



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

“Síntesis y estudio estructural de sistemas homomultimetálicos de aluminio y galio derivados de bis(oxofosfinoil)diaminas”

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. Azucena Campirán Martínez

Dra. Mónica Mercedes Moya Cabrera

Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM

Cd de México, Diciembre, 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

“Síntesis y estudio estructural de sistemas homomultimetálicos de aluminio y galio derivados de bis(oxofosfinoil)diaminas”

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. Azucena Campirán Martínez

Dra. Mónica Mercedes Moya Cabrera

Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM



Ciudad de México, 2020

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Posgrado en Ciencias Químicas por el apoyo brindado a lo largo de este periodo. A la Lic. Josefina Tenopala García por toda su asistencia durante mi estadía en el posgrado.

A la Dra. Mónica Mercedes Moya Cabrera por aceptarme como parte de su grupo de investigación, por todas sus enseñanzas, apoyo, calidez humana y consejos en todos los proyectos.

Al Dr. Vojtech Jancik por el apoyo, enseñanzas y asistencias a lo largo de todo el proyecto.

Al CONACyT por la beca otorgada (No. Becario 273958) para la realización de mis estudios de doctorado.

A los integrantes del comité tutor, la Dra. María de Jesús Rosales Hoz y a la Dra. Itzel Guerrero Ríos por su invaluable apoyo y aportes en el desarrollo de este trabajo.

A los integrantes del jurado:

Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens

Dra. María del Carmen Virginia Ortega Alfaro

Dra. María de Jesús Rosales Hoz

Dr. Edmundo Guzmán Percástegui

Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez

Por el tiempo y las aportaciones que enriquecieron este trabajo

A mis compañeros del laboratorio de inorgánica 1 y 2, por su compañía y respaldo durante todos estos años.

A mi familia por todo su cariño y simpatía durante este camino.

Al personal técnico académico del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM: Al Dr. Uvaldo Hernández Balderas por el apoyo para las pruebas catalíticas (GPC), al Dr. Diego Martínez Otero (difracción en rayos X), a la M. en C. María de las Nieves Zavala Segovia (RMN), a la M. en C. Lizbeth Triana Cruz (IR-ATR y Masas-IE), a la M. en C. Alejandra Núñez Pineda (análisis elemental), L.I.A. María Citlalit Martínez Soto (cómputo) y M. en C. Melina Tapia Tapia (Masas ESI).

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación (PAPIIT) de la UNAM (Proyecto IN209319). Agradezco a la DGAPA-UNAM la beca recibida.

A mis padres, hermanos y amigos

Este trabajo se llevó a cabo en el laboratorio de química inorgánica 2 del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM bajo la dirección de la Dra. Mónica Mercedes Moya Cabrera.

Los resultados de este trabajo se presentaron en:

- Simposio interno del CCIQS UAEM-UNAM en el periodo 2016–2019.
- “Sistemas multimetálicos de Al y Ga y un estudio de reactividad frente a reacciones ROP”. QuimiUNAM 2018, Poster.
- “Síntesis de sistemas homomultimetálicos derivados de bis(calcógenofosfinoil)diamiduros con relevancia en catálisis” 50º Congreso Mexicano de Química, 33º Congreso Nacional de Educación Química, 2016. Poster

La publicación derivada de esta tesis es:

Campirán-Martínez, A.; Jancik, V.; Martínez-Otero, D.; Hernández-Baldras, U.; Zavala-Segovia, N.; Moya-Cabrera, M. Linkage Isomerism in Dinuclear Al and Ga Organometallic Complexes: Structural and Reactivity Consequences. *Organometallics* **2020**, 39(10), 1799–1813.

Índice

Lista de Figuras	4
Lista de Esquemas	7
Lista de Tablas.....	8
Abreviaturas.....	9
Compuestos sintetizados en la tesis	11
Resumen.....	13
Summary.....	14
1. Introducción.....	15
2. Antecedentes	16
2.1. Reactividad general de aluminio y galio.....	16
2.2. Compuestos multinucleares de aluminio y galio.....	16
2.3. Principales compuestos con AlR_3 (R= alquilo) bi- y multimetálicos con ligantes donadores duros (N,N,O,O).	18
2.4. Compuestos con $GaMe_3$ bi- y multimetálicos con ligantes donadores duros (N,N,O,O).	20
2.5. Ligantes bis(calcogendifosfinoil)diaminas	21
2.6. Isomería de enlace.....	23
2.7. Reacciones de redistribución de ligantes	24
2.8. Alquilaluminio como catalizador en la polimerización por apertura de anillo.	24
2.9. Planteamiento del problema	26
3. Hipótesis	27
4. Objetivo general.....	28
4.1. Objetivos particulares	28
5. Discusión de Resultados	29
5.1. Síntesis y caracterización de los ligantes 1–7.	29
5.1.1. Caracterización espectroscópica de $PhL^1H_2(1)$, $iPrL^1H_2(2)$ y $iPrL^1H_3(3)$	30
5.1.2. Estructuras cristalinas de los ligantes $iPrL^1H_2(2)$, $iPrL^1H_3(3)$, $PhL^2H_2(4)$ y $iPrL^2H_2(5)$. ..	31
5.2. Estudio de la reactividad del bis(difeniloxofosfinoil)naftilendiamina $PhL^1H_2(1)$ frente a reactivos organometálicos AlR_3 (R = Me, Et, iBu) y $GaMe_3$	35
5.2.1. Preparación de sistemas dinucleares con aluminio y galio con $PhL^1H_2(1)$	35

5.2.2.	Caracterización espectroscópica de los sistemas dinucleares de aluminio y galio .	37
5.2.3.	Estructuras cristalinas de 8–11(^{Ph} L ¹ NO), 8–11(^{Ph} L ¹ N ₂ O ₂) y modelo de conectividad de	40
12.		
5.2.4.	Estudio del mecanismo de isomerización de 8–10(^{Ph} L ¹ NO) a 8–10(^{Ph} L ¹ N ₂ O ₂).....	45
5.2.5.	Reacciones de formación de compuestos dinucleares 8–10(^{Ph} L ¹ H ^O ₂), 8Cl(^{Ph} L ¹ H ^O ₂) y	
9Cl(^{Ph} L ¹ H ^O ₂).		52
5.2.5.1.	Estructuras cristalinas de 8(^{Ph} L ¹ H ^O ₂), 9(^{Ph} L ¹ H ^O ₂), 8Cl(^{Ph} L ¹ H ^O ₂) y 9Cl(^{Ph} L ¹ H ^O ₂).	56
5.3.	Estudio de la reactividad de la bis(diisopropiloxofosfinoil)naftilendiamina ^{iPr} L ¹ H ₂ (2)	
frente a reactivos organometálicos de aluminio y galio.		61
5.3.1.	Preparación de sistemas dinucleares con aluminio y galio con ^{iPr} L ¹ H ₂ (2).	61
5.3.2.	Caracterización espectroscópica de sistemas dinucleares 8–11(^{iPr} L ¹ NO) y 8–11(^{iPr} L ¹	
N ₂ O ₂).		63
5.3.3.	Estructuras cristalinas de los sistemas dinucleares 8–10(^{iPr} L ¹ N ₂ O ₂).....	66
5.4.	Estudio de la reactividad del diisopropiloxofosfinoilnaftilendiamina ^{iPr} L ¹ H ₃ (3) con	
reactivos organometálicos de aluminio y galio		69
5.4.1.	Preparación de sistemas dinucleares con aluminio y galio 13–15(^{iPr} L ¹ H ^N ₂ NO) y	
16(^{iPr} L ¹ H ^N ₂ O).		69
5.4.2.	Caracterización espectroscópica de sistemas dinucleares 13–15(^{iPr} L ¹ H ^N ₂ NO) y	
16(^{iPr} L ¹ H ^N ₂ O).		71
5.4.3.	Estructuras cristalinas de los compuestos dinucleares 13(^{iPr} L ¹ H ^N ₂ NO),	
15(^{iPr} L ¹ H ^N ₂ NO) y 16(^{iPr} L ¹ H ^N ₂ O).....		72
5.5.	Estudio de la reactividad de las bis(oxofosfinoil)fenilendiaminas ^{Ph} L ² H ₂ (4) y ^{iPr} L ² H ₂	
(5).		75
5.5.1.	Preparación de sistemas dinucleares con aluminio y galio con ^{Ph} L ² H ₂ (4) y ^{iPr} L ² H ₂	
(5).		75
5.5.2.	Caracterización de los compuestos 17–19(^{Ph} L ² NO) y 17–19(^{iPr} L ² NO).....	77
5.5.3.	Estructura cristalina de compuestos 20 y 21.	80
5.6.	Estudio de reactividad de los ligantes bis(oxofosfinoil)ciclohexilendiaminas (L ³)	
frente a los reactivos organometálicos AlR ₃ (R = Me, Et) y GaMe ₃		82
5.6.1.	Preparación de complejos de aluminio y galio con ^{Ph} L ³ H ₂ (6) y ^{iPr} L ³ H ₂ (7).	82

5.6.2. Caracterización espectroscópica de sistemas mono-, bi- y multimetálicos de aluminio y galio.	84
5.6.3. Estructuras cristalinas de 22, 24 y 25.	85
5.7. Comparación de los patrones de reactividad de los ligantes $^R\text{L}^1\text{H}_2$, $^R\text{L}^2\text{H}_2$ y $^R\text{L}^3\text{H}_2$ con organometálicos de aluminio y galio.....	87
5.7.1. Influencia del grupo conector presente en el ligante en la formación de complejos de aluminio y galio.	87
5.7.2. Influencia de los sustituyentes fosfinoilo PR'_2 ($\text{R}' = \text{Ph}, ^i\text{Pr}$) del ligante en su reactividad con MR_3 ($\text{M} = \text{Al}, \text{R} = \text{Me}, \text{Et}, ^i\text{Bu}; \text{M} = \text{Ga}, \text{R} = \text{Me}$).	89
5.7.3. Influencia de los sustituyentes $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, ^i\text{Bu}$ del precursor AlR_3 en la formación de sistemas bimetálicos de aluminio y galio.	89
5.7.4. Influencia de la acidez del centro metálico de los precursores MMe_3 en la formación de complejos.	90
5.8. Pruebas catalíticas preliminares	90
6. Conclusiones	95
7. Sección experimental.....	96
7.1. Condiciones Generales	96
7.2. Síntesis de los ligantes 1–7.	97
7.3. Síntesis de compuestos de coordinación con aluminio y galio	99
8. Referencias	111
9. Apéndice	121

Lista de Figuras

Figura 2.1 Orden de actividad de compuestos mono- y bimetálicos de aluminio en la polimerización de rac-lactida.....	17
Figura 2.2 Sistemas representativos bi- y multimetálicos de aluminio con átomos donadores N,O reportados en CSD. Representando ligantes amidinatos, salen, salan, azoles y triazoles como líneas curvas.....	19
Figura 2.3 Sistemas de coordinación representativos bimetálicos de galio con átomos donadores N,O encontrados en CSD. Los ligantes pertenecen a compuestos tipo salan, salen y triazoles.	21
Figura 2.4 Compuestos de coordinación con ligantes bis(calcogenofosfinoil)diamina.....	22
Figura 2.5 Compuestos de coordinación de bis(calcogenofosfinoil)diaminas con itrio.....	22
Figura 2.6 Isomerización de enlace en compuestos de coordinación de aluminio.	23
Figura 2.7 Redistribución de ligante de amidinatos de aluminio.	24
Figura 2.8 Mecanismo de sistemas bimetálicos de Al en reacciones ROP.....	25
Figura 5.1 Estructura cristalina de 2 mostrando los enlaces de hidrógeno inter- e intramolecular con elipsoides térmicos al 30 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno (con excepción de los de los grupos NH) han sido eliminados para efectos de claridad.	32
Figura 5.2 Estructura cristalina de 3 mostrando los enlaces de hidrógeno inter- e intramolecular con elipsoides térmicos al 30 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno (con excepción de los de los grupos NH) han sido eliminados para efectos de claridad.	32
Figura 5.3 Estructura cristalina de 4 mostrando los enlaces de hidrógeno inter- e intramoleculares con elipsoides térmicos al 30 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno (con excepción de los de los grupos NH) han sido eliminados para efectos de claridad.	33
Figura 5.4 Estructura cristalina de 5 mostrando los enlaces de hidrógeno inter- e intramoleculares con elipsoides térmicos al 30 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno (con excepción de los de los grupos NH) han sido eliminados para efectos de claridad.	33
Figura 5.5 Isómeros de enlace presentes en compuestos de coordinación dinucleares derivados de los ligantes 1 y 2	36
Figura 5.6 Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) de 8 (PhL^1NO) en C_6D_6 a 25 °C.....	38
Figura 5.7 Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) a 25°C en C_6D_6 de 11 ($\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2$).....	39
Figura 5.8 Estructura molecular de los isómeros cinéticos 8–11 (PhL^1NO) con elipsoides térmicos al 30% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido para una mayor claridad.....	41
Figura 5.9 Estructura molecular de los isómeros termodinámicos 8–10 ($\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2$) con elipsoides térmicos al 30% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido para una mayor claridad.....	42
Figura 5.10 Modelo de conectividad del compuesto 12 donde los átomos hidrógenos se han omitido para mayor claridad.....	44

- Figura 5.11** Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) siguiendo la conversión de $8(\text{PhL}^1\text{NO})$ a $8(\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$ en C_6D_6 a 25 °C. Las señales características de cada isómero se marcan como (*) y (•), respectivamente..... 45
- Figura 5.12** Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) siguiendo la conversión de $9(\text{PhL}^1\text{NO})$ a $9(\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$ en C_6D_6 a 25 °C. Las señales características de cada isómero se marcan como (*) y (•), respectivamente..... 46
- Figura 5.13** Espectro de RMN ^1H (300 MHz) siguiendo la conversión de $10(\text{PhL}^1\text{NO})$ a $10(\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$ en C_6D_6 a 25 °C. Las señales características de cada isómero se marcan como (*) y (•), respectivamente..... 47
- Figura 5.14** Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) de $8(\text{PhL}^1\text{NO})$ en THF-d_8 at 25 °C medido después de 1 h de preparada la solución. Las señales características del isómero cinético se marcaron con (*)..... 48
- Figura 5.15** Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz) siguiendo la conversión de $10(\text{PhL}^1\text{NO})$ a $10(\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$ en tolueno- d_8 a 353 K..... 49
- Figura 5.16** Gráficas de Eyring para la isomerización de $8(\text{PhL}^1\text{NO})$ a $8(\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$ en C_6D_6 . De la figura del artículo..... 50
- Figura 5.17** Gráficas de Eyring para la isomerización de $9(\text{PhL}^1\text{NO})$ a $9(\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$ en C_6D_6 . De la figura del artículo..... 51
- Figura 5.18** Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) C_6D_6 a 25 °C para $10(\text{PhL}^1\text{H}^{\text{O}_2})$ 55
- Figura 5.19** Estructuras cristalinas de $8(\text{PhL}^1\text{H}^{\text{O}_2})$ y $9(\text{PhL}^1\text{H}^{\text{O}_2})$ con elipsoides térmicos al 30% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno (con excepción de aquellos grupos NH) se han eliminado para mayor claridad..... 58
- Figura 5.20** Estructuras cristalinas de $8\text{Cl}(\text{PhL}^1\text{H}^{\text{O}_2})$ y $9\text{Cl}(\text{PhL}^1\text{H}^{\text{O}_2})$ con elipsoides térmicos al 30% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno (con excepción de aquellos del grupo NH) se han eliminado para mayor claridad..... 59
- Figura 5.21** Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) en C_6D_6 a 25°C del producto obtenido de la reacción de **2** con AlMe_3 mostrando los isómeros $8(\text{iPrL}^1\text{NO})$ y $8(\text{iPrL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$, las señales características de los compuestos se encuentran marcadas con (*) y (•), respectivamente..... 64
- Figura 5.22** Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) de $8(\text{iPrL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$ a 25°C en C_6D_6 65
- Figura 5.23** Espectro 2D COSY- ^1H , ^1H (300 MHz) de $8(\text{iPrL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$ a 25°C en C_6D_6 65
- Figura 5.24** Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) de $11(\text{iPrL}^1\text{NO})$ en C_6D_6 medido a 25°C..... 66
- Figura 5.25** Estructuras cristalinas de $8-10(\text{iPrL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$ con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad, los hidrógenos se han omitido para mayor claridad..... 67
- Figura 5.26** Comparación entre los parámetros geométricos (Å , $^\circ$) de los anillos inorgánicos en los isómeros termodinámicos $8-10(\text{iPrL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$ y $8-10(\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$ 69
- Figura 5.27** Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) de $13(\text{iPrL}^1\text{H}^{\text{N}_2\text{NO}})$ en C_6D_6 a 25°C..... 71
- Figura 5.28** Espectro 2D COSY- ^1H , ^1H (300 MHz) $13(\text{iPrL}^1\text{H}^{\text{N}_2\text{NO}})$ en C_6D_6 a 25°C..... 72
- Figura 5.29** Estructuras cristalinas de $13(\text{iPrL}^1\text{H}^{\text{N}_2\text{NO}})$, $15(\text{iPrL}^1\text{H}^{\text{N}_2\text{NO}})$ y $16(\text{iPrL}^1\text{H}^{\text{N}_2\text{O}})$ con elipsoides térmicos al 30% de probabilidad, los hidrógenos se han omitido para mayor claridad. 73

Figura 5.30 Comparación entre las distancias de enlace (Å) de los anillos inorgánicos en los compuestos 13 (ⁱ PrL ¹ H ^{N2} NO), 15 (ⁱ PrL ¹ H ^{N2} NO) y 16 (ⁱ PrL ¹ H ^{N2} O) y 8-10 (ⁱ PrL ¹ N ₂ O ₂).....	75
Figura 5.31 Espectro de RMN de ¹ H (300 MHz) de 17 (^{Ph} L ² NO) a 25°C en C ₆ D ₆	78
Figura 5.32 Espectro de RMN ¹ H (300MHz) a 25 °C en C ₆ D ₆ para 18 (^{Ph} L ² NO) (•) y 18 (^{Ph} L ² N ₂ O ₂)(*).....	78
Figura 5.33 Espectro de RMN ¹ H (300 MHz) a 25 °C en C ₆ D ₆ para 17 ⁱ PrL ² NO.....	79
Figura 5.34 Espectro de RMN ¹ H (300 MHz) a 25 °C en C ₆ D ₆ para 18 ⁱ PrL ² NO.....	79
Figura 5.35 Modelo de conectividad de 20 . Los hidrógenos se han omitido para una mayor claridad.....	80
Figura 5.36 Estructura cristalina de 21 con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad, los átomos de hidrógenos se han omitido para una mayor claridad.....	81
Figura 5.37 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para los compuestos 21 y 16 (ⁱ PrL ¹ H ^{N2} O).....	82
Figura 5.38 Espectro de RMN de ¹ H (300 MHz) a 25°C en C ₆ D ₆ para 23 (^{Ph} L ³ NO) (*) y 23 (^{Ph} L ³ N ₂ O ₂)(+)....	85
Figura 5.39 Estructuras moleculares de los compuestos 22 , 24 (dos proyecciones) y 25 . Los elipsoides térmicos están al 30% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido para una mayor claridad.	86
Figura 5.40. Precursores catalíticos para ROP de ε-CL.....	91

Lista de Esquemas

Esquema 2.1 Arreglos estructurales obtenidos con ligantes bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazoles.	20
Esquema 5.1 Síntesis general para los ligantes 1–7.	29
Esquema 5.2 Reactividad de $^{Ph}L^1H_2$ (1) frente a reactivos organometálicos de aluminio y galio.	35
Esquema 5.3 Mecanismo propuesto para la isomerización de los compuestos $8-10(^{Ph}L^1NO)$ a $8-10(^{Ph}L^1N_2O_2)$. La descripción de los pasos (1)–(3) se presentan en el texto.	52
Esquema 5.4 Formación de los compuestos $8-10(^{Ph}L^1HO_2)$, $8Cl(^{Ph}L^1HO_2)$ y $9Cl(^{Ph}L^1HO_2)$.	54
Esquema 5.5 Reactividad de $^{iPr}L^1H_2$ (2) frente a reactivos organometálicos de aluminio y galio.	62
Esquema 5.6 Reactividad de $^{iPr}L^1H_3$ (3) frente a organometálicos de aluminio y galio.	70
Esquema 5.7 Reactividad general de los ligantes $^{Ph}L^2H_2$ (4) y $^{iPr}L^2H_2$ (5) frente a compuestos organometálicos de aluminio y galio.	76
Esquema 5.8 Reactividad de $^{Ph}L^3H_2$ (6) frente a reactivos organometálicos de aluminio y galio.	83
Esquema 5.9 Reactividad de $^{iPr}L^3H_2$ (7) frente a reactivos organometálicos de aluminio y galio.	83
Esquema 5.10. Resumen de productos obtenidos de manera directa.	88

Lista de Tablas

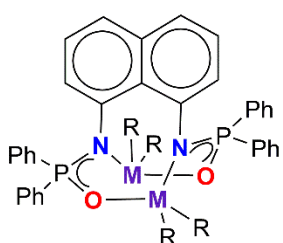
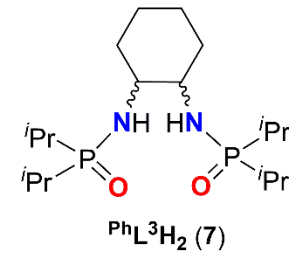
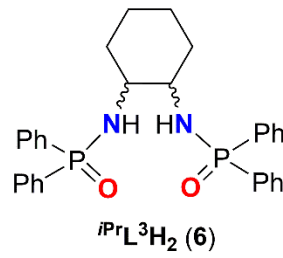
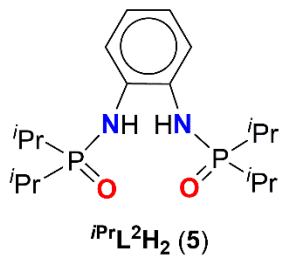
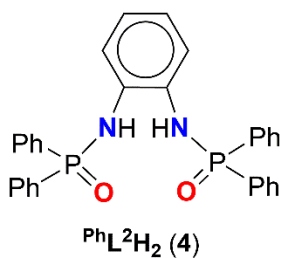
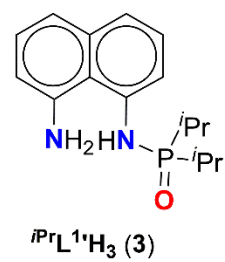
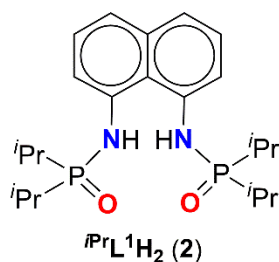
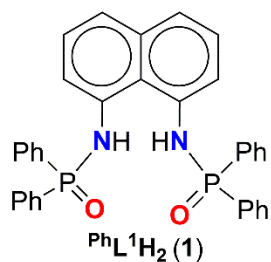
Tabla 5.1 Parámetros geométricos selectos para $iPrL^1H_2(2)$, $iPrL^1H_3(3)$, $PhL^2H_2(4)$ y $iPrL^2H_3(5)$.	34
Tabla 5.2 Distancias de enlace (Å) y ángulos ($^{\circ}$) seleccionados de los compuestos $9-11(PhL^1NO)$ y $9-11(PhL^1N_2O_2)$.	43
Tabla 5.3 Datos cinéticos para la isomerización de $8-10(PhL^1NO)$ a $8-10(PhL^1N_2O_2)$.	48
Tabla 5.4 Distancias (Å) y ángulos ($^{\circ}$) de enlace selectos para $8(PhL^1HO_2)$, $9(PhL^1HO_2)$, $8Cl(PhL^1HO_2)$ y $9Cl(PhL^1HO_2)$.	60
Tabla 5.5 Distancias de enlace (Å) y ángulos ($^{\circ}$) seleccionados para los compuestos $8-10(iPrL^1N_2O_2)$.	68
Tabla 5.6 Distancias de enlace y ángulos seleccionados para $13(iPrL^1HN_2NO)$, $15(iPrL^1HN_2NO)$ y $16(iPrL^1HN_2O)$.	74
Tabla 5.7 Tabla con distancias de enlace (Å) y ángulos ($^{\circ}$) seleccionados del compuesto 21 .	81
Tabla 5.8 Distancias de enlaces (Å) y ángulos ($^{\circ}$) seleccionados de 22 , 24 y 25 .	87
Tabla 5.9 Polimerización por apertura de anillo (ROP) de ϵ -caprolactona iniciada por $8(PhL^1HO_2)$, $9(PhL^1HO_2)$, $9(PhL^1N_2O_2)$, $10(PhL^1NO)$, $10(PhL^1N_2O_2)$ y $11(PhL^1N_2O_2)$.	94

Abreviaturas

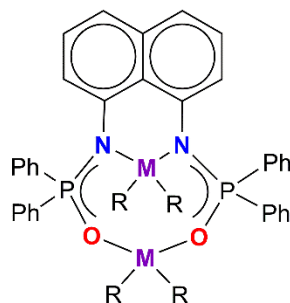
ABDB	Ácidos y bases duros y blandos
BnOH	Alcohol bencílico
A.E.	Análisis elemental
Å	Angström
A	Átomo aceptor
D	Átomo donador
n	Átomos a los que se coordina el metal
β	beta
Calc.	calculado
ΔH	Cambio de Entalpía
ΔS^\ddagger	Cambio de Entropía
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Center
CL	caprolactona
c	concentración
c_0	Concentración inicial
k	Constante de velocidad
Desc.	descomposición
δ	Desplazamiento químico
E_a	Energía de activación
ϵ	epsilon
EM-IE	Espectrometría de masas por impacto electrónico
GPC	Gel permeation chromatography
Et	Grupo etilo
Ph	Grupo fenilo
i Bu	Grupo isobutilo
i Pr	Grupo isopropilo
Me	Grupo metilo
R, R'	Grupo sustituyente orgánico
t Bu	Grupo <i>terc</i> -butilo
M_w/M_n	Índice de dispersión
IR(ATR)	Infrared (attenuated total reflectance)

inter	intermolecular
intra	intramolecular
$[M]^+$	Ion molecular
L	Ligante conector
ln	Logaritmo natural
λ	Longitud de onda
M_n	Masa molar promedio en número
M_w	Masa molar promedio en peso
M	Metal
<i>rac</i>	Mezcla racémica
μM	micromolar
Z	Número de moléculas por celda unitaria
$\tilde{\nu}$	Número de onda en espectroscopía infrarroja
ppm	Partes por millón
PCL	policaprolactona
P.f.	Punto de fusión
Refls.	Reflexiones
<i>m/z</i>	Relación masa/carga
RMN	Resonancia magnética nuclear
ROP	Ring opening polymerization
Σ	suma
V	volumen

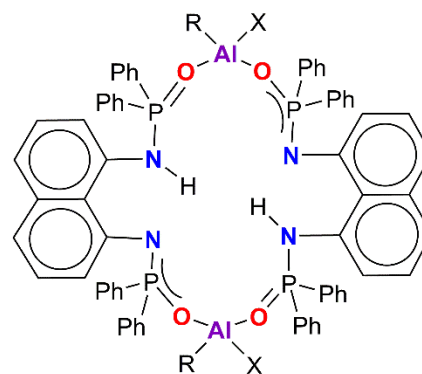
Compuestos sintetizados en la tesis



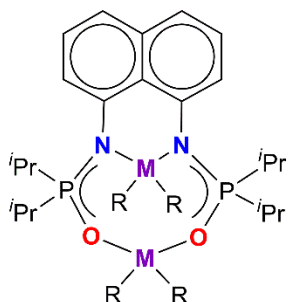
$\text{M} = \text{Al}, \text{R} = \text{Me}: \mathbf{8}(\text{PhL}^1\text{NO})$
 $\text{M} = \text{Al}, \text{R} = \text{Et}: \mathbf{9}(\text{PhL}^1\text{NO})$
 $\text{M} = \text{Al}, \text{R} = i\text{Bu}: \mathbf{10}(\text{PhL}^1\text{NO})$
 $\text{M} = \text{Ga}, \text{R} = \text{Me}: \mathbf{11}(\text{PhL}^1\text{NO})$



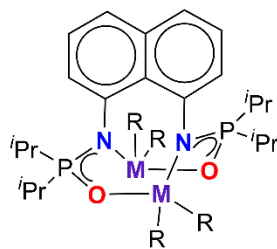
$\text{M} = \text{Al}, \text{R} = \text{Me}: \mathbf{8}(\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$
 $\text{M} = \text{Al}, \text{R} = \text{Et}: \mathbf{9}(\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$
 $\text{M} = \text{Al}, \text{R} = i\text{Bu}: \mathbf{10}(\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$
 $\text{M} = \text{Ga}, \text{R} = \text{Me}: \mathbf{11}(\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$



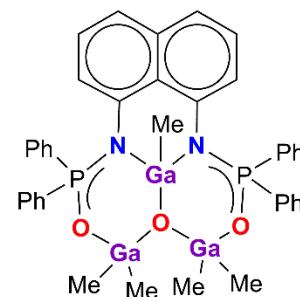
$\mathbf{8}(\text{PhL}^1\text{HO}_2): \text{R} = \text{X} = \text{Me}$
 $\mathbf{9}(\text{PhL}^1\text{HO}_2): \text{R} = \text{X} = \text{Et}$
 $\mathbf{10}(\text{PhL}^1\text{HO}_2): \text{R} = \text{X} = i\text{Bu}$
 $\mathbf{8Cl}(\text{PhL}^1\text{HO}_2): \text{R} = \text{Me}, \text{X} = \text{Cl}$
 $\mathbf{9Cl}(\text{PhL}^1\text{HO}_2): \text{R} = \text{Et}, \text{X} = \text{Cl}$



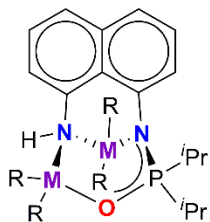
$\text{M} = \text{Al}, \text{R} = \text{Me}: \mathbf{8}(i\text{PrL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$
 $\text{M} = \text{Al}, \text{R} = \text{Et}: \mathbf{9}(i\text{PrL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$
 $\text{M} = \text{Al}, \text{R} = i\text{Bu}: \mathbf{10}(i\text{PrL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$
 $\text{M} = \text{Ga}, \text{R} = \text{Me}: \mathbf{11}(i\text{PrL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$



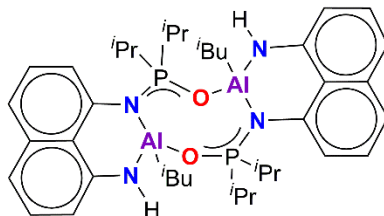
$\text{M} = \text{Al}, \text{R} = \text{Me}: \mathbf{8}(i\text{PrL}^1\text{NO})$
 $\text{M} = \text{Al}, \text{R} = \text{Et}: \mathbf{9}(i\text{PrL}^1\text{NO})$
 $\text{M} = \text{Al}, \text{R} = i\text{Bu}: \mathbf{10}(i\text{PrL}^1\text{NO})$
 $\text{M} = \text{Ga}, \text{R} = \text{Me}: \mathbf{11}(i\text{PrL}^1\text{NO})$



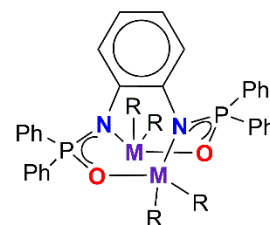
12



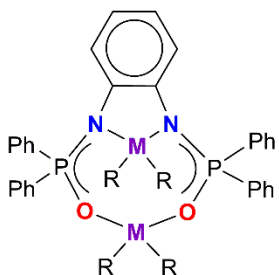
M = Al, R = Me: **13**(^{iPr}L¹H^{N₂NO})
M = Al, R = Et: **14**(^{iPr}L¹H^{N₂NO})
M = Ga, R = Me: **15**(^{iPr}L¹H^{N₂NO})



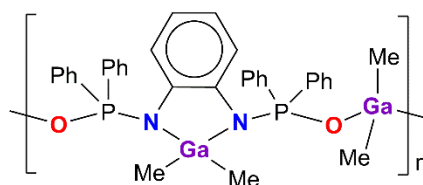
16(^{iPr}L¹H^{N₂O})



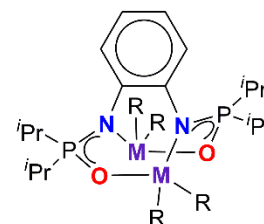
M = Al, R = Me: **17**(^{Ph}L²NO)
M = Al, R = Et: **18**(^{Ph}L²NO)
M = Ga, R = Me: **19**(^{Ph}L²NO)



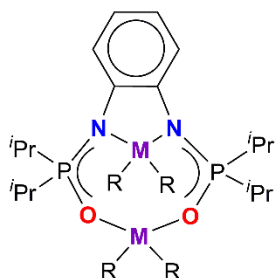
M = Al, R = Me: **17**(^{Ph}L²N₂O₂)
M = Al, R = Et: **18**(^{Ph}L²N₂O₂)
M = Ga, R = Me: **19**(^{Ph}L²N₂O₂)



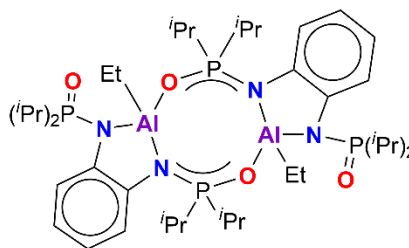
20



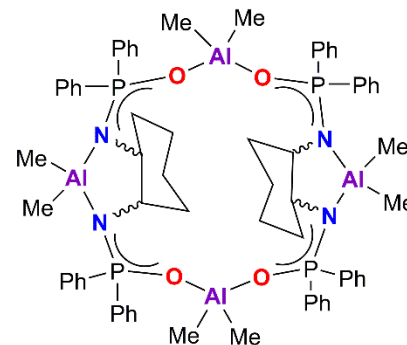
M = Al, R = Me: **17**(^{iPr}L²NO)
M = Al, R = Et: **18**(^{iPr}L²NO)
M = Ga, R = Me: **19**(^{iPr}L²NO)



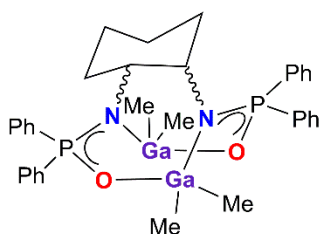
M = Al, R = Me: **17**(^{iPr}L²N₂O₂)
M = Al, R = Et: **18**(^{iPr}L²N₂O₂)
M = Ga, R = Me: **19**(^{iPr}L²N₂O₂)



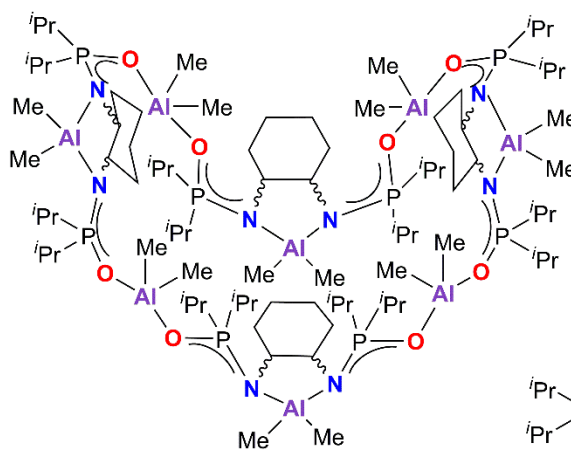
21



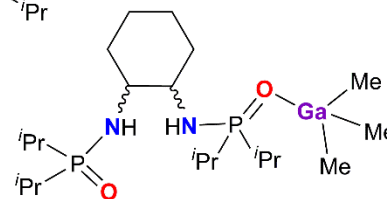
22



23



24



25

Resumen

Se sintetizaron 6 ligantes con grupos conectores 1,8-naftaleno (**L**¹), *o*-fenileno (**L**²) y (\pm)-*rac*-1,2-ciclohexileno (**L**³), con los sustituyentes fenilo o isopropilo en las fosfinas (P=O); y se estudió su actividad frente a los precursores organometálicos AlMe₃, AlEt₃, Al^{*i*}Bu₃ y GaMe₃.

El grupo conector **L**¹ (1,8-naftaleno) dio lugar a la formación de complejos bimetálicos con una coordinación para cada átomo de aluminio de tipo κ^2 -N,O (**8-11**^{Ph}**L**¹NO) que en solución se transformó a una de tipo κ^2 -N,N' y κ^2 -O,O' (**8-11**^{Ph}**L**¹N₂O₂), posteriores estudios cinéticos indicaron que esta isomerización de enlace es una reacción de primer orden y se llevó a cabo mediante un mecanismo intramolecular promovido por la polaridad del disolvente, la temperatura y el tamaño del sustituyente del alquilaluminio, siendo la $E_a = 56$ y 59 kJ mol⁻¹ para **8** y **9**^{Ph}**L**¹NO, respectivamente. También se obtuvo un $\Delta S^\ddagger = -2$ JK⁻¹mol⁻¹, prácticamente igual para ambos. Por otro lado, se estudió un posterior producto altamente cristalino **8-10**^{Ph}**L**¹H^O₂, cuyo motivo estructural se repite en reacciones con precursores organometálicos más ácidos (AlCIME₂ y AlClEt₂) **8-9**^{Cl}**L**¹H^O₂, y pueden ser la base de sistemas heterobimetálicos. En contraste, al usar el sustituyente ^{*i*}Pr₂PO los isómeros de enlace aislados fueron **8-11**^{*i*}Pr**L**¹N₂O₂, además la hidrólisis accidental de estos compuestos llevó a la formación de **13-15**^{*i*}Pr**L**¹H^N₂NO y **16**^{*i*}Pr**L**¹H^N₂O.

Asimismo, el grupo conector **L**² (*o*-fenileno) presentó el isomerismo de enlace con ambos grupos sustituyentes (Ph, ^{*i*}Pr), donde exclusivamente se aislaron los compuestos **17-19**^{Ph}**L**²NO y **17-19**^{*i*}Pr**L**²NO, pero los intentos por recristalizar los productos en disolventes polares promovieron reacciones de redistribución de ligantes formando, a partir de **19**^{Ph}**L**²NO, cristales de un polímero lineal de coordinación de galio (**20**) y a partir de **18**^{*i*}Pr**L**²NO cristalizó **21**, un compuesto con dos unidades ^{*i*}PrL₂AlEt donde el átomo de oxígeno de una unidad P=O se coordinó al aluminio de la otra unidad, formando un heterociclo de 8 miembros.

A diferencia de los isómeros anteriores, el grupo conector **L**³ ((\pm)-*rac*-1,2-ciclohexileno) impidió el aislamiento de algún isómero, formando mezclas complejas con todos los precursores de aluminio, que al recristalizar se aislaron los compuestos **22** y **24**, ciclos de 32 y 16 miembros con coordinación de κ^2 -N,N' y κ^2 -O,O'. Únicamente los compuestos de galio **23** y **25** se estudiaron en solución. Esta familia fue la más diversa estructuralmente al tener el grupo conector más flexible, lo que seguramente promovió la isomerización del enlace (N–M–O).

Adicionalmente se hicieron estudios preliminares de catálisis ROP de ϵ -CL con **9-11**^{Ph}**L**¹NO, **8-9**^{Ph}**L**¹H^O₂ y **10**^{Ph}**L**¹N₂O₂ con lo que se vió el efecto del sustituyente del precursor organometálico y del modo de coordinación en la actividad catalítica.

Summary

Six binders with connecting groups 1,8-naphthalene (**L**¹), *o*-phenylene (**L**²) and (\pm)-*rac*-1,2-cyclohexylene (**L**³) were synthesized, with the phenyl or isopropyl substituents on the phosphines (P=O); it was also studied their activity with the organometallic precursors AlMe₃, AlEt₃, Al^{*i*}Bu₃ and GaMe₃.

The connecting group **L**¹ (1,8-naphthalene) formed bimetal complexes with coordination for each aluminum atom κ^2 -*N,O* (**8-11**^{Ph}**L**¹**N**O) that in solution was transformed to one of the type κ^2 -*N,N'* and κ^2 -*O,O'* (**8-11**^{Ph}**L**¹**N**₂**O**₂). Subsequent kinetic studies indicated that this bond isomerization is a first-order reaction and was carried out by an intramolecular mechanism promoted by the polarity of the solvent, the temperature and the size of the alkylaluminum substituent, with $E_a = 56$ and 59 kJ mol^{-1} for **8**^{Ph}**L**¹**N**O and **9**^{Ph}**L**¹**N**O, respectively. $\Delta S^\ddagger = -2 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ was also obtained, practically the same for both. On the other hand, a later highly crystalline **8-10**^{Ph}**L**¹**H**O₂, product was studied, whose structural motif is repeated in reactions with more acidic organometallic precursors (AlCIME₂ and AlClEt₂) **8-9Cl**^{Ph}**L**¹**H**O₂, and may be the basis of heterobimetallic systems. In contrast, when using the ^{*i*}Pr₂PO substituent the isolated binding isomers were **8-11**^{*i*Pr}**L**¹**N**₂**O**₂, in addition, the accidental hydrolysis of these compounds led to the formation of **13-15**^{*i*Pr}**L**¹**H****N**₂**O** y **16**^{*i*Pr}**L**¹**H****N**₂**O**.

Likewise, the linking group **L**₂ (*o*-phenylene) presented the binding isomerism with both substituent groups (Ph, ^{*i*}Pr), where compounds **17-19**^{Ph}**L**²**N**O and **17-19**^{*i*Pr}**L**²**N**O, were exclusively isolated, but attempts to recrystallize the products in polar solvents promoted ligand redistribution reactions forming, from **19**^{Ph}**L**²**N**O, crystals of a linear coordination polymer of gallium (**20**) using diethyl ether and from **18**^{*i*Pr}**L**²**N**O in THF a compound with two ^{*i*}PrL²AlEt units crystallized where the oxygen atom of one P=O unit was coordinated to aluminum from the other unit, forming an 8-membered heterocycle (**21**).

Unlike the previous isomers, the linker group **L**³ ((\pm)-*rac*-1,2-cyclohexylene) prevented the isolation of any isomer, forming complex mixtures with all the aluminum precursors, which when recrystallizing compounds **22** and **24** were isolated, cycles of 32 and 16 members with coordination of κ^2 -*N,N'* y κ^2 -*O,O'*. Only gallium **23** and **25** compounds were studied in solution. This family was the most structurally diverse as it had the most flexible connecting group, which surely promoted the bond isomerization (N–M–O). Additionally, preliminary ROP catalysis studies of ϵ -CL were made with **9-11**^{Ph}**L**¹**N**O, **8-9**^{Ph}**L**¹**H**O₂ and **10**^{Ph}**L**¹**N**₂**O**₂, which showed the effect of the organometallic precursor substituent and the coordination mode on catalytic activity.

1. Introducción

El desarrollo de la química organometálica del aluminio ha llevado a estudiar la formación de complejos multinucleares.¹⁻⁶ Esto es de especial interés porque se ha observado que la inclusión de varios centros metálicos en una sola molécula puede reforzar el mecanismo cooperativo de reacción, lo que ha logrado mejorar su actividad catalítica ya sea incrementando su velocidad de reacción o promoviendo una mayor selectividad.^{1,2,7,8} En adición al efecto cooperativo que puede presentar, el interés en el estudio de compuestos multimetálicos de aluminio va más allá por su reactividad única y rica diversidad estructural.⁹⁻¹¹ A pesar de esto, son pocas las investigaciones sobre el diseño y las aplicaciones de complejos polinucleares de aluminio. Esto es debido a obstáculos asociados con el aislamiento de complejos multinucleares de aluminio solubles, en formas cristalinas. Para este propósito, se han empleado varias estrategias como el uso de ligantes con múltiples sitios de enlace capaces de crear modelos para complejos metálicos multinucleares a través de la quelatación directa. Bajo esta técnica, es un desafío fijar múltiples metales con proximidad controlada mientras se mantiene el grado de sustitución en los centros metálicos necesarios para una aplicación particular. En este tenor, nuestro grupo de investigación informó sobre la capacidad coordinativa de los 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazoles en la obtención de sistemas organometálicos con derivados de aluminio⁹ y el $[\text{AlMe}_3\{\kappa^2\text{O},\text{O}'-(4,5\text{-P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{tz}\}]$ probó ser un catalizador eficiente en la polimerización viviente de ϵ -caprolactona.¹²

Por esta razón, es de gran interés crear estrategias sintéticas dirigidas al ensamble de sistemas homomultimetálicos basados en aluminio y estudiar los factores que afectan los arreglos estructurales obtenidos y para casos selectos, estudiar su reactividad en la polimerización de ϵ -caprolactona por ROP. Para lograr esto, primero se presentará la influencia que tiene el centro metálico en los arreglos estructurales obtenidos, realizando un estudio comparativo con galio, el cual posee el mismo radio atómico y número de electrones de valencia pero distinta electronegatividad. Para ensamblar los sistemas de estudio, se utilizaron ligantes multidentados derivados de las bis(oxofosfinoil)diaminas $[\text{L}_n\{\text{NH}(\text{R}'_2\text{PO})\}_2]$ ($\text{L}_n = \text{arilo, alquilo}$), que han sido útiles en la obtención de compuestos de coordinación con centros metálicos duros (Y, Ti, Zr).¹³⁻¹⁶ Usando estos ligantes es posible estudiar la influencia de las propiedades estéricas y electrónicas del ligante, así como el tamaño y flexibilidad del grupo conector L_n en los arreglos estructurales obtenidos. Adicionalmente, para los compuestos de aluminio se variarán los grupos alquilo del compuesto precursor AlR_3 ($\text{R} = \text{Me, Et, }^i\text{Bu}$).

2. Antecedentes

2.1. Reactividad general de aluminio y galio

La química de aluminio y galio es particularmente interesante, ya que presentan radios covalentes similares [1.21(4) Å para Al y 1.22(3) Å para Ga] y diferente electronegatividad (en escala de Pauling 1.61 y 1.81 para Al y Ga, respectivamente), lo que permite estudiar este efecto en un mismo sistema.

Asimismo, el aluminio frente a compuestos con oxígeno tiende a formar sistemas poliméricos u oligoméricos, en gran parte por la estabilidad termodinámica que presenta el enlace Al–O ya que tiene un $\Delta H_{\text{Al-O}} = 119.9 \pm 3 \text{ kcal/mol}^{17}$, a diferencia del enlace Ga–O el cual posee un $\Delta H_{\text{Ga-O}} = 89.3 \pm 5 \text{ kcal/mol}^{17}$. Debido a la formación de oligómeros, es necesario usar ligandos lo suficientemente impedidos estéricamente para lograr la síntesis de sistemas discretos de aluminio.

Debido a su baja toxicidad, bajo costo y alta acidez de Lewis e inactividad redox, los complejos de aluminio han sido una buena opción como catalizadores en diversas reacciones, entre ellas como cocatalizador en la polimerización de olefinas²⁵ y como catalizador para la polimerización por apertura de anillo (ROP por sus siglas en inglés) de ésteres cíclicos,^{18–20} así como para la formación de carbonatos cíclicos a partir de CO₂ y epóxidos.^{18,19,21–28} Sin embargo, en la mayoría de ejemplos el aluminio se encuentra coordinado a ligandos de anclaje con átomos donadores O, O-; N, N- y N, O-.^{18,29–35} En contraste, son pocos los compuestos descritos con aluminio con átomos de N y grupos P=O.

A diferencia de lo anterior, el uso de complejos de galio se había limitado a catalizadores de acoplamiento cruzado de ariltriflatos y halogenuros de arilo.³⁶ Sin embargo, recientes estudios han mostrado que los complejos de galio brindan buen control en la polimerización de *rac*-lactida y en algunos casos ayuda a tener cierto grado de estereocontrol.^{37–40} Adicionalmente, los complejos alcóxido/alquilo/amido de galio han mostrado una alta estabilidad en medios polares y próticos a diferencia de los compuestos con aluminio.

2.2. Compuestos multinucleares de aluminio y galio

La importancia de sistemas multinucleares apropiadamente diseñados se basa en la observación que centros metálicos de la misma o de diferente naturaleza, que se encuentran próximos entre sí, muestran un comportamiento diferente al de los metales separados o sumados,

a este fenómeno se le ha denominado “efecto cooperativo” y es especialmente útil en reacciones de catálisis, mostrando un incremento exponencial a comparación de sus análogos monometálicos.^{1,41,39}

Un ejemplo de lo mencionado se presenta en la **Figura 2.1**, donde el grupo de Mazzeo⁴¹ estudió la polimerización de *rac*-lactida de un compuesto monometálico (**i**) de aluminio y la comparó con compuestos bimetálicos. Estos centros metálicos se encontraban espaciados por cadenas alifáticas saturadas de diferentes tamaños (**ii-iv**) y lo que resultó fue que el compuesto bimetálico **ii** mostró no solo una mejor actividad en la mitad del tiempo que su análogo monometálico **i**, sino que presentó un mejor control. Además de que los compuestos cuyos centros metálicos que se encontraban demasiado separados (**iii** y **iv**) presentaron prácticamente la misma actividad que el compuesto monometálico **i**.

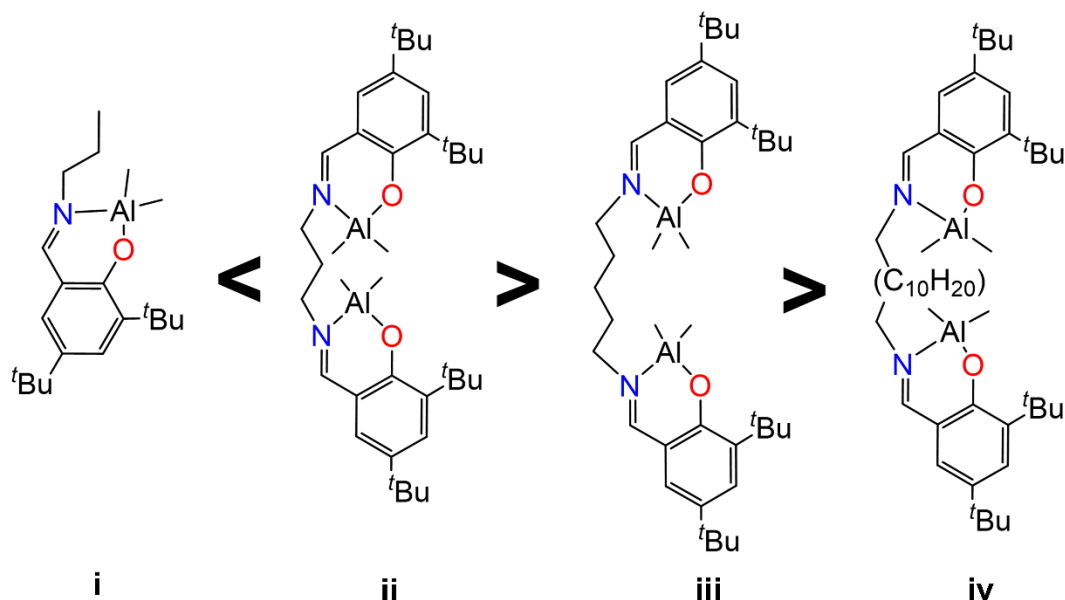


Figura 2.1 Orden de actividad de compuestos mono- y bimetálicos de aluminio en la polimerización de *rac*-lactida

Lo que establece un reto importante es el diseño de ligantes que estabilicen dos o más centros metálicos de tal manera que estos se encuentren a una distancia adecuada para favorecer el efecto cooperativo.

2.3. Principales compuestos con AlR_3 (R= alquilo) bi- y multimetálicos con ligantes donadores duros (N,N,O,O).

El interés por la capacidad coordinativa de ligantes con átomos donadores como nitrógeno y oxígeno frente a aluminio y galio se debe a la teoría de ABDB de Pearson.⁴² Donde el ligante proporciona bases duras que favorecen la coordinación de centros metálicos duros como el aluminio y galio. Del mismo modo, el correcto diseño de estos ligantes multidentados ofrece la posibilidad no solo de saturar los sitios de coordinación del aluminio impidiendo que se formen agregados, sino que además permite coordinar más de un centro metálico por unidad de ligante. Lo cual es deseable para su uso como catalizador, ya que se ha demostrado que sistemas con dos centros metálicos colocados en distancias próximas (3.28–4.35 Å)^{5,43,44} presentan características únicas que no se observan en sistemas con un solo centro metálico.

Entre los reportes de compuestos con la unidad Al–O destacan aquellos con el grupo fosfato y fosfonato, los cuales además de brindar protección estérica mediante sustituyentes, permite una variedad de arreglos estructurales. Desde el dímero $[\text{AlMe}_2(\mu\text{-O})_2\text{P}(\text{OSiMe}_3)(\text{tBu})_2]_2$,⁴⁵ el cubano $[\text{Al}_4(\text{HPO}_4)_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_{12}]$,⁴⁶ hasta el cúmulo octanuclear fluorado $[\text{Al}_8\text{F}_{12}\{(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_3)\text{PO}_3\}_{12}]$.⁴⁶

Entre los ligantes con átomos donadores -N y -O encontrados para la obtención de sistemas bi- y multimetálicos de aluminio se encuentran los amidinatos, ligantes tipo salen, salan y en menor cantidad aquellos con heterociclos nitrogenados como azoles y triazoles.⁴⁷ Asimismo, al menos la mitad de los compuestos encontrados en la CSD⁴⁸ (de las siglas en inglés *Cambridge Structural Database*) poseen puentes Al–O–Al provenientes de una hidrólisis controlada o de alcóxidos de aluminio (III), como se muestra en la **Figura 2.2**. Esto es particularmente interesante debido a que se han estudiado sistemas con puentes $\mu\text{-O}$ en la polimerización por apertura de anillo de ésteres cíclicos aunque en general han presentado baja actividad catalítica.^{40,44} Consecuentemente, es importante el diseño de ligantes que estabilicen centros metálicos duros con la posibilidad de controlar el grado de agregación.

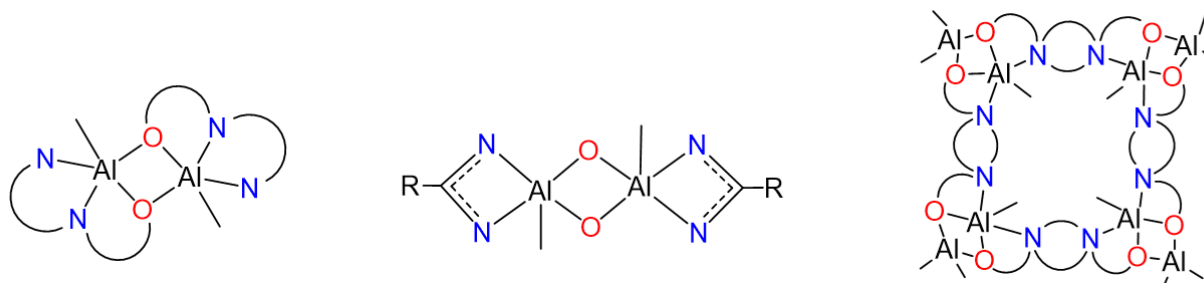


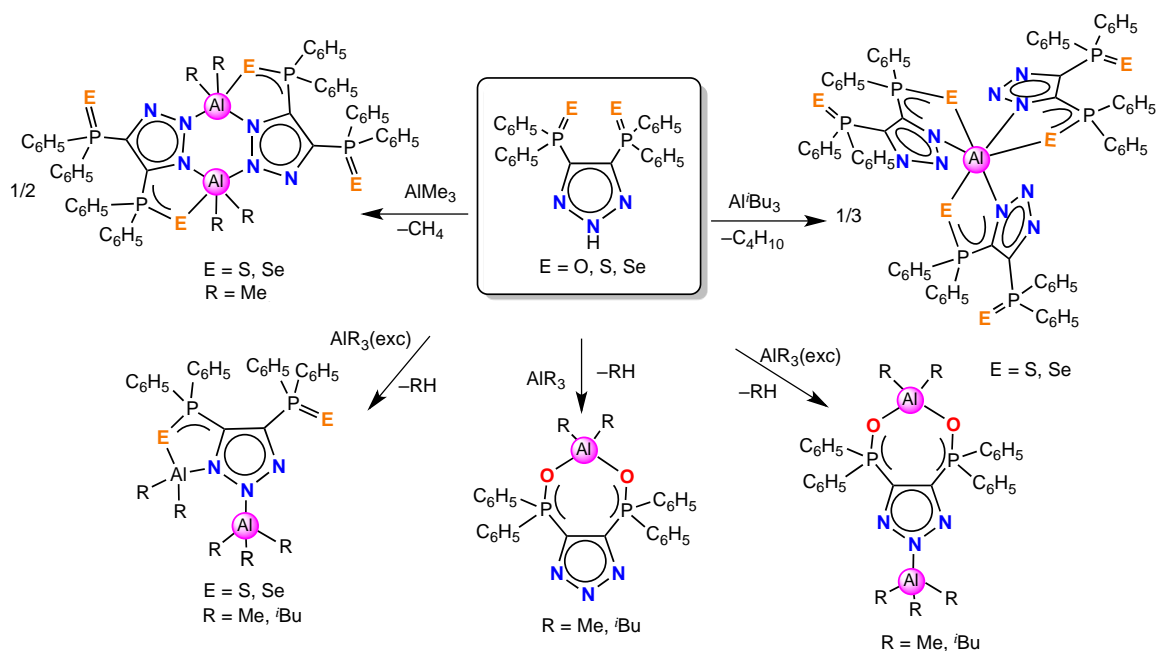
Figura 2.2 Sistemas representativos bi- y multimetálicos de aluminio con átomos donadores N,O reportados en CSD. Representando ligantes amidinatos, salen, salan, azoles y triazoles como líneas curvas.

Nuestro grupo de investigación informó sobre la capacidad coordinativa de los 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazoles con reactivos organometálicos de aluminio (**Esquema 2.1**), anclados con ligantes conteniendo átomos donadores N y grupos P=E (E = O, S, Se).⁹

La diversidad estructural presentada por los complejos de aluminio está dada por las interacciones electrostáticas metal-ligante con respecto al traslape de orbitales frontera, así como por la protección estérica del centro metálico.

En el **Esquema 2.1**, se puede distinguir la tendencia por formar ciclos de 7 miembros para los átomos donadores más duros, donde la coordinación está influenciada por la alta oxofilia de los mismos. A diferencia de los ligantes con átomos donadores blandos (S, Se), que tienden a formar ciclos más estables, de 5 y 6 miembros. Por lo que, la reactividad y estabilidad de los complejos es reflejo de la naturaleza de los átomos donadores.

Además, recientemente se informó que el compuesto $[AlMe_2\{k^2-O,O'-(4,5-P(O)Ph_2)_2tz\}]$ mostró ser un catalizador eficiente en la polimerización viviente de ϵ -caprolactona.¹²



Esquema 2.1 Arreglos estructurales obtenidos con ligantes bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazoles.

Cabe destacar que este tipo de ligantes multidentados contienen átomos donadores N y grupos $P=E$ ($E = O, S, Se$) con una disposición geométrica apropiada para generar sistemas mono- y multimetálicos con centros metálicos duros que incluyen metales alcalinos, alcalinotérreos, del grupo 4 y lantánidos.⁴⁹⁻⁵³

Por lo anterior, el diseño de ligantes multidentados para estabilizar centros metálicos duros como aluminio con miras a su aplicación potencial como iniciadores en reacciones ROP requiere contemplar los siguientes factores: a) *Ligantes capaces de formar complejos metálicos manteniendo por lo menos un grupo R* que pueda reaccionar con alcoholes para la formación de catalizadores. b) *Estar estéricamente protegido*, para prevenir la formación de oligómeros o polímeros. c) *La posibilidad de cambiar el átomo calcógeno*, ya que se ha observado la relevancia de estos para modular la formación de dímeros.¹³ d) *Poseer dos o más átomos donadores duros -N, -O*.

2.4. Compuestos con $GaMe_3$ bi- y multimetálicos con ligantes donadores duros (N,N,O,O).

A pesar de ser un centro metálico muy similar al aluminio, los centros metálicos de galio en general tienden a ser estabilizados por una mezcla de átomos donadores duros y blandos, según

lo reportado en la CSD.⁴⁸ Sin embargo, en cuanto a átomos donadores duros como -N y -O, el galio no tiende a formar agregados tan fácilmente a diferencia del aluminio.

De acuerdo a lo reportado en la CSD, los principales ligantes con átomos donadores oxígeno que forman compuestos bimetálicos y multimetálicos con galio han sido alcoholes, ésteres y β -dicetonas. Por otra parte, para el nitrógeno se encuentran los ligantes tipo azida, azoles, β -dicetiminas, indoles y piridinas.⁴⁷

Resulta interesante que a diferencia de los compuestos de aluminio, los ligantes amidinas no son tan comunes para estabilizar los centros metálicos de galio. De manera general, el tipo de coordinación del galio suele ser similar al aluminio, ya que tiende a una coordinación -N,N; -O,O y -N,O por igual. Sin embargo, los ejemplos con ligantes multidentados -N,N,O,O son escasos, siendo principalmente compuestos tipo salan, salen y triazoles con átomos donadores oxígeno, coordinados como lo muestra la **Figura 2.3**.

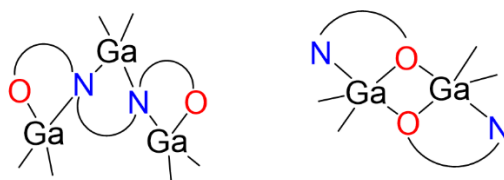


Figura 2.3 Sistemas de coordinación representativos bimetálicos de galio con átomos donadores N,O encontrados en CSD. Los ligantes pertenecen a compuestos tipo salan, salen y triazoles.

Por esta razón, es indispensable el diseño de ligantes multidentados modificables que permitan la coordinación de dos o más centros metálicos próximos entre sí para poder entender mejor su función en la actividad catalítica en sistemas de aluminio y galio.

Es por ello que en la búsqueda de ligantes es difícil ignorar a un tipo de ligantes que brindan estas posibilidades y más, como las bis(calcogenofosfinoil)diaminas.

2.5. Ligantes bis(calcogendifosfinoil)diaminas

Recientemente ha aumentado la atención hacia los ligantes de tipo bis(calcogenofosfinoil)diaminas, esto en gran parte se debe a que han sido capaces de controlar el grado de agregación de centros metálicos duros que han supuesto un reto sintético a través

de los años, logrando obtener compuestos discretos a lo largo de la tabla periódica, desde metales de transición como Ti y Zr^{14,54} hasta elementos representativos como el Sn⁵⁵ pasando por tierras raras como Y, Nd, Dy^{13,15,56} como lo muestra la **Figura 2.4**.

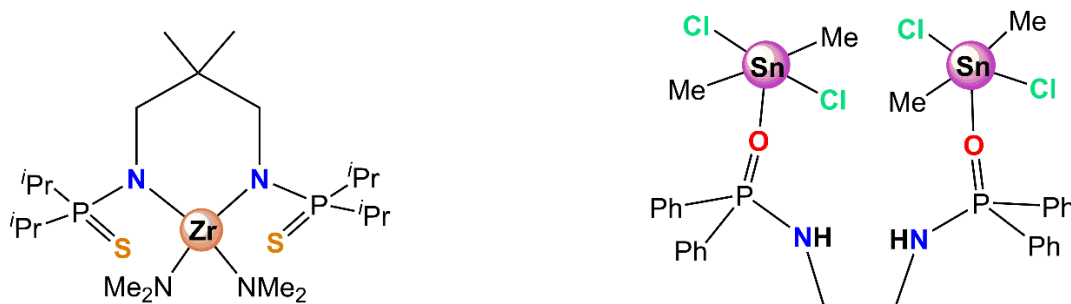


Figura 2.4 Compuestos de coordinación con ligantes bis(calcofenosinoil)diamina.

Además, estos ligantes tienen la versatilidad para modular aspectos específicos del ligante, desde el impedimento estérico a través de los grupos sustituyentes en los átomos de fósforo, hasta características electrónicas y geométricas a través de ligantes conectores; así como modular la dureza de átomos donadores con la variación de calcógenos en el átomo de fósforo. Esto último se ha observado que repercute en la nuclearidad de los sistemas, obteniendo un compuesto dimérico al utilizar oxígeno y un sistema monomérico al utilizar azufre como calcógeno (**Figura 2.5**), lo que implica lograr un cambio significativo con solo modular la dureza en el átomo de fósforo del ligante.⁵⁶

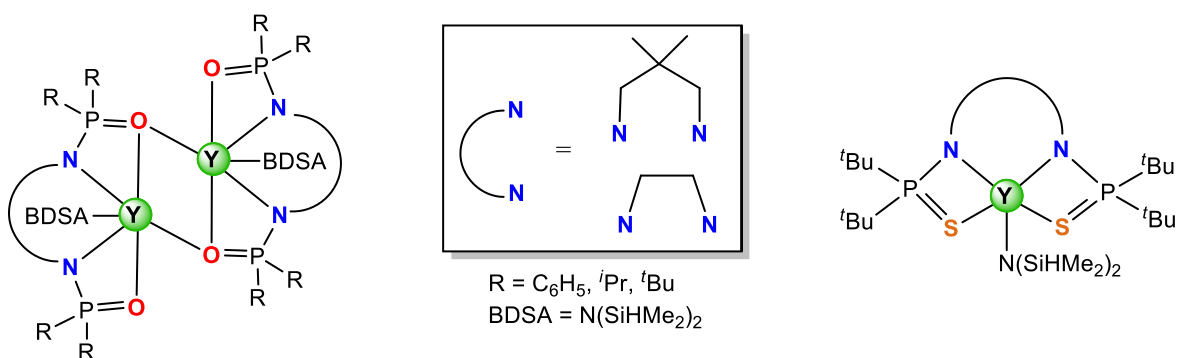


Figura 2.5 Compuestos de coordinación de bis(calcofenosinoil)diaminas con itrio.

Hasta ahora los compuestos de coordinación con estos ligantes han mostrado resultados sobresalientes en la polimerización de *d,l*-lactida e hidrogenación de amino-alquenos.^{13–16,54,56–}

2.6. Isomería de enlace

Es una reacción que surge del intercambio de átomos coordinantes por el uso de ligantes ambidentados. La isomería de enlace se presenta generalmente en los compuestos de coordinación y ha sido ampliamente estudiada para la primer y segunda serie de transición, debido a su potencial aplicación en compuestos electroluminiscentes.⁶¹ Esto contrasta con los ejemplos de elementos representativos de los que se encuentran pocos ejemplos.

Dependiendo de su estabilidad, hay dos tipos principales de isómeros de enlace reportados. El primero es donde uno de los isómeros es generado por estímulos externos como un estado metaestable provocado por irradiación de luz a diferentes longitudes de onda,⁶¹⁻⁶⁵ presión, temperatura,⁶⁶ oxidación/reducción,⁶⁷⁻⁶⁹ o incluso protonación⁷⁰. Por lo anterior solo uno de los posibles isómeros está completamente caracterizado, la mayoría de isómeros de enlace conocidos pertenecen a este grupo. El segundo tipo es aquel donde ambos isómeros son suficientemente estables para aislarse e incluso caracterizarlos cristalográficamente.

En este aspecto, los ejemplos con aluminio son escasos, de acuerdo a lo reportado se ha estudiado el isomerismo de enlace únicamente con ligantes tipo azidas, aza-indoles, hidrazonas y quinolinas.⁷¹⁻⁷⁶ En general, se ha observado que la formación de sus isómeros se puede tratar en términos de dos reacciones consecutivas: la rápida coordinación con las bases duras (N,O) del ligante, seguida de una redistribución intramolecular (O,N,O) con otras bases duras del mismo. De hecho, en los sistemas azo (**Figura 2.6**) la acidez es un factor más importante para la formación de sus isómeros. Mientras que en el caso de las hidroxiquinolinas la redistribución intramolecular es el paso más lento y el tiempo es crucial para la isomerización.

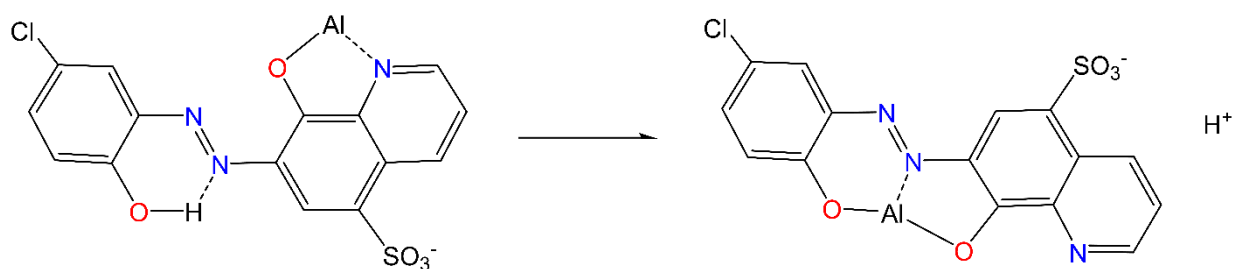


Figura 2.6 Isomerización de enlace en compuestos de coordinación de aluminio.

Hasta la fecha, este trabajo presenta el primer caso de isómeros de enlace de aluminio completamente caracterizados.

2.7. Reacciones de redistribución de ligantes

Esta reacción es frecuente en la química organometálica, generalmente depende del ligante y puede clasificarse mediante el mecanismo por el que se lleva a cabo, dependiendo si se puede observar un intermediario o no, será clasificado como asociativo o disociativo, respectivamente.⁷⁷

Esta reacción a pesar de ser frecuente en compuestos organometálicos y de coordinación, ha sido estudiada principalmente para compuestos halogenados o en soluciones polares.^{78,79} Esto en gran parte se debe a que la redistribución de ligante también funciona como método de síntesis para compuestos halogenados y compuestos de ligantes mixtos, como se muestra en la **Figura 2.7**. En esta reacción se aprovechó el intercambio de ligante que presentan los amidinatos de aluminio para transferir el amidinato entero de un centro metálico a otro, con lo que se facilita el control sobre la naturaleza del ligante exocíclico.⁸⁰

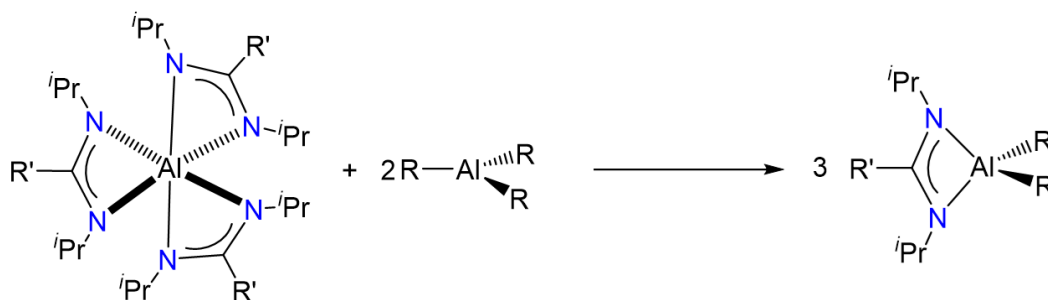


Figura 2.7 Redistribución de ligante de amidinatos de aluminio.

Dada la funcionalidad de los grupos alquilo en la catálisis, su control y modificación es de gran importancia para el uso de estos compuestos organometálicos como catalizadores.

2.8. Alquilaluminio como catalizador en la polimerización por apertura de anillo (ROP).

La síntesis de poliésteres alifáticos especialmente con cadenas alifáticas largas, ha sido de gran interés debido a su similitud con el polietileno y a las características biocompatibles que algunos de ellos presentan. Entre los métodos de síntesis conocidos, la polimerización por apertura de anillo de ésteres cíclicos ha brindado mejores resultados en condiciones suaves de reacción.¹⁹ Específicamente la obtención de la policaprolactona se ha llevado a cabo por diversos catalizadores basados en ácidos inorgánicos, compuestos orgánicos, enzimas y sistemas metálicos. Siendo estos últimos los más estudiados debido al corto tiempo de reacción, los bajos índices de dispersión y la variedad de pesos moleculares con los que se obtienen los polímeros.¹⁹

Entre los sistemas metálicos que se han estudiado como catalizadores, el interés por los compuestos con elementos del grupo p radica en su alta eficiencia, bajo costo, poca toxicidad y alto control sobre las reacciones ROP. En comparación con los compuestos del bloque s que forman polímeros con índices de dispersión mayores a 4 o los elevados precios de las tierras raras, los complejos del bloque p forman compuestos que cuentan con pocas desventajas.¹⁹

Entre los compuestos del bloque p, los complejos de aluminio son eficientes catalizadores para polimerización de ésteres cíclicos por apertura de anillo y se presentan generalmente con ligantes con átomos donadores N u O.^{25,81} Sin embargo, se ha observado que el uso de átomos donadores duros, como los presentes en los dioles forman compuestos con aluminio y dependen de varios factores. Entre estos se encuentra, la repulsión estérica entre ligantes, la longitud de sus ligantes orgánicos y el volumen de los grupos alquilo unidos al átomo de aluminio, así como efectos electrónicos e impedimento estérico de las unidades de diolato.^{82,83} Lo anterior, aunado a la tendencia a formar agregados con aluminio y la dificultad de caracterizar esos compuestos, promovió la búsqueda hacia ligantes con distintos átomos donadores duros.

Asimismo, se ha observado que los compuestos bimetalícos de aluminio en reacciones ROP presentan un efecto cooperativo, como se muestra en la **Figura 2.8**, donde un centro metálico es responsable de activar un monómero a través de la coordinación, mientras los grupos iniciadores del otro metal causan la apertura del anillo.²

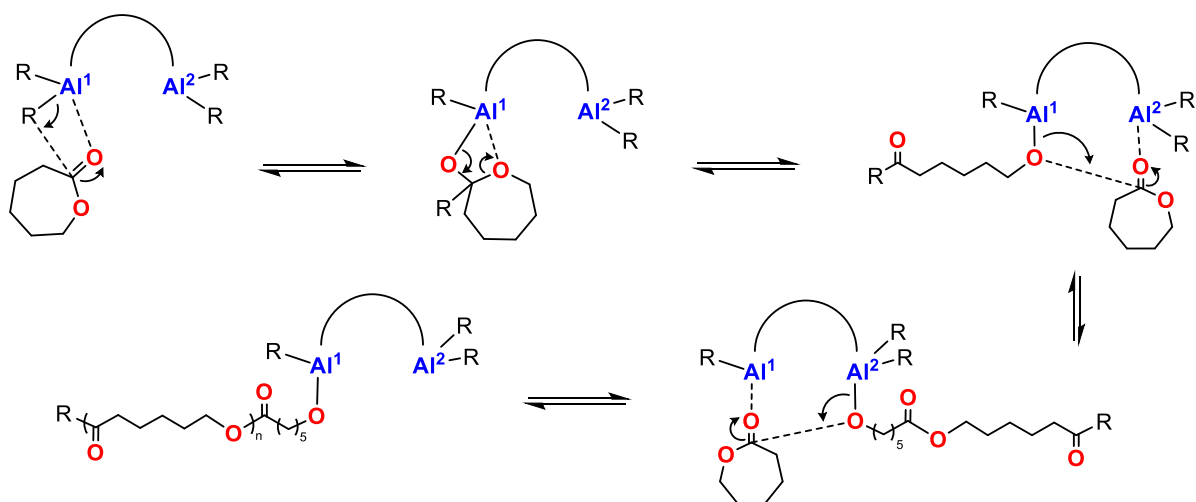


Figura 2.8 Mecanismo de sistemas bimetalícos de Al en reacciones ROP.

2.9. Planteamiento del problema

Un aspecto clave en la química del aluminio ha involucrado el uso de ligantes voluminosos para reducir la formación de agregados u oligómeros en sus estructuras, conduciendo a derivados de baja nuclearidad. A causa de esto, se han usado ampliamente ligantes con sustituyentes voluminosos que dan paso a la formación de sistemas mononucleares. Es por ello que es necesario el diseño de ligantes multidentados que permita la formación de sistemas bimetálicos próximos y que además posean suficiente impedimento estérico para evitar la formación de agregados.

Con las bis(calcogenofosfinoil)diaminas es posible realizar un estudio sistemático donde se puede determinar la influencia de factores electrónicos y estéricos en los arreglos estructurales obtenidos, tales como el impedimento estérico y electrónico de los grupos OPR_2 del ligante, el efecto del tamaño y la flexibilidad del grupo conector.

3. Hipótesis

Los ligantes bis(oxofosfinoil)diaminas presentan características estructurales, electrónicas y estéricas adecuadas para la obtención de compuestos multimetálicos de aluminio y galio, donde los arreglos estructurales estarán relacionados al tamaño y efecto electrónico de los sustituyentes en los átomos de fósforo y aluminio. Además, la electronegatividad del centro metálico afectará la covalencia del enlace, dando una diversidad estructural. Así como, la diferencia en la acidez de centro metálico será un factor importante en la actividad catalítica en la polimerización por apertura de anillo (ROP *ring opening polymerization*) de ϵ -caprolactona.

4. Objetivo general

Realizar un estudio estructural sobre sistemas multinucleares de aluminio y galio utilizando bis(oxofosfinoil)diaminas como ligantes de anclaje.

4.1. Objetivos particulares

Estudiar la reactividad coordinativa de los ligantes bis(oxofosfinoil)diaminas con precursores organometálicos de aluminio y galio en la formación de compuestos multinucleares.

Estudiar la influencia de los factores estéricos y de las características electrónicas de los ligantes y precursores metálicos en los arreglos estructurales obtenidos.

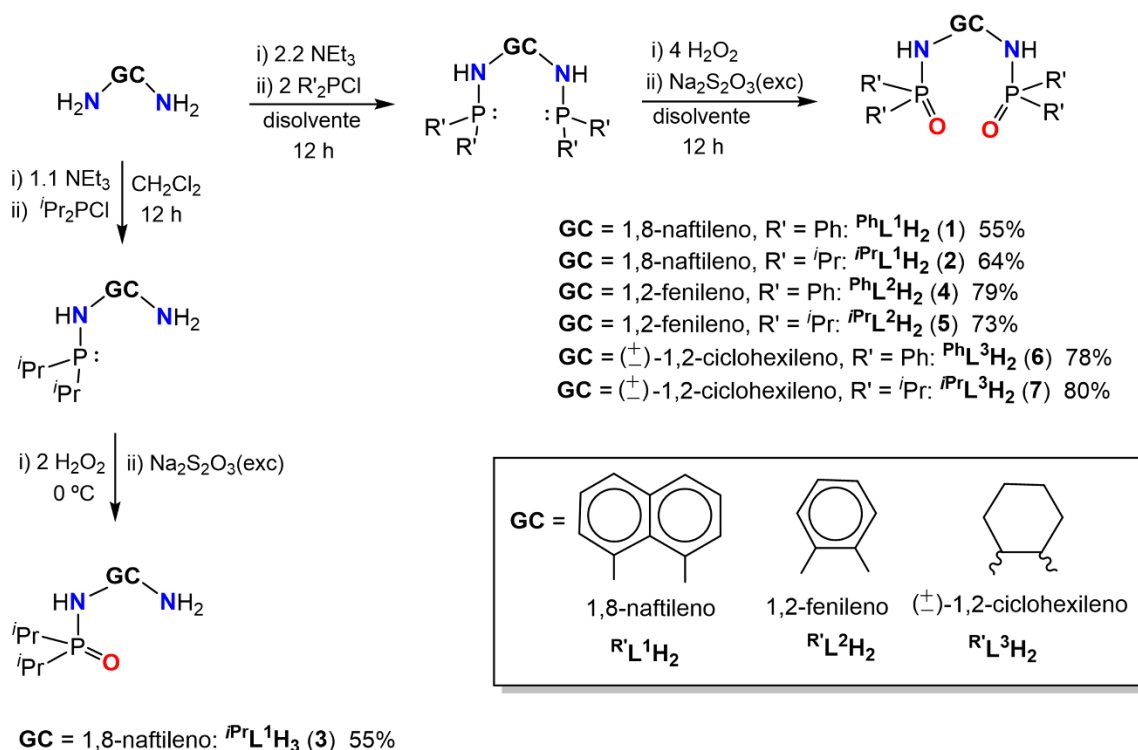
Realizar un estudio estructural comparativo entre los compuestos de coordinación de aluminio y galio para conocer la influencia de la acidez del centro metálico en el tipo de arreglo estructural observado.

Evaluar la actividad catalítica de sistemas seleccionados en la polimerización por apertura de anillo de la ϵ -caprolactona y la influencia de su estructura con la actividad catalítica de los sustituyentes tanto del átomo de fósforo como de los precursores organometálicos.

5. Discusión de Resultados

5.1. Síntesis y caracterización de los ligantes 1–7.

El método general de síntesis de los ligantes **1–7** se realizó de acuerdo con una modificación a la metodología informada en la literatura.¹⁶ Este método consistió en la reacción del grupo conector (GC) diaminado con el cloruro de la fosfina correspondiente en presencia de un exceso de la base (NEt₃). Posteriormente, se oxidó la fosfina a baja temperatura (0 °C) utilizando un exceso de peróxido de hidrógeno, seguido de la eliminación del exceso de H₂O₂ de la mezcla de reacción mediante un tratamiento con tiosulfato de sodio. Se extrajo la fase orgánica con CH₂Cl₂ y se secó con Na₂SO₄ anhidro, y los crudos de reacción se recristalizan para obtener los ligantes correspondientes (**Esquema 5.1**).



Esquema 5.1 Síntesis general para los ligantes **1–7**.

Para una identificación más clara de los ligantes descritos en este trabajo, además de utilizar una numeración consecutiva (**1–7**), éstos se abreviaron de acuerdo con su estructura utilizando la siguiente notación: ^{R'}L^{1–3}H_n. El grupo **R'** (R' = ⁱPr, Ph) indica el tipo de sustituyente unido a los átomos de fósforo; **L**_{1–3}, indica el tipo de grupo conector entre los grupos amino (**1** = 1,8-naftileno, **2** = 1,2-fenileno, **3** = (±)-1,2-ciclohexileno); y **H**_n, indica el número de átomos de hidrógeno unidos a los átomos de N en el ligante.

La síntesis de los ligantes **4–7** ha sido informada^{13,16} y por lo tanto, su caracterización espectroscópica no se discutirá en este trabajo. Sin embargo, durante la síntesis de los ligantes PhL^3H_2 (**4**) y PrL^3H_2 (**5**) fue posible obtener monocristales de estos compuestos (cuyas estructuras cristalinas eran desconocidas), y consecuentemente se discuten en la sección **5.1.1**. (*vide infra*) junto con aquellas de los ligantes PrL^1H_2 (**2**) y PrL^1H_3 (**3**).

La síntesis de los ligantes PhL^1H_2 (**1**) y PrL^1H_2 (**2**) se realizó de acuerdo con las condiciones indicadas en el **Esquema 5.1** a partir de la 1,8-naftildiamina con clorodifenilfosfina y clorodiisopropilfosfina en dietiléter y diclorometano, respectivamente. El ligante **1** se recristalizó de acetato de etilo obteniéndose con el 95% de rendimiento mientras que **2** se recristalizó directamente del CH_2Cl_2 y se obtuvo con un 64% de rendimiento. La poca recuperación de **2** se debió a su alta solubilidad en una gran variedad de disolventes orgánicos (hexano, tolueno, THF, CH_2Cl_2 , acetona, etc.), lo que dificultó su aislamiento. En contraste, **1** es soluble en THF y CH_2Cl_2 , pero poco soluble en tolueno e insoluble en hexano.

Adicionalmente, la síntesis del ligante PrL^1H_3 (**3**) se llevó a cabo de manera similar a la realizada para PrL^1H_2 (**2**), utilizando una relación molar 1:1 de la 1,8-naftilendiamina y la clorodiisopropilfosfina, seguido de la oxidación del grupo fosfino con H_2O_2 . El ligante PrL^1H_3 (**3**) se aisló con 55% de rendimiento después de ser recristalizado de CH_2Cl_2 y lavado con acetona fría (5 °C). Cabe mencionar que se realizaron intentos por obtener el ligante análogo no simétrico PhL^1H_3 variando la proporción de reactivos, temperatura y disolvente. Sin embargo, en todos los casos se obtuvo como único producto identificable el ligante disustituido PhL^1H_2 (**1**).

Los ligantes **1–3** se obtuvieron como sólidos estables al aire y se caracterizaron por las técnicas analíticas comunes (espectroscopía de IR y RMN de ^1H y ^{31}P , espectrometría de masas, análisis elemental), y en el caso de **2** y **3**, también por estudios de difracción de rayos X de monocristal.

5.1.1. Caracterización espectroscópica de PhL^1H_2 (**1**), PrL^1H_2 (**2**) y PrL^1H_3 (**3**).

El espectro de IR(ATR) de **1** mostró la banda de estiramiento ν N–H en $\tilde{\nu}$ 3353 cm^{-1} mientras que para **2** se observan dos bandas de estiramiento para los grupos N–H, una banda estrecha en $\tilde{\nu}$ 3054 cm^{-1} y una banda ancha en $\tilde{\nu}$ 3259 cm^{-1} . Un comportamiento similar se observa en el espectro de IR(ATR) de **3**, exhibiendo las bandas de los grupos N–H en $\tilde{\nu}$ 3149 y 3328 cm^{-1} . La presencia de estas dos bandas para **2** es consistente con la presencia de dos tipos de enlaces de hidrógeno en estado sólido (*vide infra*). Además, las bandas características del estiramiento ν

P=O para **1–7** se observan alrededor $\tilde{\nu}$ 1285 cm^{-1} y las bandas $\tilde{\nu}$ P–N aparecen cerca de $\tilde{\nu}$ 1170 cm^{-1} .

Los espectros de masas (IE) de **1–3** exhiben el ion molecular $[M]^+$ en 558, 422 y 290 m/z , respectivamente.

El espectro de RMN de ^1H de **1** en CDCl_3 exhibe las señales correspondientes al esqueleto del naftaleno como dos señales dobles en δ 6.94 (2H) y 7.45 ppm (2H) y una señal doble de dobles en δ 6.98 ppm (2H) mientras que la señal correspondiente al grupo NH aparece como una señal ancha en δ 8.38 ppm. Asimismo, las señales de los grupos fenilo unidos al átomo de fósforo aparecen en δ 7.17 (8 H), 7.33 (4H) y 7.66 ppm (8H) y corresponden a los átomos de hidrógeno *meta*, *para* y *orto* respectivamente (**Figura A1** del apéndice).

Por otra parte, el espectro de RMN de ^1H de **2** en CDCl_3 exhibe dos grupos de señales doble de dobles para los metilos en δ 1.06 (12H) y 1.24 (12H) y una señal ancha en δ 2.40 ppm (4H) para los metinos de los grupos isopropilo. Además, se observan las señales características del grupo naftaleno en δ 7.32, 7.47 y 7.59 ppm mientras que la señal para los grupos NH aparece en δ 7.06 ppm (**Figura A2**).

El espectro de **3** exhibe una señal doble de dobles en δ 1.28 ppm (12H) y una señal múltiple en δ 2.22 ppm (2H) correspondientes al grupo isopropilo. Asimismo, debido a la sustitución no simétrica de los grupos amino, se observa una señal para cada átomo de hidrógeno del anillo naftaleno. En este sentido, la señal del grupo NH aparece en δ 8.89 ppm mientras que aquella para el grupo NH_2 aparece en δ 4.72 ppm (**Figura A3**).

Finalmente, los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **1–3** en CDCl_3 exhiben una señal sencilla en δ 23.7, 53.3 y 49.7 ppm, respectivamente.

5.1.2. Estructuras cristalinas de los ligantes $^{i\text{Pr}}\text{L}^1\text{H}_2$ (**2**), $^{i\text{Pr}}\text{L}^1\text{H}_3$ (**3**), $^{\text{Ph}}\text{L}^2\text{H}_2$ (**4**) y $^{i\text{Pr}}\text{L}^2\text{H}_2$ (**5**).

Los compuestos **2** y **3** cristalizaron de soluciones saturadas de CH_2Cl_2 mientras que **4** y **5** cristalizaron como dos moléculas cristalográficamente independientes de una solución de tolueno y una mezcla CH_2Cl_2 /diétiléter, respectivamente.

Las estructuras cristalinas de **2–5** se muestran en las **Figuras 5.1–5.4** y los detalles del refinamiento se presentan en la **Tabla A1** del apéndice mientras que las distancias y ángulos de enlace más significativos están enlistados en la **Tabla 5.1**.

Los ligandos **2–5** exhiben arreglos poliméricos construidos a partir de enlaces de hidrógeno intermoleculares N–H...O. Además, el ligante **2** exhibe un enlace de hidrógeno intramolecular tricéntrico conformado por los enlaces N–H...N y N–H...O. En este sentido, el ligante **3** exhibe sólo un enlace de hidrógeno intramolecular N–H...N mientras que en **5** se observa un enlace de hidrógeno intramolecular N–H...O. Consecuentemente, cada compuesto forma un arreglo unidimensional distintivo.

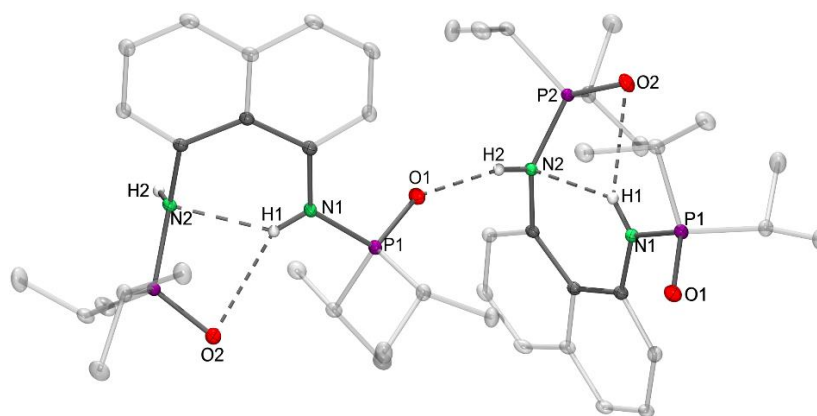


Figura 5.1 Estructura cristalina de **2** mostrando los enlaces de hidrógeno inter- e intramolecular con elipsoides térmicos al 30 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno (con excepción de los de los grupos NH) han sido eliminados para efectos de claridad.

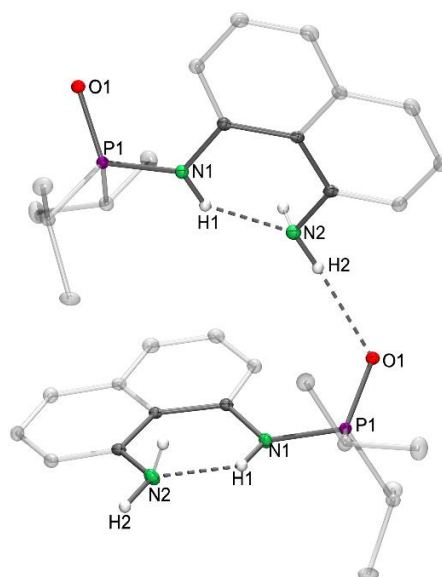


Figura 5.2 Estructura cristalina de **3** mostrando los enlaces de hidrógeno inter- e intramolecular con elipsoides térmicos al 30 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno (con excepción de los de los grupos NH) han sido eliminados para efectos de claridad.

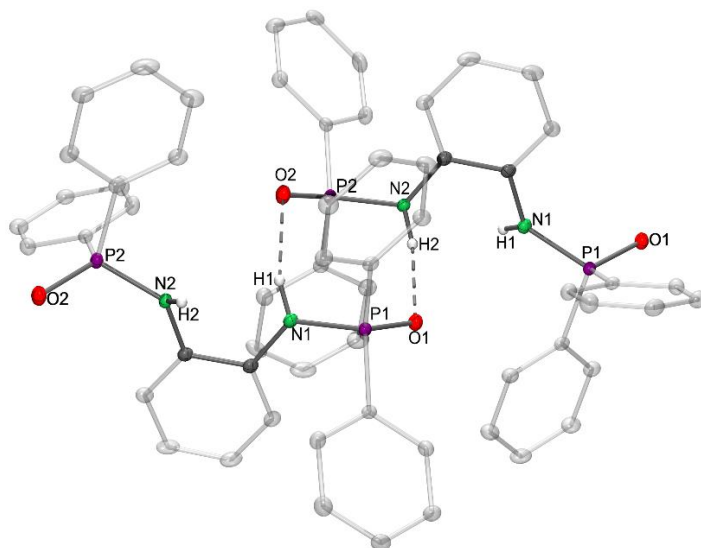


Figura 5.3 Estructura cristalina de **4** mostrando los enlaces de hidrógeno inter- e intramoleculares con elipsoides térmicos al 30 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno (con excepción de los de los grupos NH) han sido eliminados para efectos de claridad.

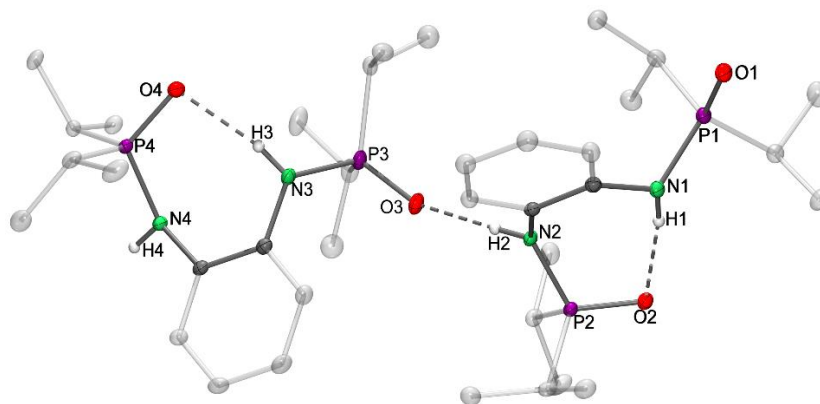


Figura 5.4 Estructura cristalina de **5** mostrando los enlaces de hidrógeno inter- e intramoleculares con elipsoides térmicos al 30 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno (con excepción de los de los grupos NH) han sido eliminados para efectos de claridad.

En forma general, las distancias entre los átomos donadores (D) y aceptores (A) participantes en los enlaces de hidrógeno intra- e intermoleculares en **2–5** son consistentes como enlaces de hidrógeno de fuerza moderada de acuerdo con la clasificación de Steed y Atwood [$d(A\cdots D) = 2.5\text{--}3.2 \text{ \AA}$; $\angle(A\text{--}H\cdots B) = 130\text{--}180^\circ$]⁸⁴ (**Tabla 5.1**).

Tabla 5.1 Parámetros geométricos selectos para ^{*i*}PrL¹H₂(2), ^{*i*}PrL¹H₃(3), PhL²H₂(4) y ^{*i*}PrL²H₃(5).

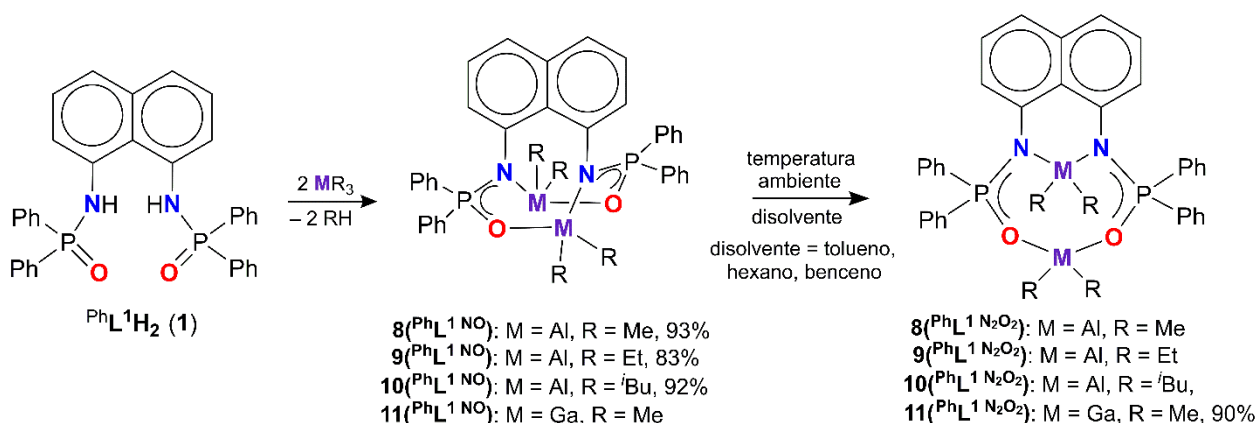
	^{<i>i</i>} PrL ¹ H ₂ (2)	^{<i>i</i>} PrL ¹ H ₃ (3)	PhL ² H ₂ (4)	^{<i>i</i>} PrL ² H ₃ (5)
N–H ⋯N _(intra)	0.84(1)	0.86(1)	–	–
NH⋯N _(intra)	2.157(13)	1.939(13)	–	–
N⋯N _(intra)	2.824(2)	2.686(2)	–	–
∠N–H⋯N _(intra)	136.6(13)	145.1(17)	–	–
N–H ⋯O _(intra)	0.84(1)	–	–	–
NH⋯O _(intra)	2.359(12)	–	–	–
N⋯O _(intra)	3.086(1)	–	–	–
∠N–H⋯O _(intra)	145.6(14)	–	–	–
N–H ⋯O _(inter)	0.84(1)	0.86(1)	0.84(1)	0.84(1), 0.83(1)
NH⋯O _(inter)	1.962(10)	1.939(13)	2.22(2), 2.14(2) 2.23(2), 2.10(2)	1.98(1), 1.90(1), 1.97(1), 1.93(1)
N⋯O _(inter)	2.773(1)	2.915(2)	2.943(2), 2.891(2) 2.927(2), 2.888(2),	2.802(1), 2.734(1) 2.767(1), 2.791(1)
∠N–H⋯O _(intra)	162.8(15)	170.1(17)	145(2), 150(2) 140(2), 155(2)	168.0(2), 178.3(2), 168.9(2), 178.3(2)
P=O ⋯H	1.491(1)	1.492(1)	1.489(1), 1.495(1), 1.489(1), 1.495(1)	1.489(1), 1.495(1), 1.490(1)
P=O	1.490(1)	–	–	–

Distancias de enlace (Å) y ángulos (°).

5.2. Estudio de la reactividad del bis(difeniloxofosfinoil)naftilendiamina $^{Ph}L^1H_2$ (1) frente a reactivos organometálicos AlR_3 ($R = Me, Et, ^iBu$) y $GaMe_3$.

5.2.1. Preparación de sistemas dinucleares con aluminio y galio con $^{Ph}L^1H_2$ (1)

De manera general, la síntesis de los complejos dinucleares **8–11** se llevó a cabo mediante una reacción de protonólisis tratando el ligante $^{Ph}L^1H_2$ (1) con el reactivo de trialquilmetal correspondiente, AlR_3 ($R = Me, Et, ^iBu$) o $GaMe_3$, usando una relación molar 1:2 en tolueno (**Esquema 5.2**).



Esquema 5.2 Reactividad de $^{Ph}L^1H_2$ (1) frente a reactivos organometálicos de aluminio y galio.

El análisis por RMN 1H de los productos de la protonólisis reveló la existencia de una mezcla de isómeros de enlace. Por lo tanto, se dirigió la reacción para poder separarlos e identificarlos. El primer isómero mostró una coordinación NnO a los átomos metálicos mientras que el segundo isómero exhibió coordinaciones NnN' y OnO' a los centros metálicos. Debido a las condiciones de reacción en las que se aislaron estos isómeros, nos referimos al isómero con coordinación NnO como el isómero cinético por ser el primero en formarse. El segundo tipo de isómero (exhibiendo coordinación NnN' y OnO') puede considerarse como el isómero termodinámico ya que se forma a partir del isómero anterior (**Figura 5.5**).

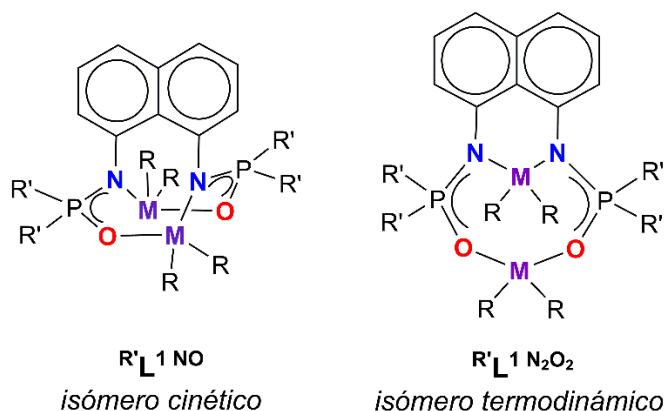


Figura 5.5 Isómeros de enlace presentes en compuestos de coordinación dinucleares derivados de los ligantes **1** y **2**.

Asimismo, se determinaron las condiciones óptimas para el aislamiento de los dos tipos de isómeros. Se observó que para **8**(PhL^1NO) y **10**(PhL^1NO), los mejores rendimientos (92 y 93%) se alcanzan al realizar la reacción a baja temperatura ($-30^\circ C$) mientras que para **9**(PhL^1NO) el mejor rendimiento (83%) se obtiene cuando la reacción procede en hexano a temperatura ambiente. Adicionalmente, bajo estas condiciones, la reacción de **1** con $GaMe_3$ produce una mezcla de productos que incluye materias primas sin reaccionar. No obstante, si la reacción permanece en agitación por 12 h a temperatura ambiente, se obtiene **11**($PhL^1N_2O_2$) con un rendimiento del 90% mientras que **11**(PhL^1NO) sólo fue identificado en pequeñas cantidades en el crudo de reacción, razón por la cual no se informa su rendimiento. Cabe señalar que los intentos por dirigir la reacción hacia la obtención de **11**(PhL^1NO) resultaron en mezclas con el ligante libre.

Por otra parte, cuando se hace reaccionar **1** en tolueno a $25^\circ C$ con el precursor el organometálico AlR_3 correspondiente, se forman como productos mayoritarios los isómeros termodinámicos **8-10**($PhL^1N_2O_2$). Sin embargo, debido a la similitud entre la solubilidad de los isómeros PhL^1NO y $PhL^1N_2O_2$, no fue posible obtener el rendimiento de **8-10**($PhL^1N_2O_2$). Esto se debe a que si se prolonga el tiempo de cristalización de mezcla de los isómeros (para asegurar la conversión completa de los isómeros PhL^1NO a los $PhL^1N_2O_2$) comienza a observarse la transformación de los isómeros termodinámicos $PhL^1N_2O_2$ a otro tipo de compuestos dinucleares de muy baja solubilidad (ver **sección 5.2.5**).

Los compuestos dinucleares **8-11**(PhL^1NO) y **8-11**($PhL^1N_2O_2$) son sensibles al aire y solubles en disolventes orgánicos comunes como tolueno, benceno, CH_2Cl_2 , éter etílico y THF pero ligeramente solubles en hexano y pentano.

5.2.2. Caracterización espectroscópica de los sistemas dinucleares de aluminio y galio.

Los compuestos **8**(^{Ph}L¹ NO)–**10**(^{Ph}L¹ NO) y **11**(^{Ph}L¹ N₂O₂) fueron caracterizados por análisis elemental, espectroscopía de infrarrojo, RMN de ¹H y ³¹P, espectrometría de masas por impacto electrónico (EM-IE) y difracción de rayos X de monocristal.

En los espectros de IR(ATR) de **8**(^{Ph}L¹ NO)–**10**(^{Ph}L¹ NO) y **11**(^{Ph}L¹ N₂O₂) se observa la ausencia de la banda correspondiente al estiramiento N–H presente en el ligante libre ($\tilde{\nu}$ 3353 cm⁻¹). Asimismo, se observa una señal de intensidad media correspondiente al estiramiento del enlace ν P=O(M) alrededor de $\tilde{\nu}$ 1270 cm⁻¹, solamente 15 cm⁻¹ menor al estiramiento ν P=O observado para el ligante libre. En contraste, la banda correspondiente al estiramiento ν N–P en estos compuestos, se observa alrededor de $\tilde{\nu}$ 1220 cm⁻¹ [ref. ligante ^{Ph}L¹H₂ (**1**): $\tilde{\nu}$ 1779 cm⁻¹].

Los espectros de EM (IE) de **8**–**10**(^{Ph}L¹ NO) mostraron el fragmento característico [M–R]⁺ (R = Me, Et, ⁱBu) en 655, 697 y 781 *m/z*, respectivamente; mientras que para **11**(^{Ph}L¹ N₂O₂), el fragmento [M–Me]⁺ se observa en 741 *m/z*.

Las estructuras en estado sólido (*vide infra*) confirmaron la composición de estos compuestos y muestran que los compuestos exhiben una estructura rígida impuesta por la presencia del grupo naftaleno en el biciclo. Asimismo, uno de los grupos alquilo unido al átomo de aluminio se encuentra orientado hacia el centro de un grupo fenilo. Este comportamiento persiste en solución como lo evidencia el espectro de RMN de ¹H de **8**(^{Ph}L¹ NO) (**Figura 5.6**) donde debido a la simetría C₂ de la molécula, sólo se observa un grupo de señales para el esqueleto del ligante con excepción de los átomos de hidrógeno *orto* de los grupos difenilfosfinoilo, las cuales aparecen como varias señales múltiples debido a la anisotropía producida por el grupo conector naftaleno. Así, como consecuencia de la orientación de los grupos AlMe₂ se observan dos señales para estos grupos en δ –0.65 y 0.21 ppm (**Figura 5.6**).

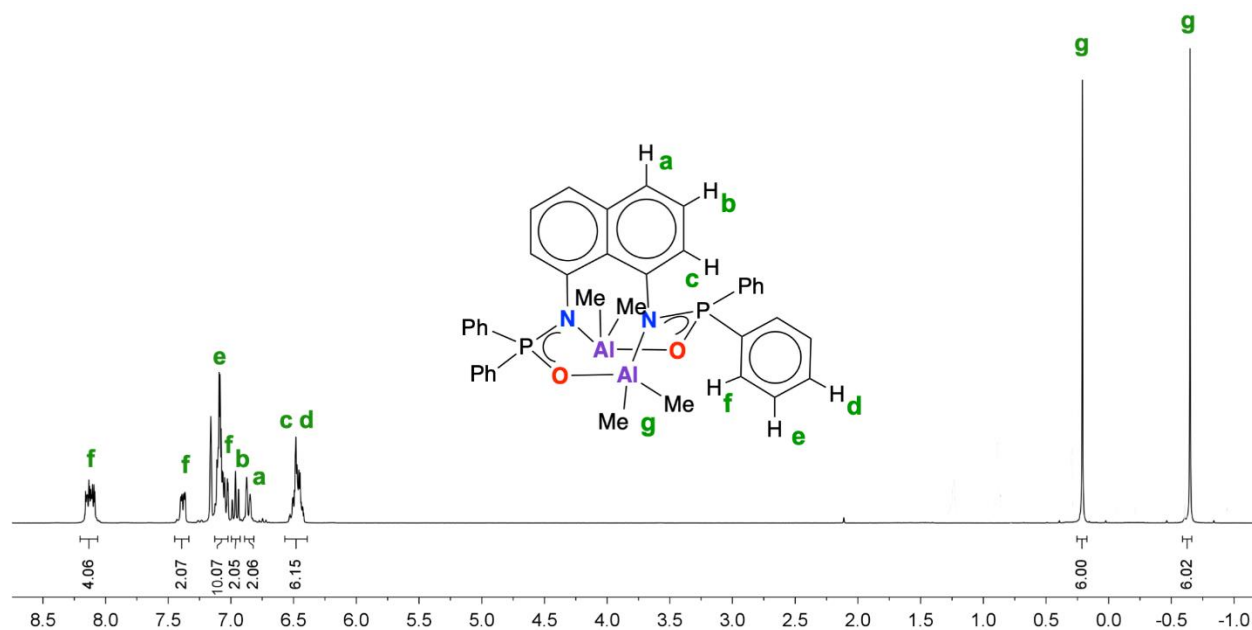


Figura 5.6 Espectro de RMN de ¹H (300 MHz) de **8(PhL¹NO)** en C₆D₆ a 25 °C.

Un comportamiento similar se observó para los espectros de RMN de ¹H de **9(PhL¹NO)** y **10(PhL¹NO)**, incluyendo la existencia de hidrógenos diastereotópicos para los metilenos de los grupos AlEt₂ y AlⁱBu₂ (**Figuras A4 y A5**). Los estudios en estado sólido de estos compuestos (*vide infra*) confirmaron también la anisotropía producida por la rigidez de la estructura del ligante, similar a lo descrito para **8(PhL¹NO)**.

Por otra parte, el espectro de RMN de ¹H del isómero termodinámico **11(PhL¹N₂O₂)** mostró características que lo distinguieron de los isómeros cinéticos con coordinación *NnO*, principalmente la existencia de una señal para cada grupo metilo unido al átomo de galio; δ – 0.42, –0.26, 0.03 y 0.27 ppm (**Figura 5.7**). Debido a la anisotropía que causa la interacción de los metilos con la densidad electrónica de los grupos fenilo del fósforo.

Adicionalmente, el espectro de RMN de ³¹P{¹H} de **11(PhL¹N₂O₂)** exhibe una señal en δ 29.0 ppm, muy similar a aquella observada para los isómeros cinéticos **8(PhL¹NO)** (δ 30.0 ppm), **9(PhL¹NO)** (δ 30.5 ppm) y **10(PhL¹NO)** (δ 30.8 ppm). Sin embargo, las señales en los espectros de RMN de ²⁷Al de **8–10(PhL¹NO)** fueron demasiado anchas para ser observadas en estos compuestos.

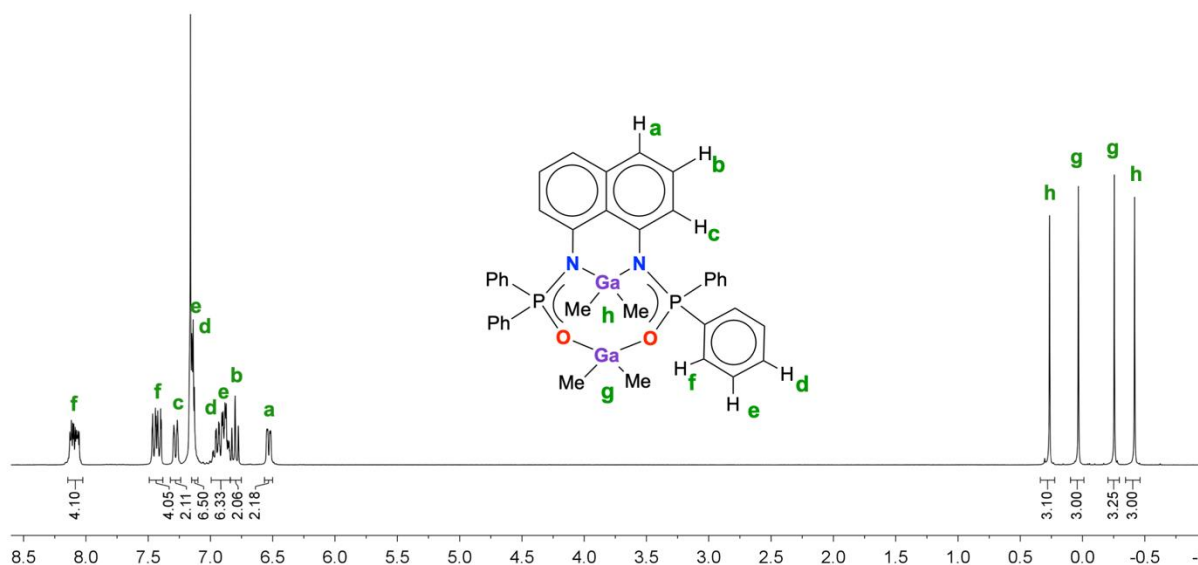


Figura 5.7 Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) a 25°C en C_6D_6 de $11(\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$.

Adicionalmente, en el caso específico de $10(\text{PhL}^1\text{NO})$ se llevó a cabo un experimento de $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY para la asignación de las señales de RMN de ^1H (**Figura A7** en el apéndice) mientras que un estudio más detallado de la conversión de $8-11(\text{PhL}^1\text{NO})$ a $8-11(\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$ a través de experimentos de RMN de ^1H , se discute en la sección **5.2.4**.

Además, debido a que la solubilidad del compuesto $11(\text{PhL}^1\text{NO})$ resultó similar a la del ligante precursor PhL^1H_2 no fue posible obtener cantidades suficientes de muestra analíticamente pura de $11(\text{PhL}^1\text{NO})$, éste se caracterizó únicamente por estudios de difracción de rayos X de monocristal (sección **5.2.3**) y por espectroscopía RMN de ^1H y ^{31}P (ver sección experimental).

Por otra parte, los espectros de masas (IE) de los isómeros termodinámicos $8-10(\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$ mostraron patrones de fragmentación casi idénticos a aquellos obtenidos para los isómeros $8-10(\text{PhL}^1\text{NO})$. Esto puede racionalizarse considerando que bajo las condiciones de temperatura con las cuales se miden los espectros de masas (IE) (300°C), puede ocurrir la isomerización de los isómeros cinéticos PhL^1NO a los termodinámicos $\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2$. Particularmente considerando que en solución, la constante k de las reacciones de isomerización aumenta sensiblemente con la temperatura (ver sección **5.2.4**). En las **Figuras A8** y **A9** del apéndice se muestran los espectros de masas (IE) obtenidos a partir de muestras analíticamente puras de $9(\text{PhL}^1\text{NO})$ y $9(\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$, respectivamente.

Adicionalmente, los espectros de IR(ATR) de **8–10**($\text{PhL}^1 \text{N}_2\text{O}_2$) no mostraron diferencias notables comparados con aquéllos correspondientes a sus isómeros cinéticos. Así, en las **Figuras A10** y **A11** del apéndice se muestran los espectros de IR correspondientes al par de isómeros **10**($\text{PhL}^1 \text{N}_2\text{O}_2$) y **10**($\text{PhL}^1 \text{NO}$), respectivamente. Consecuentemente, la espectroscopía de RMN de ^1H resultó ser la única técnica analítica que permite identificar de manera inequívoca los isómeros en solución mientras que en estado sólido esto sólo es posible a través de los estudios de difracción de rayos X de monocristal.

5.2.3. Estructuras cristalinas de **8–11**($\text{PhL}^1 \text{NO}$), **8–11**($\text{PhL}^1 \text{N}_2\text{O}_2$) y modelo de conectividad de **12**.

Se obtuvieron cristales para su estudio por difracción de rayos X de monocristal para los compuestos **8–11** mediante la técnica de evaporación de disolventes. Específicamente, los cristales de los isómeros cinéticos **8–11**($\text{PhL}^1 \text{NO}$) se obtuvieron a través la evaporación de soluciones saturadas de hexano a temperatura ambiente después de 24 horas. Por otra parte, los compuestos **8–11**($\text{PhL}^1 \text{N}_2\text{O}_2$) cristalizaron de la evaporación lenta de soluciones saturadas de tolueno o benceno a temperatura ambiente durante 3–5 días.

Las estructuras moleculares de **8–11**($\text{PhL}^1 \text{NO}$) y **8–11**($\text{PhL}^1 \text{N}_2\text{O}_2$) se muestran en la **Figura 5.8** y **5.9** y las distancias y ángulos de enlace selectos se encuentran enlistados en la **Tabla 5.2** mientras los detalles del refinamiento se encuentran en las **Tablas A2–A3** (en el apéndice).

La comparación entre los parámetros geométricos del esqueleto inorgánico de **8–10**($\text{PhL}^1 \text{NO}$) no muestran diferencias significativas entre ellas. La característica estructural más notable consiste en el arreglo no plano del fragmento N(1)-C(1)-C(9)-C(10)-N(2) del naftaleno (ver ejemplo del fragmento en la **Figura 5.8**, compuesto **11**($\text{PhL}^1 \text{NO}$), el cual se pone en evidencia por el valor de los ángulos diedros entre los planos N(1)-C(1)-C(9) y C(9)-C(10)-N(2), correspondiente a 33.2° para **8**($\text{PhL}^1 \text{NO}$), 24.5° y 28.6° para **9**($\text{PhL}^1 \text{NO}$) y 30.7° para **10**($\text{PhL}^1 \text{NO}$). Esta constricción geométrica es probablemente el factor responsable de que exista la conversión de los isómeros $\text{PhL}^1 \text{NO}$ a los isómeros $\text{PhL}^1 \text{N}_2\text{O}_2$, ya que el fragmento N(1)-C(1)-C(9)-C(10)-N(2) en **8–10**($\text{PhL}^1 \text{N}_2\text{O}_2$) (*vide infra*) es esencialmente plano.

En general, las distancias de enlace Al-N son comparables entre ambos isómeros mientras que los enlaces Al-O son más cortos en los isómeros termodinámicos **8–10**($\text{PhL}^1 \text{N}_2\text{O}_2$) que en los isómeros cinéticos **8–10**($\text{PhL}^1 \text{NO}$).

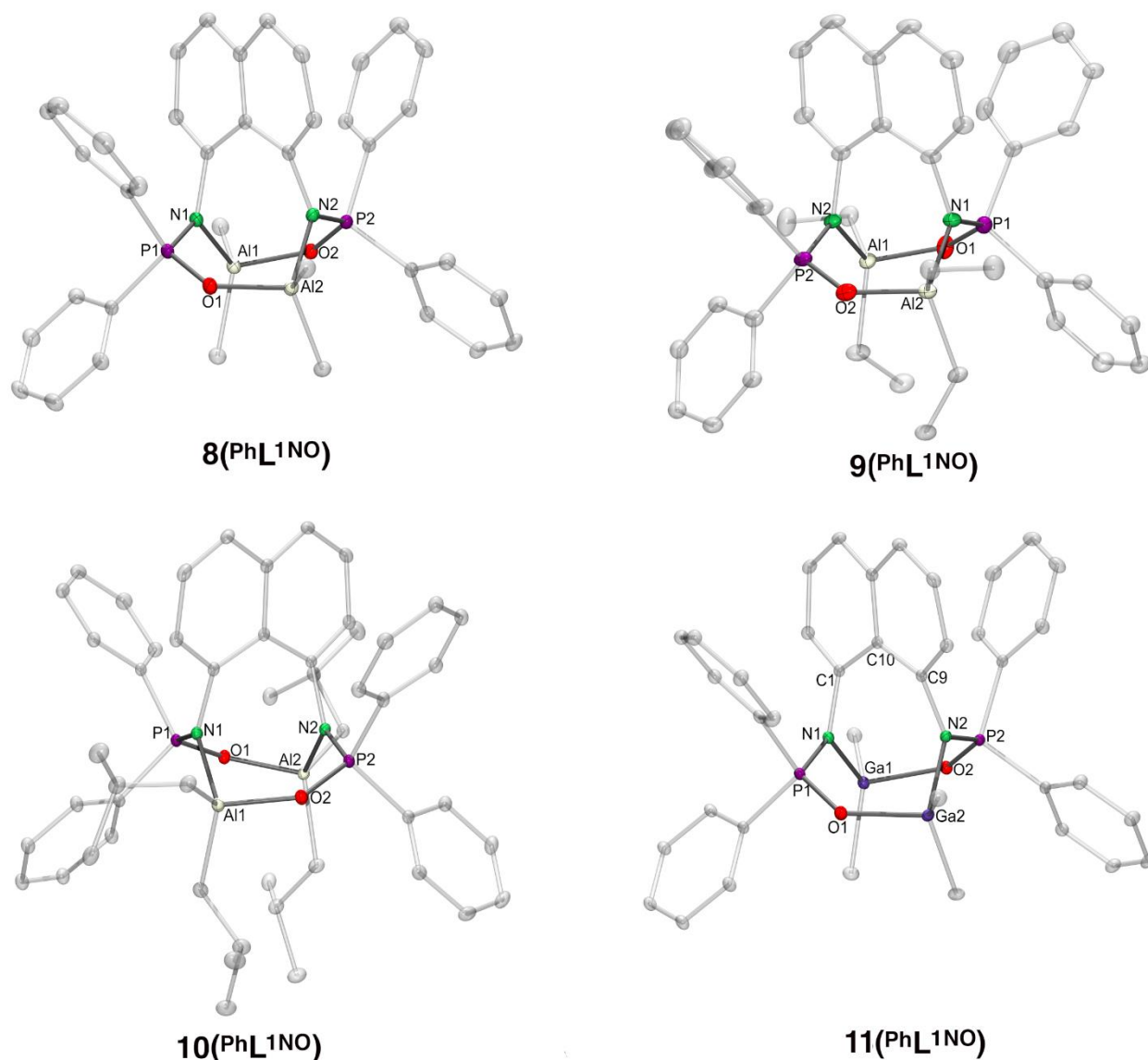


Figura 5.8 Estructura molecular de los isómeros cinéticos **8–11**(PhL^1NO) con elipsoides térmicos al 30% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido para una mayor claridad.

La elongación de la distancia Al–O en los isómeros **8–10**(PhL^1NO) es consistente con la restricción geométrica impuesta por la coordinación N_2O del ligante. Adicionalmente, los dos tipos de isómeros muestran distancias de enlace P–N (promedio: 1.616 Å) ligeramente más cortas que un enlace sencillo P–N (1.66 Å)⁴⁷ pero significativamente más largas que un enlace doble P=N (1.46 Å).⁴⁷ Asimismo, las longitudes del enlace P=O (promedio: 1.523 Å) son ligeramente mayores que las correspondientes a un enlace doble P=O (1.50 Å).⁴⁷ Por otra parte, los átomos de N exhiben una geometría plana [$\Sigma(\angle\text{X–N–Y}) = \sim 360^\circ$], sin embargo, las distancias de enlace

en el fragmento N–P–O denotan sólo un ligero grado de deslocalización de la densidad electrónica.

Finalmente, las distancias Al...Al en **8–10**(PhL¹N₂O₂) están en el intervalo de 4.15–4.26 Å y son comparables con aquellas encontradas en los isómeros cinéticos **8–10**(PhL¹NO) (4.24–4.30 Å).

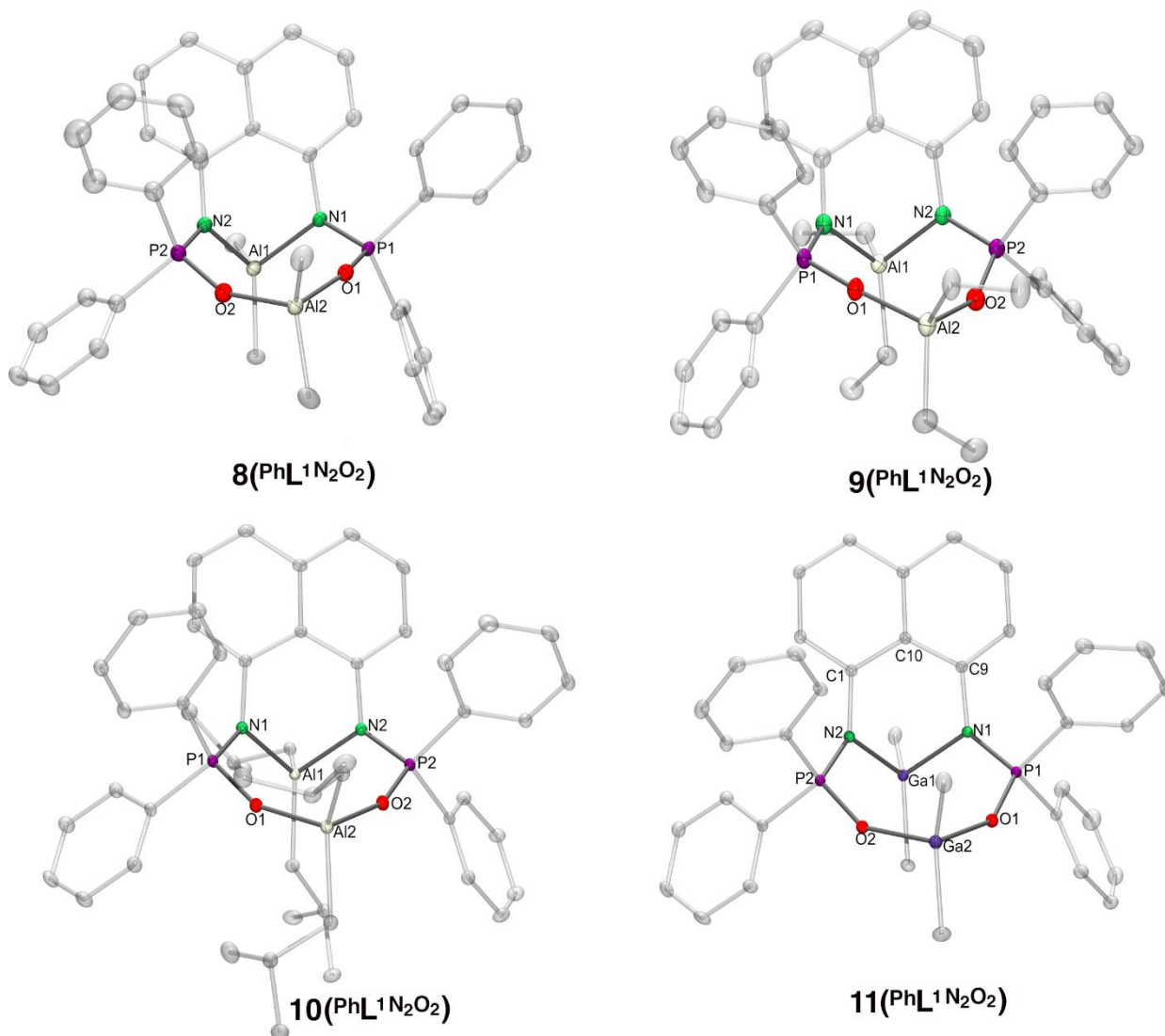


Figura 5.9 Estructura molecular de los isómeros termodinámicos **8–10**(PhL¹N₂O₂) con elipsoides térmicos al 30% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido para una mayor claridad.

Tabla 5.2 Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados de los compuestos **9–11**(^{PhL}1NO) y **9–11**(^{PhL}1N₂O₂).

	8 (^{PhL} 1NO)	9 (^{PhL} 1NO)		10 (^{PhL} 1NO)	11 (^{PhL} 1NO)	8 (^{PhL} 1N ₂ O ₂)	9 (^{PhL} 1N ₂ O ₂)	10 (^{PhL} 1N ₂ O ₂)	11 (^{PhL} 1N ₂ O ₂)
		<i>Mol 1</i>	<i>Mol 2</i>						
M–N	1.927(2)	1.929(3)	1.923(3)	1.925(1)	1.998(1)	1.917(4)	1.923(2)	1.924(1)	1.995(1)
	1.943(2)	1.927(3)	1.932(3)	1.953(1)	1.981(1)	1.945(4)	1.926(2)	1.935(1)	1.996(1)
M–O	1.822(1)	1.810(3)	1.807(3)	1.820(1)	1.956(1)	1.796(3)	1.780(2)	1.802(1)	1.935(1)
	1.821(1)	1.812(3)	1.812(2)	1.826(1)	1.955(1)	1.791(3)	1.800(2)	1.809(1)	1.927(1)
P–N	1.619(2)	1.620(3)	1.627(3)	1.621(1)	1.622(1)	1.605(4)	1.612(2)	1.610(1)	1.611(1)
	1.622(2)	1.621(3)	1.618(3)	1.619(1)	1.621(1)		1.618(2)	1.617(1)	1.607(1)
P–O	1.525(1)	1.524(3)	1.529(3)	1.527(1)	1.518(1)	1.523(3)	1.520(2)	1.519(1)	1.518(1)
	1.527(1)	1.529(2)		1.532(1)	1.521(1)	1.522(3)	1.505(2)	1.522(1)	
M...M	4.24	4.30	4.25	4.27	4.36	4.26	4.15	4.23	4.35
O–M–N	98.2(1)	100.4(1)	100.1(1)	98.4(1)	95.5(1)	90.0(2)	90.1(1)	89.6(1)	86.7(1)
	100.3(1)	101.6(1)	102.0(1)	101.3(1)	97.7(1)				
O–M–O	–	–	–	–	–	104.0(2)	102.7(1)	103.2(1)	103.2(1)
O–P–N	116.4(1)	116.7(1)	116.6(1)	116.1(1)	118.0(1)	114.9(3)	115.1(1)	113.5(1)	114.4(1)
	117.6(1)	117.1(1)	117.1(2)	117.4(1)	118.8(1)	112.7(2)	112.9(1)		

Por otra parte, cristales de **12** se obtuvieron de la mezcla de reacción de **1** con un exceso de GaMe_3 con la presencia accidental de H_2O durante la síntesis de **11**. El compuesto **12** cristalizó en el grupo espacial monoclinico $P2_1/n$ con una molécula en la unidad asimétrica. El compuesto **12** exhibe un arreglo trimetálico tricíclico con un centro galoxano. Sin embargo, la calidad de los datos cristalográficos no permitió la discusión de sus parámetros geométricos y sólo se presenta un modelo de conectividad de este compuesto (**Figura 5.10**).

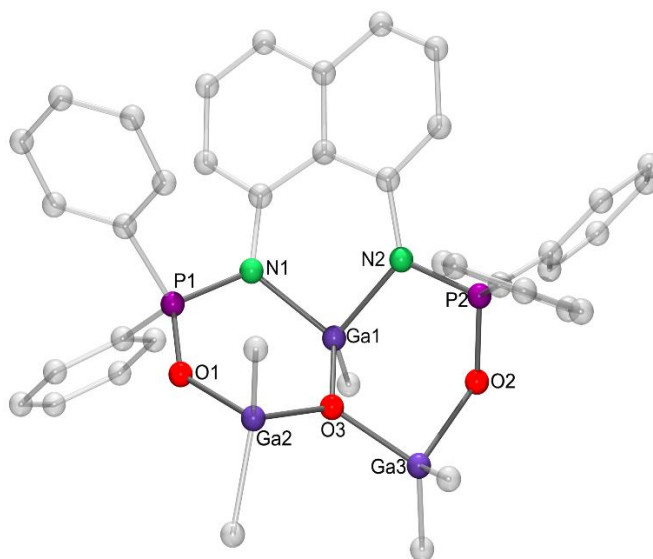


Figura 5.10 Modelo de conectividad del compuesto **12** donde los átomos hidrógenos se han omitido para mayor claridad.

La síntesis de **12** a partir de la hidrólisis controlada de **11** ($\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2$) produjo una mezcla del ligante libre y la materia prima. Esto sugiere que la formación del sistema trimetálico Ga-O(Ga)-Ga ocurre previo a la reacción entre el precursor metálico y el ligante.

5.2.4. Estudio del mecanismo de isomerización de $8\text{-}10(\text{PhL}^1\text{NO})$ a $8\text{-}10(\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$

Estudios realizados a través de experimentos de RMN de ^1H y ^{31}P mostraron características distintivas que ayudan a identificar la presencia de los isómeros en solución.

La transformación de $8\text{-}10(\text{PhL}^1\text{NO})$ a sus isómeros $8\text{-}10(\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$ fue seguida por espectroscopía de RMN de ^1H en C_6D_6 a $25\text{ }^\circ\text{C}$. El número de señales pertenecientes a los grupos AlR_2 son distintivas de cada tipo de isómero permitiendo la identificación de éstos.

En este sentido, la presencia de dos señales o dos grupos de señales correspondientes a los grupos alquilo unidos al metal es una característica distintiva de los isómeros cinéticos PhL^1NO mientras que los isómeros termodinámicos $\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2$ exhiben cuatro señales o grupos de señales, uno para cada grupo alquilo unido a un centro metálico. Adicionalmente, se observan cambios en la región de los hidrógenos en la región aromática, estos se discuten a continuación para la transformación de $8(\text{PhL}^1\text{NO})$ a $8(\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$ (**Figuras 5.11**).

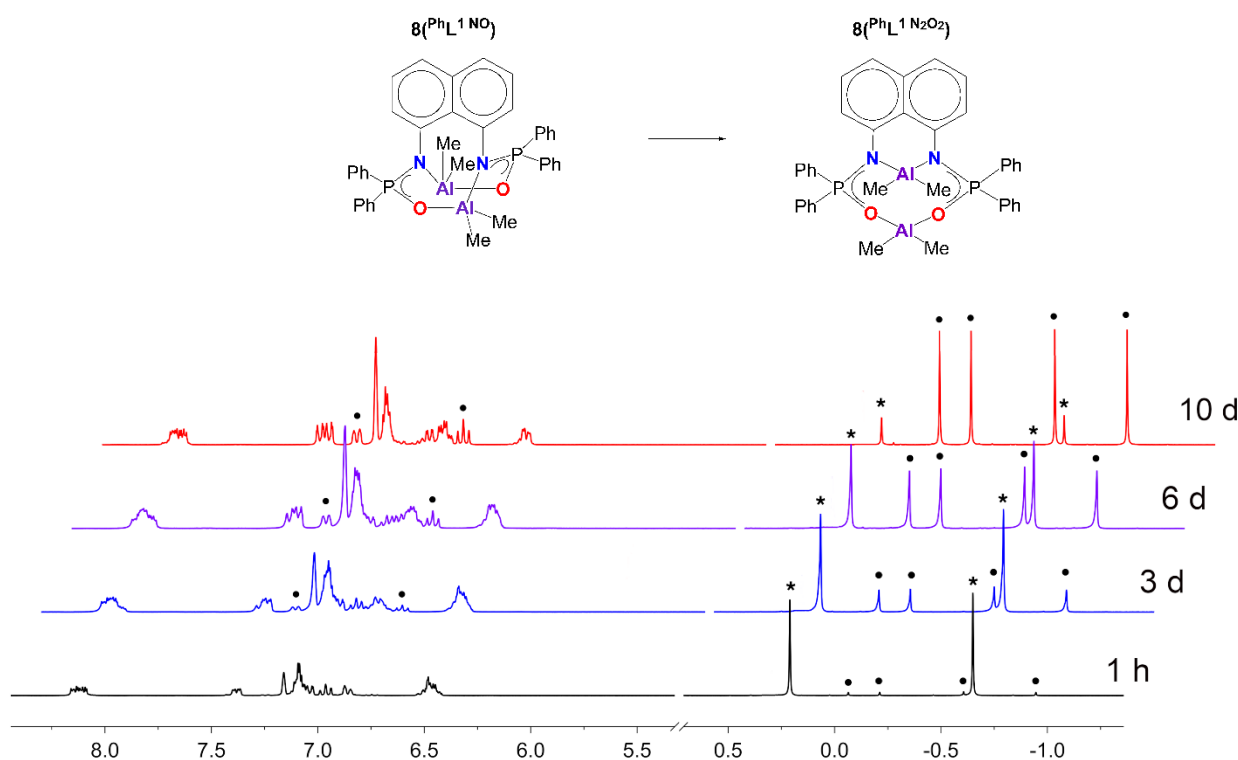


Figura 5.11 Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) siguiendo la conversión de $8(\text{PhL}^1\text{NO})$ a $8(\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$ en C_6D_6 a $25\text{ }^\circ\text{C}$. Las señales características de cada isómero se marcan como (*) y (•), respectivamente.

Se puede observar indicios de la transformación de $8(\text{PhL}^1\text{NO})$ a $8(\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$ a partir de la primera hora cuando aparecen cuatro señales sencillas en $\delta -0.94$, -0.60 , -0.21 y -0.06 ppm. La transformación de

$8(\text{PhL}^1\text{NO})$ a $8(\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$ procede aproximadamente hasta un 50% después de 6 días. En la transformación de $8(\text{PhL}^1\text{NO})$ a $8(\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$ también se observó la aparición de una señal triple en δ 6.75 ppm y una señal doble en δ 7.25, correspondientes a los átomos de hidrógeno de las posiciones *meta* y *orto* del anillo de naftaleno en el isómero termodinámico $8(\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$.

Por otra parte, se observó evidencia de la transformación de $9(\text{PhL}^1\text{NO})$ a $9(\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$ sólo después de 48 h (**Figura 5.12**) mientras que la aparición de señales correspondientes al isómero $10(\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$ a partir de $10(\text{PhL}^1\text{NO})$ ocurre hasta los 7 días (**Figura 5.13**). Esto sugiere que el impedimento estérico y/o propiedades electrónicas de los grupos alquilo unidos al átomo de aluminio influyen en el mecanismo de la isomerización, mostrando la siguiente tendencia para la reacción de isomerización de PhL^1NO a $\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2$ en solución (C_6D_6) a 25 °C: $\text{Me}_2\text{Al} > \text{Et}_2\text{Al} > \text{iBu}_2\text{Al}$.

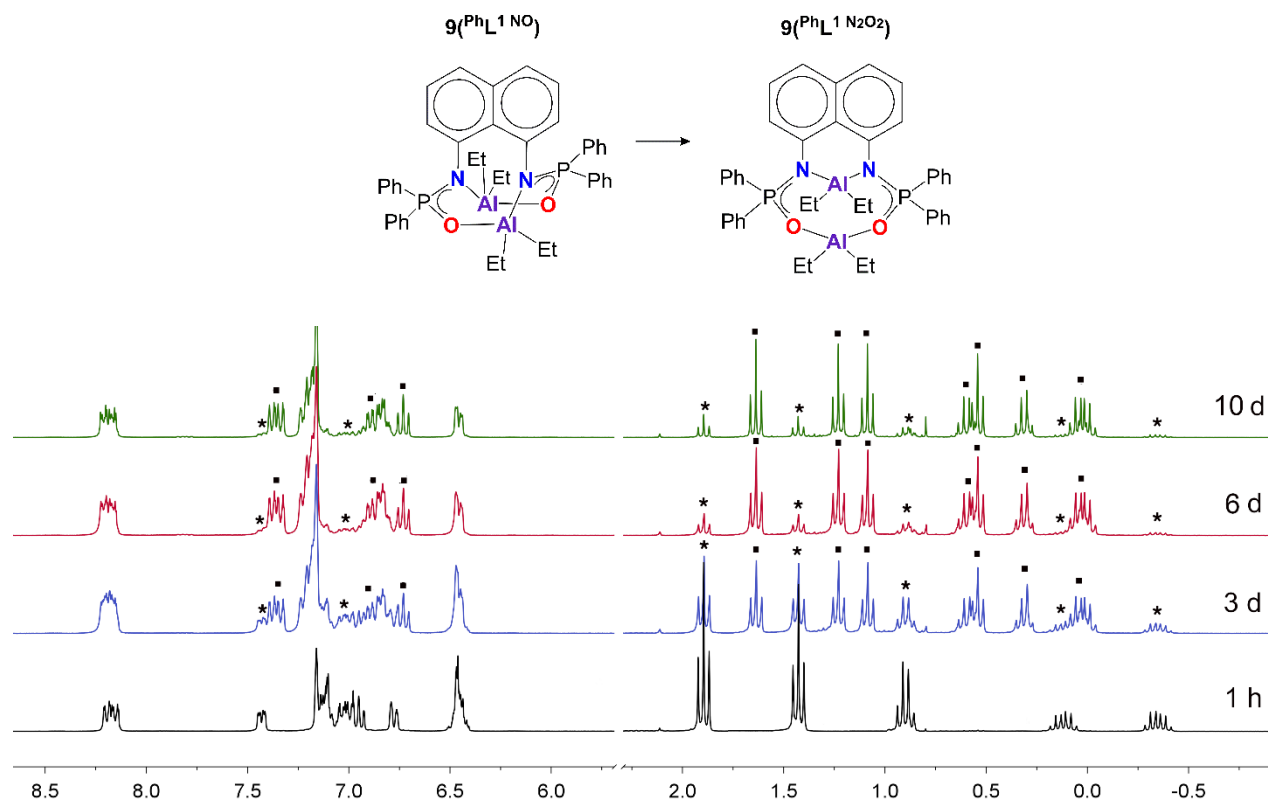


Figura 5.12 Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) siguiendo la conversión de $9(\text{PhL}^1\text{NO})$ a $9(\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$ en C_6D_6 a 25 °C. Las señales características de cada isómero se marcan como (*) y (•), respectivamente.

En este tenor, se midieron los espectros de RMN de ^1H y ^{31}P de 8 – $10(\text{PhL}^1\text{NO})$ en $\text{THF-}d_8$ a 25 °C partiendo de compuestos analíticamente puros. En todos los casos, los espectros mostraron la presencia de los isómeros termodinámicos como productos mayoritarios (**Figuras 5.14** y **Figuras A12** y **A13** en el apéndice).

Consecuentemente se realizaron estudios cinéticos sobre la conversión de $10(\text{PhL}^1 \text{NO})$ a los isómeros termodinámicos $10(\text{PhL}^1 \text{N}_2\text{O}_2)$ variando el tiempo, la temperatura y el disolvente con el objeto de proponer un mecanismo de reacción para la isomerización que ocurre *in situ*.

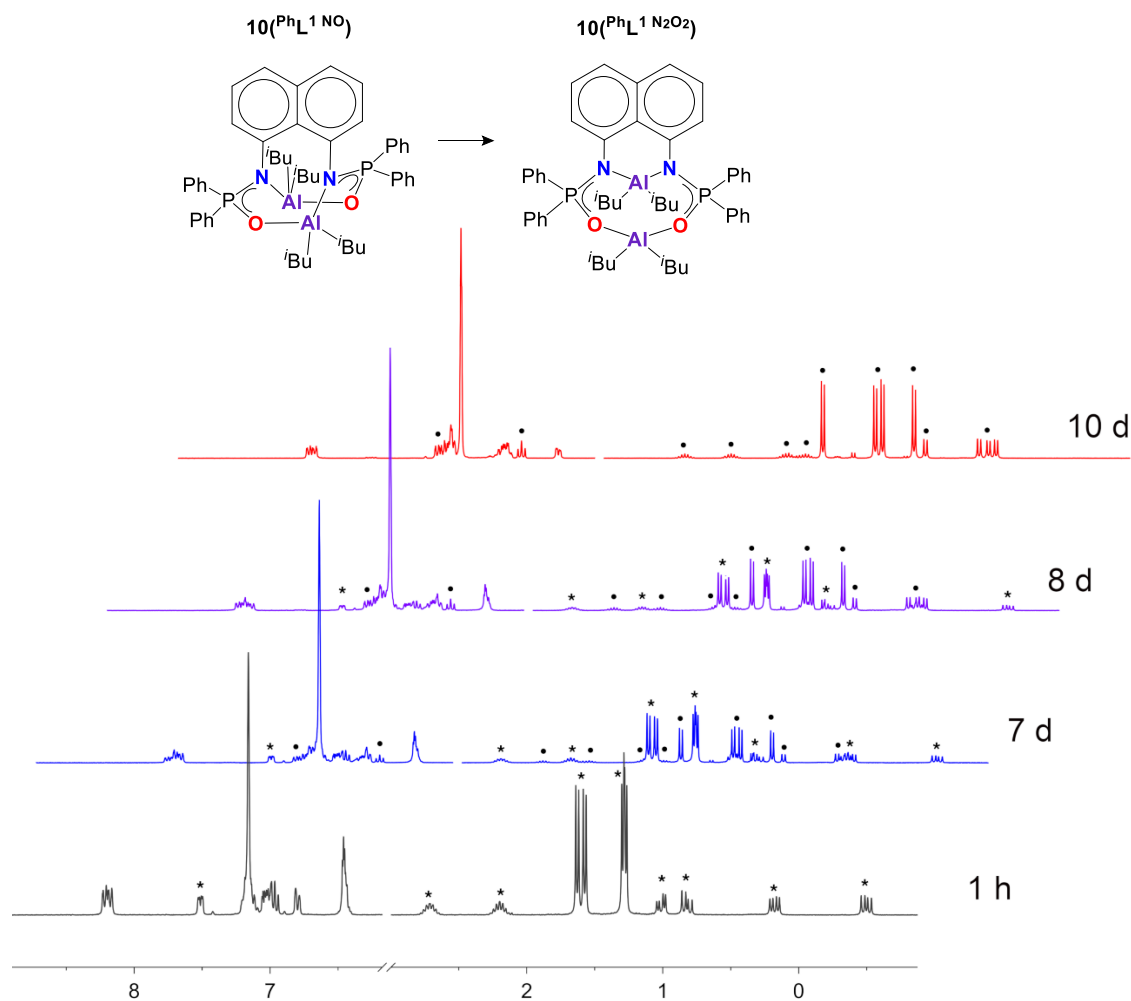


Figura 5.13 Espectro de RMN ^1H (300 MHz) siguiendo la conversión de $10(\text{PhL}^1 \text{NO})$ a $10(\text{PhL}^1 \text{N}_2\text{O}_2)$ en C_6D_6 a $25\text{ }^\circ\text{C}$. Las señales características de cada isómero se marcan como (*) y (•), respectivamente.

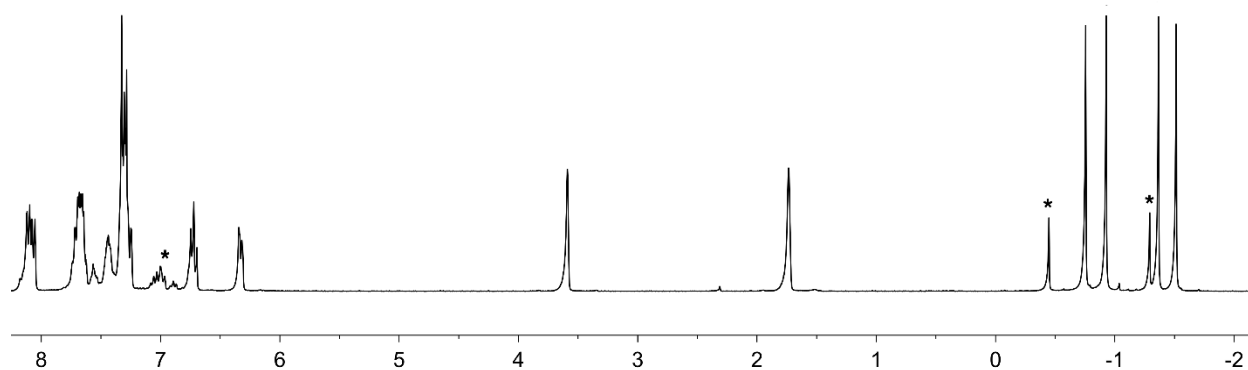


Figura 5.14 Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) de $8(\text{PhL}^1\text{NO})$ en $\text{THF-}d_8$ at $25\text{ }^\circ\text{C}$ medido después de 1 h de preparada la solución. Las señales características del isómero cinético se marcaron con (*).

Con el fin de contar con un mejor entendimiento de la naturaleza de la reacción de isomerización de enlace, se realizaron experimentos cinéticos *in situ* a través de espectroscopía de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, variando el tiempo, temperatura y disolvente.

Cuando se grafica $\{\ln(c[\text{PhL}^1\text{NO}] + c[(\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2)]_0) / c[(\text{PhL}^1\text{NO})_t]\}$ vs el tiempo se produce una relación lineal consistente con k de reacción de primer orden para los compuestos $8\text{--}10(\text{PhL}^1\text{NO})$ (Figuras A14–A22 en el apéndice). Los datos cinéticos más relevantes se presentan en la **Tabla 5.3**.

Tabla 5.3 Datos cinéticos para la isomerización de $8\text{--}10(\text{PhL}^1\text{NO})$ a $8\text{--}10(\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$.

Entrada	compuesto	T (K)	k (s^{-1})	disolvente
1	$8(\text{PhL}^1\text{NO})$	303	1.02×10^{-4}	tolueno- d_8
2		313	*	THF- d_8
3		313	1.25×10^{-4}	tolueno- d_8
4		333	7.71×10^{-4}	tolueno- d_8
5		353	1.91×10^{-3}	tolueno- d_8
6	$9(\text{PhL}^1\text{NO})$	313	1.35×10^{-3}	THF- d_8
7		313	1.22×10^{-4}	tolueno- d_8
8		333	6.82×10^{-4}	tolueno- d_8
9	$10(\text{PhL}^1\text{NO})$	353	1.58×10^{-3}	tolueno- d_8
10		353	1.06×10^{-4}	tolueno- d_8

*La k no pudo ser determinada debido a la conversión rápida que ocurre bajo estas condiciones.

La naturaleza de los grupos AlR_2 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{tBu}$) es uno de los factores más importantes que afectan la isomerización de las especies estudiadas. En este sentido, a 353 K la isomerización de $\mathbf{8}(\text{PhL}^1 \text{NO})$ (Tabla 5.2, entrada 5) procede 1.2 veces más rápida que para $\mathbf{9}(\text{PhL}^1 \text{NO})$ (Tabla 5.2, entrada 9) y 18 veces más rápida que para $\mathbf{10}(\text{PhL}^1 \text{NO})$ (entrada 10). Esta tendencia se mantiene a menores temperaturas, específicamente a 333 K (Tabla 5.2, entradas 4 y 8) y a 313 K (Tabla 5.2, entradas 3 y 7). Incluso, en el caso de $\mathbf{10}(\text{PhL}^1 \text{NO})$, las mediciones a 313 y 333 K resultaron problemáticas ya que la conversión al isómero termodinámico ocurrió tan lentamente que dificultó la medición de su cinética bajo estas condiciones.

En la **Figura 5.15** se muestran los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ siguiendo la conversión de $\mathbf{10}(\text{PhL}^1 \text{NO})$ a $\mathbf{10}(\text{PhL}^1 \text{N}_2\text{O}_2)$ durante 12 h.

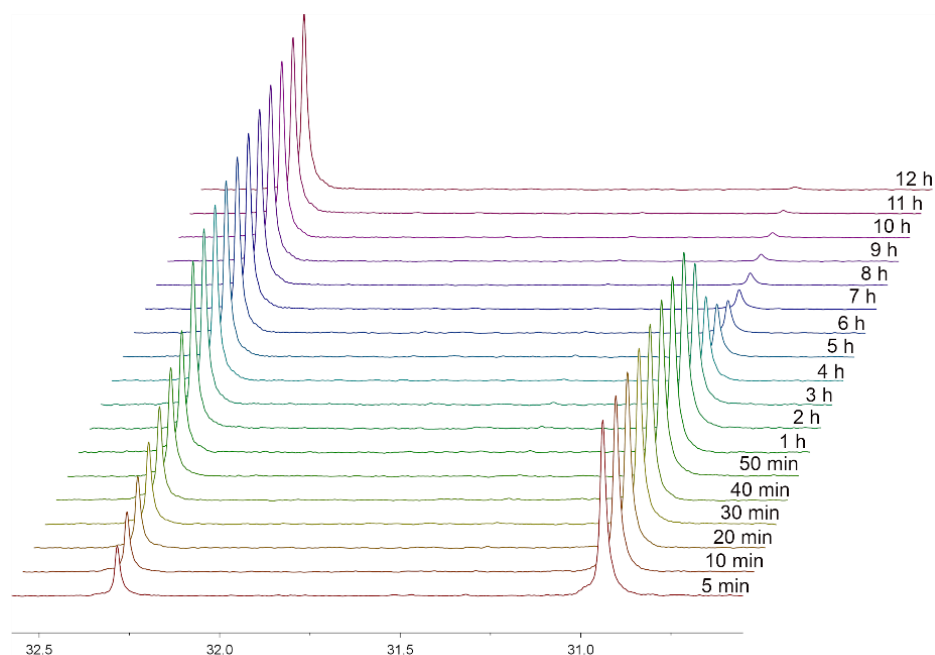


Figura 5.15 Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz) siguiendo la conversión de $\mathbf{10}(\text{PhL}^1 \text{NO})$ a $\mathbf{10}(\text{PhL}^1 \text{N}_2\text{O}_2)$ en tolueno- d_8 a 353 K.

Adicionalmente, se observó el efecto del disolvente sobre la velocidad de isomerización de $\mathbf{8}(\text{PhL}^1 \text{NO})$ a 313 K, donde se logra el 85% de la conversión al cabo de menos de 3 minutos en THF- d_8 (Tabla 5.2, entrada 2). Esto contrasta con los datos obtenidos para este compuesto con tolueno- d_8 a la misma temperatura (Tabla 5.2, entrada 3) donde se requieren 60 min para que $\mathbf{8}(\text{PhL}^1 \text{NO})$ alcance esta conversión. Asimismo, la isomerización de $\mathbf{9}(\text{PhL}^1 \text{NO})$ a 313 K ocurre 9.2 veces más rápida en THF- d_8 que en tolueno- d_8 (Tabla 5.3, entradas 6 y 7).

Además, las gráficas de Eyring para la isomerización **8**(^{Ph}L¹NO) y **9**(^{Ph}L¹NO) (Figuras 5.16, 5.17) permitieron una estimación de los parámetros de activación. Las entropías para las reacciones de isomerización de **8**(^{Ph}L¹NO) y **9**(^{Ph}L¹NO) son esencialmente iguales ($\Delta S^\ddagger -2 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$), por lo cual la estabilidad de estos compuestos es dependiente del factor entálpico (ΔH).

Los parámetros de activación para **8**(^{Ph}L¹NO) y **9**(^{Ph}L¹NO) son consistentes con sus tendencias de reactividad, aunque sólo se encontró una ligera diferencia entre ellos. Así, a 293 K la energía de activación (E_a) calculada para **8**(^{Ph}L¹NO) y **9**(^{Ph}L¹NO) corresponde a 56 y 59 kJ mol⁻¹, respectivamente. En este sentido, debido al lento grado de isomerización observado para **10**(^{Ph}L¹NO) bajo las condiciones estudiadas, no fue posible determinar sus parámetros de activación, aunque puede anticiparse que su energía de activación será mayor.

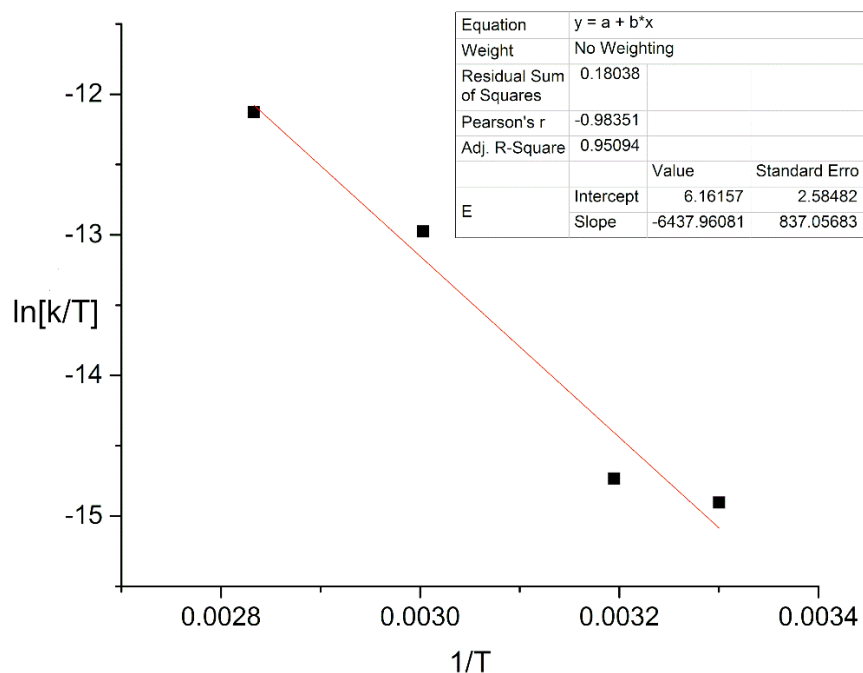


Figura 5.16 Gráficas de Eyring para la isomerización de **8**(^{Ph}L¹NO) a **8**(^{Ph}L¹N₂O₂) en C₆D₆. De la figura del artículo.

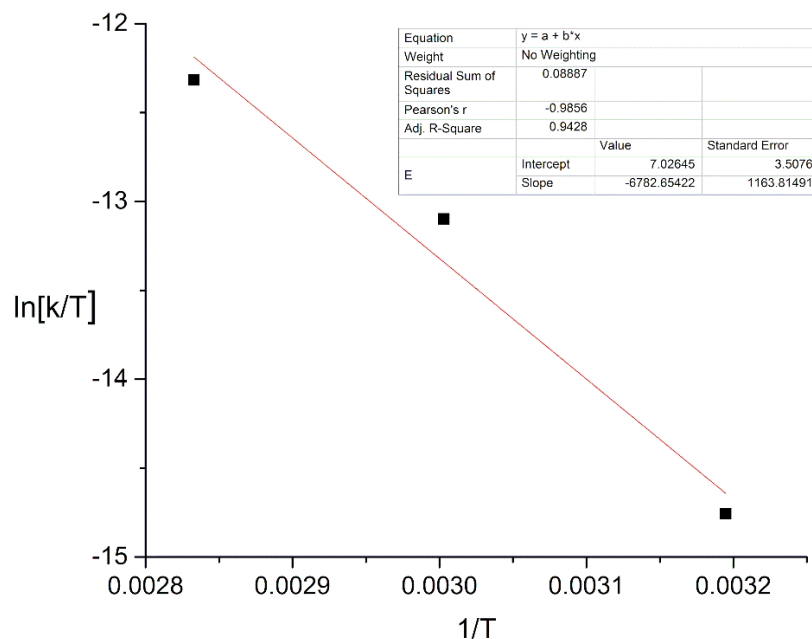


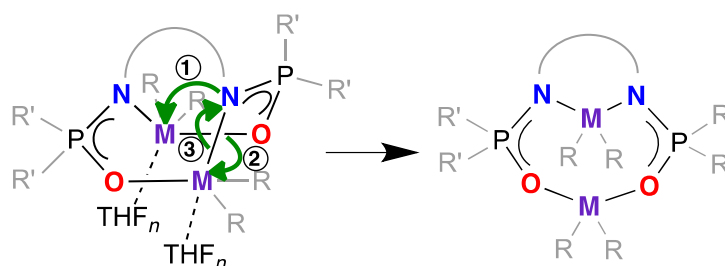
Figura 5.17 Gráficas de Eyring para la isomerización de **9(PhL¹NO)** a **9(PhL¹N₂O₂)** en C₆D₆. De la figura del artículo.

La tendencia en la isomerización de **8-10(PhL¹NO)** muestra una relación directa con la naturaleza de los grupos R unidos a los átomos de aluminio: (AlMe₂ > AlEt₂ > AlⁱBu₂). Esto puede atribuirse al impedimento estérico de los grupos R y a las propiedades de acidez del átomo de aluminio proporcionado por los grupos R. Considerando esto, un ataque nucleofílico sobre el AlMe₂ debe ser más accesible que uno a un centro AlR₂ (R = Et, ⁱBu) el cual contiene sustituyentes con mayor impedimento estérico mientras que el efecto inductivo electrodonador de los grupos R más impedidos disminuye la acidez de los átomos de aluminio. Además, considerando que los átomos de N del esqueleto orgánico son más nucleofílicos que los átomos de O, es lógico suponer que el ataque nucleofílico inicial sobre el centro de Al proceda a través de un átomo de N.

De esta manera, de acuerdo con los resultados obtenidos es posible establecer dos observaciones importantes con respecto al mecanismo de isomerización:

- El tamaño de los grupos alquilo enlazados al centro metálico es un factor determinante para la velocidad con la que ocurre la isomerización.
- La polaridad del disolvente influye notablemente en la conversión de los isómeros cinéticos a los termodinámicos.

Con base en los datos cinéticos y los patrones de reactividad observados, se propone el siguiente mecanismo para la isomerización de PhL^1NO a $\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2$ (**Esquema 5.3**).



Esquema 5.3 Mecanismo propuesto para la isomerización de los compuestos **8–10**(PhL^1NO) a **8–10**($\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2$). La descripción de los pasos (1)–(3) se presentan en el texto.

El mecanismo propone los siguientes pasos: (1) La reacción procede a través del ataque nucleofílico de un átomo de N a un centro metálico, (2) Se lleva a cabo la ruptura del enlace M–O y la formación de un enlace O–M(O), y (3) la ruptura de un enlace N–Al.

La ruptura del enlace metal oxígeno es conocido en reacciones de redistribución que involucran complejos dinucleares de aluminio y galio.^{85,86} Este mecanismo se apoya por la observación sobre la mayor rapidez de isomerización que ocurre cuando se lleva a cabo en THF con relación al tolueno. En este sentido, este comportamiento puede racionalizarse en términos de que el THF al ser un disolvente coordinante se coordina a un átomo de aluminio, debilitando el enlace Al–N y favoreciendo el ataque del segundo átomo de aluminio de acuerdo con el mecanismo propuesto (**Esquema 5.3**).

Finalmente, la reactividad observada en los sistemas bimetalicos derivados del ligante $^i\text{PrL}^1\text{H}_2$ (**2**) (ver sección **5.3**) apoya el mecanismo propuesto.

Cabe señalar que debido a la falta de muestra analíticamente pura de **11**(PhL^1NO), no fue posible llevar a cabo los experimentos cinéticos. A pesar de esto, los espectros de RMN ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **11**(PhL^1NO) y **11**($\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2$) no muestran la presencia de otras especies involucradas en la transformación y es posible que suceda por el mismo mecanismo propuesto en el **Esquema 5.3**.

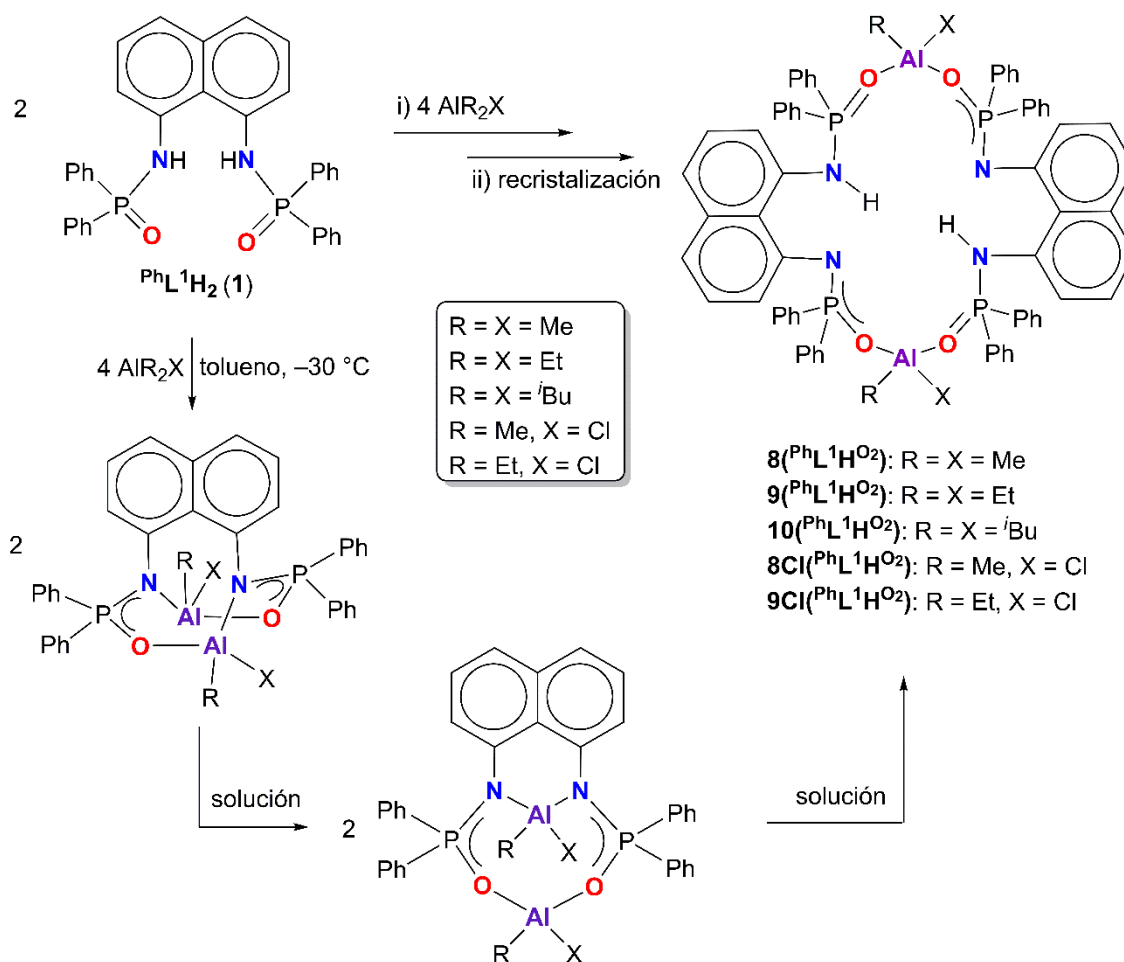
5.2.5. Reacciones de formación de compuestos dinucleares **8–10**($\text{PhL}^1\text{H}^{\text{O}_2}$), **8Cl**($\text{PhL}^1\text{H}^{\text{O}_2}$) y **9Cl**($\text{PhL}^1\text{H}^{\text{O}_2}$).

Durante los procesos de cristalización de los isómeros **8–9**(PhL^1NO) y **8–9**($\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2$) en benceno se obtuvieron monocristales de **8**($\text{PhL}^1\text{H}^{\text{O}_2}$) y **9**($\text{PhL}^1\text{H}^{\text{O}_2}$) después de una semana a temperatura ambiente. En este sentido, se observó que muestras analíticamente puras de **8**(PhL^1NO) y **9**(PhL^1NO) o mezclas de éstos y sus isómeros termodinámicos **8**($\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2$) y **9**($\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2$) en C_6D_6 forman cristales insolubles

identificados como $8(\text{PhL}^1\text{H}^{02})$ y $9(\text{PhL}^1\text{H}^{02})$, respectivamente. El espectro de RMN de ^1H de la solución madre de cristalización de $8(\text{PhL}^1\text{H}^{02})$ reveló la presencia del isómeros termodinámico $8(\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$ y señales sencillas en $\delta -0.31$ y -0.09 ppm correspondientes a sistemas $(\text{Al}(\text{Me})\text{CH}_2)_n$. Se obtuvieron resultados similares cuando se realizó el seguimiento de la transformación de $9(\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$ a $9(\text{PhL}^1\text{H}^{02})$ en C_6D_6 . Se descartó la posibilidad de que la presencia de los grupos N–H en $8(\text{PhL}^1\text{H}^{02})$ y $9(\text{PhL}^1\text{H}^{02})$ procediera de la presencia accidental de agua al no observarse la presencia del ligante libre. Además, los compuestos $8(\text{PhL}^1\text{H}^{02})$ y $9(\text{PhL}^1\text{H}^{02})$ se obtuvieron de manera consistente con buenos rendimientos a partir de varios lotes de los isómeros termodinámicos o cinéticos, descartando la presencia fortuita de agua.

Los compuestos dinucleares $8(\text{PhL}^1\text{H}^{02})$ y $9(\text{PhL}^1\text{H}^{02})$ se obtienen con rendimientos del 92 y 73%, respectivamente, a partir de la recristalización en benceno de los crudos de la reacción procedentes de las reacciones de **1** con AlR_3 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) en las condiciones descritas en el **Esquema 5.4**.

Por otra parte, dada la mayor estabilidad del isómero termodinámico $10(\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$, la preparación del compuesto análogo $10(\text{PhL}^1\text{H}^{02})$ se realizó a partir de la reacción de PhL^1H_2 (**1**) con Al^iBu_3 en THF a temperatura ambiente usando una relación molar 1:2 a reflujo. Bajo estas condiciones se obtuvo $10(\text{PhL}^1\text{H}^{02})$ con un rendimiento del 80% mientras que haciendo la misma reacción en tolueno a reflujo produjo una mezcla de $10(\text{PhL}^1\text{H}^{02})$ junto con el isómero cinético $10(\text{PhL}^1\text{N}^0)$ y el isómero termodinámico $10(\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$.



Esquema 5.4 Formación de los compuestos $\text{8-10}(\text{Ph}^{\text{H}}\text{L}^{\text{H}}\text{O}_2)$, $\text{8Cl}(\text{Ph}^{\text{H}}\text{L}^{\text{H}}\text{O}_2)$ y $\text{9Cl}(\text{Ph}^{\text{H}}\text{L}^{\text{H}}\text{O}_2)$.

Los compuestos $\text{8}(\text{Ph}^{\text{H}}\text{L}^{\text{H}}\text{O}_2)$ y $\text{9}(\text{Ph}^{\text{H}}\text{L}^{\text{H}}\text{O}_2)$ son sólidos cristalinos sensibles al aire e insolubles en disolventes orgánicos comunes (tolueno, benceno, THF, hexano, acetonitrilo, etc.) pero se descomponen en disolventes clorados (diclorometano, cloroformo) mientras que $\text{10}(\text{Ph}^{\text{H}}\text{L}^{\text{H}}\text{O}_2)$ es un sólido sensible al aire, soluble en benceno y tolueno e insoluble en hexano y pentano.

Los compuestos $\text{8}(\text{Ph}^{\text{H}}\text{L}^{\text{H}}\text{O}_2)$ y $\text{9}(\text{Ph}^{\text{H}}\text{L}^{\text{H}}\text{O}_2)$ fueron caracterizados a través de espectroscopía de infrarrojo (ATR), espectrometría de masas y estudios de difracción de rayos X de monocristal. Por su parte, la presencia de grupos isobutilo unidos al átomo de aluminio en el compuesto $\text{10}(\text{Ph}^{\text{H}}\text{L}^{\text{H}}\text{O}_2)$ aumentó su solubilidad en disolventes orgánicos y consecuentemente, fue posible caracterizar este compuesto a través de espectroscopía de RMN de ^1H y ^{31}P , además de por espectroscopía de IR(ATR) y espectrometría de masas (IE).

Los espectros de IR(ATR) de $\text{8-10}(\text{Ph}^{\text{H}}\text{L}^{\text{H}}\text{O}_2)$ exhiben bandas anchas de baja intensidad en la región $\tilde{\nu}$ 3100–3200 cm^{-1} , atribuidas a los grupos N–H, las cuales participan en enlaces de hidrógeno

intramoleculares (*vide infra*). Además, para estos compuestos se observan dos bandas alrededor de $\tilde{\nu}$ 1070 y 1100 cm^{-1} correspondientes a los grupos P=O(Al) y P=O, respectivamente.

Los espectros de masas de **8–10**($\text{P}^{\text{h}}\text{L}^1\text{H}^{\text{O}_2}$) no exhiben los iones moleculares $[M]^+$ ya que sus masas moleculares en 1228, 1284 y 1398 m/z , respectivamente, se encuentran fuera del rango de detección del equipo (1070 m/z). No obstante, en los espectros es posible observar el pico base (100%) en 583 m/z correspondiente al fragmento $[\text{P}^{\text{h}}\text{LAI}]^+$ ($\text{P}^{\text{h}}\text{L} = \text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$), así como los fragmentos $[(1/2M)-R]^+$ y $[\text{P}^{\text{h}}\text{LAI}(\text{R})_2\text{Al}(\text{R})]^+$ (R = Me, Et, t Bu) en 599 y 655 m/z para **8**($\text{P}^{\text{h}}\text{L}^1\text{H}^{\text{O}_2}$), 613 y 697 m/z para **9**($\text{P}^{\text{h}}\text{L}^1\text{H}^{\text{O}_2}$), y en 641 y 781 m/z para **10**($\text{P}^{\text{h}}\text{L}^1\text{H}^{\text{O}_2}$).

Además, el espectro de RMN de ^1H de **10**($\text{P}^{\text{h}}\text{L}^1\text{H}^{\text{O}_2}$) (Figura 5.18) exhibe las señales características de los átomos de hidrógeno del grupo naftaleno y de los grupos fenilos en la región aromática. En este sentido, destaca el desdoblamiento de las señales correspondiente a los hidrógenos *orto* y *meta* de los grupos fenilo, los cuales aparecen como dos multipletes en δ 8.12 y 7.46 ppm (*o*-H) y en δ 5.96 y 7.25 ppm (*m*-H). Asimismo, se observa una señal en δ 3.55 ppm correspondiente a los grupos NH y las señales en δ 0.35, 1.28 y 2.25 ppm correspondientes al sistema de espín de los grupos Al t Bu $_2$. La relación entre las señales del ligante y las de los grupos Al t Bu $_2$ es consistente con la estructura propuesta para este compuesto.

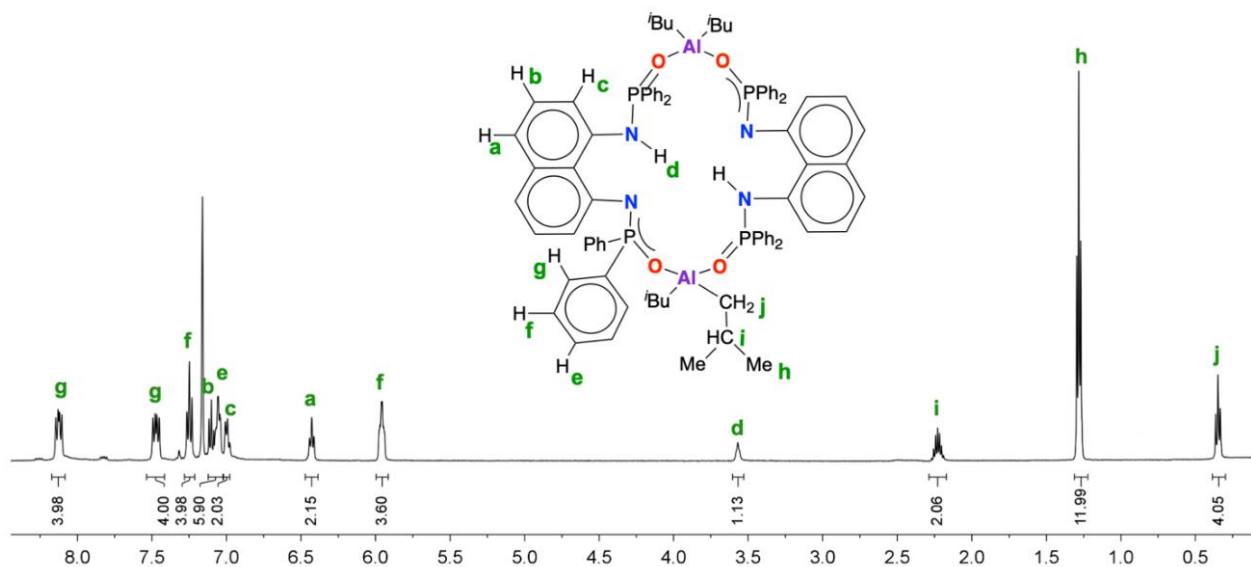


Figura 5.18 Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) C_6D_6 a 25 $^\circ\text{C}$ para **10**($\text{P}^{\text{h}}\text{L}^1\text{H}^{\text{O}_2}$).

Por otra parte, con el propósito de conocer la influencia de la acidez del centro metálico sobre los patrones de reactividad ligante $\text{P}^{\text{h}}\text{L}^1\text{H}_2$ (**1**), se estudió la reacción de **1** frente a los reactivos de organoaluminio, AlMe_2Cl y AlEt_2Cl (**Esquema 5.4**). En este sentido, se utilizó una relación metal:ligante

de 2:1 en tolueno a -30°C con el propósito de aislar los isómeros cinéticos de esta reacción. El análisis a través de espectroscopía de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los productos de reacción reveló mezclas inseparables y complejas de productos. Lo anterior puede racionalizarse en términos de una mayor reactividad de las especies formadas ocasionada por el incremento en la acidez de los centros metálicos debido a la presencia de un átomo de cloro enlazado al metal. Además, la presencia de dos sustituyentes distintos sobre el átomo de aluminio puede contribuir también al aumento de la anisotropía en la molécula, ocasionando un aumento en el número de señales en los espectros de RMN.

No obstante, fue posible la obtención de monocristales de $\mathbf{8Cl}(\text{PhL}^1\text{H}^{\text{O}_2})$ y $\mathbf{9Cl}(\text{PhL}^1\text{H}^{\text{O}_2})$ a partir de su cristalización de la mezcla de productos en benceno. Los compuestos $\mathbf{8Cl}(\text{PhL}^1\text{H}^{\text{O}_2})$ y $\mathbf{9Cl}(\text{PhL}^1\text{H}^{\text{O}_2})$ exhiben arreglos estructurales análogos a los observados en $\mathbf{8}(\text{PhL}^1\text{H}^{\text{O}_2})$ y $\mathbf{9}(\text{PhL}^1\text{H}^{\text{O}_2})$ (*vide infra*). Los compuestos $\mathbf{8Cl}(\text{PhL}^1\text{H}^{\text{O}_2})$ y $\mathbf{9Cl}(\text{PhL}^1\text{H}^{\text{O}_2})$ se caracterizaron por espectroscopía de IR(ATR), espectrometría de masas (IE) y estudios de difracción de rayos X de monocristal.

En los espectros de IR(ATR) de $\mathbf{8Cl}(\text{PhL}^1\text{H}^{\text{O}_2})$ y $\mathbf{9Cl}(\text{PhL}^1\text{H}^{\text{O}_2})$ se observa una banda ancha en la región de $\tilde{\nu}$ 3100–3300 cm^{-1} atribuida al estiramiento del grupo N–H, el cual forma parte de un enlace de hidrógeno (*vide infra*). Además, se observan dos bandas intensas señales características de los grupos P=O(Al) y P=O, en $\tilde{\nu}$ 1072 y 1106 cm^{-1} para $\mathbf{8Cl}(\text{PhL}^1\text{H}^{\text{O}_2})$ y en $\tilde{\nu}$ 1070 y 1105 cm^{-1} para $\mathbf{9Cl}(\text{PhL}^1\text{H}^{\text{O}_2})$, respectivamente.

Los espectros de masas de $\mathbf{8Cl}(\text{PhL}^1\text{H}^{\text{O}_2})$ y $\mathbf{9Cl}(\text{PhL}^1\text{H}^{\text{O}_2})$ no muestran los iones moleculares $[M]^+$ debido a las limitaciones técnicas del equipo. Sin embargo, se observaron los picos con patrones isotópicos correspondientes a los fragmentos 583 $[\text{PhLAl}]^+$ y 618 m/z $[\text{PhLAlCl}]^+$.

5.2.5.1. Estructuras cristalinas de $\mathbf{8}(\text{PhL}^1\text{H}^{\text{O}_2})$, $\mathbf{9}(\text{PhL}^1\text{H}^{\text{O}_2})$, $\mathbf{8Cl}(\text{PhL}^1\text{H}^{\text{O}_2})$ y $\mathbf{9Cl}(\text{PhL}^1\text{H}^{\text{O}_2})$.

Los compuestos $\mathbf{8}(\text{PhL}^1\text{H}^{\text{O}_2})$ y $\mathbf{9}(\text{PhL}^1\text{H}^{\text{O}_2})$ cristalizaron de soluciones de benceno (de las mezclas de los isómeros cinéticos y termodinámicos que los anteceden) con dos moléculas y media de benceno para $\mathbf{8}(\text{PhL}^1\text{H}^{\text{O}_2})$ y media molécula para $\mathbf{9}(\text{PhL}^1\text{H}^{\text{O}_2})$ en la unidad asimétrica. Asimismo, los compuestos $\mathbf{8Cl}(\text{PhL}^1\text{H}^{\text{O}_2})$ y $\mathbf{9Cl}(\text{PhL}^1\text{H}^{\text{O}_2})$ cristalizaron de soluciones de benceno de la mezcla de los isómeros con dos moléculas y media de benceno en la unidad asimétrica.

Todos los compuestos son isoestructurales mientras que $\mathbf{8}(\text{PhL}^1\text{H}^{\text{O}_2})$ y $\mathbf{8Cl}(\text{PhL}^1\text{H}^{\text{O}_2})$ son isomorfos (además de tener la misma estructura tienen el mismo grupo espacial y celda unitaria a excepción de 1 o 2 átomos). Las estructuras cristalinas de los sistemas dinucleares $\mathbf{8}(\text{PhL}^1\text{H}^{\text{O}_2})$ y $\mathbf{9}(\text{PhL}^1\text{H}^{\text{O}_2})$ se encuentran en la **Figura 5.19** mientras que aquéllas de $\mathbf{8Cl}(\text{PhL}^1\text{H}^{\text{O}_2})$ y $\mathbf{9Cl}(\text{PhL}^1\text{H}^{\text{O}_2})$ se presenta en la

Figura 5.20. En la **Tabla 5.4** se presentan las distancias y ángulos selectos para **8**(^{Ph}L¹H^{O₂}), **9**(^{Ph}L¹H^{O₂}), **8Cl**(^{Ph}L¹H^{O₂}) y **9Cl**(^{Ph}L¹H^{O₂}) mientras que en la **Tabla A.4** del apéndice se enlistan los detalles cristalográficos y de refinamiento de estos compuestos.

Las estructuras de **8**(^{Ph}L¹H^{O₂}), **9**(^{Ph}L¹H^{O₂}), **8Cl**(^{Ph}L¹H^{O₂}) y **9Cl**(^{Ph}L¹H^{O₂}) exhiben un sistema bimetalíco cíclico de 20 miembros. En estos compuestos, los átomos del fragmento Al₂O₂P₂ se encuentran en un arreglo casi plano con una desviación media del plano (Δ) entre 0.02–0.09 Å. Este plano es casi perpendicular (85.1°–89.2°) al plano formado por los átomos N(1)-C(9)-C(1)-C(10)-N(2) del grupo naftaleno ($\Delta = 0.03$ –0.06 Å).

Otra característica relevante de las estructuras es la presencia de dos enlaces de hidrógeno intramoleculares N–H...N promovidos por la rigidez de la estructura del naftaleno. Los enlaces de hidrógeno N–H...N exhiben un distancia promedio N...N de 2.573(2) Å y un ángulo de enlace promedio N–H...N de 147(2)° (**Tabla 5.4**), sugiriendo la existencia de un enlace de fuerza moderada de acuerdo con la clasificación de Steed y Atwood [$d(A...D) = 2.5$ –3.2 Å; $\angle(D-H...A) = 130$ –180°].⁸⁴

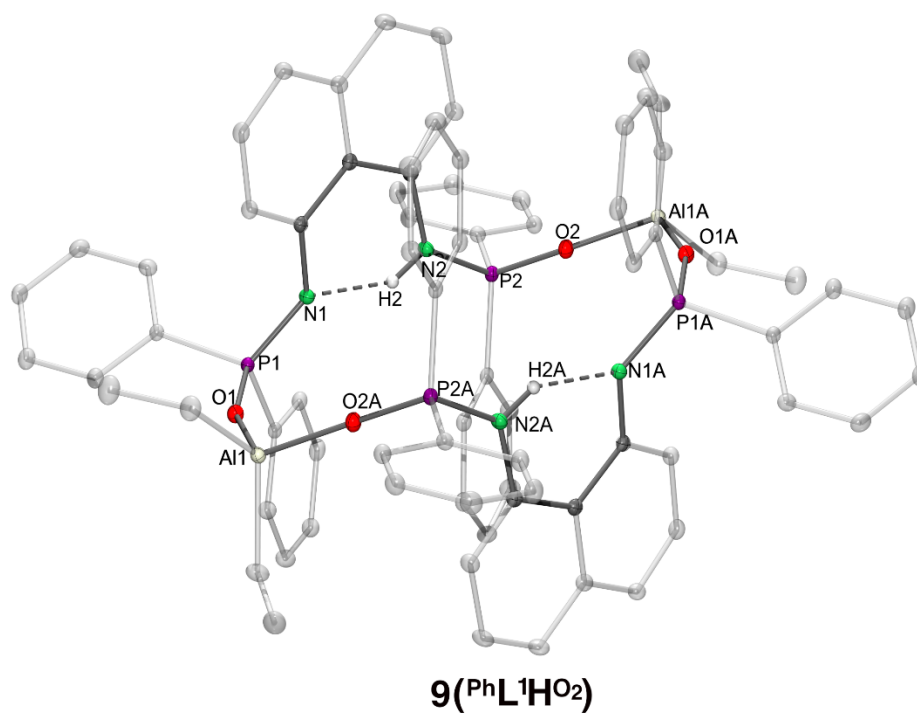
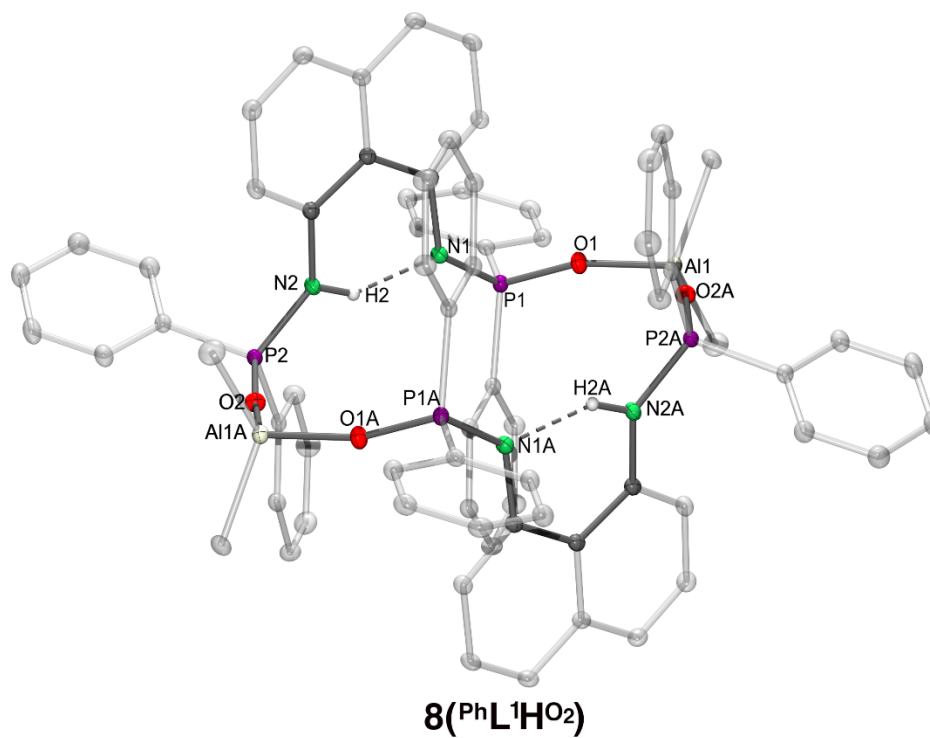


Figura 5.19 Estructuras cristalinas de **8(PhL'H₂O₂)** y **9(PhL'H₂O₂)** con elipsoides térmicos al 30% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno (con excepción de aquellos grupos NH) se han eliminado para mayor claridad.

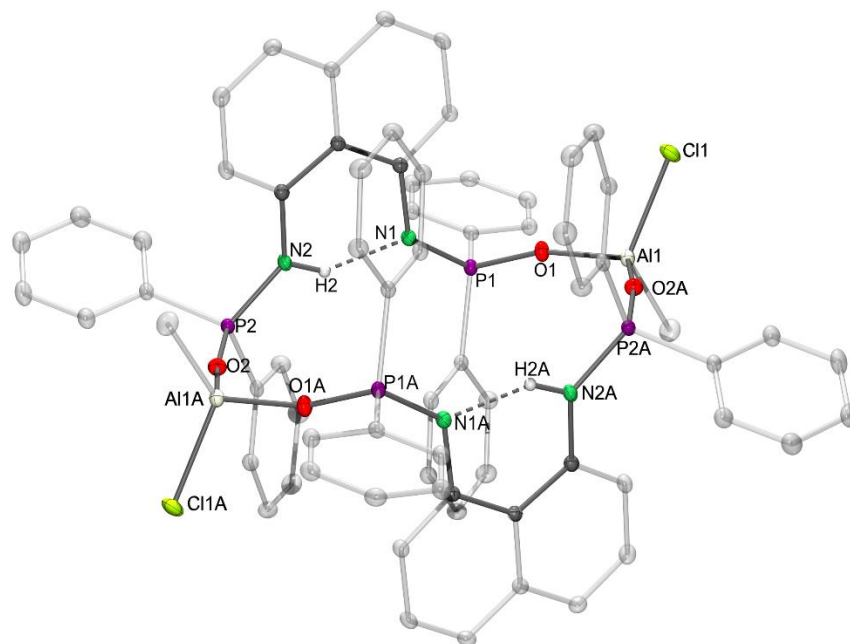
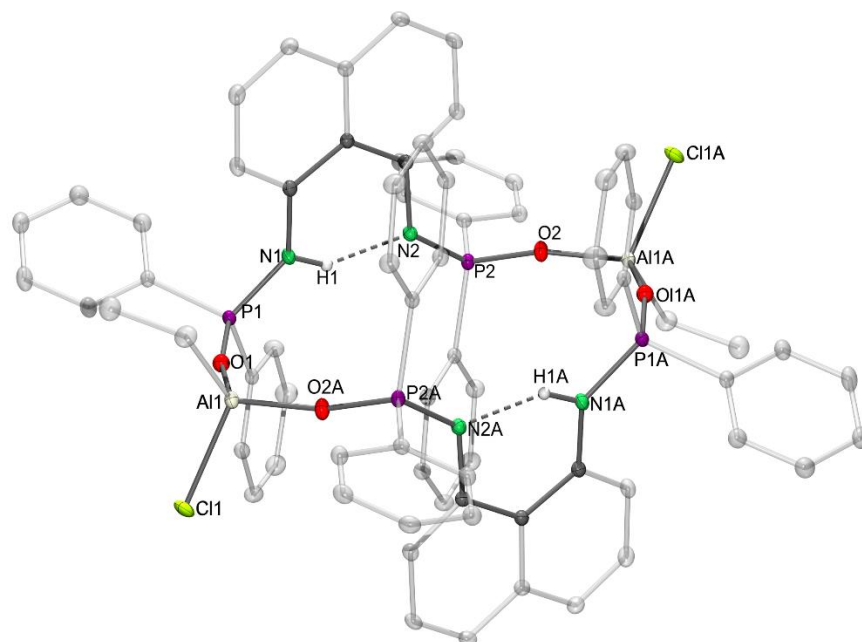
**8Cl(PhL'H₂O₂)****9Cl(PhL'H₂O₂)**

Figura 5.20 Estructuras cristalinas de **8Cl(PhL'H₂O₂)** y **9Cl(PhL'H₂O₂)** con elipsoides térmicos al 30% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno (con excepción de aquéllos del grupo NH) se han eliminado para mayor claridad.

Tabla 5.4 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace selectos para **8**(^{Ph}L¹H^{O₂}), **9**(^{Ph}L¹H^{O₂}), **8Cl**(^{Ph}L¹H^{O₂}) y **9Cl**(^{Ph}L¹H^{O₂}).

	8 (^{Ph} L ¹ H ^{O₂})	8Cl (^{Ph} L ¹ H ^{O₂})	9 (^{Ph} L ¹ H ^{O₂})	9Cl (^{Ph} L ¹ H ^{O₂})
Al–O	1.769(1)	1.738(1)	1.777(1)	1.743(1)
	1.792(1)	1.754(1)	1.796(1)	1.765(1)
P–N(H)	1.619(1)	1.618(1)	1.622(1)	1.618(1)
P–N	1.591(1)	1.589(1)	1.590(1)	1.591(1)
P–O	1.511(1)	1.519(1)	1.512(1)	1.520(1)
	1.530(1)	1.541(1)	1.530(1)	1.539(1)
Al...Al	9.23	9.09	9.33	9.08
NH...N	1.81(1)	1.81(1)	1.80(1)	1.81(1)
N...N	2.576(1)	2.577(2)	2.567(1)	2.572(2)
N–H(N)	0.85(1)	0.86(1)	0.87	0.86(1)
O–Al–O	103.6(1)	106.9(1)	104.0(1)	106.7(1)
O–P–N	117.2(1)	116.4(1)	119.7(1)	116.4(1)
	116.8(1)	116.2(1)	114.0(1)	116.2(1)
N–H...N	148(2)	147(1)	146(1)	147(2)

Por otra parte, la distancia de los enlaces N(H)–P [promedio: 1.619(1) Å] son ligeramente mayores a aquellas correspondientes a los átomos de N desprotonados, N–P [promedio: 1.590(1) Å]. Sin embargo, el primer valor es menor a la distancia promedio informado para un enlace sencillo N–P (1.66 Å)⁴⁷ pero mayor a la distancia promedio para un enlace doble P=N (1.46 Å).⁴⁷ De manera similar, los enlaces P=O correspondientes a los fragmentos N(H)P=O [promedio: 1.515(1) Å] son ligeramente menores a aquellos en los fragmentos NP=O [promedio: 1.535(1) Å], este último es mayor al valor promedio para un enlace doble P=O (1.50 Å).⁴⁷ Asimismo, las distancias de enlace Al–O no son simétricas, observándose distancias de enlace promedio Al–O de 1.755(1) y 1.777(1) Å para los fragmentos Al–OPN y Al–OPN(H), respectivamente. Sin embargo, todos los átomos de N muestran una geometría plana [$\Sigma(\angle X-N-Y) = 359-360^\circ$]. Lo anterior sugiere que sólo existe un ligero incremento en la deslocalización electrónica $N^{\ominus}=P^{\ominus}=O$ para el fragmento N–P=O comparado con el N(H)–P=O.

Además, la deslocalización electrónica del ligante al centro metálico no se ve afectada de manera significativa con la presencia de los átomos de cloro enlazados al átomo de aluminio. Este comportamiento contrasta con el comportamiento observado en la estabilidad de los isómeros cinéticos

y termodinámicos que antecede a la formación de $8\text{Cl}(\text{PhL}^1\text{H}^{\text{O}_2})$ y $9\text{Cl}(\text{PhL}^1\text{H}^{\text{O}_2})$, los cuales son mucho más reactivos que los análogos no clorados.

5.3. Estudio de la reactividad de la bis(diisopropiloxofosfinoil)naftilendiamina ${}^{\text{iPr}}\text{L}^1\text{H}_2$ (**2**) frente a reactivos organometálicos de aluminio y galio.

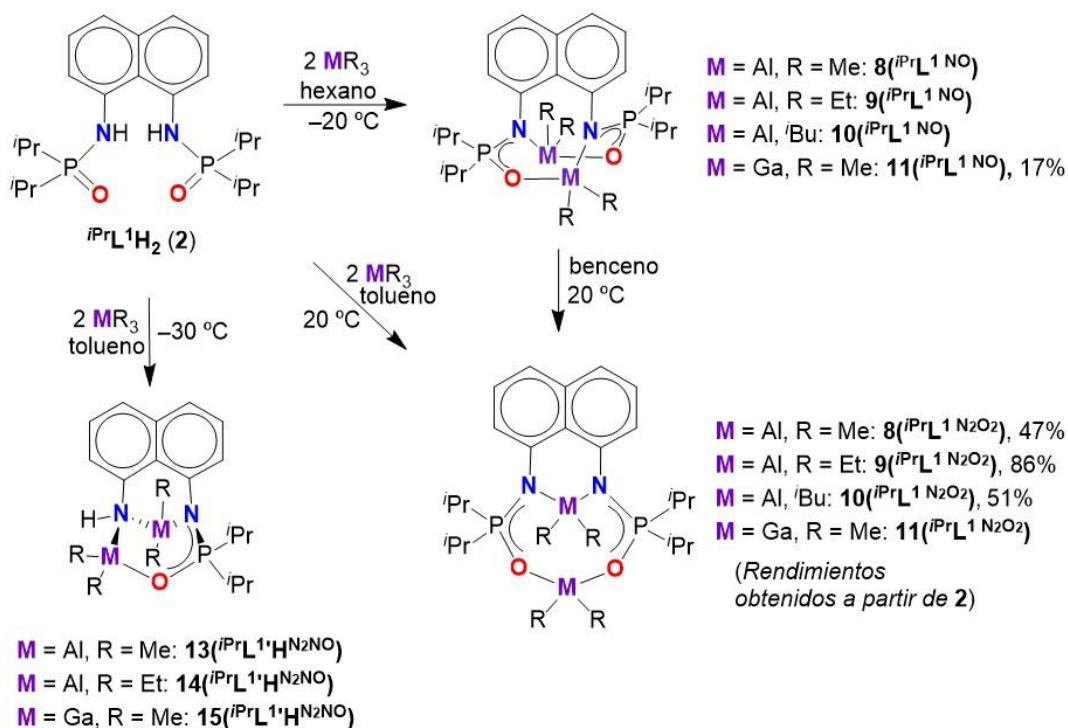
Es importante hacer notar que, para efectos de consistencia, en esta sección se seguirá con las abreviaturas utilizadas para identificar la forma de coordinación de los ligantes en los sistemas dinucleares ${}^{\text{R}}\text{L}^1\text{NO}$ y ${}^{\text{R}}\text{L}^1\text{N}_2\text{O}_2$. Para tal efecto, se mantendrán los números **8–11** representando los grupos AlMe_2 , AlEt_2 , Al^iBu_2 y GaMe_2 , respectivamente.

Con el propósito de estudiar la influencia de las propiedades electrónicas y estéricas del ligante en la formación de los isómeros de enlace ${}^{\text{R}}\text{L}^1\text{NO}$ y ${}^{\text{R}}\text{L}^1\text{N}_2\text{O}_2$ para los compuestos dinucleares, se estudiaron las reacciones entre el ligante ${}^{\text{iPr}}\text{L}^1\text{H}_2$ (**2**) y MR_3 ($\text{M} = \text{Al}$, $\text{R} = \text{Me}$, Et , ${}^i\text{Bu}$; $\text{M} = \text{Ga}$, $\text{R} = \text{Me}$). En este contexto, es posible anticipar que la presencia de los grupos isopropilos incrementará el carácter nucleofílico del átomo de nitrógeno lo cual acorde con el mecanismo propuesto, aumentará la tendencia a la formación del isómero termodinámico de tipo ${}^{\text{iPr}}\text{L}^1\text{N}_2\text{O}_2$.

5.2.4. Preparación de sistemas dinucleares con aluminio y galio con ${}^{\text{iPr}}\text{L}^1\text{H}_2$ (**2**).

Se hizo reaccionar al ligante ${}^{\text{iPr}}\text{L}^1\text{H}_2$ (**2**) con AlR_3 ($\text{R} = \text{Me}$, Et , ${}^i\text{Bu}$) en tolueno a -20°C por 1h utilizando una relación molar 1:2. Lo anterior se realizó con el objeto de dirigir la reacción hacia la formación de los isómeros cinéticos ${}^{\text{iPr}}\text{L}_1\text{NO}$. No obstante, aún bajo estas condiciones se produjo una mezcla de los isómeros cinéticos **8–10**(${}^{\text{iPr}}\text{L}^1\text{NO}$) y termodinámicos **8–10**(${}^{\text{iPr}}\text{L}^1\text{N}_2\text{O}_2$). En contraste, la reacción de ${}^{\text{iPr}}\text{L}^1\text{H}_2$ (**2**) con GaMe_3 bajo las condiciones anteriores permitió aislar el isómero cinético **11**(${}^{\text{iPr}}\text{L}^1\text{NO}$) con 17% en conjunto con las materias primas (**Esquema 5.5**). No obstante, si se permite que el tiempo de reacción se prolongue (4–8h) se observa la formación del isómero termodinámico **11**(${}^{\text{iPr}}\text{L}^1\text{N}_2\text{O}_2$) acompañado de productos de descomposición.

Sin embargo, cuando ${}^{\text{iPr}}\text{L}^1\text{H}_2$ (**2**) se hizo reaccionar AlR_3 ($\text{M} = \text{Al}$, $\text{R} = \text{Me}$, Et , ${}^i\text{Bu}$) en tolueno a 20°C durante una 1 h, se observó la formación de los isómeros termodinámicos ${}^{\text{iPr}}\text{L}^1\text{N}_2\text{O}_2$ con rendimientos que oscilan entre el 47 al 86% (**Esquema 5.5**). Es importante destacar que los rendimientos de los productos fueron bajos debido a la dificultad de cristalizar los compuestos dada su alta solubilidad en disolventes orgánicos. Además, debido a la imposibilidad de obtener los isómeros cinéticos **8–10**(${}^{\text{iPr}}\text{L}^1\text{NO}$) de forma pura, no fue posible calcular sus rendimientos.



Esquema 5.5 Reactividad de $iPrL^1H_2$ (2) frente a reactivos organometálicos de aluminio y galio.

Es importante resaltar que cuando las mezclas de isómeros cinéticos y termodinámicos de **8–11** permanecen en solución (tolueno, benceno o THF) a temperatura ambiente por 24–48 h, se aíslan los isómeros termodinámicos **8–10**($iPrL^1N_2O_2$) como los únicos productos. Esto marca una diferencia sustancial con respecto al comportamiento de los isómeros cinéticos **8–10**(PhL^1NO) derivados del ligante **1**, ya que la conversión a los isómeros termodinámicos no se lleva a cabo completamente bajo las mismas condiciones (únicamente entre el 50–90%).

Cabe destacar que el comportamiento observado con estos compuestos apoya el mecanismo de reacción propuesto en la **sección 5.2.4** para la isomerización de los sistemas dinucleares. En este sentido, el efecto inductivo de los grupos isopropilos enlazados a los átomos de fósforo promueven el incremento en la nucleofilia del N, facilitando el ataque nucleofílico de éste hacia el átomo aluminio.

Los compuestos **8–10**($iPrL^1N_2O_2$) y **11**($iPrL^1NO$) son sólidos sensibles al aire, solubles en tolueno, benceno y THF, ligeramente solubles en hexano y pentano.

Por otra parte, cuando se estudió la reacción de **2** con $AlMe_3$ a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ en tolueno, se obtuvo una mezcla de los isómeros junto con otros subproductos. En este sentido, durante la purificación del crudo de la reacción fue posible obtener una pequeña cantidad de monocristales (<5 %) los cuales fueron identificados como el sistema dinuclear **13**($iPrL^1HN_2NO$). En este arreglo, el ligante se coordina de manera

$N\cap N'$ a un centro metálico mientras que el segundo metal se enlaza de manera $N\cap O$. Este compuesto exhibe un sistema anular bimetálico de seis miembros donde se evidencia la pérdida de un grupo $P(O)Pr_2$ procedente de la escisión de un enlace $N-P$ (**Esquema 5.5**). En la literatura se ha informado un ejemplo describiendo la ruptura de un enlace $N-P(V)$ promovido por un centro metálico de magnesio, el cual procede a través de una reacción de hidrólisis.⁸⁷

Esto sugiere que la formación de **13**($iPrL^1H^{N_2O}$) procede debido a la presencia accidental de agua en la reacción. Lo anterior explicaría la presencia del grupo $N-H$ en la molécula y el bajo rendimiento con el cual se obtuvo este compuesto. Esto se confirmó con la identificación de **14**($iPrL^1H^{N_2NO}$) y **15**($iPrL^1H^{N_2NO}$) en cantidades pequeñas (~5%) hasta trazas (<1%) a través de espectroscopia de RMN de 1H y $^{31}P\{^1H\}$, a partir de las reacciones de **2** con $AlEt_3$ y $GaMe_3$, respectivamente. Finalmente, la caracterización estructural de **13–15**($iPrL^1H^{N_2NO}$) se presenta en la **sección 5.4** donde también se discute la estrategia sintética utilizada para incrementar los rendimientos de estos compuestos.

5.3.2. Caracterización espectroscópica de sistemas dinucleares **8–11**($iPrL^1NO$) y **8–11**($iPrL^1N_2O_2$).

Los compuestos **8–10**($iPrL^1N_2O_2$) y **11**($iPrL^1NO$) se caracterizaron a través de las técnicas analíticas comunes; espectroscopía de IR, RMN de 1H y $^{31}P\{^1H\}$, espectrometría de masas (IE) y para el caso de **8–10**($iPrL^1N_2O_2$), también a través del estudio de difracción de rayos X de monocristal. Sin embargo, debido a la imposibilidad de aislar los isómeros cinéticos **8–10**($iPrL^1NO$) y el isómero termodinámico **11**($iPrL^1N_2O_2$) de manera analíticamente pura, sólo fue posible caracterizarlos a través de espectroscopía de RMN de 1H y $^{31}P\{^1H\}$. En este sentido, en la **Figura 5.21** se exhibe a modo de ejemplo, la mezcla de los isómeros cinético **8**($iPrL^1NO$) y termodinámico **8**($iPrL^1N_2O_2$) obtenidos a partir de la reacción de **2** y $AlMe_3$ (1:2) en tolueno a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ según las condiciones discutidas anteriormente.

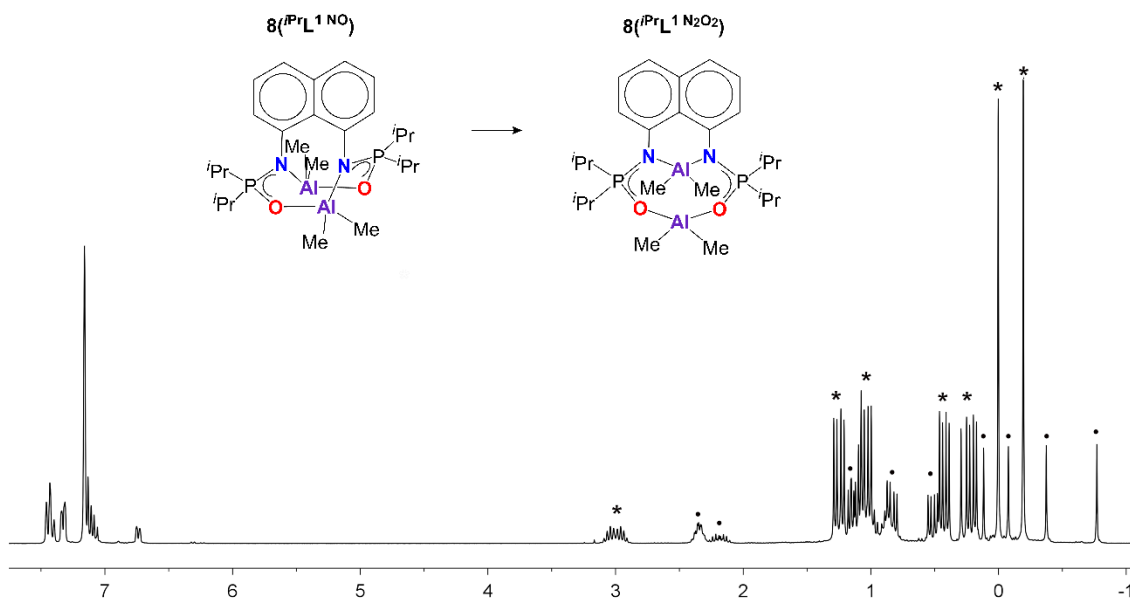


Figura 5.21 Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) en C_6D_6 a 25°C del producto obtenido de la reacción de **2** con AlMe_3 mostrando los isómeros $\mathbf{8}(\text{iPrL}^1\text{NO})$ y $\mathbf{8}(\text{iPrL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$, las señales características de los compuestos se encuentran marcadas con (*) y (•), respectivamente.

Por otra parte, los compuestos $\mathbf{8-10}(\text{iPrL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$ presentaron las señales características de los isómeros termodinámicos. De manera similar a lo que ocurre con los isómeros termodinámicos $\mathbf{8-10}(\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$, los compuestos $\mathbf{8-10}(\text{iPrL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$ exhiben una señal para cada grupo R enlazados a los átomos de aluminio ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{iBu}$). En la **Figura 5.22** se muestra el espectro de RMN de ^1H del isómero $\mathbf{8}(\text{iPrL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$ se observan las cuatro señales sencillas en $\delta -0.77, -0.38, -0.08$ y 0.12 ppm, atribuidas a los grupos AlMe_2 . Asimismo, en la **Figura 5.23** se presenta el espectro bidimensional COSY- $^1\text{H}, ^1\text{H}$ de $\mathbf{8}(\text{iPrL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$.

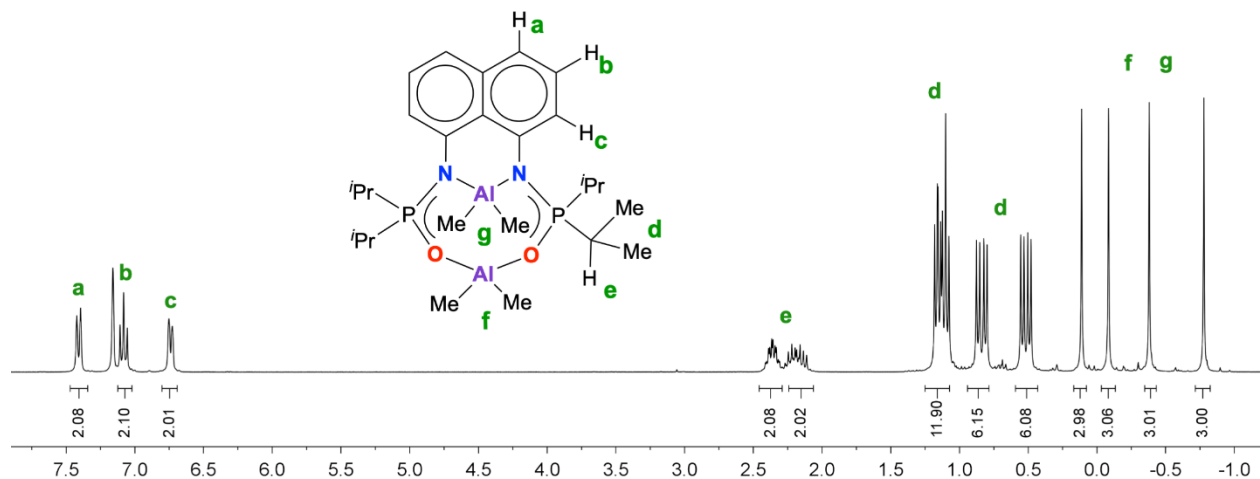


Figura 5.22 Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) de **8** ($i^{\text{Pr}}\text{L}^1\text{N}_2\text{O}_2$) a 25°C en C_6D_6 .

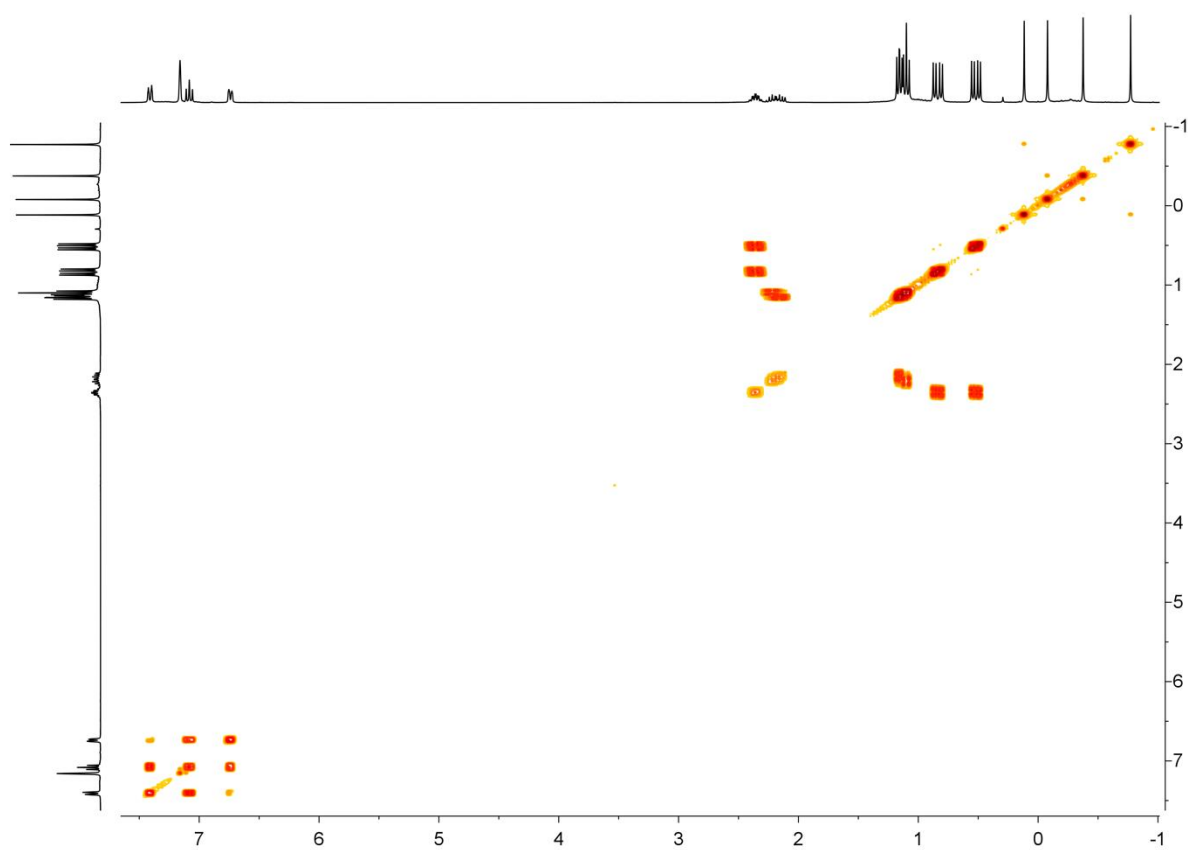


Figura 5.23 Espectro 2D COSY- ^1H , ^1H (300 MHz) de **8** ($i^{\text{Pr}}\text{L}^1\text{N}_2\text{O}_2$) a 25°C en C_6D_6 .

Asimismo, en las **Figuras A22–A24** del apéndice se presentan los espectros de RMN de ^1H de **9**($^i\text{PrL}^1\text{N}_2\text{O}_2$) y **10**($^i\text{PrL}^1\text{N}_2\text{O}_2$), exhibiendo las características típicas de los isómeros termodinámicos, así como el experimento de 2D COSY- $^1\text{H}\{^1\text{H}\}$ de **9**($^i\text{PrL}^1\text{N}_2\text{O}_2$).

En contraste, el espectro de RMN de ^1H para **11**($^i\text{PrL}^1\text{NO}$) exhibió la huella espectroscópica característica de los isómeros cinéticos consistente en la presencia de dos señales para los cuatro grupos R unidos al metal apareciendo en δ 0.06 y 0.25 ppm (**Figura 5.24**).

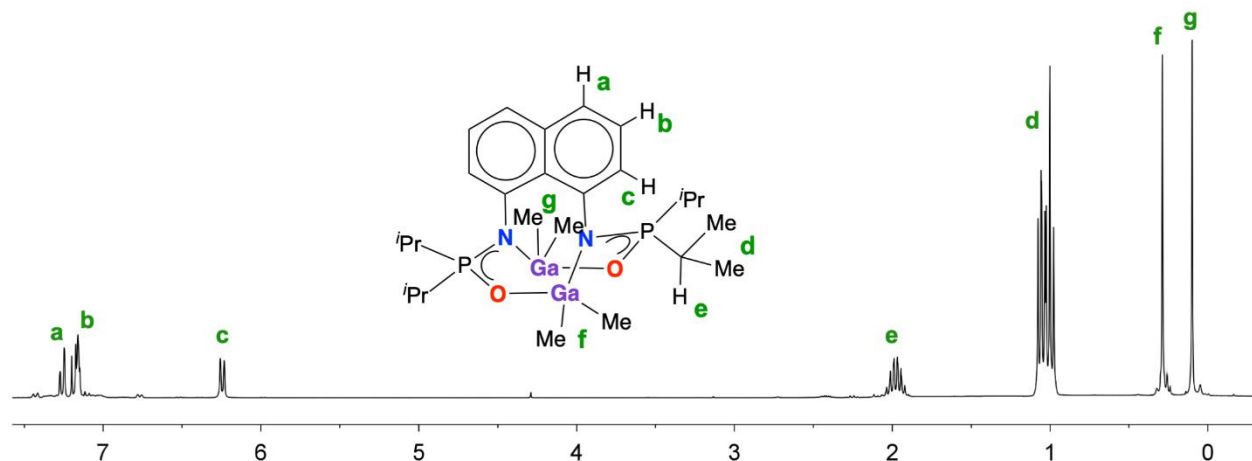


Figura 5.24 Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) de **11**($^i\text{PrL}^1\text{NO}$) en C_6D_6 medido a 25°C .

Por otra parte, los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **8–10**($^i\text{PrL}^1\text{N}_2\text{O}_2$) y **11**($^i\text{PrL}^1\text{NO}$) exhiben una señal sencilla en δ 56.8, 56.5, 56.8 y 53.0 ppm, respectivamente.

Los espectros de IR(ATR) de **8–10**($^i\text{PrL}^1\text{N}_2\text{O}_2$) y **11**($^i\text{PrL}^1\text{NO}$) exhiben las bandas de estiramiento $\nu\text{P}=\text{O}(\text{M})$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) en alrededor de $\tilde{\nu}$ 1280 cm^{-1} mientras que se observan bandas alrededor de $\tilde{\nu}$ 1120 cm^{-1} correspondientes al estiramiento $\nu\text{P}-\text{N}$, sugiriendo la existencia de una deslocalización $\text{P}=\text{N}$.

Los espectros de masas (IE) de **8–10**($^i\text{PrL}^1\text{N}_2\text{O}_2$) mostraron los picos con las contribuciones isotópicas correspondientes a los fragmentos $[\text{M}-\text{R}]^+$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, ^i\text{Bu}$) en 519, 561 y 674 m/z , respectivamente. Asimismo, el espectro de masas (IE) de **11**($^i\text{PrL}^1\text{NO}$) exhibe el pico con la contribución isotópica correspondiente en 695 m/z atribuido al fragmento $[\text{M}-\text{Me}]^+$.

5.3.3. Estructuras cristalinas de los sistemas dinucleares **8–10**($^i\text{PrL}^1\text{N}_2\text{O}_2$).

Los compuestos **8–10**($^i\text{PrL}^1\text{N}_2\text{O}_2$) cristalizaron de soluciones concentradas de benceno a temperatura ambiente con una molécula, una molécula y media molécula de benceno, y con una molécula en la unidad asimétrica, respectivamente. Las estructuras cristalinas de estos compuestos se presentan en la **Figura 5.25** y los detalles de su refinamiento se enlistan en la **Tabla A5** del

apéndice. Además, las distancias y ángulos de enlace selectos de **8–10**($iPrL^1 N_2O_2$) se enlistan en la **Tabla 5.5**.

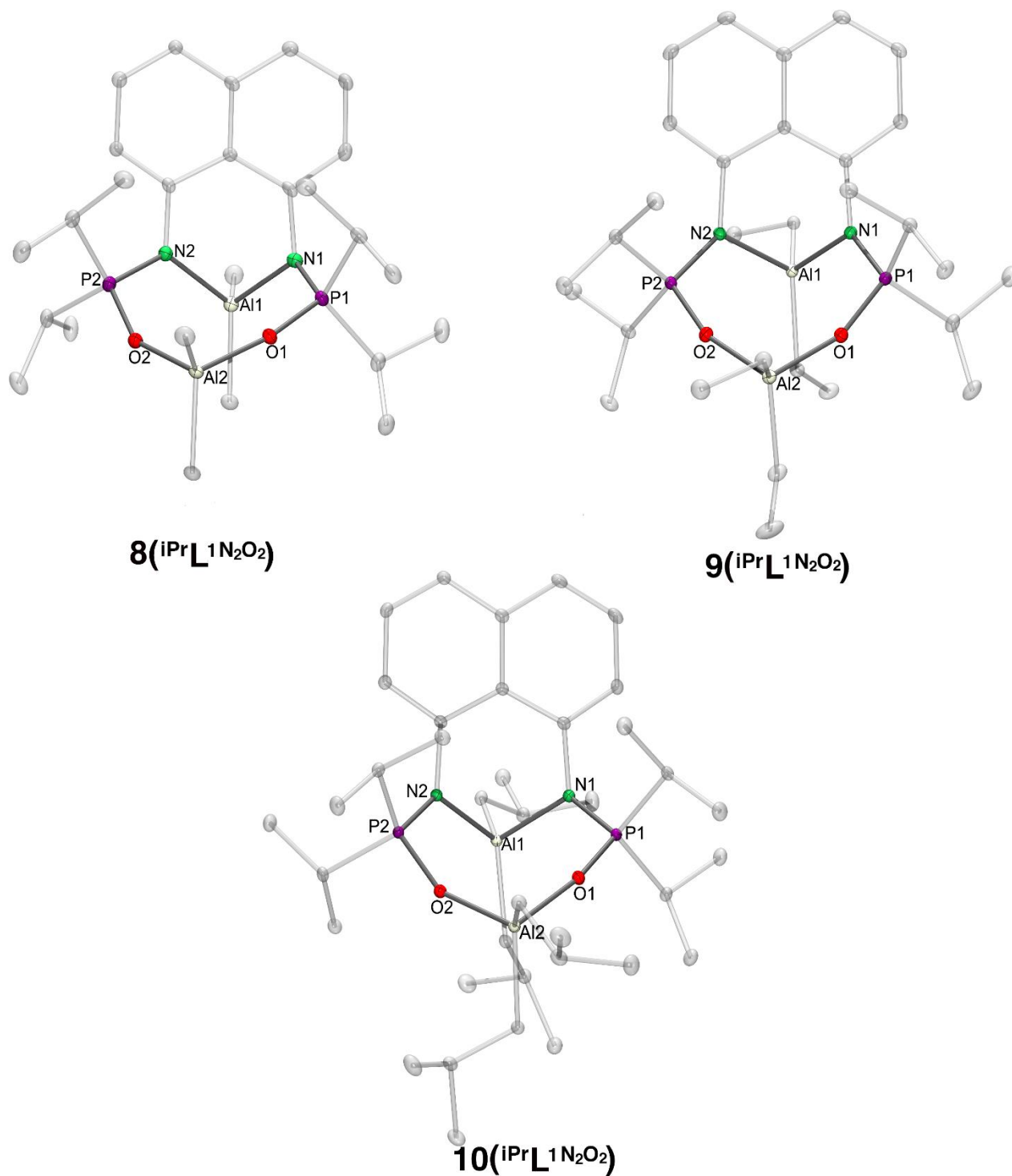


Figura 5.25 Estructuras cristalinas de **8–10**($iPrL^1 N_2O_2$) con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad, los hidrógenos se han omitido para mayor claridad.

Tabla 5.5 Distancias de enlace (Å) y ángulos ($^{\circ}$) seleccionados para los compuestos **8–10**($iPrL^1 N_2O_2$).

Compuesto	8 ($iPrL^1 N_2O_2$)	9 ($iPrL^1 N_2O_2$)-0.5 benceno	10 ($iPrL^1 N_2O_2$)
Al–N	1.918(1), 1.919(1)	1.914(1), 1.937(1)	1.934(1), 1.930(1)
Al–O	1.797(1), 1.802(1)	1.793(1), 1.794(1)	1.812(1), 1.802(1)
P–N	1.625(1), 1.622(1)	1.626(1), 1.629(1)	1.627(1), 1.629(1)
P–O	1.527(1), 1.525(1)	1.528(1), 1.525(1)	1.530(1), 1.527(1)
M...M	4.12	4.15	4.14
N–Al–N	91.0(1)	91.5(1)	91.2(1)
O–Al–O	103.5(1)	102.8(1)	102.7(1)
O–P–N	113.3(1), 110.2(1)	112.1(1), 112.2(1)	110.7(1), 112.9(1)

Los compuestos **8–10**($iPrL^1 N_2O_2$) exhiben distancias de enlace Al–N y Al–O comparables con los isómeros termodinámicos **8–10**($PhL^1 N_2O_2$). Las distancias Al...Al en **8–10**($iPrL^1 N_2O_2$) se encuentran entre 4.12–4.15 Å y son comparables con las encontradas en los isómeros termodinámicos **8–10**($PhL^1 N_2O_2$) (4.15–4.26 Å). Además, similar a lo observado en **8–10**($PhL^1 N_2O_2$), el fragmento naftaleno para los compuestos **8–10**($iPrL^1 N_2O_2$) es esencialmente plano con una desviación media del plano (Δ) correspondiente a 0.04, 0.03 y 0.04 Å, respectivamente. Asimismo, los átomos de aluminio enlazados a los átomos de nitrógeno del naftaleno en **8–10**($iPrL^1 N_2O_2$), se encuentran ubicados por arriba del plano del naftaleno a 1.09, 1.10 y 1.12 Å, respectivamente.

En general, **8–10**($iPrL^1 N_2O_2$) exhiben las mismas características estructurales de aquellas encontradas en **8–10**($PhL^1 N_2O_2$). Los parámetros geométricos del núcleo inorgánico en los compuestos **8–10**($iPrL^1 N_2O_2$) son comparables entre sí y con aquellos observados en los compuestos análogos **8–10**($PhL^1 N_2O_2$). La única excepción ocurre en las distancias de enlace P–N (promedio: 1.626 Å), las cuales son ligeramente más largas que aquellas de los compuestos **8–10**($PhL^1 N_2O_2$) (1.611 Å) (**Figura 5.26**). Sin embargo, las longitudes del enlace P=O (promedio: 1.528 Å) en **8–10**($iPrL^1 N_2O_2$) son comparables con aquellas en **8–10**($PhL^1 N_2O_2$) (promedio: 1.519 Å). Lo anterior sugiere que la elongación de enlace P–N en **8–10**($iPrL^1 N_2O_2$) comparada con aquella en **8–10**($PhL^1 N_2O_2$), está ocasionada por el impedimento estérico de los grupos isopropilo unidos a los átomos de fósforo, y no como una consecuencia de una menor deslocalización de la densidad electrónica en el fragmento N–P–O.

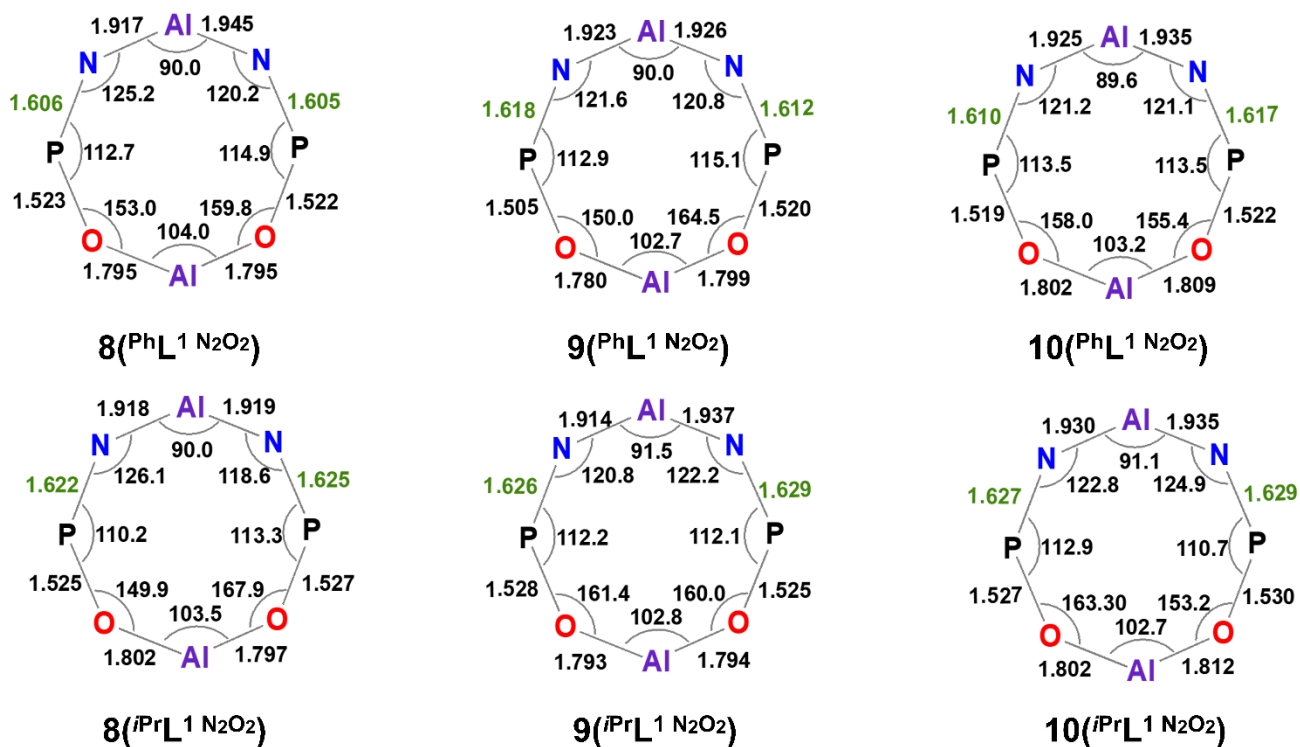


Figura 5.26 Comparación entre los parámetros geométricos (Å,°) de los anillos inorgánicos en los isómeros termodinámicos **8–10**(*i*PrL¹N₂O₂) y **8–10**(PhL¹N₂O₂).

5.4. Estudio de la reactividad del diisopropiloxofosfinoilnaftilendiamina *i*PrL¹H₃ (**3**) con reactivos organometálicos de aluminio y galio

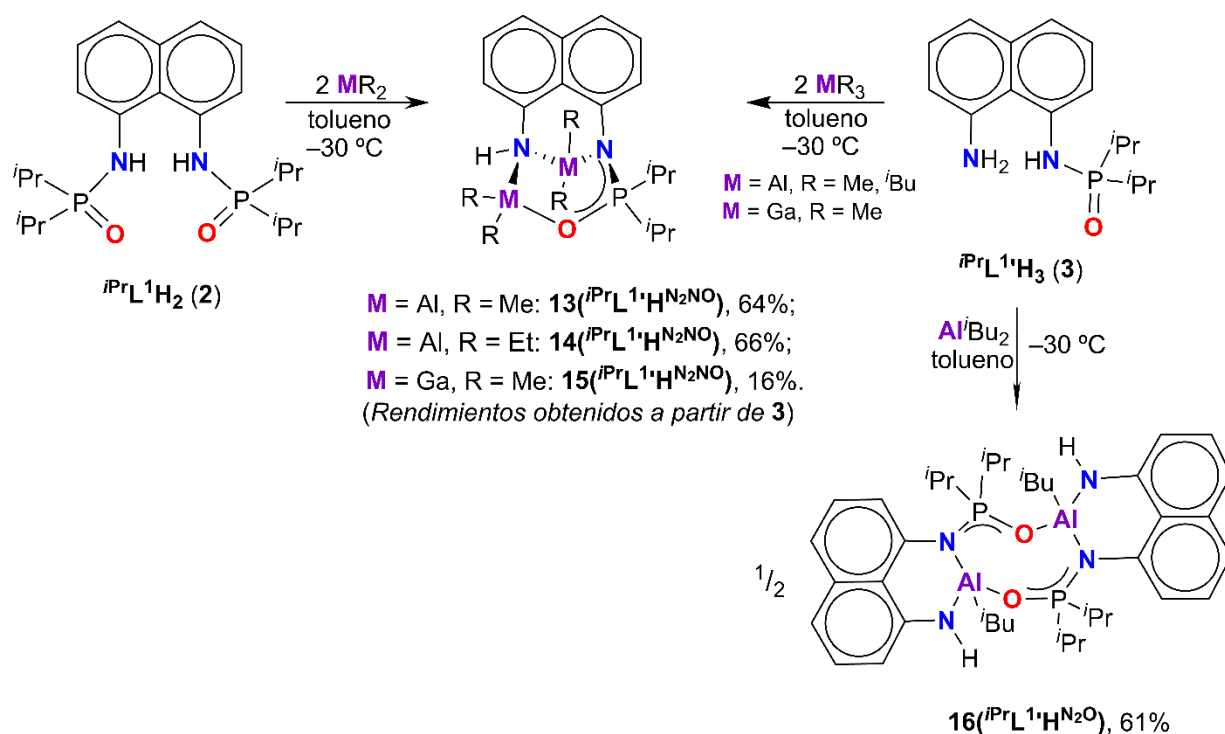
Debido a los bajos rendimientos con los cuales se obtuvieron los compuestos **13–15**(*i*PrL¹H^{N₂NO}) partiendo del ligante **2** (1–5%), se optó por realizar la síntesis partiendo directamente del ligante no simétrico *i*PrL¹H₃ (**3**).

5.4.1. Preparación de sistemas dinucleares con aluminio y galio **13–15**(*i*PrL¹H^{N₂NO}) y **16**(*i*PrL¹H^{N₂O}).

La reacción de *i*PrL¹H₃ (**3**) con de AlR₃ (R = Me, Et) y GaMe₃ en tolueno a –30 °C utilizando una relación molar 1:2 produjo los compuestos dinucleares **13**(*i*PrL¹H^{N₂NO}) (64%), **14**(*i*PrL¹H^{N₂NO}) (66%) y **15**(*i*PrL¹H^{N₂NO}) (16%), respectivamente (**Esquema 5.6**).

Adicionalmente, la reacción de *i*PrL¹H₃ (**3**) con Al*i*Bu₃ bajo las condiciones anteriores produjo el compuesto **16**(*i*PrL¹H^{N₂O}) con 61% de rendimiento. La estructura de **16**(*i*PrL¹H^{N₂O}) difiere de las anteriores al contener una relación ligante:metal 1:1. Posiblemente este arreglo estructural sea consecuencia del

impedimento estérico de los grupos Al^iBu_2 , lo que impide que exista un arreglo $\text{Al}^i\text{Bu}_2\text{-N-Al}^i\text{Bu}_2$ tal como ocurre en los compuestos **13–15** (${}^i\text{PrL}^1\text{H}^{\text{N}_2\text{NO}}$).



Esquema 5.6 Reactividad de ${}^i\text{PrL}^1\text{H}_3$ (**3**) frente a organometálicos de aluminio y galio.

En este sentido, se estudió la reacción de **3** con Al^iBu_3 en tolueno a -30°C utilizando una relación molar 1:1, con el objeto de mejorar el rendimiento de ${}^i\text{PrL}^1\text{H}^{\text{N}_2\text{O}}$ (**16**). Sin embargo, bajo estas condiciones no se observó un incremento en el rendimiento del ${}^i\text{PrL}^1\text{H}^{\text{N}_2\text{O}}$ sino que se observó la obtención de subproductos.

Por otra parte, es notable que no se haya observado la ruptura del enlace N-P(V) en las reacciones del ligante ${}^{\text{Ph}}\text{L}^1\text{H}_2$ (**1**) con los reactivos organometálicos de aluminio y galio (sección 5.2), a diferencia del caso con el ligante ${}^i\text{PrL}^1\text{H}_2$ (**2**). En este contexto, con el objeto de comparar la reactividad, se intentó preparar el ligante ${}^{\text{Ph}}\text{L}^1\text{H}_3$, análogo al ligante no simétrico ${}^i\text{PrL}^1\text{H}_3$ (**3**). Sin embargo, aun variando las condiciones generales de la reacción (temperatura, estequiometría, tiempo, etc.), se aisló el ligante simétrico ${}^{\text{Ph}}\text{L}^1\text{H}_2$ (**1**) como el producto principal.

Los compuestos **13–15** (${}^i\text{PrL}^1\text{H}^{\text{N}_2\text{NO}}$) y **16** (${}^i\text{PrL}^1\text{H}^{\text{N}_2\text{O}}$) se aislaron como sólidos sensibles al aire, solubles en tolueno, benceno y THF, pero ligeramente solubles en hexano. Los compuestos fueron caracterizados a través de técnicas analíticas comunes y en el caso de **13** (${}^i\text{PrL}^1\text{H}^{\text{N}_2\text{NO}}$), **15** (${}^i\text{PrL}^1\text{H}^{\text{N}_2\text{NO}}$) y **16** (${}^i\text{PrL}^1\text{H}^{\text{N}_2\text{O}}$), también a través del estudio de difracción de rayos X de monocristal.

5.4.2. Caracterización espectroscópica de sistemas dinucleares **13–15**(ⁱPrL¹H^{N₂NO}) y **16**(ⁱPrL¹H^{N₂O}).

Los espectros de IR(ATR) de **13–15**(ⁱPrL¹H^{N₂NO}) y **16**(ⁱPrL¹H^{N₂O}) mostraron la banda de vibración perteneciente a los grupos N–H en alrededor $\tilde{\nu}$ 3150 cm⁻¹. Asimismo, la banda de estiramiento ν P=O(M) (M = Al, Ga) para **13–15**(ⁱPrL¹H^{N₂NO}) aparece alrededor de $\tilde{\nu}$ 1280 cm⁻¹ mientras que la banda de estiramiento ν P–N aparecen entre $\tilde{\nu}$ 1120–1125 cm⁻¹. En contraste, el espectro de IR(ATR) de **16**(ⁱPrL¹H^{N₂O}) exhibe las bandas correspondientes a los estiramientos ν P=O(M) y ν P–N en $\tilde{\nu}$ 1308 y 1062 cm⁻¹, respectivamente, denotando la diferencia en el modo de coordinación del ligante.

Los espectros de masas (IE) de **13**(ⁱPrL¹H^{N₂NO}) y **15**(ⁱPrL¹H^{N₂NO}) mostraron los iones moleculares [M]⁺ con sus contribuciones isotópicas en 402 y 488 *m/z*, respectivamente. Además, se observan picos en 387 y 473 *m/z* correspondientes al fragmento [M–Me]⁺ para **13**(ⁱPrL¹H^{N₂NO}) y **15**(ⁱPrL¹H^{N₂NO}), respectivamente. Asimismo, los espectros de masas (IE) de **14**(ⁱPrL¹H^{N₂NO}) y **16**(ⁱPrL¹H^{N₂O}) exhiben los picos con sus contribuciones isotópicas correspondientes al fragmento [M–R]⁺ (R = Et, ^tBu) en 419 y 687 *m/z*, respectivamente.

El espectro de RMN de ¹H de **13**(ⁱPrL¹H^{N₂NO}) exhibe una señal sencilla en δ 3.00 ppm atribuida al grupo NH (**Figura 5.27**). Asimismo, debido a la naturaleza no simétrica de la molécula se observa una señal para cada átomo de hidrógeno del anillo naftaleno. Además, se observa una señal sencilla para cada uno de los cuatro grupos metilos enlazados a los átomos de aluminio, así como un sistema de espín para cada grupo isopropilo. En este sentido, para la asignación inequívoca de las señales de **13**(ⁱPrL¹H^{N₂NO}) fue necesario apoyarse en su espectro bidimensional COSY-¹H,¹H (**Figura 5.28**).

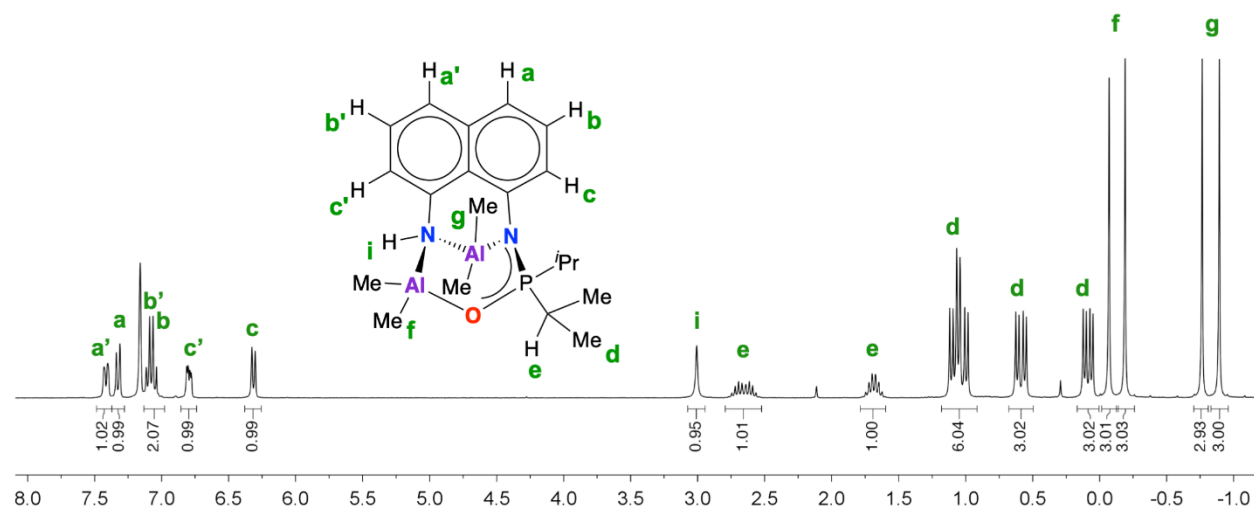


Figura 5.27 Espectro de RMN de ¹H (300 MHz) de **13**(ⁱPrL¹H^{N₂NO}) en C₆D₆ a 25°C.

Las características espectroscópicas observadas en **13**($i\text{PrL}^{1'}\text{H}^{\text{N}_2\text{NO}}$) se observan también en los espectros de RMN de ^1H de **14**($i\text{PrL}^{1'}\text{H}^{\text{N}_2\text{NO}}$) y **15**($i\text{PrL}^{1'}\text{H}^{\text{N}_2\text{NO}}$) (Figuras A25 y A26). La asignación de las señales de **14**($i\text{PrL}^{1'}\text{H}^{\text{N}_2\text{NO}}$) y **15**($i\text{PrL}^{1'}\text{H}^{\text{N}_2\text{NO}}$) se realizó por comparación con aquéllas en **13**($i\text{PrL}^{1'}\text{H}^{\text{N}_2\text{NO}}$).

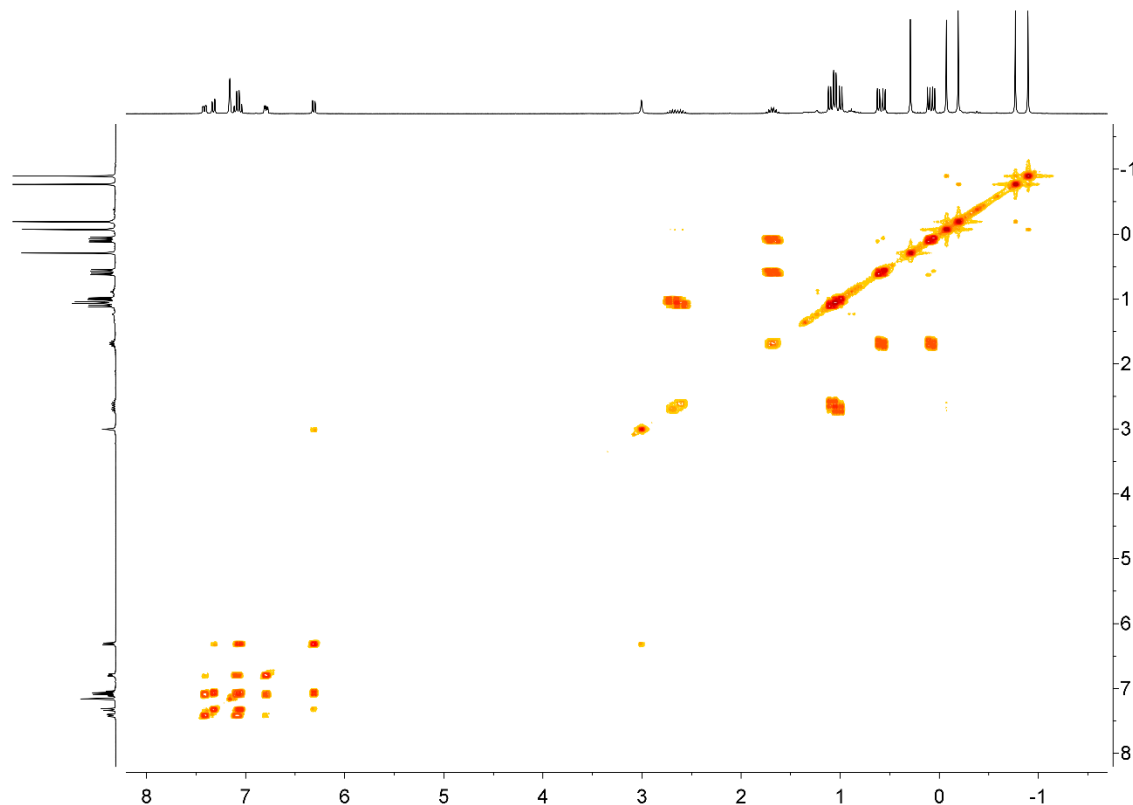


Figura 5.28 Espectro 2D COSY- ^1H , ^1H (300 MHz) **13**($i\text{PrL}^{1'}\text{H}^{\text{N}_2\text{NO}}$) en C_6D_6 a 25°C .

En contraste, el espectro de RMN de ^1H de **16**($i\text{PrL}^{1'}\text{H}^{\text{N}_2\text{O}}$) mostró el desplazamiento de los grupos NH (δ 3.80 ppm) (Figura A27) a un campo más bajo comparado con aquéllos de **13–15**($i\text{PrL}^{1'}\text{H}^{\text{N}_2\text{NO}}$), los cuales aparecen en δ 3.00, 3.21 y 2.79 ppm, respectivamente.

Finalmente, los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **13–15**($i\text{PrL}^{1'}\text{H}^{\text{N}_2\text{NO}}$) y **16**($i\text{PrL}^{1'}\text{H}^{\text{N}_2\text{O}}$) muestran una señal sencilla entre δ 59.3–62.8 ppm.

5.4.3. Estructuras cristalinas de los compuestos dinucleares **13**($i\text{PrL}^{1'}\text{H}^{\text{N}_2\text{NO}}$), **15**($i\text{PrL}^{1'}\text{H}^{\text{N}_2\text{NO}}$) y **16**($i\text{PrL}^{1'}\text{H}^{\text{N}_2\text{O}}$).

Se obtuvieron monocristales de **13**($i\text{PrL}^{1'}\text{H}^{\text{N}_2\text{NO}}$), **15**($i\text{PrL}^{1'}\text{H}^{\text{N}_2\text{NO}}$) y **16**($i\text{PrL}^{1'}\text{H}^{\text{N}_2\text{O}}$) a partir de sus soluciones concentradas de benceno a temperatura ambiente. Asimismo, **13**($i\text{PrL}^{1'}\text{H}^{\text{N}_2\text{NO}}$) y **15**($i\text{PrL}^{1'}\text{H}^{\text{N}_2\text{NO}}$) cristalizaron con una molécula en la unidad asimétrica mientras que **16**($i\text{PrL}^{1'}\text{H}^{\text{N}_2\text{O}}$) cristalizó con una molécula y una molécula de benceno en la unidad asimétrica. Las estructuras

cristalinas de **13**($iPrL^1HN_2NO$), **15**($iPrL^1HN_2NO$) y **16**($iPrL^1HN_2O$) se presentan en la **Figura 5.29** mientras que sus detalles de refinamiento se encuentran en la **Tabla A6** del apéndice. Asimismo, los parámetros geométricos selectos se enlistan en la **Tabla 5.6**.

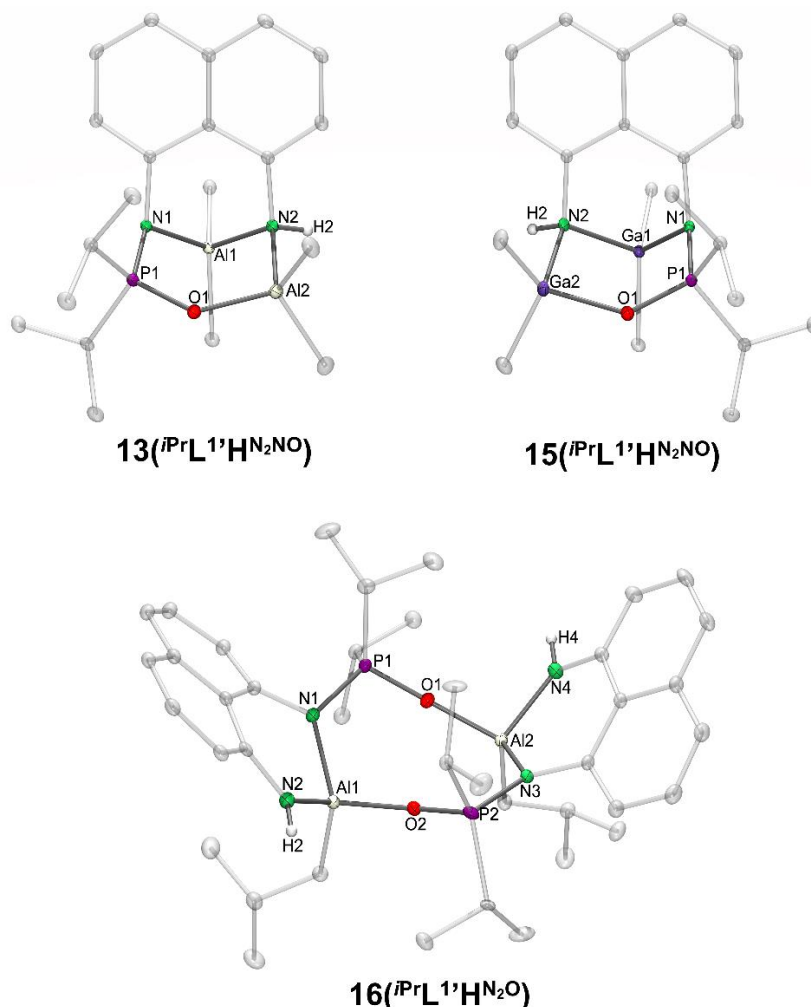


Figura 5.29 Estructuras cristalinas de **13**($iPrL^1HN_2NO$), **15**($iPrL^1HN_2NO$) y **16**($iPrL^1HN_2O$) con elipsoides térmicos al 30% de probabilidad, los hidrógenos se han omitido para mayor claridad.

La distancia Al...Al en **13**($iPrL^1HN_2NO$) (3.28 Å) es significativamente menor a aquellas en **13–15**($iPrL^1N_2O_2$) (promedio: 4.14 Å), lo cual se anticipa ya que en **13**($iPrL^1HN_2NO$) existe un átomo de nitrógeno coordinado a dos átomos de aluminio. No obstante, la distancia Al...Al en **16**($iPrL^1HN_2O$) (3.97 Å) es menor a los casos anteriores, a pesar de que forma un sistema anular de ocho miembros. Además, las geometrías de los átomos de N(1) en **13**($iPrL^1HN_2NO$), **15**($iPrL^1HN_2NO$) y **16**($iPrL^1HN_2O$) están más piramidalizadas [$\Sigma(\angle X-N-Y) = 338^\circ-348^\circ$] que las encontrada en **8–10**($iPrL^1N_2O_2$) [$\Sigma(\angle X-N-Y) = 354^\circ-360^\circ$].

Por otra parte, las distancias de enlace Al–N en **13**(^{iPr}L¹H^{N₂NO}) son mayores a aquéllas encontradas en **8**(^{iPr}L¹N₂O₂). Las distancias de enlace Al–N en **16**(^{iPr}L¹H^{N₂O}) muestran un patrón de enlaces cortos [1.826(1) y 1.823(1) Å] y enlaces largos [1.894(1) Å], los cuales corresponden a los fragmentos Al–N(H) y Al–N–P(O), respectivamente. En este sentido, las distancias de enlace Al–N en **16**(^{iPr}L¹H^{N₂O}) son en general, menores a las observadas en **10**(^{iPr}L¹N₂O₂) [1.930(1) y 1.935(1) Å]. Otra característica distintiva del compuesto **16**(^{iPr}L¹H^{N₂O}) es la magnitud de sus longitudes de enlace Al–O, los cuales son menores a aquellas encontradas en los compuestos con este tipo de ligante (**Figura 5.30**).

Además, al igual que en el resto de los compuestos hasta ahora estudiados, los compuestos **13**(^{iPr}L¹H^{N₂NO}), **15**(^{iPr}L¹H^{N₂NO}) y **16**(^{iPr}L¹H^{N₂O}) exhiben distancias de enlace P–N (promedio: 1.635 Å) y P=O (promedio: 1.531 Å) que evidencian la deslocalización de densidad electrónica en el fragmento N–P–O.

Tabla 5.6 Distancias de enlace y ángulos seleccionados para **13**(^{iPr}L¹H^{N₂NO}), **15**(^{iPr}L¹H^{N₂NO}) y **16**(^{iPr}L¹H^{N₂O}).

Compuesto	13 (^{iPr} L ¹ H ^{N₂NO})	15 (^{iPr} L ¹ H ^{N₂NO})	16 (^{iPr} L ¹ H ^{N₂O})-benceno
M–N	1.954(1), 1.924(1), 1.991(1)	1.992(1), 2.016(1), 2.044(1)	1.894(1), 1.823(1), 1.826(1), 1.894(1)
M–O	1.810(1)	1.937(1)	1.786(1), 1.785(1)
P–N	1.632(1)	1.631(1)	1.635(1), 1.641(1)
P–O	1.541(1)	1.537(1)	1.526(1), 1.519(1)
N–H	0.84(2)	0.85(1)	0.89(2), 0.89(2)
M...M	3.28	3.38	3.97
N–M–N	84.5(1)	87.0(1)	96.5(1), 96.6(1)
N–M–O	100.8(1)	99.5(1)	103.1(1), 114.5(1)
M–O–P	134.7(1)	132.0(1)	157.0(1), 175.1(1)
O–P–N	111.6(1)	113.6(1)	103.5(1), 106.6(1)

Otra característica estructural fue evidenciada por los ángulos dihedrales entre los planos N(1)–C(1)–C(9) y C(9)–C(10)–N(2), en el esqueleto orgánico del naftaleno, el cual al igual que en el resto de los isómeros termodinámicos **13–15**(^{iPr}L¹N₂O₂) y **8–10**(^{Ph}L¹N₂O₂) es esencialmente plano.

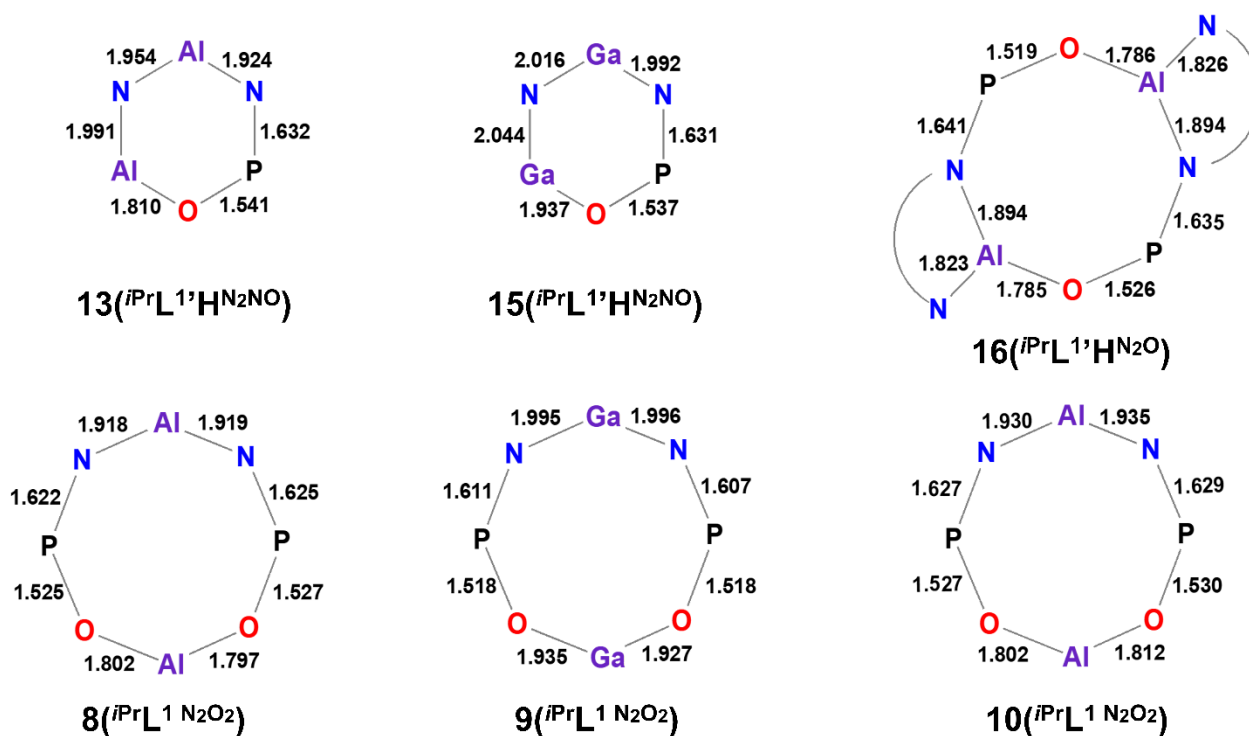


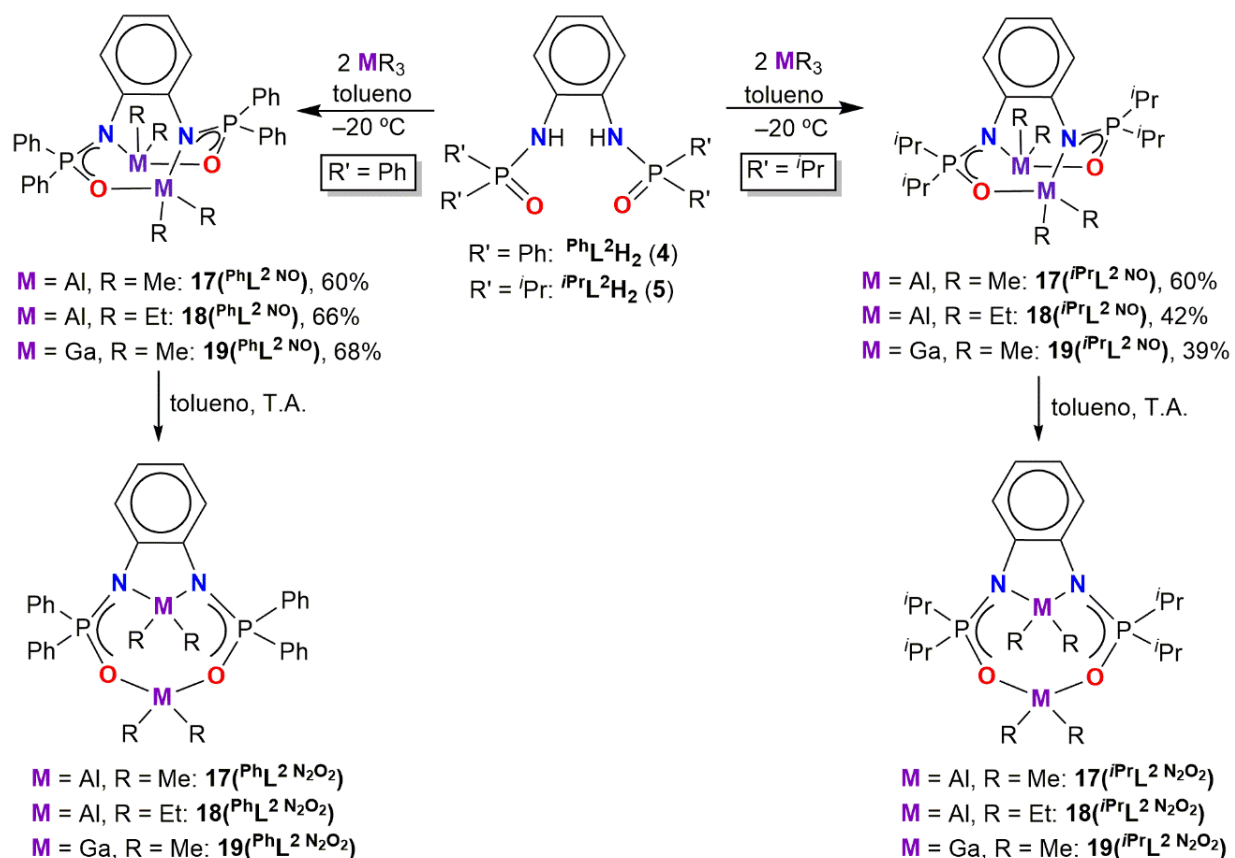
Figura 5.30 Comparación entre las distancias de enlace (Å) de los anillos inorgánicos en los compuestos **13** ($iPrL^1HN_2NO$), **15** ($iPrL^1HN_2NO$) y **16** ($iPrL^1HN_2O$) y **8–10** ($iPrL^1N_2O_2$).

5.5. Estudio de la reactividad de las bis(oxofosfinoil)fenilendiaminas $^{Ph}L^2H_2$ (**4**) y $^{iPr}L^2H_2$ (**5**).

Con el fin de tener un mejor entendimiento del efecto de un esqueleto orgánico rígido se optó por estudiar al grupo *o*-fenileno como ligante conector (L^2). Si bien la distancia N...N en la cavidad de coordinación es de 2.9 Å, la cual no es significativamente diferente a los ligantes 1,8-naftileno (L^1) con 2.8 Å, la torsión que puede presentar el esqueleto orgánico del *o*-fenileno es diferente a la existente en el naftileno. Este factor puede ser determinante para la conversión de una coordinación L^{NO} (isómeros cinéticos) a una coordinación $L^{N_2O_2}$ (isómeros termodinámicos). Por esta razón el estudio de otro ligante conector rígido nos brindará una idea más clara respecto a la importancia de la torsión y su implicación en los arreglos estructurales formados.

5.5.1. Preparación de sistemas dinucleares con aluminio y galio con $^{Ph}L^2H_2$ (**4**) y $^{iPr}L^2H_2$ (**5**).

La reacción de los ligantes $^{Ph}L^2H_2$ (**4**) y $^{iPr}L^2H_2$ (**5**) con MR_3 (M = Al, R = Me, Et; M = Ga, R = Me) usando una relación molar 1:2 en tolueno a -20 °C produjo los compuestos **17–19** ($^{Ph}L^2NO$) y **17–19** ($^{iPr}L^2NO$), respectivamente (**Esquema 5.7**).



Esquema 5.7 Reactividad general de los ligantes PhL^2H_2 (4) y iPrL^2H_2 (5) frente a compuestos organometálicos de aluminio y galio.

Al igual que con los ligantes antes estudiados, los sistemas dinucleares se obtienen independientemente de la relación molar utilizada entre ligante:metal, 1:2 ó 1:1. No obstante, cuando se usa una relación molar 1:1, se aíslan los compuestos $\mathbf{17-19}(\text{PhL}^2\text{NO})$ y $\mathbf{17-19}(\text{iPrL}^2\text{N}_2\text{O}_2)$ con bajos rendimientos junto con los ligantes libres.

Por otra parte, se pudo observar la presencia de la mezcla de isómeros de enlace cinéticos RL^2NO y termodinámicos $\text{RL}^2\text{N}_2\text{O}_2$ con tiempos de reacción prolongados (12 h), similar a lo observado en los compuestos derivados de los ligantes PhL^1H_2 (1) y iPrL^1H_2 (2).

Sin embargo, los intentos por obtener los isómeros termodinámicos $\text{RL}^2\text{N}_2\text{O}_2$ analíticamente puros, resultaron en el aislamiento de la mezcla de los isómeros RL^2NO y $\text{RL}^2\text{N}_2\text{O}_2$, por lo que únicamente se informan los rendimientos de los isómeros cinéticos RL^2NO .

Además, en contraste con la reactividad presentada para los ligantes **1-3**, las reacciones de los ligantes **4** y **5** con triisobutilaluminio (Al^iBu_3) generó una mezcla compleja de productos que no fue posible

identificar por técnicas espectroscópicas, y los intentos por dirigir la reacción a un solo producto fueron ineficaces. Consecuentemente, se optó por no incluir al Al^iBu_3 en los estudios para la reactividad de ligantes posteriores.

Los compuestos **17–19**(PhL^2NO) son sólidos blancos sensibles al aire, solubles en tolueno, benceno y THF, e insolubles en disolventes poco polares como hexano y pentano. Por otra parte, los compuestos **17–19**($^i\text{PrL}^2\text{NO}$) al tener grupos isopropilo como sustituyentes, presentaron una alta solubilidad en los disolventes anteriores, lo cual dificultó su recuperación y es la razón por la cual se aislaron con bajos rendimientos.

5.5.2. Caracterización de los compuestos **17–19**(PhL^2NO) y **17–19**($^i\text{PrL}^2\text{NO}$)

Los productos de reacción se analizaron mediante las técnicas analíticas comunes, análisis elemental, espectroscopía de IR(ATR), RMN de ^1H y ^{31}P , espectrometría de masas (IE) y en algunos casos por difracción de rayos X de monocristal.

El espectro de masas (IE) de **17**(PhL^2NO) mostró el fragmento $[\text{M}-\text{Me}_2]^+$ en 591 m/z y para **18**(PhL^2NO) mostró el ion molecular $[\text{M}]^+$ y el fragmento $[\text{M}-\text{Et}]^+$ en 677 y 647 m/z , respectivamente. Mientras que para **19**(PhL^2NO) se observó el fragmento $[\text{M}-\text{Me}]^+$ en 691 m/z .

Los espectros de IR, a diferencia del ligante, muestran la ausencia de la banda correspondiente al estiramiento del enlace N–H en $\tilde{\nu}$ de 3148 cm^{-1} indicando la desprotonación de ambos grupos amino.

A través del estudio de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observó la existencia de especies con una relación ligante: MR_2 de 1:2 formando un sistema simétrico similar a los compuestos **8–11**(PhL^1NO), cuya coordinación estaba dada por los átomos N, O .

El ejemplo más claro es el compuesto **17**(PhL^2NO) (**Figura 5.31**) mostrando una señal en $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en δ 71.4 ppm, además presenta dos señales para los grupos AlMe_2 en δ –0.20 y –1.00 ppm. Lo anterior sugiere que uno de los grupos alquilo puede estar orientado hacia el centro de un grupo fenilo, por lo que posee un ambiente químico distinto.

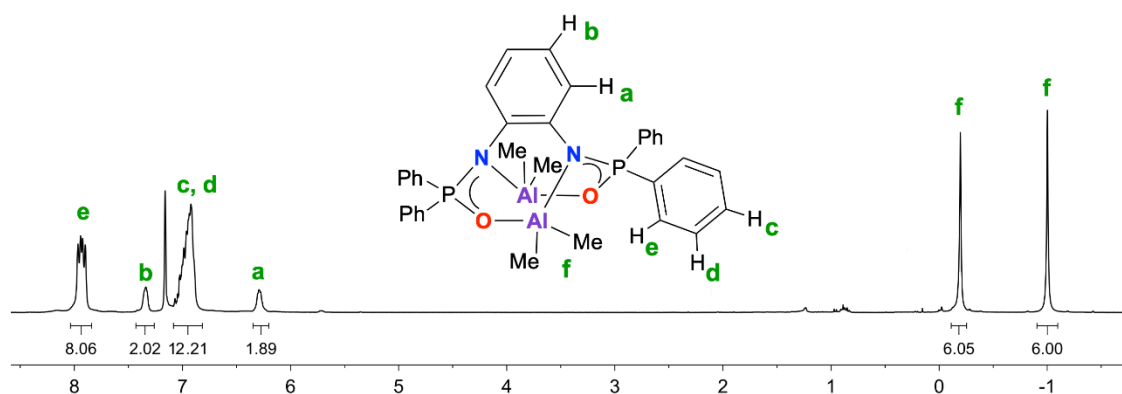


Figura 5.31 Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) de $17(\text{PhL}^2\text{NO})$ a 25°C en C_6D_6 .

Asimismo, a través de espectroscopía de RMN de ^1H se observó la mezcla del isómero cinético $18(\text{PrL}^2\text{NO})$ y el isómero termodinámico $18(\text{PrL}^2\text{N}_2\text{O}_2)$, cuando se prolongan los tiempos de reacción (Figura 5.32).

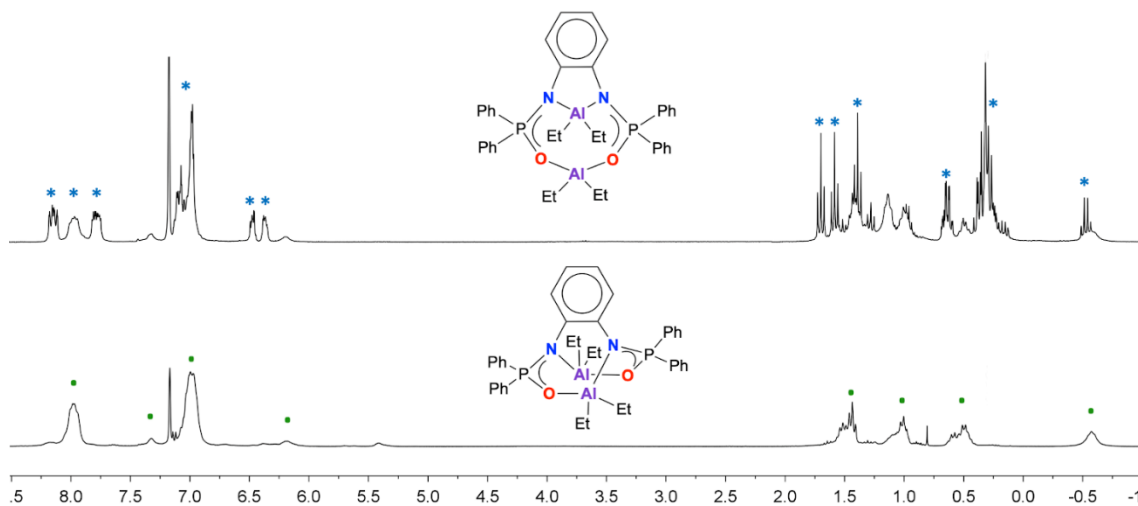


Figura 5.32 Espectro de RMN ^1H (300MHz) a 25°C en C_6D_6 para $18(\text{PhL}^2\text{NO})$ (*) y $18(\text{PhL}^2\text{N}_2\text{O}_2)$ (•).

Para los compuestos $17\text{--}19(\text{PrL}^2\text{NO})$, los intentos por obtener los compuestos termodinámicos resultaron en mezclas de ambos isómeros, por lo que no se reportan sus rendimientos. Sin embargo, se pudieron obtener los compuestos cinéticos con rendimientos moderados (39–60%). Se puede apreciar el compuesto $17(\text{PrL}^2\text{NO})$ en la Figura 5.33, el cual además de presentar las señales correspondientes al compuesto $17(\text{PrL}^2\text{NO})$, presenta señales que sugieren la presencia del isómero termodinámico por el desdoblamiento de las señales del *o*-fenileno.

El compuesto **17**($^{iPr}L^2NO$) por espectroscopia de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ presentó una señal principal en δ 72.1 ppm y por RMN de 1H mostró dos señales para el grupo conector 1,2-fenileno en δ 7.73 y 6.87 ppm. Así como, un multiplete en δ 2.37 ppm y dobletes característicos de los grupos isopropilo, también presenta señales sencillas de los grupos metilo en δ -0.22 y -0.30 ppm.

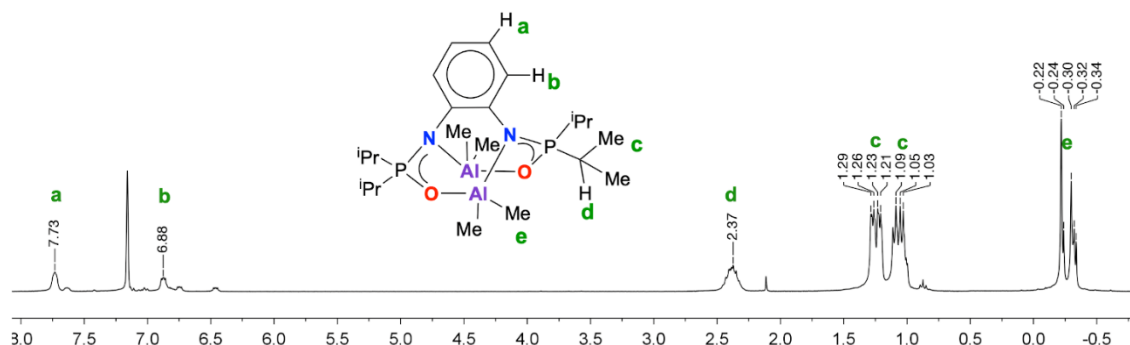


Figura 5.33 Espectro de RMN 1H (300 MHz) a 25 °C en C_6D_6 para **17** $^{iPr}L^2NO$.

Para el caso de **18**($^{iPr}L^2NO$) el espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ presenta solo una señal en δ 71.4 ppm, mientras que el espectro de RMN de 1H exhibe dos señales para el grupo conector 1,2-fenileno en δ 7.84 y 6.92 ppm, entretanto los metilenos de los etilos se encuentran en δ 0.30 y 0.45 ppm, como se aprecia en la **Figura 5.34**.

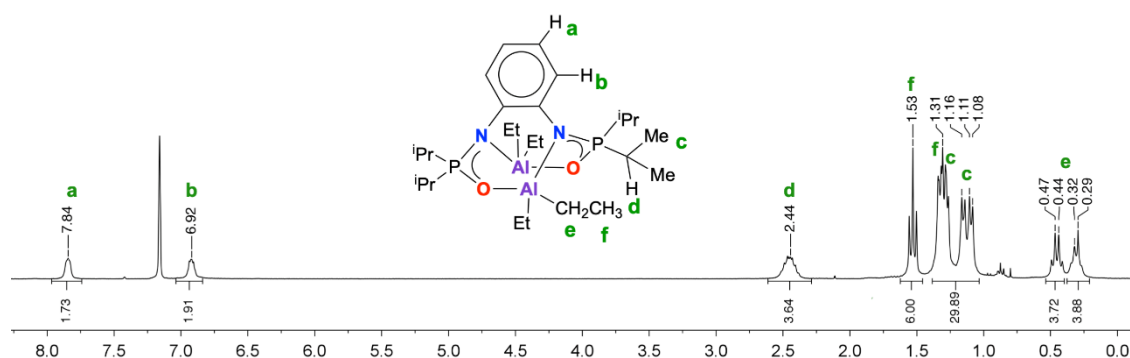


Figura 5.34 Espectro de RMN 1H (300 MHz) a 25 °C en C_6D_6 para **18** $^{iPr}L^2NO$.

Para el compuesto **19** $^{iPr}L^2NO$ su espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ muestra una señal en δ 71.4 ppm y para el caso de 1H se tiene una sola señal en δ 0.15 ppm que corresponde a los grupos metilo y dos señales en δ 7.69 y 6.86 ppm para el grupo conector 1,2-fenileno (**Figura A28**).

5.5.3. Estructura cristalina de los compuestos **20** y **21**.

No fue posible obtener monocristales de **17–19**(PhL^2NO) a partir de sus soluciones de tolueno y benceno. Sin embargo, se obtuvieron monocristales del compuesto polimérico **20** a partir de la cristalización de **19**(PhL^2NO) en THF. El arreglo estructural de **20** sugiere que **19**(PhL^2NO) se transforma en la solución de THF para coordinarse el ligante de manera O,O y N,N a los dos centros metálicos en un arreglo polimérico. Cabe mencionar que se obtiene el mismo producto a partir de la cristalización de **19**(PhL^2NO) en dietiléter. Esto sugiere que la presencia de átomos coordinantes en las moléculas del disolvente promueve la formación del arreglo polimérico. Cabe mencionar que tanto con THF como con dietiléter, la calidad de los datos obtenidos de los monocristales de **20** no permitió la discusión de sus parámetros geométricos. Consecuentemente, solo se presenta un modelo de conectividad de este compuesto.

Además, el compuesto **20** (Figura 5.35) fue insoluble en disolventes orgánicos, lo que impidió su análisis en solución por espectroscopía de RMN.

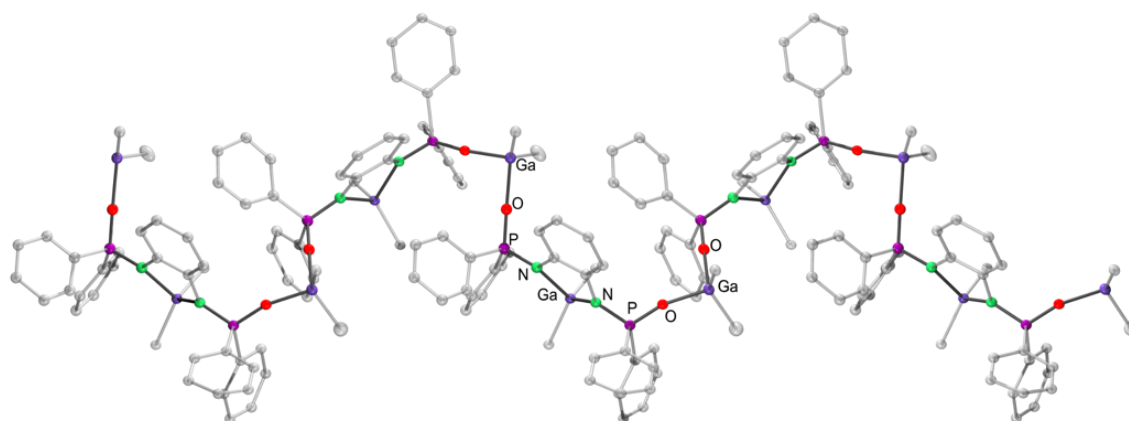


Figura 5.35 Modelo de conectividad de **20**. Los hidrógenos se han omitido para una mayor claridad.

Por otra parte, en los intentos por obtener cristales de **17–19**(iPrL^2NO) se optó por usar mezclas de disolventes orgánicos coordinantes. El compuesto **21** (Figura 5.36) se obtuvo a partir de la recristalización del crudo de la reacción de AlEt_3 con iPrL^2H_2 (**5**) en una relación 2:1 en tolueno a temperatura ambiente. Los monocristales se obtuvieron a partir de una mezcla tolueno/THF mediante evaporación lenta. Con lo que se obtuvo la estructura molecular **21**, la cual presenta distancias de los enlaces P–N similares a lo reportado para enlaces sencillos P–N (1.66 Å),⁴⁷ mientras que la distancia de los enlaces P–N (1.626 Å)⁴⁷ coordinados a aluminio son más cortos, pero más largos que el enlace doble P=N (1.46 Å).⁴⁷ También los enlaces P–O (1.522(2) Å) coordinado al aluminio son significativamente

más largos que aquellos sin coordinar (1.487(2) Å), lo que sugiere una deslocalización electrónica en el fragmento N–P–O que conforma el anillo inorgánico. La distancia Al⋯Al es de 4.16 Å y comparable con las presentadas para los compuestos **8–11**(^{Ph}L¹N₂O₂) y **8–11**(^{Ph}L¹N^o). Las distancias y ángulos de enlace más significativas de **21** se encuentran enlistadas en la **Tabla 5.7** mientras que los datos de refinamiento se encuentran en la **Tabla A7** del apéndice.

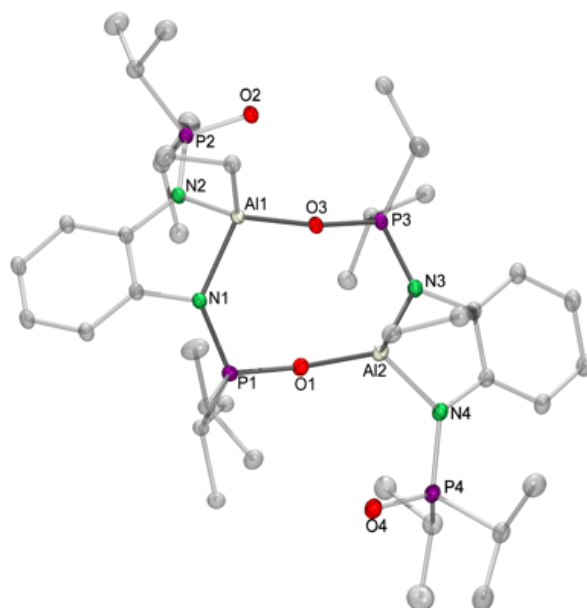


Figura 5.36 Estructura cristalina de **21** con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad, los átomos de hidrógenos se han omitido para una mayor claridad.

Tabla 5.7 Tabla con distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados del compuesto **21**.

Al–N	1.892(2), 1.921(2)
Al–O	1.777(2), 1.751(2)
P–N	1.656(2), 1.656(2)
P–N(Al)	1.625(2), 1.628(2)
P–O	1.489(2), 1.485(2)
P–O(Al)	1.520(2), 1.524(2)
M⋯M	4.16
N–Al–N	86.4(1), 87.4(1)
P–O–Al	161.1(1), 169.5(1)
(Al)O–P–N	113.3(1), 104.8(1)
O–P–N	108.6(1), 108.3(1)

Este compuesto posee anillos prácticamente planos, con una desviación media del plano (Δ) = 0.09 y 0.14° para C(1)–C(2)–N(2)–Al(1)–N(1) y C(21)–C(22)–N(3)–Al(2)–N(4), respectivamente. Asimismo, la

suma de los ángulos internos corresponde a 537° (el valor teórico para un anillo de ocho miembros corresponde 540°) y un ángulo diedro entre los dos planos de 3.2° y 2.2° , respectivamente. En la **Figura 5.37** se presenta la comparación entre el compuesto **21** y **16**($i\text{PrL}^1\text{HN}_2\text{O}$), los cuales exhiben anillos inorgánicos análogos.

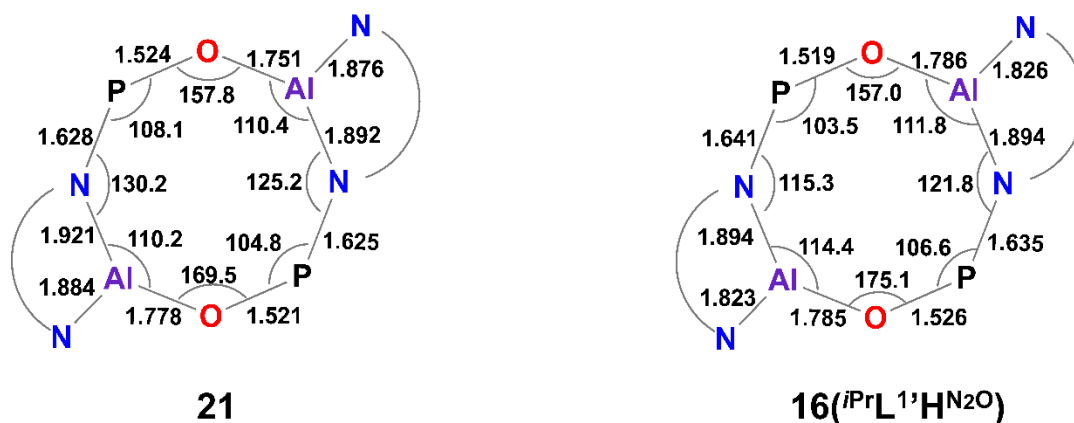


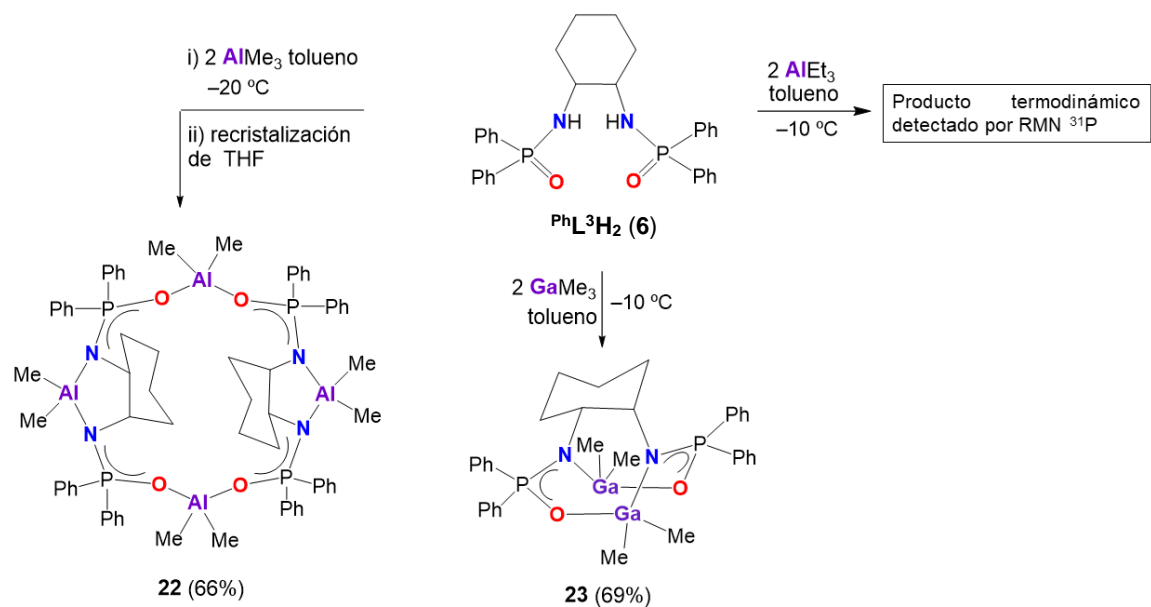
Figura 5.37 Distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) de enlace para los compuestos **21** y **16**($i\text{PrL}^1\text{HN}_2\text{O}$).

5.6. Estudio de reactividad de los ligantes bis(oxofosfinoil)ciclohexilendiaminas (L^3) frente a los reactivos organometálicos AlR_3 (R = Me, Et) y GaMe_3 .

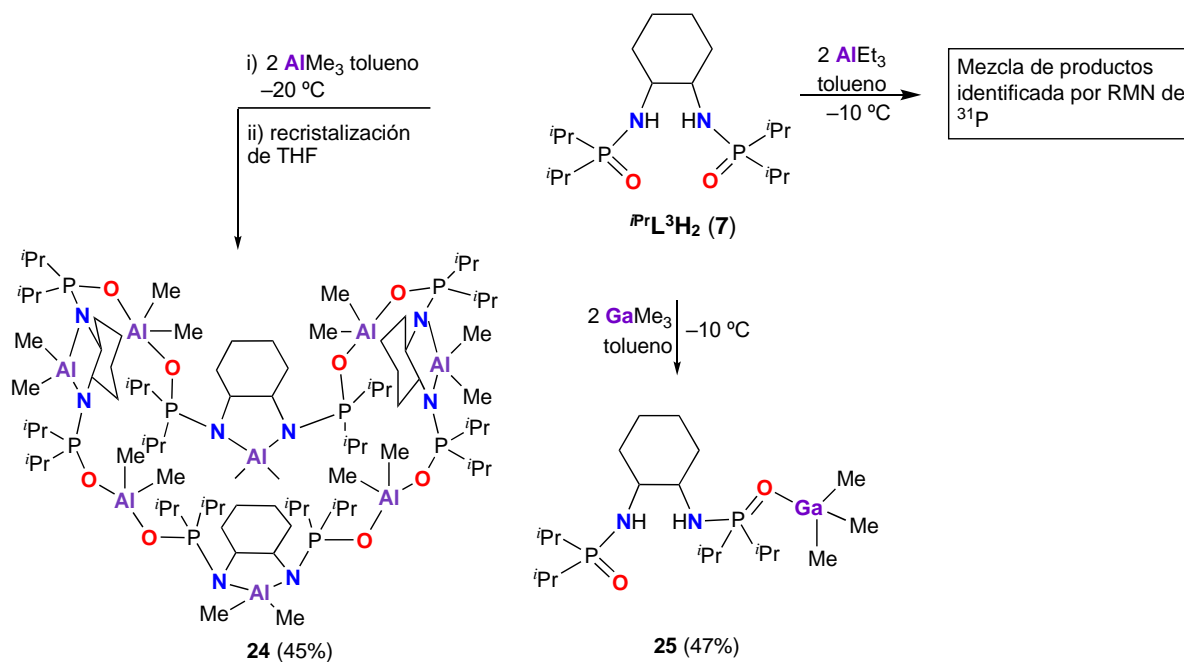
En esta sección se analizó la reactividad de los ligantes PhL^3H_2 (**6**) y $i\text{PrL}^3\text{H}_2$ (**7**) los cuales presentan un grupo conector más flexible, frente a los reactivos organometálicos de aluminio y galio. Además, la naturaleza electrónica del conector ciclohexileno también influirá en la naturaleza estructural de los compuestos obtenidos. Esto principalmente influirá en la acidez de los grupos N–H y en su capacidad para formar complejos, sobre todo en el caso del galio, el cual es un centro metálico de menor acidez que el aluminio.

5.6.1. Preparación de complejos de aluminio y galio con PhL^3H_2 (**6**) y $i\text{PrL}^3\text{H}_2$ (**7**).

Se hizo reaccionar los ligantes PhL^3H_2 (**6**) y $i\text{PrL}^3\text{H}_2$ (**7**) con los reactivos organometálicos AlR_3 (R = Me, Et) y GaMe_3 en tolueno a -10°C usando una relación molar 1:2, respectivamente. El análisis de los productos a través de espectroscopía de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ reveló la existencia de mezclas complejas de productos en la mayoría de los casos. Sin embargo, la recristalización de las mezclas de productos en disolventes coordinantes como el THF, produjo muestras cristalinas generalmente de baja solubilidad en los disolventes orgánicos comunes (**Esquemas 5.8** y **5.9**).



Esquema 5.8 Reactividad de PhL^3H_2 (6) frente a reactivos organometálicos de aluminio y galio.



Esquema 5.9 Reactividad de ${}^i\text{PrL}^3\text{H}_2$ (7) frente a reactivos organometálicos de aluminio y galio.

El análisis de los productos de reacción por medio de RMN ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ mostró una mezcla de productos. Sin embargo, la alta solubilidad de los compuestos dificultó su separación, logrando aislar solo los compuestos **23** y **25**, con rendimientos de 69 y 47%, respectivamente. Para los productos de la reacción PhL^3H_2 con 2 equivalentes de AlMe_3 y $\text{Pr}^*\text{L}^3\text{H}_2$ con 2 equivalentes de AlMe_3 se optó por cristalizar el crudo de reacción en mezclas de disolventes como THF/benceno y hexano/THF obteniendo así los compuestos **22** y **24**, ambos son sistemas multimetálicos altamente cristalinos, obteniéndose con rendimientos de 66 y 45%, respectivamente.

Los compuestos **23** y **25** se obtuvieron como sólidos blancos sensibles al aire, solubles en disolventes orgánicos comunes (tolueno, benceno, THF, hexano, etc.) mientras que los compuestos **22** y **24**, son como sólidos cristalinos sensibles al aire pero insolubles en disolventes orgánicos.

5.6.2. Caracterización espectroscópica de sistemas mono-, bi- y multimetálicos de aluminio y galio.

Los productos obtenidos se analizaron por técnicas espectroscópicas como RMN de ^1H y de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, IR(ATR), espectrometría de masas (IE) y en su caso difracción de rayos X de monocristal.

El espectro de IR (ATR) de **23** exhibe la ausencia de las señales del grupo N–H y la banda para el enlace P=O, originalmente en $\tilde{\nu}$ 1189 cm^{-1} , se encuentran ahora en $\tilde{\nu}$ 1255 cm^{-1} . En el espectro de masas (IE) de **23** se observa un pico en 697 m/z correspondiente al fragmento $[\text{M-Me}]^+$.

El análisis de la espectroscopía de RMN de ^1H y ^{31}P revela que el compuesto **23** existe como una mezcla de dos tipos de isómeros, similar a lo observado para los ligantes anteriores. El espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra una señal sencilla en δ 41.8 ppm (90%) asignada a una estructura de tipo **23**(PhL^3NO) junto con dos señales asociadas a un mismo compuesto, presente en una menor proporción (10%). En este sentido, el espectro de RMN de ^1H reveló que el producto minoritario corresponde probablemente al isómero termodinámico **23**($\text{PhL}^3\text{N}_2\text{O}_2$) (Figura 5.38). Esta observación se basa en la presencia de cuatro señales sencillas asignadas a los grupos metilo unidos al galio, las cuales se observan en mucho menor proporción comparadas con la señal sencilla asignada a los grupos GaMe_2 presentes en el isómero cinético **23**(PhL^3NO).

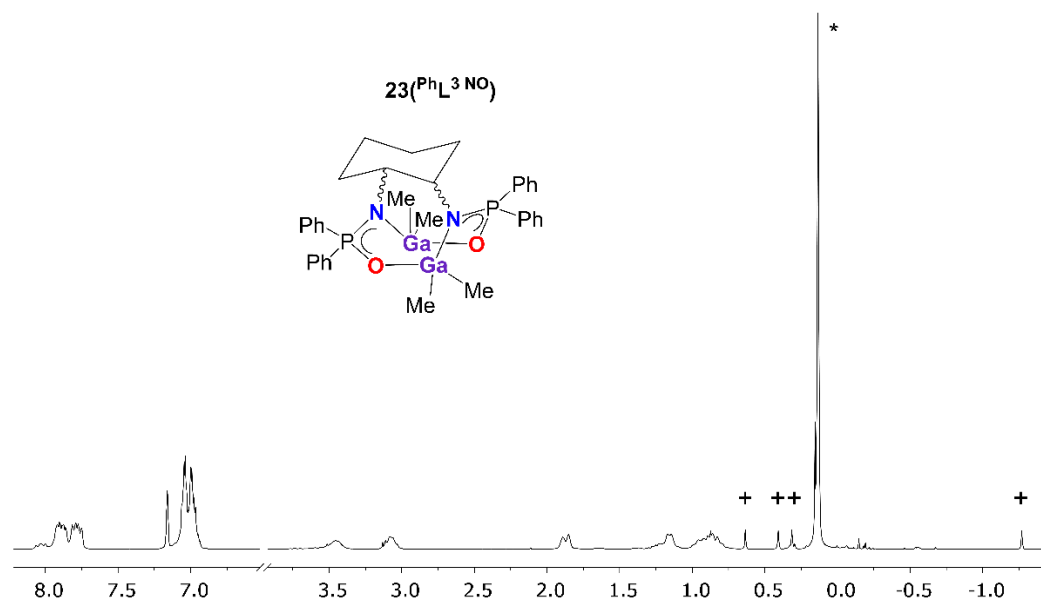


Figura 5.38 Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) a 25°C en C_6D_6 para $\mathbf{23}(\text{PhL}^3\text{NO})$ (*) y $\mathbf{23}(\text{PhL}^3\text{N}_2\text{O}_2)$ (+).

Por otra parte, el espectro de masas (IE) de **24** mostró los fragmentos $[\frac{1}{2}\text{M}]^+$ y $[(\frac{1}{2}\text{M})-\text{Me}]^+$ con m/z de 570 y 542, respectivamente. Mientras que para **22**, se observó un m/z de 685 que corresponde al fragmento $[\text{M}-\text{L}]^+$. Por otro lado, los espectros de IR(ATR) para **22–24** mostraron la ausencia de la banda N–H en el rango de $\tilde{\nu}$ 3183 cm^{-1} y **25** mostró la banda de estiramiento característica del enlace N–H en $\tilde{\nu}$ 3270 cm^{-1} .

Las condiciones en las que se obtuvieron los compuestos **22–25** indica que pudo ser consecuencia de una redistribución de ligante y no se descarta la formación de compuestos bimetalicos con coordinación NnO o NnN' y OnO' . Sin embargo, por cuestiones de tiempo no se continuó con estudios más profundos de estas transformaciones.

5.6.3. Estructuras cristalinas de **22**, **24** y **25**.

Se obtuvieron monocristales de **22** y **24** a partir de la evaporación lenta de soluciones saturadas de los crudos de reacción en THF/tolueno y hexano/THF, respectivamente. Asimismo, el compuesto **25** cristalizó a partir de una solución de benceno después de 48 horas. Las estructuras de estos compuestos se presentan en la **Figura 5.39** y los datos de su refinamiento se encuentran en la **Tabla A7**. Además, las distancias y ángulos de enlace más relevantes de estos compuestos están enlistados en la **Tabla 5.8**.

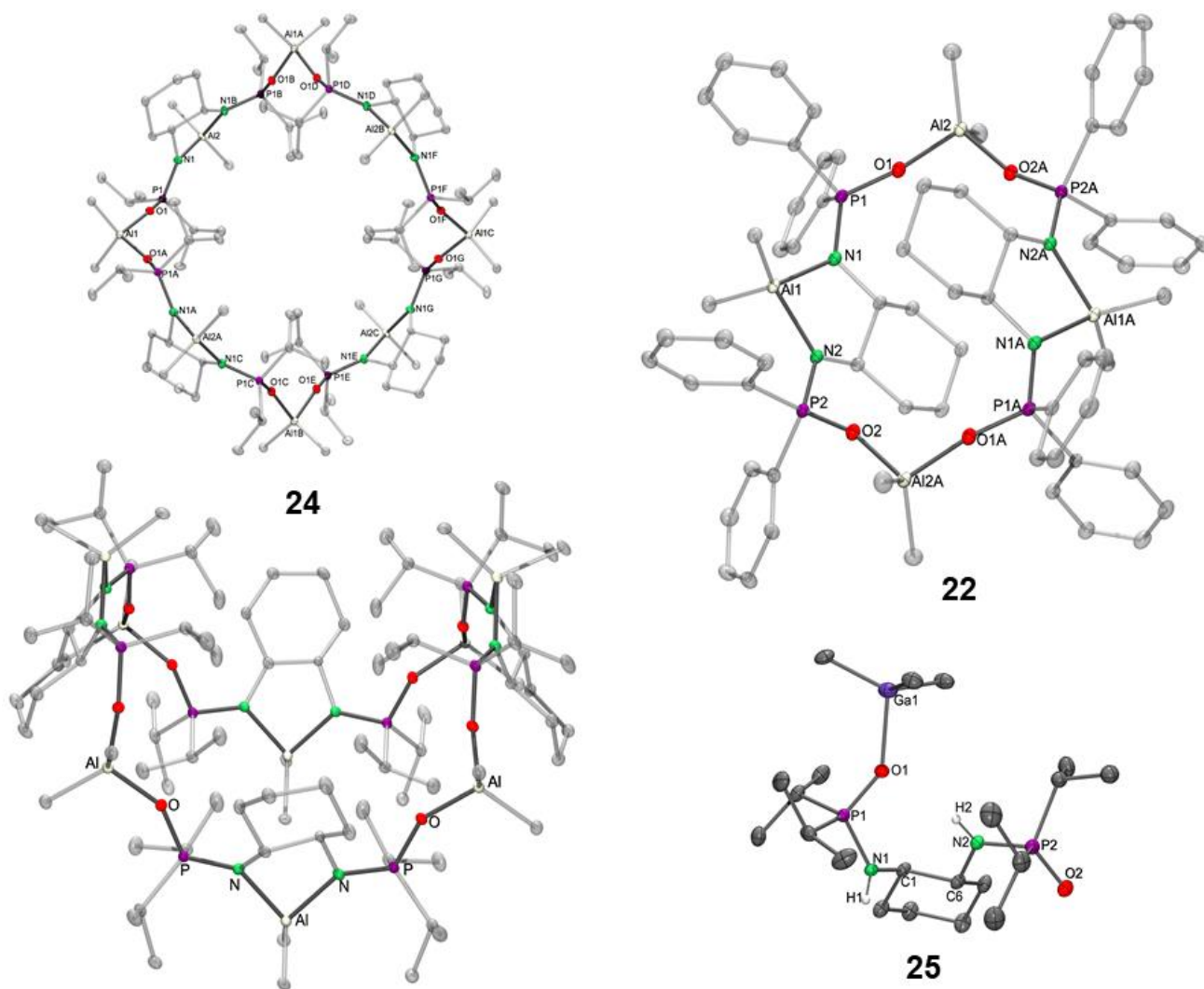


Figura 5.39 Estructuras moleculares de los compuestos **22**, **24** (dos proyecciones) y **25**. Los elipsoides térmicos están al 30% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido para una mayor claridad.

Los compuestos **22** y **24** poseen distancias de enlace P–N (1.60 Å) significativamente más cortas que el promedio del enlace sencillo y las distancias P=O (1.52 Å) son ligeramente más largas que la reportada para P=O (1.50 Å). Las distancias de los enlaces Al–N (Å) y Al–O (Å) están dentro de lo reportado 1.705–2.285 Å y 1.669–2.734 Å, respectivamente.

Tabla 5.8 Distancias de enlaces (Å) y ángulos (°) seleccionados de **22**, **24** y **25**.

Enlace	25 (ⁱ PrL ³ H ₂ O)	22 (PhL ³ N ₂ O ₂)	24 (ⁱ PrL ³ N ₂ O ₂)
Al–N	-	1.912(3), 1.912(3)	1.918(2), 1.919(2)
M–O	2.043(2)	1.793(3), 1.793(3)	1.790(2), 1.793(2)
P–N	1.647(2)	-	-
P–N(M)	1.628(2)	1.606(3)	1.603(2), 1.601(2)
P–O	1.486(2)	-	-
P–O(M)	1.510(1)	1.527(3)	1.517(2), 1.521(2)
M...M	-	6.22	6.1
N–Al–N	-	88.7(2)	87.8(1)
O–Al–O	-	99.4(2)	101.2(1)
P–O–M	145.0(1)	150.1(2)	165.4(1), 162.8(1)
(M)O–P–N	110.6(1)	113.2(2)	114.8(1), 115.1(1)
O–P–N	112.4(1)	-	-

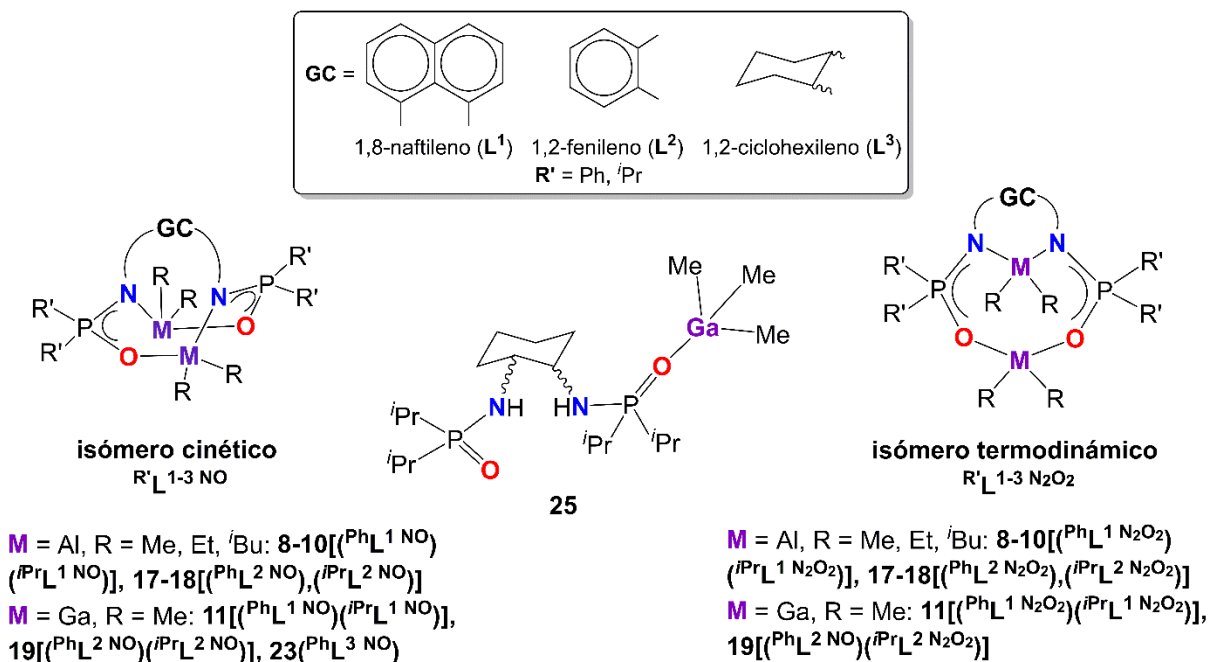
Los átomos de galio y aluminio presentan geometrías tetraédricas en los tres compuestos. La suma de los ángulos internos del anillo C(1)–N(1)–Al(1)–N(2)–C(2) es 517 y 525° para **22** y **24**, respectivamente. Dado que la suma de ángulos de referencia es 540°, podemos decir que el anillo no es plano, poniendo de manifiesto la mayor flexibilidad del ligante conector, comparado con los complejos con los ligantes anteriores.

5.7. Comparación de los patrones de reactividad de los ligantes ^RL¹H₂, ^RL²H₂ y ^RL³H₂ con organometálicos de aluminio y galio.

Las diferencias electrónicas y estructurales entre los ligantes permiten discutir aspectos puntuales en la estructura del ligante y su relación con los sistemas obtenidos. Una parte fundamental de este trabajo consistió en diseñar ligantes modificables que permitan dirigir la coordinación y arreglo estructural al variar fragmentos específicos del ligante. A continuación, se discute cada uno de estos factores.

5.7.1. Influencia del grupo conector presente en el ligante en la formación de complejos de aluminio y galio.

Uno de los aspectos más importantes que se estudió fue la influencia del grupo conector presente en el ligante en los arreglos estructurales formados. Los tres sistemas elegidos ofrecen tamaños similares de cavidad de coordinación, pero exhiben propiedades electrónicas y de rigidez distintas. Los grupos conectores estudiados fueron el 1,8-naftileno (**L**¹), el 1,2-fenileno (**L**²) y el (±)-*rac*-1,2-ciclohexileno (**L**³).



Esquema 10. Resumen de productos obtenidos de manera directa.

Los grupos conectores con anillos aromáticos, L^1 y L^2 dirigieron la coordinación del ligante de manera NnO , la cual se observó en los isómeros cinéticos $R'_L 1^{\text{NO}}$ y $R'_L 2^{\text{NO}}$. En este sentido se observó que entre mayor es la rigidez del grupo conector menor será la estabilidad del isómero cinético y consecuentemente mayor es la tendencia de este de transformarse al isómero termodinámico correspondiente. En los isómeros termodinámicos, existen dos formas de coordinación del ligante a los centros metálicos, NnN' y OnO' . Lo anterior, también ocurre con los complejos derivados de ligantes tipo L^2 , pero sólo cuando se utilizan disolventes coordinantes como THF.

Por otro lado, la diferencia más notable en las propiedades electrónicas de los grupos conectores se manifiesta en la modificación de la acidez de los grupos N–H. La diferencia más notable ocurre en la reacción entre el GaMe_3 y el ligante menos ácido, $^{\text{iPr}}L^3\text{H}_2$ (**7**). Este ligante combina el efecto electrónico del grupo conector (\pm)-1,2-ciclohexileno (L^3) con las propiedades electrónicas de los grupos $\text{P}'\text{Pr}_2$ (*vide infra*). En esta reacción se aisló el aducto **25**, el cual exhibe la coordinación de un grupo $\text{P}=\text{O}$ al GaMe_3 . En este contexto, podemos considerar a **25**, como la estructura probable del primer intermediario en el mecanismo de formación de los complejos metálicos estudiados.

5.7.2. Influencia de los sustituyentes fosfinoilo PR'_2 ($R' = Ph, ^iPr$) del ligante en su reactividad con MR_3 ($M = Al, R = Me, Et, ^iBu$; $M = Ga, R = Me$).

En forma general, los ligantes con sustituyentes PPh_2 y P^iPr_2 conteniendo el mismo grupo conector mostraron el mismo patrón de reactividad. Particularmente, los ligantes $^R L^1 H_2$ y $^R L^2 H_2$ forman los isómeros cinéticos $^R L^1 NO$ y $^R L^2 NO$, respectivamente. Asimismo, estos últimos se transforman en solución a los isómeros termodinámicos $^R L^1 N_2 O_2$ y $^R L^2 N_2 O_2$, respectivamente. Sin embargo, existen diferencias en la estabilidad de los isómeros cinéticos $^{Ph} L^1 NO$ y $^{iPr} L^1 NO$.

Los isómeros $^{iPr} L^1 NO$ son sensiblemente menos estables que los $^{Ph} L^1 NO$ posiblemente debido al efecto inductivo de los grupos isopropilos, los cuales incrementan el carácter nucleofílico de los átomos de N, promoviendo la transformación a los isómeros termodinámicos $^{iPr} L^1 N_2 O_2$. No obstante, la principal diferencia encontrada en la reactividad de los ligantes $^R L^1 H_2$ se ve en la tendencia de los isómeros termodinámicos $^{Ph} L^1 N_2 O_2$ de transformarse a los sistemas bimetalicos $^{Ph} L^1 H O_2$, situación que no fue observada con los isómeros termodinámicos $^{iPr} L^1 N_2 O_2$.

5.2.5. Influencia de los sustituyentes $R = Me, Et, ^iBu$ del precursor AlR_3 en la formación de sistemas bimetalicos de aluminio y galio.

Los grupos R unidos al átomo de aluminio afectan la reactividad del centro metálico debido a los factores electrónicos y estéricos que proporcionan. Se observó que estos factores actúan de manera sinérgica, de modo que al incrementar el tamaño del grupo alquilo R aumenta la reactividad del compuesto organometálico precursor AlR_3 frente al ligante de estudio. En primer lugar, el incremento en el tamaño de los grupos alquilo incrementa el efecto inductivo electrón donador del grupo, incrementando la reactividad del precursor. Asimismo, el aumento del tamaño del grupo alquilo del precursor tiende a incrementar la reactividad del precursor metálico, ya que $AlMe_3$ y $AlEt_3$ se encuentran asociados de forma dimérica $(AlR_3)_2$ en soluciones de tolueno o hexano mientras que el impedimento estérico del Al^iBu_3 hace que éste se encuentre en forma monomérica en este tipo de disolventes. Lo anterior se pudo ver claramente en los patrones de reactividad de los ligantes $^{Ph} L^2 H_2$ (**4**) y $^{iPr} L^2 H_2$ (**5**) con los precursores Al^iBu_3 , donde se formaron una gran cantidad de subproductos de reacción.

En contraste, una vez formados los compuestos de coordinación, el incremento en el impedimento estérico de los grupos AlR_2 aumenta la estabilidad los productos formados. Esto se vio claramente con el estudio de los patrones de reactividad del ligante $^{Ph} L^1 H_2$ (**1**) frente a los precursores organometálicos AlR_3 ($R = Me, Et, ^iBu$). En estas reacciones se encontró que la estabilidad de los isómeros cinéticos $^{Ph} L^1 NO$ dependían principalmente del tamaño de los grupos alquilo unidos a los átomos de aluminio, tanto por sus propiedades estéricas como electrónicas. Una tendencia similar fue observada para el ligante

${}^{\text{Pr}}\text{L}^1\text{H}_2$ (**2**) pero debido al incremento en la reactividad de este ligante (producto de la influencia de los grupos P^iPr_2) no se pudo cuantificar el efecto del grupo AlR_2 en la estabilidad de ${}^{\text{Pr}}\text{L}^1\text{NO}$, como fue el caso de los isómeros derivados de **1**.

5.7.4. Influencia de la acidez del centro metálico de los precursores MMe_3 en la formación de complejos.

La similitud entre los radios covalentes de los átomos Al (1.21 Å) y Ga (1.22 Å) permitió estudiar la influencia de la electronegatividad del centro metálico (1.61 para aluminio y 1.81 para galio, en la escala de Pauling) en los patrones de reactividad de los ligantes **1–7**, donde la baja electronegatividad del aluminio le conferirá un mayor carácter iónico a sus enlaces con átomos donadores –N y –O. Para esta discusión nos enfocaremos exclusivamente en los arreglos estructurales observados con AlMe_3 y GaMe_3 . En este sentido, se observó el mismo tipo de arreglo estructural en los productos obtenidos de las reacciones de ${}^{\text{Ph}}\text{L}^1\text{H}_2$ (**1**), ${}^{\text{Pr}}\text{L}^1\text{H}_2$ (**2**) y ${}^{\text{Pr}}\text{L}^1\text{H}_3$ (**3**) con los dos precursores organometálicos. Sin embargo, fue notable la menor reactividad del GaMe_3 , requiriendo tiempos mayores de reacción comparado con los compuestos análogos de AlMe_3 . Esta baja reactividad puede deberse al menor carácter ácido y a la disminución de energías de enlace que presenta el galio en comparación con el aluminio.

Asimismo, en el caso de las reacciones con **1** y **2**, se observó una mayor estabilidad en los isómeros cinéticos ${}^{\text{R}}\text{L}^1\text{NO}$ conteniendo galio. Además, en las reacciones del ligante **1**, se observa que el isómero termodinámico ${}^{\text{Ph}}\text{L}^1\text{N}_2\text{O}_2$ con galio no se transforma en el sistema bimetálico ${}^{\text{Ph}}\text{L}^1\text{HO}_2$ como sucede con el derivado de aluminio. Incluso presentó una mayor estabilidad frente a la hidrólisis a comparación de su análogo de Al. Esto puede ser debido a que el enlace Ga–O (285 kJ mol^{-1}) no está tan favorecido energéticamente a comparación del enlace Al–O (512 kJ mol^{-1}).

5.8. Pruebas catalíticas preliminares

La eficiencia de los compuestos dinucleares de alquilaluminio como catalizadores para la apertura de anillos de lactonas llevó a examinar la actividad catalítica de compuestos bimetálicos elegidos. Específicamente aquellos que poseen una distancia en un rango de 2.8 a 5.9 Å por los procesos eficientes que han presentado sistemas similares o donde el comportamiento cooperativo fue observado.^{2,3,5,8,44}

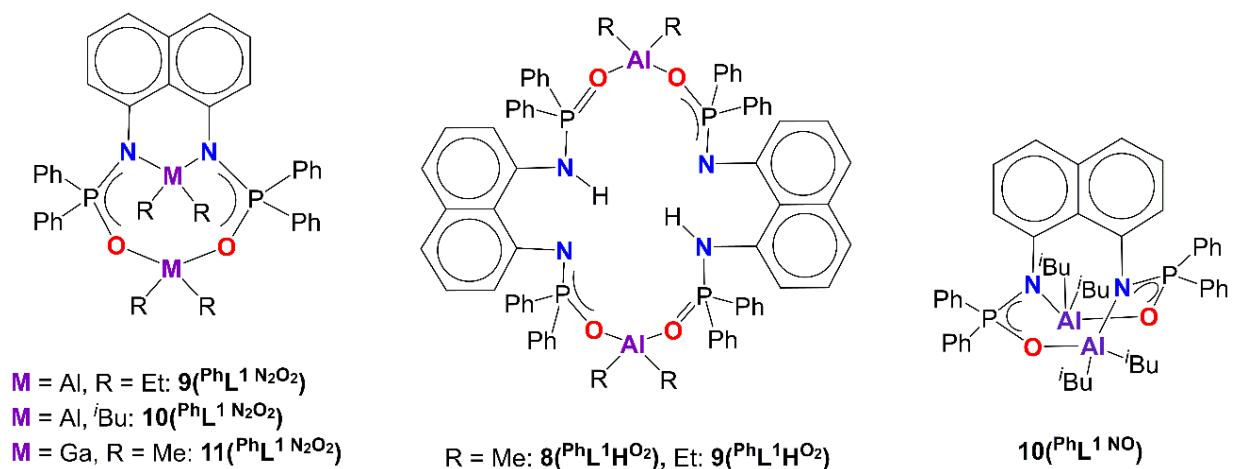


Figura 5.40. Precursores catalíticos para ROP de ϵ -CL.

Se eligió estudiar la actividad catalítica del isómero cinético $9^{(PhL^1 NO)}$ debido a su estabilidad en solución, asegurando su persistencia bajo condiciones de reacción. Además, este complejo posee dos centros metálicos que presentan ambientes de coordinación idénticos con distancias $Al \cdots Al$ de 4.25 Å. Así, los centros metálicos pueden potencialmente actuar como sitios activos catalíticamente independientes o en un modo sinérgico en las ROP de ϵ -caprolactona (CL).

Para una comparación estructura–actividad, el isómero termodinámico $9^{(PhL^1 N_2O_2)}$ fue seleccionado para el estudio sobre $9^{(PhL^1 NO)}$ debido a su estabilidad en las condiciones de estudio. Finalmente, el compuesto $11^{(PhL^1 N_2O_2)}$ fue un candidato apto con objeto de comparar la influencia de la naturaleza del centro metálico en el proceso de polimerización.

También se eligieron dos compuestos bimetales con distancias $Al \cdots Al$ de 9.2 Å, para comparar el efecto de la distancia de los centros metálicos en la actividad catalítica. Además, los compuestos estudiados $8^{PhL^1 H^{O_2}}$ y $9^{PhL^1 H^{O_2}}$ también ofrecieron la posibilidad de comparar el efecto del sustituyente AlR_2 .

Las polimerizaciones se llevaron a cabo bajo atmósfera de nitrógeno en una solución de ϵ -CL en tolueno a 60°C con el iniciador apropiado usando una proporción molar ($[CL]_0/[I]_0$) de 100. El iniciador elegido fue el alcohol bencílico (BnOH) por el buen control que ha mostrado para otros compuestos de aluminio.^{19,20} Los resultados principales de los estudios de polimerización se resumen en la **Tabla 5.9**.

El complejo $10^{(PhL^1 NO)}$ mostró una alta conversión de ϵ -CL a policaprolactona en 1 h. Se llevó a cabo la polimerización usando 1 equivalente de BnOH para favorecer la formación de un solo sitio activo en la molécula, mostrando una eficiencia en el paso de iniciación de aproximadamente 100% (entrada 1, **Tabla 5.9**). Esto sugiere que sólo uno de los dos centros catalíticamente potenciales fue activado bajo

estas condiciones de reacción. Los valores M_n determinados por GPC concuerdan con aquellos calculados para una polimerización controlada, asumiendo así que una sola cadena es producida por molécula de iniciador. Además, la baja distribución de pesos moleculares ($M_w/M_n = 1.30$) indica características unimodales.

Los espectros de RMN de ^1H de los polímeros muestran las señales esperadas para el grupo OBn, corroborando que la polimerización se inicia por la inserción de la molécula de $\epsilon\text{-CL}$ al enlace Al–OBn. Empleando dos equivalentes de BnOH para favorecer la formación de dos centros activos en $\mathbf{10}(\text{PhL}^1\text{NO})$, llevó a una eficiencia de iniciación promedio de 86% para cada centro metálico, manteniendo su selectividad (entrada 2, **Tabla 5.9**).

Por otra parte, la reacción de polimerización de $\mathbf{10}(\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$ empleando una relación 1:1 de BnOH:iniciador condujo a una menor actividad pero a una selectividad similar a aquélla observada para $\mathbf{10}(\text{PhL}^1\text{NO})$ (entrada 3, **Tabla 5.9**). Sin embargo, cuando se usa una relación 2:1 de BnOH:iniciador para $\mathbf{10}(\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$ se observó un menor rendimiento pero una relación M_w/M_n similar (entrada 4, **Tabla 5.9**).

El compuesto $\mathbf{9}(\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$ (entradas 5 y 6, **Tabla 5.9**) mostró una alta actividad en la producción de policaprolactona (89–97%) comparada con aquélla observada para $\mathbf{10}(\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$ (71–91%), pero su selectividad fue menor ($M_w/M_n = 1.62$) haciendo notar el efecto estérico de los grupos isobutilo en el sitio activo.

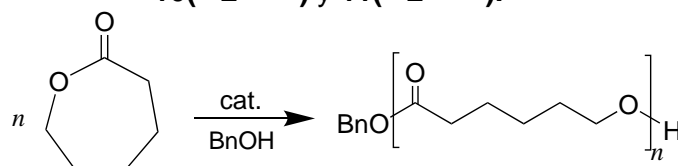
El compuesto $\mathbf{8}(\text{PhL}^1\text{H}^{\text{O}_2})$ (entrada 8 y 9, **Tabla 5.9**) presentó una buena actividad (88–94%) en la obtención de policaprolactona aunque la distribución en los pesos moleculares fue amplia ($M_w/M_n = 2.07$). De manera similar, el compuesto $\mathbf{9}(\text{PhL}^1\text{H}^{\text{O}_2})$ (entrada 10 y 11, **Tabla 5.9**) presentó buenos rendimientos para la formación de PCL (90–91%) y baja selectividad ($M_w/M_n = 2.0$), que probablemente se deba a reacciones de transesterificación que se presentan con tiempos prolongados de reacción.

En general, los compuestos dinucleares de aluminio probaron ser significativamente más activos que el complejo de galio $\mathbf{11}(\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$, lo que indica la baja actividad del galio, pero exhibiendo un buen control sobre las reacciones de transesterificación inter- e intramoleculares. Lo anterior, produjo una distribución estrecha de los pesos moleculares de los polímeros resultantes ($M_w/M_n = 1.23$) (entrada 7, **Tabla 5.9**).

Por otra parte, cabe señalar que se estudió la reacción de $\mathbf{8}(\text{PhL}^1\text{NO})$ con BnOH (usando una relación molar 1:2) como una reacción modelo para investigar la posible formación del isómero termodinámico $\mathbf{8}(\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$ en el proceso de polimerización, previo a la adición de $\epsilon\text{-CL}$. En este sentido, el espectro de RMN de ^1H mostró la desaparición de la señal en δ 0.65 ppm, atribuida a un grupo metilo enlazado a un átomo de aluminio junto con la aparición de señales correspondientes al grupo bencílico. Sin embargo,

el espectro de RMN de ^{31}P mostró señales anchas que no proporcionaron información relevante sobre la estructura del compuesto. A pesar de lo anterior, el espectro de RMN de ^1H sugiere que la reacción de **8**($^{\text{Ph}}\text{L}^1\text{NO}$) con BnOH para formar la especie activa, se lleva a cabo más rápidamente que la reacción de isomerización.

Tabla 5.9 Polimerización por apertura de anillo (ROP) de ϵ -caprolactona iniciada por **8**($\text{PhL}^1\text{H}^{\text{O}_2}$), **9**($\text{PhL}^1\text{H}^{\text{O}_2}$), **9**($\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2$), **10**(PhL^1NO), **10**($\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2$) y **11**($\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2$).



Entrada ^a	Iniciador	[CL] ₀ /[I] ₀	[BnOH] ₀ /[I] ₀	Tiempo (h)	Rendimiento aislado (%)	^b M _n , Calcd (Kg·mol ⁻¹)	^c M _n , GPC (Kg·mol ⁻¹)	^d M _n , RMN (Kg·mol ⁻¹)	M _w /M _n
1	10 (PhL^1NO)	100	1	1	96	11.07	11.23	10.20	1.30
2	10 (PhL^1NO)	100	2	1	85	9.81	5.68	5.02	1.32
3	10 ($\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2$)	100	1	1	91	10.5	14.13	11.52	1.25
4	10 ($\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2$)	100	2	1	71	8.21	6.45	5.13	1.31
5	9 ($\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2$)	100	1	1	97	11.18	13.04	12.78	1.62
6	9 ($\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2$)	100	2	1	89	10.16	6.17	5.93	1.62
7	11 ($\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2$)	100	1	16	26	3.08	3.02	3.53	1.23
8	8 ($\text{PhL}^1\text{H}^{\text{O}_2}$)	100	1	16	94	17.57	9.84	9.01	2.07
9	8 ($\text{PhL}^1\text{H}^{\text{O}_2}$)	100	2	16	88	10.06	5.63	6.04	2.07
10	9 ($\text{PhL}^1\text{H}^{\text{O}_2}$)	100	1	16	91	16.58	9.28	8.67	2.09
11	9 ($\text{PhL}^1\text{H}^{\text{O}_2}$)	100	2	16	90	12.22	6.84	6.27	1.9

^aPolimerizaciones se realizaron en tolueno a 60 °C, [CL]₀ = 22 μM. ^bCalculado del análisis por grupo terminal por ¹H RMN. ^cCalculado con ([CL]₀/[I]₀) × 114.14 × rendimiento (%) + M_{BnOH}. ^dDeterminado por cromatografía de permeación en gel (GPC) contra un estándar de poliestireno. M_n se obtuvo usando el factor de correlación para PCL (0.56).^[21] ^eComenzando del isómero analíticamente puro.

6. Conclusiones

Modificando el entorno estérico y electrónico de los ligantes bis(oxofosfinoil)diaminas es posible modular la obtención de sistemas dinucleares de aluminio y galio.

De forma general, con ligantes con grupos conectores naftileno (L^1) y fenileno (L^2), $R^1L^1H_2$ y $R^1L^2H_2$ no exhiben una diferencia estructural relevante entre el tipo de productos formados al variar la naturaleza del centro metálico (Al o Ga). Las diferencias más significativas se obtuvieron en la estabilidad de los dos tipos de isómeros de conectividad identificados en las reacciones con estos ligantes. Presentando una mayor estabilidad los compuestos con el ligante fenileno ($R^1L^2H_2$).

Un comportamiento similar se observa cuando se varían los grupos PR_2 en los ligantes, observándose el mismo tipo de arreglo estructural para los complejos metálicos, pero variando la estabilidad de éstos.

Asimismo, cuando se tiene un mismo centro metálico (aluminio), la diferencia en los grupos R enlazados a este influyen significativamente en la estabilidad de los isómeros observados. En este sentido, se observó que los efectos estéricos y electrónicos actúan de manera sinérgica promoviendo una mayor reactividad entre los ligantes y los precursores metálicos al incrementar el tamaño del grupo alquilo. Por eso las reacciones con el precursor triisobutilaluminio presentaron tanta dificultad para dirigir a un solo producto, que impidió su estudio con los ligantes conectores fenileno (L^2) y (\pm)-*rac*-ciclohexileno (L^3).

Por otra parte, existe una gran diferencia estructural en los sistemas metálicos obtenidos cuando se varía el grupo conector, usando el (\pm)-*rac*-ciclohexileno (L^3). Esto se debe probablemente a la mayor flexibilidad del grupo y a la naturaleza electrónica del grupo. Como consecuencia de lo anterior, se observó una mayor diversidad estructural en los productos obtenidos. En este contexto, se observó que la inclusión de disolventes coordinantes (THF, éter etílico), promueven reacciones de redistribución de ligantes que dan lugar a arreglos multimetálicos cíclicos.

En forma general, los compuestos bimetálicos de aluminio con distancias próximas entre los centros metálicos mostraron ser precatalizadores eficaces para la obtención de policaprolactona por ROP de ϵ -CL. Asimismo, se observó que los sustituyentes R voluminosos proporcionaron un mayor control en la reacción ($M_w/M_n = 1.30$). Mientras que la disminución en la acidez del metal (galio) se vio reflejada en una disminución en la actividad, aunque también presentó un buen control sobre la reacción ($M_w/M_n = 1.23$).

7. Sección experimental

7.1. Condiciones Generales

Todas las reacciones y manejo de reactivos se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno seco, se usaron técnicas Schlenk, así como caja de guantes. El material de vidrio utilizado fue previamente calentado en estufas a 150 °C por al menos 24 horas y ensamblado en caliente bajo una corriente de nitrógeno antes de ser usado. Las soluciones 1.0 M fueron preparadas a partir de los reactivos puros de AlMe₃, AlEt₃, AlⁱBu₃ y GaMe₃ tomando alícuotas de 2 mL, 2.8 mL, 5.2 mL y 2 mL, respectivamente, en una ampolleta aforada y usando tolueno anhidro se llevó al aforo. Los disolventes fueron secados con un sistema de purificación de disolventes MBraun SPS con columnas Grubbs. Los disolventes deuterados usados Tolueno-*d*₈, CDCl₃ y THF-*d*₈ fueron secados con mallas moleculares y se desgasificaron previamente a su uso, mientras que el C₆D₆ se secó con una aleación de Na/K y fue destilado por transferencia al vacío (-196°C) con un sistema Swagelok. Los espectros de infrarrojo fueron medidos con la técnica de ATR (attenuated total reflectance) en un espectrómetro Alpha de Bruker bajo atmósfera inerte con una ventana de diamante y un rango de $\tilde{\nu}$ 400–4000 cm⁻¹. Los espectros de RMN se midieron en un espectrómetro Avant de 300 MHz de Bruker, los átomos de ¹H y ³¹P{¹H} fueron referenciados con las señales de disolvente residual y con una referencia externa de H₃PO₄ al 85%, respectivamente. Los espectros de masas por impacto electrónico (IE) fue hecho en un Shimadzu GCMS-QP2010 Plus usando una inyección con un rango de detección del intervalo de 20 a 1090 m/z. El análisis elemental de C, H y N fue medido en un analizador MicroVARIIO Cubo, y las muestras fueron expuestas al vacío por 24 horas antes de su medición. Los puntos de fusión fueron medidos en un aparato Büchi B-540. Los polímeros obtenidos fueron analizados en un equipo de cromatografía Agilent PL-GPC 220 con un índice detector refractivo y con una columna 300 × 7.5 mm PL gel 10 μm MIXED-B, usando THF como fase móvil a 30°C.

La información cristalográfica de los compuestos fue recolectada en un difractómetro Bruker APEX DUO de tres ciclos equipado con un detector Apex II CCD usando una fuente de MoKα o CuKα (microfuente inotec con monocromadores de espejos multicapa). Los cristales fueron recubiertos con aceite de hidrocarburo, recolectados con un lazo de nylon e inmediatamente montados sobre una corriente de nitrógeno frío (-173 °C) en el difractómetro. Los datos fueron recolectados usando escanes omega e integrados con SAINT.⁸⁸ Se usó corrección por absorción por multiscans (SADABS).⁸⁸ Las estructuras se resolvieron por métodos directos⁸⁹ y refinaron usando marices completas de mínimos cuadrados en F^2 con SHELXL⁹⁰ dentro de Shelxle GUI⁹¹. Con factores R, wR, y todos los indicadores GOF están basados en F^2 . Todos

los átomos a excepción de los hidrógenos fueron refinados anisotrópicamente. Los átomos de hidrógeno fueron colocados en posiciones geométricas idealizadas y refinadas con U_{iso} .

7.2. Síntesis de los ligantes 1–7.

La modificación del método general para la síntesis de las bis(difosfinoildiaminas) informada en la literatura se adaptó para la síntesis de los ligantes.¹⁶

$^{Ph}L^1H_2$ (1): Se adicionó gota a gota clorodifenilfosfina (6.1 mL, 32.0 mmol) a una solución de NEt_3 (14.0 mL, 64.0 mmol) y 1,8-diaminonaftaleno (2.56 g, 16.0 mmol) en agitación por 12 horas con dietil éter (50 mL). La mezcla de reacción se enfrió a 0 °C para adicionar H_2O_2 (30% en agua, 16 mL, 140 mmol) y dejar en agitación por 1 hora. Posteriormente la reacción fue tratada con $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (2.5 g, 10.0 mmol) para dar un sólido que fue lavado con acetona fría (5 °C). Rendimiento 55% (4.9 g, 8.8 mmol); p.f. 253 °C; 1H RMN (300 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ 6.94 (d, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, 2H, *o*-Ar), 6.98 (t, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, 2H, *m*-Ar), 7.17 (m, 8H, *m*-PhP), 7.33 (dt, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, $^3J_{H,H} = 1.5$ Hz, 4H, *p*-PhP), 7.45 (d, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, 2H, *p*-Ar), 7.66 (dd, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, $^3J_{H,P} = 12.3$ Hz, 8H, *o*-PhP), 8.38 ppm (br, 2H, NH); $^{31}P\{^1H\}$ RMN (121 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ 23.7 ppm; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 3353 (w, N–H), 1285 (m, P=O), 1179 cm^{-1} (s); MS (EI, 70 eV) m/z (%): 558(63) [M]⁺; análisis elemental calcd (%) para $C_{34}H_{28}N_2O_2P_2$ (558.55 $g \cdot mol^{-1}$): C 73.11, H 5.05, N 5.02; encontrado: C 73.67, H 5.12, N 5.10.

$^{Pr}L^1H_2$ (2): Se agregó clordiisopropilfosfina (2.9 mL, 16.0 mmol) gota a gota a temperatura ambiente a una solución de 1,8-diaminonaftaleno (1.27g, 8.0 mmol) y NEt_3 (7 mL, 32.0 mmol) en diclorometano (40 mL) con agitación por 12 horas. Después la reacción se enfrió a 0 °C para adicionar el H_2O_2 (30% en agua, 8 mL, 70.0 mmol) y dejar en agitación por 1 hora. Tiempo después se adicionó en frío (0 °C) una solución de $Na_2S_2O_3$ (1M, 50 mL, 50 mmol). Se separaron las fases y se extrajo la fase acuosa con CH_2Cl_2 (4 \times 10mL). La fase orgánica se secó con Na_2SO_4 y se extrajo el disolvente a vacío para dar cristales verdes. Rendimiento 64% (2.13 g, 5.1 mmol); p.f. 236–237 °C; 1H RMN (300 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ 1.06 (dd, $^3J_{H,P} = 15.6$ Hz, $^3J_{H,H} = 6.9$ Hz, 12H, P(CH(CH₃)₂)), 1.24 (dd, $^3J_{H,P} = 15.9$ Hz, $^3J_{H,H} = 7.1$ Hz, 12H, P(CH(CH₃)₂)), 2.30 (br s, 4H, P(CH(CH₃)₂)), 7.06 (br, 2H, NH), 7.32 (t, $^3J_{H,H} = 7.8$ Hz, 2H, *m*-Ar), 7.47 (d, $^3J_{H,H} = 7.8$ Hz, 2H, *p*-Ar), 7.59 (d, $^3J_{H,H} = 7.8$ Hz, 2H, *o*-Ar); $^{31}P\{^1H\}$ RMN (121 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ 53.3 ppm; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 3149 (m, N–H), 3338 (w, N–H), 1286 (m, P=O), 1177 (s); MS (EI, 70 eV) m/z (%): 422 (100) [$M+H$]⁺; análisis elemental calcd (%) para $C_{22}H_{34}N_2O_2P_2$ (420.27 $g \cdot mol^{-1}$): C 62.84, H 8.15, N 6.66; encontrado: C 63.01, H 8.21, N 6.75.

^{Pr}L¹H₃ (3): Se agregó clordiisopropilfosfina (1.4 mL, 7.5 mmol) gota a gota a temperatura ambiente a una solución de 1,8-diaminonaftaleno (1.27g, 8.0 mmol) y NEt₃ (4 mL, 18.0 mmol) en diclorometano (40 mL) con agitación por 12 horas. Después la reacción se enfrió a 0 °C para adicionar el H₂O₂ (30% en agua, 4 mL, 35.0 mmol) y dejar en agitación por 1 hora. Tiempo después se adicionó en frío (0 °C) una solución de Na₂S₂O₃ (1M, 25 mL, 25 mmol). Se separaron las fases y se extrajo la fase acuosa con CH₂Cl₂ (4 × 10mL). La fase orgánica se secó con Na₂SO₄ y se extrajo el disolvente a vacío para dar cristales guinda. Rendimiento de 55% (2.55g, 8.8 mmol); p.f. 181 °C; ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 1.28 (dd, ³J_{H,P} = 15.9 Hz, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 12H, P(CH(CH₃)₂)), 2.22 (septd, ²J_{H,P} = 6.9 Hz, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 2H, P(CH(CH₃)₂)), 4.72 (br, 2H, NH₂), 6.92 (d, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 1H, *o*-Ar), 7.22 (t, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 1H, *m'*-Ar), 7.28 (t, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 1H, *m*-Ar), 7.35 (d, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 1H, *o'*-Ar), 7.46 (d, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 1H, *p'*-Ar), 7.63 (d, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 1H, *o*-Ar), 8.89 (br, 1H, NH). ³¹P{¹H} RMN (121 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 49.7 ppm; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 3149 (m, N–H), 3338 (w, N–H), 1286 (m, P=O), 1177 cm⁻¹ (s); MS-EI (70 eV) *m/z* (%): 290 (100) [M]⁺; análisis elemental calcd (%) para C₁₆H₂₃N₂OP (290.34 g·mol⁻¹): C 66.19, H 7.99, N 9.65; encontrado: C 66.16, H 7.78, N 9.54.

Los compuestos **4–7** se sintetizaron de acuerdo a lo reportado por el grupo de Williams¹⁶ y la información espectroscópica fue idéntica a la reportada.

^{Ph}L²H₂ (4): Se agregó clorodifenilfosfina (3.08 mL, 16.0 mmol) gota a gota a temperatura ambiente a una solución de *o*-fenilendiamina (0.87g, 8.0 mmol) y NEt₃ (7 mL, 32.0 mmol) en diclorometano (40 mL) con agitación por 12 horas. Después la reacción se enfrió a 0 °C para adicionar el H₂O₂ (30% en agua, 8 mL, 70.0 mmol) y dejar en agitación por 1 hora. Tiempo después se adicionó en frío (0 °C) una solución de Na₂S₂O₃ (1M, 50 mL, 50 mmol). Se separaron las fases y se extrajo la fase acuosa con CH₂Cl₂ (4 × 10mL). La fase orgánica se secó con Na₂SO₄ y se extrajo el disolvente a vacío para dar cristales incoloros. Rendimiento 79% (3.21 g, 6.3 mmol); p.f. 143–143.8 °C.

^{Pr}L²H₂ (5): Se agregó clordiisopropilfosfina (2.9 mL, 16.0 mmol) gota a gota a temperatura ambiente a una solución *o*-fenilendiamina (0.87g, 8.0 mmol) y NEt₃ (7 mL, 32.0 mmol) en diclorometano (40 mL) con agitación por 12 horas. Después la reacción se enfrió a 0 °C para adicionar el H₂O₂ (30% en agua, 8 mL, 70.0 mmol) y dejar en agitación por 1 hora. Tiempo después se adicionó en frío (0 °C) una solución de Na₂S₂O₃ (1M, 50 mL, 50 mmol). Se separaron las fases y se extrajo la fase acuosa con CH₂Cl₂ (4 × 10mL). La fase orgánica se secó con Na₂SO₄

y se extrajo el disolvente a vacío para dar cristales incoloros. Rendimiento 73% (2.17 g, 5.8 mmol); p.f. 130–132 °C.

^{Ph}L³H₂ (6): Se agregó clorodifenilfosfina (3.1 mL, 16.0 mmol) gota a gota a temperatura ambiente a una solución de la mezcla *cis* y *trans* de ±1,2-ciclohexilendiamina (0.97 mL, 8.0 mmol) y NEt₃ (7 mL, 32.0 mmol) en diclorometano (40 mL) con agitación por 12 horas. Después la reacción se enfrió a 0 °C para adicionar el H₂O₂ (30% en agua, 8 mL, 70.0 mmol) y dejar en agitación por 1 hora. Tiempo después se adicionó en frío (0 °C) una solución de Na₂S₂O₃ (1M, 50 mL, 50 mmol). Se separaron las fases y se extrajo la fase acuosa con CH₂Cl₂ (4 × 10mL). La fase orgánica se secó con Na₂SO₄ y se extrajo el disolvente a vacío para dar cristales incoloros. Rendimiento 78% (3.72 g, 6.2 mmol); p.f. 217-218 °C.

^{Pr}L³H₂ (7): Se agregó clordiisopropilfosfina (2.7 mL, 16.0 mmol) gota a gota a temperatura ambiente a una solución de ±1,2-ciclohexilendiamina (0.97 mL, 8.0 mmol) y NEt₃ (7 mL, 32.0 mmol) en diclorometano (40 mL) con agitación por 12 horas. Después la reacción se enfrió a 0 °C para adicionar el H₂O₂ (30% en agua, 8 mL, 70.0 mmol) y dejar en agitación por 1 hora. Tiempo después se adicionó en frío (0 °C) una solución de Na₂S₂O₃ (1M, 50 mL, 50 mmol). Se separaron las fases y se extrajo la fase acuosa con CH₂Cl₂ (4 × 10mL). La fase orgánica se secó con Na₂SO₄ y se extrajo el disolvente a vacío para dar cristales incoloros. Rendimiento 80% (2.4 g, 6.4mmol); p.f. 147–148 °C.

7.3. Síntesis de compuestos de coordinación con aluminio y galio

8(^{Ph}L¹NO): A una suspensión de ^{Ph}L¹H₂ (1) (0.20 g, 0.36 mmol) en tolueno (20 mL) a –30 °C se le adicionó gota a gota una solución en tolueno de AlMe₃ (1.0 M, 0.72 mL, 0.72 mmol) y se dejó en agitación por 1 h. La mezcla de reacción fue filtrada en frío, el disolvente removido a vacío y el sólido remanente fue lavado con hexano (3 × 3 mL). El sólido blanco fue recristalizado en benceno para dar cristales incoloros. Rendimiento : 93% (0.22 g, 0.33 mmol); p.f. 233 °C (des); ¹H RMN (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ –0.65 (s, 6H, AlCH₃), 0.21 (s, 6H, AlCH₃), 6.48 (br, 6H, *o*-Ar, *p*-PhP), 6.86 (d, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 2H, *p*-Ar), 7.00 (t, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 2H, *m*-Ar), 7.04 (dd ³J_{H,H} = 7.2 Hz, ³J_{H,P} = 2.7 Hz, 2H, *o*-PhP), 7.05 (m, 8H, *m*-PhP) 7.38 (dd ³J_{H,H} = 7.2 Hz, ³J_{H,P} = 2.7 Hz, 2H, *o*-PhP), 8.12 ppm (br, 4H, *o*-PhP); ³¹P{¹H} RMN (121 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 30.0 ppm (s); IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 1268 (m, P–O(Al)), 1122 cm⁻¹ (s, N=P); MS-EI (70 eV) *m/z* (%): 655(100) [*M*–Me]⁺; análisis elemental calcd (%) para C₃₈H₃₈Al₂N₂O₂P₂ (670.63 g·mol⁻¹): C 68.06, H 5.71, N 4.18; encontrado: C 68.23, H 5.81, N 4.22.

8(PhL¹N₂O₂): ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ -0.94 (s, 3H, AlCH₃), -0.60 (s, 3H, AlCH₃), -0.21 (s, 3H, AlCH₃), -0.06 (s, 3H, AlCH₃), 6.75 (t, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 2H, *m*-Ar), 6.84 (m, 4H, *m*-PhP), 6.90 (d, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 2H, *p*-PhP), 7.11 (m, 6H, *m*-, *p*-PhP), 7.25 (d, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 2H, *p*-Ar), 7.40 (dd, ³J_{H,P} = 12.9, Hz, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 4H, *o*-PhP), 8.09 ppm (br, 4H, *o*-PhP); ³¹P{¹H} RMN (121 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 31.2 ppm.

9(PhL¹NO): A una suspensión de **1** (0.25 g, 0.45 mmol) en pentano (15 mL) se le adicionó gota a gota una solución de AlEt₃ (1.0 M, 0.90 mL, 0.90 mmol) en tolueno a temperatura ambiente. La reacción se dejó en agitación por 1 h para después ser filtrada y los materiales volátiles fueron removidos con alto vacío. El sólido amarillo claro fue lavado con pentano frío (3 × 1 mL). Rendimiento 83% (0.27 g, 0.37 mmol); p.f. 226 °C (desc); ¹H RMN (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ -0.35 (qd, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, ²J_{H,H} = 6.3 Hz, 2H, AlCH₂CH₃), -0.11 (qd, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, ²J_{H,H} = 6.3 Hz, 2H, AlCH₂CH₃), 0.90 (q, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 4H, AlCH₂CH₃), 1.42 (t, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 6H, AlCH₂CH₃), 1.89 (t, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 6H, AlCH₂CH₃), 6.45 (d, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 2H, *o*-Ar), 6.46 (m, 4H, *p*-PhP), 6.78 (d, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 2H, *p*-Ar), 6.95 (t, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 2H, *m*-Ar), 7.02 (dd, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, ³J_{H,P} = 2.4 Hz, 4H, *o*-PhP), 7.12 (m, 8H, *m*-PhP), 7.43 (dd, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, ³J_{H,P} = 2.4 Hz, 2H, *o*-PhP), 8.15 ppm (ddd, ³J_{H,H} = 12 Hz, ³J_{H,P} = 7.2 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.2 Hz, 4H, *o*-PhP); ³¹P{¹H} RMN (121 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 30.5 ppm; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 1269 (m, P-O(Al)); MS-EI (70 eV) m/z (%): 725(70) [M-H]⁺, 697 (100)[M-Et]⁺; análisis elemental calcd (%) para C₄₂H₄₆Al₂N₂O₂P₂ (726.74 g·mol⁻¹): C 69.41, N 3.86, H 6.38; encontrado: C 69.20, N 3.96, H 6.53.

9(PhL¹N₂O₂): ¹H RMN (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ -0.01 (q, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 2H, AlCH₂CH₃), 0.04 (q, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 2H, AlCH₂CH₃), 0.31 (q, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 2H, AlCH₂CH₃), 0.54 (t, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 3H, AlCH₂CH₃), 0.59 (q, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 2H, AlCH₂CH₃), 1.08 (t, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 3H, AlCH₂CH₃), 1.23 (t, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 3H, AlCH₂CH₃), 1.63 (t, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 3H, AlCH₂CH₃), 6.45 (d, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, 2H, *o*-Ar), 6.73 (t, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, *m*-Ar), 6.86 (m, 6H, *p*-, *m*-PhP), 7.18 (m, 8H, *p*-Ar, *p*-, *m*-PhP), 7.36 (dd, ³J_{H,P} = 12.6 Hz, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, 4H, *o*-PhP), 8.19 ppm (dd, ³J_{H,P} = 12.6 Hz, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, 4H, *o*-PhP); ³¹P{¹H} RMN (121 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 32.0 ppm.

10(PhL¹NO): A una suspensión de **1** (0.20 g, 0.35 mmol) en tolueno (20 mL) se le adicionó gota a gota una solución de Al^tBu₃ (1.0 M, 0.90 mL, 0.90 mmol) a -30 °C y se dejó en agitación por 1h. La reacción alcanzó la temperatura ambiente y se filtraron los materiales insolubles. El disolvente se removió a alto vacío y el producto se lavó con pentano frío (3 × 1 mL). Rendimiento 92% (0.27 g, 0.322 mmol); p.f. 240 °C (desc); ¹H RMN (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ -0.49 (dd, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, ²J_{H,H} = 13.8 Hz, 2H, AlCH₂CH(CH₃)₂), 0.18 (dd, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, ²J_{H,H} = 13.8 Hz, 2H,

$\text{AlCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 0.82 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, $^2J_{\text{H,H}} = 13.8$ Hz, 2H, $\text{AlCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.01 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, $^2J_{\text{H,H}} = 13.8$ Hz, 2H, $\text{AlCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.28 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, $^2J_{\text{H,H}} = 4.8$ Hz, 12H, $\text{AlCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.57 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 6H, $\text{AlCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.62 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 6H, $\text{AlCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.20 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 2H, $\text{AlCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.71 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 2H, $\text{AlCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 6.46 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 2H, *o*-Ar), 6.73 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 2H, *m*-Ar), 6.90 (m, 6H, *m*,-*p*-PhP), 7.18 (m, 8H, *p*-Ar, *m*,- *p*-PhP), 7.36 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{H,P}} = 12.6$ Hz, 4H, *o*-PhP), 8.19 ppm (m, 4H, *o*-PhP); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 30.8 ppm; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 1271 (m, P=O(Al)), 1122 (s, P =N); MS-EI (70 eV) *m/z* (%): 781(100) [*M*-Bu] $^+$; análisis elemental calcd. (%) para $\text{C}_{50}\text{H}_{62}\text{Al}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$ (838.95 g·mol $^{-1}$): C 71.58, N 3.34, H 7.45; encontrado: C 72.01, N 3.41, H 7.53.

10($^{\text{PhL}}\text{N}_2\text{O}_2$): ^1H RMN(300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 0.11 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 2H, $\text{AlCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.17 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 2H, $\text{AlCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.24 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 2H, $\text{AlCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.63 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 2H, $\text{AlCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.71 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 6H, $\text{AlCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.94 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.3$ Hz, 6H, $\text{AlCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.00 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 6H, $\text{AlCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.39 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 6H, $\text{AlCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.52 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 1H, $\text{AlCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.64 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 1H, $\text{AlCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.06 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 1H, $\text{AlCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.40 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 1H, $\text{AlCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 6.45 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 2H, *o*-Ar), 6.72 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 2H, *m*-Ar), 6.84 (m, 6H, *m*-*p*-PhP), 7.24 (m, 8H, *p*-Ar, *m*,- *p*-PhP), 7.33 (m, 4H, *o*-PhP), 8.26 ppm (dd, $^3J_{\text{H,P}} = 13.2$ Hz, 4H, *o*-PhP); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 32.1 ppm.

11($^{\text{PhL}}\text{N}_2\text{O}$): ^1H RMN (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ -0.36 (s, 6H, GaCH_3), 0.42 (s, 6H, GaCH_3), 6.48 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 2H, *o*-Ar), 6.75 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 2H, *m*-Ar), 6.53 (m, 6H, *m*,- *p*-PhP), 7.14 (m, 6H, *m*,- *p*-PhP), 7.24 (m, 2H, *p*-Ar), 7.43 (dd, $^3J_{\text{H,P}} = 12.6$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, 4H, *o*-PhP), 8.06 ppm (br m, 4H, *o*-PhP); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 27.6 ppm.

11($^{\text{PhL}}\text{N}_2\text{O}_2$): Se adicionó gota a gota una solución de GaMe_3 (1.0 M, 0.70 mL, 0.70 mmol) en tolueno a una suspensión de **1** (0.20 g, 0.35 mmol) en tolueno (20 mL) a 25 °C. La mezcla de reacción se dejó en agitación por 1h, fue filtrada y el disolvente removido con alto vacío. El sólido se lavó con hexano frío (3 \times 1 mL). El sólido blanco se recristalizó en benceno por 24 h. Rendimiento 90% (0.24 g, 0.32 mmol); p.f. 210 °C (desc); ^1H RMN (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ -0.42 (s, 3H, GaCH_3), -0.26 (s, 3H, GaCH_3), 0.03 (s, 3H, GaCH_3), 0.27 (s, 3H, GaCH_3), 6.53 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 2H, *o*-Ar), 6.80 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 2H, *m*-Ar), 6.91 (m, 6H, *m*,- *p*-PhP), 7.14 (m, 6H, *m*,-*p*-PhP), 7.28 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 2H, *p*-Ar), 7.43 (dd, $^3J_{\text{H,P}} = 12.6$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, 4H, *o*-PhP), 8.09 ppm (m, 4H, *o*-PhP); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 29.1 ppm; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 1275

(m, P=O(Ga)), 1267 (s, P=N); MS-EI (70 eV) m/z (%): 741(63) $[M-Me]^+$; análisis elemental calcd (%) para $C_{38}H_{38}Ga_2N_2O_2P_2$ ($756.12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C, 60.36; N, 3.70; H, 5.07. Encontrado: C, 60.62; N, 3.54; H, 5.20.

8(PhL¹H^{O2}): A una suspensión de **1** (0.25 g, 0.45 mmol) en tolueno (15 mL) se le adicionó gota a gota una solución de $AlMe_3$ (1.0 M, 0.90 mL, 0.90 mmol) en tolueno a temperatura ambiente. La reacción se dejó en agitación por 1 h para después ser filtrada y los materiales volátiles fueron removidos con alto vacío. El sólido fue recristalizado de una solución saturada de benceno por 48 h. Rendimiento 92% (0.25 g, 0.2 mmol); P.f. 210 °C (desc). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 3054 (s, N-H), 1300 (m, P-O(Al)); EM-IE (70 eV) m/z (%): 655(70) $[M-LMe]^+$, 583(100) $[L+Al]^+$; análisis elemental calcd (%) para $C_{72}H_{66}Al_2N_4O_4P_4$ ($1229.20 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 70.35, N 4.56, H 5.41; encontrado: C 69.72, N 4.45, H 5.38.

8CI(PhL¹H^{O2}): A un matraz con 64 μL de $AlMe_2Cl$ (puro, 0.7 mmol) se le adicionó una suspensión de **1** (0.20 g, 0.35 mmol) en pentano (15 mL) a -10 °C. La reacción se dejó en agitación por 1 h a temperatura ambiente para después ser filtrada y lavada con pentano ($3 \times 2 \text{ mL}$). El sólido fue recristalizado de benceno por 48 h y los cristales fueron lavados con pentano frío ($3 \times 1 \text{ mL}$). Rendimiento 80% (0.17 g, 0.14 mmol); P. f. 224 °C (desc.). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 3056 (s, N-H), 1299 (m, P-O(Al)); EM-IE (70 eV) m/z (%): 634(10) $[1/2M-H]^+$, 618(10) $[1/2M-O]^+$, 583 (100) $[1/2M-AlMeOCl_2]^+$.

9(PhL¹H^{O2}): A una suspensión de **1** (0.25 g, 0.45 mmol) en tolueno (15 mL) se le adicionó gota a gota una solución de $AlEt_3$ (1.0 M, 0.90 mL, 0.90 mmol) en tolueno. La reacción se dejó en agitación por 1 h para después ser filtrada y los materiales volátiles fueron removidos con alto vacío. El sólido fue lavado con pentano frío ($3 \times 1 \text{ mL}$) y todo fue recristalizado en benceno por 3 días, los cristales fueron lavados con hexano ($3 \times 1 \text{ mL}$). Rendimiento 73% (0.21 g, 0.16 mmol); p. f. 237 °C (desc); IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 3014 (s, N-H), 1302 (m, P-O(Al)); EM-IE (70 eV) m/z (%): 697(20) $[M-LEt]^+$, 613(10) $[1/2M-Et]^+$, 583 (100) $[1/2M-AlEt_3]^+$; análisis elemental calcd (%) para $C_{76}H_{74}Al_2N_4O_4P_4$ ($1228.31 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 71.02, N 4.36, H 5.80; encontrado: C 70.65, N 4.22, H 5.97.

9CI(PhL¹H^{O2}): A un matraz con 64 μL de $AlMe_2Cl$ (puro, 0.7 mmol) se le adicionó una suspensión de **1** (0.20 g, 0.35 mmol) en pentano (15 mL) a -10 °C. La reacción se dejó en agitación por 1 h a temperatura ambiente para después ser filtrada y lavada con pentano ($3 \times 2 \text{ mL}$). El sólido fue recristalizado de una solución saturada de benceno por 48 h y los cristales fueron lavados con

pentano frío (3 × 1 mL). Rendimiento 80% (0.17 g, 0.14 mmol); P.f. 224 °C (desc.). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 3057 (s, N–H), 1300 (m, P–O(Al)); EM-IE (70 eV) m/z (%): 583 (100)[1/2M–AlEt₂Cl₂]⁺.

10(^{Ph}L¹H^{O₂}): A una suspensión de **1** (0.25 g, 0.45 mmol) en THF (30 mL) se le adicionó gota a gota una solución de Al(^tBu)₃ (1.0 M, 0.90 mL, 0.90 mmol) en tolueno a temperatura ambiente. La reacción se dejó en reflujo por 16 h para después ser filtrada y los materiales volátiles fueron removidos con alto vacío. El sólido fue lavado con pentano frío (3 × 1 mL). Rendimiento 82% (0.25 g, 0.18 mmol); P. f. 197 °C (desc); ¹H RMN (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 0.35 (dd, 4H, ³J_{H,H} = 4.7 Hz, ²J_{H,H} = 4.4 Hz, CH₂CH(CH₃)₂), 1.28 (dd, 12H, ²J_{H,H} = 4 Hz, ³J_{H,H} = 4 Hz, CH₂CH(CH₃)₂), 2.23 (sept, 2H, CH₂CH(CH₃)₂), 3.57 (br, 1H, NH), 5.96 (m, 4H, *m*-PhP), 6.43 (dd, ³J_{H,H} = 4.5 Hz, ³J_{H,H} = 4.5 Hz, *m*-Ar), 6.99 (dd, 2H, ³J_{H,H} = 4.1 Hz, *m*-Ar), 7.06 (m, 4H, *m*-PhP), 7.10 (dd, 2H, ³J_{H,H} = 4.7 Hz, *o*-Ar), 7.25 (dd, ³J_{H,H} = 4H, *p*-PhP), 7.47 (dd, ³J_{H,H} = 4.5 Hz, ³J_{H,P} = 8.3 Hz, 4H, *o*-PhP), 8.12 ppm (dd, ³J_{H,H} = 4.5 Hz, ³J_{H,P} = 7.4 Hz, 4H, *o*-PhP). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 3054 (s, N–H), 1297 (m, P–O(Al)).

8(^{Pr}L¹N₂O₂): A una solución en tolueno de AlMe₃ (1.0 M, 1.42 mL, 1.42 mmol) se agregó gota a gota a una solución de ^{Pr}L¹H₂ (**2**) (0.30 g, 0.71 mmol) en tolueno (20 mL) a temperatura ambiente y se dejó en agitación por 1h. La mezcla de reacción se filtró, y los materiales volátiles fueron removidos con alto vacío. El sólido remanente se lavó con hexano frío (3 × 1 mL). El producto crudo fue recristalizado de una solución concentrada en tolueno frío (5 °C). Rendimiento 47% (0.25 g 0.33 mmol); p.f. 170 °C (desc); ¹H RMN (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ –0.77 (s, 3H, AlCH₃), –0.38 (s, 3H, AlCH₃), –0.08 (s, 3H, AlCH₃), 0.12 (s, 3H, AlCH₃), 0.52 (dd, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, ³J_{H,P} = 15.0 Hz, 6H, PCH(CH₃)), 0.84 (dd, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, ³J_{H,P} = 15.0 Hz, 6H, PCH(CH₃)), 1.10 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, PCH(CH₃)), 1.16 (dd, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, ³J_{H,H} = 6.0 Hz, 6H, PCH(CH₃)), 2.16 (sept, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 1H, PCH(CH₃)), 2.19 (sept, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 1H, PCH(CH₃)), 2.36 (dsept, ³J_{H,H} = 2.7 Hz, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 2H, PCH(CH₃)), 6.74 (d, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 2H, *o*-Ar), 7.08 (t, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 2H, *m*-Ar), 7.41 (d, ³J_{H,H} = 8.1 Hz 2H, *p*-Ar); ³¹P{¹H} RMN (121 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 56.8 ppm. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 1284 (m, P=O(Al)), 1139 (s, P =N); MS-EI (70 eV) m/z (%): 519(48) [M–Me]⁺; análisis elemental calcd (%) para C₂₆H₄₆Al₂N₂O₂P₂ (534.57 g·mol⁻¹): C 58.42, N 5.24, H 8.67; encontrado: C 58.15, N 5.26, H 8.29.

8(^{Pr}L¹NO): Los intentos por dirigir la reacción hacia este compuesto (producto cinético) resultaron en una mezcla mayoritariamente de **8**(^{Pr}L¹NO) y en menor proporción **8**(^{Pr}L¹N₂O₂), por lo que solo se identificaron las señales por espectroscopía de RMN. ¹H RMN (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ –0.19 (s, 3H, AlCH₃), 0.00 (s, 3H, AlCH₃), 0.20 (dd, 6H, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, ³J_{H,P} = 16.5 Hz, PCH(CH₃)),

0.41 (dd, 6H, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, $^3J_{H,P} = 16.5$ Hz, PCH(CH₃)), 1.02 (dd, 6H, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, $^3J_{H,P} = 16.5$ Hz, PCH(CH₃)), 1.25 (dd, 6H, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, $^3J_{H,P} = 16.5$ Hz, PCH(CH₃)), 3.00 (dsept, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, $^3J_{H,P} = 16.5$ Hz, 4H, PCH(CH₃)), 6.74 (d, $^3J_{H,H} = 7.2$ Hz, 1H, *o*-Ar), 7.09 (t, $^3J_{H,H} = 8.1$ Hz, 1H, *m*'-Ar), 7.12 (t, $^3J_{H,H} = 7.2$ Hz, 1H, *m*-Ar), 7.33 (d, $^3J_{H,H} = 8.1$ Hz, 1H, *o*'-Ar), 7.42 (d, $^3J_{H,H} = 7.2$ Hz, 1H, *p*-Ar), 7.33 (d, $^3J_{H,H} = 8.1$ Hz, 1H, *p*'-Ar); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 56.2 ppm.

9($^{i\text{Pr}}\text{L}^1 \text{N}_2\text{O}_2$): Un procedimiento similar que para **8**($^{i\text{Pr}}\text{L}^1 \text{N}_2\text{O}_2$) se utilizó **2** (0.15 g, 0.36 mmol) en tolueno (20 mL) y una solución en tolueno de AlEt₃ (1.0 M, 0.72 mL, 0.72 mmol). Rendimiento 86% (0.18 g, 0.31 mmol); p.f. 94 °C (desc); ^1H RMN (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ -0.17 (q, $^3J_{H,H} = 8.1$ Hz, 2H, AlCH₂CH₃), 0.19 (q, $^3J_{H,H} = 8.1$ Hz, 2H, AlCH₂CH₃), 0.49 (dd, $^3J_{H,H} = 6.9$ Hz, $^3J_{H,P} = 15.3$ Hz, 6H, PCH(CH₃)), 0.58 (q, $^3J_{H,H} = 8.1$ Hz, 2H, AlCH₂CH₃), 0.75 (q, $^3J_{H,H} = 8.1$ Hz, 2H, AlCH₂CH₃), 0.85 (dd, $^3J_{H,H} = 6.9$ Hz, $^3J_{H,P} = 15.3$ Hz, 6H, PCH(CH₃)), 0.98 (t, $^3J_{H,H} = 8.1$ Hz, 3H, AlCH₂CH₃), 1.14 (dd, $^3J_{H,H} = 7.4$ Hz, $^3J_{H,P} = 15.9$ Hz, 6H, PCH(CH₃)), 1.20 (dd, $^3J_{H,H} = 7.4$ Hz, $^3J_{H,P} = 15.9$ Hz, 6H, PCH(CH₃)), 1.50 (t, $^3J_{H,H} = 8.1$ Hz, 3H, AlCH₂CH₃), 1.57 (t, $^3J_{H,H} = 8.1$ Hz, 3H, AlCH₂CH₃), 1.64 (t, $^3J_{H,H} = 8.1$ Hz, 3H, AlCH₂CH₃), 2.24 (sept, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, 1H, PCH(CH₃)), 2.32 (sept, 1H, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, PCH(CH₃)), 2.38 (dsept, $^3J_{H,H} = 3.0$ Hz, $^3J_{H,H} = 6.9$ Hz, 2H, PCH(CH₃)), 6.74 (d, $^3J_{H,H} = 8.1$ Hz, 2H, *o*-Ar), 7.07 (t, $^3J_{H,H} = 8.1$ Hz, 2H, *m*-Ar), 7.40 (d, $^3J_{H,H} = 8.1$ Hz, 2H, *p*-Ar); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 56.5 ppm. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 1284 (m, P=O(Al)), 1139 (s, P=N); MS-EI (70 eV) *m/z* (%): 589(6) [M-H]⁺, 561(40) [M-Et]⁺; análisis elemental calcd (%) para C₃₀H₅₄Al₂N₂O₂P₂ (590.67 g·mol⁻¹): C, 61.00; N, 4.74; H, 9.21; encontrado: C 60.31, N 4.76, H 8.97.

9($^{i\text{Pr}}\text{L}^1 \text{N}^0$): Los intentos por dirigir la reacción hacia este compuesto (producto cinético) resultaron en una mezcla mayoritaria de **9**($^{i\text{Pr}}\text{L}^1 \text{N}^0$) y en menor proporción **9**($^{i\text{Pr}}\text{L}^1 \text{N}_2\text{O}_2$), por lo que solo fue posible caracterizar sus señales por espectroscopía de RMN. ^1H RMN (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 0.21 (dd, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, $^3J_{H,P} = 16.2$ Hz, 6H, PCH(CH₃)), 0.43 (m, 6H, PCH(CH₃)), 0.48 (q, $^3J_{H,H} = 8.1$ Hz, 4H, AlCH₂CH₃), 0.58 (q, $^3J_{H,H} = 8.1$ Hz, 4H, AlCH₂CH₃), 1.07 (dd, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, $^3J_{H,P} = 16.2$ Hz, 6H, PCH(CH₃)), 1.25 (dd, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, $^3J_{H,P} = 16.2$ Hz, 6H, PCH(CH₃)), 1.57 (t, $^3J_{H,H} = 8.1$ Hz, 6H, AlCH₂CH₃), 1.60 (t, $^3J_{H,H} = 8.1$ Hz, 6H, AlCH₂CH₃), 7.13 (t, $^3J_{H,H} = 7.8$ Hz, 2H, *o*-Ar), 7.39 (t, $^3J_{H,H} = 7.8$ Hz, 2H, *m*-, *p*-Ar). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 55.1 ppm.

10($^{i\text{Pr}}\text{L}^1 \text{N}_2\text{O}_2$): Se utilizó el mismo procedimiento que fue usado para **8**($^{i\text{Pr}}\text{L}^1 \text{N}_2\text{O}_2$) comenzando de **2** (0.14 g, 0.33 mmol) en tolueno (20 mL) y una solución de Al^{*i*}Bu₃ (1.0 M, 0.66 mL, 0.66 mmol). Rendimiento 51% (0.12 g, 17 mmol); p.f. 149 °C (desc.); ^1H RMN (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ -0.20 (d, $^3J_{H,H} = 7.2$ Hz, 2H, AlCH₂CH(CH₃)₂), 0.20 (d, $^3J_{H,H} = 7.2$ Hz, 2H, AlCH₂CH(CH₃)₂), 0.66 (dd, $^3J_{H,H} = 7.8$ Hz, $^3J_{H,P} = 15$ Hz, 6H, PCH(CH₃)), 0.67 (dd, $^3J_{H,H} = 7.8$ Hz, $^3J_{H,P} = 15$ Hz, 6H,

PCH(CH₃)), 0.69 (d, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 2H, AlCH₂CH(CH₃)₂), 0.76 (d, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 2H, AlCH₂CH(CH₃)₂), 0.94 (dd, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, ³J_{H,P} = 15 Hz, 12H, PCH(CH₃)), 0.95 (d, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 12H, AlCH₂CH(CH₃)₂), 1.06 (d, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 12H, AlCH₂CH(CH₃)₂), 2.09 (m, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 4H, PCH(CH₃)), 2.24 (m, 4H, AlCH₂CH(CH₃)₂), 6.78 (d, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 2H, *o*-Ar), 7.08 (t, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 2H, *m*-Ar), 7.41 (d, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 2H, *p*-Ar); ³¹P{¹H} RMN (121 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 56.8 ppm; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 1289 (m, P=O(Al)), 1124 (s, P=N); MS-EI (70 eV) *m/z* (%): 674(15) [M-^{*i*}Bu]⁺; análisis elemental calcd (%) para C₃₈H₇₀Al₂N₂O₂P₂ (702.89 g·mol⁻¹): C 64.93, N 3.98, H 10.04; encontrado: C 65.01, N 4.04, H 9.89.

10(^{*i*}PrL¹NO): Los intentos por dirigir la reacción hacia este compuesto (producto cinético) resultaron en una mezcla mayoritaria de **10**(^{*i*}PrL¹NO) y en menor proporción **10**(^{*i*}PrL¹N₂O₂), por lo que solo fue posible caracterizar sus señales por espectroscopía de RMN. ¹H RMN (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ -0.14 (d, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 4H, AlCH₂CH(CH₃)₂), 0.21 (dd, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, ³J_{H,P} = 15 Hz, 6H, PCH(CH₃)), 0.45 (dd, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, ³J_{H,P} = 15 Hz, 6H, PCH(CH₃)), 0.61 (d, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 4H, AlCH₂CH(CH₃)₂), 0.60 (dd, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, ³J_{H,P} = 15 Hz, 12H, PCH(CH₃)), 1.07 (d, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 12H, AlCH₂CH(CH₃)₂), 1.20 (d, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 12H, AlCH₂CH(CH₃)₂), 2.09 (m, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 4H, PCH(CH₃)₂), 6.78 (d, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 2H, *o*-Ar), 7.08 (t, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 2H, *m*-Ar), 7.41 (d, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 2H, *p*-Ar); ³¹P{¹H} RMN (121 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 56.6 ppm.

11(^{*i*}PrL¹N₂O₂): Similar que a **8**(^{*i*}PrL¹N₂O₂) utilizando **2** (0.17 g, 0.39 mmol) en tolueno (20 mL) y una solución de GaMe₃ (0.87 mL, 0.87 mmol) en tolueno a temperatura ambiente. Rendimiento 17% (0.05 g, 0.07 mmol); p.f. 164 °C (desc); ¹H RMN (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 0.06 (br s, 6H, GaCH₃), 0.25 (br s, 6H, GaCH₃), 0.96 (dd, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, ³J_{H,P} = 15.0 Hz, 12H, PCH(CH₃)), 1.02 (dd, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, ³J_{H,P} = 15.0 Hz, 12H, PCH(CH₃)), 1.94 (dsept, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, ³J_{H,P} = 16.5 Hz, 4H, PCH(CH₃)), 6.20 (d, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 2H, *o*-Ar), 7.12 (t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 2H, *m*-Ar), 7.22 ppm (d, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 2H, *p*-Ar); ³¹P{¹H} NMR (121 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 53.0 ppm; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 1298 (m, P=O(Ga)), 1124 cm⁻¹ (s, P=N); MS-EI (70 eV) *m/z* (%): 605(12) [M-Me]⁺; análisis elemental calcd (%) para C₂₆H₄₆Ga₂N₂O₂P₂ (620.05 g·mol⁻¹): C 50.36, N 4.52, H 7.48; encontrado: C 50.15, N 4.26, H 7.29.

13(^{*i*}PrL¹H^NNO): A una solución de ^{*i*}PrL¹H₃ (**3**) (0.25 g, 0.86 mmol) en tolueno (25 mL) se le adicionó una solución de AlMe₃ (1.0 M, 1.72 mL, 1.72 mmol) gota a gota a 20 °C y se dejó en agitación por 1 h. La mezcla de reacción fue filtrada y los materiales volátiles fueron removidos con vacío. El sólido restante fue lavado con hexano (3 × 3 mL). Rendimiento 64% (0.22 g, 0.55 mmol); p.f. 120 °C (desc); ¹H RMN (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ -0.89 (s, 3H, AlCH₃), -0.77 (s, 3H, AlCH₃), -0.19

(s, 3H, AlCH_3), -0.71 (s, 3H, AlCH_3), 0.08 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, $^3J_{\text{H,P}} = 15.0$ Hz, 3H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)$), 0.59 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, $^3J_{\text{H,P}} = 15.0$ Hz, 3H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)$), 1.22 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, $^3J_{\text{H,P}} = 16.8$ Hz, 3H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)$), 1.09 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, $^3J_{\text{H,P}} = 16.8$ Hz, 3H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)$), 1.68 (dsept, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, $^3J_{\text{H,P}} = 8.4$ Hz, 1H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)$), 2.67 (dsept, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, $^3J_{\text{H,P}} = 16.5$ Hz, 1H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)$), 3.00 (s, 1H, NH), 6.31 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 1H, *o*-Ar), 6.79 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 3.3$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.2$ Hz, 1H, *p'*-Ar), 7.06 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, *m*-Ar), 7.09 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, *m'*-Ar), 7.32 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 1H, *p*-Ar), 7.42 ppm (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 1H, *o'*-Ar); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ 62.8 ppm; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 3149 (w, N-H), 1285 (m, P = O(Al)), 1120 cm^{-1} (s, N=P); MS-EI (70 eV) m/z (%): 402(5) [M^+], 387(33) [M-Me^+], 331(100) [M-AlMe_3^+]; análisis elemental calcd (%) para $\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{Al}_2\text{N}_2\text{OP}$ ($402.43\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 59.69, N 6.96, H 8.27; encontrado: C 59.46, N 9.67, H, 8.57%.

14($^{17}\text{PrL}^{17}\text{H}^{\text{N}_2\text{NO}}$): Un procedimiento similar que para **13**($^{17}\text{PrL}^{17}\text{H}^{\text{N}_2\text{NO}}$) a partir de **3** (0.30 g, 0.104 mmol) en tolueno (50 mL) y una solución de AlEt_3 (1.0 M, 2.08 mL, 2.08 mmol). Rendimiento 66% (0.315 g, 0.07 mmol); p.f. 144°C ; ^1H RMN (300 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ -0.38 to -0.17 (m, 4H, AlCH_2CH_3), 0.13 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, $^4J_{\text{H,P}} = 16.2$ Hz, 3H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)$), 0.40 – 0.55 (m, 4H, AlCH_2CH_3), 0.62 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, $^4J_{\text{H,P}} = 16.5$ Hz, 3H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)$), 0.84 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 3H, AlCH_2CH_3), 0.90 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$ Hz, $^4J_{\text{H,P}} = 15.2$ Hz, 3H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)$), 1.14 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, $^4J_{\text{H,P}} = 15.3$ Hz, 3H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)$), 1.17 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 3H, AlCH_2CH_3), 1.50 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 3H, AlCH_2CH_3), 1.56 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 3H, AlCH_2CH_3), 1.70 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 1H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)$) 2.60 (dsept, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, $^3J_{\text{H,P}} = 15.9$ Hz, 1H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)$), 3.21 (s, 1H, NH), 6.28 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 1H, *o*-Ar), 6.80 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 3.3$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.2$ Hz, 1H, *p'*-Ar), 7.02 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 1H, *m*-Ar), 7.08 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 1H, *m'*-Ar), 7.32 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 1H, *o'*-Ar), 7.41 ppm (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.41$ Hz, 1H, *p*-Ar); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ 61.7 ppm; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 3151 (w, N-H), (m, P=O(Al)), 1123 cm^{-1} (s, N=P); MS-EI (70 eV) m/z (%): 429(13) [M-Et^+]; análisis elemental calcd (%) para $\text{C}_{24}\text{H}_{41}\text{Al}_2\text{ON}_2\text{P}$ ($458.53\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 62.87, N 6.11, H 9.01; encontrado: C 62.46, N 6.07, H, 8.87.

15($^{17}\text{PrL}^{17}\text{H}^{\text{N}_2\text{NO}}$): De manera similar que para **13**($^{17}\text{PrL}^{17}\text{H}^{\text{N}_2\text{NO}}$) a partir de **3** (0.12 g, 0.41 mmol) en tolueno (20 mL) a 20°C y con una solución de GaMe_3 (1.0 M, 0.82 mL, 0.82 mmol) dando un sólido microcristalino. Rendimiento 16 % (0.032 g, 0.07 mmol); p.f. 147°C (desc). ^1H RMN (300 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ -0.54 (s, 3H, GaCH_3), -0.46 (s, 3H, GaCH_3), 0.12 (s, 3H, GaCH_3), 0.18 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, $^3J_{\text{H,P}} = 15.6$ Hz, 3H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)$), 0.25 (s, 3H, GaCH_3), 0.73 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, $^3J_{\text{H,P}} = 14.4$ Hz, 3H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.15 (ddd, 6H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.83 (dsept, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, $^3J_{\text{H,P}} = 15.9$ Hz, 1H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 2.47 (dsept, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, $^3J_{\text{H,P}} = 15.9$ Hz, 1H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 2.79 (s, 1H, NH), 6.27 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 1H, *o*-Ar), 6.86 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 3.3$ Hz, 1H, *p'*-Ar) 7.02 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 1H, *m*-Ar), 7.12 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 1H, *m'*-Ar), 7.35 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 1H, *o'*-Ar),

7.44 (d, $^3J_{H,H} = 7.41$ Hz, 1H, *p*-Ar); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 59.4 ppm. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 3155 (w, N–H), 1298 (m, P=O), 1124 cm^{-1} (s); MS-EI (70 eV) m/z (%): 488 [M] $^+$, 473 [M -Me] $^+$; análisis elemental calcd (%) para $\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{Ga}_2\text{N}_2\text{OP}$ (487.91 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 49.23, N 5.74, H 6.82; encontrado: C 49.67, N 5.90, H 7.91.

16($^{17}\text{PrL}^1\text{H}^{\text{N}_2\text{O}}$): Al igual que para **13**($^{17}\text{PrL}^1\text{H}^{\text{N}_2\text{O}}$) a partir de **3** (0.10 g, 0.34 mmol) en tolueno (20 mL) y con una solución de Al^iBu_3 (1.0 M, 2.08 mL, 2.08 mmol) dando cristales verdes después de la recristalización por 24h a temperatura ambiente en benceno. Rendimiento 61 % (0.17 g, 0.20 mmol). p.f. 155 °C (des); ^1H RMN (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 0.38 (dd, 2H, $\text{AlCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$), 0.53 (dd, 3H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 0.87 (dd, 3H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.03 (dd, 3H, $\text{AlCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$), 1.10 (m, 6H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.33 (dd, 3H, $\text{AlCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$), 2.02 (m, 1H, $\text{AlCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$), 2.02 (m, 2H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 3.71 (s, 1H, NH), 6.40 (d, 1H, *H*-Ar), 6.50 (d, 1H, *H*-Ar), 7.05 (t, 1H, *H*-Ar), 7.10 (d, 1H, *H*-Ar), 7.27 (t, 1H, *H*-Ar), 7.45 ppm (d, 1H, *H*-Ar); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 61.5 ppm; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 3155 (w, N–H), 1308 (m, P=O(Al)), 1062 cm^{-1} (s, N=P); MS-EI (70 eV) m/z (%): 687(100) [M -Bu] $^+$; análisis elemental calcd (%) para $\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{Al}_2\text{N}_4\text{P}_2\text{O}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ (822.95 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 67.14, N 6.61, H 8.08; encontrado: C 66.96, N 6.88, H, 7.99.

17($^{\text{Ph}}\text{L}^2\text{NO}$): A una suspensión de **4** (0.2 g, 0.39 mmol) en tolueno (20 mL) a 20°C, se le adicionó lentamente una solución de AlMe_3 (1.0 M, 0.95 mL, 0.95 mmol). Después de 1 h de agitación en frío (– 30 °C), se filtró la reacción y retiró el disolvente, dando un sólido que se lavó con hexano frío (3 × 2 mL). Rendimiento 60 % (0.15 g, 0.23 mmol); p.f. 247 °C (desc). ^1H RMN (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ –1.0 (s, 6H, $\text{Al}(\text{CH}_3)_2$), –0.20 (s, 6H, $\text{Al}(\text{CH}_3)_2$), 6.29 (br, 2H, *H*-Ar), 6.95 (m, 12H, *o'*,*p'*-Ar), 7.34 (br, 2H, *H*-Ar), 7.94 (dd, $^3J_{H,H} = 7.2$ Hz, $^3J_{H,P} = 13$ Hz, 8H, *o*-Ar); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 41.8 ppm. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 1247 (m, P=O(Al)), 1125 (s, P=O) cm^{-1} ; EM-IE (70 eV) m/z (%): 590 [M -Me $_2$] $^+$, 563 [M -AlMe $_2$] $^+$.

18($^{\text{Ph}}\text{L}^2\text{NO}$): A una suspensión de **4** (0.2 g, 0.39 mmol) en tolueno (20 mL) a 20°C, se le adicionó lentamente una solución de AlEt_3 (1.0 M, 0.95 mL, 0.95 mmol). Después de 1 h de agitación en frío (– 30 °C), se filtró la reacción y retiró el disolvente, dando un sólido que se lavó con hexano frío (3 × 2 mL). Rendimiento 66 % (0.37 g, 0.23 mmol); p.f. 220 °C (desc). ^1H RMN (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ –0.58 (q, 4H, $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 0.49 (q, 4H, $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 1.00 (t, 6H, $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 1.43 (t, 6H, $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 6.18(br, 2H, *H*-Ar), 6.97(m, 12H, *m,p*-Ar), 7.32(br, 2H, *H*-Ar), 7.97(m, 8H, *m,p*-Ar); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 41.2 ppm. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 1248 (m, P=O), 1122 cm^{-1} (s); MS-EI (70 eV) m/z (%): 676 [M] $^+$, 647 [M -Et] $^+$.

19(^{Ph}L^{2NO}): A una suspensión de **4** (0.2 g, 0.39 mmol) en tolueno (20 mL) a 20°C, se le adicionó lentamente una solución de GaMe₃ (1.0 M, 0.95 mL, 0.95 mmol). Después de 1 h de agitación en frío (-30 °C), se filtró la reacción y retiró el disolvente, dando un sólido que se lavó con hexano frío (3 × 2 mL). Rendimiento 68 % (0.19 g, 0.27 mmol); p.f. 254 °C (desc). ¹H RMN (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ -0.49 (s, 6H, Ga(CH₃)₂), 0.19 (s, 6H, Ga(CH₃)₂), 6.35 (br, 2H, *H*-Ar), 6.98 (m, 12H, *o'*,*p'*-Ar), 7.31 (br, 2H, *H*-Ar), 7.98 (dd, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, ³J_{H,P} = 12 Hz, 8H, *o*-Ar); ³¹P{¹H} RMN (121 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 41.7 ppm. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 1490 (m, P=O), 1255 cm⁻¹. MS-EI (70 eV) *m/z* (%): 690 [*M*-Me]⁺.

17(^{Pr}L^{2NO}): A una suspensión de **5** (0.2 g, 0.39 mmol) en tolueno (20 mL) a -20°C, se le adicionó lentamente una solución de AlMe₃ (1.0 M, 0.95 mL, 0.95 mmol). Después de 1 h de agitación en frío, se filtró la reacción y retiró el disolvente, dando un sólido que se lavó con hexano frío (3 × 2 mL). Rendimiento 60 % (0.12 g, 0.23 mmol); P.f. 115 °C (desc). ¹H RMN (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ -0.30 (s, 6H, Al(CH₃)₂), -0.21 (s, 6H, Al(CH₃)₂), 1.07 (dd, ³J_{H,H} = 6 Hz, ³J_{H,P} = 18 Hz, 12H, PCH(CH₃)), 1.24 (dd, ³J_{H,H} = 6 Hz, ³J_{H,P} = 15 Hz, 12H, PCH(CH₃)), 2.37 (sept, 4H, PCH(CH₃)₂), 6.87 (m, 2H, *o*-Ar), 7.74 (m, *m*-Ar); ³¹P{¹H} RMN (121 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 72.0 ppm. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 1165 (m, P=O), 1074 (s, P=O) cm⁻¹; EM-IE (70 eV) *m/z* (%): 525 [*M*-Me]⁺ 468 [*M*-AlMe₃]⁺,

18(^{Pr}L^{2NO}): A una suspensión de **5** (0.2 g, 0.39 mmol) en tolueno (20 mL) a -20°C, se le adicionó lentamente una solución de AlEt₃ (1.0 M, 0.95 mL, 0.95 mmol). Después de 1 h de agitación en frío, se filtró la reacción y retiró el disolvente, dando un sólido que se lavó con hexano frío (3 × 2 mL). Rendimiento 42 % (0.89 g, 0.16 mmol); p.f. 145 °C (desc). ¹H RMN (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 0.31 (q, 4H, Al(CH₂CH₃)₂), 0.46 (q, 4H, Al(CH₂CH₃)₂), 1.13 (dd, ³J_{H,H} = 7 Hz, ³J_{H,P} = 17 Hz, 12H, PCH(CH₃)₂), 1.30 (dd, ³J_{H,H} = 6 Hz, ³J_{H,P} = 16 Hz, 12H, PCH(CH₃)₂), 1.31 (t, 6H, Al(CH₂CH₃)₂), 1.53 (t, 6H, Al(CH₂CH₃)₂), 2.45 (m, 4H, PCH(CH₃)₂), 6.92 (br, 2H, *o*-Ar), 7.84 (br, 2H, *m*-Ar); ³¹P{¹H} RMN (121 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 41.8 ppm. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 1260 (m, P=O), 1045 cm⁻¹ (s); EM-IE (70 eV) *m/z* (%): 482 [*M*-Et₂]⁺.

19(^{Pr}L^{2NO}): A una suspensión de **5** (0.2 g, 0.39 mmol) en tolueno (20 mL) a -20°C, se le adicionó lentamente una solución de GaMe₃ (1.0 M, 0.95 mL, 0.95 mmol). Después de 1 h de agitación en frío, se filtró la reacción y retiró el disolvente, dando un sólido que se lavó con hexano frío (3 × 2 mL). Rendimiento 39 % (0.86 g, 0.15 mmol); p.f. 191 °C (dec). ¹H RMN (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 0.15 (s, 12H, 2Ga(CH₃)₂), 1.11 (dd, ³J_{H,H} = 6 Hz, ³J_{H,P} = 18 Hz, 12H, PCH(CH₃)₂), 1.25 (dd, ³J_{H,H} = 6 Hz, ³J_{H,P} = 15 Hz, 12H, PCH(CH₃)₂), 2.35 (br, 4H, PCH(CH₃)₂), 6.87 (m, 2H, *o*-Ar), 7.69 (m,

2H, *m*-Ar); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 71.4 ppm. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 14242(m, P=O), 1066 cm^{-1} (s).

23 $^{\text{Ph}}\text{L}^3\text{NO}$: A 0.2g de ligante **6** (0.4mmol) se le adicionaron lentamente 0.82 mL de GaMe_3 (0.82 mmol, 1M GaMe_3 en tolueno) a -10°C en tolueno (15 mL), se dejó a esa temperatura por 1h después se filtró y el sólido se lavó con hexano frío ($2 \times 1\text{mL}$). Rendimiento 69 % (0.2 g, 0.28 mmol); p.f. 182°C (desc). ^1H RMN (300 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ 0.13 (s, 12H, $2\text{Ga}(\text{CH}_3)_2$), 0.89 (m, 2H, CH_2), 1.15 (m, 2H, CH_2), 1.88 (d, 2H, CH_2), 3.08 (m, 2H, CH_2), 3.47 (m, 2H, NCH), 6.99 (m, 6H, *m*-, *p*-Ar), 7.04 (m, 6H, *m*-, *p*-Ar), 7.78 (m, 4H, *o*-Ar), 7.89 ppm (m, 4H, *o*-Ar). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 41.8 ppm. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 1255 (m, P=O), 1114 cm^{-1} (s); MS-EI (70 eV) m/z (%): 712 [M] $^+$, 697 [$M-\text{Me}$] $^+$.

25 $^{\text{Pr}}\text{L}^3\text{H}_2\text{O}$: A 0.2g de ligante **7** (0.53 mmol) se le adicionaron lentamente 1.2 mL de GaMe_3 (1.2mmol, 1M GaMe_3 en tolueno) a -10°C en hexano (15 mL), se dejó a esa temperatura por 1 h después se filtró y el sólido se lavó con hexano frío ($2 \times 1\text{mL}$). Rendimiento 47 % (0.12 g, 0.24 mmol). ^1H RMN (300 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ -0.32 (s, 18H, $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$), 0.94 (d, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.99 (d, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.43 (br, 2H, CH_2), 1.62 (br, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.79 (sept, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.96 (br, 2H, CH_2), 2.65 (br, 2H, CH_2), 2.71 (br, 2H, NCH). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 72 ppm. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 3272 (w, N-H), 1273 (m, P=O), 1042 cm^{-1} (s).

Procedimiento para estudios cinéticos por RMN. En una caja de guantes, las muestras analíticamente puras **8–10**($^{\text{Ph}}\text{L}^1\text{NO}$) (20 mg) fueron colocadas en tubos de RMN sellados con tapas conteniendo septas PTFE, el tolueno- d_6 o THF- d_6 (0.5 mL) fue adicionado por medio de una jeringa para producir soluciones de una concentración de 5.96×10^{-3} M para **8**($^{\text{Ph}}\text{L}^1\text{NO}$), 5.55×10^{-3} M para **9**($^{\text{Ph}}\text{L}^1\text{NO}$) y 3.4×10^{-3} M o 4.77×10^{-3} M para **10**($^{\text{Ph}}\text{L}^1\text{NO}$). Los espectros de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de las muestras recién preparadas fueron medidos inmediatamente con las temperaturas preestablecidas (60 y 80°C) a intervalos controlados (cada 10 minutos). La proporción de los isómeros fue determinada integrando el área bajo la curva en los experimentos de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y la gráfica de $\ln\{[c[(^{\text{Ph}}\text{L}^1\text{NO})_0] + c[(^{\text{Ph}}\text{L}^1\text{N}_2\text{O}_2)_0]]/c[(^{\text{Ph}}\text{L}^1\text{NO})_t]\}$ vs tiempo dio una correlación lineal correspondiente a reacciones de primer orden.

Estudios de polimerización de ϵ -caprolactona. Las reacciones de polimerización se realizaron por duplicado, mediante el uso de parrillas Heidolph MR Hei-End, para el control de agitación y regulación de la temperatura de reacción. Previo a la polimerización las especies activas fueron generadas disolviendo el compuesto homobimetálico (0.02 mmol, 18–35 mg) en 1 mL de tolueno

[solución 0.02 M] y adicionando el iniciador BnOH (0.14 M en tolueno) en una relación estequiométrica definida. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación a 20 °C por 1 hora, la cantidad concerniente de ϵ -CL (0.5 mL) fue agregada, y la agitación continuó a 60 °C por el tiempo seleccionado de acuerdo a la **Tabla 5.9**. Se utilizó ácido acético (tres gotas en agitación por 10 minutos) para detener la reacción. Se condujo a la precipitación del polímero mediante la adición de metanol en frío grado reactivo (10 mL) y se lavó con hexano grado reactivo frío, el cual fue filtrado y secado a vacío hasta tener un peso constante.

La caracterización del polímero se analizó por RMN ^1H (CDCl_3). La integración de las señales para el grupo final PhCH_2O y los grupos CH_2O del polímero y su comparación con la integral de los grupos internos CH_2O a 4.05 ppm dieron la masa molar $M_{n \text{ RMN}}$. Los pesos moleculares y el índice de dispersión se obtuvieron mediante análisis por cromatografía de permeación en gel (GPC por sus siglas en inglés) mediante un cromatógrafo Agilent PL-GPC 220 equipado con un detector de índice de refracción y columna (300 \times 7.5 mm) PLgel 10 m MIXED-B, utilizando THF como fase móvil a 30 °C. Se realizó una curva de calibración utilizando poliestireno. Comparativamente, el análisis por GPC dio $M_{n \text{ GPC}}$ después de la corrección (factor 0.56).⁹²

8. Referencias

- (1) Hsu, C.; Tseng, H.; Vandavasi, K.; Lu, W.; Wang, L.; Chiang, M. Y.; Lai, Y.; Chen, H.; Chen, H. Investigation of the Dinuclear Effect of Aluminum Complexes in the Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone. *RSC Adv.* **2017**, *7* (31), 18851–18860.
- (2) Chen, L.; Li, W.; Yuan, D.; Zhang, Y.; Shen, Q.; Yao, Y. Syntheses of Mononuclear and Dinuclear Aluminum Complexes Stabilized by Phenolato Ligands and Their Applications in the Polymerization of ϵ -Caprolactone: A Comparative Study. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (10), 4699–4708.
- (3) Li, L.; Liu, B.; Liu, D.; Wu, C.; Li, S.; Liu, B.; Cui, D. Copolymerization of ϵ -Caprolactone and L-Lactide Catalyzed by Multinuclear Aluminum Complexes: An Immortal Approach. *Organometallics* **2014**, *33* (22), 6474–6480.
- (4) González-Gallardo, S.; Jancik, V.; Cea-Olivares, R.; Toscano, R. A.; Moya-Cabrera, M. Preparation of Molecular Alumoxane Hydrides, Hydroxides, and Hydrogensulfides. *Angew. Chemie (International Ed.)* **2007**, *46* (16), 2895–2898.
- (5) Normand, M.; Roisnel, T.; Carpentier, J. F.; Kirillov, E. Dinuclear vs. Mononuclear Complexes: Accelerated, Metal-Dependent Ring-Opening Polymerization of Lactide. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (99), 11692–11694.
- (6) Jancik, V.; Cabrera, M. M.; Roesky, H. W.; Herbst-irmer, R.; Neculai, D.; Neculai, A. M.; Noltemeyer, M.; Schmidt, H. Phosphane-Catalyzed Reactions of LAIH₂ with Elemental Chalcogens; Preparation of [LAl(μ -E)₂Al] [E = S, Se, Te, L = HC{C(Me)N(Ar)}₂, Ar = 2,6-IPr₂C₆H₃]. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *17*, 3508–3512.
- (7) Haak, R. M.; Wezenberg, J.; Kleij, A. W. Cooperative Multimetallic Catalysis Using Metallosalens. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (16), 2713–2723.
- (8) Li, W.; Ouyang, H.; Chen, L.; Yuan, D.; Zhang, Y.; Yao, Y. A Comparative Study on Dinuclear and Mononuclear Aluminum Methyl Complexes Bearing Piperidyl – Phenolato Ligands in ROP of Epoxides. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (13), 6520–6524.
- (9) Alcántara-García, J.; Jancik, V.; Barroso, J.; Hidalgo-Bonilla, S.; Cea-Olivares, R.; Toseano, R. A.; Moya-Cabrera, M. Coordination Diversity of Aluminum Centers Molded by Triazole Based Chalcogen Ligands. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (13), 5874–5883.
- (10) Mancilla-González, M. del C.; Hernández-Balderas, U.; Moya-Cabrera, M. M.; Ramírez-Palma, L. G.; Martínez-otero, D.; Cortés-Guzmán, F.; Jancik, V. Self-Assembly of

- Aluminum- and Gallium-Based Meso-Metallaporphyrins. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (1), 265–278.
- (11) Chisholm, M. H.; Simonsick, D. N. J.; Navarro-Ilobet, D.; Simonsick, W. J. A Comparative Study in the Ring-Opening Polymerization of Lactides and Propylene Oxide. *Macromolecules* **2001**, *34* (26), 8851–8857.
- (12) Hermanová, S.; Moya Cabrera, M. M.; Vyroubalová, Z.; Vojtová, L. Novel Triazole-Based Aluminum Complex for Ring-Opening Polymerization of Lactones. *Polym. Bull.* **2011**, *67*, 1751–1760.
- (13) Kim, Y. K.; Livinghouse, T.; Horino, Y. Chelating Bis(Thiophosphinic Amidate)s as Versatile Supporting Ligands for the Group 3 Metals. An Application to the Synthesis of Highly Active Catalysts for Intramolecular Alkene Hydroamination. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (32), 9560–9561.
- (14) Kim, H.; Kim, Y. K.; Shim, J. H.; Kim, M.; Han, M.; Livinghouse, T.; Lee, P. H. Internal Alkene Hydroaminations Catalyzed by Zirconium(IV) Complexes and Asymmetric Alkene Hydroaminations Catalyzed by Yttrium(III) Complexes. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348* (18), 2609–2618.
- (15) Platel, R. H.; White, A. J. P.; Williams, C. K. Bis(Phosphinic)Diamido Yttrium Amide, Alkoxide, and Aryloxide Complexes: An Evaluation of Lactide Ring-Opening Polymerization Initiator Efficiency. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (16), 7718–7728.
- (16) Platel, R. H.; White, A. J. P.; Williams, C. K. A Series of Bis(Phosphinic)Diamido Yttrium Complexes as Initiators for Lactide Polymerization. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (15), 6840–6849.
- (17) Luo, Y. *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Dissociation Energies. 23rd Chap. BDEs of B, Al, Ga, In, Tl-X Bonds.*
- (18) Wei, Y.; Wang, S.; Zhou, S. Aluminum Alkyl Complexes: Synthesis, Structure, and Application in ROP of Cyclic Esters. *Dalton Trans.* **2016**, *45* (11), 4471–4485.
- (19) Labet, M.; Thielemans, W. Synthesis of Polycaprolactone: A Review. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (12), 3484–3504.
- (20) Jianming, R.; Anguo, X.; Hongwei, W.; Hailin, Y. Recent Development of Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters Using Aluminum Complexes. *Des. Monomers Polym.* **2014**, *17* (4), 345–355.

- (21) Kaminsky, W. Polymerization Catalysis. *Catal. Today* **2000**, *62* (1), 23–34.
- (22) Kaminsky, W.; Funck, A.; Hähnsen, H. New Application for Metallocene Catalysts in Olefin Polymerization. *Dalton Trans.* **2009**, No. 41, 8803–8810.
- (23) Whiteoak, C. J.; Kielland, N.; Laserna, V.; Castro-Gómez, F.; Martín, E.; Escudero-Adán, E. C.; Bo, C.; Kleij, A. W. Highly Active Aluminium Catalysts for the Formation of Organic Carbonates from CO₂ and Oxiranes. *Chem. - A Eur. J.* **2014**, pp 2264–2275.
- (24) Castro-Osma, J. A.; North, M.; Wu, X. Synthesis of Cyclic Carbonates Catalysed by Chromium and Aluminium Salphen Complexes. *Chem. - A Eur. J* **2016**, *22* (6), 2100–2107.
- (25) Jérôme, C.; Lecomte, P. Recent Advances in the Synthesis of Aliphatic Polyesters by Ring-Opening Polymerization. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2008**, *60* (9), 1056–1076.
- (26) Darensbourg, D. J. Chain Transfer Agents Utilized in Epoxide and CO₂ Copolymerization Processes. *Green Chem.* **2019**, *21* (9), 2214–2223.
- (27) Ikpo, N.; Barbon, S. M.; Drover, M. W.; Dawe, L. N.; Kerton, F. M. Aluminum Methyl and Chloro Complexes Bearing Monoanionic Aminophenolate Ligands: Synthesis, Characterization, and Use in Polymerizations. *Organometallics* **2012**, *31* (23), 8145–8158.
- (28) Saini, P. K.; Romain, C.; Williams, C. K. Dinuclear Metal Catalysts: Improved Performance of Heterodinuclear Mixed Catalysts for CO₂-Epoxide Copolymerization. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (32), 4164–4167.
- (29) Li, D.; Peng, Y.; Geng, C.; Liu, K.; Kong, D.; Wu, J.; Yu, T.-L.; Chen, C.-T.; Lin, C.-C.; Labet, M.; Thielemans, W.; Arbaoui, A.; Redshaw, C.; Webster, O. W.; Aida, T.; Inoue, S.; Aida, T.; Platel, R. H.; Hodgson, L. M.; Williams, C. K.; Li, W.; Wu, W.; Wang, Y.; Yao, Y.; Zhang, Y.; Shen, Q.; Kong, D.; Peng, Y.; Li, D.; Li, Y.; Chen, P.; Qu, J.; Yao, W.; Mu, Y.; Gao, A.; Gao, W.; Ye, L.; Ikpo, N.; Barbon, S. M.; Drover, M. W.; Dawe, L. N.; Kerton, F. M.; Sun, W.-H.; Shen, M.; Zhang, W.; Huang, W.; Liu, S.; Redshaw, C.; Yu, R.-C.; Hung, C.-H.; Huang, J.-H.; Lee, H.-Y.; Chen, J.-T.; Otero, A.; Lara-Sánchez, A.; Fernández-Baeza, J.; Alonso-Moreno, C.; Castro-Osma, J. A.; Márquez-Segovia, I.; Sánchez-Barba, L. F.; Rodríguez, A. M.; Garcia-Martinez, J. C.; Darensbourg, D. J.; Karroonnirun, O.; Wilson, S. J.; Gong, S.; Ma, H.; Chakraborty, D.; Chen, E. Y. X.; Lei, Y.; Chen, F.; Luo, Y.; Xu, P.; Wang, Y.; Zhang, Y.; Ma, W.-A.; Wang, Z.-X.; Ma, W.-A.; Wang, L.; Wang, Z.-X.; Shen, M.; Huang, W.; Zhang, W.; Hao, X.; Sun, W.-H.; Redshaw, C.; Tsai, C.-Y.; Li, C.-Y.; Lin, C.-H.; Huang, B.-H.; Ko, B.-T.; Zhang, W.; Wang, Y.; Cao, J.; Wang, L.; Pan, Y.; Redshaw, C.; Sun, W.-H.; Bourget-Merle, L.; Lappert, M. F.; Severn, J. R.; Sarish, S. P.; Nembenna, S.;

- Nagendran, S.; Roesky, H. W.; Whitehorne, T. J. J.; Schaper, F.; Drouin, F.; Oguadinma, P. O.; Whitehorne, T. J. J.; Prud'homme, R. E.; Schaper, F.; El-Zoghbi, I.; Latreche, S.; Schaper, F.; Oguadinma, P. O.; Schaper, F.; Oguadinma, P. O.; Rodrigue-Witchel, A.; Reber, C.; Schaper, F.; Latreche, S.; Schaper, F.; Drouin, F.; Whitehorne, T. J. J.; Schaper, F.; Rousset, É.; Whitehorne, T. J. J.; Baslon, V.; Reber, C.; Schaper, F.; El-Zoghbi, I.; Verguet, E.; Oguadinma, P. O.; Schaper, F.; Pastor, M. F.; Whitehorne, T. J. J.; Oguadinma, P. O.; Schaper, F.; Oguadinma, P. O.; Schaper, F.; Latreche, S.; Schaper, F.; McGeachin, S. G.; Xue, M.; Yao, Y.; Shen, Q.; Zhang, Y.; Chen, H.-Y.; Huang, B.-H.; Lin, C.-C.; Alonso-Moreno, C.; Garcés, A.; Sánchez-Barba, L. F.; Fajardo, M.; Fernández-Baeza, J.; Otero, A.; Lara-Sánchez, A.; Antiñolo, A.; Broomfield, L.; López-Solera, M. I.; Rodríguez, A. M.; Lahcini, M.; Qayouh, H.; Yashiro, T.; Weidner, S. M.; Kricheldorf, H. R.; Nomura, N.; Taira, A.; Nakase, A.; Tomioka, T.; Okada, M. Well-Controlled Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters Initiated by Dialkylaluminum β -Diketiminates. *Dalton Trans.* **2013**, 42 (31), 11295–11303.
- (30) Gao, A.; Mu, Y.; Zhang, J.; Yao, W. Aluminum Complexes with Bidentate N, N - Dialkylaniline-Arylamido Ligands: Synthesis, Structures, and Catalytic Properties for Efficient Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009 (24), 3613–3621.
- (31) Liu, J.; Ma, H. Well-Controlled Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters Catalyzed by Aluminum Amido Complexes: Kinetics and Mechanism. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2014**, 52 (21), 3096–3106.
- (32) Zhang, D.; Pang, W.; Chen, C. Sidearm Effect on the (Pyrrolylaldiminato)Aluminum Initiated Ring Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone. *J. Organomet. Chem.* **2017**, 836, 56–61.
- (33) Cui, Y.; Dongni, L.; Bo, G.; Yuqi, Z.; Li, C.; Baoguo, Q.; Yanhui, L.; Qian, D.; Hu, N.; Hu, D. & N. Ring-Opening Polymerization of Lactide Using Salen–Aluminum Complexes Bearing Schiff-Base Ligands Derived from Cis-1,2-Cyclohexanediamine. *J. Coord. Chem.* **2016**, 69 (4), 656–667.
- (34) Liu, J.; Ma, H. Aluminum Complexes with Bidentate Amido Ligands: Synthesis, Structure and Performance on Ligand-Initiated Ring-Opening Polymerization of Rac-Lactide. *Dalton Trans.* **2014**, 43, 9098.
- (35) Liu, J.; Iwasa, N.; Nomura, K. Synthesis of Al Complexes Containing Phenoxy-Imine Ligands and Their Use as the Catalyst Precursors for Efficient Living Ring-Opening

- Polymerisation of ϵ -Caprolactone. *Dalt. Trans.* **2008**, 3 (30), 3978–3988.
- (36) Blum, J.; Katz, J. A.; Jaber, N.; Michman, M.; Schumann, H.; Schutte, S.; Kaufmann, J.; Wassermann, B. C. Palladium-Catalyzed Cross-Methylation of Aryl Triflates by Intramolecularly Stabilized Dialkyl-Aluminum, -Gallium and -Indium Reagents. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2001**, 165, 97–102.
- (37) Hild, F.; Neehaul, N.; Bier, F.; Wirsum, M.; Gourlaouen, C.; Dagorne, S. Synthesis and Structural Characterization of Various N,O,N-Chelated Aluminum and Gallium Complexes for the Efficient ROP of Cyclic Esters and Carbonates: How Do Aluminum and Gallium Derivatives. *Organometallics* **2013**, 32 (2), 587–598.
- (38) Specklin, D.; Fliedel, C.; Hild, F.; Mameri, S.; Karmazin, L.; Bailly, C.; Dagorne, S. Mononuclear Salen-Gallium Complexes for Iso-Selective Ring-Opening Polymerization (ROP) of Rac-Lactide. *Dalton Trans.* **2017**, 46, 12824–12834.
- (39) Basiak, D.; Dobrzycki, Ł.; Patryk, S. Aminophenolates of Aluminium, Gallium and Zinc: Synthesis, Characterization and Polymerization Activity. *Appl. Organomet. Chem.* **2017**, 31 (December 2016), 1–11.
- (40) Kong, W.-L.; Wang, Z.-X. Dinuclear Magnesium, Zinc and Aluminum Complexes Supported by Bis(Iminopyrrolide) Ligands: Synthesis, Structures, and Catalysis toward the Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone and Rac-Lactide. *Dalton Trans.* **2014**, 43 (24), 9126.
- (41) Isnard, F.; Lamberti, M.; Lettieri, L.; D'auria, I.; Press, K.; Troiano, R.; Mazzeo, M. Bimetallic Salen Aluminum Complexes: Cooperation between Reactive Centers in the Ring-Opening Polymerization of Lactides and Epoxides. *Dalton Trans.* **2016**, 45 (40), 16001–16010.
- (42) Pearson, R. G. Recent Advances in the Concept of Hard and Soft Acids and Bases. *J. Chem. Educ.* **1987**, 64 (7), 561–567.
- (43) Chen, H.-Y.; Lee, Y.-H.; Chiang, M. Y.; Lu, W.-Y.; Tseng, H.-C.; Tsai, H.-Y.; Chen, Y.-H.; Lai, Y.-C.; Chen, H.-Y. Coordinating Effect in Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone Using Aluminum Complexes Bearing Bisphenolate as Catalysts. *RSC Adv.* **2015**, 5 (100), 82018–82026.
- (44) Arbaoui, A.; Redshaw, C.; Hughes, D. L. Multinuclear Alkylaluminium Macrocyclic Schiff Base Complexes: Influence of Precatalyst Structure on the Ring Opening Polymerisation of ϵ -Caprolactone. *Chem. Commun.* **2008**, No. 39, 4717–4719.

- (45) Chakraborty, D.; Horchler, S.; Krtzner, R.; Varkey, S. P.; Pinkas, J.; Roesky, H. W.; Usn, I.; Noltemeyer, M.; Schmidt, H. G. Synthesis and Structural Characterization of Functionalized Dimeric Aluminophosphonates and a Monomeric Gallophosphonate Anion. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2620–2624.
- (46) Azais, T.; Bonhomme, C.; Bonhomme-Coury, L.; Vaissermann, J.; Millot, Y.; Man, P.; Hirschinger, J.; Livage, J. Cubane Shaped Clusters, Precursors for Aluminophosphate Frameworks: A Solid State Multinuclear NMR Study, in Time and Frequency Domains. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 609–618.
- (47) Cambridge-Crystallographic-Data-Centre. Cambridge-Crystallographic-Data-Centre <http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd/radii>.
- (48) Groom, C. R.; Bruno, I. J.; Lightfoot, M. P.; Ward, S. C. The Cambridge Structural Database. *Acta Crystallogr., Sect. B* **2016**, *B27*, 171–179.
- (49) Moya-Cabrera, M. M.; Jancik, V.; Castro, R. A.; Herbst-Irmer, R.; Roesky, H. W. Unusual In₂N₄ Cores in Complexes Containing Triazole-Based Chalcogen-Phosphoranyl Ligands. *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (13), 5167–5171.
- (50) Balanta-Díaz, J. A.; Moya-Cabrera, M. M.; Jancik, V.; Pineda-Cedeño, L. W.; Toscano, R. A.; Cea-olivares, R. Structural Variety of Alkali Metal Compounds Containing P-E-M (E=S,Se; M=Li, Na, K) Unites Derived from Nitrogen Rich Heterocycles. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (6), 2518–2525.
- (51) Balanta-Díaz, J. A.; Moya-Cabrera, M. M.; Jancik, V.; Morales-Juárez, T. J.; Cea-olivares, R. Synthesis and Structural Characterization of Alkaline-Earth Complexes Containing a Triazole Based Selenide Ligand. *Polyhedron* **2013**, *63*, 167–172.
- (52) García-Álvarez, A. C.; Bernabé-Pablo, E.; Barroso-flores, J.; Jancik, V.; Martínez-otero, D.; Morales-Juárez, T. J.; Moya-Cabrera, M. M. Multinuclear Rare-Earth Metal Complexes Supported by Chalcogen-Based 1,2,3-Triazole. *Polyhedron* **2017**, *135*, 10–16.
- (53) Bernabé-Pablo, E.; Campirán-Martínez, A.; Jancik, V.; Martínez-Otero, D.; Moya-Cabrera, M. Group 4 Complexes Supported by Nitrogen-Rich Heterocycles Bearing Chalcogen Donor Atoms. *Polyhedron* **2016**, *110*, 305–313.
- (54) Zi, G.; Zhang, F.; Liu, X.; Ai, L.; Song, H. Synthesis, Structure, and Catalytic Activity of Titanium(IV) and Zirconium(IV) Amides with Chiral Biphenyldiamine-Based Ligands. *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 730–739.

- (55) Gholivand, K.; Ebrahimalmoozi, A. A.; Gholami, A.; Dusek, M.; Eigner, V.; Abolghasemi, S. Synthesis, Characterization, Crystal Structures, QSAR Study and Antibacterial Activities of Organotin Bisphosphoramidates. *J. Organomet. Chem.* **2016**, *806*, 33–44.
- (56) Hodgson, L. M.; Platel, R. H.; White, A. J. P.; Williams, C. K. A Series of Bis(Thiophosphinic Amido) Yttrium Initiators for Lactide Ring-Opening Polymerization. *Macromolecules* **2008**, *41* (i), 8603–8607.
- (57) Hodgson, L. M.; White, A. J. P.; Williams, C. K. Yttrium(III) Complex as a Highly Active Catalyst for Lactide Polymerization. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. 2006, pp 6646–6651.
- (58) Platel, R. H.; Hodgson, L. M.; White, A. J. P.; Williams, C. K. Synthesis and Characterization of a Series of Bis (Oxo/Thiophosphinic) Diamido Yttrium Complexes and Their Application as Initiators for Lactide Ring-Opening Polymerization. *Organometallics* **2007**, *26* (20), 4955–4963.
- (59) Kim, H.; Livinghouse, T.; Lee, P. H. Efficient Intramolecular Hydroamination of Aminoalkynes Catalyzed by a Zirconium(IV) Complex. *Tetrahedron* **2008**, *64* (11), 2525–2529.
- (60) Kim, H.; Livinghouse, T.; Seomoon, D.; Lee, P. H. Intramolecular Hydroaminations of Aminoalkynes Catalyzed by Yttrium Complexes and Aminoallenes Catalyzed by Zirconium Complexes. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2007**, *28* (7), 1127–1134.
- (61) Bitterwolf, T. E. Photochemical Nitrosyl Linkage Isomerism / Metastable States. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250* (9), 1196–1207.
- (62) Nakai, H.; Isobe, K. Photochromism of Organometallic Compounds with Structural Rearrangement. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254* (21), 2652–2662.
- (63) Vos, J. G.; Pryce, M. T. Photoinduced Rearrangements in Transition Metal Compounds. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254* (21), 2519–2532.
- (64) Wagenknecht, P. S.; Ford, P. C. Metal Centered Ligand Field Excited States : Their Roles in the Design and Performance of Transition Metal Based Photochemical Molecular Devices. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255* (5), 591–616.
- (65) Xu, N.; Yi, J.; Richter-addo, G. B. Linkage Isomerization in Heme-NO_x Compounds: Understanding NO, Nitrite, and Hyponitrite Interactions with Iron Porphyrins. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (14), 6253–6266.

- (66) Fanni, S.; Keyes, T. E.; Connor, C. M. O.; Hughes, H.; Wang, R.; Vos, J. G. Excited-State Properties of Ruthenium(II) Polypyridyl Complexes Containing Asymmetric Triazole Ligands. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *208* (1), 77–86.
- (67) Francàs, L.; González-Gil, R. M.; Poater, A.; Fontrodona, X.; García-Antón, J.; Sala, X.; Escriche, L.; Llobet, A. Synthesis, Characterization, and Linkage Isomerism in Mononuclear Ruthenium Complexes Containing the New Pyrazolate-Based Ligand Hpbl. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (15), 8025–8035.
- (68) Sisley, M. J.; McDonald, R.; Jordan, R. B. Linkage Isomerism, Structure, and Reactivity Studies of Sulfenamide Complexes of Cobalt(III). *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (17), 5339–5350.
- (69) Lihi, N.; Csire, G.; Szakacs, B.; May, N. V.; Varnagy, K.; Sovago, I.; Fabian, I. Stabilization of the Nickel Binding Loop in NiSOD and Related Model Complexes: Thermodynamic and Structural Features. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (2), 1414–1424.
- (70) Hegarty, I. N.; Dalton, Hannah, L.; Henwood, A. F.; Hawes, C. S.; Gunnlaugsson, T. Unexpected Linkage Isomerism in Chiral Tetranuclear Bis-Tridentate(1,2,3-Triazol-4-Yl)-Picolinamide (Tzpa) Grids. *Chem. Commun.* **2019**, *55* (64), 9523–9526.
- (71) Bai, Z.-P.; Einaga, H.; Hidaka, J. Coordination Selectivity in Aluminum(III) Complex with 8-Hydroxy-7-(2-Hydroxy-5-Carboxyphenylazo)-5-Quinolinesulfonic Acid-Evidence for Linkage Isomerism. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 1959–1965.
- (72) Sado, M.; Ozawa, T.; Jitsukawa, K.; Einaga, H. Kinetics and Mechanisms of the Complex Formation Reaction of Aluminum(III) with 7-(2-Carboxyethyl)Amino-8-Hydroxy-5-Quinolinesulphonic Acid and Related Ligands: Evidence for PH-Dependent Linkage Isomerism. *Polyhedron* **1996**, *15* (1), 103–114.
- (73) Piao, L.; Kai, F.; Hirohata, M.; Matsuoka, Y.; Huang, H. Linkage Isomerism in Al(III) Complexation with Azo-System Multidentate Ligands. *Polyhedron* **1996**, *15* (18), 3107–3115.
- (74) Hayashi, K.; Okamoto, K.; Hidaka, J.; Einaga, H. Co-Ordination Selectivity in the Reaction of Aluminum(III) with 8-Hydroxy-7-[(6'-Sulpho-2'-Naphthyl)Azo]Quinoline-5-Sulphonic Acid. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, No. 7, 1377–1379.
- (75) Javed, S.; Hoffman, D. M. Synthesis of (Hydrazonido)Aluminum Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008* (33), 5251–5256.
- (76) Ashenhurst, J.; Wu, G.; Wang, S. Syntheses, Structures, Solution, and Solid-State 27Al

- NMR Studies of Blue Luminescent Mononuclear Aluminum Complexes: Al(7-Azain)₂(7-Azain-H)(CH₃), Al(7-Azain)₃(7-Azain-H), and Al(7-Azain)(7-Azain-H)(OCH(CF₃)₂)₂ (7-Azain-H = 7-Azaindole). *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (11), 2541–2547.
- (77) Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. *Química Inorgánica. Principios de Estructura y Reactividad*, 4a ed.; Alfaomega, Ed.; Oxford University Press, 1997. pp 573-574.
- (78) Litlabo, R.; Sul Lee, H.; Niemeyer, M.; Törnroos, K. W.; Anwander, R. Rare-Earth Metal Bis(Tetramethylaluminate) Complexes Supported by a Sterically Crowded Triazenido Ligand. *Dalton Trans.* **2010**, *39* (29), 6815–6825.
- (79) Kamkin, N. N.; Yaryshev, N. G.; Dement'ev, A. I.; Kayumova, D. B.; Alikhanyan, A. S. Ligand Exchange Reactions between Cu(II), Pb(II), Al(III), and Cr(III) Acetylacetonates and Dipivaloylmethanates: The Possibility of Using Exchange Reactions in Estimation of Standard Enthalpies of Formation of Metal β-Diketonates. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2012**, *57* (2), 242–247.
- (80) Brazeau, A. L.; Wang, Z.; Rowley, C. N.; Barry, S. T. Synthesis and Thermolysis of Aluminum Amidinates: A Ligand-Exchange Route for New Mixed-Ligand Systems. *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (5), 2276–2281.
- (81) Otero, A.; Lara-Sánchez, A.; Fernández-Baeza, J.; Alonso-Moreno, C.; Castro-Osma, J. A.; Márquez-Segovia, I.; Sánchez-Barba, L. F.; Rodríguez, A. M.; Garcia-Martinez, J. C. Neutral and Cationic Aluminum Complexes Supported by Acetamidate and Thioacetamidate Heteroscorpionate Ligands as Initiators for Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters. *Organometallics* **2011**, *30* (6), 1507–1522.
- (82) Ziemkowska, W. Group 13 Alkyl Compounds Incorporating Aliphatic and Aromatic Diolate Ligands. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249* (21), 2176–2194.
- (83) Ziemkowska, W.; Jaskowska, E.; Zygadlo-Monikowaska, E.; Cyranski, M. K. Reactions of Group 13 Metal Trialkyls with Oxamides. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696* (10), 2079–2085.
- (84) Steed, J. W.; Atwood, J. L. *Supramolecular Chemistry*, Second Edi.; Wiley, 2009.
- (85) Atwood, D. A. Cationic Group 13 Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176* (1), 407–430.
- (86) Moya-Cabrera, M.; Cea-olivares, R.; Alcátara-García, J.; Toscano, R. A.; Jancik, V.; García-Montalvo, V.; Hernández-Ortega, S. Synthesis and Structural Characterization of Gallium and Indium Complexes Obtained from Redistribution Reactions of Mixed Chalcogen-Imidodiphosphinate Ligands. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690* (12), 3054–3060.

- (87) Kanavarioti, A.; Bernasconi, C. F.; Doodokyan, D. L.; Alberas, D. J. Magnesium Ion Catalyzed Phosphorus-Nitrogen Bond Hydrolysis in Imidazolide-Activated Nucleotides. Relevance to Template-Directed Synthesis of Polynucleotides. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111* (18), 7247–7257.
- (88) SAINT; SADABS. Bruker AXS. Inc. Bruker AXS. Inc. 2007, p Madison, WI.
- (89) Sheldrick, G. M. SHELXT-Integrated Space-Group and Crystal Structure Determination. *Acta Crystallogr., Sect. A Found. Adv.* **2015**, *A71*, 3–8.
- (90) Sheldrick, G. M. Crystal Structure Refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr., Sect. C Struct. Chem.* **2015**, *C71*, 3–8.
- (91) Hübschle, C. B.; Sheldrick, G. M.; Dittrich, B. ShelXle: A Qt Graphical User Interface for SHELXL. *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44* (6), 1281–1284.
- (92) Save, M.; Schappacher, M.; Soum, A. Controlled Ring-Opening Polymerization of Lactones and Lactides Initiated by Lanthanum Isopropoxide, 1. General Aspects and Kinetics. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203* (5–6), 889–899.

9. Apéndice

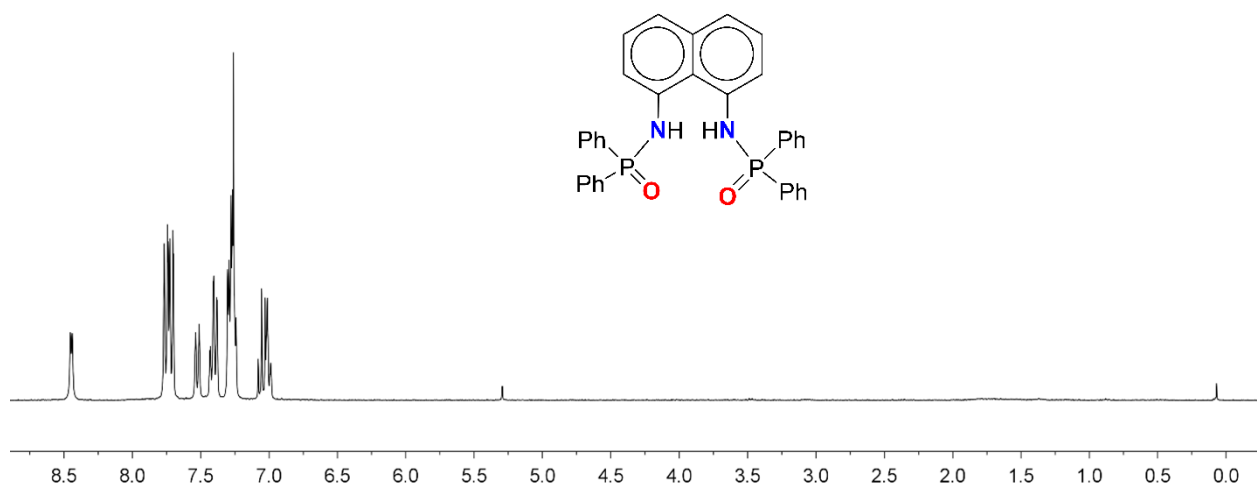


Figura A1. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) de **1** en CDCl_3 a 25°C.

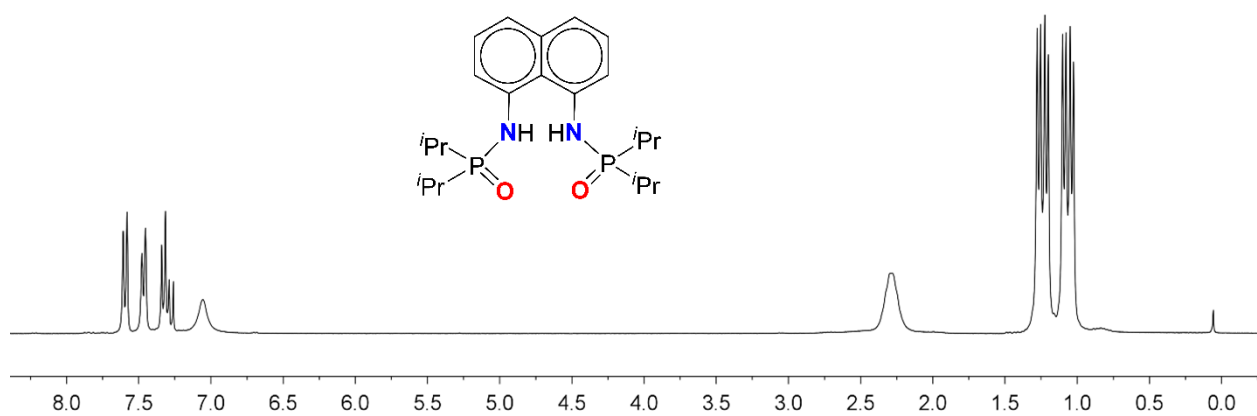


Figura A2. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) de **2** en CDCl_3 a 25°C.

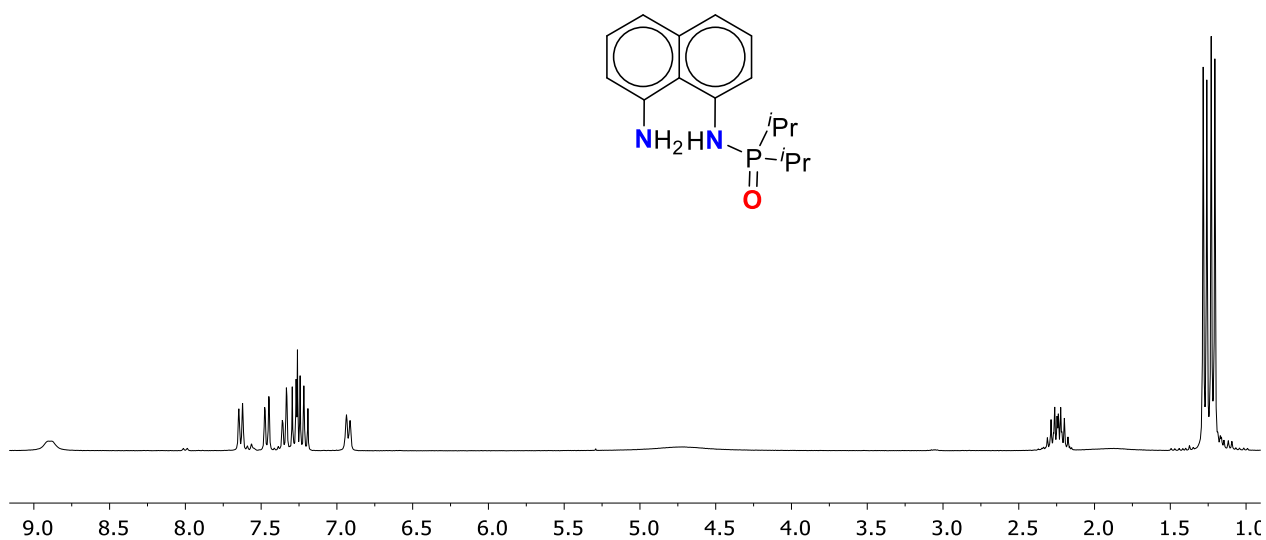


Figura A3. Espectro de RMN de ¹H (300 MHz) de **3** en CDCl₃ a 25°C.

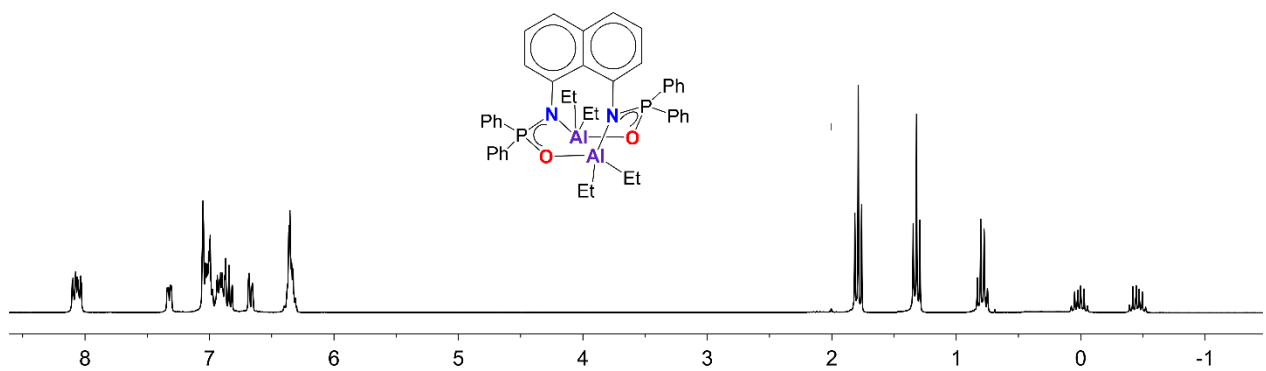


Figura A4. Espectro de RMN de ¹H (300 MHz) de **9**(^{Ph}L¹N^O) en C₆D₆ a 25°C.

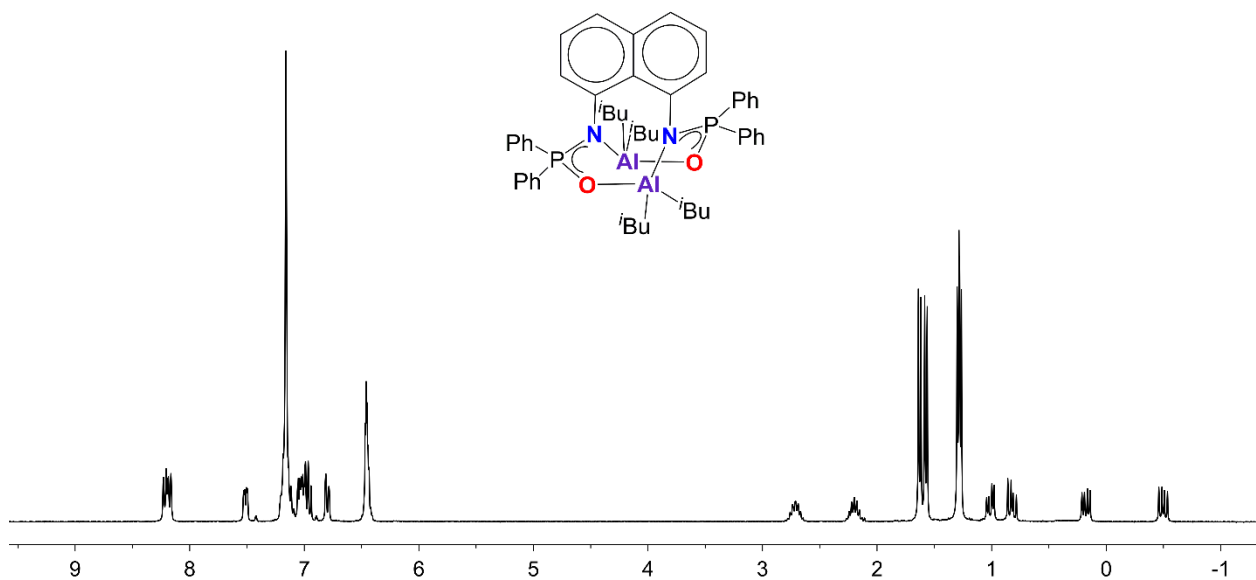


Figura A5. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) de $10(\text{PhL}^1\text{NO})$ en C_6D_6 a 25°C .

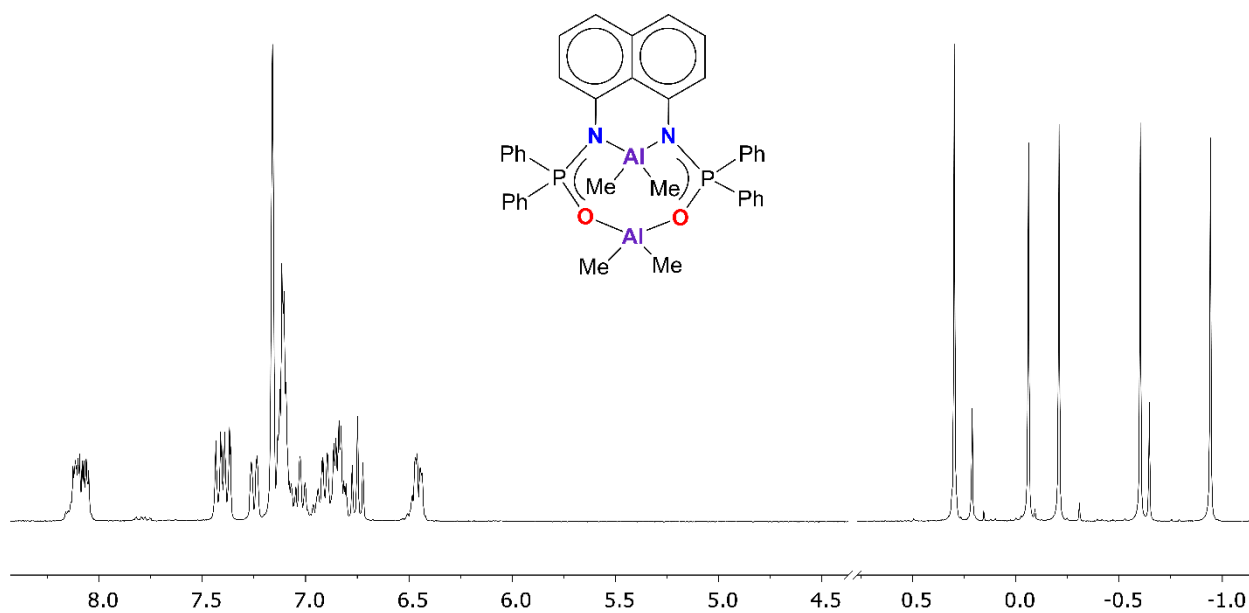


Figura A6. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) de $8(\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$ en C_6D_6 a 25°C .

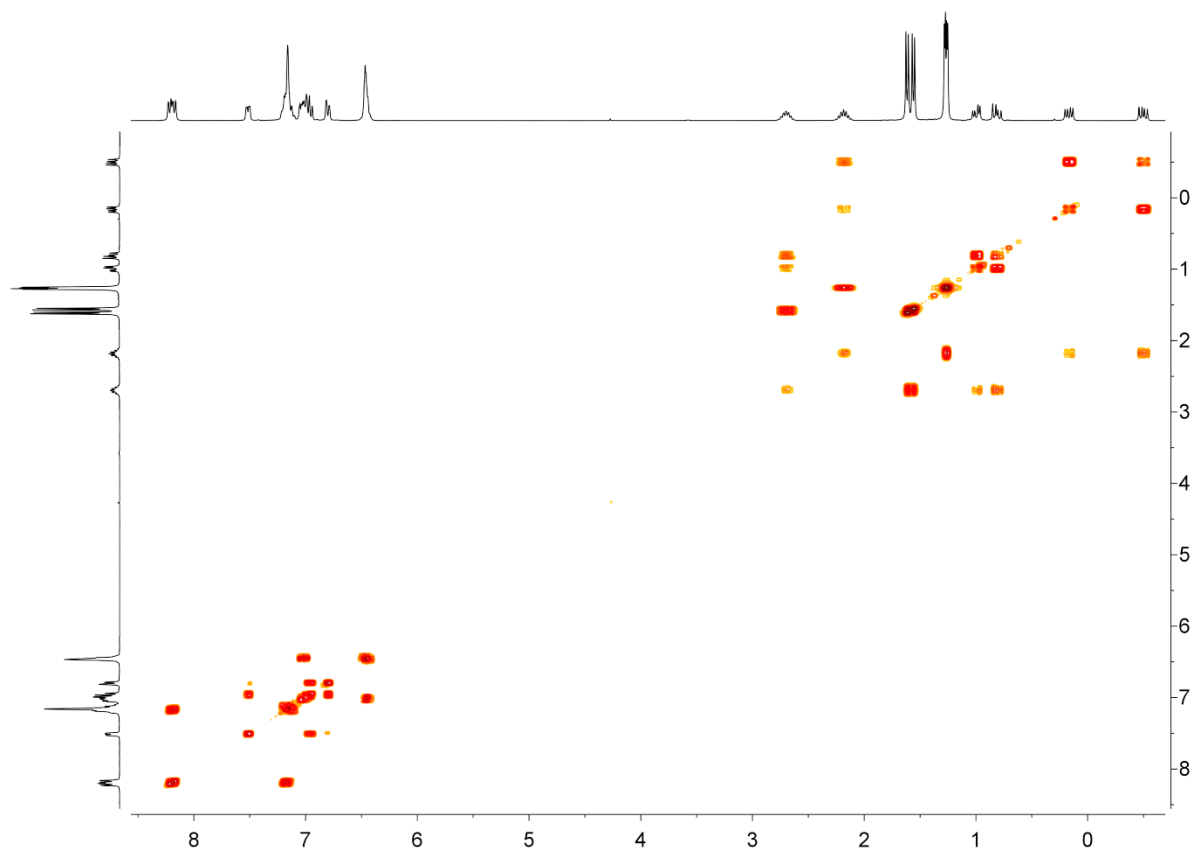


Figura A7. Espectro de RMN de ^1H , ^1H -COSY (300 MHz) de $10(\text{PhL}^1\text{NO})$ en C_6D_6 a 25°C .

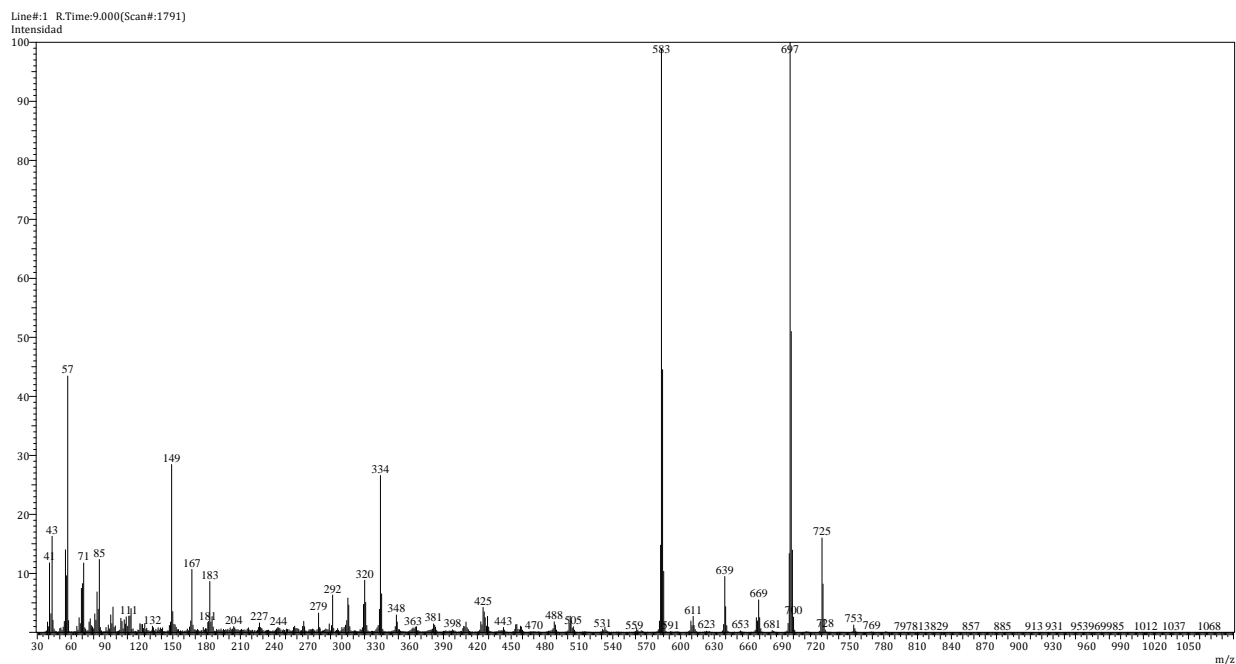


Figura A8. Espectro de masas (IE) de $9(\text{PhL}^1\text{NO})$.

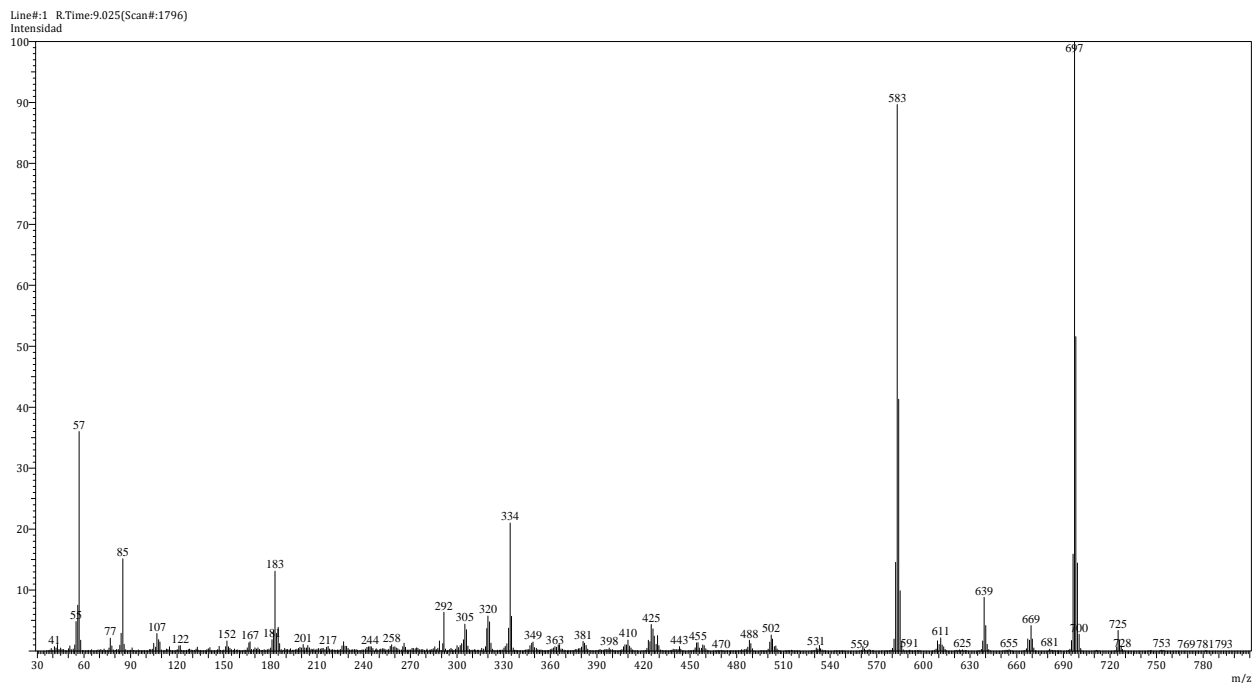


Figura A9. Espectro de masas (IE) de $9(\text{PhL}^1 \text{N}_2\text{O}_2)$.

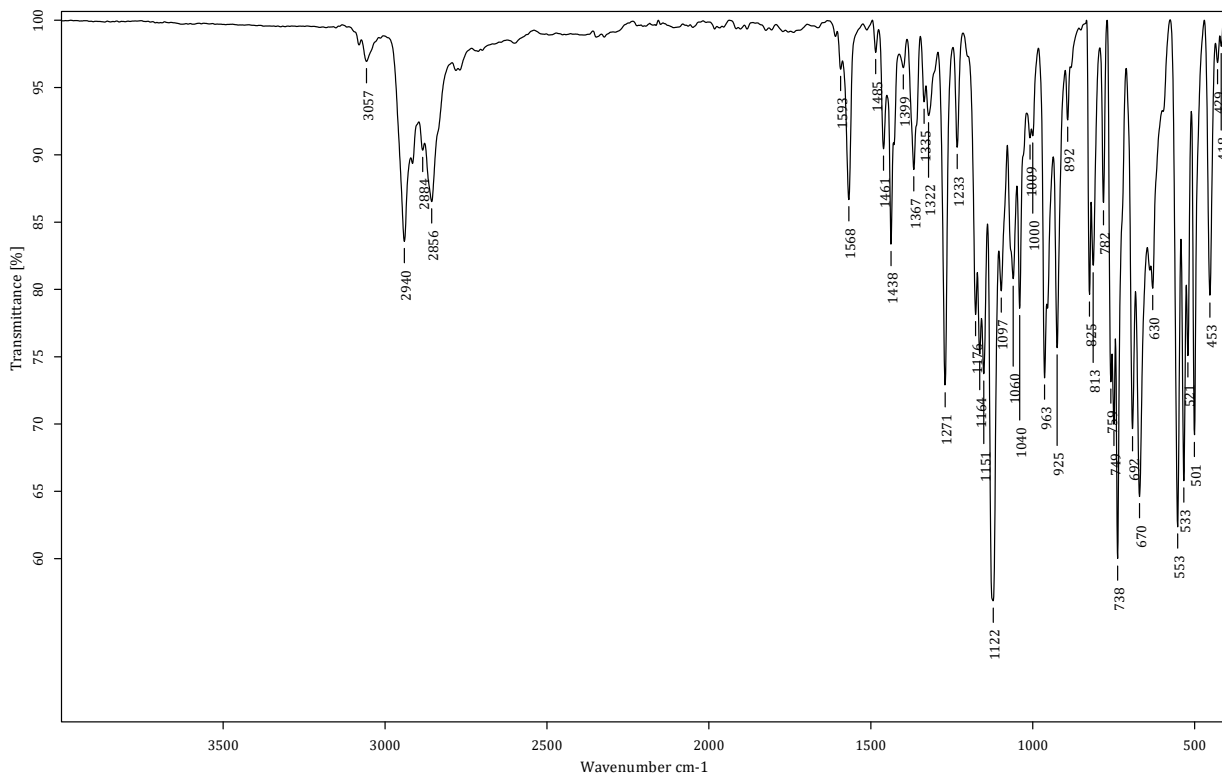


Figura A10. Espectro de infrarrojo (ATR) de $10(\text{PhL}^1 \text{NO})$.

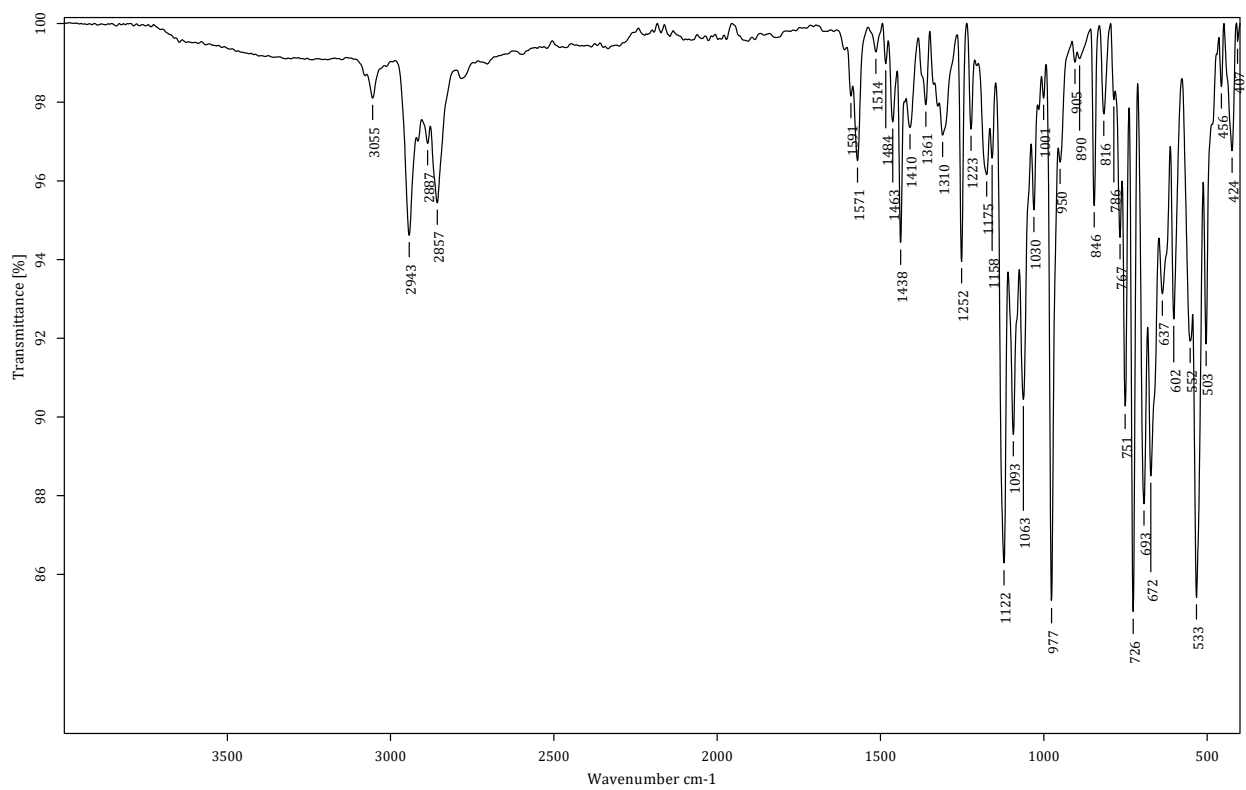


Figura A11. Espectro de infrarrojo (ATR) de 10(PhL¹ N₂O₂).

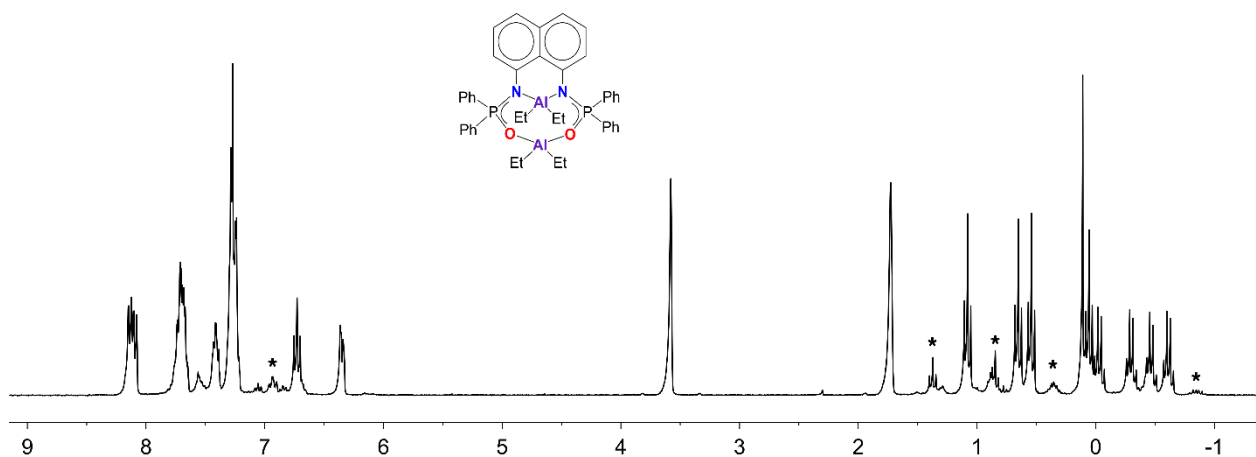


Figura A12. Espectro de RMN de ^1H para $\mathbf{9}(\text{PhL}^1\text{N}^{\text{O}})$ en $\text{THF-}d_8$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$ medido después de 1 h de preparada la solución, las señales características del isómero cinético se marcaron con (*) mientras que la mayoría de las señales corresponden a las del isómero termodinámico $\mathbf{9}(\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$.

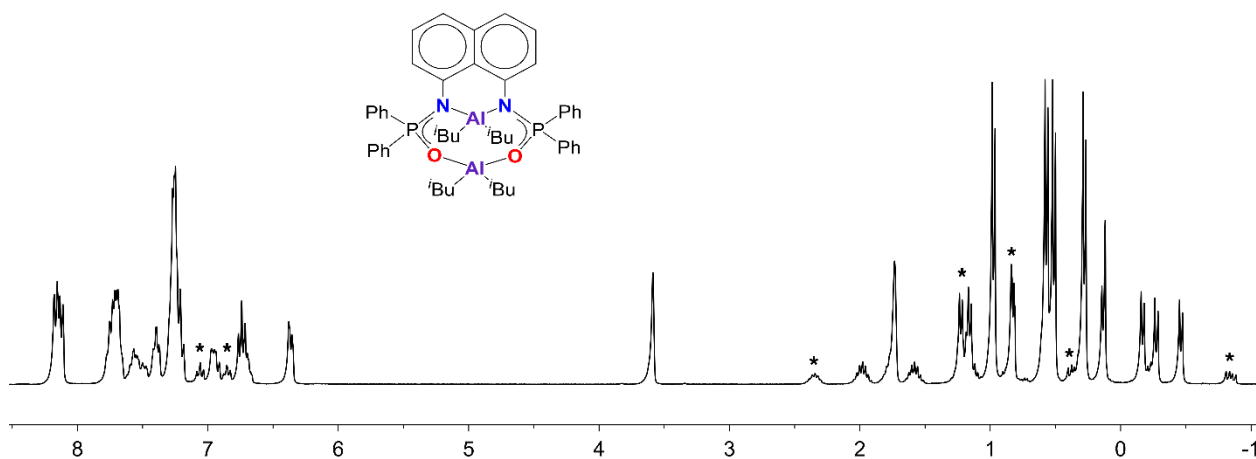


Figura A13. Espectro de RMN de ^1H para $\mathbf{10}(\text{PhL}^1\text{N}^{\text{O}})$ en $\text{THF-}d_8$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$ medido después de 1 h de preparada la solución, las señales características del isómero cinético se marcaron con (*) mientras que la mayoría de las señales corresponden a las del isómero termodinámico $\mathbf{10}(\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$.

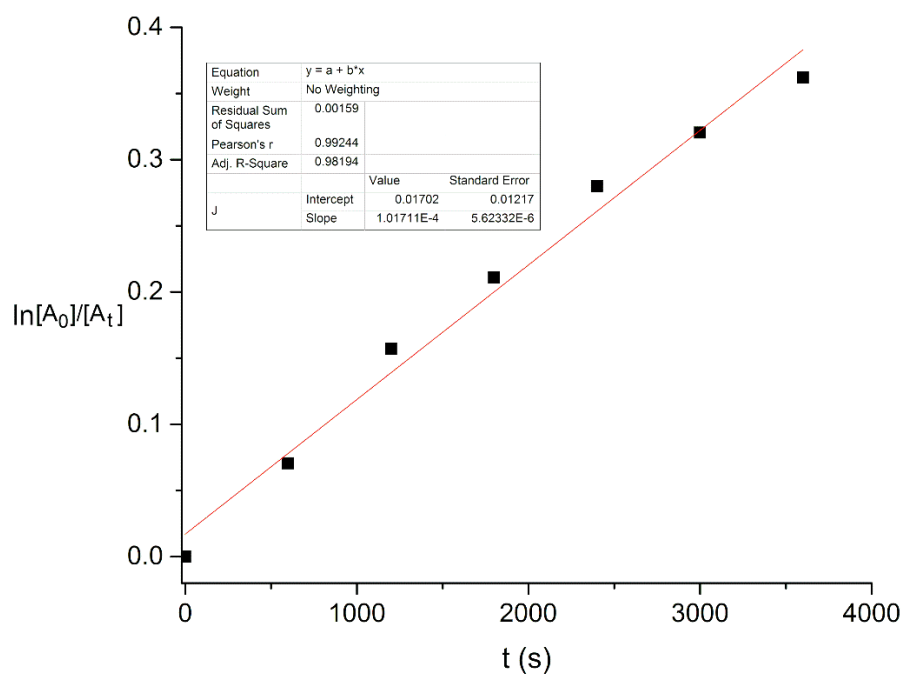


Figura A14. Gráfica del $\ln(A_0/A_t)$ vs tiempo (seg) para la isomerización de $8(\text{PhL}^1 \text{NO})$ a 303 K en tolueno- d_8 [$A_0 = c[8(\text{PhL}^1 \text{NO})] + c[8(\text{PhL}^1 \text{N}_2\text{O}_2)]$], $A_t = c[8(\text{PhL}^1 \text{NO})]$.

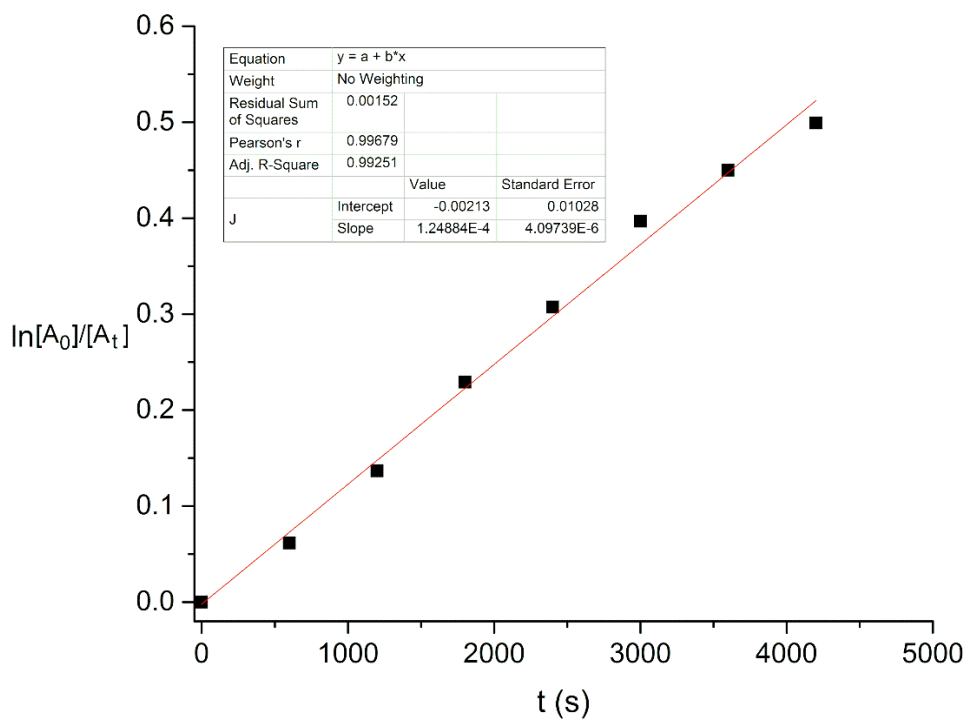


Figura A15. Gráfica del $\ln(A_0/A_t)$ vs tiempo (seg) para la isomerización de $8(\text{PhL}^1 \text{NO})$ a 313K en tolueno- d_8 [$A_0 = c[8(\text{PhL}^1 \text{NO})] + c[8(\text{PhL}^1 \text{N}_2\text{O}_2)]$], $A_t = c[8(\text{PhL}^1 \text{NO})]$.

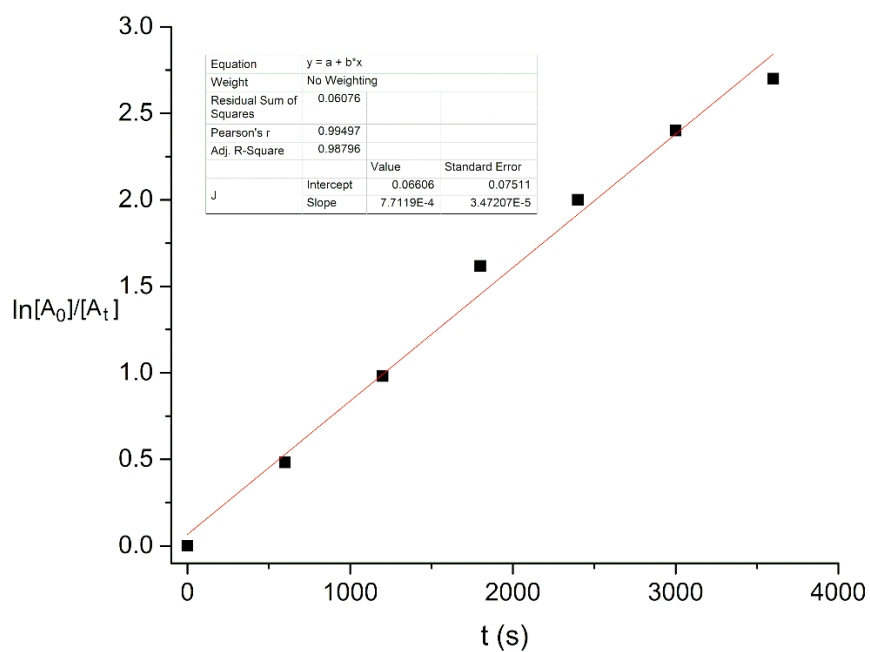


Figura A16. Gráfica del $\ln(A_0/A_t)$ vs tiempo (seg) para la isomerización de $8(\text{PhL}^1 \text{NO})$ a 333 K en tolueno- d_8 [$A_0 = c[8(\text{PhL}^1 \text{NO})] + c[8(\text{PhL}^1 \text{N}_2\text{O}_2)]$, $A_t = c[8(\text{PhL}^1 \text{NO})]$].

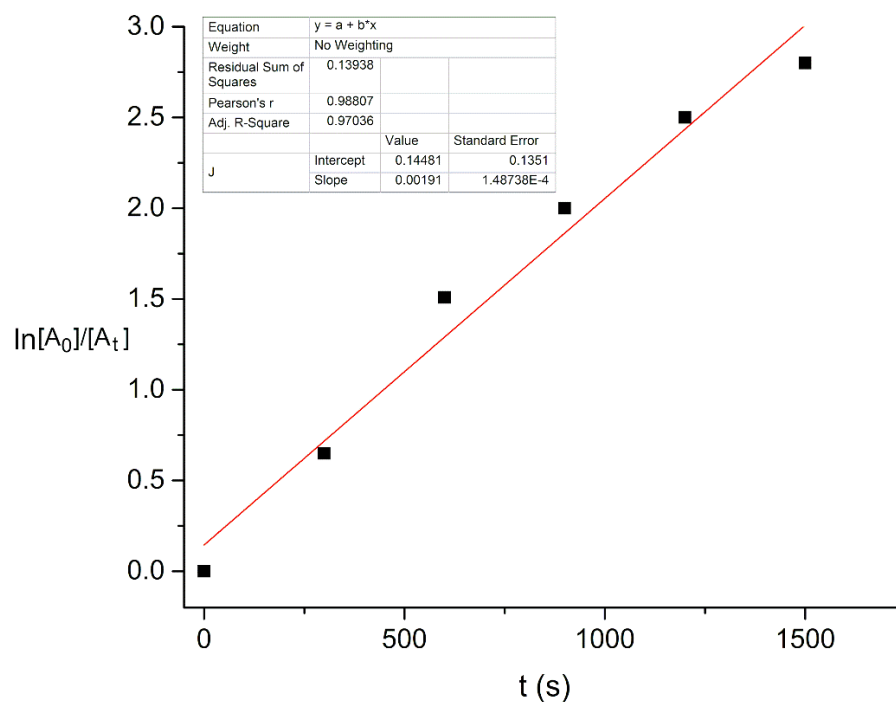


Figura A17. Gráfica del $\ln(A_0/A_t)$ vs tiempo (seg) para la isomerización de $8(\text{PhL}^1 \text{NO})$ a 353K en tolueno- d_8 [$A_0 = c[8(\text{PhL}^1 \text{NO})] + c[8(\text{PhL}^1 \text{N}_2\text{O}_2)]$, $A_t = c[8(\text{PhL}^1 \text{NO})]$].

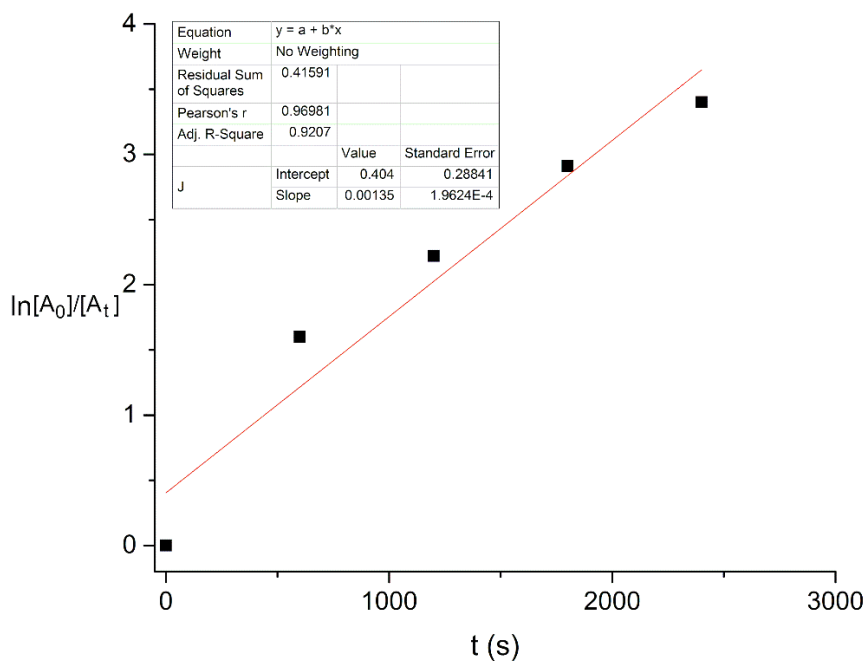


Figura A18. Gráfica del $\ln(A_0/A_t)$ vs tiempo (seg) para la isomerización de $9(\text{PhL}^1 \text{NO})$ a 313K en THF- d_8 [$A_0 = c[9(\text{PhL}^1 \text{NO})] + c[9(\text{PhL}^1 \text{N}_2\text{O}_2)]$, $A_t = c[9(\text{PhL}^1 \text{NO})]$].

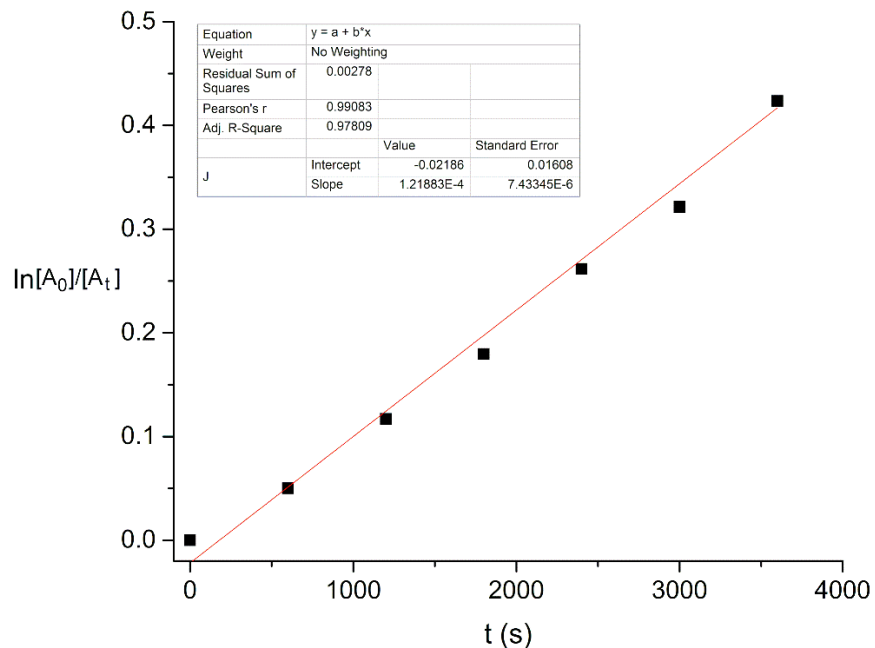


Figura A19. Gráfica del $\ln(A_0/A_t)$ vs tiempo (seg) para la isomerización de $9(\text{PhL}^1 \text{NO})$ a 313K en tolueno- d_8 [$A_0 = c[9(\text{PhL}^1 \text{NO})] + c[9(\text{PhL}^1 \text{N}_2\text{O}_2)]$, $A_t = c[9(\text{PhL}^1 \text{NO})]$].

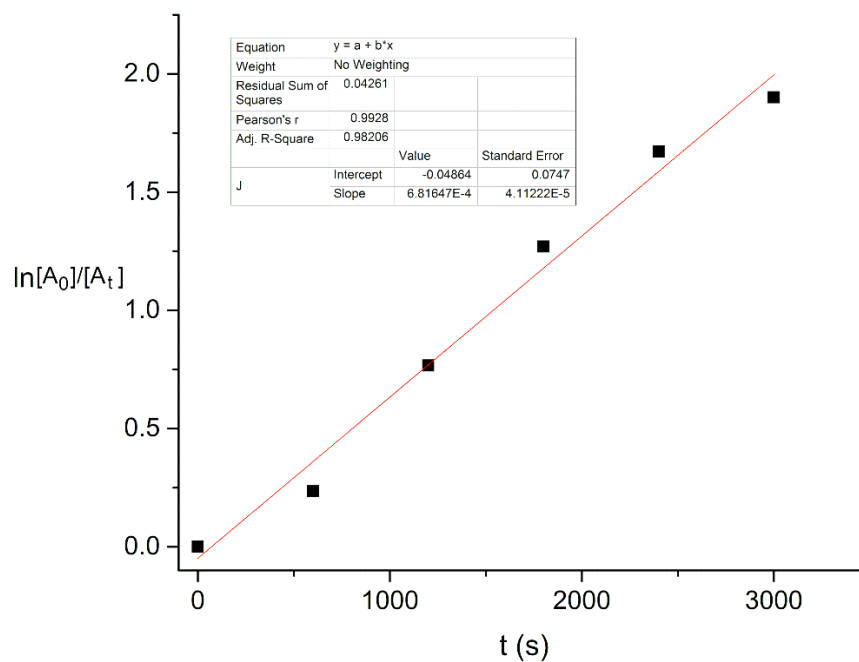


Figura A20. Gráfica del $\ln(A_0/A_t)$ vs tiempo (seg) para la isomerización de $9(\text{PhL}^1 \text{NO})$ a 333K en tolueno- d_8 [$A_0 = c[9(\text{PhL}^1 \text{NO})] + c[9(\text{PhL}^1 \text{N}_2\text{O}_2)]$, $A_t = c[9(\text{PhL}^1 \text{NO})]$].

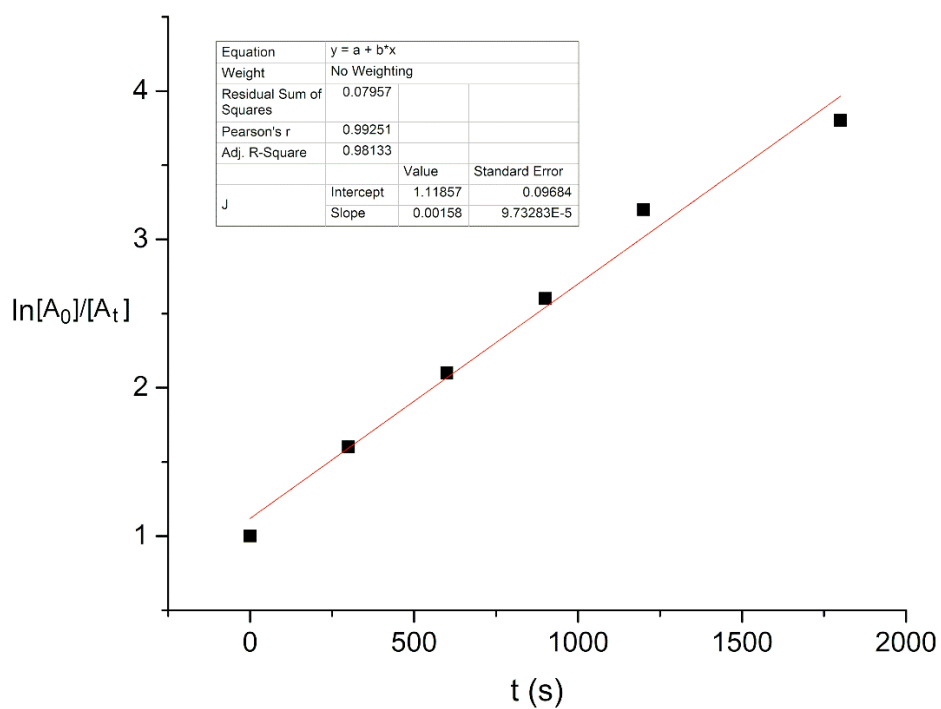


Figura A21. Gráfica del $\ln(A_0/A_t)$ vs tiempo (seg) para la isomerización de $9(\text{PhL}^1 \text{NO})$ a 353 K en tolueno- d_8 [$A_0 = c[9(\text{PhL}^1 \text{NO})] + c[9(\text{PhL}^1 \text{N}_2\text{O}_2)]$, $A_t = c[9(\text{PhL}^1 \text{NO})]$].

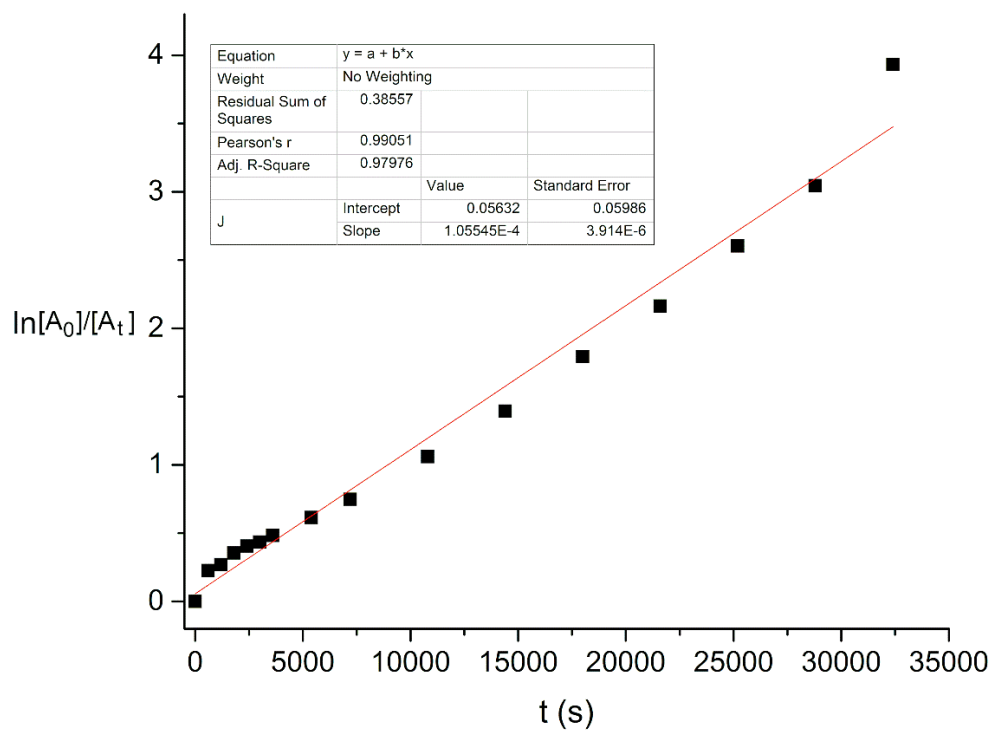


Figura A22. Gráfica del $\ln(A_0/A_t)$ vs tiempo (seg) para la isomerización de $10(\text{PhL}^1\text{NO})$ a 353 K en tolueno- d_8 [$A_0 = c[10(\text{PhL}^1\text{NO})] + c[10(\text{PhL}^1\text{N}_2\text{O}_2)]$, $A_t = c[10(\text{PhL}^1\text{NO})]$].

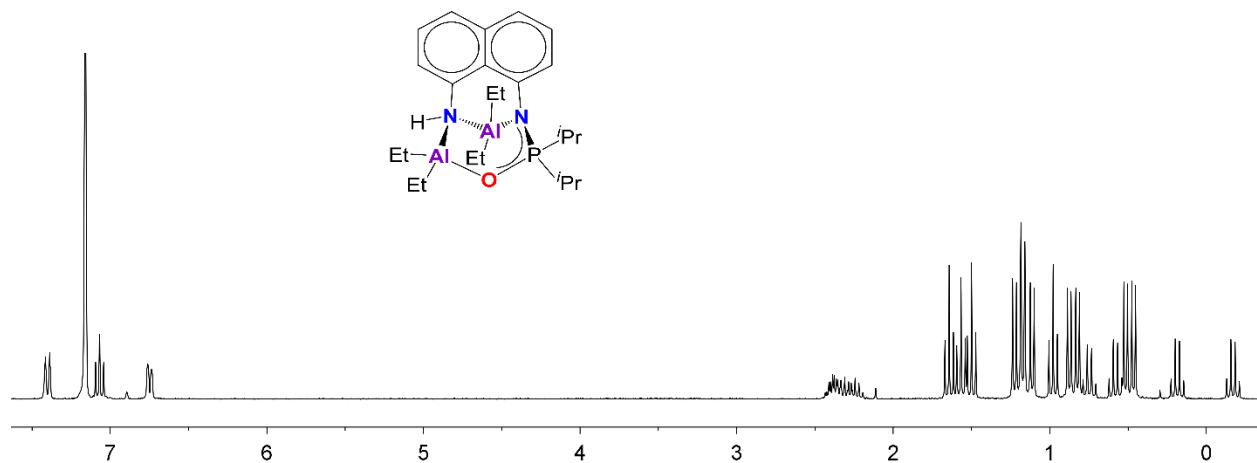


Figura A23. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) de $9(\text{iPrL}^1\text{N}_2\text{O}_2)$ en C_6D_6 medido a 25°C .

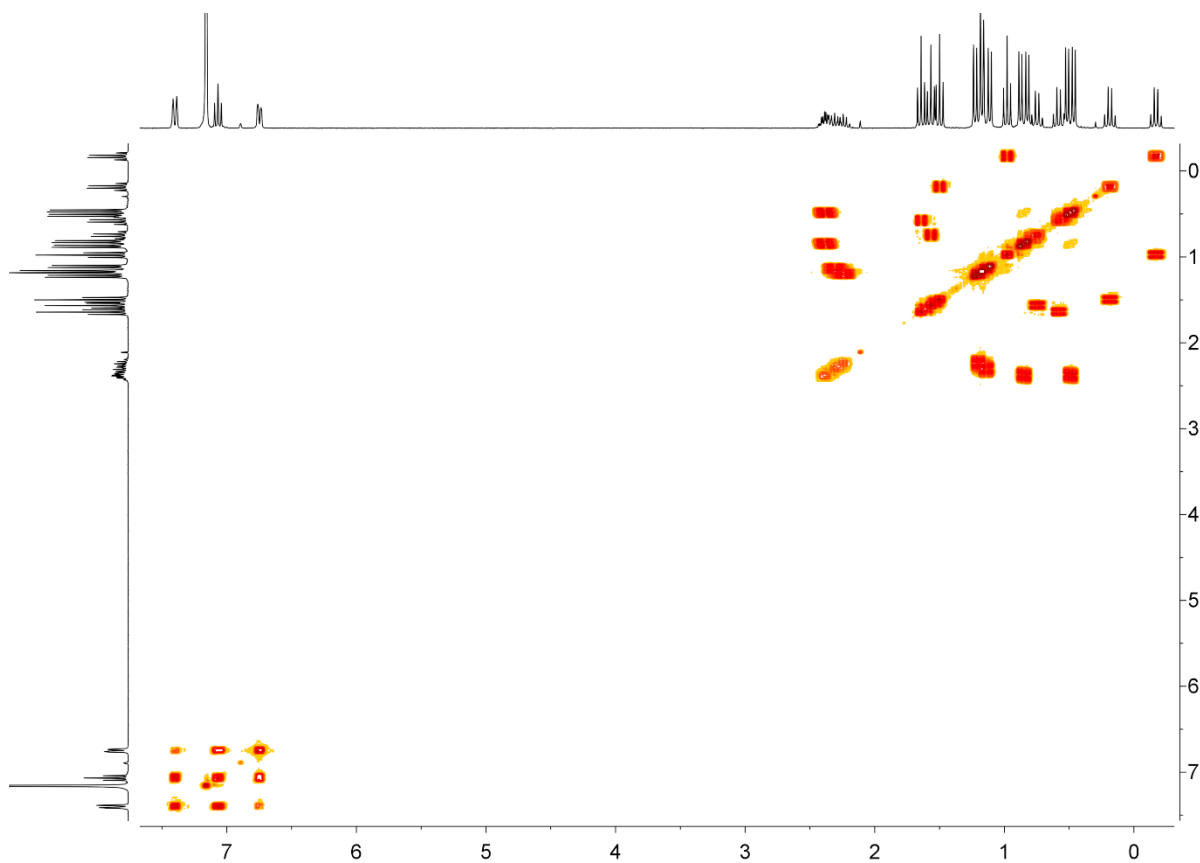


Figura A24. Espectro 2D COSY- ^1H , ^1H (300 MHz) de **9**($i\text{PrL}^1\text{N}_2\text{O}_2$) en C_6D_6 medido a 25°C .

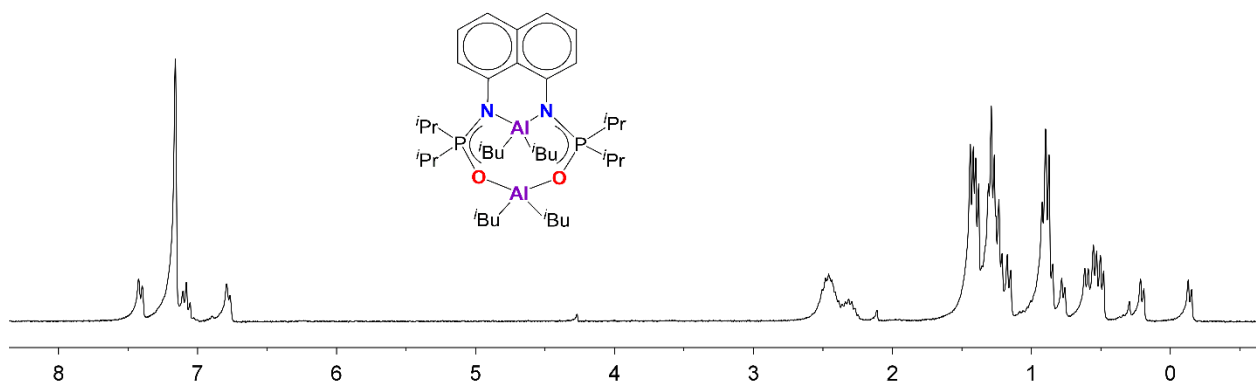


Figura A25. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) de **10**($i\text{PrL}^1\text{N}_2\text{O}_2$) en C_6D_6 medido a 25°C .

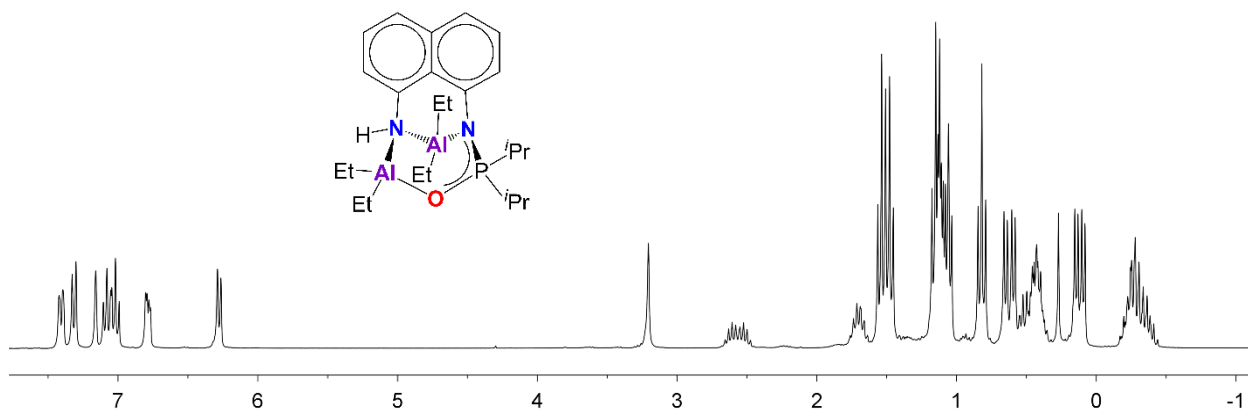


Figura A26. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) de **14** ($^{i\text{Pr}}\text{L}^1\text{H}^{\text{N}_2\text{NO}}$) en C_6D_6 medido a 25°C .

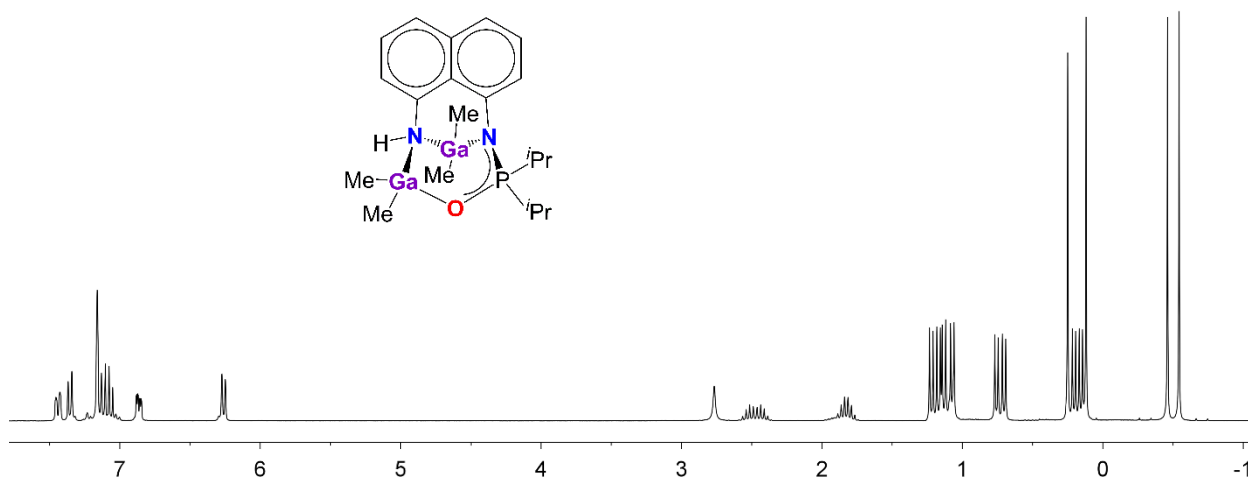


Figura A27. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) de **15** ($^{i\text{Pr}}\text{L}^1\text{H}^{\text{N}_2\text{NO}}$) en C_6D_6 medido a 25°C .

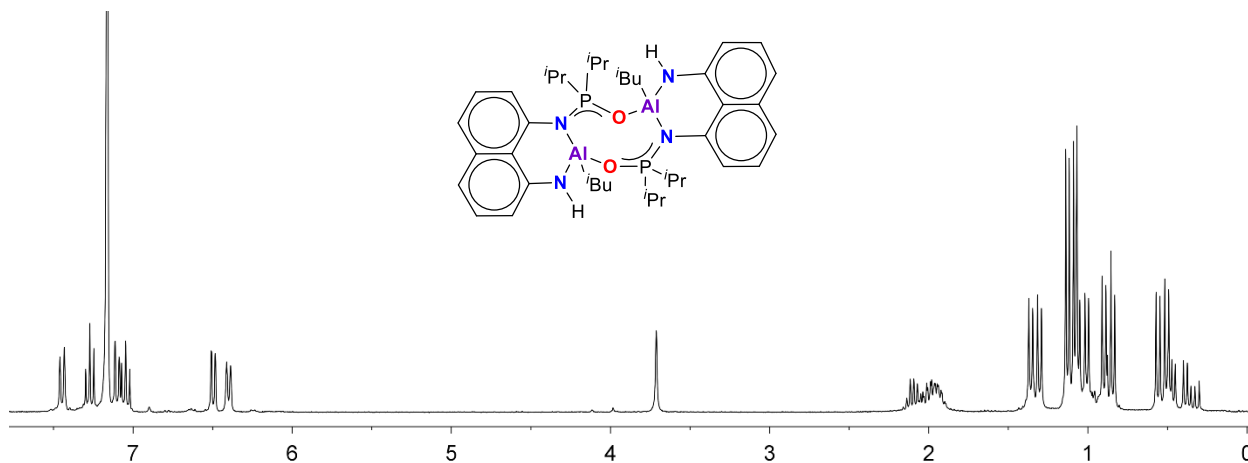


Figura A28. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) de **16** ($^{i\text{Pr}}\text{L}^1\text{H}^{\text{N}_2\text{O}}$) en C_6D_6 medido a 25°C .

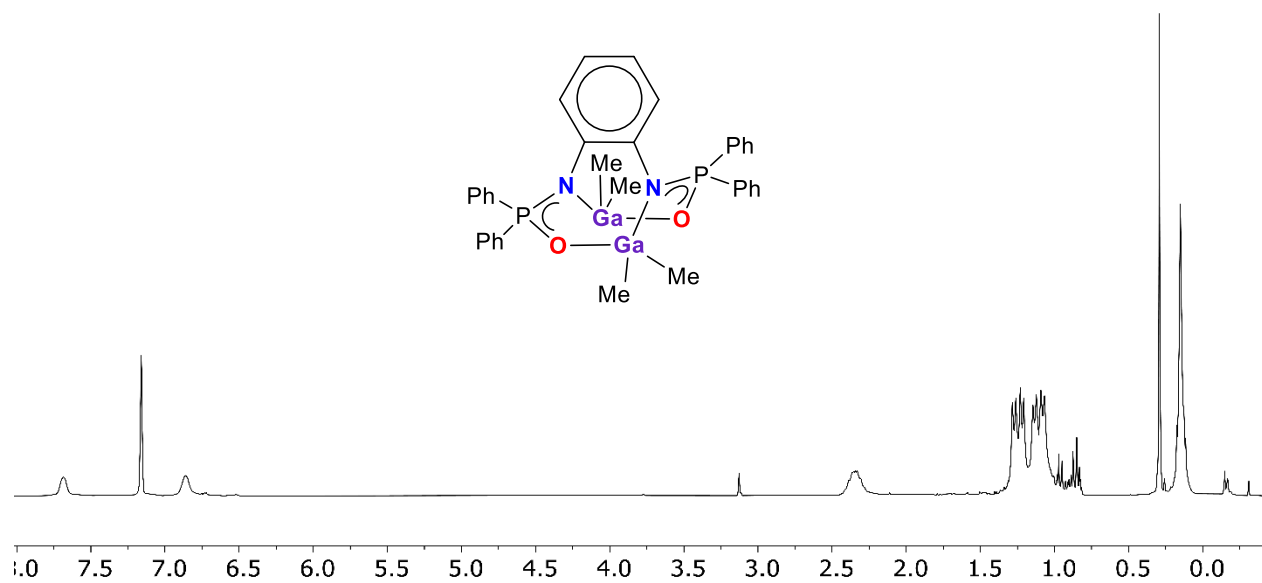


Figura A29. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) de $19^{\text{PrL}^2\text{NO}}$ en C_6D_6 a 25°C .

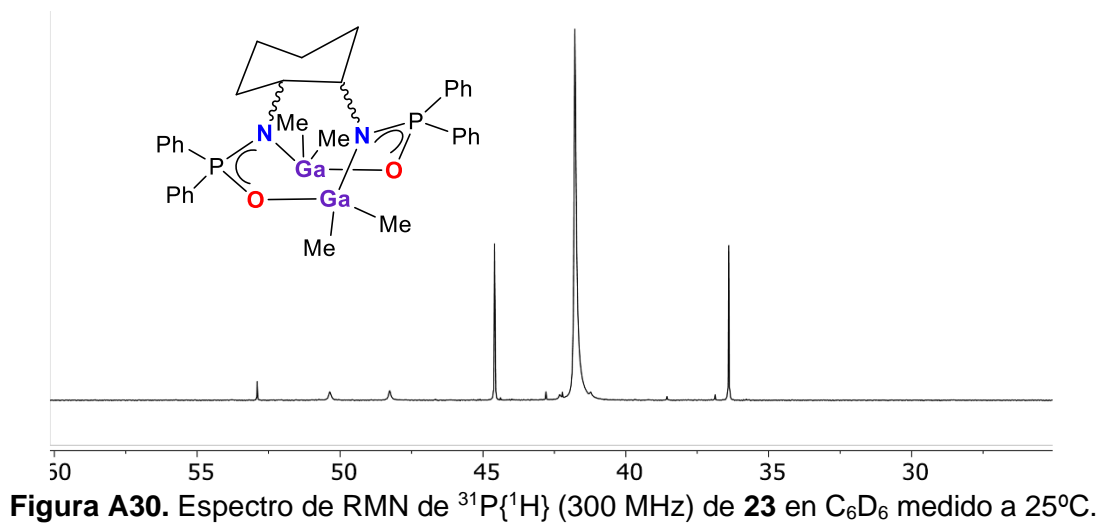


Figura A30. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (300 MHz) de **23** en C_6D_6 medido a 25°C .

Tabla A1. Colección de datos y detalles de refinamiento para 2–5.

Compuesto	2	3	4	5-0.065 tolueno -0.435 dietiléter
Fórmula	C ₂₂ H ₃₆ N ₂ O ₂ P ₂	C ₁₆ H ₂₃ N ₂ O ₂ P ₂	C ₃₀ H ₂₆ N ₂ O ₂ P ₂	C _{20.19} H _{38.88} N ₃ O _{2.44} P ₂
<i>M_r</i> [g mol ⁻¹]	422.47	290.33	508.47	410.62
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>T</i> [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	1.54178	0.71073
<i>a</i> [Å]	10.5759(4)	10.8786(5)	23.3874(6)	10.5188(3)
<i>b</i> [Å]	11.6808(4)	9.3649(4)	19.1250(5)	14.7592(4)
<i>c</i> [Å]	18.6407(6)	15.7295(7)	11.7165(4)	17.4437(5)
α [°]	90	90	90	102.0417(11)
β [°]	90.4769(7)	104.4571(9)	99.9914(15)	103.7265(11)
γ [°]	90	90	90	108.6189(11)
<i>V</i> [Å ³]	2302.70(14)	1551.73(12)	2050.14(9)	2371.15(12)
<i>Z</i>	4	4	8	4
<i>d</i> _{calcd.} [g cm ⁻³]	1.219	1.243	1.309	1.150
μ [mm ⁻¹]	0.208	0.175	1.771	0.202
<i>F</i> (000)	912	624	2128	894
Tamaño del cristal [mm ³]	0.18 x 0.15 x 0.12	0.26 x 0.23 x 0.18	0.19 x 0.12 x 0.10	0.28 x 0.21 x 0.17
θ [°]	1.926 a 27.43	2.058 a 27.444	1.918 a 68.243	1.263 a 27.445
Índices	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-28 ≤ <i>h</i> ≤ 28 -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20 -11 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Refl. Colect.	43045	15838	68725	61019
<i>R</i> _{int}	5265 (0.0280)	3537 (0.0283)	9311 (0.0385)	10812 (0.0194)
Dato/restr./param.	5265 / 3 / 267	3537 / 3 / 194	9311 / 927 / 788	10812 / 474 / 632
GoF en <i>F</i> ²	1.027	1.065	1.077	1.060
<i>R</i> ₁ , ^[a] <i>wR</i> ₂ ^[b]	0.0326, 0.0878	0.0361, 0.0993	0.0454, 0.1170	0.0340, 0.0903
[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]				
<i>R</i> ₁ , ^[a] <i>wR</i> ₂ ^[b] (todos los datos)	0.0367, 0.0914	0.0407, 0.1050	0.0511, 0.1208	0.0374, 0.0907
Residuales [e Å ⁻³]	0.462 / -0.297	0.707 / -0.359	0.766 / -0.676	0.506 / -0.289

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

Tabla A2. Colección de datos y detalles de refinamiento para 8–11(PhL¹NO).

Compuesto	8(PhL ¹ NO)-0.5 hexano	9(PhL ¹ NO)-0.049 benceno	10(PhL ¹ NO)	11(PhL ¹ NO)-0.5 hexano
Fórmula	C ₄₁ H ₄₅ Al ₂ N ₂ O ₂ P ₂	C _{42.3} H _{46.3} Al ₂ N ₂ O ₂ P ₂	C ₅₀ H ₆₂ Al ₂ N ₂ O ₂ P ₂	C ₄₁ H ₄₅ Ga ₂ N ₂ O ₂ P ₂
<i>M_r</i> [g mol ⁻¹]	713.69	730.61	838.91	799.17
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Cc</i>	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>T</i> [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
λ [Å]	1.54178	1.54178	0.71073	0.71073
<i>a</i> [Å]	10.02150(10)	23.9502(3)	19.6447(5)	9.9948(3)
<i>b</i> [Å]	11.38470(10)	18.4761(2)	12.2690(3)	11.3668(3)
<i>c</i> [Å]	18.5329(2)	21.4079(4)	21.1672(5)	18.5878(5)
α [°]	98.0447(8)	90	90	97.9767(5)
β [°]	97.0432(8)	123.7384(6)	112.2811(5)	97.2587(5)
γ [°]	113.0981(7)	90	90	112.8118(5)
<i>V</i> [Å ³]	1888.87(3)	7877.7(2)	4720.8(2)	1889.82(9)
<i>Z</i>	2	8	4	2
<i>D</i> _{calcd.} [g cm ⁻³]	1.255	7877.7(2)	1.180	1.404
μ [mm ⁻¹]	1.786	1.725	0.169	1.548
<i>F</i> (000)	754	3089	1792	826
Tamaño [mm ³]	0.11 x 0.05 x 0.05	0.18 x 0.11 x 0.10	0.45 x 0.36 x 0.35	0.16 x 10 x 09
θ [°]	2.455 a 67.716	3.263 a 68.240	1.953 a 27.444	1.128 a 27.446
Índices	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-28 ≤ <i>h</i> ≤ 28 -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 25 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -27 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24
Refl. Colect.	31305	37865	48399	37259
<i>R</i> _{int}	6673 (0.0394)	12280 (0.0309)	10778 (0.0287)	8630 (0.0188)
Data/restr/para.	6673 / 238 / 532	12280 / 2213 / 1313	10778 / 1531 / 724	8630 / 832 / 624
GoF en <i>F</i> ²	1.063	1.027	1.035	1.049
<i>R</i> ₁ , ^[a] <i>wR</i> ₂ ^[b] > 2σ(<i>l</i>)	0.0383, 0.1036	0.0354, 0.0906	0.0320, 0.0830	0.0216, 0.0559
<i>R</i> ₁ , ^[a] <i>R</i> ₂ ^[b] (todos los datos)	0.0464, 0.1094	0.0373, 0.0922	0.0376, 0.0868	0.0244, 0.0575
Abs. struct. par	–	0.005(8)	–	–
Residuales [e Å ⁻³]	0.482 / 0.397	0.451 / -0.399	0.416 / -0.292	0.479 / -0.220

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

Tabla A3. Colección de datos y detalles de refinamiento para **8–11**(PhL¹N₂O₂).

Compuesto	8 (PhL ¹ N ₂ O ₂)·0.25 tolueno	9 (PhL ¹ N ₂ O ₂)	10 (PhL ¹ N ₂ O ₂)	11 (PhL ¹ N ₂ O ₂)·0.5 benceno
Fórmula	C _{39.75} H ₄₀ Al ₂ N ₂ O ₂ P ₂	C ₄₂ H ₄₆ Al ₂ N ₂ O ₂ P ₂	C ₅₀ H ₆₂ Al ₂ N ₂ O ₂ P ₂	C ₄₁ H ₄₁ Ga ₂ N ₂ O ₂ P ₂
<i>M_r</i> [g mol ⁻¹]	693.64	726.71	838.91	795.14
Sistema cristalino	Tetragonal	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	I4 ₁ /a	P2 ₁ /c	P $\bar{1}$	P2 ₁ /c
<i>T</i> [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
λ [Å]	1.54178	1.54178	0.71073	0.71073
<i>a</i> [Å]	38.5032(4)	19.2292(6)	10.8196(2)	17.7046(4)
<i>b</i> [Å]	38.5032(4)	12.8970(4)	13.0184(2)	15.7429(4)
<i>c</i> [Å]	9.95280(10)	16.4879(5)	17.3171(3)	13.7453(3)
α [°]	90	90	86.4044(7)	90
β [°]	90	107.2610(17)	72.8175(7)	99.8962
γ [°]	90	90	88.9019(7)	90
<i>V</i> [Å ³]	14755.0(3)	3904.8(2)	2325.73	3774.11(15)
<i>Z</i>	4	4	2	4
<i>D</i> _{calcd.} [g cm ⁻³]	1.249	1.236	1.198	1.399
μ [mm ⁻¹]	1.817	1.737	0.172	1.550
<i>F</i> (000)	5832	1536	896	1636
Tamaño del cristal [mm ³]	0.15 x 0.13 x 0.08	0.14 x 0.11 x 0.07	0.24 x 0.23 x 0.21	0.14 x 0.10 x 0.06
θ [°]	2.295 a 71.870	2.406 a 70.054	1.936 a 27.445	1.743 a 27.446
Índices	-33 ≤ <i>h</i> ≤ 46 -47 ≤ <i>k</i> ≤ 45 -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 23 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 22 0 ≤ <i>k</i> ≤ 20 0 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Refl. Colect.	58141	48853	49164	8600
<i>R</i> _{int}	7188 (0.0346)	7207 (0.0540)	10599 (0.0304)	8600 (0.0455)
Data/restr./param.	7188 / 2986 / 958	7207 / 1178 / 619	10599 / 135 / 561	8600 / 0 / 446
GoF en <i>F</i> ²	1.140	1.045	1.040	1.047
<i>R</i> ₁ , ^[a] <i>wR</i> ₂ ^[b] [<i>t</i> > 2σ(<i>t</i>)]	0.0501, 0.1248	0.0561, 0.1506	0.0357, 0.0900	0.0246, 0.0615
<i>R</i> ₁ , ^[a] <i>wR</i> ₂ ^[b] (todos los datos)	0.0528, 0.1263	0.0648, 0.1598	0.0414, 0.0933	0.0287, 0.0631
Residuales [e Å ⁻³]	0.281 / -0.271	0.976 / -0.645	0.542 / -0.321	0.501 / -0.256

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

Tabla A4. Colección de datos y detalles de refinamiento para **8(P^hL¹H^O₂)**, **9(P^hL¹H^O₂)**, **8Cl(P^hL¹H^O₂)** y **9Cl(P^hL¹H^O₂)**.

Compuesto	8(P^hL¹H^O₂)·4 benceno	9(P^hL¹H^O₂)	8Cl(P^hL¹H^O₂)·4 benceno	9Cl(P^hL¹H^O₂)·4 benceno
Fórmula	C ₉₆ H ₉₀ Al ₂ N ₄ O ₄ P ₄	C ₇₆ H ₇₄ Al ₂ N ₄ O ₄ P ₄	C _{93.64} H _{82.92} Al ₂ Cl _{2.36} N ₄ O ₄ P ₄	C ₉₆ H ₈₈ Al ₂ N ₄ O ₄ P ₄
<i>M_r</i> [g mol ⁻¹]	1541.55	1285.23	1589.71	1610.44
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>T</i> [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>a</i> [Å]	12.0588(3)	12.8457(6)	12.0655(3)	12.0751(3)
<i>b</i> [Å]	12.3639(3)	12.9057(6)	12.2049(3)	12.2890(3)
<i>c</i> [Å]	15.5100(4)	13.0619(6)	15.6005(4)	15.7724(4)
α [°]	77.0848(8)	77.9127(10)	77.4513(6)	76.9803(4)
β [°]	70.1430(8)	61.3694(8)	70.2997(5)	70.0315(4)
γ [°]	72.6665(8)	62.9157(8)	72.9852(5)	72.4560(4)
<i>V</i> [Å ³]	2056.83(9)	1692.13(14)	2050.14(9)	2077.81(9)
<i>Z</i>	1	1	1	1
δ_{calcd} [g cm ⁻³]	1.245	1.261	1.288	1.287
μ [mm ⁻¹]	0.169	0.191	0.246	0.232
<i>F</i> (000)	812	676	831	844
Tamaño del cristal [mm ³]	0.38 x 0.23 x 0.21	0.46 x 0.43 x 0.39	0.34 x 0.25 x 0.20	0.29 x 0.23 x 0.19
θ [°]	1.409 a 27.446	1.772 a 27.445	1.760 a 27.445	1.852 a 27.508
Índices	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Refl. Colect.	37958	31359	37920	46129
<i>R_{int}</i>	9388 (0.0270)	7733 (0.0245)	9368 (0.0227)	9541 (0.0175)
Dato/restr./param.	9388 / 385 / 556	7733 / 1 / 411	9368 / 383 / 564	9541 / 448 / 593
GoF en <i>F</i> ²	1.024	1.036	1.036	1.050
<i>R</i> ₁ , ^[a] <i>wR</i> ₂ ^[b]	0.0366, 0.0948	0.0323, 0.0842	0.0349, 0.0873	0.0353, 0.0903
[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]				
<i>R</i> ₁ , ^[a] <i>wR</i> ₂ ^[b] (todos los datos)	0.0418, 0.0986	0.0365, 0.0872	0.0387, 0.0901	0.0380, 0.0924
Residuales [e Å ⁻³]	0.408 / -0.322	0.457 / -0.313	0.433 / -0.322	0.627 / -0.340

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

Tabla A5. Colección de datos y detalles de refinamiento para $8(iPrL^1 N_2O_2)$, $9(iPrL^1 N_2O_2)$ y $10(iPrL^1 N_2O_2)$ -benceno.

Compuestos	$8(iPrL^1 N_2O_2)$	$9(iPrL^1 N_2O_2) \cdot 0.5$ benceno	$10(iPrL^1 N_2O_2)$
Fórmula	$C_{26}H_{46}Al_2N_2O_2P_2$	$C_{33}H_{57}Al_2N_2O_2P_2$	$C_{38}H_{70}Al_2N_2O_2P_2$
M_r [g mol ⁻¹]	534.55	629.70	702.86
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
a [Å]	10.6978(5)	11.1309(3)	11.8126(5)
b [Å]	25.2093(11)	11.2660(3)	11.8916(5)
c [Å]	11.5549(5)	15.7581(4)	15.8309(6)
α [°]	90	98.8788(5)	81.4177(9)
β [°]	109.0071(8)	109.0536(5)	75.8803(9)
γ [°]	90	101.8722(5)	72.9320(9)
V [Å ³]	2946.3(2)	1774.68(8)	2054.37(15)
Z	4	2	2
$D_{calcd.}$ [g cm ⁻³]	1.205	1.178	1.136
μ [mm ⁻¹]	0.232	0.203	0.181
$F(000)$	1152	682	768
Tamaño cristal [mm ³]	0.19 x 0.16 x 0.14	0.30 x 0.26 x 0.25	0.27 x 0.26 x 0.25
θ [°]	1.616 a 27.443	1.902 a 27.446	1.798 a 27.446
Índices	$-13 \leq h \leq 13$ $-32 \leq k \leq 32$ $-14 \leq l \leq 14$	$-14 \leq h \leq 14$ $-14 \leq k \leq 14$ $-20 \leq l \leq 20$	$-15 \leq h \leq 15$, $-15 \leq k \leq 15$, $-20 \leq l \leq 20$
Refl. colect.	39937	32946	38179
R_{int}	6721 (0.0166)	8119 (0.0301)	9401 (0.0358)
Data/restr./param.	6721 / 1636 / 468	8119 / 79 / 401	9401 / 0 / 431
GoF en F^2	1.068	1.038	1.034
$R_1^{[a]}$ $wR_2^{[b]}$ [$>2\sigma(I)$]	0.0272, 0.0756	0.0318, 0.0824	0.0324, 0.0812
$R_1^{[a]}$ $wR_2^{[b]}$ (todos los datos)	0.0293, 0.0776	0.0367, 0.0858	0.0392, 0.0853
Residuales [e Å ⁻³]	0.433 / -0.302	0.456 / -0.273	0.376 / -0.276

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

Tabla A6. Colección de datos y detalles de refinamiento para **13**(ⁱPrL¹H^{N2}NO), **15**(ⁱPrL¹H^{N2}NO) y **16**(ⁱPrL¹H^{N2}O)·benceno.

Compuestos	13 (ⁱ PrL ¹ H ^{N2} NO)	15 (ⁱ PrL ¹ H ^{N2} NO)	16 (ⁱ PrL ¹ H ^{N2} O)·benceno
Fórmula	C ₂₀ H ₃₃ Al ₂ N ₂ OP	C ₂₀ H ₃₃ Ga ₂ N ₂ OP	C ₄₆ H ₆₆ Al ₂ N ₄ O ₂ P ₂
<i>M_r</i> [g mol ⁻¹]	402.41	487.89	822.92
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>T</i> [K]	100(2)	100(2)	100(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
<i>a</i> [Å]	12.1836(3)	12.2325(4)	12.5521(9)
<i>b</i> [Å]	13.1736(4)	13.1816(4)	12.8048(9)
<i>c</i> [Å]	15.1109(5)	15.0820(4)	15.2514(11)
α [°]	90	90	82.9150(15)
β [°]	113.6899(6)	113.9168(6)	88.0419(17)
γ [°]	90	90	69.1328(15)
<i>V</i> [Å ³]	2220.96(11)	2223.07(12)	2272.9(3)
<i>Z</i>	4	4	2
<i>D</i> _{calcd.} [g cm ⁻³]	1.203	1.458	1.202
μ [mm ⁻¹]	0.214	2.507	0.175
<i>F</i> (000)	864	1008	884
Tamaño cristal [mm ³]	0.30 x 0.27 x 0.18	0.39 x 0.22 x 0.19	0.34 x 0.23 x 0.18
θ [°]	1.827 a 27.491	1.821 a 27.446	1.714 a 27.446
Índices	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Refl. colect.	20112	24057	41043
<i>R</i> _{int}	5077 (0.0293)	5074 (0.0216)	10391 (0.0321)
Data/restr./param.	5077 / 0 / 246	5074 / 1 / 246	10391 / 789 / 673
GoF en <i>F</i> ²	1.051	1.059	1.043
<i>R</i> ₁ , ^[a] <i>wR</i> ₂ ^[b]	0.0315, 0.0817	0.0191, 0.0516	0.0350, 0.0895
[>2σ(<i>I</i>)			
<i>R</i> ₁ , ^[a] <i>wR</i> ₂ ^[b] (todos los datos)	0.0364, 0.0855	0.0215, 0.0525	0.0414, 0.0943
Residuales [e Å ⁻³]	0.447 / -0.265	0.452 / -0.280	0.549 / -0.311

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

Tabla A7. Colección de datos y detalles de refinamiento para **21**, **22**, **24** y **25**.

Compuesto	21·3 tolueno	22·6 THF	24	25·2 benceno
Fórmula	C ₁₀₁ H ₁₇₂ Al ₄ N ₈ O ₈ P ₈	C ₉₂ H ₁₃₂ Al ₄ N ₄ O ₁₀ P ₄	C ₁₀₀ H ₂₂₉ Al ₈ N ₈ O ₈ P ₈	C ₂₁ H ₄₉ Ga ₂ N ₂ O ₂ P ₂
<i>M_r</i> [g mol ⁻¹]	1982.14	1265.82	2134.49	493.28
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico	Tetragonal	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	$\bar{4}$ 2 <i>m</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>T</i> [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
λ [Å]	1.54178	1.54178	0.71073	0.71073
<i>a</i> [Å]	17.6424(3)	9.6380(2)	19.5604(3)	14.3059(4)
<i>b</i> [Å]	17.1798(3)	15.0070(3)	19.5604(3)	11.4652(3)
<i>c</i> [Å]	18.7194(3)	16.46774)	18.6901(3)	17.3904(5)
α [°]	90	104.5907(13)	90	90
β [°]	105.4747(9)	92.3379(14)	90	105.9798(6)
γ [°]	90	97.4236(14)	90	90
<i>V</i> [Å ³]	5468.04(16)	2279.03(9)	7151.0(2)	2742.15(13)
<i>Z</i>	2	1	2	4
$\delta_{\text{calcd.}}$ [g cm ⁻³]	1.204	1.228	0.991	1.195
μ [mm ⁻¹]	1.936	1.601	0.191	1.137
<i>F</i> (000)	2140	904	2344	1064
Tamaño del cristal [mm ³]	0.172 x 0.137 x 0.079	0.376 x 0.072 x 0.046	0.315 x 0.315 x 0.279	0.235 x 0.196 x 0.169
θ [°]	2.599 a 68.241	2.781 a 70.061	2.082 a 27.278	2.154 a 27.446
Índices	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21 -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 23 -25 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -12 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Refl. Colect.	52255	40286	17299	39729
<i>R</i> _{int}	10025 (0.0236)	7345 (0.0545)	4181 (0.0273)	6252 (0.0262)
Dato/restr./param.	10025 /1693 /748	8428 /1424 /758	4181 / 146 / 228	6252 / 279 / 347
GoF en <i>F</i> ²	1.023	1.103	1.147	1.118
<i>R</i> ₁ , ^[a] <i>wR</i> ₂ ^[b] [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0518, 0.1323	0.0573, 0.1476	0.0508, 0.1585	0.0331, 0.0794
<i>R</i> ₁ , ^[a] <i>wR</i> ₂ ^[b] (todos los datos)	0.0563, 0.1365	0.0650, 0.1524	0.0535, 0.1618	0.0382, 0.0816
Residuales [e Å ⁻³]	0.765 / -0.943	0.704 / -0.360	1.072 / -0.994	0.579 / -0.281

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

Linkage Isomerism in Dinuclear Al and Ga Organometallic Complexes: Structural and Reactivity Consequences

Azucena Campirán-Martínez, Vojtech Jancik, Diego Martínez-Otero, Uvaldo Hernández-Balderas, Nieves Zavala-Segovia, and Mónica Moya-Cabrera*



Cite This: <https://dx.doi.org/10.1021/acs.organomet.0c00096>



Read Online

ACCESS |



Metrics & More

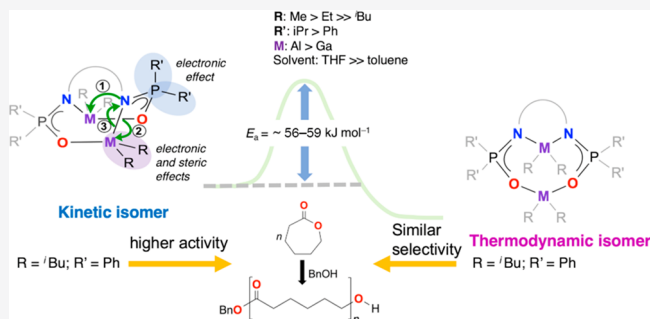


Article Recommendations



Supporting Information

ABSTRACT: The preparation of dinuclear aluminum and gallium complexes with controlled M···M proximity (intermetal separation of 3.28–4.35 Å) was achieved through direct chelation of the multidentate bis(diphenyl-) (1) and bis(diisopropylphosphinoyl)-1,8-diamino naphthalene (2) ligands. The solid-state structure of the dinuclear complexes obtained with 1 suggests that the geometric constraint imposed by the ligand backbone is responsible for the in situ conversion in solution of the kinetic to the thermodynamic isomers. The complexes derived from 1 represent rare examples of linkage isomer couples stable enough to allow their characterization by X-ray diffraction studies, while for 2 only the thermodynamic isomers were stable enough to be characterized by this technique. Kinetic studies revealed a first-order reaction rate for the isomerization process, and an intramolecular mechanism was rationalized in terms of the effects of temperature, solvent, and structural variation. Preliminary catalytic screening on an isomer couple derived from 1 showed that both the kinetic and thermodynamic species are active for the ROP of ϵ -caprolactone.



INTRODUCTION

Group 13 metal complexes have been extensively employed as stoichiometric reagents and catalysts in the transformation of a variety of organic molecules.¹ In this regard, aluminum compounds have been the focus of these studies due to the use of methylalumoxane (MAO) and other alkylalumoxanes as cocatalysts in the polymerization of olefins,^{2,3} along with the use of alkyl- and alkoxyaluminum complexes as initiators in the ring-opening polymerization (ROP) of cyclic esters,⁴ cycloaddition of CO₂,⁵ among others. Moreover, several examples of multinuclear aluminum complexes have led to an improvement of their catalytic activity either by increasing their reaction rates or by promoting higher selectivity.⁶ The inclusion of several metal centers in a single molecule may enforce cooperative reaction pathways, in which one metal atom activates a molecule or monomer through coordination while the second metal atom initiates the reaction.^{6d,e} In addition to their potential synergetic behavior, the interest in the study of multinuclear aluminum complexes is further enhanced by their unique reactivity and rich structural diversity. Despite this, research focused on the applications of tailor-made multinuclear aluminum complexes remains limited.^{6,7} This is mainly due to the hurdles associated with the isolation of soluble multinuclear aluminum complexes in pure crystalline forms. On this subject, several strategies have been employed for this purpose, including the self-assembly of discrete monometallic

precursors and the use of ligand scaffolds with multiple binding sites capable of creating templates for multinuclear metal complexes through direct chelation.^{6–8} In the latter case, it is often challenging to arrange multiple metals with controlled proximity while maintaining the degree of substitution on metal centers necessary for a particular application.

In this work, we targeted dinuclear aluminum and gallium complexes through direct complexation of multidentate ligands with organometallic precursors. For this purpose, we selected the tetradentate, bis(diphenyl- and bis(diisopropylphosphinoyl)-1,8-diamino naphthalene ligands, PhLH₂ (1) and ⁱPrLH₂ (2), respectively, as suitable scaffolds for the construction of dinuclear complexes. These types of ligands present advantages such as a straightforward synthesis and the possibility of fine-tuning their electronic and steric properties by modifying the organic groups attached to the phosphorus atoms.⁹

Moreover, the rigidity of the naphthalene bridging group precludes the formation of fully substituted monometallic

Received: February 11, 2020

species, promoting the formation of discrete dinuclear organometallic complexes. Indeed, these structural traits led to aluminum and gallium complexes with controlled nuclearity and the occurrence of an unprecedented linkage isomerization process (Figure 1).

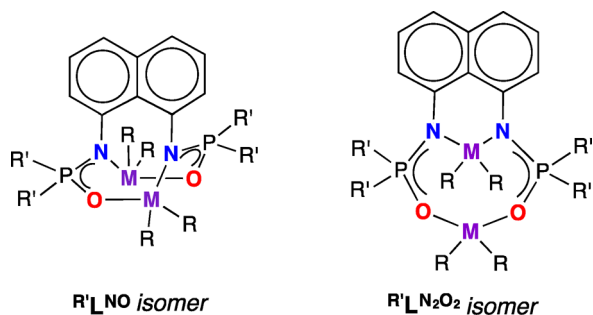


Figure 1. Linkage isomers formed for the dinuclear complexes described in this work.

On this subject, linkage isomerism is a phenomenon quintessentially associated with late transition metals and small ambidentate ligands such as NO_2 and SCN .¹⁰ In these cases, typically only one of the linkage isomers is stable, whereas the other is induced by an external stimulus such as irradiation, temperature, redox processes, including protonation.^{10a,f,11} Thus, the full structural characterization of the less stable linkage isomer normally requires sophisticated techniques.^{10f,11a,e} The molecular properties of linkage isomers in the coordination chemistry of d-block metals have led to potential applications in technology.^{10a,11f,i,j,12} Furthermore, examples of multinuclear complexes exhibiting linkage isomerism are scarce, with only a handful of examples known for transition metal complexes.¹³ Moreover, this phenomenon is extremely rare for aluminum complexes, and only a pair of examples, corresponding to aqueous monometallic Al species, have been identified by UV-vis spectroscopy,^{11k,14} while a linkage isomer couple was observed as an inseparable mixture through ^1H NMR spectroscopy.¹⁵

Herein, we report on a systematic survey of dinuclear aluminum and gallium complexes exhibiting unprecedented linkage isomerism. Kinetic studies were performed for the isomerization reaction, and preliminary catalytic screening for the ROP of ϵ -caprolactone was carried out on selected isomers.

RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis of Dinuclear Complexes: Reactivity Patterns of PhLH_2 (1) with AlR_3 ($\text{R} = \text{Me, Et, } ^i\text{Bu}$) and GaMe_3 .

The synthesis of the dinuclear complexes was achieved in a straightforward manner by treating the PhLH_2 (1) ligand with trialkyl aluminum AlR_3 ($\text{R} = \text{Me, Et, } ^i\text{Bu}$) reagents in a 1:2 molar ratio in toluene at ambient temperature. Analysis of the bulk product by NMR spectroscopy revealed a mixture of the two types of linkage isomers. The isomer featuring the N,O -coordination of the ligand to the two aluminum centers was labeled as $\text{R}'\text{L}^{\text{NO}}$, while the isomer featuring N,N - and O,O -coordination of the ligand to two different aluminum atoms was marked as $\text{R}'\text{L}^{\text{N}_2\text{O}_2}$ (Scheme 1).

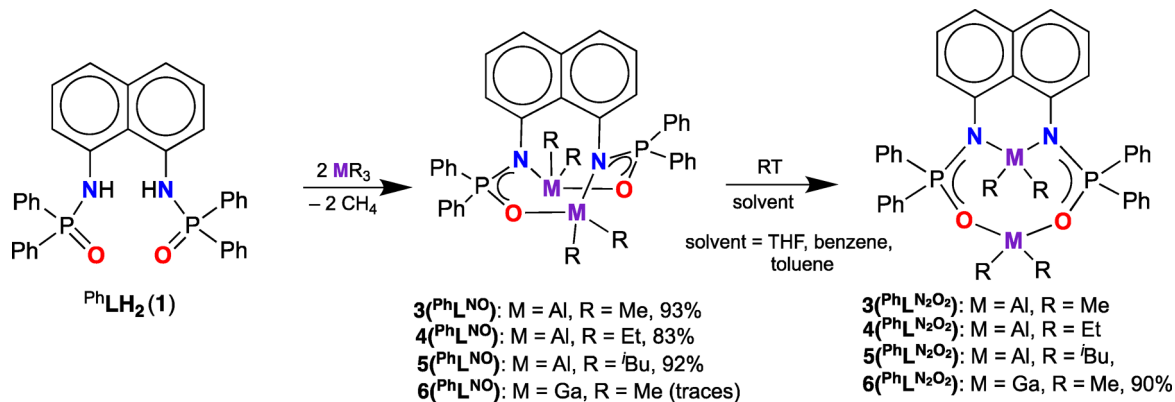
The reaction conditions, namely, the temperature and the solvent, significantly affected the proportion of the isomers isolated in the bulk product. Indeed, the clean isolation of $3\text{--}5$ (PhL^{NO}) in 83–93% yields was achieved either by adding the trialkyl aluminum reagent to a toluene solution of PhLH_2 (1) at $-30\text{ }^\circ\text{C}$ or by performing the reaction at ambient temperature using a hexane suspension of the ligand. Under these conditions, the reaction of GaMe_3 with 1 produced a mixture of products due to an incomplete protonolysis reaction. Nonetheless, allowing the reaction mixture to stir for 12 h at ambient temperature produced 6 ($\text{PhL}^{\text{N}_2\text{O}_2}$) in a 90% yield after washing with hexane and recrystallization from benzene (Scheme 1). Although this procedure resulted in the isolation of only one isomer, the second isomer 6 (PhL^{NO}), was identified in small amounts by ^1H and ^{31}P NMR spectroscopy in the crude product obtained from the reaction in hexane.

All compounds are air-sensitive and readily soluble in common organic solvents (toluene, benzene, CH_2Cl_2 , diethyl ether, THF, etc.) but sparingly soluble in pentane and hexane.

Complexes $3\text{--}5$ (PhL^{NO}) and 6 ($\text{PhL}^{\text{N}_2\text{O}_2}$) were characterized by elemental analyses, IR, ^1H , and ^{31}P NMR spectroscopy, EI-MS, and X-ray diffraction studies. The EI-MS spectra of $3\text{--}5$ (PhL^{NO}) exhibited the $[\text{M}-\text{R}]^+$ ($\text{R} = \text{Me, Et, } ^i\text{Bu}$) fragment as the highest peak at 655, 697, and 781 m/z , respectively, while for 6 ($\text{PhL}^{\text{N}_2\text{O}_2}$) the $[\text{M}-\text{Me}]^+$ fragment appeared at 741 m/z .

The solid-state structures for $3\text{--}5$ (PhL^{NO}) (vide infra) confirmed the nuclearity of these compounds and showed that one of the alkyl groups attached to the Al atoms is oriented toward the center of a phenyl group. The compounds exhibited a rigid structure in solid-state imposed by the geometric constraint of the naphthalene moiety in the

Scheme 1. Reactivity Patterns for PhLH_2 (1) with Organometallic Aluminum and Gallium Compounds^a



^aThe percentage yields are those of the respective isomers; the other isomers have not been isolated in pure form, and thus are not reported.

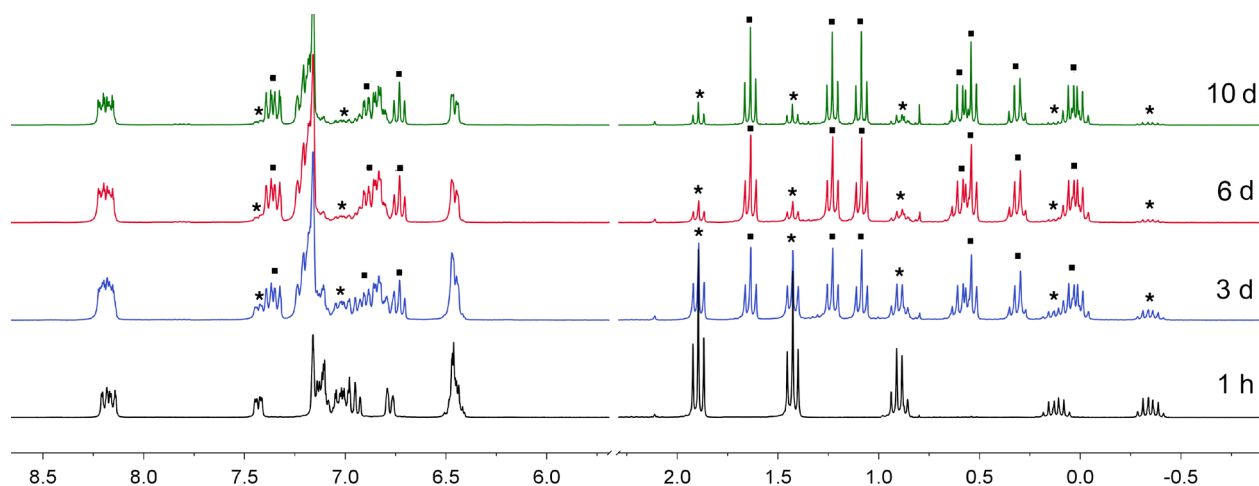


Figure 2. ^1H NMR spectra following the conversion of $4(\text{PhLNO})$ to $4(\text{PhLN}_2\text{O}_2)$ in C_6D_6 at 25°C , characteristic signals corresponding to the isomers are marked as (*) and (■), respectively.

heteroatomic bicyclic [3.3.3]undecane core. This behavior persists in solution as evidenced by their NMR spectra, where due to the C_2 symmetry of the molecules, only one set of signals was observed for the ligand backbone, except for the *ortho*-H atoms from the diphenylphosphinoyl groups, which appear as two multiplet signals owing to the fixed geometry around the P atom and the anisotropic environment produced by the naphthalene group. Consequently, and as a result of the orientation of the AlMe_2 groups, two singlet signals are observed at $\delta -0.65$ and 0.21 ppm (Figure S1 in Supporting Information).

A similar behavior was observed for $4(\text{PhLNO})$ and $5(\text{PhLNO})$, including the existence of diastereotopic hydrogens in the methylene moieties from the AlEt_2 and Al^iBu_2 groups, further evidencing the anisotropic environment produced by the rigidity of the structures (Figure S2 and S3).

On the other hand, the ^1H NMR spectrum of $6(\text{PhLN}_2\text{O}_2)$ showed distinctive features from those of the PhLNO isomers, mainly the existence of a single signal for each methyl group attached to the gallium atom $\delta -0.42$, -0.26 , 0.03 , and 0.27 ppm (Figure S4). Furthermore, the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of $6(\text{PhLN}_2\text{O}_2)$ shows only one signal at $\delta 29.1$ ppm, similar to those observed for $3(\text{PhLNO})$ ($\delta 30.0$ ppm), $4(\text{PhLNO})$ ($\delta 30.5$ ppm), and $5(\text{PhLNO})$ ($\delta 30.8$ ppm) (Figures S5–S7). However, $3-5(\text{PhLN}_2\text{O}_2)$ showed only a small shift downfield (0.2 to 1.5 ppm) in their ^{31}P NMR signals compared to those for $3-5(\text{PhLNO})$.

On the other hand, the signals for the ^{27}Al NMR spectra for $3-5(\text{PhLNO})$ were too broad to be observed.

The transformation of $3-5(\text{PhLNO})$ to their $3-5(\text{PhLN}_2\text{O}_2)$ isomers was followed by ^1H and ^{31}P NMR spectroscopy in C_6D_6 at 25°C . However, the distinctive splitting of the signals owing to the AlR_2 groups in ^1H NMR were particularly informative, allowing the identification of the kinetic and thermodynamic isomers. Additionally, in specific cases, $^1\text{H}, ^1\text{H}-\text{COSY}$ experiments were performed for the unequivocal assignment of the ^1H resonance signals (Figure S8). The appearance of $3(\text{PhLN}_2\text{O}_2)$ was observed after 1 h (Figure S9), while evidence of the formation of $4(\text{PhLN}_2\text{O}_2)$ required more than 2 days (Figure 2), and $5(\text{PhLN}_2\text{O}_2)$ appeared after 7 days (Figure S10). In contrast, the ^1H NMR spectra of analytically pure $3-5(\text{PhLNO})$ measured in $\text{THF}-d_6$ at 25°C , showed the presence of the thermodynamic isomers $3-5(\text{PhLN}_2\text{O}_2)$ as the

major products, pointing to a very rapid isomerization (Figures S11–S13). Further kinetic studies varying the time, temperature, and solvent were performed on the in situ isomerization to provide insight on the reaction mechanism (vide infra).

Attempts to grow single crystals of $3-5(\text{PhLNO})$ from their toluene and benzene solutions at ambient temperature led to the formation of a mixture of the PhLNO and PhLN_2O_2 isomers. Analysis of the mixtures using ^1H and ^{31}P NMR spectroscopy showed that the transformation of PhLNO to PhLN_2O_2 proceeded in a straightforward manner with no visible intermediates. The reaction conditions leading to the isolation of the PhLNO isomers, as well as to their conversion to the PhLN_2O_2 linkage isomers, imply that the former are the kinetic products while the latter correspond to the thermodynamic products. To the best of our knowledge, this type of in situ isomerization reaction is unprecedented for multinuclear aluminum complexes.

Compounds $3-5(\text{PhLN}_2\text{O}_2)$ exhibited a similar solubility to that of the $3-5(\text{PhLNO})$ isomers, precluding the isolation of quantitative amounts of pure isomer; thus, the individual yields for $3-5(\text{PhLN}_2\text{O}_2)$ are not reported.

Molecular Structures of $3-6(\text{PhLNO})$ and $3-6(\text{PhLN}_2\text{O}_2)$. Crystals of $3-5(\text{PhLNO})$ were grown from the rapid evaporation (24 h) of a benzene/hexane (1:6) mixture. X-ray quality crystals of $3-5(\text{PhLN}_2\text{O}_2)$ were grown from saturated benzene solutions of $3-5(\text{PhLNO})$ at ambient temperature within 2 to 5 days.

Suitable single crystals of $6(\text{PhLN}_2\text{O}_2)$ were grown from a benzene solution within 5 days, while single crystals of $6(\text{PhLNO})$ were obtained within 24 h from a benzene/hexane (1:8) solution of a batch containing a small amount (<5%) of $6(\text{PhLNO})$ together with the thermodynamic isomer.

The molecular structures of $3-6(\text{PhLNO})$ and $3-6(\text{PhLN}_2\text{O}_2)$ are shown in Figure 3. Crystallographic data and structure refinement details are summarized in Tables S1 and S2, and selected bond lengths and angles are given in Table 1.

A comparison between the geometric parameters of the inorganic core in $3-6(\text{PhLNO})$ showed no discernible differences between them (Table 1). The most noticeable structural feature for these compounds stemmed from the nonplanar arrangement of the $\text{N}(1)-\text{C}(1)-\text{C}(9)-\text{C}(10)-\text{N}(2)$ fragment in the naphthalene ligand backbone, which was evidenced by the dihedral angles between the $\text{N}(1)-\text{C}(1)-$

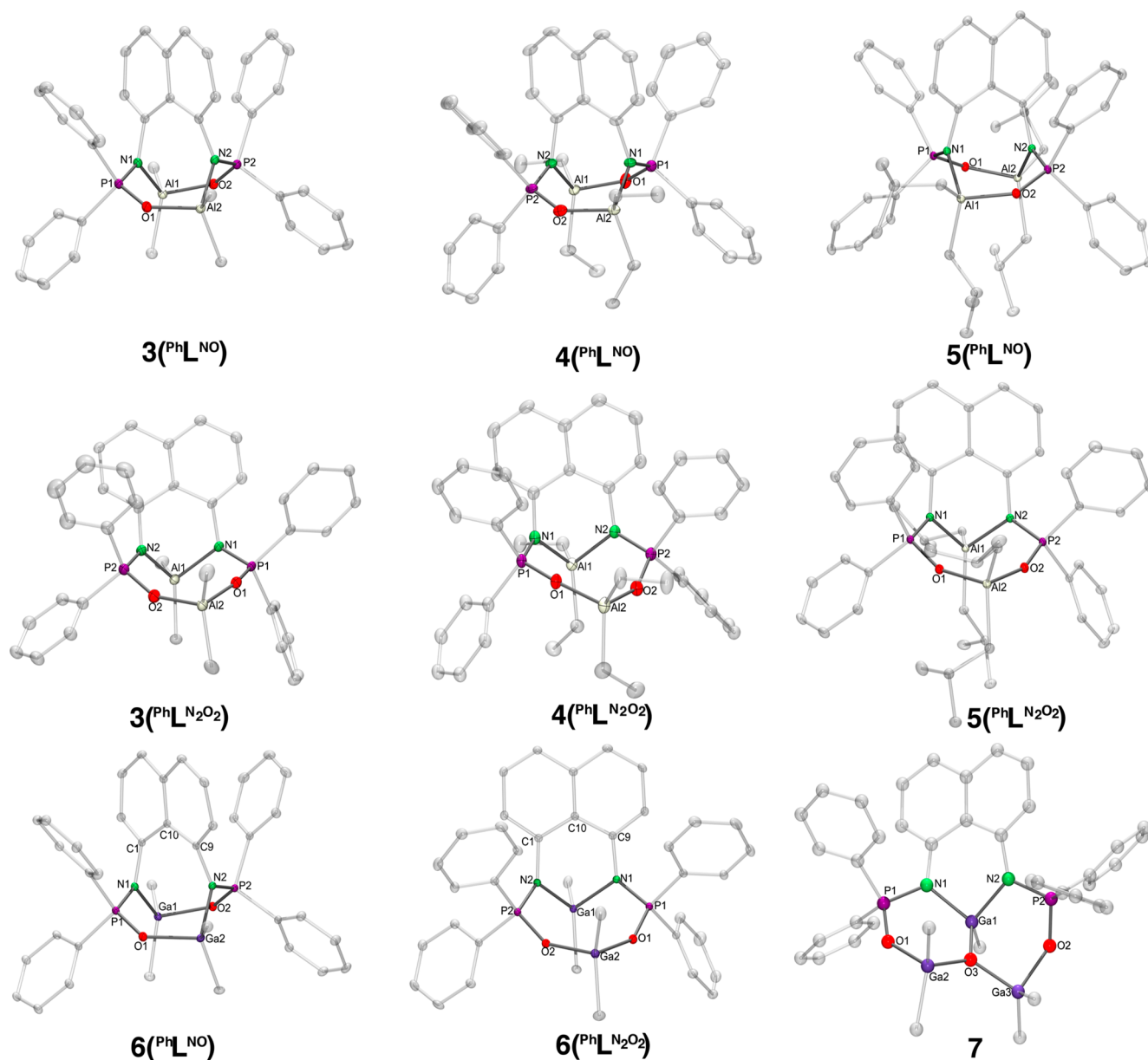


Figure 3. Molecular structures of 3–6(PhLN_2O_2) and 3–6(PhLNO) with thermal ellipsoids at 30% probability and the molecular model of 7. Solvent molecules, hydrogen atoms, and disordered fragments were omitted for clarity.

C(9) and C(9)–C(10)–N(2) planes corresponding to 33.2° for 3(PhLNO), 24.5° and 28.6° for 4(PhLNO), 30.7° for 5(PhLNO), and 34.0° for 6(PhLNO). This geometrical constraint appeared to be the one responsible for the tendency of the PhLNO isomers to undergo conversion to the PhLN_2O_2 isomers since the N(1)–C(1)–C(9)–C(10)–N(2) fragment in the 3–6(PhLN_2O_2) is essentially planar.

In general, the M–N bonds distances observed in 3–6(PhLN_2O_2) are comparable to those in 3–6(PhLNO), while the M–O bonds in 3–6(PhLN_2O_2) [avg. $1.796(2)$ Å for Al and avg. $1.931(1)$ Å for Ga] are shorter than those found in 3–6(PhLNO) [avg. $1.816(1)$ Å for Al and avg. $1.956(1)$ Å for Ga]. However, both types of isomers, 3–6(PhLNO) and 3–6(PhLN_2O_2), exhibit P–N bond distances [avg. 1.617 Å] slightly shorter than a single phosphorus–nitrogen bond (1.66 Å)¹⁶ but significantly longer than a double bond (≈ 1.46 Å),¹⁷ while the phosphorus–oxygen bond lengths (avg. 1.523 Å) are close to a P=O bond (≈ 1.50 Å).¹⁸ Although the N atoms exhibit a

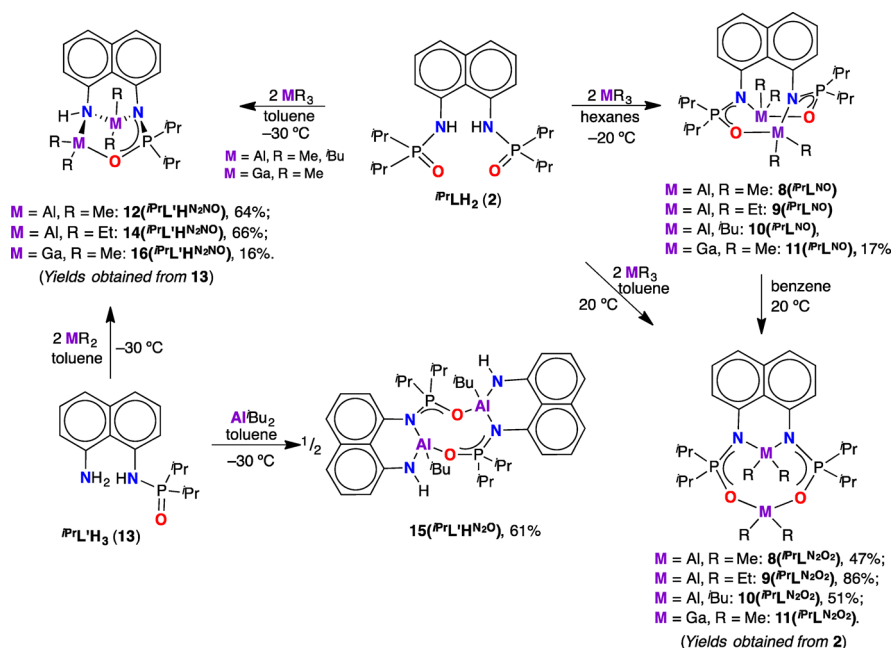
planar geometry [$\Sigma(X-N-Y) = 357\text{--}360^\circ$], the bond distances in the N–P–O fragment denote only a low degree of delocalization of the electron density.

Finally, the Al...Al distances in 3–5(PhLN_2O_2) range from 4.15 to 4.26 Å and are comparable with those found in the kinetic isomers 3–5(PhLNO) ($4.24\text{--}4.30$ Å), while the Ga...Ga distances are essentially the same (~ 4.35 Å) for both isomers.

On the other hand, single crystals of 7 were obtained from the reaction mixture of 1 with an excess of GaMe_3 with the adventitious presence of H_2O during the synthesis of 6(PhLN_2O_2). Compound 7 crystallized in the monoclinic $P2_1/n$ space group with one molecule in the asymmetric unit. Compound 7 exhibits a trimetallic tricyclic arrangement with a galloxane core albeit the quality of the data did not allow the discussion of its geometric parameters, and only a molecular model could be obtained (Figure 3).

Table 1. Selected Geometric Parameters (Å, °) for 3–6(^{Ph}L^{NO}) and 3–6(^{Ph}L^{N₂O₂})

	3(^{Ph} L ^{NO})	4(^{Ph} L ^{NO})		5(^{Ph} L ^{NO})	6(^{Ph} L ^{NO})	3(^{Ph} L ^{N₂O₂})	4(^{Ph} L ^{N₂O₂})	5(^{Ph} L ^{N₂O₂})	6(^{Ph} L ^{N₂O₂})
		molecule 1	molecule 2						
M–N	1.927(2) 1.943(2)	1.929(3) 1.927(3)	1.923(3) 1.932(3)	1.925(1) 1.953(1)	1.998(1) 1.981(1)	1.917(4) 1.945(4)	1.923(2) 1.926(2)	1.924(1) 1.935(1)	1.995(1) 1.996(1)
M–O	1.822(1) 1.821(1)	1.810(3) 1.812(3)	1.807(3) 1.812(2)	1.820(1) 1.826(1)	1.956(1) 1.955(1)	1.796(3) 1.791(3)	1.780(2) 1.800(2)	1.802(1) 1.809(1)	1.935(1) 1.927(1)
P–N	1.619(2) 1.622(2)	1.620(3) 1.621(3)	1.627(3) 1.618(3)	1.621(1) 1.619(1)	1.622(1) 1.621(1)	1.605(4) 1.612(2)	1.612(2) 1.618(2)	1.610(1) 1.617(1)	1.611(1) 1.607(1)
P–O	1.525(1) 1.527(1)	1.524(3) 1.529(2)	1.529(3)	1.527(1) 1.532(1)	1.518(1) 1.521(1)	1.523(3) 1.522(3)	1.520(2) 1.505(2)	1.519(1) 1.522(1)	1.518(1)
M···M	4.24	4.30	4.25	4.27	4.36	4.26	4.15	4.23	4.35
O–M–N	98.2(1) 100.3(1)	100.4(1) 101.6(1)	100.1(1) 102.0(1)	98.4(1) 101.3(1)	95.5(1) 97.7(1)	90.0(2)	90.1(1)	89.6(1)	86.7(1)
O–M–O	–	–	–	–	–	104.0(2)	102.7(1)	103.2(1)	103.2(1)
O–P–N	116.4(1) 117.6(1)	116.7(1) 117.1(1)	116.6(1) 117.1(2)	116.1(1) 117.4(1)	118.0(1) 118.8(1)	114.9(3) 112.7(2)	115.1(1) 112.9(1)	113.5(1)	114.4(1)

Scheme 2. Reactivity Patterns for ^{iPr}LH₂ (2) and ^{iPr}L'H₃ (13) with Organometallic Aluminum and Gallium Compounds

Synthesis of Dinuclear Complexes: Reactivity Patterns of ^{iPr}LH₂ (2) with AlR₃ (R = Me, Et, ⁱBu) and GaMe₃.

To assess the influence of the R₂P groups of the ligand scaffold in the isomerization process, the reaction of bis(diisopropylphosphinoyl)-1,8-diamino naphthalene ^{iPr}LH₂ (2) was investigated with organometallic aluminum and gallium reagents. Treatment of 2 with two equivalents of AlR₃ (R = Me, Et, ⁱBu) at –20 °C in hexane for 30 min produced a mixture of the kinetic and thermodynamic isomers, 8–10(^{iPr}L^{NO}) and 8–10(^{iPr}L^{N₂O₂}), respectively. Therefore, the kinetic isomers 8–10(^{iPr}L^{NO}) could only be identified through ¹H and ³¹P NMR spectroscopy in a mixture with 8–10(^{iPr}L^{N₂O₂}) (Figures S14–S17) and thus, their individual yields were not reported.

In contrast to the foregoing compounds, the reaction of 2 with GaMe₃ (in a 1:2 molar ration) at –20 °C in hexane for 30 min resulted in the isolation of analytically pure 11(^{iPr}L^{NO}) in low yield (17%), while the bulk products were identified as the starting materials. However, if the reaction time was prolonged

(4–8 h) a mixture of the thermodynamic isomer 11(^{iPr}L^{N₂O₂}) and decomposition products begin to appear. These were identified by ³¹P NMR as subproducts pertaining to the splitting of a N–P bond (vide infra).

On the other hand, performing the reaction of 2 with two equivalents of AlR₃ (R = Me, Et, ⁱBu) at 20 °C in toluene allowed the isolation of the thermodynamic isomers 8–10(^{iPr}L^{N₂O₂}) with 47–86% yields (Scheme 2). Moreover, when a mixture of the kinetic and thermodynamic isomers of 8–10 is left standing in solution (benzene, toluene, or THF) at ambient temperature for 24–48 h, the thermodynamic isomers 8–10(^{iPr}L^{N₂O₂}) were isolated as the sole products (Scheme 2). This contrasts with the behavior observed for the kinetic isomers 3–5(^{Ph}L^{NO}), where the conversion to 3–5(^{Ph}L^{N₂O₂}) does not proceed to completion under the same conditions (50–90%).

On the other hand, when the reaction of 2 takes place with two equivalents of AlMe₃ at –30 °C in toluene, a complex mixture of products was observed, among which the 8(^{iPr}L^{NO})

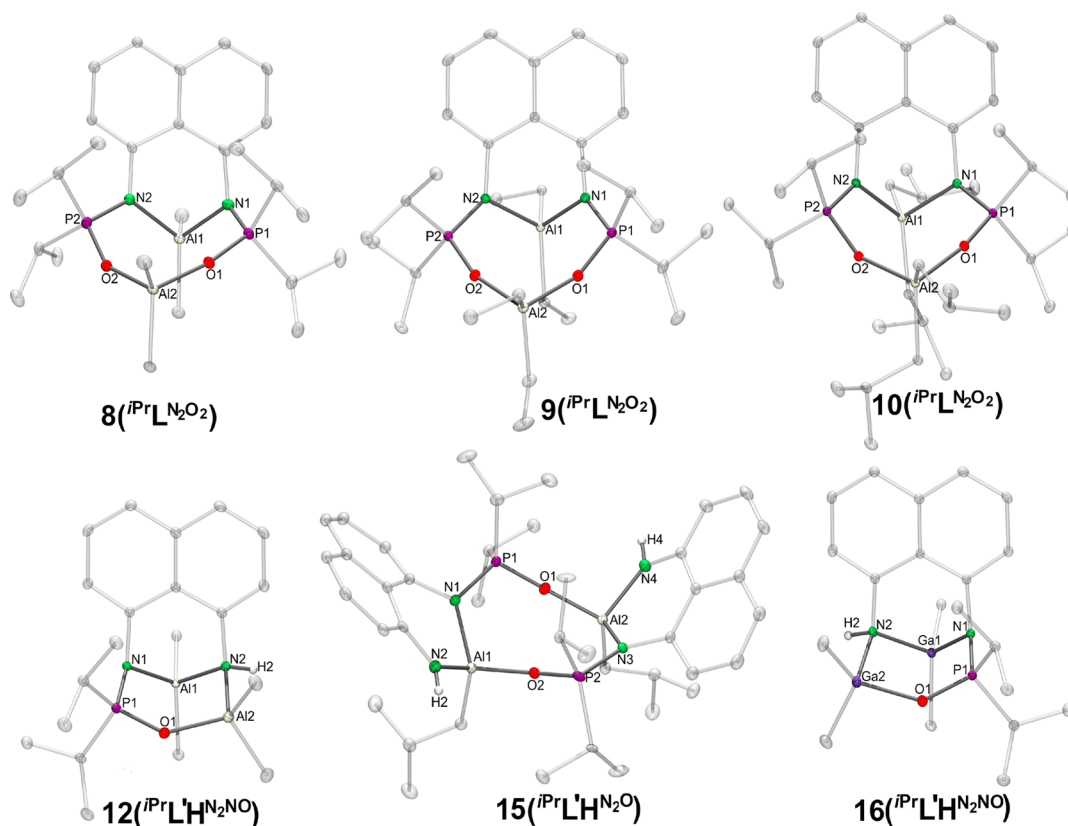


Figure 4. Molecular structures of **8–10**($i\text{PrL}^{\text{N}_2\text{O}_2}$), **12**($i\text{PrL}'\text{H}^{\text{N}_2\text{NO}}$), **15**($i\text{PrL}'\text{H}^{\text{N}_2\text{O}}$), and **16**($i\text{PrL}'\text{H}^{\text{N}_2\text{NO}}$) with thermal ellipsoids at 30% probability. Solvent molecules, carbon-bound hydrogen atoms, and disordered fragments were omitted for clarity.

and **8**($i\text{PrL}^{\text{N}_2\text{O}_2}$) isomers were discernible. Furthermore, single crystals of **12**($i\text{PrL}'\text{H}^{\text{N}_2\text{NO}}$) were also isolated from the reaction mixture. The crystal structure of **12**($i\text{PrL}'\text{H}^{\text{N}_2\text{NO}}$) exhibited a dinuclear six-member inorganic core resulting from the cleavage of a N–P bond and the subsequent loss of a $\text{P}(\text{O})\text{Pr}_2$ group from the ligand unit (Scheme 2).

The ligand is coordinated in an N,N' fashion to a metal center while a second metal atom is bonded in an N,O mode to the ligand unit. The cleavage of a N–P(V) bond has been reported and proceeds through a hydrolysis reaction promoted by a metal center (Mg).¹⁹ Thus, the formation of **12**($i\text{PrL}'\text{H}^{\text{N}_2\text{NO}}$) is most likely assisted by the accidental presence of H_2O , which would account for the occurrence of the N–H group in the molecule and its very low yield. This was further confirmed by the identification of small ($\sim 5\%$) to trace amounts ($< 1\%$) of these species through ^1H and ^{31}P spectroscopy in the reaction mixtures of **2** with GaMe_3 , AlEt_3 , and Al^iBu_3 .

Due to the low yields of these compounds, an alternative approach was investigated, involving the protonolysis reaction the nonsymmetrical ligand $i\text{PrL}'\text{H}_3$ (**13**) with two equivalents of AlR_3 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) and GaMe_3 at -30°C , producing **12**($i\text{PrL}'\text{H}^{\text{N}_2\text{NO}}$) (64%), **14**($i\text{PrL}'\text{H}^{\text{N}_2\text{NO}}$) (66%), and **16**($i\text{PrL}'\text{H}^{\text{N}_2\text{NO}}$) (16%), respectively (Scheme 2). In addition, the treatment of **13** with two equivalents of Al^iBu_3 produced the dinuclear complex **15**($i\text{PrL}'\text{H}^{\text{N}_2\text{O}}$) with a 61% yield (Scheme 2). Using a 1:1 molar ratio between **13** and Al^iBu_3 in accordance with the structure of **15**($i\text{PrL}'\text{H}^{\text{N}_2\text{O}}$) did not improve the yield of the product but did increase the difficulty of its isolation.

Notably, the proclivity toward the splitting of the N–P bond was not observed in the reactions of the PhLH_2 (**1**) ligand with the aluminum or gallium reagents. Moreover, attempts to obtain analogue structures featuring $\text{PhL}'\text{H}^{\text{N}_2\text{NO}}$ or $\text{PhL}'\text{H}^{\text{N}_2\text{O}}$ arrangements failed, due to the difficulties presented in the synthesis of the monosubstituted ligand $\text{PhL}'\text{H}_3$.

Compounds **8–10**($i\text{PrL}^{\text{N}_2\text{O}_2}$), **11**($i\text{PrL}^{\text{NO}}$), **12**($i\text{PrL}'\text{H}^{\text{N}_2\text{NO}}$), **14**($i\text{PrL}'\text{H}^{\text{N}_2\text{NO}}$), **15**($i\text{PrL}'\text{H}^{\text{N}_2\text{O}}$), and **16**($i\text{PrL}'\text{H}^{\text{N}_2\text{NO}}$) are air-sensitive solids soluble in toluene, benzene, and THF but sparingly soluble in hexanes. All these compounds were fully characterized by standard analytical techniques and in the case of **8–10**($i\text{PrL}^{\text{N}_2\text{O}_2}$), **12**($i\text{PrL}'\text{H}^{\text{N}_2\text{NO}}$), **15**($i\text{PrL}'\text{H}^{\text{N}_2\text{O}}$), and **16**($i\text{PrL}'\text{H}^{\text{N}_2\text{NO}}$) also by X-ray diffraction studies.

The EI-MS spectra for **8–10**($i\text{PrL}^{\text{N}_2\text{O}_2}$), **11**($i\text{PrL}^{\text{NO}}$), **12**($i\text{PrL}'\text{H}^{\text{N}_2\text{NO}}$), **14**($i\text{PrL}'\text{H}^{\text{N}_2\text{NO}}$), **15**($i\text{PrL}'\text{H}^{\text{N}_2\text{O}}$), and **16**($i\text{PrL}'\text{H}^{\text{N}_2\text{NO}}$) showed the characteristic peaks owing to the $[\text{M}-\text{R}]^+$ fragments.

The ^1H NMR spectrum for **11**($i\text{PrL}^{\text{NO}}$) exhibited the spectroscopic signature for the kinetic isomer (Figure S18) while those for the thermodynamic isomers were displayed for **8–10**($i\text{PrL}^{\text{N}_2\text{O}_2}$) (Figures S19–S21). These spectra also showed the splitting of the signals for the isopropyl groups due to the anisotropic environment produced by the naphthalene group, requiring $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY experiments for the assignment of their spin systems (Figure S22 and S23). However, the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of **11**($i\text{PrL}^{\text{NO}}$) (δ 53.0 ppm) and **8–10**($i\text{PrL}^{\text{N}_2\text{O}_2}$) (δ 56.5–56.8 ppm) showed only a slight difference in their chemical shifts, which is associated with the nature of the metal center (Ga or Al) and not the type of isomer present (Figures S24–S26). Moreover, the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of **8–10**($i\text{PrL}^{\text{NO}}$) and **8–10**($i\text{PrL}^{\text{N}_2\text{O}_2}$), showed

only a small difference in the chemical shifts of their signals (0.2 to 1.5 ppm).

On the other hand, the IR spectra of **12**(^{iPr}L'H^{N2}NO), **14**(^{iPr}L'H^{N2}O), **15**(^{iPr}L'H^{N2}O), and **16**(^{iPr}L'H^{N2}O) showed the vibration corresponding the N–H groups at $\tilde{\nu} \sim 3150 \text{ cm}^{-1}$. This was further evidenced by a single broad signal in the range of δ 2.8–3.2 ppm in the ¹H NMR spectra of **12**(^{iPr}L'H^{N2}NO), **14**(^{iPr}L'H^{N2}NO), and **16**(^{iPr}L'H^{N2}NO) (Figures S27–S30). Furthermore, their ¹H NMR spectra showed the same spectroscopic signature for the AlR₂ groups as that observed for the thermodynamic isomers ^RL^{N2}O₂ (R' = Ph, ^{iPr}). In contrast, the ¹H NMR spectrum of **15**(^{iPr}L'H^{N2}O) (Figure S31) showed a distinctive pattern that included a downfield shift of the NH groups (δ 3.80 ppm) that evidenced its unique coordination mode. Nonetheless, the ³¹P{¹H} NMR spectra of the complexes mentioned above show the same feature consisting of a single signal in the range of δ 59.4–62.8 ppm (Figure S32 and S33).

Molecular Structures for 2, 8–10(^{iPr}L^{N2}O₂), **12**(^{iPr}L'H^{N2}NO), **15**(^{iPr}L'H^{N2}O), and **16**(^{iPr}L'H^{N2}O). During the synthesis of **2**, X-ray quality crystals were obtained from a CH₂Cl₂/hexane mixture. The crystal structure of **2** showed a 1D arrangement assembled through intermolecular N–H...O bonds. Additionally, a three-centered intramolecular hydrogen bond was observed through N–H...O and N–H...N bonding (Figure S34).

Single crystals for **8–10**(^{iPr}L^{N2}O₂), **12**(^{iPr}L'H^{N2}NO), **15**(^{iPr}L'H^{N2}O), and **16**(^{iPr}L'H^{N2}O) were obtained from their concentrated benzene solutions at ambient temperature, and their molecular structures are shown in Figure 4, while their crystallographic data are presented in Tables S3 and S4. In general, **8–10**(^{iPr}L^{N2}O₂) show the same structural features as those found in **3–5**(^{Ph}L^{N2}O₂). Indeed, the geometric parameters of the inorganic core in **8–10**(^{iPr}L^{N2}O₂) (Table S5) are effectively the same as the latter, with the exception of the P–N bond distances [avg. 1.626(1) Å], which are only slightly longer than those in **3–5**(^{Ph}L^{N2}O₂) [avg. 1.611(2) Å], despite the steric bulk of the isopropyl groups. The Al...Al distances in **8–10**(^{iPr}L^{N2}O₂) (avg. 4.14 Å) show no meaningful difference to those in **3–5**(^{Ph}L^{N2}O₂) (avg. 4.21 Å), while the M...M distances in **12**(^{iPr}L'H^{N2}NO), **15**(^{iPr}L'H^{N2}O), and **16**(^{iPr}L'H^{N2}O) correspond to 3.28, 3.97, and 3.38 Å, respectively. The geometry of the N(1) atom in **12**(^{iPr}L'H^{N2}NO), **15**(^{iPr}L'H^{N2}O), and **16**(^{iPr}L'H^{N2}O) was consistently more pyramidalized [$\Sigma_{\text{angle}} = 338^\circ\text{--}348^\circ$] (Table S6) than that found in **8–10**(^{iPr}L^{N2}O₂) [$\Sigma_{\text{angle}} = 354^\circ\text{--}360^\circ$] (Table S5).

Kinetic Studies for the Isomerization of 3–5(^{Ph}L^{NO}) to **3–5**(^{Ph}L^{N2}O₂). In order to gain further insight into the nature of the in situ linkage isomerization, the reaction was studied by ³¹P NMR spectroscopy, varying time, temperature, and solvent. Plotting $\ln\{c[\text{^{Ph}L^{NO}}] + c[\text{^{Ph}L^{N2}O₂}]_0\}/c[\text{^{Ph}L^{NO}}]_t$ vs time gave linear relationships consistent with first-order reaction rates for these complexes (Figures S35–S43). A summary of the rate data is presented in Table 2.

Overall, the nature of the AlR₂ (R = Me, Et, ⁱBu) groups plays a significant role in the conversion of the kinetic isomers ^{Ph}L^{NO} to the thermodynamic isomers ^{Ph}L^{N2}O₂. Indeed, at 353 K the isomerization of **3**(^{Ph}L^{NO}) proceeded 1.2 times faster than for **4**(^{Ph}L^{NO}) but 18 times faster than for **5**(^{Ph}L^{NO}) (Figure 5). This general tendency is maintained at lower temperatures (313 and 333 K) to such a degree that the measurement of the

Table 2. Kinetic Data for the Isomerization of **3–5**(^{Ph}L^{NO}) to **3–5**(^{Ph}L^{N2}O₂)

compound	T (K)	k (s ⁻¹)	solvent
3 (^{Ph} L ^{NO})	303	1.02 × 10 ⁻⁴	toluene- <i>d</i> ₈
	313	^a	THF- <i>d</i> ₈
	313	1.25 × 10 ⁻⁴	toluene- <i>d</i> ₈
	333	7.71 × 10 ⁻⁴	toluene- <i>d</i> ₈
	353	1.91 × 10 ⁻³	toluene- <i>d</i> ₈
4 (^{Ph} L ^{NO})	313	1.35 × 10 ⁻³	THF- <i>d</i> ₈
	313	1.22 × 10 ⁻⁴	toluene- <i>d</i> ₈
	333	6.82 × 10 ⁻⁴	toluene- <i>d</i> ₈
	353	1.58 × 10 ⁻³	toluene- <i>d</i> ₈
5 (^{Ph} L ^{NO})	353	1.06 × 10 ⁻⁴	toluene- <i>d</i> ₈

^aThe *k* could not be determined due to its fast conversion.

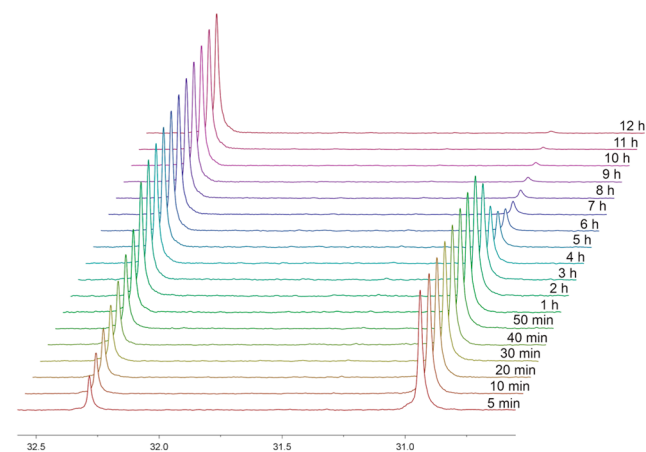


Figure 5. ³¹P NMR follow-up for the conversion of **5**(^{Ph}L^{NO}) to **5**(^{Ph}L^{N2}O₂) in toluene-*d*₈ at 353 K from 5 min to 12 h.

rate constant for **5**(^{Ph}L^{NO}) at these temperatures was rendered infeasible, due to its slow conversion rate.

Additionally, the effect of the solvent could be seen for **3**(^{Ph}L^{NO}) at 313 K in which 85% of the conversion is achieved within 3 min in THF-*d*₈ compared to the 2 h required for this to proceed in toluene-*d*₈. Likewise, the isomerization of **4**(^{Ph}L^{NO}) at 313 K takes place 9.2 times faster in THF-*d*₈ than in toluene-*d*₈.

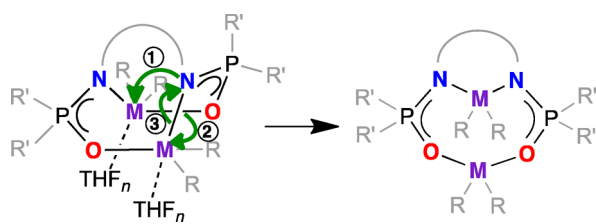
Additionally, Eyring plots of **3**(^{Ph}L^{NO}) and **4**(^{Ph}L^{NO}) allowed an estimation of the activation parameters (Figures S44–S47). Indeed, the activation energy (*E*_a) for **3**(^{Ph}L^{NO}) and **4**(^{Ph}L^{NO}) was calculated as 56 and 59 kJ mol⁻¹, respectively, while their entropy is roughly the same ($\Delta S^\ddagger = -2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

Overall, the activation parameters for **3**(^{Ph}L^{NO}) and **4**(^{Ph}L^{NO}) were consistent with their reactivity tendencies, although only a slight difference was found between them. On this subject, due to the slow degree of isomerization observed for **5**(^{Ph}L^{NO}) under the conditions investigated, it was not possible to determine its activation parameters, albeit higher activation energies can be anticipated. The tendency in the isomerization of **3–5**(^{Ph}L^{NO}) showed a direct relation with the nature of the R groups attached to the Al atoms: (AlMe₂ > AlEt₂ > AlⁱBu₂). This can be attributed to the steric bulk of the R groups and the Lewis acid properties of the aluminum atom furnished by the R groups. In this regard, a nucleophilic attack on the AlMe₂ group should prove more accessible than on the more encumbered AlR₂ (R = Et, ⁱBu) groups, while the

electron-donating inductive effect of the larger R groups decreases the acidity of the Al atoms. Furthermore, considering that the N atom on the ligand backbone is more nucleophilic than the O atom, it stands to reason that the initial nucleophilic attack on the Al center proceeds via the N atom.

A mechanism for the isomerization of the complexes was proposed based on the kinetic data and the observed reactivity patterns. The reaction takes place through the nucleophilic attack of a N atom on a metal center (1), the cleavage of the M–O bond and subsequent formation of an O–M(O) bond (2), and finally, the splitting of a N–Al bond (3) (Scheme 3).

Scheme 3. Proposed Mechanism for the Conversion of the Kinetic Linkage Isomer to the Thermodynamic Isomer



Metal–oxygen bond cleavage is known in rearrangement reactions involving dinuclear aluminum and gallium complexes.²⁰ This mechanism was supported by the rate enhancement observed with the more polar coordinating THF solvent relative to toluene. This scenario suggests that THF molecules compete for the coordination to the Al centers, weakening the N,O coordination of the ligand, thus facilitating the nucleophilic attack of the N atom on the other Al atom (Scheme 3). Moreover, the higher reactivity observed in the isomerization of 8–10(^{Ph}L^{NO}) relative to 3–5(^{Ph}L^{NO}) can be reasoned in terms of the increase in the nucleophilicity of the N atoms as a result of the inductive effect of the isopropyl groups.

Preliminary Study for Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone. Multinuclear alkyl aluminum complexes have proven to be efficient catalysts for the ring-opening of lactones in the presence of alcohols as co-initiators.^{4a,d,6,7} In particular, efficient catalytic processes or those where a cooperative behavior is observed, show a distance range of

2.8–5.9 Å between the two aluminum atoms.⁶ Therefore, we were interested in examining the catalytic activity of the isomer pair, 5(^{Ph}L^{NO}) and 5(^{Ph}L^{N₂O₂}), specifically due to the stability in solution of the kinetic isomer, which assures its persistence under the reaction conditions (60 °C). Moreover, 5(^{Ph}L^{NO}) possesses two metal centers bearing identical coordination environments with an Al...Al distance of 4.25 Å. Thus, the metal centers can potentially act as independent catalytically active sites or in a synergetic cooperative mode in the ROP of ϵ -caprolactone (CL). In addition, for a structure–activity comparison, the thermodynamic isomer 5(^{Ph}L^{N₂O₂}) was chosen as initiator.}}

Also, 4(^{Ph}L^{N₂O₂}) and 6(^{Ph}L^{N₂O₂}) were included in the catalytic study as a means to compare the influence of the R groups and the nature of the metal center in the polymerization process, respectively.}}

Polymerization screenings were performed under a nitrogen atmosphere in a toluene solution of CL at 60 °C with the appropriate initiator using a ([CL]₀/[I]₀) molar ratio of 100. The main results of the polymerization studies performed with these complexes are summarized in Table 3.

Complex 5(^{Ph}L^{NO}) showed a high conversion of CL to polycaprolactone within 1 h (entries 1 and 2, Table 3). Carrying out the polymerization using one equivalent of BnOH to favor the formation of only one active site in the molecule, showed an initiation-step efficiency of roughly 100% (entry 1, Table 3), suggesting that only one of the two potential catalytic centers was active under these reaction conditions. The M_n values determined by GPC matched well with those calculated for a controlled polymerization, thus assuming that a single chain is produced per molecule of the initiator. The low molecular weight distribution ($M_w/M_n = 1.30$) indicates unimodal characteristics. The ¹H NMR spectra of the polymers show the signals expected for the OBn group, corroborating that the ring-opening polymerization was initiated by insertion of the CL molecule to the Al–OBn bond (Figure S48). Employing two equivalents of BnOH to favor the formation of two active centers in 5(^{Ph}L^{NO}), led to an average of 86% initiation efficiency for each metal center albeit maintaining its selectivity (entry 2, Table 3).

On the other hand, using a 1:1 molar ratio of BnOH:initiator for 5(^{Ph}L^{N₂O₂}) led to a lower activity but a similar selectivity compared to those observed for 5(^{Ph}L^{NO}),}

Table 3. Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone Initiated by Complexes 4(^{Ph}L^{N₂O₂}), 5(^{Ph}L^{NO}), 5(^{Ph}L^{N₂O₂}), and 6(^{Ph}L^{N₂O₂})^e}}}

entry ^a	initiator	[CL] ₀ /[I] ₀	[BnOH] ₀ /[I] ₀	time (h)	isolated yield (%)	$M_{n,calcd}$ ^b (kg·mol ⁻¹)	$M_{n,GPC}$ ^c (kg·mol ⁻¹)	$M_{n,RMN}$ ^d (kg·mol ⁻¹)	M_w/M_n
1	5(^{Ph} L ^{NO})	100	1	1	96	11.07	11.23	10.20	1.30
2	5(^{Ph} L ^{NO})	100	2	1	85	9.81	5.68	5.02	1.32
3	5(^{Ph} L ^{N₂O₂})}	100	1	1	91	10.50	14.13	11.52	1.25
4	5(^{Ph} L ^{N₂O₂})}	100	2	1	71	8.21	6.45	5.13	1.31
5	4(^{Ph} L ^{N₂O₂})}	100	1	1	97	11.18	13.04	12.78	1.62
6	4(^{Ph} L ^{N₂O₂})}	100	2	1	89	10.16	6.17	5.93	1.62
7	6(^{Ph} L ^{N₂O₂})}	100	1	16	26	3.08	3.02	3.53	1.23

^aPolymerization reactions were performed in toluene at 60 °C, [CL]₀ = 22 μM. ^bCalculated from ¹H NMR analysis by end group analysis. ^cCalculated by ([CL]₀/[I]₀) × 114.14 × yield (%) + M_{BnOH} . ^dDetermined by gel permeation chromatography (GPC) against a polystyrene calibration curve. M_n values were obtained using the correction factor for PCL (0.56).²¹ ^eStarting from the analytically pure isomer.

while using an alcohol:initiator molar ratio of 2:1 with $5(\text{PhL}^{\text{N}_2\text{O}_2})$ led to a lower yield but a similar weight dispersion (M_w/M_n) (entries 3 and 4, Table 3).

Furthermore, $4(\text{PhL}^{\text{N}_2\text{O}_2})$ (entries 5 and 6, Table 3) showed a higher activity in the production of polycaprolactone (89–97%) compared to $5(\text{PhL}^{\text{N}_2\text{O}_2})$ (71–91%), but its selectivity was significantly lower ($M_w/M_n = 1.62$), denoting the steric effect of the $t\text{Bu}$ groups on the active site.

Overall, the aluminum complexes proved to be significantly more active than the gallium complex $6(\text{PhL}^{\text{N}_2\text{O}_2})$, which resulted in a low activity but exhibited a good control over the inter- and intramolecular transesterification processes giving a narrow molecular weight distribution ($M_w/M_n = 1.23$) (entry 7, Table 3).

Finally, we studied the reaction of $3(\text{PhL}^{\text{NO}})$ with BnOH in a 1:2 molar ratio as a model reaction to investigate the possibility of the formation of the thermodynamic isomer $3(\text{PhL}^{\text{N}_2\text{O}_2})$ prior to the reaction with the co-initiator. The ^1H NMR spectrum showed the disappearance of the signal at $\delta -0.65$ ppm owing to the methyl groups attached to the Al atom and the presence of signals of the benzyl moiety. The ^{31}P NMR spectrum showed very broad signals, which gave no useful data. Although the structure of the product could not be unequivocally confirmed, ^1H NMR suggests that the reaction of $3(\text{PhL}^{\text{NO}})$ with BnOH occurs more rapidly than the isomerization reaction.

EXPERIMENTAL SECTION

General Comments. All reactions and handling of reagents were performed under an atmosphere of dry N_2 using standard Schlenk and glovebox techniques. All glassware was oven-dried at 150°C for at least 24 h, and assembled hot under a stream of nitrogen prior to use. Starting materials were purchased from commercial sources and used as received. The 1.0 M solutions of AlMe_3 , AlEt_3 , Al^iBu_3 , and GaMe_3 in toluene were prepared from the neat reagents. The solvents were dried in an MBraun SPS solvent purification system using Grubbs' columns. Toluene- d_8 , CDCl_3 , and THF- d_6 were dried over molecular sieves and degassed prior to use, while C_6D_6 was dried with a Na/K alloy and distilled through vacuum transfer (-196°C) using a Swagelok system. Infrared spectra were measured using ATR (attenuated total reflectance) technique on a Bruker Alpha spectrometer under an inert atmosphere with a diamond window in the range of $\tilde{\nu}$ 400–4000 cm^{-1} . NMR spectra were recorded on a Bruker Avance III 300 MHz spectrometer, ^1H and ^{31}P chemical shifts were referenced to the residual solvent signals and an external sample of 85% H_3PO_4 , respectively. EI-MS was performed on a Shimadzu GCMS-QP2010 Plus using direct injection with a detection range from 20 to 1090 m/z . Elemental analyses (C, H, N) were measured on a MicroVARI0 Cube analyzer, and the samples were allowed to stand under a vacuum for 24 h prior to their measurement. Melting points were measured on a Büchi B-540 Melting point apparatus. The polymers were analyzed on Agilent PL-GPC 220 chromatograph equipped with a refractive index detector and a PLgel 10 μm MIXED-B column 300×7.5 mm, using THF as the mobile phase at 30°C . A polystyrene calibration curve and a correction factor of 0.56 were used to obtain the values of M_n .²¹

Crystallographic data for the compounds were collected on a Bruker APEX DUO three-circle diffractometer equipped with an Apex II CCD detector using Mo $K\alpha$ or Cu $K\alpha$ (Inotec microsources with multilayer mirror monochromators). The crystals were coated with a hydrocarbon oil, picked up with a nylon loop, and immediately mounted in the cold nitrogen stream (-173°C) of the diffractometer. Frames were collected using omega scans and integrated with SAINT.²² Multiscan absorption correction (SADABS) was applied.²² The structures were solved by direct methods (SHELXT)²³ and refined using full-matrix least-squares on F^2 with SHELXL²⁴ within the ShelXle GUI.²⁵ Weighted R factors, wR , and all goodness of fit

indicators are based on F^2 . All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atoms were placed in idealized geometrical positions and refined with U_{iso} tied to the parent atom with the riding model. CCDC 1942031, 1942033, 1942034, 1942036–1942046 and 1981994 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, or by emailing data_request@ccdc.cam.ac.uk, or by contacting The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033.

Synthesis of Ligands 1, 2, and 13. A modification on the general method for the synthesis of bis(diphosphinoyl)diamines informed in the literature was adapted for the synthesis of the ligands.^{9c}

$^{i\text{Pr}}\text{LH}_2$ (1). Chlorodiphenylphosphine (3.1 mL, 16.0 mmol) was added dropwise at ambient temperature to a solution of 1,8-diaminonaphthalene (1.28 g, 8.0 mmol) and NEt_3 (7.0 mL, 50.0 mmol) in diethyl ether (30 mL) and stirred for 12 h. The reaction mixture was cooled to 0°C and H_2O_2 (30% in H_2O , 2.5 mL, 32 mmol) was added and the reaction was stirred for 1 h. The reaction mixture was treated with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2.50 g, 10.0 mmol) and then extracted with CH_2Cl_2 (3×5 mL). The organic phase was dried using Na_2SO_4 , the volatile materials were removed under a vacuum and the solid was washed with cold acetone (5°C). Yield: 95% (4.24 g, 7.6 mmol); mp 253°C ; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25°C) δ 6.94 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 2H, *o*-Ar), 6.98 (t, $^2J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 2H, *m*-Ar), 7.17 (m, 8H, *m*-PhP), 7.33 (dt, $^2J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 1.5$ Hz, 4H, *p*-PhP), 7.45 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 2H, *p*-Ar), 7.66 (dd, $^2J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, $^3J_{\text{H,P}} = 12.3$ Hz, 8H, *o*-PhP), 8.38 ppm (br, 2H, NH); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121 MHz, CDCl_3 , 25°C) δ 23.7 ppm; IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3353 (w, N–H), 1285 (m, P=O), 1179 cm^{-1} (s, N–P); MS (EI, 70 eV) m/z (%) 558(63) [$\text{M}]^+$; elemental analysis calcd (%) for $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$ (558.55 g mol^{-1}) C 73.11, H 5.05, N 5.02, found C 73.67, H 5.12, N 5.10.

$^{i\text{Pr}}\text{LH}_2$ (2). Chlorodiisopropylphosphine (2.7 mL, 16.0 mmol) was added dropwise at ambient temperature to a solution of 1,8-diaminonaphthalene (1.28 g, 8.0 mmol) and NEt_3 (7.0 mL, 50.0 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL) and stirred for 12 h. The reaction mixture was cooled to 0°C and H_2O_2 (30% in H_2O , 2.5 mL, 32.0 mmol) was added and the resulting solution was stirred for 1 h. The precipitate was filtered and suspended in H_2O and then treated with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (5.00 g, 20.0 mmol). The organic materials were extracted with CH_2Cl_2 (3×5 mL) and dried using Na_2SO_4 . The solvent was removed under a vacuum to produce a concentrated solution that yielded a crystalline solid. Yield: 64% (2.15 g, 5.1 mmol); mp 236 – 237°C ; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25°C) δ 1.06 (dd, $^3J_{\text{H,P}} = 15.6$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 12H, P(CH(CH_3)₂)), 1.24 (dd, $^3J_{\text{H,P}} = 15.9$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 12H, P(CH(CH_3)₂)), 2.30 (br s, 4H, P(CH(CH_3)₂)), 7.06 (br, 2H, NH), 7.32 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 2H, *m*-Ar), 7.47 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 2H, *p*-Ar), 7.59 ppm (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 2H, *o*-Ar); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121 MHz, CDCl_3 , 25°C) δ 53.3 ppm; IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3149 (m, N–H), 3338 (w, N–H), 1286 (m, P=O), 1174 (s, N–P); MS (EI, 70 eV) m/z (%) 422 (100) [$\text{M}]^+$; elemental analysis calcd (%) for $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$ (422.48 g mol^{-1}) C 62.54, H 8.59, N 6.63, found C 62.22, H 8.30, N 6.66.

$^{i\text{Pr}}\text{L}'\text{H}_3$ (13). Chlorodiisopropylphosphine (2.7 mL, 16.0 mmol) was added dropwise at ambient temperature to a solution of 1,8-diaminonaphthalene (2.55 g, 16.0 mmol) and NEt_3 (8 mL, 56.0 mmol) in CH_2Cl_2 (40 mL) and the mixture was stirred for 12 h. After the addition, the reaction mixture was cooled to 0°C and H_2O_2 (30% in H_2O , 2.5 mL, 32.0 mmol) was added and the stirring was continued for 1 h. The precipitate was filtered and suspended in H_2O and then treated with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (5.00 g, 20.0 mmol). The organic materials were extracted with CH_2Cl_2 (3×5 mL) and dried using Na_2SO_4 and the volatile materials were removed under a vacuum giving a solid which was washed with cold acetone yielding a dark red solid. Yield: 55% (2.55 g, 8.8 mmol); mp 181°C ; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25°C) δ 1.28 (dd, $^3J_{\text{H,P}} = 15.9$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 12H, P(CH(CH_3)₂)), 2.22 (dsept, $^2J_{\text{H,P}} = 6.9$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 2H, P(CH(CH_3)₂)), 4.72 (br, 2H, NH₂), 6.92 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 1H, *o*-Ar), 7.22 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$ Hz, 1H, *m'*-Ar), 7.28 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 1H, *m*-Ar), 7.35 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$ Hz, 1H, *o'*-Ar), 7.46 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$ Hz, 1H,

p'-Ar), 7.63 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 1H, *o*-Ar), 8.89 ppm (br, 1H, NH). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ 49.7 ppm; IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3149 (m, N–H), 3338 (w, N–H), 1286 (m, P=O), 1177 cm^{-1} (s, N–P); MS-EI (70 eV) m/z (%) 290 (100) $[\text{M}]^+$; elemental analysis calcd (%) for $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{OP}$ (290.34 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) C 66.19, H 7.99, N 9.65, found C 66.16, H 7.78, N 9.54.

Synthesis of the Dinuclear Complexes. **3**^{(PhL^{NO}). A toluene solution of AlMe_3 (1.0 M, 0.72 mL, 0.72 mmol) was added dropwise to a solution of PhLH_2 (**1**) (0.20 g, 0.36 mmol) in toluene (20 mL) at –30 °C and allowed to stir for 1 h. The reaction mixture was filtered in cold, and the volatile materials were removed under a vacuum. After filtration of the insoluble material the solvent was removed under a vacuum and the remaining solid was washed with cold (5 °C) hexanes (3 × 3 mL). Yield: 93% (0.22 g, 0.33 mmol); mp 233 °C (dec); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ –0.65 (s, 6H, AlCH_3), 0.21 (s, 6H, AlCH_3), 6.48 (br m, 6H, *o*-Ar, *p*-PhP), 6.86 (br d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$ Hz, 2H, *p*-Ar), 7.00 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$ Hz, 2H, *m*-Ar), 7.04 (dd $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, $^3J_{\text{H,P}} = 2.7$ Hz, 2H, *o*-PhP), 7.05 (br m, 8H, *m*-PhP) 7.38 (dd $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, $^3J_{\text{H,P}} = 2.7$ Hz, 2H, *o*-PhP), 8.12 ppm (br, 4H, *o*-PhP); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121 MHz, C_6D_6 , 25 °C) δ 30.0 ppm (s); IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 1268 (m, P=O(Al)), 1122 cm^{-1} (s, N–P); MS-EI (70 eV) m/z (%) 655(100) $[\text{M} - \text{Me}]^+$; elemental analysis calcd (%) for $\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{Al}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$ (670.63 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) C 68.06, H 5.71, N 4.18, found C 68.23, H 5.81, N 4.22%.}

3^{(PhL^{N₂O₂)}. A similar procedure was used as for **3**^(PhL^{NO}) varying the reaction temperature to 20 °C and allowing the reaction mixture to stir overnight. The solid was recrystallized from a benzene solution to give colorless crystals containing a mixture of the two isomers. Yield of the combined isomers: 87% (0.21 g, 0.31 mmol). ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C) δ –0.94 (s, 3H, AlCH_3), –0.60 (s, 3H, AlCH_3), –0.21 (s, 3H, AlCH_3), –0.06 (s, 3H, AlCH_3), 6.48 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 2H, *o*-Ar), 6.75–6.75 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 2H, *m*-Ar), 6.84 (m br, 4H, *m*-PhP), 6.90 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 2H, *p*-PhP), 7.11 (br m, 6H, *m*-, *p*-PhP), 7.25 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 2H, *p*-Ar), 7.40 (dd, $^3J_{\text{H,P}} = 12.9$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 4H, *o*-PhP), 8.09 ppm (br, 4H, *o*-PhP); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121 MHz, C_6D_6 , 25 °C) δ 31.3 ppm.}

4^(PhL^{NO}). A toluene solution of AlEt_3 (1.0 M, 0.90 mL, 0.90 mmol) was added dropwise at ambient temperature to a suspension of **1** (0.25 g, 0.45 mmol) in pentane (15 mL). The reaction mixture was stirred for 1 h and then filtered and the volatile materials were removed under a vacuum. The solid was washed with pentane (3 × 1 mL). Yield: 83% (0.27 g, 0.37 mmol); mp 226 °C (dec); ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C) δ –0.35 (dq, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, $^2J_{\text{H,H}} = 6.3$ Hz, 2H, AlCH_2CH_3), –0.11 (dq, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, $^2J_{\text{H,H}} = 6.3$ Hz, 2H, AlCH_2CH_3), 0.90 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 4H, AlCH_2CH_3), 1.42 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 6H, AlCH_2CH_3), 1.89 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 6H, AlCH_2CH_3), 6.45 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 8.4$ Hz, 2H, *o*-Ar), 6.46 (br m, 4H, *p*-PhP), 6.78 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 8.4$ Hz, 2H, *p*-Ar), 6.95 (t, $^2J_{\text{H,H}} = 8.4$ Hz, 2H, *m*-Ar), 7.02 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, $^3J_{\text{H,P}} = 2.4$ Hz, 2H, *o*-PhP), 7.12 (br m, 8H, *m*-Ph), 7.43 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, $^3J_{\text{H,P}} = 2.4$ Hz, 2H, *o*-PhP), 8.15 ppm (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, $^3J_{\text{H,P}} = 2.4$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.2$ Hz, 4H, *o*-PhP); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121 MHz, C_6D_6 , 25 °C) δ 30.5 ppm; IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 1269 (m, P=O(Al)), 1222 cm^{-1} (s, N–P); MS-EI (70 eV) m/z (%) 725(70) $[\text{M} - \text{H}]^+$, 697 (100) $[\text{M} - \text{Et}]^+$; elemental analysis calcd (%) for $\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{Al}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$ (726.74 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) C 69.41, N 3.86, H 6.38, found C 69.20, N 3.96, H 6.53%.

4^{(PhL^{N₂O₂)}. A toluene solution of AlEt_3 (1.0 M, 0.72 mL, 0.72 mmol) was added dropwise to a solution of PhLH_2 (**1**) (0.20 g, 0.36 mmol) in toluene (20 mL) at 20 °C and allowed to stir overnight. The volatile materials were eliminated under a vacuum and the solid was washed with hexanes (3 × 3 mL). Recrystallization of the white solid from benzene gave colorless crystals. Yield of the combined isomers: 89% (0.23 g, 0.32 mmol). ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C) δ –0.01 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 2H, AlCH_2CH_3), 0.04 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 2H, AlCH_2CH_3), 0.31 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 2H, AlCH_2CH_3), 0.54 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 3H, AlCH_2CH_3), 0.59 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 2H, AlCH_2CH_3), 1.08 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 3H, AlCH_2CH_3), 1.23 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 3H, AlCH_2CH_3), 1.63 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 3H, AlCH_2CH_3), 6.45 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 2H, *o*-Ar), 6.73 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 2H, *m*-Ar), 6.86 (br m, 6H,}

p-, *m*-PhP), 7.18 (br m, 8H, *p*-Ar, *p*-, *m*-PhP), 7.36 (dd, $^3J_{\text{H,P}} = 12.6$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 4H, *o*-PhP), 8.19 ppm (dd, $^3J_{\text{H,P}} = 12.6$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 4H, *o*-PhP); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121 MHz, C_6D_6 , 25 °C) δ 32.0 ppm.

5^(PhL^{NO}). A toluene solution of Al^iBu_3 (1.0 M, 0.70 mL, 0.70 mmol) was added to a suspension of **1** (0.20 g, 0.36 mmol) in toluene (20 mL) at –30 °C and stirred for 1 h. The reaction was allowed to reach ambient temperature and filtered to eliminate any insoluble material. The solvent was removed under a vacuum and the crude product was washed with cold pentane (3 × 1 mL). Yield: 92% (0.27 g, 0.322 mmol); mp 240 °C (dec); ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C) δ –0.49 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, $^2J_{\text{H,H}} = 13.8$ Hz, 2H, $\text{AlCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.18 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, $^2J_{\text{H,H}} = 13.8$ Hz, 2H, $\text{AlCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.82 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, $^2J_{\text{H,H}} = 13.8$ Hz, 2H, $\text{AlCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.01 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, $^2J_{\text{H,H}} = 13.8$ Hz, 2H, $\text{AlCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.28 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, $^2J_{\text{H,H}} = 4.8$ Hz, 12H, $\text{AlCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.57 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 6H, $\text{AlCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.62 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 6H, $\text{AlCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.20 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 2H, $\text{AlCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.71 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 2H, $\text{AlCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 6.46 (br d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 2H, *o*-Ar), 6.73 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 2H, *m*-Ar), 6.90 (m, 6H, *m*-, *p*-PhP), 7.18 (br m, 8H, *p*-Ar, *m*-, *p*-PhP), 7.36 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{H,P}} = 12.6$ Hz, 4H, *o*-PhP), 8.19 ppm (m br, 4H, *o*-PhP); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121 MHz, C_6D_6 , 25 °C) δ 30.8 ppm; IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 1271 (m, P=O(Al)), 1122 cm^{-1} (s, P–N); MS-EI (70 eV) m/z (%) 781(100) $[\text{M} - \text{Bu}]^+$; elemental analysis calcd (%) for $\text{C}_{50}\text{H}_{62}\text{Al}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$ (838.95 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) C 71.58, N 3.34, H 7.45, found C 72.01, N 3.41, H 7.53%.

5^{(PhL^{N₂O₂)}. **Method A:** A toluene solution of Al^iBu_3 (1.0 M, 0.70 mL, 0.70 mmol) was added to a solution of **1** (0.20 g, 0.36 mmol) in THF (20 mL) at 20 °C and stirred for 1 h. The volatile materials were eliminated under vacuum and the residue was washed with pentane. Yield of the combined isomers: 93% (0.28 g, 0.33 mmol). **Method B:** A toluene solution of Al^iBu_3 (1.0 M, 0.70 mL, 0.70 mmol) was added to a suspension of **1** (0.20 g, 0.36 mmol) in toluene (20 mL) at 20 °C, the reaction mixture was heated under reflux for 18 h. The volatile materials were then removed under vacuum giving a white solid which was washed with pentane. Yield of the combined isomers: 89% (0.27 g, 0.32 mmol). ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C) δ 0.11 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 2H, $\text{AlCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.17 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 2H, $\text{AlCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.24 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 2H, $\text{AlCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.63 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 2H, $\text{AlCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.71 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 6H, $\text{AlCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.94 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.3$ Hz, 6H, $\text{AlCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.00 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 6H, $\text{AlCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.39 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 6H, $\text{AlCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.52 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 1H, $\text{AlCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.64 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 1H, $\text{AlCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.06 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 1H, $\text{AlCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.40 sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 1H, $\text{AlCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 6.45 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 2H, *o*-Ar), 6.72 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 2H, *m*-Ar), 6.84 (br m, 6H, *m*-, *p*-PhP), 7.24 (br m, 8H, *p*-Ar, *m*-, *p*-PhP), 7.33 (br m, 4H, *o*-PhP), 8.26 ppm (dd, $^3J_{\text{H,P}} = 13.2$ Hz, 4H, *o*-PhP); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121 MHz, C_6D_6 , 25 °C) δ 32.1 ppm.}

6^(PhL^{NO}). ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C) δ –0.36 (s, 6H, GaCH_3), 0.42 (s, 6H, GaCH_3), 6.48 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 2H, *o*-Ar), 6.75 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 2H, *m*-Ar), 6.53 (br m, 6H, *m*-, *p*-PhP), 7.14 (br m, 6H, *m*-, *p*-PhP), 7.24 (br m, 2H, *p*-Ar), 7.43 (dd, $^3J_{\text{H,P}} = 12.6$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, 4H, *o*-PhP), 8.06 ppm (br m, 4H, *o*-PhP); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121 MHz, C_6D_6 , 25 °C) δ 27.6 ppm.

6^{(PhL^{N₂O₂)}. A toluene solution of GaMe_3 (1.0 M, 0.70 mL, 0.70 mmol) was added dropwise to a solution of **1** (0.20 g, 0.35 mmol) in toluene (20 mL) at 25 °C. The reaction mixture was stirred for 1h, then filtered and the solvent was removed under a vacuum. The remaining solid was washed with cold hexane (3 × 1 mL). Yield: 90% (0.24 g, 0.32 mmol); mp 210 °C (dec); ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C) δ –0.42 (s, 3H, GaCH_3), –0.26 (s, 3H, GaCH_3), 0.03 (s, 3H, GaCH_3), 0.27 (s, 3H, GaCH_3), 6.53 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 2H, *o*-Ar), 6.80 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 2H, *m*-Ar), 6.91 (br m, 6H, *m*-, *p*-PhP), 7.14 (br m, 6H, *m*-, *p*-PhP), 7.28 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 2H, *p*-Ar), 7.43 (dd, $^3J_{\text{H,P}} = 12.6$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, 4H, *o*-PhP), 8.09 ppm (br m, 4H, *o*-PhP); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121 MHz, C_6D_6 , 25 °C) δ 29.1 ppm; IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 1285 (m, P=O(Ga)), 1221 cm^{-1} (s, P–N); MS-EI (70 eV) m/z}

(%) 741(63) [M–Me]⁺; elemental analysis calcd (%) for C₃₈H₃₈Ga₂N₂O₂P₂ (756.12 g·mol⁻¹) C, 60.36; N, 3.70; H, 5.07. Found C, 60.62; N, 3.54; H, 5.20%.

8^{(ⁱPr)^NO}. ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C) δ -0.19 (s, 3H, AlCH₃), 0.00 (s, 3H, AlCH₃), 0.20 (dd, 6H, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, ³J_{H,P} = 16.5 Hz, PCH(CH₃)), 0.41 (dd, 6H, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, ³J_{H,P} = 16.5 Hz, PCH(CH₃)), 1.02 (dd, 6H, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, ³J_{H,P} = 16.5 Hz, PCH(CH₃)), 1.25 (dd, 6H, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, ³J_{H,P} = 16.5 Hz, PCH(CH₃)), 3.00 (sept, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 4H, PCH(CH₃)), 6.74 (d, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 1H, *o*-Ar), 7.09 (t, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 1H, *m*'-Ar), 7.12 (t, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 1H, *m*-Ar), 7.33 (d, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 1H, *o*'-Ar), 7.42 ppm (br m, 2H, *p*, *p*'-Ar) 7.33 (d, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 1H, *p*'-Ar); ³¹P{¹H} NMR (121 MHz, C₆D₆, 25 °C) δ 56.2 ppm.

8^{(ⁱPr)^NO₂}. A toluene solution of AlMe₃ (1.0 M, 1.42 mL, 1.42 mmol) was added dropwise to a solution of ⁱPrLH₂ (**2**) (0.30 g, 0.71 mmol) in toluene (20 mL) at ambient temperature and stirred for 1h. The reaction mixture was filtered, and the volatile materials were removed under a vacuum. The remaining solid was washed with cold hexane (3 × 1 mL). The crude product was recrystallized from a concentrated solution in cold toluene (5 °C). Yield: 47% (0.25 g 0.33 mmol); mp 170 °C (dec); ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C) δ -0.77 (s, 3H, AlCH₃), -0.38 (s, 3H, AlCH₃), -0.08 (s, 3H, AlCH₃), 0.12 (s, 3H, AlCH₃), 0.52 (dd, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, ³J_{H,P} = 15.0 Hz, 6H, PCH(CH₃)), 0.84 (dd, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, ³J_{H,P} = 15.0 Hz, 6H, PCH(CH₃)), 1.10 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, PCH(CH₃)), 1.16 (dd, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, ³J_{H,H} = 6.0 Hz, 6H, PCH(CH₃)), 2.16 (sept, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 1H, PCH(CH₃)), 2.19 (sept, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 1H, PCH(CH₃)), 2.36 (dsept, ³J_{H,H} = 2.7 Hz, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 2H, PCH(CH₃)), 6.74 (d, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 2H, *o*-Ar), 7.08 (t, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 2H, *m*-Ar), 7.41 ppm (d, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 2H, *p*-Ar); ³¹P{¹H} NMR (121 MHz, C₆D₆, 25 °C) δ 56.8 ppm. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 1284 (m, P=O(Al)), 1134 cm⁻¹ (s, P–N); MS-EI (70 eV) *m/z* (%) 519(48) [M–Me]⁺; elemental analysis calcd (%) for C₂₆H₄₆Al₂N₂O₂P₂ (534.57 g·mol⁻¹) C 58.42, N 5.24, H 8.67, found C 58.15, N 5.26, H 8.29%.

9^{(ⁱPr)^NO}. ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C) δ 0.21 (dd, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, ³J_{H,P} = 16.2 Hz, 6H, PCH(CH₃)), 0.43 (m, 6H, PCH(CH₃)), 0.48 (q, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 4H, AlCH₂CH₃), 0.58 (q, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 4H, AlCH₂CH₃), 1.07 (dd, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, ³J_{H,P} = 16.2 Hz, 6H, PCH(CH₃)), 1.25 (dd, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, ³J_{H,P} = 16.2 Hz, 6H, PCH(CH₃)), 1.57 (t, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 6H, AlCH₂CH₃), 1.60 (t, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 6H, AlCH₂CH₃), 2.87 (sept, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 4H, PCH(CH₃)), 7.13 (d, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, 2H, *o*-Ar), 7.39 ppm (t, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, 4H, *m*, *p*-Ar). ³¹P{¹H} NMR (121 MHz, C₆D₆, 25 °C) δ 55.1 ppm.

9^{(ⁱPr)^NO₂}. A similar procedure as for **8**^{(ⁱPr)^NO₂} was used starting from **2** (0.15 g, 0.36 mmol) in toluene (20 mL) and a toluene solution of AlEt₃ (1.0 M, 0.72 mL, 0.72 mmol). Yield: 86% (0.18 g, 0.31 mmol); mp 94 °C (dec); ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C) δ -0.17 (q, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 2H, AlCH₂CH₃), 0.19 (q, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 2H, AlCH₂CH₃), 0.49 (dd, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, ³J_{H,P} = 15.3 Hz, 6H, PCH(CH₃)), 0.58 (q, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 2H, AlCH₂CH₃), 0.75 (q, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 2H, AlCH₂CH₃), 0.85 (dd, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, ³J_{H,P} = 15.3 Hz, 6H, PCH(CH₃)), 0.98 (t, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 3H, AlCH₂CH₃), 1.14 (dd, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, ³J_{H,P} = 15.9 Hz, 6H, PCH(CH₃)), 1.20 (dd, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, ³J_{H,P} = 15.9 Hz, 6H, PCH(CH₃)), 1.50 (t, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 3H, AlCH₂CH₃), 1.57 (t, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 3H, AlCH₂CH₃), 1.64 (t, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 3H, AlCH₂CH₃), 2.24 (sept, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1H, PCH(CH₃)), 2.32 (sept, 1H, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, PCH(CH₃)), 2.38 (dsept, ³J_{H,H} = 3.0 Hz, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 2H, PCH(CH₃)), 6.74 (d, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 2H, *o*-Ar), 7.07 (t, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 2H, *m*-Ar), 7.40 ppm (d, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 2H, *p*-Ar); ³¹P{¹H} NMR (121 MHz, C₆D₆, 25 °C) δ 56.5 ppm. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 1284 (m, P=O(Al)), 1139 cm⁻¹ (s, P–N); MS-EI (70 eV) *m/z* (%) 589(6) [M–H]⁺, 561(40) [M–Et]⁺; elemental analysis calcd (%) for C₃₀H₅₄Al₂N₂O₂P₂ (590.67 g·mol⁻¹) C, 61.00; N, 4.74; H, 9.21, found C 60.31, N 4.76, H 8.97%.

10^{(ⁱPr)^NO}. ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C) δ -0.14 (d, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 4H, AlCH₂CH(CH₃)₂), 0.21 (dd, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, ³J_{H,P} = 15 Hz, 6H, PCH(CH₃)), 0.45 (dd, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, ³J_{H,P} = 15 Hz, 6H, PCH(CH₃)), 0.61 (d, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 4H, AlCH₂CH(CH₃)₂), 0.60

(dd, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, ³J_{H,P} = 15 Hz, 12H, PCH(CH₃)), 1.07 (d, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 12H, AlCH₂CH(CH₃)₂), 1.20 (d, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 12H, AlCH₂CH(CH₃)₂), 2.09 (br m, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 4H, PCH(CH₃)), 6.78 (d, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 2H, *o*-Ar), 7.08 (t, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 2H, *m*-Ar), 7.41 ppm (d, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 2H, *p*-Ar); ³¹P{¹H} NMR (121 MHz, C₆D₆, 25 °C) δ 56.6 ppm.

10^{(ⁱPr)^NO₂}. A similar procedure as for **8**^{(ⁱPr)^NO₂} was used starting from **2** (0.14 g, 0.33 mmol) in toluene (20 mL) and a toluene solution of AlⁱBu₃ (1.0 M, 0.66 mL, 0.66 mmol). Yield: 51% (0.12 g, 17 mmol); mp 149 °C (dec); ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C) δ -0.20 (d, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 2H, AlCH₂CH(CH₃)₂), 0.20 (d, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 2H, AlCH₂CH(CH₃)₂), 0.66 (dd, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, ³J_{H,P} = 15 Hz, 6H, PCH(CH₃)), 0.67 (dd, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, ³J_{H,P} = 15 Hz, 6H, PCH(CH₃)), 0.69 (d, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 2H, AlCH₂CH(CH₃)₂), 0.76 (d, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 2H, AlCH₂CH(CH₃)₂), 0.94 (dd, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, ³J_{H,P} = 15 Hz, 12H, PCH(CH₃)), 0.95 (d, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 12H, AlCH₂CH(CH₃)₂), 1.06 (d, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 12H, AlCH₂CH(CH₃)₂), 2.09 (br m, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 4H, PCH(CH₃)), 2.24 (br m, 4H, AlCH₂CH(CH₃)₂), 6.78 (d, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 2H, *o*-Ar), 7.08 (t, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 2H, *m*-Ar), 7.41 (d, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 2H, *p*-Ar); ³¹P{¹H} NMR (121 MHz, C₆D₆, 25 °C) δ 56.8 ppm; IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 1289 (m, P=O(Al)), 1124 cm⁻¹ (s, P–N); MS-EI (70 eV) *m/z* (%) 687(42) [M–Me]⁺; elemental analysis calcd (%) for C₃₈H₇₀Al₂N₂O₂P₂ (702.89 g·mol⁻¹) C 64.93, N 3.98, H 10.04, found C 65.01, N 4.04, H 9.89%.

11^{(ⁱPr)^NO}. A similar procedure as for **8**^{(ⁱPr)^NO₂} was used starting from **2** (0.17 g, 0.39 mmol) in toluene (20 mL) and a 1.0 M toluene solution of GaMe₃ (0.87 mL, 0.87 mmol). Yield: 17% (0.05 g, 0.07 mmol); mp 164 °C (dec); ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C) δ 0.06 (br s, 6H, GaCH₃), 0.25 (br s, 6H, GaCH₃), 0.96 (dd, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, ³J_{H,P} = 15.0 Hz, 12H, PCH(CH₃)), 1.02 (dd, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, ³J_{H,P} = 15.0 Hz, 12H, PCH(CH₃)), 1.94 (sept, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 4H, PCH(CH₃)), 6.20 (d, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 2H, *o*-Ar), 7.12 (t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 2H, *m*-Ar), 7.22 ppm (d, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 2H, *p*-Ar); ³¹P{¹H} NMR (121 MHz, C₆D₆, 25 °C) δ 53.0 ppm; IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 1298 (m, P=O(Ga)), 1124 cm⁻¹ (s, P–N); MS-EI (70 eV) *m/z* (%) 605(12) [M–Me]⁺; elemental analysis calcd (%) for C₂₆H₄₆Ga₂N₂O₂P₂ (620.05 g·mol⁻¹) C 50.36, N 4.52, H 7.48, found C 50.15, N 4.26, H 7.29%.

12^{(ⁱPr)^LH^NO}. A toluene solution of AlMe₃ (1.0 M, 1.72 mL, 1.72 mmol) was added dropwise to ⁱPrLH₃ (**13**) (0.25 g, 0.86 mmol) in toluene (25 mL) at 20 °C and stirred for 1h. The reaction mixture was filtered, and the volatile materials were removed under a vacuum. The residue was washed with hexane (3 × 3 mL) and the solid was recrystallized from benzene. Yield: 64% (0.22 g, 0.55 mmol); mp 120 °C (dec); ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C) δ -0.89 (s, 3H, AlCH₃), -0.77 (s, 3H, AlCH₃), -0.19 (s, 3H, AlCH₃), -0.71 (s, 3H, AlCH₃), 0.08 (dd, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, ³J_{H,P} = 15.0 Hz, 3H, PCH(CH₃)), 0.59 (dd, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, ³J_{H,P} = 15.0 Hz, 3H, PCH(CH₃)), 1.22 (dd, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, ³J_{H,P} = 16.8 Hz, 3H, PCH(CH₃)), 1.09 (dd, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, ³J_{H,P} = 16.8 Hz, 3H, PCH(CH₃)), 1.68 (dsept, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 1H, PCH(CH₃)), 2.67 (sept, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 1H, PCH(CH₃)), 3.00 (s, 1H, NH), 6.31 (d, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1H, *o*-Ar), 6.79 (ddd, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, ⁴J_{H,H} = 3.3 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.2 Hz, 1H, *p*'-Ar), 7.06 (t, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 1H, *m*-Ar), 7.09 (t, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, 1H, *m*'-Ar), 7.32 (d, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1H, *p*-Ar), 7.42 ppm (d, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 1H, *o*'-Ar); ³¹P{¹H} NMR (121 MHz, C₆D₆, 25 °C) δ 62.8 ppm; IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3149 (w, N–H), 1279 (m, P=O(Al)), 1133 cm⁻¹ (s, N–P); MS-EI (70 eV) *m/z* (%) 402(5) [M]⁺, 387(33) [M–Me]⁺; elemental analysis calcd (%) for C₂₀H₃₃Al₂N₂O₂P (402.43 g·mol⁻¹) C 59.69, N 6.96, H 8.27, found C 59.46, N 9.67, H, 8.57%.

14^{(ⁱPr)^LH^NO}. A similar procedure as for **12**^{(ⁱPr)^LH^NO} was used starting from **2** (0.30 g, 0.104 mmol) in toluene (50 mL) and a toluene solution of AlEt₃ (1.0 M, 2.08 mL, 2.08 mmol). Yield: 66% (0.315 g, 0.07 mmol); mp 144 °C; ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C) δ -0.38 to -0.17 (br m, 4H, AlCH₂CH₃), 0.40–0.55 (br m, 4H, AlCH₂CH₃), 0.13 (dd, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, ⁴J_{H,P} = 16.2 Hz, 3H, PCH(CH₃)), 0.62 (dd, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, ⁴J_{H,P} = 16.5 Hz, 3H, PCH(CH₃)), 0.84 (t, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 3H, AlCH₂CH₃), 0.90 (dd, ³J_{H,H} = 8.7 Hz, ⁴J_{H,P} = 15.2 Hz, 3H, PCH(CH₃)), 1.14 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz,

$^4J_{\text{H,P}} = 15.3$ Hz, 3H, PCH(CH₃), 1.17 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 3H, AlCH₂CH₃), 1.50 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 3H, AlCH₂CH₃), 1.56 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 3H, AlCH₂CH₃), 1.70 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 1H, PCH(CH₃)), 2.60 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 1H, PCH(CH₃)), 3.21 (s, 1H, NH), 6.28 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 1H, *o*-Ar), 6.80 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 3.3$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.2$ Hz, 1H, *p*'-Ar), 7.02 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 1H, *m*-Ar), 7.08 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 1H, *m*'-Ar), 7.32 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 1H, *o*'-Ar), 7.41 ppm (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.41$ Hz, 1H, *p*-Ar); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121 MHz, C₆D₆, 25 °C) δ 61.7 ppm; IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3151 (w, N–H), 1276 (m, P=O(Al)), 1134 cm⁻¹ (s, N–P); MS-EI (70 eV) m/z (%) 429(13) [M–Et]⁺; elemental analysis calcd (%) for C₂₄H₄₁Al₂ON₂P (458.53 g·mol⁻¹) C 62.87, N 6.11, H 9.01, found C 62.46, N 6.07, H, 8.87%.

15($^{i\text{Pr}}\text{L}'\text{H}^{\text{N}_2\text{O}}$). A similar procedure as for **12**($^{i\text{Pr}}\text{L}'\text{H}^{\text{N}_2\text{O}}$) was used starting from **2** (0.10 g, 0.34 mmol) in toluene (20 mL) and a toluene solution of AlⁱBu₃ (1.0 M, 2.08 mL, 2.08 mmol) giving green crystals after recrystallization from benzene with 61% yield (0.17 g, 0.20 mmol). mp 155 °C (dec); ^1H NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C) δ 0.38 dd, 2H, AlCH₂CH(CH₃), 1.03 (dd, 3H, AlCH₂CH(CH₃)), 1.33 dd, 3H, AlCH₂CH(CH₃), 2.02 (m, 1H, AlCH₂CH(CH₃)), 0.53 (dd, 3H, dd, 3H, PCH(CH₃)), 0.87 (dd, 3H, PCH(CH₃)), 1.10 (m, 6H, PCH(CH₃)), 2.02 (m, 2H, PCH(CH₃)), 3.71 (s, 1H, NH), 6.40 (d, 1H, *o*-Ar), 6.50 (d, 1H, *o*'-Ar), 7.05 (t, 1H, *m*-Ar), 7.10 (d, 1H, *p*-Ar), 7.27 (t, 1H, *m*'-Ar), 7.45 ppm (d, 1H, *p*'-Ar); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121 MHz, C₆D₆, 25 °C) δ 61.5 ppm; IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3155 (w, N–H), 1308 (m, P=O(Al)), 1131 cm⁻¹ (s, N–P); MS-EI (70 eV) m/z (%) 687(100) [M–ⁱBu]⁺; elemental analysis calcd (%) for C₄₀H₆₀Al₂N₄P₂O₂·C₆H₆ (822.95 g·mol⁻¹) C 67.14, N 6.61, H 8.08, found C 66.46, N 6.88, H, 7.99%.

16($^{i\text{Pr}}\text{L}'\text{H}^{\text{N}_2\text{O}}$). A similar procedure as for **12**($^{i\text{Pr}}\text{L}'\text{H}^{\text{N}_2\text{O}}$) was used starting from **2** (0.12 g, 0.41 mmol) in toluene (20 mL) and a toluene solution of GaMe₃ (1.0 M, 0.82 mL, 0.82 mmol) giving a microcrystalline solid. Yield: 16% (0.032 g, 0.07 mmol); mp 147 °C (dec). ^1H NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C) δ -0.54 (s, 3H, GaCH₃), -0.46 (s, 3H, GaCH₃), 0.12 (s, 3H, GaCH₃), 0.25 (s, 3H, GaCH₃), 0.18 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, $^3J_{\text{H,P}} = 15.6$ Hz, 3H, PCH(CH₃)), 0.73 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, $^3J_{\text{H,P}} = 14.4$ Hz, 3H, PCH(CH₃)), 1.15 (ddd, 6H, PCH(CH₃)₂), 1.83 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 1H, PCH(CH₃)₂), 2.47 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 1H, PCH(CH₃)₂), 2.79 (s, 1H, NH), 6.27 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 1H, *o*-Ar), 6.86 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 3.3$ Hz, 1H, *p*'-Ar) 7.02 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 1H, *m*-Ar), 7.12 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 1H, *m*'-Ar), 7.35 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 1H, *o*'-Ar), 7.44 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.41$ Hz, 1H, *p*-Ar); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121 MHz, C₆D₆, 25 °C) δ 59.4 ppm. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3155 (w, N–H), 1298 (m, P=O), 1124 cm⁻¹ (s); MS-EI (70 eV) m/z (%) 488(3) [M]⁺, 473(55) [M–Me]⁺; elemental analysis calcd (%) for C₂₀H₃₃Ga₂N₂OP (487.91 g·mol⁻¹) C 49.23, N 5.74, H 6.82, found C 49.67, N 5.90, H 7.91%.

Typical Procedure for NMR Kinetic Studies. In a glovebox, analytically pure samples of **3**–**5**($^{\text{Ph}}\text{L}^{\text{NO}}$) were charged in NMR tubes sealed with caps containing a PTFE septum, anhydrous toluene-*d*₈ or THF-*d*₆ was added via syringe to produce 5.96×10^{-3} M solutions for **3**($^{\text{Ph}}\text{L}^{\text{NO}}$), 5.55×10^{-3} M solutions for **4**($^{\text{Ph}}\text{L}^{\text{NO}}$) and 3.4×10^{-3} M or 4.77×10^{-3} M solutions for **5**($^{\text{Ph}}\text{L}^{\text{NO}}$). The ^1H and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of the freshly prepared sample was immediately measured at the preset temperatures at controlled intervals. The proportion of the isomers was determined by integrating the area under the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR signals and the plot of $\ln\{[c[(^{\text{Ph}}\text{L}^{\text{NO}})_0] + c[(^{\text{Ph}}\text{L}^{\text{N}_2\text{O}})_0]]/c[(^{\text{Ph}}\text{L}^{\text{NO}})_t]\}$ vs time gave a linear relationship corresponding to first order reaction rates.

Polymerization Studies for the ROP of ϵ -Caprolactone. Prior to polymerization, the active species was generated by dissolving the initiator in 1 mL of toluene [0.02 M solution] and adding BnOH. The reaction mixture was stirred at 20 °C for 1 h, the appropriate amount of ϵ -CL was added, and the stirring was continued at 60 °C for the selected time. Acid acetic was used to quench the reaction, leading to the precipitation of the polymer, which was filtered and dried under a vacuum until constant weight, and subsequently analyzed by ^1H NMR (CDCl₃) and gel permeation chromatography (GPC). Integration of the signals for the end group PhCH₂O and CH₂O groups of the polymer and their comparison with the integral for the internal CH₂O

groups at δ 4.05 ppm gave the M_n NMR molar mass. Comparatively, GPC analysis gave the M_n GPC after correction (factor 0.56).²¹

CONCLUSIONS

In summary, the use of the multidentate $^{\text{Ph}}\text{L}^{2-}$ and $^{i\text{Pr}}\text{L}^{2-}$ ligands led to the isolation of dinuclear group 13 complexes exhibiting two types of linkage isomers $^{\text{R}'}\text{L}^{\text{NO}}$ and $^{\text{R}'}\text{L}^{\text{N}_2\text{O}}$ ($\text{R}' = \text{Ph}, ^i\text{Pr}$). The former is considered the kinetic product, while the latter species was determined to be thermodynamically favored. The geometric constraint imposed on the ligand backbone in the kinetic isomers seems to be responsible for the reactivity of these species. Kinetic studies carried out by ^1H and ^{31}P NMR experiments suggest that the isomerization proceeds through an intramolecular reaction with no evident intermediates or byproducts. Furthermore, an increment in temperature or polarity of the solvent significantly increased the isomerization rate. Also, the role of structural factors such as acidity and steric hindrance of the metal centers were assessed.

In addition, linkage isomerism involving dinuclear group 13 metal complexes is unprecedented. Moreover, the $^{\text{Ph}}\text{L}^{\text{NO}}$ and $^{\text{Ph}}\text{L}^{\text{N}_2\text{O}}$ couples represent a rare example of linkage isomers where both species were sufficiently stable to allow their characterization by X-ray diffraction studies.

Finally, a preliminary screening of the activity for the chosen isomers in the ROP of ϵ -caprolactone revealed a promising behavior that suggests that the control over the number of active sites can be achieved by varying the reaction conditions and may lead to higher selectivity. A more detailed study involving the catalytic performance of the compounds and the structure of the active species is the subject of ongoing research.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.organomet.0c00096>.

Figures S1–S48, Tables S1–S6 (PDF)

Accession Codes

CCDC 1942031, 1942033–1942034, 1942036–1942046, and 1981994 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, or by emailing data_request@ccdc.cam.ac.uk, or by contacting The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Mónica Moya-Cabrera – Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Química, Ciudad de México 04510, México; Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UAEM-UNAM, Toluca, Estado de México 50200, México; orcid.org/0000-0002-5531-7799; Email: mmoya@iquimica.unam.mx

Authors

Azucena Campirán-Martínez – Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Química, Ciudad de México 04510, México; Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UAEM-UNAM, Toluca, Estado de México 50200, México

Vojtech Jancik – Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Química, Ciudad de México 04510, México; Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UAEM-UNAM, Toluca, Estado de México 50200, México; orcid.org/0000-0002-1007-1764

Diego Martínez-Otero – Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Química, Ciudad de México 04510, México; Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UAEM-UNAM, Toluca, Estado de México 50200, México

Uvaldo Hernández-Balderas – Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Química, Ciudad de México 04510, México; Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UAEM-UNAM, Toluca, Estado de México 50200, México

Nieves Zavala-Segovia – Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Química, Ciudad de México 04510, México; Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UAEM-UNAM, Toluca, Estado de México 50200, México

Complete contact information is available at:

<https://pubs.acs.org/10.1021/acs.organomet.0c00096>

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA)-UNAM (Grant IN209319). A.C.-M. thanks the CONACyT for her Ph.D. fellowship (Grant 273958). L. Triana-Cruz, A. Núñez-Pineda, and C. Martínez-Soto are acknowledged for their technical assistance.

REFERENCES

- (1) (a) Group 13 Metals Aluminium. In *Gallium, Indium and Thallium: Chemical Patterns and Peculiarities*; Aldridge, S., Downs, A. J., Eds.; Wiley: Chichester, 2011. (b) *Modern Organoaluminum Reagents: Preparation, Structure, Reactivity and Use*; Woodward, S., Dagonne, S., Eds.; Springer-Verlag: Berlin, 2013; Topics in Organometallic Chemistry, Vol. 41.
- (2) (a) Sinn, H.; Kaminsky, W. Ziegler-Natta Catalysis. *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99–149. (b) Feng, T. L.; Gurian, P. L.; Healy, M. D.; Barron, A. R. Aluminum citrate: isolation and structural characterization of a stable trinuclear complex. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 408–411. (c) Harlan, C. J.; Mason, M. R.; Barron, A. R. Tert-Butylaluminum Hydroxides and Oxides: Structural Relationship between Alkylaluminumoxanes and Alumina Gels. *Organometallics* **1994**, *13*, 2957–2969. (d) Koide, Y.; Bott, S. G.; Barron, A. R. Alumoxanes as Cocatalysts in the Palladium-Catalyzed Copolymerization of Carbon Monoxide and Ethylene: Genesis of a Structure-Activity Relationship. *Organometallics* **1996**, *15*, 2213–2226. (e) Galimberti, M.; Destro, M.; Fusco, O.; Piemontesi, F.; Camurati, I. Ethene/Propene Copolymerization from Metallocene-Based Catalytic Systems: Role of the Alumoxane. *Macromolecules* **1999**, *32*, 258–263. (f) Kaminsky, W. Polymerization catalysis. *Catal. Today* **2000**, *62*, 23–34. (g) Watanabi, M.; McMahon, C. N.; Harlan, C. J.; Barron, A. R. Reaction of Trimethylaluminum with $[(^t\text{Bu})\text{Al}(\mu_3\text{-O})_6]$: Hybrid tert-Butylmethylalumoxanes as Cocatalysts for Olefin Polymerization. *Organometallics* **2001**, *20*, 460–467.
- (3) Polymerization and Copolymerization. In *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, 3rd ed.; Cornils, B., Herrmann, W. A., Beller, M., Paciello, R., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2018; pp 191–306.
- (4) (a) Wei, Y.; Wang, S.; Zhou, S. Aluminum alkyl complexes: synthesis, structure, and application in ROP of cyclic esters. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 4471–4485. (b) Fuoco, T.; Pappalardo, D. Aluminum Alkyl Complexes Bearing Salicylaldiminato Ligands: Versatile Initiators in the Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters. *Catalysts* **2017**, *7*, 64. (c) Jianming, R.; Anguo, X.; Hongwei, W.; Hailin, Y. Review - recent development of ring-opening polymerization of cyclic esters using aluminum complexes. *Des. Monomers Polym.* **2014**, *17*, 345–355. (d) Sarazin, Y.; Carpentier, J.-F. Discrete Cationic Complexes for Ring-Opening Polymerization Catalysis of Cyclic Esters and Epoxides. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 3564–3614. (e) Arbaoui, A.; Redshaw, C. Metal Catalysts for ϵ -caprolactone polymerization. *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 806–826.
- (5) (a) Tian, D.; Liu, B.; Gan, Q.; Li, H.; Darensbourg, D. J. Formation of Cyclic Carbonates from Carbon Dioxide and Epoxides Coupling Reactions Efficiently Catalyzed by Robust, Recyclable One-Component Aluminum-Salen Complexes. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 2029–2035. (b) Darensbourg, D. J. Making Plastics from Carbon Dioxide: Salen Metal Complexes as Catalysts for the Production of Polycarbonates from Epoxides and CO_2 . *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2388–2410. (c) Dagonne, S.; Wehmschulte, R. Recent Developments on the Use of Group 13 Metal Complexes in Catalysis. *ChemCatChem* **2018**, *10*, 2509–2520. (d) Kamphuis, A. J.; Picchioni, F.; Pescarmona, P. P. CO_2 -fixation into cyclic and polymeric carbonates: principles and applications. *Green Chem.* **2019**, *21*, 406–448.
- (6) (a) Arbaoui, A.; Redshaw, C.; Hughes, D. L. Multinuclear alkylaluminum macrocyclic Schiff base complexes: influence of precatalyst structure on the ring opening polymerisation of ϵ -caprolactone. *Chem. Commun.* **2008**, 4717–4719. (b) Arbaoui, A.; Redshaw, C.; Hughes, D. L. One-pot conversion of tetraiminodiphenols to diiminodiaminodiphenols via methyl transfer at aluminium. *Supramol. Chem.* **2009**, *21*, 35–43. (c) Li, L.; Liu, B.; Liu, D.; Wu, C.; Li, S.; Liu, B.; Cui, D. Copolymerization of ϵ -Caprolactone and L-Lactide Catalyzed by Multinuclear Aluminum Complexes: An Immortal Approach. *Organometallics* **2014**, *33*, 6474–6480. (d) Li, W.; Ouyang, H.; Chen, L.; Yuan, D.; Zhang, Y.; Yao, Y. A Comparative Study on Dinuclear and Mononuclear Aluminum Methyl Complexes Bearing Piperidyl-Phenolato Ligands in ROP of Epoxides. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 6520–6524. (e) Chen, L.; Li, W.; Yuan, D.; Zhang, Y.; Shen, Q.; Yao, Y. Syntheses of Mononuclear and Dinuclear Aluminum Complexes Stabilized by Phenolato Ligands and Their Applications in the Polymerization of ϵ -Caprolactone: A Comparative Study. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 4699–4708. (f) Normand, M.; Roisnel, T.; Carpentier, J.-F.; Kirillov, E. Dinuclear vs. mononuclear complexes: accelerated, metal-dependent ring-opening polymerization of lactide. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 11692–11694.
- (7) (a) Muñoz, M. T.; Palenzuela, M.; Cuenca, T.; Mosquera, M. E. G. Aluminum Aryloxy Compounds as Very Active Catalysts for Glycidyl Methacrylate Selective Ring-Opening Polymerization. *ChemCatChem* **2018**, *10*, 936–939. (b) Martínez, G.; Pedrosa, S.; Taberner, V.; Mosquera, M. E. G.; Cuenca, T. Controlled Synthesis of Novel Aryloxy Polynuclear Aluminum Species. Study of Their Catalytic Properties in Polymerization Processes. *Organometallics* **2008**, *27*, 2300–2305. (c) Johnstone, N. C.; Aazam, E. S.; Hitchcock, P. B.; Fulton, J. R. Synthesis of aluminium complexes bearing a piperazine-based ligand system. *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 170–176. (d) Pang, X.; Duan, R. L.; Li, X.; Chen, X. S. Bimetallic salen-aluminum complexes: synthesis, characterization and their reactivity with *rac*-lactide and ϵ -caprolactone. *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 3894–3900. (e) Han, H.-L.; Liu, Y.; Liu, J.-Y.; Nomura, K.; Li, Y.-S. Synthesis of binuclear phenoxyimino organoaluminum complexes and their use as the catalyst precursors for efficient ring-opening polymerisation of ϵ -caprolactone. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 12346–12353. (f) Wang, Y.; Ma, H. Exploitation of dinuclear salen aluminum complexes for versatile copolymerization of ϵ -caprolactone and L-lactide. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6729–6731.
- (8) Mancilla-González, M. C.; Hernández-Balderas, U.; Moya-Cabrera, M. M.; Ramírez-Palma, L. G.; Martínez-Otero, D.; Cortés-

Guzmán, F.; Jancik, V. Self-Assembly of Aluminum- and Gallium-Based meso- Metallaporphyrins. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 265–278.

(9) (a) Kim, Y. K.; Livinghouse, T.; Horino, Y. Chelating Bis(thiophosphinic amide)s as Versatile Supporting Ligands for the Group 3 Metals. An Application to the Synthesis of Highly Active Catalysts for Intramolecular Alkene Hydroamination. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9560–9561. (b) Platel, R. H.; White, A. J. P.; Williams, C. K. Bis(phosphinic)diamido Yttrium Amide, Alkoxide, and Aryloxide Complexes: An Evaluation of Lactide Ring-Opening Polymerization Initiator Efficiency. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7718–7728. (c) Platel, R. H.; White, A. J. P.; Williams, C. K. A Series of Bis(phosphinic)diamido Yttrium Complexes as Initiators for Lactide Polymerization. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6840–6849. (d) Platel, R. H.; White, A. J. P.; Williams, C. K. Stereocontrolled lactide polymerisation determined by the nuclearity of the yttrium initiator. *Chem. Commun.* **2009**, 4115–4117. (e) Platel, R. H.; Hodgson, L. M.; White, A. J. P.; Williams, C. K. Synthesis and Characterization of a Series of Bis(oxo/thiophosphinic)diamido Yttrium Complexes and Their Application as Initiators for Lactide Ring-Opening Polymerization. *Organometallics* **2007**, *26*, 4955–4963.

(10) (a) Bitterwolf, T. E. Photochemical nitrosyl linkage isomerism/metastable states. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1196–1207. (b) Sisley, M. J.; McDonald, R.; Jordan, R. B. Linkage Isomerism, Structure, and Reactivity Studies of Sulfenamide Complexes of Cobalt(III). *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5339–5350. (c) Xu, N.; Yi, J.; Richter-Addo, G. B. Linkage Isomerization in Heme-NOx Compounds: Understanding NO, Nitrite, and Hyponitrite Interactions with Iron Porphyrins. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 6253–6266. (d) Brewster, T. P.; Ding, W.; Schley, N. D.; Hazari, N.; Batista, V. S.; Crabtree, R. H. Thiocyanate Linkage Isomerism in a Ruthenium Polypyridyl Complex. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11938–11946. (e) In-Iam, A.; Wolf, M.; Wilfer, C.; Schaniel, D.; Woike, T.; Klüfers, P. {FeNO}⁷⁻-Type Halogenido Nitrosyl Ferrates: Syntheses, Bonding, and Photoinduced Linkage Isomerism. *Chem. - Eur. J.* **2019**, *25*, 1304–1325. (f) Kovalevsky, A. Y.; Bagley, K. A.; Coppens, P. The First Photocrystallographic Evidence for Light-Induced Metastable Linkage Isomers of Ruthenium Sulfur Dioxide Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9241–9248. (g) Ferrer, S.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J.; Muller, E.; Biagini-Cingi, M.; Manotti-Lanfredi, A. M.; Ugozzoli, F.; Foglia, C. First structurally characterized linkage isomers of two thiocyanatocopper(II) complexes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 3029–3034. (h) Das, D.; Rahaman Laskar, I.; Ghosh, A.; Mondal, A.; Okamoto, K.; Ray Chaudhuri, N. First structural characterisation of nitro-nitrito linkage isomers of nickel(II): synthesis and single crystal structures of [NiL₂(NO₂)₂] and [NiL₂(ONO)₂] [L = 1-(2-aminoethyl)piperidine]. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3987–3990.

(11) (a) Hatcher, L. E.; Skelton, J. M.; Warren, M. R.; Raithby, P. R. Photocrystallographic Studies on Transition Metal Nitrito Metastable Linkage Isomers: Manipulating the Metastable State. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 1079–1088. (b) Fomitchev, D. V.; Furlani, T. R.; Coppens, P. Combined X-ray Diffraction and Density Functional Study of [Ni(NO)(η⁵-Cp*)] in the Ground and Light-Induced Metastable States. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1519–1526. (c) Kovalevsky, A. Y.; King, G.; Bagley, K. A.; Coppens, P. Photoinduced Oxygen Transfer and Double-Linkage Isomerism in a *cis*-(NO)(NO₂) Transition-Metal Complex by Photocrystallography, FT-IR Spectroscopy and DFT Calculations. *Chem. - Eur. J.* **2005**, *11*, 7254–7264. (d) Bowes, K. F.; Cole, J. M.; Husheer, S. L. G.; Raithby, P. R.; Savarese, T. L.; Sparkes, H. A.; Teat, S. J.; Warren, J. E. Photocrystallographic structure determination of a new geometric isomer of [Ru(NH₃)₄(H₂O)(η¹-OSO)] [MeC₆H₄SO₃]₂. *Chem. Commun.* **2006**, 2448–2450. (e) Warren, M. R.; Brayshaw, S. K.; Johnson, A. L.; Schiffrs, S.; Raithby, P. R.; Easun, T. L.; George, M. W.; Warren, J. E.; Teat, S. J. Reversible 100% Linkage Isomerization in a Single-Crystal to Single-Crystal Transformation: Photocrystallographic Identification of the Metastable [Ni(dppe)(η¹-ONO)Cl] Isomer. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 5711–5714. (f) Nakai, H.; Isobe, K. Photochromism of organometallic compounds with structural rearrangement. *Coord.*

Chem. Rev. **2010**, *254*, 2652–2662. (g) Baranoff, E.; Collin, J.; Furusho, J.; Furusho, Y.; Laemmel, A.; Sauvage, J. Photochemical or Thermal Chelate Exchange in the Ruthenium Coordination Sphere of Complexes of the Ru(phen)₂L Family (L = Diimine or Dinitrile Ligands). *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1215–1222. (h) Ashton, P. R.; Ballardini, R.; Balzani, V.; Credi, A.; Dress, K. R.; Ishow, E.; Kleverlaan, C. J.; Kocian, O.; Preece, J. A.; Spencer, N.; Stoddart, J. F.; Venturi, M.; Wenger, S. A Photochemically Driven Molecular-Level Abacus. *Chem. - Eur. J.* **2000**, *6*, 3558–3574. (i) Rack, J. J. Electron transfer triggered sulfoxide isomerization in ruthenium and osmium complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 78–85. (j) Vos, J. G.; Pryce, M. T. Photoinduced rearrangements in transition metal compounds. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2519–2532. (k) Sado, M.; Ozawa, T.; Jitsukawa, K.; Einaga, H. Kinetics and mechanisms of the complex formation reaction of aluminium(III) with 7-(2-carboxyethyl)amino-8-hydroxy-5-quinolinesulphonic acid and related ligands: Evidence for pH-dependent linkage isomerism. *Polyhedron* **1996**, *15*, 103–114.

(12) Fanni, S.; Keyes, T. E.; O'Connor, C. M.; Hughes, H.; Wang, R.; Vos, J. G. Excited-state properties of ruthenium(II) polypyridyl complexes containing asymmetric triazole ligands. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *208*, 77–86.

(13) (a) Schaefer, W. P.; Wang, B.; Marsh, R. E. Crystal structure of pentacyanocobalt(III)-m-cyano-pentaamminecobalt(III) monohydrate. *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1492–1497. (b) Zhu, N.; Vahrenkamp, H. Cyanide-Isocyanide Isomerism in CN-Bridged Organometallic Complexes. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2090–2091. (c) Chaudhuri, P.; Guttman, M.; Ventur, D.; Wiegardt, K.; Nuber, B.; Weiss, J. Syntheses, magnetic properties, and crystal structures of the dimers [LNi(μ-N₃)₃NiL](ClO₄) and [L'₂Ni₂(N₃)₂(μ-N₃)₂](L = N, N', N''-trimethyl-1, 4, 7-triazacyclononane; L' = 1, 5, 9-triazacyclododecane); μ-triazido-vs. μ-diazido-bridging. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1618–1620. (d) Tamura, M.; Yamagishi, M.; Kawamoto, T.; Igashira-Kamiyama, A.; Tsuge, K.; Konno, T. Synthesis and Linkage Isomerization of Thiolato-Bridged Ru^{II}Ag^IRu^{II} Trinuclear Complex with d-Penicillamine. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8998–9004. (e) Adams, C. J.; Anderson, K. M.; Connelly, N. G.; Llamas-Rey, E.; Orpen, A. G.; Paul, R. L. The effect of μ-CN linkage isomerism and ancillary ligand set on directional metal-metal charge-transfer in cyanide-bridged dimanganese complexes. *Dalton Trans.* **2007**, 3609–3622.

(14) (a) Piao, L.; Kai, F.; Hirohata, M.; Matsuoka, Y.; Huang, H. Linkage isomerism in Al^{III} complexation with azo-system multidentate ligands. *Polyhedron* **1996**, *15*, 3107–3115. (b) Bai, Z.-P.; Einaga, H.; Hidaka, J. Coordination Selectivity in Aluminum(III) Complex with 8-Hydroxy-7-[(2-hydroxy-5-carboxyphenyl)azo]-5-quinolinesulfonic Acid: Evidence for Linkage Isomerism. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 1959–1965.

(15) Javed, S.; Hoffman, D. M. Synthesis of (Hydrazonido) aluminum Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 5251–5256.

(16) Sournies, F.; Guersch, G.; Labarre, J.-F.; Jaud, J. On the antitumor effectiveness of aziridinocyclophosphazenes: crystal and molecular structure of the non-active 2,2-bis(1-aziridinyl)-4,4,6,6-tetrachlorocyclotriphosphazene, *gem*-N₃P₃Az₂Cl₄. *J. Mol. Struct.* **1990**, *238*, 383–390.

(17) Clough, C. R.; Muller, P.; Cummins, C. 6-Coordinate tungsten(vi) *trans*-*n*-isopropylanilide complexes: products of terminal oxo and nitrido transformations effected by main group electrophiles. *Dalton Trans.* **2008**, 4458–4463.

(18) Cottrell, T. L. *The Strengths of Chemical Bonds*, 2nd ed.; Butterworths: London, 1958.

(19) Kanavarioti, A.; Bernasconi, C. F.; Doodokyan, D. L.; Alberas, D. J. Magnesium ion catalyzed phosphorus-nitrogen bond hydrolysis in imidazole-activated nucleotides. Relevance to template-directed synthesis of polynucleotides. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7247–7257.

(20) (a) Bernabé-Pablo, E.; Jancik, V.; Martínez-Otero, D.; Barroso-Flores, J.; Moya-Cabrera, M. Molecular Group 13 Metallaborates Derived from M-O-M Cleavage Promoted by BH₃. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 7890–7899. (b) González-Gallardo, S.; Jancik, V.; Delgado-

Robles, A. A.; Moya-Cabrera, M. Cyclic Alumosiloxanes and Alumosilicates: Exemplifying the Loewenstein Rule at the Molecular Level. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4226–4228.

(21) Save, M.; Schappacher, M.; Soum, A. Controlled Ring-Opening Polymerization of Lactones and Lactides Initiated by Lanthanum Isopropoxide, 1. General Aspects and Kinetics. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 889–899.

(22) SAINT and SADABS; Bruker AXS Inc.: Madison, WI, 2007.

(23) Sheldrick, G. M. SHELXT-Integrated space-group and crystalstructure determination. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, *71*, 3–8.

(24) Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3–8.

(25) Hübschle, C. B.; Sheldrick, G. M.; Dittrich, B. ShelXle: a Qt Graphical User Interface for SHELXL. *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.