- [7] a) V. Jancik, H. W. Roesky, D. Neculai, A. M. Neculai, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6318; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6192–6196; b) Wu-Yong Cheng, C. Earborn, I. B. Corell, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2313–2317; c) A. P. Gómez-Figueroa, V. Jancik, R. Cea-Olivares, R. A. Toscano, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10749–10753; d) V. Jancik, F. Rascón-Cruz, R. Cea-Olivares, R. A. Toscano, *Chem. Commun.* **2007**, 4528–4530.
- [8] a) Z. Yang, X. Ma, R. B. Oswald, H. W. Roesky, C. Cui, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2335; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2277–2280; b) Z. Yang, X. Ma, Z. Zhang, H. W. Roesky, J. Magull, A. Ringe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2740–2742.
- [9] Z. Yang, X. Mai, V. Jancik, Z. Zhang, H. W. Roesky, J. Magull, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, R. Cea-Olivares, R. A. Toscano, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3312–3315.
- [10] a) F. Guerin, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3910; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3698–3701; b) C. Ong, J. Kickham, S. Clemens, F. Guerin, D. W. Stephan, *Organometallics* **2002**, *21*, 1646–1653.
- [11] G. Bai, H. W. Roesky, J. Li, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5660; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5502–5506.
- [12] Compound 2 was prepared as described in ref.^[1] and any excess amount of S₈ was eliminated by adding stoichiometric amounts of PbBu₂ prior to the purification process. The resulting P(S) rBu₂ is very soluble in hydrocarbons and can be easily eliminated by washing the crude product with hexanes or pentane.
- [13] Y. Peng, H. Fan, V. Jancik, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6316; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6190–6192.
- [14] A. Shaver, J. M. McCall, V. W. Day, S. Vollmer, *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 1676–1680.
- [15] a) A. Addison, T. J. Nageswara, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349–1356.
- [16] Covalent radii values were taken from <http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd/radii/Tables>.
- [17] a) F. Bottomley, D. F. Drummond, G. O. Egharevba, P. S. White, *Organometallics* **1986**, *5*, 1620–1625; b) E. Hey, M. F. Lappert, J. L. Atwood, S. G. Bott, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 421–422.
- [18] O. M. Kekia, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1997**, *16*, 5142–5147.
- [19] M. T. Ashby, S. S. Alguindigue, M. A. Khan, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *270*, 227–237.
- [20] Y. W.-W. Yam, G.-Z. Qi, K.-K. Cheung, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1819–1824.
- [21] R. H. Heyn, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2804–2812.
- [22] S. D. Robertson, A. M. Z. Slawin, J. D. Wollins, *Polyhedron* **2006**, *25*, 823–826.
- [23] Total bond indexes for the metallic atoms are calculated as the summation of every bond index between the corresponding atom and all the remaining atoms present in the molecule. This total bond index roughly reflects the total number of covalent bonds for a given atom.
- [24] D. C. Bradley, I. M. Thomas, *J. Chem. Soc.* **1960**, *137*, 3857–3861.
- [25] A. T. Lubben, J. S. McIndoe, A. S. Wetter, *Organometallics* **2008**, *27*, 3303–3306.
- [26] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [27] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.
- [28] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B.

- Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09*, rev. B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
- [29] E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, *NBO*, v. 3.1.
- [30] F. Weinhold, *Natural Bond Orbital Methods: Encyclopedia of Computational Chemistry* (Eds.: P. v. R. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. A. Kollman, H. F. Schaefer III, P. R. Schreiner), Wiley, Chichester, UK, 1998, vol. 3, pp. 1792–1811.
- [31] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270–283.
- [32] T. R. Cundart, M. T. Benson, M. L. Lutz, S. O. Sommerer, *Rev. Comput. Chem.* **1996**, *8*, 145–202.
- [33] K. B. Wiberg, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1083–1096.

Received: January 24, 2013
Published Online: April 11, 2013

9. Referencias

- [1] I. Haiduc, D. B. Sowerby, *The chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles*. London, Academia Press. **1987**, 1–4.
- [2] J. A. Semlyen, *Cyclic Polymers*. New York, Kluwer Academic Publishers. **2000**. 601–698.
- [3] T. Chivers, I. Manners, *Inorganic Rings and Polymers of the p-Block Elements*, RCS Publishing, Cambridge, **2009**, 1–335.
- [4] S. Pasynekiewicz, *Polyhedron* **1990**, *9*, 429–453.
- [5] H. Sinn, W. Kaminsky, H.-J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1980**, *19*, 390–392.
- [6] W. Sinn, H. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99–149.
- [7] A. R. Bourget-Merle, M. F. Lappert, J. R. Severn, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3031–3066.
- [8] S. González-Gallardo, V. Jancik, R. Cea-Olivares, R. A. Toscano, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2895–2898.
- [9] S. Singh, H. W. Roesky, *Dalton Trans.* **2007**, 1360–1370.
- [10] S. K. Mandal, H.W. Roesky, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 248–259.
- [11] H. W. Roesky, M. G. Walawalkar, R. Murugavel, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 201–211.
- [12] S. A. Sangokoya, W. T. Pennington, J. Byers-Hill, G. H. Robinson, *Organometallics* **1993**, *12*, 2429–2431.
- [13] T. L. Feng, P. L. Gurian, M. D. Healy, A. R. Barron, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 408–411.
- [14] W. Kaminsky, R. Steiger, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2375–2381.
- [15] L. Resconi, F. Piemontesi, G. Franciscano, L. Abis, T. Fiorani, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1025–1032.
- [16] W. Kaminsky, *Catalysis Today* **1994**, *20*, 257–271.
- [17] H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 1143–1170.
- [18] A. Storr, K. Jones, A. W. Laubengayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3173–3177.
- [19] M. Bolesawski, S. Pasynekiewicz, A. Minorska, W. Hryniów, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *65*, 165–167.
- [20] W. Kosinska, A. Kunicki, M. Boleslawski, S. Pasynekiewicz, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *161*, 289–297.

- [21] N. Ueyama, T. Araki, H. Tani, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2218–2225.
- [22] J. L. Atwood, D. C. Hrnčir, R. D. Priester, R. D. Rogers, *Organometallics* **1983**, *2*, 985–989.
- [23] C. J. Harlan, M. R. Mason, A. R. Barron, *Organometallics* **1994**, *13*, 2957–2969.
- [24] R. J. Wehmschulte, W. J. Grigsby, B. Schiemenz, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6694–6702.
- [25] J. Storre, A. Klemp, H.W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, R. Fleischer, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1380–1386.
- [26] J. Storre, C. Schnitter, H.W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, R. Fleischer, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7505–7513.
- [27] Y. Koide, A. R. Barron, *Organometallics* **1995**, *14*, 4026–4029.
- [28] M. Veith, M. Jarczyk, V. Huch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 105–108.
- [29] W. Schmitt, E. Baissa, A. Mandel, C. E. Anson, A. K. Powell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3577–3581.
- [30] A. R. Barron, *Adv. Mater. Opt. Electron.* **1995**, *5*, 245–258.
- [31] C. Cui, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Organometallics* **1999**, *18*, 5120–5123.
- [32] K. S. Klimek, J. Prust, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Organometallics* **2001**, *20*, 2047–2051.
- [33] S. Schulz, H. W. Roesky, H. J. Koch, G. M. Sheldrick, D. Stalke, A. Kuhn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1729–1731.
- [34] A. H. Cowley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 1143–1145.
- [35] T. Hirabayashi, K. Inoue, K. Yokota, Y. Ishii, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *92*, 139–145
- [36] A. H. Cowley, R. A. Jones, P. R. Harris, D. A. Atwood, L. Contreras, C. J. Burek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 1143–1145.
- [37] C. H. Harlan, E. G. Gillan, S. G. Bott, A. R. Barron, *Organometallics* **1996**, *15*, 5479–5488.
- [38] V. Jancik, 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.
- [39] 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.

- [40] Y. Peng, H. Hao, V. Jancik, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, J. Magull, *Dalton Trans.*, **2004**, 3548–3551.
- [41] R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *Chem. Commun.* **1998**, 335–336.
- [42] C. Cui, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3678–3681.
- [43] N. Burford, M. D'eon, P. J. Ragogna, R. McDonald, M. J. Ferguson, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 734–738.
- [44] A. Panda, M. Stender, R. J. Wright, M. M. Olmstead, P. Klavins, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3909–3916.
- [45] I. Saur, S. G. Alonso, H. Gornitzka, V. Lemierre, A. Chrostowska, J. Barrau, *Organometallics* **2005**, *24*, 2988–2996.
- [46] M. Stender, R. J. Wright, B. E. Eichler, J. Prust, M. M. Olmstead, H. W. Roesky, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3465–3469.
- [47] B. M. Chamberlain, M. Cheng, D. R. Moore, T. M. Ovitt, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3229–3238.
- [48] N. J. Hardman, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2474–2475.
- [49] W. Clegg, E. K. Cope, A. J. Edwards, F. S. Mair, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2317–2319.
- [50] B. Qian, W. J. Scanlon, M. R. Smith, III, D. H. Motry, *Organometallics* **1999**, *18*, 1693–1698.
- [51] P. H. M. Budzelaar, A. B. Van Oort, A. G. Orpen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1485–1485.
- [52] L. Kakaliou, W. J. Scanlon IV, B. Qian, S. W. Baek, M. R., Smith III, D. H. Motry, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5964–5977.
- [53] D. S. Richeson, J. F. Mitchell, K. H. Theopold, *Organometallics* **1989**, *7*, 2570–2577.
- [54] C. E. Radzewich, M. P. Coles, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9384–9385.
- [55] J. Feldman, S. J. McLain, A. Parthasarathy, W. J. Marshall, C. J. Calabrese, S. D. Arthur, *Organometallics* **1997**, *16*, 1514–1516.
- [56] K. Heinze, A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1020–1026.
- [57] S. Lee, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 145–149.

- [58] (a) Z. J. Tonzetich, A. J. Jiang, R. R. Schrock, P. Müller, *Organometallics* **2006**, *25*, 4725–4727. (b) Z. J. Tonzetich, A. J. Jiang, R. R. Schrock, P. Müller, *Organometallics* **2007**, *26*, 3771–3783.
- [59] U. Fekl, W. Kaminsky, K. I Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15286–15287.
- [60] C. Yelamos, M. J. Heeg, C. H. Winter, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3892–3894.
- [61] P. L. Holland, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7270–7271.
- [62] D. W. Randall, G. S. DeBeer, P. L. Holland, B. Heldman, K. O. Hodgson, W. B. Tolman, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11632–11648.
- [63] J. M. Smith, A. R. Sadique, T. R. Cundari, K. R. Rodgers, G. Lukat- Rodgers, R. J. Lachicotte, C. J. Flaschenriem, J. Vela, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 756–769.
- [64] V. C. Gibson, J. A. Segal, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7120–7121.
- [65] P. J. Bailey, C. M. E. Dick, S. Fabre, S. Parsons, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1655–1661.
- [66] C. F. Caro, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Chem. Commun.* **1999**, 1433–1434.
- [67] M. H. Chisholm, J. C. Huffman, K. Phomphrai, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 222–224.
- [68] C. Cui, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 4274–4276.
- [69] F. Cosledan, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Chem. Commun.* **1999**, 705–706.
- [70] C. E. Radzewich, I. A. Guzei, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8673–8674.
- [71] B. Qian, D. L. Ward, M. R. Smith, III. *Organometallics* **1998**, *17*, 3070–3076.
- [72] C. Cui, H. W. Roesky, H. Hao, H. G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 1815–1817.
- [73] B. Qian, S. W. Baek, M. R. Smith, III. *Polyhedron* **1999**, *18*, 2405–2414.
- [74] V. C. Gibson, J. A. Segal, A. J. P.; White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7120–7121.
- [75] N. J. Hardman, B. E. Eichler, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2000**, 1991–1992.
- [76] P. W. Roesky, *Organometallics* **2002**, *21*, 4756–4761.
- [77] D. Chakraborty, E. Y.-X. Chen., *Organometallics* **2002**, *21*, 1438–1442.

- [78] F. G. N. Cloke, B. R.; Elvidge, P. B. Hitchcock, V. M. E. Lamarche, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2413–2414.
- [78] C. Cui, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, H. Hao, F. Cimpoesu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4274–4276.
- [80] M. S. Hill, P. B. Hitchcock, *Chem. Commun.* **2004**, 1818–1819.
- [81] M. S. Hill, P. B. Hitchcock, R. Pongtavornpinyo, *Dalton Trans.* **2005**, 273–277
- [82] V. Jancik, H. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6016.
- [83] S. Singh, V. Jancik, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 949–951.
- [84] S. Singh, A. Pal, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4029–4032.
- [85] S. Singh, S. Nembenna, V. Jancik, H.W. Roesky, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 1042–1044.
- [86] S. Arndt, T. Spaniol, J. Okuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5075–5079.
- [87] S. K. Mandal, P. Gurubasavaraj, H. W. Roesky, R. Oswald, J. Magull, A. Ringe, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7594–7600.
- [88] P. Gurubasavaraj, S. K. Mandal, H. W. Roesky, R. Oswald, A. Pal, M. Noltemeyer, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1056–1061.
- [89] C.-H. Lin, S.-L. Wang, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 251–257.
- [90] M. Anderson, O. Tarasaki, T. Ohsuna, A. Philippou, S. Makay, A. Ferreira, J. Rocha, S. Lidin, *Nature* **1994**, *367*, 347–351.
- [91] J. Rocha, M. Anderson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 801–818.
- [92] V. Gibson, S. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283–316.
- [93] A. McKnight, R. Waymouth, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2587–2598.
- [94] S. Ekambaram, C. Serre, G. Ferey, S. Sevov, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 444–449.
- [95] S. Ekambaram, S. C. Sevov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 372–375.
- [96] P. M. Gurubasavaraj, H. W. Roesky, B. Nekoueishahraki, A. Pal, R. Herbst-Irmer, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5324–5331.
- [97] P. M. Gurubasavaraj, H. W. Roesky, P. M. V. Sharma, R. B. Oswald, D. Dolle, A. Pal, *Organometallics* **2007**, *26*, 3346–3351.
- [98] G. Bai, S. Singh, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3449–3455.

- [99] G. B. Nikiforov, H. W. Roesky, T. Schulz, D. Stalke, M. Witt, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6435–6443.
- [100] 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.
- [101] S.; Nembenna, H. W.; Roesky, S. K.; Mandal, R. B.; Oswald, A.; Pal, R.; Herbst Irmer, M.; Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13056–13057.
- [102] S. Nembenna, S. Singh, A. Jana, H. W. Roesky, Y. Yang, H. Ye, H. Ott, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2273–2276.
- [103] N. B. Sharma, A. Singh, R. C. Mehrotra, *Main Group Met. Chem.* **2004**, *27*, 191–198.
- [104] V. Jancik, H. W. Roesky, D. Neculai, A. M. Neculai, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6192–6196;
- [105] W.-Y. Cheng, C. Earborn, I. B. Corell, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2313–2317;
- [106] A. P. Gómora-Figueroa, V. Jancik, R. Cea-Olivares, R. A. Toscano, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10749–10753
- [107] V. Jancik, F. Rascón-Cruz, R. Cea-Olivares, R. A. Toscano, *Chem. Commun.* **2007**, 4528–4530.
- [108] 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.
- [109] Z. Yang, X. Ma, Z. Zhang, H. W. Roesky, J. Magull, A. Ringe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2740–2742.
- [110] Z. Yang, X. Mai, V. Jancik, Z. Zhang, H.W. Roesky, J. Magull, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, R. Cea-Olivares, R. A. Toscano, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3312–3315.
- [111] F. Guerin, D.W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3698–3701.
- [112] C. Ong, J. Kickham, S. Clemens, F. Guerin, D.W. Stephan, *Organometallics* **2002**, *21*, 1646–1653.
- [113] T. L. Cottrell, *The Strengths of Chemical Bonds*, 2a ed., Butterworth, London, **1958**. p 207.
- [114] B. de B. Darwent, *National, Standard Reference Data Series*, National Bureau of Standards, no. 31, Washington, **1970**.

- [115] J. A. Kerr, *Chem. Rev.* **1966**, *66*, 465–500.
- [116] E. Bernabé-Pablo, V. Jancik, M. Moya-Cabrera, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6944–6950.
- [117] E. Bernabé-Pablo, (2010) Tesis de maestría “*Síntesis de compuestos de coordinación de titanio, zirconio, hafnio y aluminio utilizando 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazoles*”, Universidad Nacional Autónoma de México.
- [118] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1349–1356.
- [119] S. González-Gallardo, V. Jancik, M. N. Zavala-Segovia, M. Moya-Cabrera, *M. Inorg. Chem. Comm.* **2010**, *13*, 543–545.
- [120] M. R. Mason, J. M. Smith, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4971–4984.
- [121] H. Zhu, J. Chai, C. He, G. Bai, H. W. Roesky, V. Jancik, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Organometallics* **2005**, *24*, 380–384.
- [122] G. Bai, H. W. Roesky, J. Li, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 5502–5506.
- [123] G. Bai, Y. Peng, H. W. Roesky, J. Li, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1132–1135.
- [124] Y. Yang, T. Schulz, M. John, Z. Yang, V. M. Jiménez-Pérez, H. W. Roesky, P. M. Gurubasavaraj, D. Stalke, H. Ye, *Organometallics*, *Vol. 27, No. 4, 2008* 769–777.
- [125] M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 96–101.
- [126] Y. Sarazin, D. Rosca, V. Poirier, T. Roisnel, A. Silvestru, L. Maron, J.-F. Carpentier, *Organometallics*, **2010**, *29*, 6569–6577.
- [127] R. Peyrot Mendoza (2012) *Preparación de alumoxanos moleculares heterobimetálicos conteniendo titanio, itrio, neodimio y samario*. (Tesis pregrado, Universidad Autónoma del Estado de México, México).
- [128] R. Peyrot Mendoza (2014) *Estudio estructural de sistemas anulares inorgánicos conteniendo calcógenos y lantánidos* (Tesis Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, México).
- [129] Y. Peng, H. Fan, V. Jancik, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6190–6192.
- [130] A. Shaver, J. M. McCall, V. W. Day, S. Vollmer, *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 1676–

1680.

- [131] S. González Gallardo (2008): *Estudio de alumoxanos moleculares y compuestos análogos estabilizados por ligantes β -dicetiminato. Obtención de heterociclos inorgánicos.* (Tesis Doctoral, Universidad Nacional Autónoma de México, México).
- [132] A. Baunemann, M. Hellwig, A. Varade, R. K. Bhakta, M. Winter, S. A. Shivashankar, R. A. Fischer, A. Devi, *Dalton Trans.*, **2006**, 3485–3490.
- [133] W. H. Fink, P. P. Power, T. L. Allen, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1431-1436]
- [134] D. Dange, J. Li, C. Schenk, H. Schnöckel, C. Jones, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 13050–13059.
- [135] A. V. Lee, L. L. Schafer, *Organometallics* **2006**, *25*, 5249-5254.
- [136] C. J. Carmalt, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 217-264.
- [137] J. L. Atwood, G. D. Stuck, *Chem. Comm.* **1967**, 119-170.
- [138] G. R. Giesbrecht, J. C. Gordon, *Dalton Trans.*, **2004**, 2387–2393.
- [139] (a) B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832–2838. (b) V. Schomayer, D. P. Stevenson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, *63*, 37–40.
- [140] F. Bottomley, D. F. Drummond, G. O. Egharevba, P. S. White, *Organometallics* **1986**, *5*, 1620–1625.
- [141] E. Hey, M. F. Lappert, J. L. Atwood, S. G. Bott, *Chem. Commun.* **1987**, 421–422.
- [142] O. M. Kekia, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1997**, *16*, 5142–1547.
- [143] M. T. Ashby, S. S. Alguindigue, M. A. Khan, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *270*, 227–237.
- [144] V. W.-W. Yam, G.-Z. Qi, K.-K. Cheung, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1819–1824.
- [145] R. H. Heyn, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2804–2812
- [146] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735-746.
- [147] J. P. Foster, F. Weinhold, Natural hybrid orbitals. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211–7218.
- [148] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899-926.
- [149] K. B. Wiberg, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1083–1096.
- [150] W. Shi-Hui, W. D. Zong-Biao, L. Xue-Jing, *Polyhedron*, **1994**, *13*, 2679–2681.
- [151] J. M. Birmingham, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 42-44

- [152] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity* 4th Edition, **1997**.
- [153] W. D. Phillips, H. C. Miller, E. L. Mutterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4496–4500.
- [154] T. P. Onak, H. Landesman, R. E. Williams, I. Shapario, *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 1533–1535
- [155] C. D. Good, D. M. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1162–1166.
- [156] B. Richter, A. Meetsma, B. Hessen, J. H. Teuben, *Chem. Commun.* **2001**, 1286–1287.
- [157] Z. Yang, P. Hao, Z. Liu, X. Ma, H. W. Roesky, J. Li, *J. Organomet. Chem.* **2013**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jorganchem.2013.07.028>.
- [158] Z. Yang, X. Ma, R. B. Oswald, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12406–12407.
- [159] S. González-Gallardo, A. A. Delgado-Robles, V. Jancik, M. Moya-Cabrera, *Inorg. Chem.* **2011**, *40*, 4226–4228.
- [160] W. Lowenstein, *Am. Mineral.* **1954**, *39*, 92–96.
- [161] A. D. Phillips, K. Thommes, R. Scopelliti, C. Gandolfi, M. Albrecht, K. Severin, D. F. Schreiber, P. J. Dyson, *Organometallics* **2011**, *30*, 6119–6132.
- [162] D. S. Laitar, C. J. N. Mathison, W. M. Davis, J. P. Sadighi, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7354–7356.
- [163] L. M. R. Hill, B. F. Gherman, N. W. Aboeella, C. J. Cramer, W. B. Tolman, *Dalton Trans.* **2006**, 4944–4953.
- [164] Y. Li, L. Jiang, L. Wang, H. Gao, F. Zhu, Q. Wu, *Appl. Organometal. Chem.* **2006**, *20*, 181 – 186.
- [165] Z. Yang, H. Zhu, X. Ma, J. Chai, H. W. Roesky, C. He, J. Magull, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1823-1827
- [166] L.-M. Tang, Y.-Q. Duan, X.-F., Y.-S. Li, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2023–2030.
- [167] D. Vidovic, J. A. Moore, J. N. Jones, A. H. Cowley. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4566–4567. Cambiar A. Panda, M. Stender, R. J. Wright, M. M. Olmstead, P. Klavins, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3909-3916.

- [168] D. T. Carey, E. K. Cope-Eatough, E. Vilaplana-Mafé, F. S. Mair, R. G. Pritchard, J. E. Warren, R. J. Woods, *Dalton Trans.* **2003**, 1083–1093.
- [169] M. Mayr, K. Wurst, K. H. Ongania, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1256–1266.
- [170] H. Chen, R. A. Bartlett, H. V. Rasika Dias, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2487–2494.
- [171] H. Zhu, J. Chai, H. W. Roesky, H.-G. Noltemeyer, M. Schmidt, D. Vidovic, J. Magull, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3113–3119.
- [172] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purifications of laboratory chemicals*, 5a Ed. Elsevier. Reino Unido, **2003**. p 113.
- [173] D. C. Bradley, I. M. Thomas, *J. Chem. Soc.* **1960**, *137*, 3857–3861.
- [174] I. Kijima, T. Yamamoto, Y. Abe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 3193–3196.
- [175] A. T. Lubben, J. S. McIndoe, A. S. Weller, *Organometallics* **2008**, *27*, 3303–3306.
- [176] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112–122.
- [177] M. J. Frisch, G.W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09, rev. B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2010**.
- [178] E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, NBO, v. 3.1.
- [179] F. Weinhold, Natural Bond Orbital Methods, *Encyclopedia of Computational Chemistry* (Eds.: P. v. R. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. A. Kollman, H. F. Schaefer III, P. R. Schreiner), Wiley, Chichester, UK, **1998**, vol. 3, pp. 1792–1811.
- [180] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270–283.

[181] T. R. Cundari, M. T. Benson, M. L. Lutz, S. O. Sommerer, *Rev. Comput. Chem.* **1996**, *8*, 145–202.