



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO  
EN CIENCIAS QUÍMICAS

Estudio de la reactividad de alumoxanos moleculares y compuestos análogos estabilizados por ligantes  $\beta$ -dicetiminato. Obtención de heterociclos inorgánicos.

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. Sandra González Gallardo



TUTOR: Dra. Mónica M. Moya Cabrera

AÑO: 2008

## Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México.

Al Instituto de Química, U.N.A.M.

A la Dra. Mónica M. Moya Cabrera y al Dr. Vojtech Jancik.

Al personal técnico-académico del Instituto de Química, U.N.A.M., en particular a la Q.F.B. Ma. del Rocío Patiño Maya, al M. en C. Héctor Ríos Olivares, al Dr. Rubén Alfredo Toscano y a la M. en C. Ma. de las Nieves Zavala Segovia.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada (173136).

## Símbolos y Abreviaturas

$\delta$	desplazamiento químico
$\lambda$	longitud de onda
$\mu$	punteo
$\tilde{\nu}$	número de onda
$\Phi$	fenilo
Ar	arilo
°C	grados Celsius
calc	calculado
d	doblete, intensidad débil
DQV	Deposición Química en fase Vapor
desc	descomposición
EM	Espectrometría de Masas
enc	encontrado
equiv	equivalente
eV	electronvolts
f	intensidad fuerte
g	gramos
h	horas
Hz	Hertz
<i>i</i> -C	Carbono <i>ipso</i>
IE	Impacto Electrónico
IR	Infrarrojo
K	Kelvin
M	metal
<i>m</i> -	sustitución en posición <i>meta</i> - en un anillo aromático
m	multiplete, intensidad media
<i>m/z</i>	relación masa/carga
$M^+$	ion molecular
MAS	Magic Angle Spinning
Me	metilo

Mes	mesitilo
min	minutos
<i>o</i> -	sustitución en posición <i>orto</i> - en un anillo aromático
<i>p</i> -	sustitución en posición <i>para</i> - en un anillo aromático
P. f.	Punto de fusión
ppm	partes por millón
R	sustituyente orgánico
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	singulete
THF	tetrahidrofurano
Z	número de moléculas en la celda unitaria

## Contenido

Lista de Figuras.....	4
Lista de Esquemas.....	5
Lista de Tablas.....	6
Lista de Compuestos.....	7
Resumen.....	8
Summary.....	11
1. Introducción.....	14
2. Antecedentes.....	16
2.1. Ligantes $\beta$ -dicetiminato.....	16
2.2. Hidruros de Aluminio.....	19
2.3. Alumoxanos e hidróxidos de aluminio.....	21
2.4. Calcogenuros de aluminio.....	23
2.5. Alúminas fluoradas e hidroxifluoruros de aluminio.....	25
2.6. Compuestos que contienen unidades Al-O-Si.....	26
2.7. Activación de CO <sub>2</sub> .....	27
3. Hipótesis.....	29
4. Objetivos.....	30
5. Discusión de resultados.....	31
5.1. Obtención de alumoxanos funcionalizados y sistemas análogos.....	31
5.1.1. Reacciones de hidrólisis controlada.....	31
5.1.2. Reacciones de inserción de calcógenos.....	32
5.1.3. Caracterización estructural de $[\{LAl(XH)\}_2(\mu-Y)]$ (X = Y = O, S; X $\neq$ Y, X = S, Se; Y = O) (3-6).....	36
5.2. Estudios de reactividad del alumoxano $[\{LAl(H)\}_2(\mu-O)]$ (2).....	40
5.2.1. Fluoruros de Aluminio.....	41
5.2.2. Compuestos que contienen unidades Al-O-Si.....	43

5.2.3.	Activación de moléculas pequeñas: CO <sub>2</sub> y CS <sub>2</sub> .....	49
5.2.4.	Caracterización estructural de los calcogenuros cíclicos de cuatro miembros.....	56
5.3.	Estudios de reactividad de los compuestos $[\{LAl(XH)\}_2(\mu-Y)]$ (X = Y = O, S, Se; X ≠ Y, X = S, Se; Y = O) (3–7).....	61
5.3.1.	Reacciones de metátesis: Obtención de $[\{LAl(XLi)\}_2(\mu-Y)]$ (X = Y = O, S, Se; X ≠ Y, X = S, Se; Y = O) .....	61
5.3.2.	Reacciones ácido-base: Obtención de $[\{(LAl)_2(\mu-Y)\}(\mu-X)_2\{Al(H)\cdot NMe_3\}]$ (X = Y = O, S, Se) (18–20).....	64
6.	Conclusiones .....	68
7.	Sección Experimental .....	69
7.1.	Procedimientos generales.....	69
7.2.	Materias primas .....	69
7.3.	Mediciones espectroscópicas.....	69
7.4.	Métodos de síntesis.....	71
7.4.1.	Síntesis de $[\{LAl(H)\}_2(\mu-O)]$ (2) .....	71
7.4.2.	Síntesis de $[\{LAl(SH)\}_2(\mu-O)]$ (3).....	71
7.4.3.	Síntesis de $[\{LAl(OH)\}_2(\mu-O)]$ (4).....	71
7.4.4.	Síntesis de $[\{LAl(SH)\}_2(\mu-S)]$ (5) .....	72
7.4.5.	Síntesis de $[\{LAl(SeH)\}_2(\mu-O)]$ (6) .....	72
7.4.6.	Síntesis de $[\{LAl(SeH)\}_2(\mu-Se)]$ (7).....	73
7.4.7.	Síntesis de $[LAl(\mu-O)(\mu-Te)Al]$ (8) .....	73
7.4.8.	Síntesis de $[\{LAl(F)\}_2(\mu-O)]$ (9).....	73
7.4.9.	Síntesis de $[\{LAl(F)\}(\mu-OH)]_2$ (10).....	74
7.4.10.	Síntesis de $[\{LAl(\mu-O)(\Phi_2Si)(\mu-O)\}_2]$ (11) .....	74
7.4.11.	Síntesis de $[\{LAl(\mu-O)\{('BuO)_2Si\}(\mu-O)\}_2]$ (12) .....	75
7.4.12.	Síntesis de $[\{LAl(\mu-OCHO)\}_2(\mu-O)]$ (13) .....	75
7.4.13.	Síntesis de $[LAl(\mu-OCHO)_2(\mu-OH)_2Al]$ (14).....	75
7.4.14.	Síntesis de $[LAl(\mu-OCHO)_2(\mu-H)_2Al]$ (15).....	76
7.4.15.	Síntesis de $[LAl(\mu-O)(\mu-S)Al]$ (16).....	76
7.4.16.	Síntesis de $[\{LAl(\mu-S)\}_2]$ (17) .....	76

7.4.17. Síntesis de $[\{(LAl)_2(\mu-O)\}(\mu-O)_2\{Al(H)\cdot NMe_3\}]$ ( <b>18</b> ) .....	77
7.4.18. Síntesis de $[\{(LAl)_2(\mu-S)\}(\mu-S)_2\{Al(H)\cdot NMe_3\}]$ ( <b>19</b> ) .....	77
7.4.19. Síntesis de $[\{(LAl)_2(\mu-S)\}(\mu-S)_2\{Al(H)\}_2]$ ( <b>19a</b> ) .....	78
7.4.20. Síntesis de $[\{(LAl)_2(\mu-Se)\}(\mu-Se)_2\{Al(H)\cdot NMe_3\}]$ ( <b>20</b> ) .....	78
8. Apéndices .....	79
8.1. Tablas de datos cristalográficos .....	79
8.2. Artículo publicado .....	94
9. Referencias .....	99

## Lista de Figuras

Figura 1: Fórmula general de los ligantes $\beta$ -dicetiminato. ....	16
Figura 2: Asignación de señales de RMN $^1\text{H}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) para LH. ....	17
Figura 3: $^{17}\text{O}$ NMR de $[\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ . ....	18
Figura 4: Estructuras diméricas y oligoméricas de los hidruros de aluminio. ....	19
Figura 5: Hidruros de aluminio monoméricos. ....	20
Figura 6: Estructuras oligoméricas de diversos alquil-alumoxanos. ....	22
Figura 7: Esqueleto central observado en los calcogenuros de aluminio. ....	23
Figura 8: $[\text{Al}(\mu\text{-S}_3)\text{Al}]$ . ....	24
Figura 9: Representación esquemática de la formación de zeolitas a partir de unidades $\text{TO}_4$ . ....	27
Figura 10: Estructura molecular de la molécula A de $[\{\text{Al}(\text{SH})_2(\mu\text{-O})\}_2]$ (3). ....	37
Figura 11: Estructura molecular de $[\{\text{Al}(\text{OH})_2(\mu\text{-O})\}_2]$ (4). ....	37
Figura 12: Estructura molecular de $[\{\text{Al}(\text{SH})_2(\mu\text{-S})\}_2]$ (5). ....	38
Figura 13: Estructura molecular de $[\{\text{Al}(\text{SeH})_2(\mu\text{-O})\}_2]$ (6). ....	38
Figura 14: Estructura molecular de $[\{\text{Al}(\text{F})(\mu\text{-OH})_2\}_2]$ (10a). ....	43
Figura 15: Región alrededor de 5 ppm del espectro RMN $^1\text{H}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) de <b>2</b> + $\Phi_2\text{Si}(\text{OH})_2$ . ....	45
Figura 16: Estructura molecular de $[\{\text{Al}(\mu\text{-O})(\Phi_2\text{Si})(\mu\text{-O})_2\}_2]$ (11). ....	48
Figura 17: Estructura molecular de $[\{\text{Al}(\mu\text{-O})\{\text{tBuO}_2\text{Si}\}(\mu\text{-O})_2\}_2]$ (12). ....	48
Figura 18: Estructura molecular de $[\text{Al}(\mu\text{-OCHO})_2(\mu\text{-OH})_2\text{Al}]$ (14). ....	51
Figura 19: Estructura molecular de $[\text{Al}(\mu\text{-OCHO})_2(\mu\text{-H})_2\text{Al}]$ (15). ....	52
Figura 20: Región alrededor de 11 ppm del espectro de RMN $^1\text{H}$ de la reacción entre <b>2</b> y $\text{CS}_2$ . ....	53
Figura 21: Estructura molecular de $[\{\text{Al}(\mu\text{-Se})_2\}_2]$ (7a). ....	58
Figura 22: Estructura molecular de $[\{\text{Al}(\mu\text{-S})_2\}_2]$ (17). ....	58
Figura 23: Estructura molecular de $[\text{Al}(\mu\text{-O})(\mu\text{-Te})\text{Al}]$ (8). ....	59
Figura 24: Estructura molecular de $[\text{Al}(\mu\text{-O})(\mu\text{-S})\text{Al}]$ (16). ....	59
Figura 25: Estructura molecular de $[\text{Al}(\mu\text{-O})(\mu\text{-S}_4)\text{Al}]$ (3a). ....	63
Figura 26: Forma general de los compuestos <b>18–20</b> . ....	65
Figura 27: Región aromática del espectro RMN $^1\text{H}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) de <b>18</b> y <b>20</b> . ....	66



## Lista de Esquemas

<b>Esquema 1:</b> Síntesis del ligante LH. ....	16
<b>Esquema 2:</b> Reactividad de <sup>iPr</sup> Al. ....	18
<b>Esquema 3:</b> Reacciones de los hidruros L <sub>n</sub> M-H. ....	21
<b>Esquema 4:</b> Síntesis de [ <sup>iPr</sup> Al(OH) <sub>2</sub> ] y [{ <sup>iPr</sup> Al(OH) <sub>2</sub> (μ-O)]: <b>a)</b> con [ <sup>iPr</sup> AlI <sub>2</sub> ], <b>b)</b> con [ <sup>iPr</sup> AlCl <sub>2</sub> ]. ....	23
<b>Esquema 5:</b> <b>a)</b> Síntesis de [ <sup>iPr</sup> Al(μ-X) <sub>2</sub> MCp <sub>2</sub> ], <b>b)</b> Hidrólisis controlada de [ <sup>iPr</sup> Al(μ-S) <sub>2</sub> MCp <sub>2</sub> ]. ....	25
<b>Esquema 6:</b> Inserción de CO <sub>2</sub> en los enlaces <b>a)</b> Al-C y <b>b)</b> Al-N. ....	28
<b>Esquema 7:</b> Síntesis de <b>2</b> y <b>4</b> mediante hidrólisis controlada. ....	31
<b>Esquema 8:</b> Hidrólisis parcial de <b>2</b> . ....	32
<b>Esquema 9:</b> Síntesis de <b>5</b> y <b>7</b> mediante reacciones de inserción de calcógenos. ....	32
<b>Esquema 10:</b> Rutas de síntesis de <b>3</b> y <b>6</b> . ....	34
<b>Esquema 11:</b> Síntesis de [Al(μ-O)(μ-Te)Al] ( <b>8</b> ). ....	35
<b>Esquema 12:</b> Propuesta de formación de [Al(μ-O)(μ-Te)Al] ( <b>8</b> ). ....	36
<b>Esquema 13:</b> Formación de [{Al(μ-Se)} <sub>2</sub> ] ( <b>7a</b> ) a partir de <b>7</b> . ....	39
<b>Esquema 14:</b> Síntesis de [{Al(F)} <sub>2</sub> (μ-O)] ( <b>9</b> ) y [{Al(F)(μ-OH)} <sub>2</sub> ] ( <b>10</b> ). ....	41
<b>Esquema 15:</b> Síntesis de [{Al(μ-O)(Φ <sub>2</sub> Si)(μ-O)} <sub>2</sub> ] ( <b>11</b> ). ....	44
<b>Esquema 16:</b> Síntesis de [{Al(μ-O)(Φ <sub>2</sub> Si)(μ-O)} <sub>2</sub> ] ( <b>11</b> ) a partir del hidruro <b>2</b> . ....	44
<b>Esquema 17:</b> Síntesis de [{Al(μ-O){ <sup>t</sup> BuO <sub>2</sub> Si}(μ-O)} <sub>2</sub> ] ( <b>12</b> ). ....	46
<b>Esquema 18:</b> Activación de CO <sub>2</sub> . ....	49
<b>Esquema 19:</b> Propuesta de intermediarios solubles involucrados en la reacción entre <b>2</b> y CS <sub>2</sub> . ....	55
<b>Esquema 20:</b> Propuesta de intermediarios solubles involucrados en la reacción entre <b>1</b> y CS <sub>2</sub> . ....	55
<b>Esquema 21:</b> Métodos propuestos para la síntesis de [(LAl) <sub>2</sub> (μ-Y)(μ-X) <sub>2</sub> {M}]: <b>(a)</b> Reacciones ácido-base, <b>(b)</b> Reacciones de metátesis. ....	61
<b>Esquema 22:</b> Método propuesto para la síntesis de [(LAl) <sub>2</sub> (μ-O)(μ-S) <sub>2</sub> {HfCp <sub>2</sub> }] ....	62
<b>Esquema 23:</b> Reacciones ácido-base para la síntesis de [(LAl) <sub>2</sub> (μ-Y)(μ-X) <sub>2</sub> {M}]. ....	64
<b>Esquema 24:</b> Formación de <b>19</b> y <b>19a</b> . ....	67

## Lista de Tablas

<b>Tabla 1:</b> Desplazamientos químicos (en ppm) para <b>LH</b> y los compuestos <b>2–7</b> .....	35
<b>Tabla 2:</b> Distancias de enlace y ángulos seleccionados para los compuestos <b>3–6</b> .....	40
<b>Tabla 3:</b> Distancias de enlace y ángulos seleccionados para <b>10a</b> y <b>10b</b> .....	43
<b>Tabla 4:</b> Distancias de enlace y ángulos seleccionados para los compuestos <b>11</b> y <b>12</b> . ....	47
<b>Tabla 5:</b> Distancias de enlace y ángulos seleccionados para los compuestos <b>14</b> y <b>15</b> . ....	52
<b>Tabla 6:</b> Desplazamientos químicos (en ppm) observados para la reacción entre <b>2</b> y $\text{CS}_2$ .....	54
<b>Tabla 7:</b> Desplazamientos químicos (en ppm) observados para la reacción entre <b>1</b> y $\text{CS}_2$ .....	56
<b>Tabla 8:</b> Distancias de enlace y ángulos seleccionados para los compuestos <b>7a</b> y <b>17</b> . ....	58
<b>Tabla 9:</b> Distancias de enlace y ángulos seleccionados para los compuestos <b>8</b> y <b>16</b> . ....	60
<b>Tabla 10:</b> Distancias de enlace y ángulos seleccionados para el compuesto <b>3a</b> .....	64
<b>Tabla 11:</b> Desplazamientos químicos de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ (en ppm) en disolución para <b>18–20</b> . ....	65
<b>Tabla 12:</b> Desplazamientos químicos de $^{13}\text{C}$ y $^{27}\text{Al}$ (en ppm) en estado sólido para <b>18–20</b> . ....	65

## Lista de Compuestos

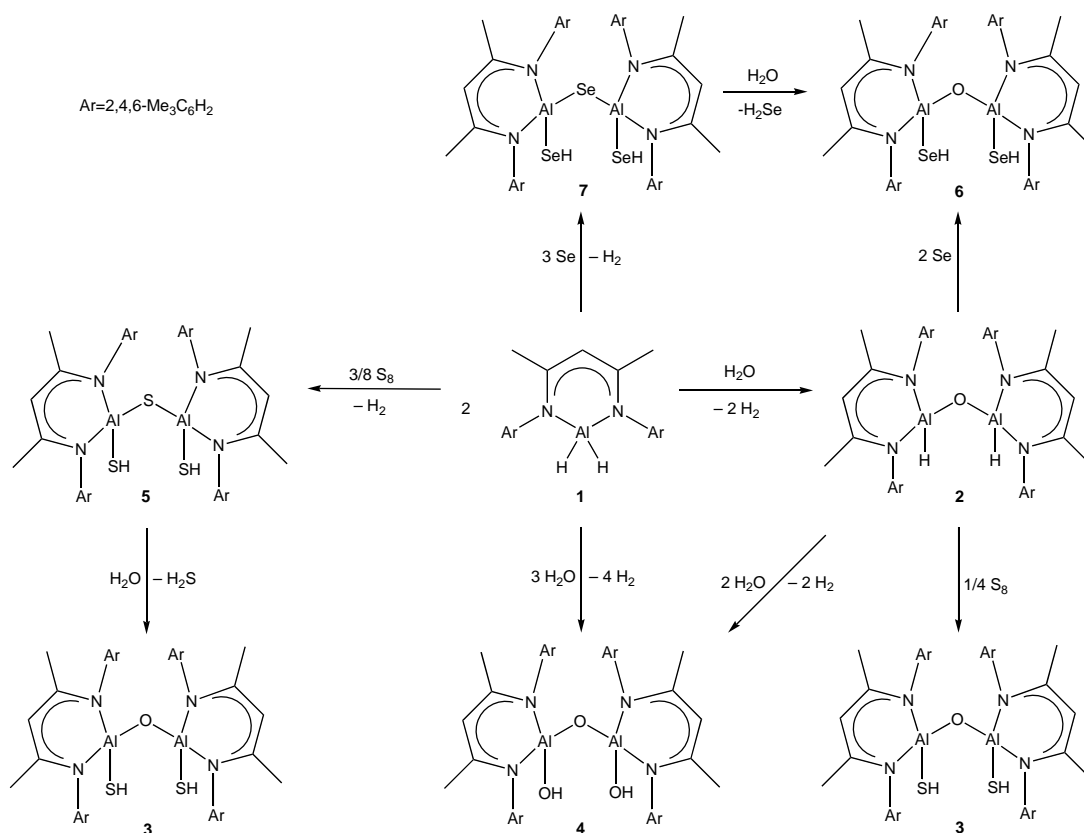
<i>Compuesto</i>	<i>Abreviatura</i>
[LAlH <sub>2</sub> ]	1
[{LAl(H)} <sub>2</sub> (μ-O)]	2
[{LAl(H)}(μ-O){(OH)AlL}]	2a
[{LAl(SH)} <sub>2</sub> (μ-O)]	3
[LAl(μ-O){μ-(S <sub>4</sub> )}AlL]	3a
[{LAl(OH)} <sub>2</sub> (μ-O)]	4
[{LAl(SH)} <sub>2</sub> (μ-S)]	5
[{LAl(SeH)} <sub>2</sub> (μ-O)]	6
[{LAl(SeH)} <sub>2</sub> (μ-Se)]	7
[{(LAl)(μ-Se)} <sub>2</sub> ]	7a
[LAl(μ-O)(μ-Te)AlL]	8
[{LAl(F)} <sub>2</sub> (μ-O)]	9
[{LAl(F)}(μ-OH)] <sub>2</sub>	10
[{LAl(μ-O)(Φ <sub>2</sub> Si)(μ-O)} <sub>2</sub> ]	11
[{LAl(μ-O){ <sup>t</sup> BuO) <sub>2</sub> Si}(μ-O)} <sub>2</sub> ]	12
[{LAl(μ-OCHO)} <sub>2</sub> (μ-O)]	13
[LAl(μ-OCHO) <sub>2</sub> (μ-OH) <sub>2</sub> AlL]	14
[LAl(μ-OCHO) <sub>2</sub> (μ-H) <sub>2</sub> AlL]	15
[LAl(μ-O)(μ-S)AlL]	16
[{LAl(μ-S)} <sub>2</sub> ]	17
[{(LAl) <sub>2</sub> (μ-O)}(μ-O) <sub>2</sub> {Al(H)·NMe <sub>3</sub> }]	18
[{(LAl) <sub>2</sub> (μ-S)}(μ-S) <sub>2</sub> {Al(H)·NMe <sub>3</sub> }]	19
[{(LAl) <sub>2</sub> (μ-S)}(μ-S) <sub>2</sub> {Al(H)} <sub>2</sub> ]	19a
[{(LAl) <sub>2</sub> (μ-Se)}(μ-Se) <sub>2</sub> {Al(H)·NMe <sub>3</sub> }]	20

## Resumen

La obtención de alumoxanos y calcogenuros de aluminio moleculares representa un importante reto sintético, debido a la tendencia a la oligomerización de estos compuestos. La cuidadosa elección de los ligantes orgánicos a utilizar, así como de las condiciones de reacción adecuadas, son factores importantes para la obtención de esta clase de compuestos.

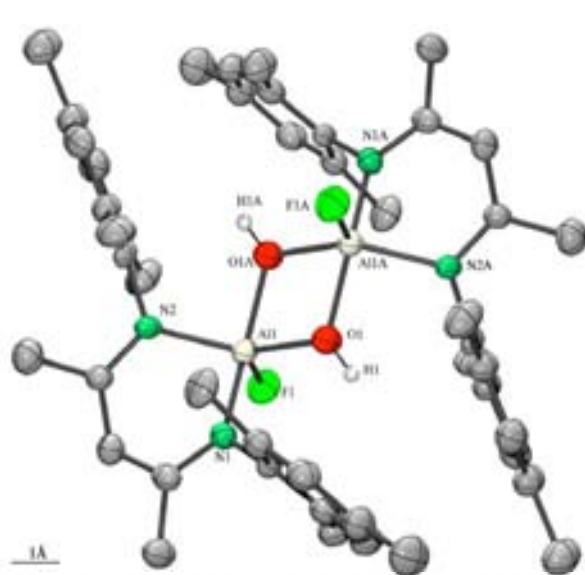
Algunos ligantes  $\beta$ -dicetiminato han sido utilizados anteriormente para estabilizar compuestos moleculares de aluminio; sin embargo, el ligante **L** ( $\mathbf{L} = [\text{HC}(\text{CMeNAr})_2]^-$ , Ar = 2,4,6-trimetilfenilo) utilizado en este trabajo proporciona un balance entre estabilización electrónica y protección estérica tal, que es posible obtener compuestos dinucleares de aluminio más estables que los ya conocidos. Además, dichos compuestos exhiben una reactividad distinta a la que se había observado previamente. Así, fue posible sintetizar compuestos de aluminio de diversas clases, cuyo estudio no es de interés únicamente estructural, sino que también podrían encontrar aplicaciones en áreas como la catálisis y el diseño de materiales.

Los alumoxanos y calcogenuros de aluminio **2–7** se sintetizaron mediante reacciones de hidrólisis controlada e inserción de calcógenos en el enlace Al–H, utilizando el hidruro  $[\text{LAiH}_2]$  (**1**) como materia prima.

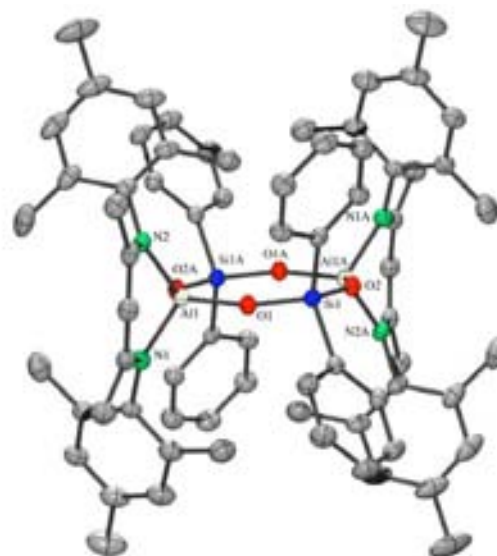


La hidrólisis de  $[\{\text{Al}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})]$  (**2**) a temperatura ambiente para formar  $[\{\text{Al}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$  (**4**) contrasta con las condiciones de reacción utilizadas previamente para la síntesis de este tipo de hidróxidos, las cuales requieren del uso de un medio líquido bifásico amoníaco/tolueno.

Durante este trabajo se estudió la reactividad del compuesto **2** en reacciones de intercambio de hidruro con  $\text{Me}_3\text{SnF}$ , protonólisis con  $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$  ( $\text{R} = \Phi, \text{}^t\text{BuO}$ ) y activación de moléculas pequeñas ( $\text{CO}_2$  y  $\text{CS}_2$ ). Así, fue posible obtener el primer ejemplo de un fluoruro dinuclear de aluminio,  $[\{\text{Al}(\text{F})\}_2(\mu\text{-O})]$  (**9**), el cual se hidroliza fácilmente, formando el primer hidroxifluoruro de aluminio estructuralmente caracterizado,  $[\{\text{Al}(\text{F})(\mu\text{-OH})\}_2]$  (**10**). El estudio de esta clase de compuestos es de interés, ya que se relaciona directamente con las alúminas fluoradas, las cuales tienen diversas aplicaciones en catálisis.



$[\{\text{Al}(\text{F})(\mu\text{-OH})\}_2]$  (**10**)

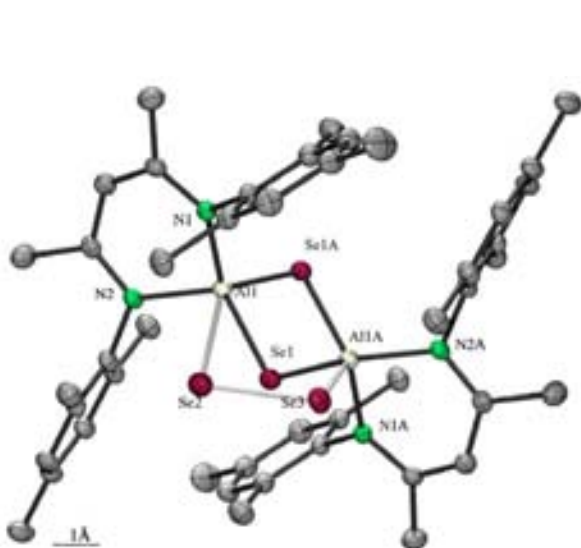


$[\{\text{Al}(\mu\text{-O})(\Phi_2\text{Si})(\mu\text{-O})\}_2]$  (**11**)

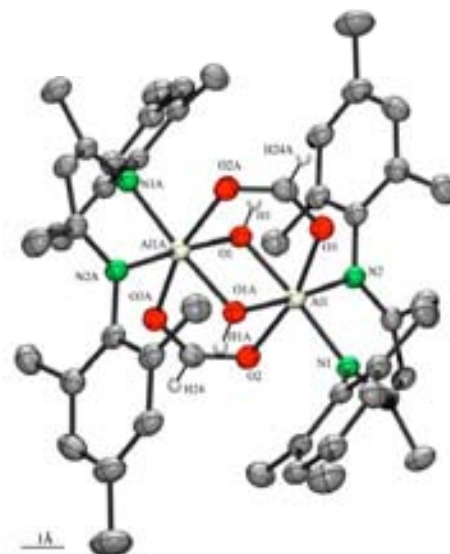
Por otra parte, los hidruros **1** y **2** demostraron su utilidad como precursores para la síntesis del aluminosiloxano  $[\{\text{Al}(\mu\text{-O})(\Phi_2\text{Si})(\mu\text{-O})\}_2]$  (**11**) y el aluminosilicato,  $[\{\text{Al}(\mu\text{-O})\{(\text{}^t\text{BuO})_2\text{Si}\}(\mu\text{-O})\}_2]$  (**12**), los cuales son considerados como modelos moleculares de las zeolitas.

Asimismo, mediante la reacción de los hidruros **1** y **2** con  $\text{CO}_2$ , se obtuvieron tres complejos formiato de aluminio, dos de los cuales fueron estructuralmente caracterizados:  $[\text{Al}(\mu\text{-OCHO})_2(\mu\text{-OH})_2\text{Al}]$  (**14**) y  $[\text{Al}(\mu\text{-OCHO})_2(\mu\text{-H})_2\text{Al}]$  (**15**), mientras que el compuesto  $[\{\text{Al}(\mu\text{-OCHO})\}_2(\mu\text{-O})]$  (**13**) únicamente fue caracterizado espectroscópicamente. Estas reacciones proceden en condiciones suaves y aún en estado sólido, de modo que esta observación abre un panorama

sobre la posible aplicación de los complejos de aluminio para la reducción de CO<sub>2</sub> a ácido fórmico, proceso involucrado en el aprovechamiento de este gas como bloque C<sub>1</sub>.



$[(\text{LAl})(\mu\text{-Se})]_2$  (**7a**)



$[\text{LAl}(\mu\text{-OCHO})_2(\mu\text{-OH})_2\text{Al}]$  (**14**)

Se probó sin éxito la reactividad de los compuestos **3–7** con diversas bases litiadas, para la formación de sus correspondientes sales, las cuales serían utilizadas en la síntesis de anillos heterobimetálicos. Sin embargo, se logró obtener los calcogenuros cíclicos de aluminio  $[(\text{LAl})_2(\mu\text{-Y})(\mu\text{-X})_2\{\text{Al}(\text{H})\cdot\text{NMe}_3\}]$  ( $\text{X} = \text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ) (**18–20**), mediante reacciones ácido base entre los compuestos **4**, **5** y **7** y  $\text{H}_3\text{Al}\cdot\text{NMe}_3$ . Los calcogenuros cíclicos de aluminio obtenidos durante este trabajo, incluyen anillos de cuatro (**7a** y **17**) y seis miembros (**18–20**), aunque únicamente los primeros pudieron ser caracterizados estructuralmente.

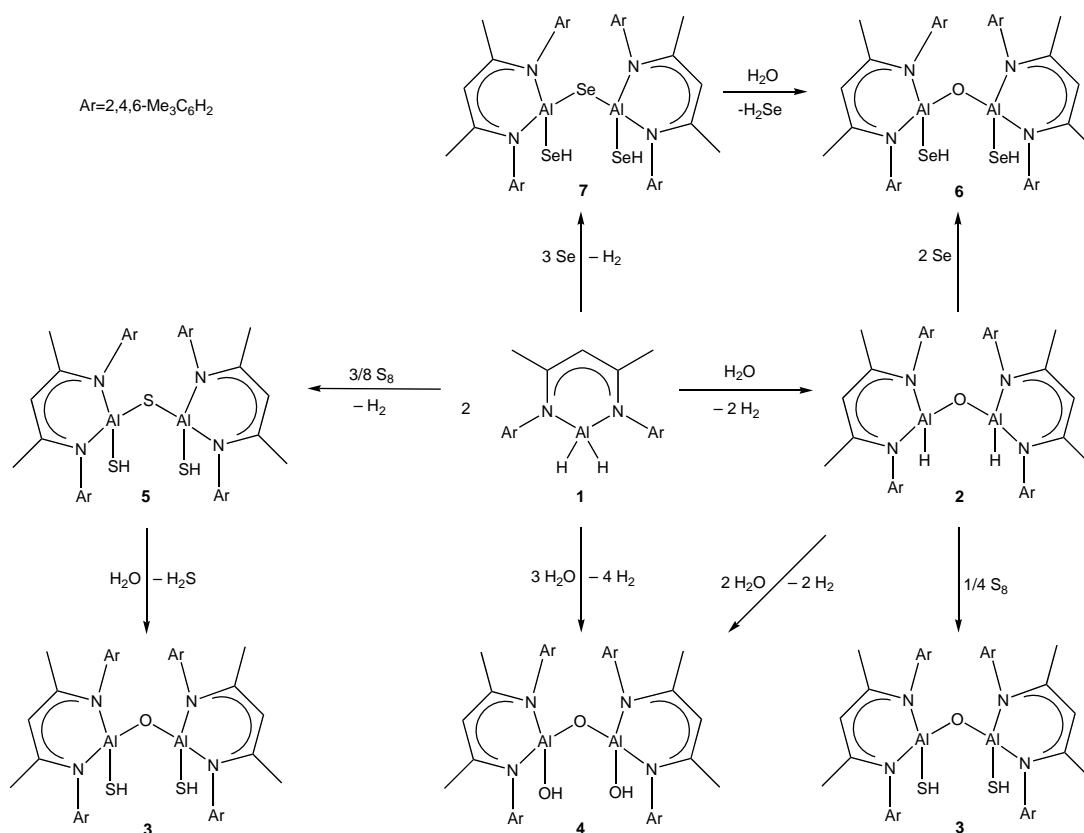
También se obtuvieron y caracterizaron estructuralmente los primeros ejemplos de óxido-calcogenuros cíclicos de aluminio,  $[\text{LAl}(\mu\text{-O})(\mu\text{-S}_4)]\text{AlL}$  (**3a**),  $[\text{LAl}(\mu\text{-O})(\mu\text{-Te})\text{AlL}]$  (**8**) y  $[\text{LAl}(\mu\text{-O})(\mu\text{-S})\text{AlL}]$  (**16**). Mientras que **8** y **16** contienen anillos de cuatro miembros  $\text{Al}_2\text{OY}$  ( $\text{Y} = \text{Te}, \text{S}$ ), **3a** contiene una cadena  $\{\text{S}_4\}^{2-}$ , formando un puente entre dos átomos de aluminio.

## Summary

The preparation of molecular alumoxanes and aluminum chalcogenides is a synthetic challenge, due to the strong tendency of these compounds towards oligomerization. Careful choice of the organic ligands and the right reaction conditions, are important factors to consider in the synthesis of this kind of compounds.

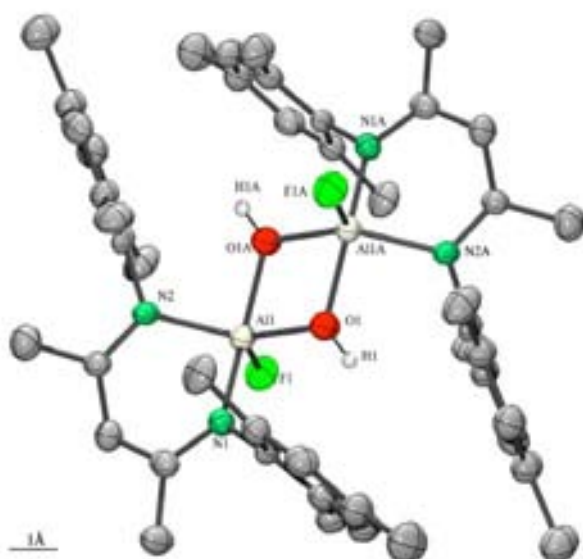
$\beta$ -Diketiminate ligands have been previously used to stabilize molecular compounds of aluminum; however, the ligand **L** ( $\mathbf{L} = [\text{HC}(\text{CMeAr})_2]^-$ , Ar = 2,4,6-trimethylphenyl) used in this work provides the adequate balance of electronic stabilization and steric hindrance, enabling easy obtention of dinuclear aluminum compounds, which are more stable than those known so far. Thus, we were able to prepare aluminum compounds of various kinds, whose study is not only of structural interest, but they might also find application in such areas like catalysis and materials design.

Alumoxanes and aluminum chalcogenides **2–7** were synthesized by means of controlled hydrolysis and chalcogen insertion into the Al–H bond reactions, using the hydride  $[\text{LAlH}_2]$  (**1**) as starting material.



The facile hydrolysis of  $[\{\text{Al}(\text{H})_2(\mu\text{-O})\}]$  (**2**) at room temperature to yield  $[\{\text{Al}(\text{OH})_2(\mu\text{-O})\}]$  (**4**), contrasts with the reaction conditions previously informed for the synthesis of these type of hydroxides, since the use of a biphasic liquid ammonia/toluene medium is required.

During this work, the reactivity of compound **2** in reactions of hydride exchange with  $\text{Me}_3\text{SnF}$ , protonolysis with  $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{}^t\text{BuO}$ ) and activation of small molecules ( $\text{CO}_2$  y  $\text{CS}_2$ ) was studied. Thus, we were able to isolate the first example of a dinuclear aluminum fluoride,  $[\{\text{Al}(\text{F})_2(\mu\text{-O})\}]$  (**9**), which hydrolyzes readily, to yield the first structurally characterized aluminum hydroxyfluoride. The study of this type of compounds is of interest, since it is directly related to fluorinated aluminas, which are applied in catalysis.



$[\{\text{Al}(\text{F})_2(\mu\text{-OH})\}]_2$  (**10**)

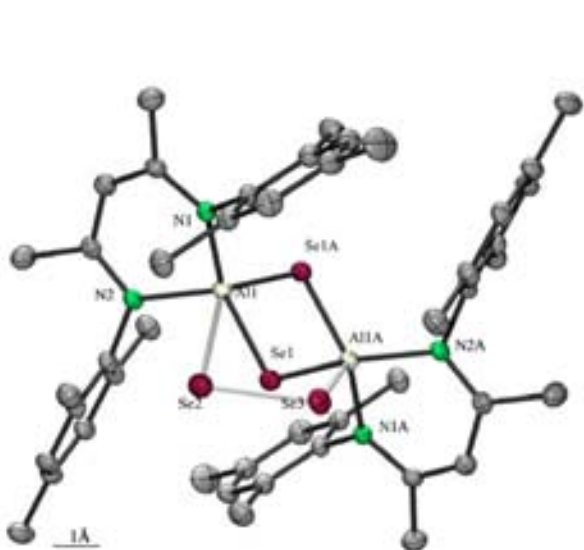


$[\{\text{Al}(\mu\text{-O})(\text{Ph}_2\text{Si}(\mu\text{-O}))_2\}]_2$  (**11**)

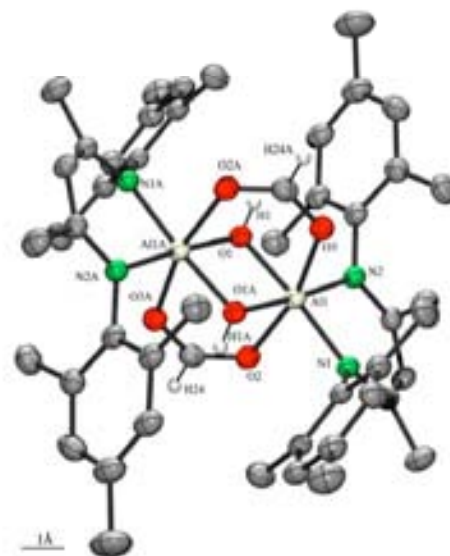
Furthermore, hydrides **1** and **2** were useful precursors for the synthesis of aluminosiloxane  $[\{\text{Al}(\mu\text{-O})(\text{Ph}_2\text{Si}(\mu\text{-O}))_2\}]$  (**11**) and aluminosilicate  $[\{\text{Al}(\mu\text{-O})\{\text{}^t\text{BuO}}_2\text{Si}(\mu\text{-O})\}]_2$  (**12**), which are considered as molecular models of zeolites.

Through the reactions of hydrides **1** and **2** with  $\text{CO}_2$ , three aluminum formate complexes were obtained, and two of them were structurally characterized:  $[\text{Al}(\mu\text{-OCHO})_2(\mu\text{-OH})_2\text{Al}]$  (**14**) and  $[\text{Al}(\mu\text{-OCHO})_2(\mu\text{-H})_2\text{Al}]$  (**15**). These reactions proceed under mild conditions and even in solid state. These results open a wide scope of possibilities for the potential application of aluminum complexes in the reduction of  $\text{CO}_2$  to formic acid, since such process is involved in the usage of this gas as a  $\text{C}_1$  block.





$[(\text{LAl})(\mu\text{-Se})_2]$  (**7a**)



$[\text{LAl}(\mu\text{-OCHO})_2(\mu\text{-OH})_2\text{Al}]$  (**14**)

The syntheses of lithium salts derived from compounds **3–7** were attempted, through reactions with various lithiated bases proved unsuccessful. These lithium salts would be used for the synthesis of heterobimetallic rings. However, we were able to obtain the cyclic aluminum chalcogenides  $[(\text{LAl})_2(\mu\text{-Y})(\mu\text{-X})_2\{\text{Al}(\text{H})\cdot\text{NMe}_3\}]$  ( $\text{X} = \text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ) (**18–20**), through acid-base reactions between compounds **4**, **5** and **7** and  $\text{H}_3\text{Al}\cdot\text{NMe}_3$ . The cyclic aluminum chalcogenides obtained during this work include four-membered (**7a** and **17**) and six-membered rings (**18–20**). Unfortunately, only the former were structurally characterized.

Additionally, the first examples of aluminum oxide-chalcogenides,  $[\text{LAl}(\mu\text{-O})(\mu\text{-S}_4)\text{Al}]$  (**3a**),  $[\text{LAl}(\mu\text{-O})(\mu\text{-Te})\text{Al}]$  (**8**) and  $[\text{LAl}(\mu\text{-O})(\mu\text{-S})\text{Al}]$  (**16**) were synthesized and structurally characterized. Whereas **8** and **16** contain four-membered rings  $\text{Al}_2\text{OY}$  ( $\text{Y} = \text{Te}, \text{S}$ ), **3a** comprises a  $\{(\text{S}_4)^{2-}\}$  polychalcogenide chain, bridging two aluminum atoms.

## 1. Introducción

El aluminio es el metal más abundante en la corteza terrestre, el cual se encuentra en forma de óxidos-hidróxidos, como la bauxita  $[\text{AlO}_x(\text{OH})_{3-2x}]$ ; óxidos, como el corindón  $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ ; en alumosilicatos, como la caolinita  $[\text{Al}_2(\text{OH})_4\cdot\text{Si}_2\text{O}_5]$  y la gismondina,  $[(\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})_4)_n]$ , y en zeolitas naturales, como la cancrinita  $[\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\cdot\text{CaCO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  y la sodalita  $[\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ . Además, diversos materiales que contienen aluminio, tales como las alúminas  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , el metilalumoxano (MAO), las zeolitas y los calcogenuros de aluminio, han encontrado aplicaciones en catálisis, adsorción de gases, como intercambiadores iónicos, mallas moleculares, soportes para catalizadores metálicos y como precursores para la formación de películas delgadas mediante Deposición Química en Fase Vapor (DQV).

Los alumoxanos son compuestos que contienen unidades Al-O-Al, tales como los compuestos con fórmula general  $[\text{RAIO}]_n$  o  $[\text{R}_2\text{AlOAlR}_2]_n$ , los cuales pueden considerarse intermediarios en la hidrólisis de los compuestos de trialkilaluminio. Sin embargo, la obtención, caracterización estructural y el estudio de la reactividad de alumoxanos y calcogenuros moleculares representa un importante reto sintético, ya que estos compuestos son altamente sensibles al agua y además requieren del diseño de ligantes orgánicos adecuados para su estabilización. En ausencia de una protección estérica apropiada, estos compuestos tienden a formar estructuras oligoméricas, ya que los elementos del Grupo 16 pueden formar puentes  $\mu$  y  $\mu_3$  entre los átomos de aluminio. Así, la elección del ligante orgánico para la síntesis de los compuestos  $[\{\text{LAl}(\text{XH})\}_2(\mu\text{-Y})]$  (X, Y = O, S, Se), es muy importante, ya que es necesario modular cuidadosamente los factores estéricos y electrónicos, de modo que el complejo metálico posea las siguientes características:

- El ligante orgánico utilizado debe proporcionar una protección estérica tal, que se eviten las reacciones de condensación.
- Los grupos  $\text{-XH}$  terminales no deben reaccionar intra- o intermolecularmente.
- Los sustituyentes unidos al átomo de aluminio deben conferir solubilidad en disolventes orgánicos, sin impedir la reactividad de los grupos  $\text{-XH}$ .

El uso de los ligantes  $\beta$ -dicetiminato ha permitido la estabilización de algunos compuestos de este tipo, ya que son suficientemente voluminosos para impedir las reacciones de condensación. Además, al ser ligantes quelatantes, forman anillos de seis miembros con el átomo de aluminio, proporcionando suficiente densidad electrónica a este centro ácido de Lewis.

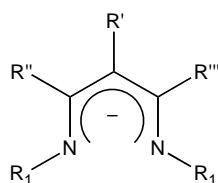
La reactividad y estabilidad de los alumoxanos y calcogenuros de aluminio se ve reflejada en su método de síntesis. H. W. Roesky y colaboradores informaron sobre la síntesis y caracterización de los compuestos  $[\text{iPrAl}(\text{OH})_2]$  y  $[\{\text{iPrAl}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$ . Sin embargo, la preparación de estos compuestos requiere del uso de un sistema líquido bifásico de amoníaco/tolueno, a partir de  $[\text{iPrAlI}_2]$  como materia prima o mediante el uso de  $[\text{iPrAlCl}_2]$  y carbenos *N*-heterocíclicos como aceptores de HCl. Así, durante este trabajo se desarrollaron nuevas estrategias sintéticas que permiten obtener compuestos con fórmula general  $[\{\text{Al}(\text{XH})\}_2(\mu\text{-Y})]$  (X, Y = O, S, Se), en condiciones más fáciles de controlar y en mayor escala.

Los compuestos  $[\{\text{Al}(\text{XH})\}_2(\mu\text{-Y})]$  (X, Y = O, S, Se) podrían ser utilizados como sintones para la formación de compuestos homo- y heteromultimetálicos que contengan enlaces Al-X-M. Además, los compuestos  $[\text{AlIH}_2]$  son útiles como precursores para la síntesis de calcogenuros con fórmula general  $[\text{RAIE}]_2$  (E = S, Se o Te) y de aluminosiloxanos y aluminosilicatos moleculares, los cuales son útiles como modelos de materiales tipo zeolita, además de ser precursores potenciales para el diseño de materiales sintéticos de esta clase.

## 2. Antecedentes

### 2.1. Ligantes $\beta$ -dicetiminato

Los ligantes  $\beta$ -dicetiminato son ligantes monoaniónicos que forman enlaces metal-ligante fuertes, de manera similar a los ligantes ciclopentadienilo. Sin embargo, los ligantes  $\beta$ -dicetiminato poseen una versatilidad superior, debido a la facilidad con que es posible modificar sus propiedades estéricas y electrónicas mediante la variación de los sustituyentes R sobre los átomos de nitrógeno y carbono que conforman su esqueleto<sup>[1-4]</sup> (Figura 1).

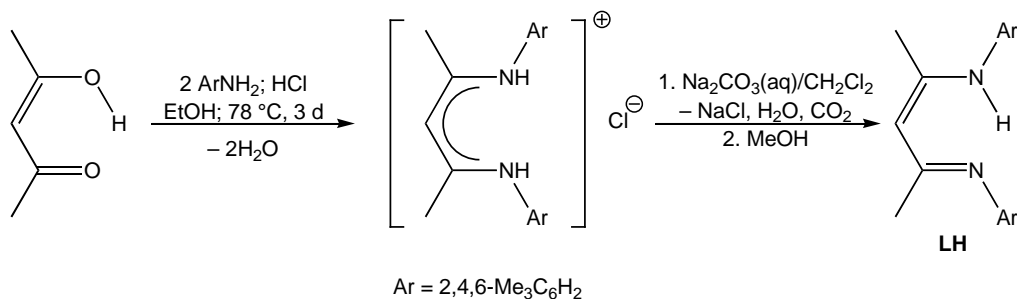


R', R'', R''', R<sub>1</sub> = sustituyentes orgánicos

Figura 1: Fórmula general de los ligantes  $\beta$ -dicetiminato.

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

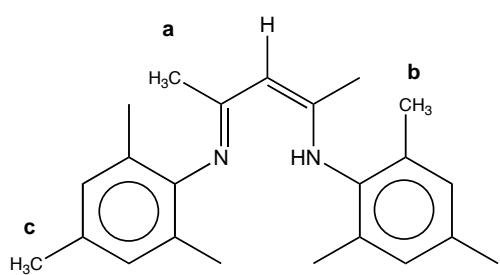
Existen diversos métodos de síntesis de los ligantes  $\beta$ -dicetiminato, la mayoría de los cuales involucran una reacción de condensación entre una amina primaria y una  $\beta$ -dicetona o 1,1,3,3-tetraetoxipropano.<sup>[1]</sup> El método utilizado en este trabajo consiste en la condensación de 2,4-pentanodiona y 2,4,6-trimetilanilina en presencia de HCl, a reflujo de etanol, seguida de la neutralización del clorhidrato formado, para obtener el ligante libre LH<sup>[5-8]</sup> (Esquema 1).



Esquema 1: Síntesis del ligante LH.

Para el caso particular de los  $\beta$ -dicetiminatos de aluminio, ha sido informado un método de síntesis que involucra la reacción entre una amida  $\Phi\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{X}-p$  ( $X = \text{H}, \text{Cl}, \text{Me}$ ) y 2 equivalentes de  $\text{R}_3\text{Al}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ).<sup>[9]</sup>

Cabe destacar que la espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$  es muy útil para la caracterización de los complejos de ligantes  $\beta$ -dicetiminato, ya que dichos ligantes poseen una señal sencilla alrededor de 5 ppm, correspondiente al protón en posición  $\gamma$ . El desplazamiento químico de esta señal y la presencia de otras señales en esta región, proporcionan información sobre la pureza de los productos y además permiten el seguimiento de las reacciones. En la Figura 2 se muestra la asignación de señales para el ligante **LH**, utilizado en este trabajo.

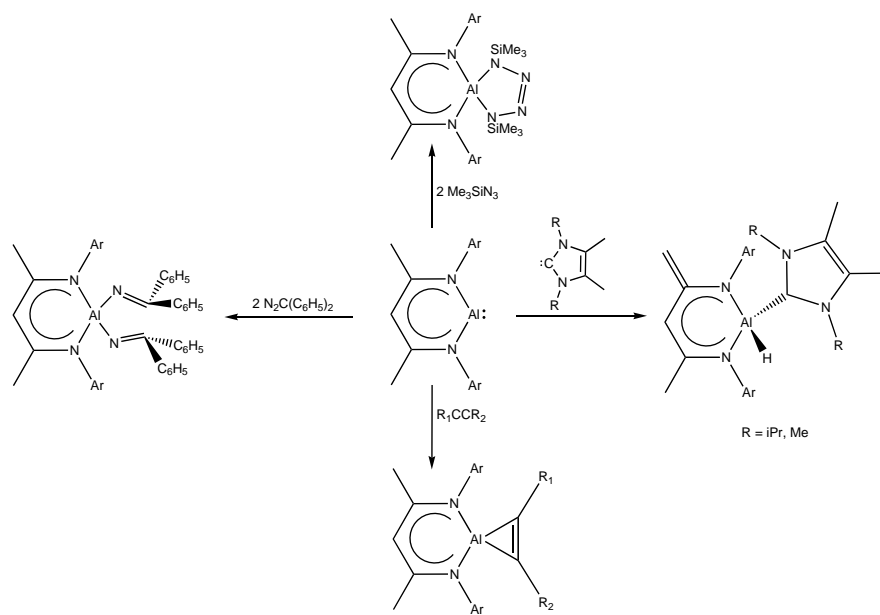


Fragmento	$\delta$ (ppm)
$\text{CH}_3(\mathbf{a})$	1.60(6)
$\text{CH}_3(\mathbf{b})$	2.16(12)
$\text{CH}_3(\mathbf{c})$	2.18(6)
$\gamma\text{-H}$	4.86(1)
$m\text{-Ar-H}$	6.81(4)
$\text{-NH}$	12.25(1)

**Figura 2:** Asignación de señales de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) para **LH**.

### Ligantes $\beta$ -dicetiminato en el estudio de la química del Grupo 13.

El ligante  $^i\text{PrLH} = [\text{HN}(\text{Ar})\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})]$  ( $\text{Ar} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) ha sido el ligante de esta clase más utilizado en el estudio de la química de los elementos del grupo 13. Su uso ha permitido la estabilización de especies monoméricas  $^i\text{PrLE}$  ( $\text{E} = \text{Al},^{[10]} \text{Ga},^{[11]} \text{In},^{[12]} \text{Tl}^{[13]}$ ) poco usuales, las cuales contienen elementos del grupo 13 en estado de oxidación +1 con número de coordinación 2. El átomo del grupo 13 contenido en dichas especies, posee un par electrónico estereoquímicamente activo, por lo que es isoelectrónico a un carbeno singulete y podría actuar como una base de Lewis. Así, la reactividad de las especies  $^i\text{PrLE}$  ( $\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}$ ) hacia azidas,<sup>[14-18]</sup> alquinos,<sup>[19]</sup> fósforo blanco,<sup>[20]</sup> carbenos *N*-heterocíclicos y  $\text{N}_2\text{C}\Phi_2$ <sup>[21]</sup> ha sido explorada (Esquema 2). La estabilización proporcionada por el ligante  $\beta$ -dicetiminato ha permitido un amplio estudio de la química de coordinación de  $^i\text{PrLAl}$  y  $^i\text{PrLGa}$  como ligantes análogos a los carbenos-*N*-heterocíclicos en complejos de metales de transición.<sup>[22-28]</sup>



Esquema 2: Reactividad de  $i\text{PrLAl}$ .

Asimismo, el comportamiento como base de Lewis de  $i\text{PrLGa}$  ha resultado útil para la formación de enlaces donador-aceptor inusuales, como  $\text{Ga} \rightarrow \text{B}^{[29]}$  y  $\text{Ga} \rightarrow \text{P}^{[30]}$ . En este mismo sentido, se observó que el átomo de aluminio contenido en el complejo  $[i\text{PrLAlB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  (Figura 3) presenta un comportamiento dual, ya que actúa simultáneamente como un ácido y una base de Lewis, lo cual no había sido observado anteriormente.<sup>[31]</sup>

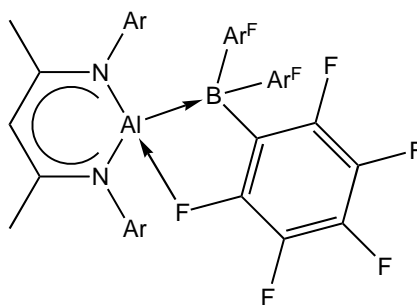


Figura 3:  $[i\text{PrLAlB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ .

Utilizando ligantes  $\beta$ -dicetiminato menos voluminosos, donde  $\text{Ar} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2^{[32]}$ ,  $3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3^{[33]}$  o  $2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3^{[34]}$ , ha sido posible estabilizar enlaces In-In en estado sólido. Sin embargo, estos enlaces homoatómicos son débiles y no se conservan en disolución.<sup>[36]</sup>

El ligante  ${}^{\text{IPr}}\text{LH}$  ha sido ampliamente utilizado por Roesky y colaboradores para la síntesis y estudio de la reactividad de hidruros, óxidos, hidróxidos y calcogenuros de aluminio, compuestos que se describirán en las siguientes secciones, dada su importancia para el presente trabajo.

## 2.2. Hidruros de Aluminio

Mientras que existe una gran cantidad de información sobre los hidruros de los metales de transición, debido a la importancia del enlace  $\text{M-H}$  en química organometálica y catálisis, sólo recientemente ha aumentado el interés en los hidruros de los metales representativos. A pesar de la importancia de estos hidruros en síntesis, particularmente como precursores para obtener otros hidruros metálicos o como agentes reductores para una gran variedad de sustratos orgánicos e inorgánicos, su química no ha sido estudiada tan ampliamente. El escaso número de informes sobre hidruros de los metales representativos puede relacionarse con su relativa inestabilidad térmica, así como con su alta sensibilidad al aire y al agua, lo cual hace difícil su síntesis y caracterización. Recientemente, mediante el diseño de ligantes adecuados se ha logrado estabilizar diversos hidruros metálicos, los cuales han encontrado aplicación como precursores para la fabricación de materiales sólidos con propiedades ópticas o eléctricas especiales o como agentes reductores selectivos.<sup>[35]</sup>

Los fragmentos  $\text{AlH}_n$  tienden a formar puentes  $\text{Al-H-Al}$ , llevando a la formación de especies diméricas,<sup>[36, 37]</sup> oligoméricas<sup>[38, 39]</sup> o poliméricas (Figura 4).<sup>[40]</sup> Mientras que el alano,  $\text{AlH}_3$ , forma una estructura polimérica,<sup>[40, 41]</sup> el aducto  $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{AlH}_3$ <sup>[42, 43]</sup> es una molécula discreta, la cual ha demostrado mayor utilidad en síntesis, debido a su mayor estabilidad térmica y solubilidad en disolventes orgánicos comunes.<sup>[35, 44-46]</sup>

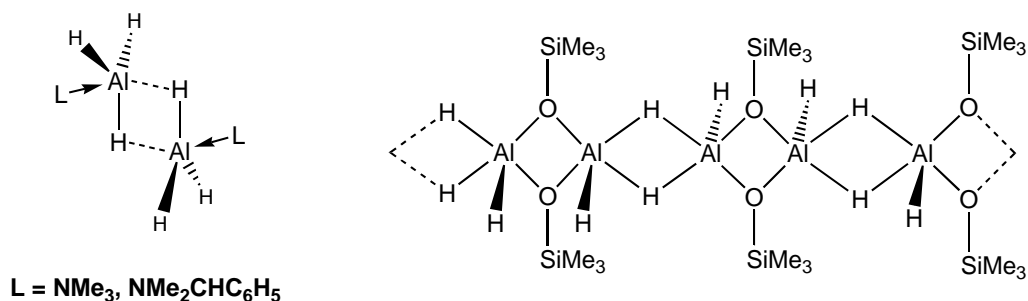
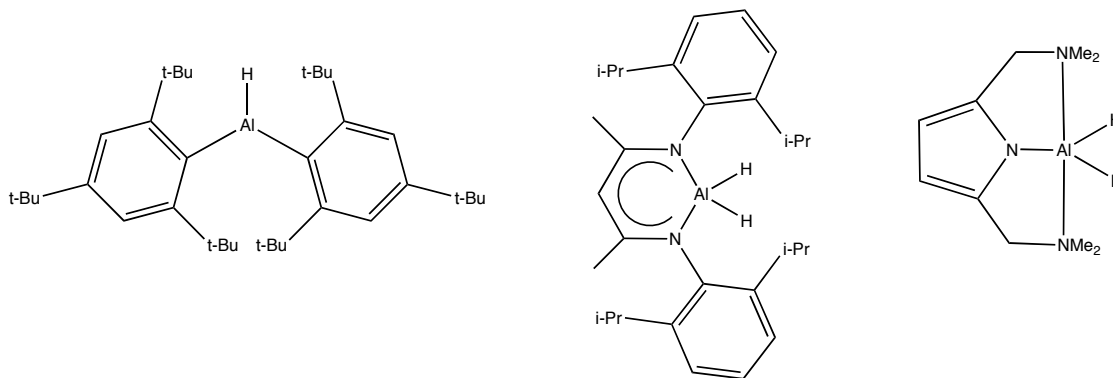


Figura 4: Estructuras diméricas y oligoméricas de los hidruros de aluminio.

Los llamados hidruros mixtos se forman mediante el reemplazo de uno o más ligantes hidruro por ligantes orgánicos, lo cual aumenta la estabilidad del compuesto. De este modo, la formación

de complejos con bases neutras,<sup>[36, 47-52]</sup> el uso de ligantes aniónicos voluminosos,<sup>[53-55]</sup> o la combinación de ambas estrategias, mediante una estabilización intramolecular (Figura 5)<sup>[37, 56-58]</sup> se encuentran entre las estrategias utilizadas para obtener especies discretas.



**Figura 5:** Hidruros de aluminio monoméricos.

En 1995 se informó sobre la síntesis y caracterización estructural del primer hidruro de aluminio monomérico  $(Ar^*)_2AlH$ , estabilizado por el ligante voluminoso  $Ar^* = 2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ , sin la presencia de una base de Lewis.<sup>[59]</sup> Dicho ligante  $Ar^*$  también permitió obtener el primer hidruro-halogenuro de aluminio  $Ar^*Al(H)Cl$ .<sup>[60]</sup> Posteriormente diversos ligantes voluminosos han sido utilizados para estabilizar hidruros de aluminio monoméricos, tales como  $Ar^*Al(H)N(SiMe_3)_2$ ,<sup>[61]</sup>  $[^i\text{Pr}]\text{LAIH}_2$ ,<sup>[62, 63]</sup>  $[\eta^1\text{-}3,5\text{-}(^t\text{Bu}_2\text{pz}(\mu\text{-Al})\text{H}_2)_2]$ ,<sup>[64]</sup>  $[\{2,5\text{-}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{C}_4\text{H}_2\text{N}\}AlH_2]$ ,<sup>[65]</sup>  $[\{\text{OCMeCHCMeN-Ar}\}_2AlH]$  ( $Ar = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ),<sup>[66]</sup>  $[(ArNCNAr)_2AlH]$  ( $Ar = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ),<sup>[67]</sup>  $[\{2\text{-}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{C}_4\text{H}_3\text{N}\}AlH]$ ,<sup>[68]</sup>  $[\{N(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\}AlH_2]$ ,  $[H_3Al\{N(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\}AlH_2]$  y  $[H_3Ga\{N(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\}AlH_2]$ <sup>[69]</sup> y  $[\{ArN(\text{SO}_2\text{-}p\text{-Tol})\}_2AlH]$  ( $Ar = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ).<sup>[70]</sup>

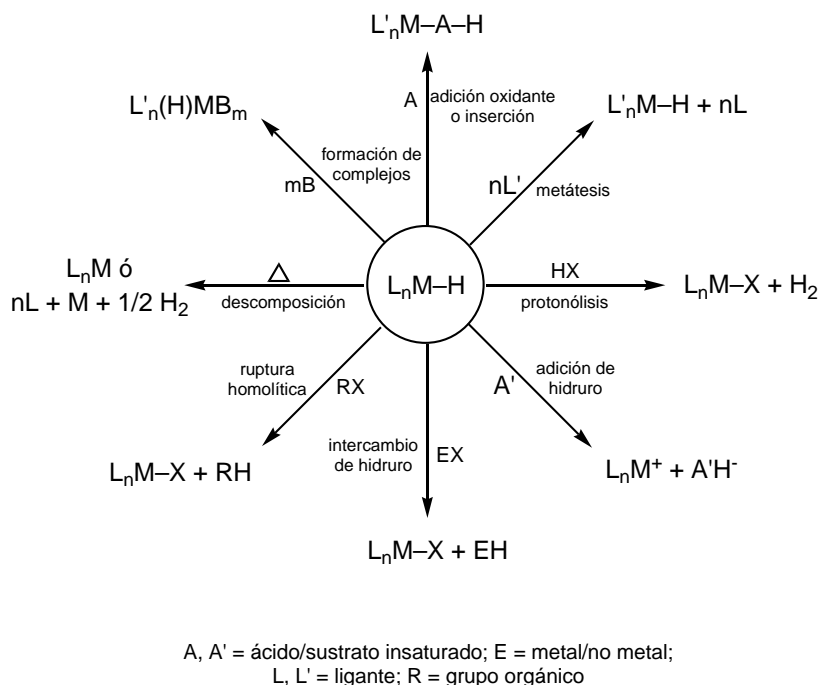
El estudio de la química de los hidruros de los metales de los grupos *s* y *p* se ha visto dominado por su actividad como agentes reductores. Sin embargo, un hidruro mixto  $L_nM\text{-H}$  puede participar en numerosas reacciones (Esquema 3), las cuales pueden clasificarse en alguna de tres clases:

- Ruptura del enlace  $M\text{-H}$
- Reacciones de metátesis, donde se conserva intacto el enlace  $M\text{-H}$ .
- Saturación de la esfera de coordinación del metal mediante agregación o formación de complejos con bases de Lewis.<sup>[35]</sup>

En este trabajo se estudiarán las reacciones de inserción, protonólisis e intercambio de hidruro de los hidruros de aluminio  $[LAIH_2]$  (**1**) y  $[\{LAl(H)\}_2(\mu\text{-O})]$  (**2**) ( $L = [N(Ar)C(Me)CHC(Me)N(Ar)]^-$ ,



Ar = 2,4,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) a fin de obtener alumoxanos y calcogenuros moleculares de aluminio, así como compuestos derivados de ellos, cuyo interés se discutirá en las siguientes secciones.



**Esquema 3:** Reacciones de los hidruros L<sub>n</sub>M-H.

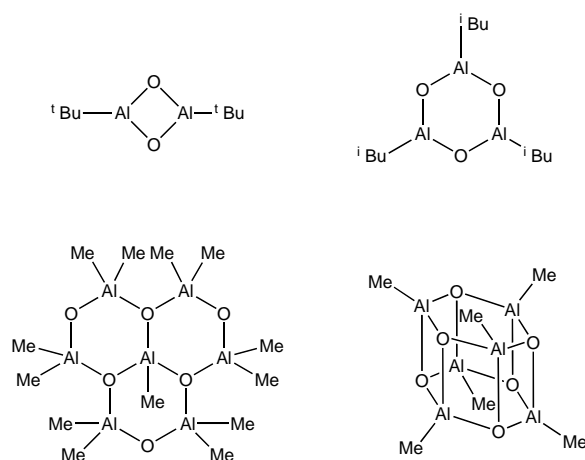
### 2.3. Alumoxanos e hidróxidos de aluminio

La química de los óxidos e hidróxidos metálicos y organometálicos moleculares es un campo que recientemente ha sido objeto de gran interés, debido a las aplicaciones potenciales de esta clase de compuestos como catalizadores, cocatalizadores y modelos para la fijación de catalizadores en superficies de óxidos.<sup>[71-76]</sup> Los hidróxidos de aluminio y alumoxanos juegan un papel importante en este campo, debido a su aplicación como cocatalizadores en la polimerización de una gran variedad de monómeros orgánicos.<sup>[77-82]</sup> En 1980 se descubrió la capacidad del metil-alumoxano (MAO) de actuar como un cocatalizador altamente activo en la polimerización de etileno y propileno con metalocenos del grupo 4 como catalizadores.<sup>[83]</sup> El papel del metil-alumoxano en la reacción de polimerización ha sido ampliamente estudiado,<sup>[83-86]</sup> sin embargo, la estructura molecular de la especie de alumoxano activa sigue siendo motivo de controversia.

Por otra parte, existe interés en la síntesis, caracterización estructural y estudio de la reactividad de los óxidos e hidróxidos metálicos solubles. Dicho interés se debe a que estos compuestos se consideran como las unidades moleculares simples que representan las unidades

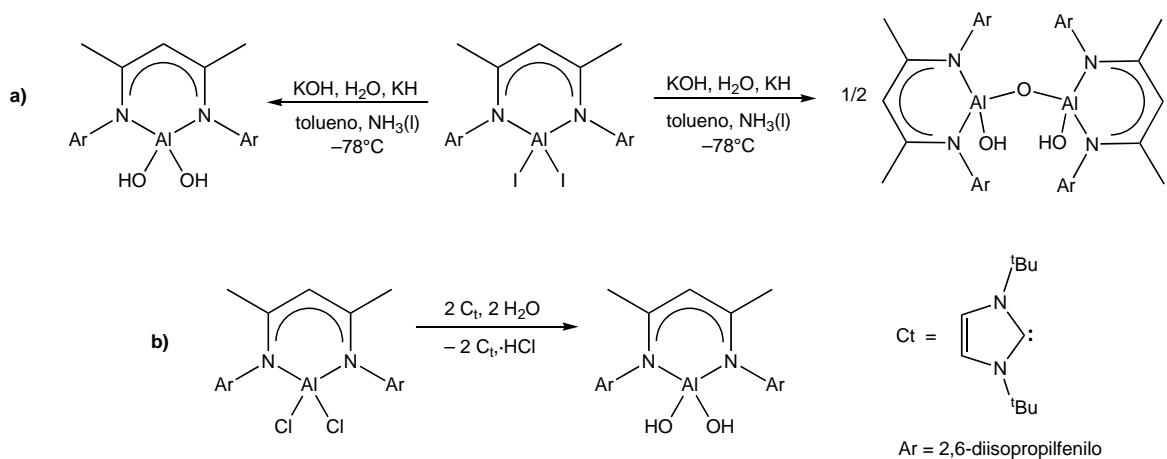
estructurales básicas presentes en los óxidos e hidróxidos metálicos que se encuentran en la naturaleza, en minerales tales como la bauxita  $[\text{AlO}_x(\text{OH})_{3-2x}]$ , la gibsita  $[\text{Al}(\text{OH})_3]$  y el corindón  $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ , entre otros.<sup>[87]</sup>

Los alumoxanos son compuestos que contienen unidades  $\text{Al-O-Al}$ ,<sup>[88, 89]</sup> las cuales tienden a asociarse, formando estructuras oligoméricas, debido al carácter electropositivo de los átomos de aluminio y a la capacidad donadora de los átomos de oxígeno (Figura 6).



**Figura 6:** Estructuras oligoméricas de diversos alquil-alumoxanos.

Así, la obtención de alumoxanos con un bajo grado de asociación en forma pura y cristalina, representa un enorme reto sintético.<sup>[90]</sup> El uso de ligandos orgánicos voluminosos ha llevado a la obtención y caracterización estructural de especies discretas. A fin de estabilizar los alumoxanos se han utilizado ligandos como  $-\text{C}_6\text{H}_2-2,4,6-\text{tBu}_3$ ,<sup>[91]</sup>  $-\text{CSi}(\text{Me})_3$ ,<sup>[92]</sup>  $-\text{O}_2\text{C}\Phi$ ,<sup>[93]</sup> ligandos pirazolatos,<sup>[64]</sup> y ligandos  $\beta$ -dicetiminato.<sup>[94-104]</sup> Los compuestos  $[\text{iPr}]\text{Al}(\text{OH})_2$ <sup>[94, 96]</sup> y  $[\{\text{iPr}\}\text{Al}(\text{OH})_2(\mu\text{-O})]$ ,<sup>[95]</sup> cuya síntesis y caracterización fueron informadas por H. W. Roesky y colaboradores, son los primeros ejemplos de hidróxidos de aluminio que contienen grupos  $-\text{OH}$  terminales. Sin embargo, la preparación de estos compuestos requiere de un sistema líquido bifásico de amoníaco/tolueno, a partir de  $[\text{iPr}]\text{AlI}_2$  como materia prima<sup>[94]</sup> o mediante el uso de  $[\text{iPr}]\text{AlCl}_2$  y carbenos *N*-heterocíclicos como aceptores de HCl (Esquema 4).<sup>[96]</sup> Cabe destacar que los informes de la síntesis de estos hidróxidos de aluminio utilizando un medio bifásico no indican claramente cuál es la modificación que debe hacerse a las condiciones de reacción, a fin de obtener únicamente  $[\text{iPr}]\text{Al}(\text{OH})_2$  o  $[\{\text{iPr}\}\text{Al}(\text{OH})_2(\mu\text{-O})]$ .<sup>[94, 95]</sup> Durante este trabajo se desarrollaron nuevas estrategias sintéticas que permiten obtener compuestos de este tipo en condiciones más fáciles de controlar y en mayor escala, a fin de estudiar su reactividad como precursores de complejos heterobimetálicos y otros derivados.



Esquema 4: Síntesis de  $[\text{iPr}^{\text{r}}\text{Al}(\text{OH})_2]$  y  $[\{\text{iPr}^{\text{r}}\text{Al}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$ : a) con  $[\text{iPr}^{\text{r}}\text{AlI}_2]$ , b) con  $[\text{iPr}^{\text{r}}\text{AlCl}_2]$ .

## 2.4. Calcogenuros de aluminio

El estudio de los compuestos de aluminio que contienen elementos pesados del grupo 16 es de gran interés debido a las aplicaciones que pueden tener como catalizadores y precursores para procesos de Deposición Química en fase Vapor (DQV).<sup>[105, 106]</sup> Sin embargo, estos compuestos han sido mucho menos estudiados que aquéllos que contienen enlaces Al-O, debido a la gran estabilidad termodinámica de estos últimos. Así, existen pocos ejemplos de compuestos que contienen unidades Al-E, en los cuales los átomos de calcógeno no se encuentran directamente unidos a grupos alquilo, arilo o trialquilililo.<sup>[55, 57, 64, 107-124]</sup> Se han observado tres distintos modos de agregación para las especies que contienen átomos de aluminio y calcógenos en proporción equimolar, dependiendo de la capacidad del átomo de calcógeno para formar puentes. En estos sistemas, los calcógenos pueden actuar como ligantes puente  $\mu$  o  $\mu_3$ , dependiendo del impedimento estérico causado por los sustituyentes unidos a los átomos de aluminio. De este modo, el núcleo  $(\text{AlE})_n$  puede ser plano cuadrado ( $n = 2$ ),<sup>[55, 114-118, 124]</sup> cúbico ( $n = 4$ )<sup>[114-118]</sup> o adoptar una estructura de tambor hexagonal ( $n = 6$ ) (Figura 7).<sup>[115]</sup>

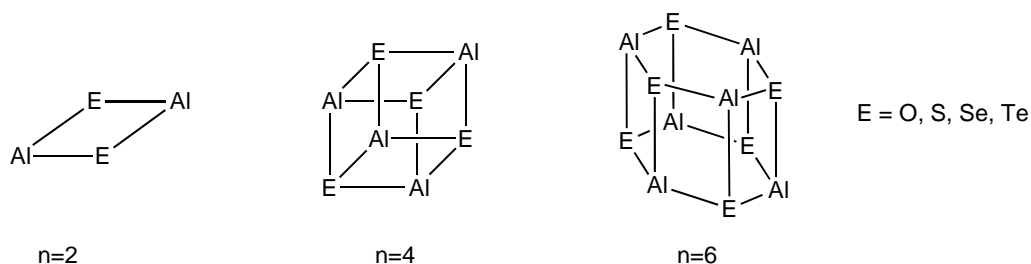


Figura 7: Esqueleto central observado en los calcogenuros de aluminio.

Se conocen otros ejemplos donde la proporción entre Al:E es distinta de uno, los cuales exhiben estructuras más complejas, como aquéllas que contienen unidades  $Al_4E_6$  y poseen estructuras similares a la del adamantano<sup>[120-122]</sup> y el único polisulfuro conocido  $[LAl\{\mu-(S_3)\}AlL]$ , donde la estructura central es un anillo  $Al_2S_6$  (Figura 8).<sup>[125]</sup>

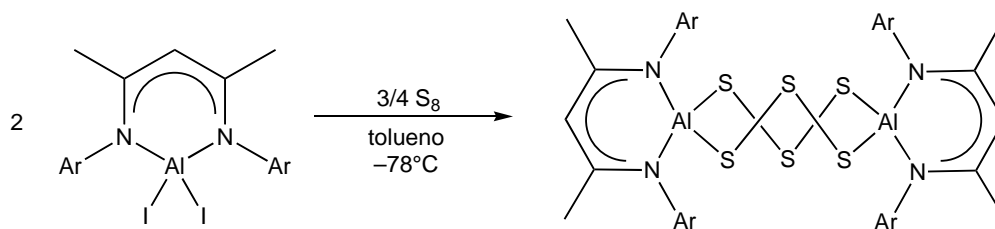
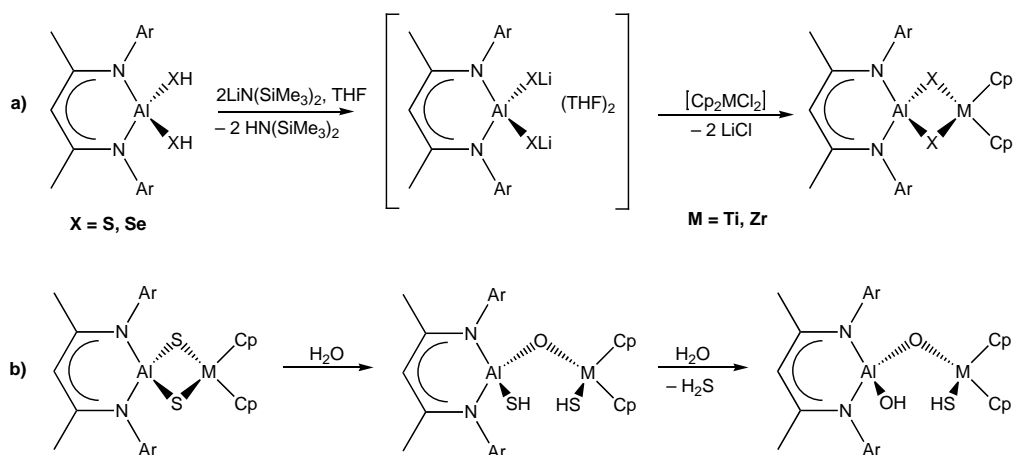


Figura 8:  $[LAl\{\mu-(S_3)\}AlL]$ .

Los compuestos moleculares de tipo M-XH (X = O, S, Se) representan, en cierto sentido, los análogos moleculares más sencillos de las formas en que se encuentran los metales en la naturaleza. Para la síntesis de este tipo de compuestos, es necesario elegir cuidadosamente los ligantes apropiados, así como las condiciones de reacción adecuadas: disolvente, temperatura, base y catalizador.<sup>[90]</sup> El uso de ligantes  $\beta$ -dicetiminato ha demostrado su utilidad para prevenir la oligomerización de las especies mencionadas, de modo que ha sido posible obtener los calcogenuros  $[{}^iPrLAl(XH)_2]$  (X = S, Se),<sup>[62, 123]</sup>  $[{}^iPrLAl(SeH)_2(\mu-Se)]$ ,<sup>[62]</sup>  $[({}^iPrLAl)(\mu-Y)]_2$  (Y = S, Se, Te)<sup>[124]</sup> y  $[LAl\{\mu-(S_3)\}AlL]$ .<sup>[125]</sup>

Además, empleando los compuestos  $[{}^iPrLAl(XH)_2]$  (X = S, Se) ha sido posible obtener complejos heterobimetálicos del tipo  $[{}^iPrLAl(\mu-X)_2MCp_2]$  (M = Ti, Zr)<sup>[126, 127]</sup> y  $[{}^iPrLAl(\mu-X)_2GeR_2]$  (R = Me,  $\Phi$ ).<sup>[127]</sup> Los complejos  $[{}^iPrLAl(\mu-S)_2MCp_2]$  (M = Ti, Zr) reaccionan con agua mediante un ataque nucleofílico, causando la apertura del anillo de cuatro miembros y dando lugar a compuestos del tipo  $[({}^iPrLAl(XH))(\mu-O)\{M(SH)Cp_2\}]$ , donde X puede ser oxígeno o azufre, dependiendo del grado de hidrólisis (Esquema 5). Estos compuestos heterobimetálicos son de interés, ya que se ha demostrado su utilidad como catalizadores en procesos de polimerización.<sup>[128]</sup>



**Esquema 5:** a) Síntesis de  $[\text{iPr}]\text{LAl}(\mu\text{-X})_2\text{MCp}_2$ , b) Hidrólisis controlada de  $[\text{iPr}]\text{LAl}(\mu\text{-S})_2\text{MCp}_2$ .

## 2.5. Alúminas fluoradas e hidroxifluoruros de aluminio

Diversos óxidos metálicos, entre ellos la alúmina, se utilizan como catalizadores en reacciones de alquilación aromática,<sup>[129, 130]</sup> intercambio de halógenos en clorofluorocarburos (CFC) e hidrofurocarburos (HFC),<sup>[131, 132]</sup> polimerización e isomerización.<sup>[133-135]</sup> Las alúminas más utilizadas en estos procesos son  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , las cuales se clasifican como alúminas no-estequiométricas, ya que contienen una cantidad significativa de protones. Debido a la presencia de estos protones, las superficies de estas alúminas poseen grupos hidroxilo unidos a átomos de aluminio que poseen diferentes geometrías de coordinación.<sup>[136]</sup> Se sabe que el número y fuerza de los centros ácidos de Lewis ( $\text{Al}^{3+}$ ) y Brönsted ( $\text{-OH}$ ) presentes en la superficie del material, así como la estructura del mismo, son factores que influyen directamente en su actividad catalítica.<sup>[137]</sup> Así, la incorporación de un anión electronegativo, tal como el fluoruro, debería aumentar la actividad catalítica del óxido metálico, al favorecer sus propiedades ácidas mediante dos mecanismos:<sup>[129, 130,</sup>

132]

- La formación de centros ácidos de Lewis más fuertes como resultado directo de la introducción de los átomos de flúor.
- La fluoración lleva a la formación de centros ácidos de Brönsted al debilitar el enlace O–H de los grupos hidroxilo que se encuentren próximos a los átomos de flúor.<sup>[135]</sup>

Es posible obtener alúminas fluoradas catalíticamente activas utilizando diversos métodos de fluoración, utilizando agentes tales como flúor gaseoso,<sup>[138]</sup> ácido fluorhídrico,<sup>[139, 140]</sup> HFC,<sup>[141]</sup> HCFC<sup>[142, 143]</sup> y fluoruro de amonio en disolución acuosa.<sup>[144, 145]</sup> Sin embargo, se ha observado que la estructura de los fluoruros e hidroxifluoruros de aluminio así obtenidos, depende del agente

fluorante utilizado en su proceso de síntesis.<sup>[136]</sup> A pesar de las numerosas investigaciones realizadas, no ha sido posible explicar cuál es el papel que los agentes fluorantes juegan en la formación de determinadas estructuras de los materiales fluorados. La caracterización estructural de las alúminas fluoradas es muy importante, ya que permitiría establecer una relación entre su estructura y sus propiedades catalíticas, pues se sabe que la modificación del entorno de coordinación de los átomos de aluminio tiene un efecto importante en su actividad catalítica.<sup>[146]</sup>

A fin de resolver este problema, se han realizado algunos estudios utilizando materiales fluorados cristalinos, con el objetivo de establecer una relación entre la cantidad y localización de los grupos -OH en la red de óxido fluorado y las propiedades ácidas del material; ya que estas características juegan un papel determinante en la actividad catalítica de los hidroxifluoruros metálicos.<sup>[147]</sup>

Así, sería deseable modular las propiedades ácidas de las alúminas fluoradas utilizadas en catálisis mediante un diseño racional de estos materiales, controlando la proporción y fuerza de los centros ácidos de Lewis y Brönsted, es decir, la proporción de átomos de flúor y grupos hidroxilo presentes en el material.<sup>[147]</sup> Este objetivo podría alcanzarse mediante el uso de precursores moleculares solubles para el diseño de alúminas fluoradas catalíticamente activas.

A fin de sintetizar estos fluoruros solubles se ha aplicado la misma estrategia utilizada para la síntesis de alumoxanos y calcogenuros de aluminio: la incorporación de ligantes orgánicos voluminosos alrededor del átomo metálico, los cuales no solamente mejoran su solubilidad en disolventes orgánicos, sino que además evitan la oligomerización de estos compuestos.<sup>[148]</sup> Los agentes fluorantes  $\text{Me}_3\text{SnF}$  y  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  se han utilizado en la síntesis de los fluoruros de aluminio  $[(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N})_2(\text{CH}_2)_3\text{AlF}(\text{NMe}_3)]^{[113]}$  y  $[\text{PrLAIF}_2]^{[149]}$  a partir de los hidruros correspondientes. La solubilidad de estos fluoruros ha permitido explorar su reactividad e incluso desarrollar aplicaciones de estos compuestos, especialmente en catálisis homogénea.<sup>[148]</sup>

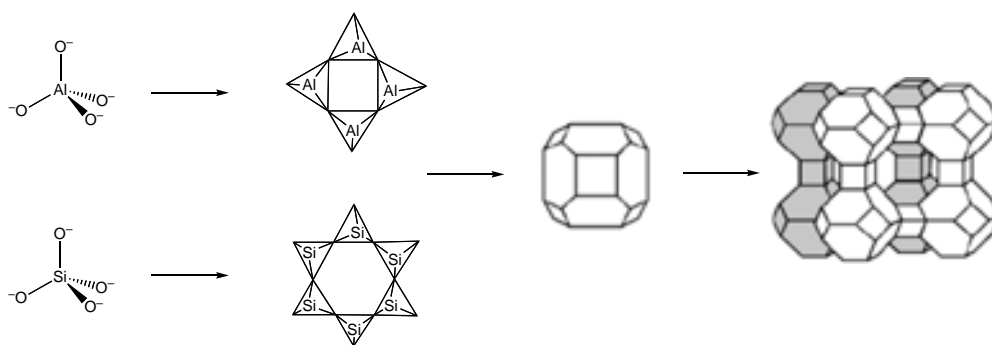
## 2.6. *Compuestos que contienen unidades Al-O-Si*

Los aluminosilicatos metálicos son compuestos que se encuentran abundantemente en la naturaleza, conformando minerales como la gismondina,  $[\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ ,<sup>[150]</sup> y zeolitas naturales, como la cancrinita  $[\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\cdot\text{CaCO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  y la sodalita  $[\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ .<sup>[151]</sup> Tanto las zeolitas naturales como las sintéticas han encontrado diversas aplicaciones como intercambiadores iónicos, catalizadores ácido-base, mallas moleculares, soportes para catalizadores metálicos y en adsorción de gases.<sup>[152-154]</sup> Así, la búsqueda de materiales con estructuras similares a las de las

zeolitas ha atraído gran interés. Sin embargo, las metodologías sintéticas disponibles no permiten un control de la distribución de los átomos en los productos finales, ya que generalmente se utilizan métodos solvotérmicos o hidrotérmicos, en los que se mezclan un precursor metálico, un ligante y un compuesto orgánico o inorgánico, cuya función será la de dirigir la estructura del producto. Dicha mezcla se calienta en un reactor cerrado durante varios días y finalmente se deja enfriar lentamente a fin de permitir la cristalización del sólido obtenido. Por tanto, sería deseable obtener compuestos moleculares diseñados racionalmente, los cuales podrían utilizarse como modelos moleculares de los materiales tipo zeolita.<sup>[155]</sup>

Los compuestos moleculares análogos a las zeolitas poseen propiedades interesantes, ya que combinan las propiedades de “estado sólido” de los esqueletos  $AlSi_xO_y$  con la solubilidad en disolventes orgánicos, lo cual los hace útiles como modelos de este tipo de materiales, además de potenciales precursores para el diseño de materiales sintéticos de esta clase (Figura 9).

Un número considerable de aluminosiloxanos y aluminosilicatos moleculares ha sido obtenido a partir de halogenuros, calcogenuros, hidruros o compuestos organometálicos de aluminio.<sup>[156-162]</sup> Los aluminosilicatos moleculares constituyen modelos más adecuados de las zeolitas que los aluminosiloxanos, y además representan una buena opción como precursores para la obtención de materiales. Ya que los aluminosilicatos contienen fragmentos  $-SiO_4$ , su descomposición térmica permite obtener materiales con menor contenido de carbono que aquéllos que podrían obtenerse utilizando aluminosiloxanos, precursores que contienen enlaces  $Si-C$ .<sup>[163, 164]</sup>

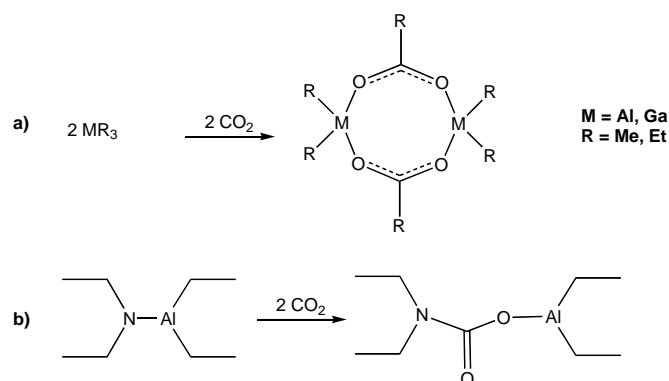


**Figura 9:** Representación esquemática de la formación de zeolitas a partir de unidades  $TO_4$ .

## 2.7. Activación de $CO_2$

El dióxido de carbono es una de las fuentes más abundantes de carbono, cuya utilización como un bloque  $C_1$  es posible.<sup>[165]</sup> Durante la década pasada, hubo numerosos informes sobre la activación catalítica de  $CO_2$  asistida por metales de transición, así como numerosas revisiones sobre la reactividad del dióxido de carbono unido a un centro metálico.<sup>[166-169]</sup> Sin embargo, el

número de informes sobre activación de  $\text{CO}_2$  promovida por elementos representativos es comparativamente muy reducido.<sup>[170, 171]</sup> En el caso de los compuestos de aluminio, se sabe que el dióxido de carbono puede insertarse en los enlaces  $\text{Al-C}$ <sup>[172-174]</sup> y  $\text{Al-N}$ ,<sup>[175]</sup> formando los correspondientes compuestos carboxilato o carbamato (Esquema 6). Recientemente, ha habido reportes sobre la actividad catalítica de varios compuestos de aluminio en la copolimerización de epóxidos y  $\text{CO}_2$ .<sup>[176-179]</sup>



**Esquema 6:** Inserción de  $\text{CO}_2$  en los enlaces **a)**  $\text{Al-C}$  y **b)**  $\text{Al-N}$ .

La hidrogenación de  $\text{CO}_2$  para formar ácido fórmico es una de las estrategias más prometedoras hacia el uso del dióxido de carbono como una materia prima  $\text{C}_1$ .<sup>[180]</sup> Mientras la inserción de  $\text{CO}_2$  en un enlace metal-hidruro es una reacción bien conocida para complejos de metales de transición, existe un número muy reducido de estudios de esta reacción cuando se trata de compuestos de metales del bloque *p*.<sup>[66, 181]</sup>

No existe todavía un método para reducir  $\text{CO}_2$  a gran escala, de modo que el estudio de los mecanismos involucrados en la activación estequiométrica de  $\text{CO}_2$  es esencial para la comprensión de sus principios, ya que con base en ellos, sería posible desarrollar procesos catalíticos eficientes. La obtención de sistemas catalíticos basados en compuestos de aluminio es deseable, debido a que su costo sería mucho menor, comparado con los sistemas catalíticos tradicionales que contienen metales de transición.



### 3. Hipótesis

La estabilización electrónica y protección estérica proporcionadas por el ligante  $\beta$ -dicetiminato **L** ( $\mathbf{L} = [\text{HC}(\text{CMeNAr})_2]^-$ , Ar = 2,4,6-trimetilfenilo), permitirán obtener alumoxanos y calcogenuros de aluminio moleculares funcionalizados con fórmula general  $[\{\text{LAl}(\text{XH})\}_2(\mu\text{-Y})]$  (X, Y = O, S, Se) en condiciones suaves. Además, el uso de este ligante permitirá explorar la reactividad de los grupos funcionales terminales para la síntesis de anillos inorgánicos.

#### 4. Objetivos

##### Objetivo general

Estudiar la reactividad de los compuestos con fórmula general  $[\{LAl(XH)\}_2(\mu-Y)]$  ( $X = Y$ ,  $X = O$ ,  $S$ ,  $Se$ ;  $X \neq Y$ ,  $X = S$ ,  $Se$ ;  $Y = O$ ), así como de los hidruros de aluminio  $[LAlH_2]$  (**1**) y  $[\{LAl(H)\}_2(\mu-O)]$  (**2**) ( $L = [HC(CMeNAr)_2]^-$ ,  $Ar = 2,4,6$ -trimetilfenilo).

##### Objetivos específicos

- Desarrollar estrategias sintéticas para la preparación de hidruros, hidróxidos, hidrosulfuros e hidroselenuros de aluminio estabilizados con ligantes  $\beta$ -dicetiminato.
- Utilizar los compuestos de aluminio obtenidos para la síntesis de heterociclos inorgánicos.

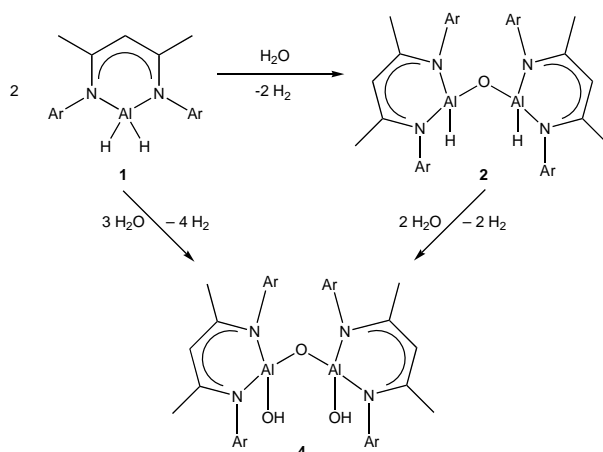
## 5. Discusión de resultados

### 5.1. Obtención de alumoxanos funcionalizados y sistemas análogos

Los compuestos  $[\{LAl(XH)\}_2(\mu-Y)]$  ( $X = Y$ ,  $X = O, S, Se$ ;  $X \neq Y$ ,  $X = S, Se$ ;  $Y = O$ ) (**3–7**) se obtuvieron ya sea mediante reacciones de hidrólisis controlada o de inserción del calcógeno correspondiente a los hidruros  $[LAlH_2]$  (**1**) o  $[\{LAl(H)\}_2(\mu-O)]$  (**2**). Los compuestos **2–7** son solubles en los disolventes orgánicos comunes, tales como tolueno, benceno, cloroformo y THF.

#### 5.1.1. Reacciones de hidrólisis controlada

El Esquema 7 muestra las reacciones de hidrólisis controlada que llevan a la obtención de los compuestos  $[\{LAl(H)\}_2(\mu-O)]$  (**2**) y  $[\{LAl(OH)\}_2(\mu-O)]$  (**4**).



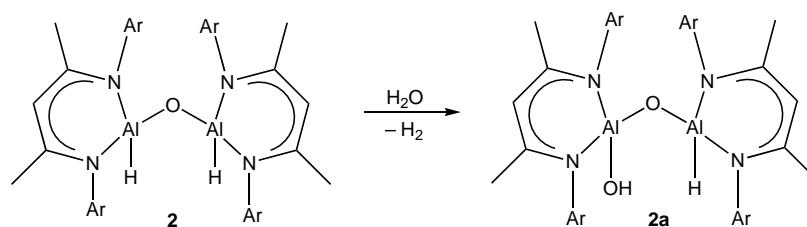
Esquema 7: Síntesis de **2** y **4** mediante hidrólisis controlada.

El hidruro  $[LAlH_2]$  (**1**) reacciona rápidamente con 0.5 equivalentes de agua a temperatura ambiente, obteniéndose  $[\{LAl(H)\}_2(\mu-O)]$  (**2**) con rendimiento de 90%. El espectro de IR de **2** muestra la vibración de elongación Al–H en  $\tilde{\nu} = 1799 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que su espectro de masas (EM-IE) exhibe un pico correspondiente a  $[M^+-H]$  ( $738 \text{ m/z}$ ), indicando la formación del alumoxano-hidruro. En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  es posible observar la señal correspondiente al hidruro Al–H en 4.99 ppm.

A su vez, el compuesto **2** reacciona en tolueno con dos equivalentes de agua, formando  $[\{LAl(OH)\}_2(\mu-O)]$  (**4**) con buen rendimiento (82%). El compuesto **4** también puede obtenerse mediante la reacción de **1** en tolueno con 1.5 equivalentes de agua a temperatura ambiente (rendimiento = 73%). El espectro de masas (EM-IE) de **4** exhibe un pico correspondiente a  $[M^+-H]$  ( $770 \text{ m/z}$ ), mientras que su espectro de IR muestra la vibración correspondiente al fragmento AlO–

H en  $\tilde{\nu} = 3650 \text{ cm}^{-1}$ . El protón de este fragmento exhibe una señal en el espectro de RMN en  $-0.64 \text{ ppm}$ . La fácil hidrólisis de **1**, para formar los alumoxanos **2** y **4**, contrasta significativamente con las condiciones de reacción requeridas para la síntesis del compuesto análogo  $[\text{Pr}^{\text{I}}\text{Al}(\text{OH})_2(\mu\text{-O})]$ , las cuales consisten de un sistema bifásico amoníaco/tolueno, utilizando  $[\text{Pr}^{\text{I}}\text{AlI}_2]$  como materia prima.<sup>[95]</sup>

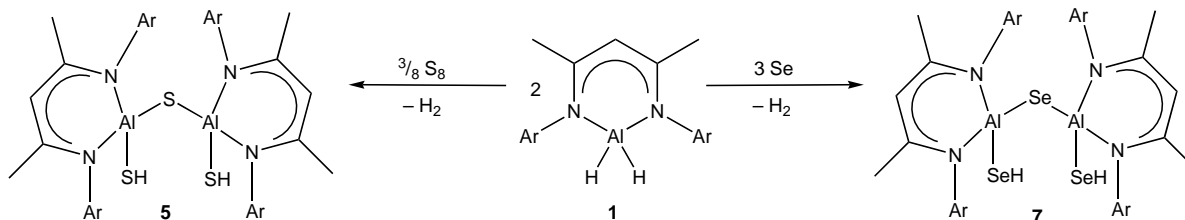
Cabe señalar que mediante RMN de  $^1\text{H}$  fue posible identificar el intermediario  $[\{\text{Al}(\text{H})\}(\mu\text{-O})\{\text{OH}(\text{Al})\}]$  (**2a**) en la reacción de hidrólisis controlada del hidruro **2** para formar el compuesto **4** (Esquema 8). Dicho espectro exhibe dos señales correspondientes a los protones en las posiciones  $\gamma$  de las dos unidades  $\beta$ -dicetiminato distintas ( $4.87$  y  $4.92 \text{ ppm}$ ). Además, se observa una señal en  $-0.40 \text{ ppm}$ , correspondiente a un grupo  $-\text{OH}$  unido a uno de los átomos de aluminio.



Esquema 8: Hidrólisis parcial de **2**.

### 5.1.2. Reacciones de inserción de calcógenos

El Esquema 9 muestra las reacciones de inserción de calcógenos que llevan a la obtención de los compuestos  $[\{\text{Al}(\text{SH})\}_2(\mu\text{-S})]$  (**5**) y  $[\{\text{Al}(\text{SeH})\}_2(\mu\text{-Se})]$  (**7**).



Esquema 9: Síntesis de **5** y **7** mediante reacciones de inserción de calcógenos.

Es posible obtener los compuestos  $[\{\text{Al}(\text{SH})\}_2(\mu\text{-S})]$  (**5**) y  $[\{\text{Al}(\text{SeH})\}_2(\mu\text{-Se})]$  (**7**) mediante la inserción del calcógeno correspondiente al hidruro  $[\text{AlH}_2]$  (**1**), mientras que los compuestos  $[\{\text{Al}(\text{SH})\}_2(\mu\text{-O})]$  (**3**) y  $[\{\text{Al}(\text{SeH})\}_2(\mu\text{-O})]$  (**6**) se obtienen mediante la misma reacción, empleando el hidruro  $[\{\text{Al}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})]$  (**2**).

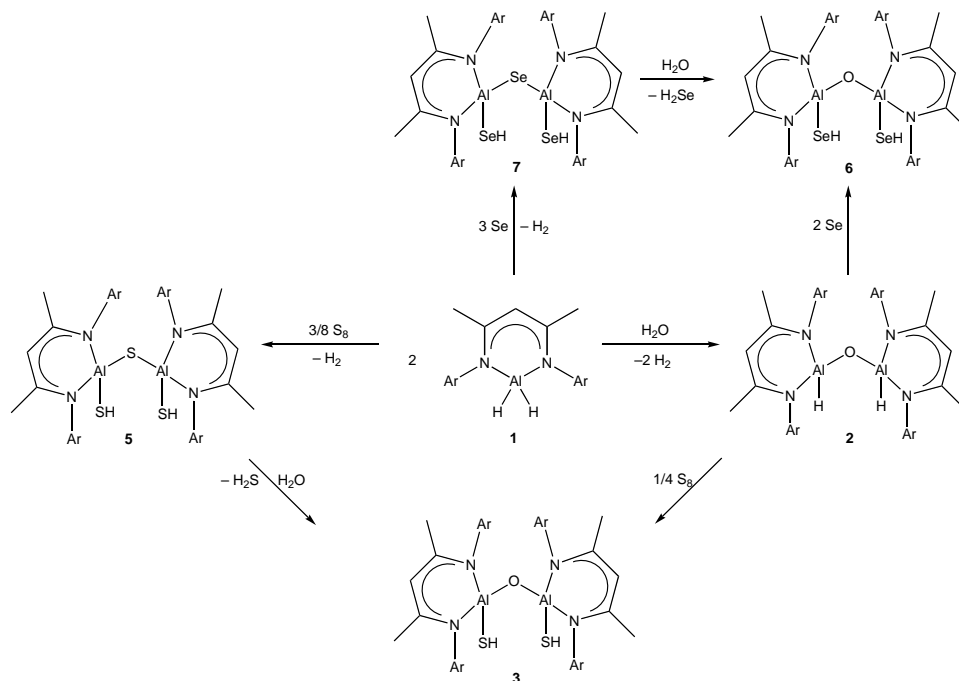
La reacción del hidruro **1** con 1.5 equivalentes de azufre elemental o selenio rojo a temperatura ambiente permite obtener  $[\{\text{Al}(\text{SH})\}_2(\mu\text{-S})]$  (**5**) (rendimiento = 75%) y  $[\{\text{Al}(\text{SeH})\}_2(\mu\text{-Se})]$  (**7**) (rendimiento = 67%), respectivamente. En contraposición con lo informado para los compuestos análogos  $[\{\text{Al}(\text{XH})\}_2(\mu\text{-Y})]$  ( $\text{X} = \text{Y} = \text{S}, \text{Se}$ ), no se encontró evidencia alguna de la formación de los hidrocalcogenuros de aluminio  $[\text{Al}(\text{XH})_2]$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ), además de que no se requiere de la presencia de  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  para catalizar la formación de **5**.<sup>[123]</sup> Por el contrario, la adición de  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  a temperatura ambiente provoca una significativa disminución del rendimiento de **5** (36%), formando  $[\{\text{Al}(\mu\text{-S})\}_2]$  como único subproducto.

La vibración de elongación  $\text{AlS-H}$  del compuesto **5** se observa en  $\tilde{\nu} = 2559 \text{ cm}^{-1}$  en el espectro de IR, mientras que en  $\tilde{\nu} = 2308 \text{ cm}^{-1}$  aparece la vibración correspondiente al fragmento  $\text{AlSe-H}$  del compuesto **7**. Los espectros de RMN  $^1\text{H}$  exhiben las señales correspondientes a  $\text{Al-XH}$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ), en  $-0.81 \text{ ppm}$  para el compuesto **5** y en  $-2.68 \text{ ppm}$  para el compuesto **7**. El espectro de RMN  $^{77}\text{Se}$  de **7** exhibe dos señales en proporción 1:2, en  $-414$  y  $-339 \text{ ppm}$ , las cuales fueron asignadas a los grupos  $\text{Al}(\mu\text{-Se})\text{-Al}$  y  $\text{Al-SeH}$ , respectivamente. En el espectro de RMN  $^{27}\text{Al}$  de **7** es posible observar una señal en  $122 \text{ ppm}$ , correspondiente a los átomos de aluminio tetracoordinados.<sup>[182]</sup> El espectro de masas (EM-IE) de **5** exhibe un pico en  $819 \text{ m/z}$ , correspondiente al ion molecular, mientras que en el espectro de **7** no es posible observar dicho fragmento. En este caso se observan dos picos que corresponden a los fragmentos  $[\text{Al}(\text{Se})\text{SeH}^+]$  ( $521 \text{ m/z}$ ) y  $[\text{AlSeH}^+]$  ( $441 \text{ m/z}$ ), cuya observación sugiere una menor estabilidad del fragmento  $\text{Al-Se-Al}$ , en comparación con las unidades  $\text{Al-Y-Al}$  ( $\text{Y} = \text{O}, \text{S}$ ).

Los compuestos **5** y **7** son sensibles a la humedad, de modo que ambos reaccionan fácil y selectivamente con un equivalente de agua, intercambiando únicamente el calcógeno puente de la unidad  $\text{Al-Y-Al}$ , para formar los compuestos  $[\{\text{Al}(\text{SH})\}_2(\mu\text{-O})]$  (**3**) y  $[\{\text{Al}(\text{SeH})\}_2(\mu\text{-O})]$  (**6**), donde cada átomo de aluminio se encuentra unido a dos calcógenos distintos y de los cuales no se conocen antecedentes. Los alumoxanos **3** y **6** pueden obtenerse también mediante la reacción del hidruro **2** con dos equivalentes de azufre elemental o selenio rojo en tolueno para formar los primeros alumoxanos conocidos que poseen grupos  $-\text{XH}$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ) terminales (Esquema 10).

El espectro de IR de **3** muestra la vibración de elongación  $\text{AlS-H}$  en  $\tilde{\nu} = 2561 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que la vibración  $\text{Al-SeH}$  de **6** se observa en  $\tilde{\nu} = 2310 \text{ cm}^{-1}$ . En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  es posible observar la señal correspondiente a los fragmentos  $\text{Al-XH}$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ) en  $-1.47 \text{ ppm}$  para **3** y  $-3.45 \text{ ppm}$  en el caso de **6**. El espectro de RMN  $^{77}\text{Se}$  de **6** exhibe una señal en  $-419.2 \text{ ppm}$ , correspondiente al átomo de selenio del grupo  $\text{Al-SeH}$ . El espectro de masas (EM-IE) de **3** exhibe

un pico en 802  $m/z$ , correspondiente a  $[M^+-H]$ , mientras que en el espectro de **6** sólo es posible observar un pico en 737  $m/z$ , que corresponde a la unidad  $[LAl-O-Al]$ . La pérdida de dos unidades  $[-SeH]$  muestra la relativa inestabilidad del enlace Al-Se.



**Esquema 10:** Rutas de síntesis de **3** y **6**.

Debido a la cercanía con los centros ácidos de Lewis de  $Al^{3+}$ , los grupos  $-XH$  deberían actuar como ácidos de Brønsted, de modo que se esperaría que las señales correspondientes en el espectro de RMN  $^1H$  aparecieran a campo bajo.<sup>[95]</sup> Sin embargo, los desplazamientos químicos de las señales correspondientes a los grupos  $-XH$  en los compuestos **3–7** aparecen a campo alto. Esta observación ya había sido hecha para los compuestos  $[^{iPr}LAl(SeH)_2]$  ( $-2.82$  ppm),  $[\{^{iPr}LAl(SeH)\}_2(\mu-Se)]$  ( $-2.83$  ppm)<sup>[62]</sup> y  $[\{^{iPr}LAl(OH)\}_2(\mu-O)]$  ( $-0.30$  ppm).<sup>[95]</sup> Cálculos realizados para este último compuesto mostraron que los protones de los grupos terminales  $-OH$  se encuentran rodeados por la densidad electrónica  $\pi$  de los anillos aromáticos pertenecientes al ligante  $\beta$ -dicetiminato, lo cual provoca un apantallamiento inusual, que es la causa de la aparición de sus señales a campo alto en el espectro de RMN  $^1H$ .<sup>[95]</sup> Como ya se ha mencionado, las señales alrededor de 5 ppm, correspondientes al protón en la posición  $\gamma$  del ligante  $\beta$ -dicetiminato, son útiles para identificar y comprobar la pureza de los compuestos de aluminio obtenidos (Tabla 1).

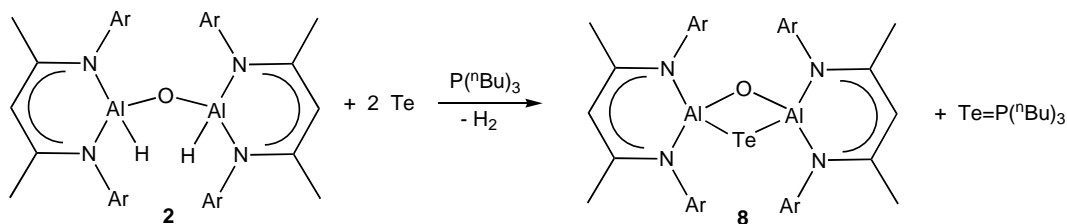
Compuesto	$\gamma$ -H	$\delta(-XH)$
LH	4.86	-
$[\{LAl(H)\}_2(\mu-O)]$ ( <b>2</b> )	4.95	-
$[\{LAl(SH)\}_2(\mu-O)]$ ( <b>3</b> )	4.92	-1.47
$[\{LAl(OH)\}_2(\mu-O)]$ ( <b>4</b> )	4.82	-0.64
$[\{LAl(SH)\}_2(\mu-S)]$ ( <b>5</b> )	4.86	-0.83
$[\{LAl(SeH)\}_2(\mu-O)]$ ( <b>6</b> )	4.95	-3.45
$[\{LAl(SeH)\}_2(\mu-Se)]$ ( <b>7</b> )	4.87	-2.68

**Tabla 1:** Desplazamientos químicos (en ppm) para **LH** y los compuestos **2–7**.

Cabe destacar que únicamente el espectro de RMN  $^{27}Al$  de  $[\{LAl(SeH)\}_2(\mu-Se)]$  (**7**) exhibe una señal en 122 ppm, correspondiente a los átomos de aluminio tetracoordinados, unidos a un ligante  $\beta$ -dicetiminato y dos átomos de selenio. En los espectros correspondientes de los compuestos **2–6** no fue posible identificar señal alguna. Este fenómeno ya ha sido observado con anterioridad, ya que las señales en los espectros de RMN  $^{27}Al$  suelen ser muy anchas, debido al momento cuadrupolar de este núcleo.<sup>[182]</sup>

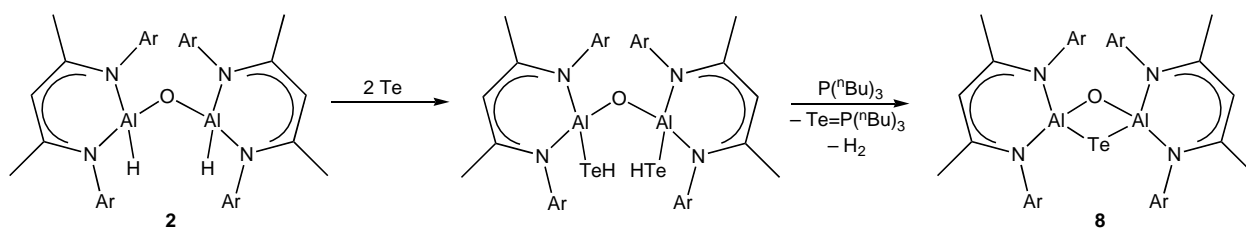
*Reacción de  $[\{LAl(H)\}_2(\mu-O)]$  (**2**) con telurio elemental.*

Con base en los resultados obtenidos y dado que no se conocen ejemplos de compuestos que contengan la unidad Al–TeH, se intentó la inserción de este calcógeno en el enlace Al–H presente en **2**, a fin de obtener el compuesto  $[\{LAl(TeH)\}_2(\mu-O)]$ . Sin embargo, la reacción entre el compuesto **2** y telurio elemental procede únicamente en presencia de  $^nBu_3P$  como activador, obteniéndose  $[LAl(\mu-O)(\mu-Te)Al]$  (**8**) como único producto (Esquema 11). El espectro de RMN  $^1H$  de **8** muestra las señales correspondientes al ligante  $\beta$ -dicetiminato, con una señal característica para el protón  $\gamma$ -H en 4.89 ppm. En el espectro de masas (EM-IE) de **8** es posible observar el pico correspondiente al ión molecular en 866  $m/z$ .



**Esquema 11:** Síntesis de  $[LAl(\mu-O)(\mu-Te)Al]$  (**8**).

Durante la síntesis del compuesto **5** se observó que la adición de  $P(NMe_2)_3$  lleva a una disminución en el rendimiento, debido a la formación de  $[{LAl}(\mu-S)]_2$  como único subproducto. Con base en esta observación y tomando en cuenta la labilidad de los enlaces  $Te-H$ , se consideró la posibilidad de que el compuesto **8** se formara mediante la ciclización del compuesto  $[{LAl}(TeH)]_2(\mu-O)$ , debido a la presencia de la fosfina  ${}^nBu_3P$  (Esquema 12).



**Esquema 12:** Propuesta de formación de  $[LAl(\mu-O)(\mu-Te)Al]$  (**8**).

Sin embargo, esta propuesta fue descartada, ya que no se observó reacción alguna entre el compuesto **2** y dos equivalentes de telurio elemental en ausencia de fosfina. Esta reacción fue seguida mediante RMN  ${}^1H$  en  $C_6D_6$  y Tolueno- $d_3$ , calentando durante una hora a  $50^\circ C$  y  $80^\circ C$ , respectivamente. En ambos casos se observaron únicamente las señales correspondientes al compuesto **2**. Con base en estas observaciones es posible concluir que el telurio elemental no es tan reactivo como los otros calcógenos utilizados, de modo que únicamente reacciona en presencia de  ${}^nBu_3P$ , formando **8** como único producto. Esto probablemente se debe a la relativa inestabilidad de la unidad  $Al-Te-H$ , en comparación con la unidad cíclica  $Al(\mu-O)(\mu-Te)Al$ .

El compuesto **8** es el primer óxido-calcogenuro de aluminio estructuralmente caracterizado, cuya estructura en estado sólido se discutirá en la sección 4.2.4, a fin de compararla con la estructura del compuesto  $[LAl(\mu-O)(\mu-S)Al]$  (**16**), obtenido mediante la reacción del compuesto **2** con  $CS_2$ .

### 5.1.3. Caracterización estructural de $[{LAl}(XH)]_2(\mu-Y)$ ( $X = Y = O, S; X \neq Y, X = S, Se; Y = O$ ) (**3–6**)

Se obtuvieron cristales incoloros de  $[{LAl}(SH)]_2(\mu-O)$  (**3**),  $[{LAl}(OH)]_2(\mu-O)$  (**4**),  $[{LAl}(SH)]_2(\mu-S)$  (**5**) y  $[{LAl}(SeH)]_2(\mu-O)$  (**6**) a partir de disoluciones saturadas en tolueno a  $-32^\circ C$  después de varios días (Figuras 10–13). El compuesto **3** cristaliza en el grupo espacial triclinico  $P\bar{1}$  con dos moléculas cristalográficamente independientes de **3** y una molécula de tolueno en la unidad asimétrica, mientras que el compuesto **4** cristaliza en el grupo espacial monoclinico  $P2_1/n$  con una molécula



de **4** en la unidad asimétrica. El compuesto **5** cristaliza en el grupo espacial ortorrómbico  $Pna2_1$ , con una molécula en la unidad asimétrica.



Figura 10: Estructura molecular de la molécula A de  $[\{LAl(SH)\}_2(\mu-O)]$  (**3**).

Lamentablemente, no fue posible obtener cristales puros de **5**, de modo que se utilizaron datos para **5** que contienen 25% del compuesto **4**. El compuesto **6** cristaliza en el grupo espacial ortorrómbico  $Pccn$ , con media molécula de **6** y una molécula de tolueno en la unidad asimétrica.

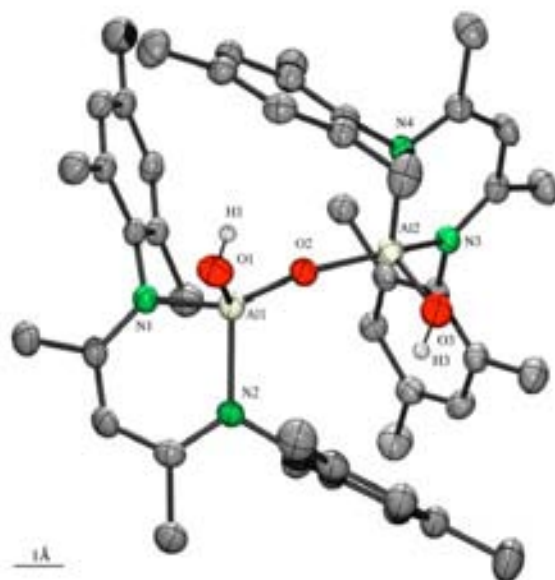


Figura 11: Estructura molecular de  $[\{LAl(OH)\}_2(\mu-O)]$  (**4**).

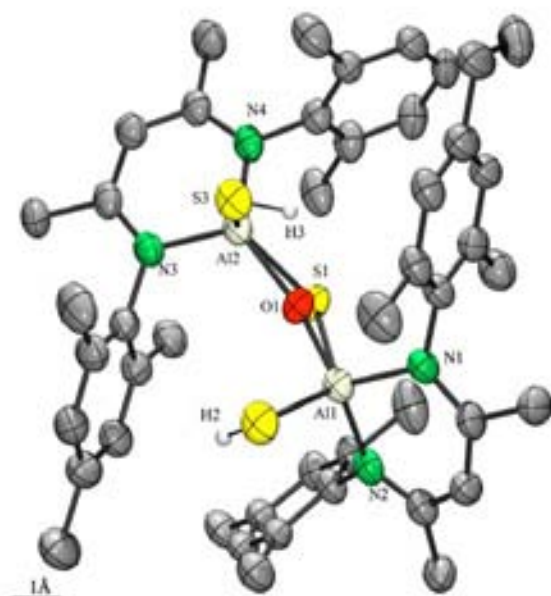


Figura 12: Estructura molecular de  $[\{\text{Al}(\text{SH})_2(\mu\text{-S})\}]$  (5).

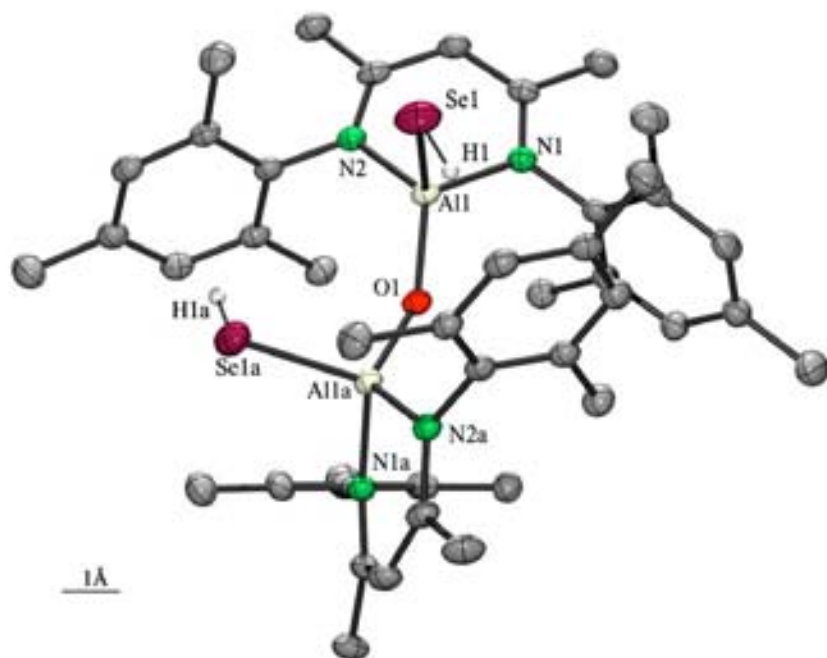
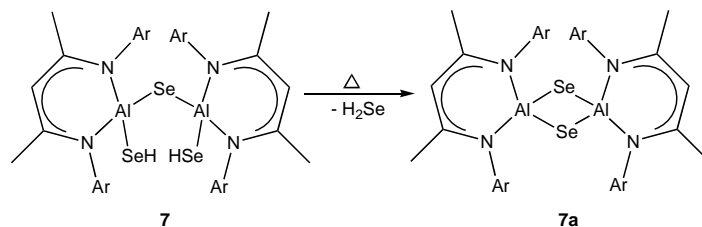


Figura 13: Estructura molecular de  $[\{\text{Al}(\text{SeH})_2(\mu\text{-O})\}]$  (6).

En los cuatro compuestos (3–6), el átomo de aluminio posee una geometría tetraédrica distorsionada y está coordinada por dos átomos de nitrógeno del ligante  $\beta$ -dicetiminato. Los dos sitios de coordinación restantes están ocupados por átomos de azufre y oxígeno (3), dos átomos

de oxígeno (**4**), dos átomos de azufre (**5**), o átomos de selenio y oxígeno (**6**). Debido a la relativa inestabilidad del compuesto **7**, no fue posible obtener cristales adecuados para su determinación estructural en estado sólido. No obstante, de una disolución concentrada del compuesto **7** en tolueno, se obtuvieron cristales de su producto de ciclización (Esquema 13)  $[\{LAl(\mu\text{-Se})\}_2]$  (**7a**), cuya estructura se discutirá en la sección 4.2.4, a fin de compararla con aquella de  $[\{LAl(\mu\text{-S})\}_2]$  (**17**), obtenido mediante la reacción del hidruro **1** con  $\text{CS}_2$ .



**Esquema 13:** Formación de  $[\{LAl(\mu\text{-Se})\}_2]$  (**7a**) a partir de **7**.

Los ángulos Al-O-Al en **3** (136.7(2), 137.0(2)°), son comparables con aquéllos en **4** (136.8(1)°) y **6** (141.7(2)°), los cuales son más obtusos que los ángulos presentes en  $[\{i\text{Pr}^i\text{LAl}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$  (112.4°) y  $[(\mu\text{-O})\{i\text{Pr}^i\text{LAl}(\mu\text{-O})\}_2(\text{AlMe})]$  (125.8°),<sup>[95]</sup> pero significativamente menores que los ángulos informados para  $[\{t\text{Bu}\}_2\text{Al}(3,5\text{-Me}_2\text{py})\}_2(\mu\text{-O})]$  (180°; 3,5-Me<sub>2</sub>py = 3,5-dimetilpiridina)<sup>[183]</sup> y para  $[\{t\text{Bu}\}_2\text{Al}[\text{NH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2]\}_2(\mu\text{-O})]$  (180°).<sup>[184]</sup> De la misma forma, las distancias Al-( $\mu\text{-O}$ ) en **3** (1.685(3), 1.686(3), 1.707(3), 1.718(3) Å) son comparables con aquéllas en **4** (1.691(2), 1.701(2) Å) y **6** (1.693(1) Å), así como con aquéllas en  $[\{i\text{Pr}^i\text{LAl}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$  (1.698, 1.694 Å), y  $[(\mu\text{-O})\{i\text{Pr}^i\text{LAl}(\mu\text{-O})\}_2(\text{AlMe})]$  (prom. 1.715 Å).<sup>[95]</sup>

El ángulo Al-S-Al en **5** (110.8(1)°) es más agudo que los ángulos Al-O-Al en los compuestos **3**, **4** y **6**, probablemente debido a las distancias Al-( $\mu\text{-S}$ ) más largas (2.150(3), 2.163(3) Å) y el consecuente alejamiento entre los ligantes orgánicos. El enlace Al-S(H) en **3** (2.228(2), 2.232(2), 2.232(2), 2.236(2) Å) es más largo que el enlace terminal Al-S(H) en **5** (2.206(2), 2.214(2) Å). La distancia del enlace Al-Se(H) en **6** (2.370(1) Å) es comparable a la observada en el compuesto análogo  $[\{i\text{Pr}^i\text{LAl}(\text{SeH})\}_2(\mu\text{-Se})]$  (2.375, 2.371 Å).<sup>[62]</sup> Las distancias Al-( $\mu\text{-S}$ ) ya mencionadas para **4** son más cortas que aquéllas reportadas para  $[i\text{Pr}^i\text{LAl}(\mu\text{-S})_2\text{Al}i\text{Pr}^i\text{L}]$  (2.237, 2.245 Å),<sup>[124]</sup>  $[i\text{Pr}^i\text{LAl}(\mu\text{-S})_2\text{Al}i\text{Pr}^i\text{L}]$  (2.223, 2.248 Å),<sup>[125]</sup> y  $[i\text{Pr}^i\text{LAl}(\mu\text{-S})(\mu\text{-C}(\text{SiMe}_3)=\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{S})\text{Al}i\text{Pr}^i\text{L}]$  (2.230, 2.219 Å).<sup>[185]</sup> Las distancias y ángulos de enlace previamente discutidos se muestran en la Tabla 2.

En los cuatro compuestos (**3–6**), los grupos  $-XH$  ( $X = O, S, Se$ ) de la unidad  $HX^1-Al^1-X^2-Al^2-X^3H$  se encuentran en conformación *cis* con un ángulo entre los planos  $X^1-Al^1-X^2$  y  $X^2-Al^2-X^3$  ( $\Theta$ ) de  $58^\circ$  (**3**),  $72^\circ$  (**4**),  $50^\circ$  (**5**) y  $63^\circ$  (**6**).

	$[\{LAl(SH)\}_2(\mu-O)]$ ( <b>3</b> )	$[\{LAl(OH)\}_2(\mu-O)]$ ( <b>4</b> )	$[\{LAl(SH)\}_2(\mu-S)]$ ( <b>5</b> )	$[\{LAl(SeH)\}_2(\mu-O)]$ ( <b>6</b> )
Al–N	1.878(4), 1.896(4) Å 1.888(4), 1.890(4) Å	1.889(2), 1.900(2) Å 1.890(2), 1.896(2) Å	1.884(5), 1.889(5) Å 1.886(5), 1.890(5) Å	1.897(2), 1.903(2) Å
Al–( $\mu$ -Y)	1.685(3), 1.718(3) Å 1.686(3), 1.707(3) Å	1.691(2), 1.701(2) Å	2.150(3), 2.163(3) Å	1.693(1) Å
Al–XH	2.228(2), 2.236(2) Å 2.232(2), 2.233(2) Å	1.707(2), 1.710(2) Å	2.206(2), 2.214(2) Å	2.370(1) Å
Al–( $\mu$ -Y)–Al	136.7(2), 137.0(2)°	136.8(1)°	110.8(1)°	141.7(2)°
$\Theta$	58°	72°	50°	63°

**Tabla 2:** Distancias de enlace y ángulos seleccionados para los compuestos **3–6**.

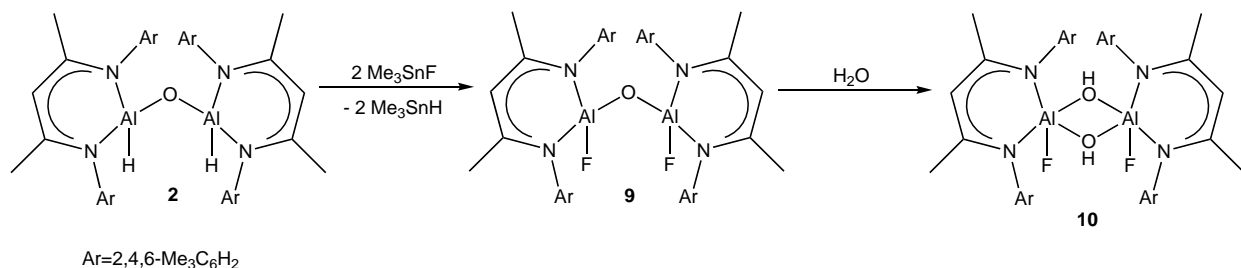
## 5.2. Estudios de reactividad del alumoxano $[\{LAl(H)\}_2(\mu-O)]$ (**2**)

Como ya se ha mencionado, la diversidad de reacciones que puede sufrir el enlace Al–H hace de los hidruros de aluminio precursores importantes para la síntesis de otros derivados de aluminio con aplicaciones en áreas como la catálisis y la síntesis de materiales novedosos.<sup>[35, 44-46, 58]</sup> Por otra parte, Pasykiewicz ha propuesto que las propiedades catalíticas de los alumoxanos resultan de la presencia simultánea de centros ácidos y básicos en la molécula, así como del hecho de que los centros catalíticamente activos se encuentren separados uno de otro por una distancia determinada.<sup>[88]</sup> En este contexto, se exploró la reactividad del alumoxano  $[\{LAl(H)\}_2(\mu-O)]$  (**2**) a fin de obtener derivados fluorados, aluminosiloxanos y aluminosilicatos que pudieran encontrar aplicación en el diseño y síntesis de materiales nuevos. Además, se estudiaron los procesos de activación de  $CO_2$  y  $CS_2$ , mediante la inserción de dichas moléculas en los enlaces Al–H presentes en los compuestos **1** y **2**. El uso de compuestos de aluminio para llevar a cabo la reducción de dichas moléculas sería deseable, debido a su bajo costo comparado con los compuestos de metales de transición, cuya actividad en este proceso ya ha sido ampliamente estudiada.

### 5.2.1. Fluoruros de Aluminio

#### Síntesis y caracterización espectroscópica de $[\{LAl(F)\}_2(\mu-O)]$ (**9**) y $[\{LAl(F)(\mu-OH)\}_2]$ (**10**)

En 1994 se informó por primera vez sobre el uso del  $Me_3SnF$  como agente fluorante útil en la síntesis de fluoruros organometálicos mediante reacciones de intercambio de halógeno.<sup>[186]</sup> Así, este reactivo se ha utilizado con el fin de obtener fluoruros moleculares que contienen un sólo átomo de aluminio.<sup>[148, 149, 187-189]</sup> Más recientemente se han publicado informes sobre la utilidad de este reactivo para la fluoración de los hidruros de aluminio  $[(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N}]_2(\text{CH}_2)_3\text{AlH}(\text{NMe}_3)$ <sup>[113]</sup> y  $[\text{Pr}^t\text{LAlH}_2]$ . Con base en estos informes, se utilizó  $Me_3SnF$  en la síntesis del primer fluoruro dinuclear de aluminio,  $[\{LAl(F)\}_2(\mu-O)]$  (**9**), según se muestra en el Esquema 14:



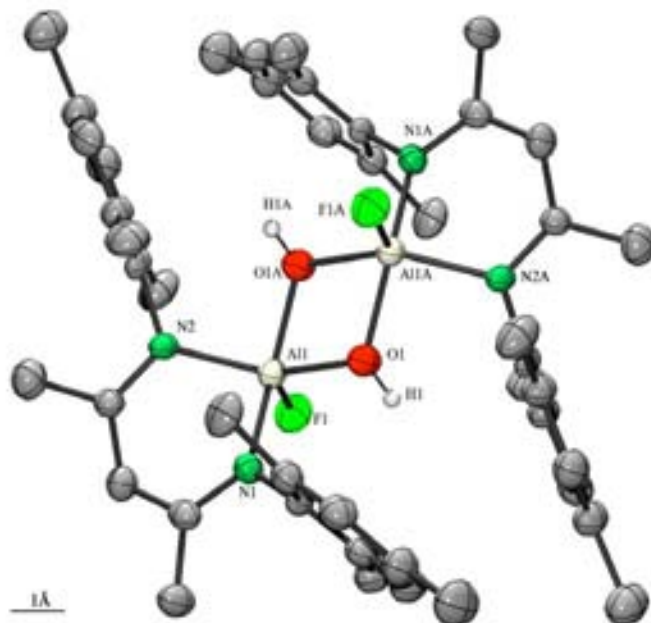
**Esquema 14:** Síntesis de  $[\{LAl(F)\}_2(\mu-O)]$  (**9**) y  $[\{LAl(F)(\mu-OH)\}_2]$  (**10**).

El compuesto **9** es soluble en diclorometano, benceno y tolueno. Su espectro de RMN  $^{19}\text{F}$  exhibe una señal única en  $-163.9$  ppm, correspondiente al átomo de flúor de un enlace Al-F terminal,<sup>[190]</sup> mientras que su espectro de masas (EM-IE) exhibe un pico correspondiente a  $[M^+-H]$  ( $774$   $m/z$ ).

Debido a la alta acidez de Lewis de los átomos de aluminio en **9**, causada por la presencia de los átomos de flúor, este compuesto es muy sensible a la humedad, de modo que reacciona cuantitativamente con un equivalente de agua para formar el primer hidroxifluoruro de aluminio molecular estructuralmente caracterizado (Esquema 14).  $[\{LAl(F)(\mu-OH)\}_2]$  (**10**) es un compuesto insoluble en los disolventes orgánicos comunes, cuyo espectro de masas (EM-IE) exhibe un pico en  $775$   $m/z$ , asignado al fragmento  $[M^+-OH]$ . En el espectro de infrarrojo de **10** se observa la vibración de elongación correspondiente al fragmento AlO-H en  $\tilde{\nu} = 3677$   $\text{cm}^{-1}$ . El espectro MAS-RMN  $^{27}\text{Al}$ , exhibe una señal en 30 ppm, la cual indica un número de coordinación de cinco para los átomos de aluminio,<sup>[182]</sup> tal como se observa en la estructura molecular del compuesto **10**, la cual se discute a continuación.

### Caracterización estructural de $[\{\text{LA}(\text{F})(\mu\text{-OH})\}_2]$ (**10**)

Fue posible obtener cristales de dos pseudopolimorfos de **10** mediante difusión lenta de  $\text{H}_2\text{O}$  a las disoluciones de **9** en tolueno (**10a**) y diclorometano (**10b**) (Figura 14). Ambos pseudopolimorfos cristalizan en el grupo espacial triclinico  $P\bar{1}$ , con media molécula en la unidad asimétrica, en el caso de **10a**, y con media molécula de **10** y una molécula de disolvente en la unidad asimétrica, en el caso de **10b**. Los átomos de aluminio en ambos casos son pentacoordinados, cuya geometría corresponde a una pirámide de base cuadrada (**10a**,  $\tau = 0.04$ ; **10b**,  $\tau = 0.22$ ),<sup>[191]</sup> la cual coincide con la observada para el compuesto análogo  $[\{\text{Pr}^{\text{Pr}}\text{LA}(\text{Cl})(\mu\text{-OH})\}_2]$ .<sup>[97]</sup> El anillo  $\text{Al}(\mu\text{-OH})_2\text{Al}$  es plano por simetría en ambos compuestos y los halógenos se encuentran en posición *anti*. Los ángulos Al-O-Al en **10a** ( $106.6(1)^\circ$ ) y **10b** ( $106.0(1)^\circ$ ) son comparables con el ángulo correspondiente en  $[\{\text{Pr}^{\text{Pr}}\text{LA}(\text{Cl})(\mu\text{-OH})\}_2]$  ( $107.5^\circ$ ). La longitud del enlace Al-F en **10a** ( $1.683(1) \text{ \AA}$ ) y **10b** ( $1.688(2) \text{ \AA}$ ) es ligeramente mayor que la de los enlaces presentes en los fluoruros  $[(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N})_2(\text{CH}_2)_3\text{AlF}(\text{NMe}_3)]$  ( $1.678 \text{ \AA}$ )<sup>[113]</sup> y  $[\text{Pr}^{\text{Pr}}\text{LAIF}_2]$  ( $1.650, 1.655 \text{ \AA}$ ),<sup>[149]</sup> probablemente debido a que mientras los átomos de aluminio en el compuesto **10** son pentacoordinados, en estos últimos compuestos se trata de átomos de aluminio con número de coordinación cuatro. Las distancias entre los átomos de aluminio en **10a** ( $2.963(1) \text{ \AA}$ ) y **10b** ( $2.949(2) \text{ \AA}$ ) son comparables con la distancia observada en  $[\{\text{Pr}^{\text{Pr}}\text{LA}(\text{Cl})(\mu\text{-OH})\}_2]$  ( $3.034 \text{ \AA}$ ),<sup>[97]</sup> y mayores que la suma de los radios covalentes para este átomo ( $2.698 \text{ \AA}$ ),<sup>[192]</sup> de modo que no existe evidencia de alguna interacción Al...Al. Las distancias Al-OH en **10a** ( $1.846(2), 1.849(2) \text{ \AA}$ ) y **10b** ( $1.829(3), 1.863(3) \text{ \AA}$ ) son menores que las observadas en  $[\{\text{Pr}^{\text{Pr}}\text{LA}(\text{Cl})(\mu\text{-OH})\}_2]$  (Al-OH:  $1.875, 1.886 \text{ \AA}$ ), probablemente debido al menor impedimento estérico del ligante  $\beta$ -dicetiminato en el compuesto **10**, el cual también se ve reflejado en las distancias Al-N en **10a** ( $1.952(2), 1.956(2) \text{ \AA}$ ) y **10b** ( $1.945(3), 1.966(3) \text{ \AA}$ ) ( $[\{\text{Pr}^{\text{Pr}}\text{LA}(\text{Cl})(\mu\text{-OH})\}_2]$ :  $1.977, 1.984 \text{ \AA}$ ). Las distancias de enlace Al-N observadas en el compuesto  $[\text{Pr}^{\text{Pr}}\text{LAIF}_2]$  ( $1.650, 1.655 \text{ \AA}$ ),<sup>[149]</sup> son menores que aquéllas observadas para **10a** y **10b**, lo cual se atribuye nuevamente a la diferencia en el número de coordinación entre los átomos de aluminio presentes en ambos compuestos (Tabla 3).



**Figura 14:** Estructura molecular de  $[\{\text{Al}(\text{F})(\mu\text{-OH})\}_2]$  (**10a**).

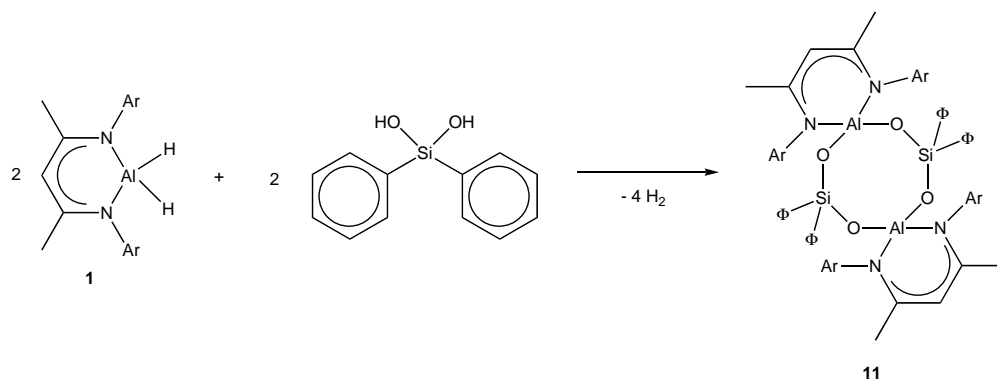
	$[\{\text{Al}(\text{F})(\mu\text{-OH})\}_2]$ ( <b>10a</b> )	$[\{\text{Al}(\text{F})(\mu\text{-OH})\}_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ( <b>10b</b> )
Al–N	1.952(2), 1.956(2) Å	1.945(3), 1.966(3) Å
Al–F	1.683(1) Å	1.688(2) Å
Al–( $\mu$ -O)	1.846(2), 1.849(2) Å	1.829(3), 1.863(3) Å
Al $\cdots$ Al	2.963(1) Å	2.949(2)
Al–( $\mu$ -O)–Al	106.6(1) $^\circ$	106.0(1) $^\circ$

**Tabla 3:** Distancias de enlace y ángulos seleccionados para **10a** y **10b**.

### 5.2.2. Compuestos que contienen unidades Al-O-Si

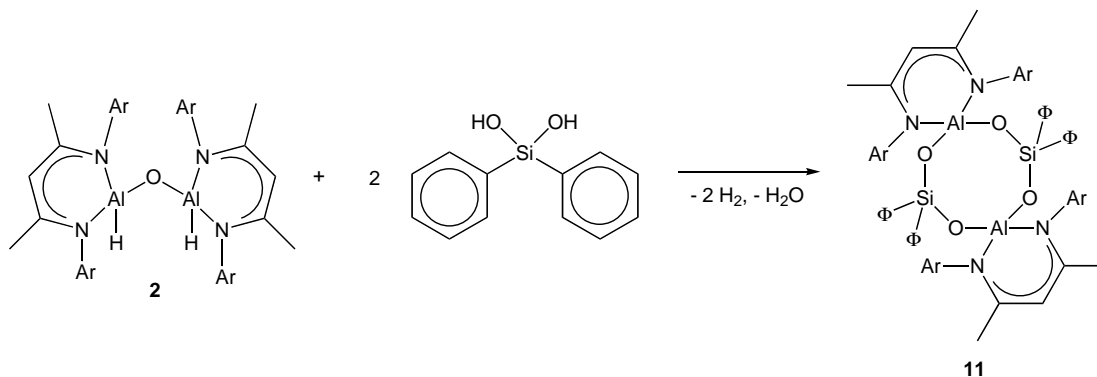
#### Síntesis y caracterización espectroscópica de $[\{\text{Al}(\mu\text{-O})(\Phi_2\text{Si})(\mu\text{-O})\}_2]$ (**11**)

El hidruro  $[\text{AlH}_2]$  (**1**) reacciona rápidamente con un equivalente del silanodiol  $\Phi_2\text{Si}(\text{OH})_2$ , formando el aluminosiloxano  $[\{\text{Al}(\mu\text{-O})(\Phi_2\text{Si})(\mu\text{-O})\}_2]$  (**11**) con un rendimiento de 68% (Esquema 15). El espectro de RMN  $^1\text{H}$  exhibe un conjunto de señales correspondiente al ligante  $\beta$ -dicetiminato y adicionalmente dos señales en 6.84 y 6.99 ppm, asignadas a los anillos aromáticos de los grupos  $\Phi_2\text{Si}$ –, cuya proporción indica la presencia de una unidad de ligante por unidad  $\Phi_2\text{Si}$ , mientras que la señal observada en –50 ppm en el espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  es característica de un átomo de silicio unido a dos átomos de carbono y dos átomos de oxígeno.



**Esquema 15:** Síntesis de  $[\{LAl(\mu-O)(\Phi_2Si)(\mu-O)\}_2]$  (**11**).

Cabe destacar que también es posible obtener  $[\{LAl(\mu-O)(\Phi_2Si)(\mu-O)\}_2]$  (**11**) mediante la reacción del compuesto **2** con dos equivalentes de  $\Phi_2Si(OH)_2$ , con un rendimiento de 35%. Dicha disminución en el rendimiento se debe a la formación de una molécula de agua, proveniente de la ruptura del enlace Al-O-Al del compuesto **2**, como se muestra en el Esquema 16.



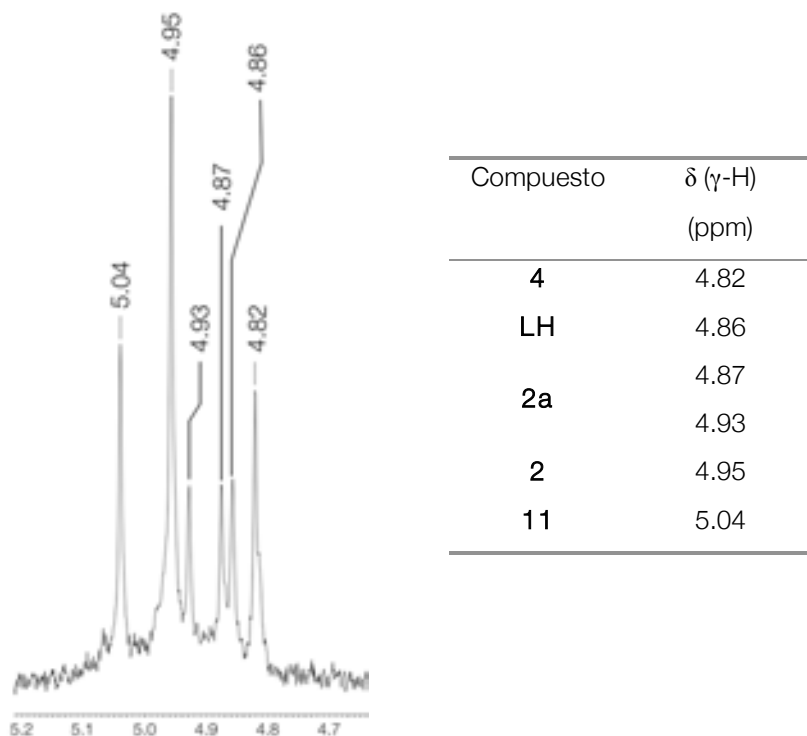
**Esquema 16:** Síntesis de  $[\{LAl(\mu-O)(\Phi_2Si)(\mu-O)\}_2]$  (**11**) a partir del hidruro **2**.

La presencia de agua en la mezcla de reacción lleva a la formación de productos de hidrólisis, tales como LH,  $[\{LAl(OH)\}_2(\mu-O)]$  (**4**) y  $[\{LAl(H)\}(\mu-O)\{(OH)Al\}]$  (**2a**), cuyas señales características fueron observadas en el espectro de RMN  $^1H$  del sólido crudo obtenido (Figura 15).

La formación de  $[\{LAl(\mu-O)(\Phi_2Si)(\mu-O)\}_2]$  (**11**) a partir de **2** requiere de la ruptura de un enlace Al-O, a fin de insertar una unidad  $\Phi_2SiO_2$ . Este fenómeno de intercalación ha sido observado durante el estudio estructural de las zeolitas, lo cual ha llevado a formular reglas que gobiernan la unión entre los tetraedros centrados en átomos de silicio y aluminio en estos minerales. Entre dichas reglas se encuentra la Regla de Lowenstein, aplicable a la unión de tetraedros  $SiO_4$  con tetraedros  $AlO_4$ . Esta regla establece que la distribución de dichos tetraedros en un cristal de aluminosilicatos está regida por dos principios:



- Siempre que dos tetraedros se encuentren unidos mediante un puente oxígeno, el centro de uno de ellos podrá ser ocupado por un átomo de aluminio, mientras que el otro centro deberá ser ocupado por un átomo de silicio o por otro ión pequeño de valencia igual o mayor a 4<sup>+</sup>.
- Siempre que dos átomos de aluminio se encuentren vecinos al mismo anión O<sup>2-</sup>, al menos uno de ellos deberá poseer un número de coordinación mayor a cuatro hacia átomos de oxígeno.

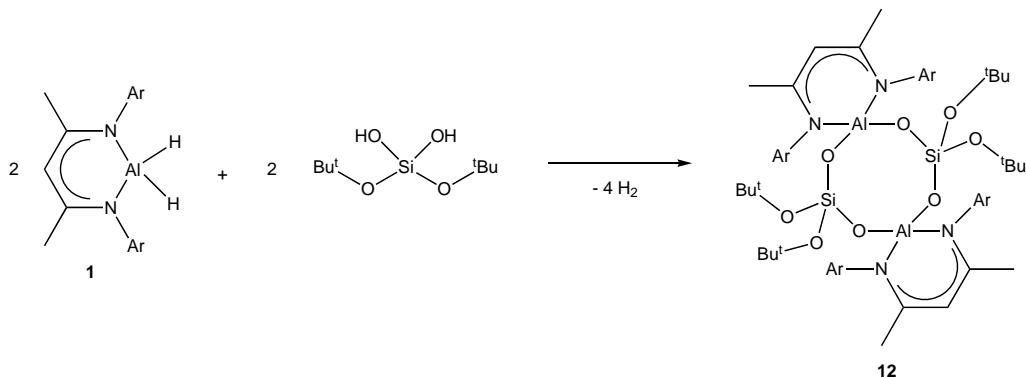


**Figura 15:** Región alrededor de 5 ppm del espectro RMN <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) de **2** +  $\Phi_2\text{Si}(\text{OH})_2$ .

Estos principios explican que la máxima sustitución observada de átomos de silicio por átomos de aluminio en redes tridimensionales conformadas por tetraedros, sea de 50%. Para alcanzar una sustitución de 50% es necesaria una rigurosa alternancia entre los tetraedros de centrados en átomos de silicio y aquéllos centrados en átomos de aluminio. Se ha mostrado mediante cálculos *ab initio*, que otras configuraciones, tales como Al-O-Al son menos estables que la configuración Al-O-Si, donde tanto los átomos de aluminio como de silicio poseen geometrías tetraédricas.<sup>[193]</sup> La formación del compuesto **11** a partir del hidruro **2** demuestra que es posible extender la aplicación del primer principio de la Regla de Lowenstein a la formación de aluminosiloxanos moleculares.

### Síntesis y caracterización espectroscópica de $[\{LAl(\mu-O)\{^tBuO)_2Si\}(\mu-O)\}_2]$ (**12**)

La reacción del hidruro  $[LAlH_2]$  (**1**) con el silanodiol  $(^tBuO)_2Si(OH)_2$  permite obtener el aluminosilicato  $[\{LAl(\mu-O)\{^tBuO)_2Si\}(\mu-O)\}_2]$  (**12**) (Esquema 17). La señal observada en 1.25 ppm en el espectro de RMN  $^1H$  corresponde a la unidad  $(^tBuO)_2Si-$  y su intensidad indica la presencia de una de éstas por unidad de ligante  $\beta$ -dicetiminato. El espectro de RMN  $^{29}Si$  muestra una señal única y ancha en -113 ppm, característica de átomos de silicio unidos a cuatro átomos de oxígeno.



Esquema 17: Síntesis de  $[\{LAl(\mu-O)\{^tBuO)_2Si\}(\mu-O)\}_2]$  (**12**).

### Caracterización estructural de $[\{LAl(\mu-O)(\Phi_2Si)\}(\mu-O)\}_2]$ (**11**) y $[\{LAl(\mu-O)\{tBuO)_2Si\}(\mu-O)\}_2]$ (**12**)

Se obtuvieron cristales incoloros de los compuestos **11** y **12** a partir de una disolución en THF a temperatura ambiente después de varios días. El aluminosiloxano **11** cristaliza en el grupo espacial hexagonal  $R\bar{3}$  con media molécula de **11** y una molécula de THF en la unidad asimétrica, mientras que el aluminosilicato **12** cristaliza en el grupo espacial monoclinico  $P2_1/n$ , con una molécula de **12** y una molécula de THF en la unidad asimétrica. Para ambos compuestos, cada átomo de aluminio es tetracoordinado y exhibe una geometría que puede describirse como tetraédrica distorsionada (Figuras 16 y 17).

Las distancias de enlace Al-O en **11** (1.707(2), 1.714(2) Å) y **12** (1.704(2), 1.705(2), 1.704(2), 1.713(2) Å) son comparables entre sí y ligeramente menores que las informadas para el compuesto  $[(\mu-O)\{(R)(OH)Si\}(\mu-O)\{Al(^tBu)(THF)\}]_2$  ( $R = [N\{(SiMe_3)(2,6-^iPr_2C_6H_3)\}]$ ) (promedio 1.72 Å)<sup>[157]</sup> y para el mineral gismondina  $(CaAl_2Si_2O_8(H_2O)_4)_n$ , (1.75 Å);<sup>[150]</sup> mientras que las distancias Si-O endocíclicas en ambos compuestos (**11**: 1.600(2), 1.615(2) Å; **12**: 1.601(2), 1.607(2), 1.603(2), 1.604(2) Å) son comparables a las observadas en los compuestos previamente informados (1.59 Å) (Tabla 4).

El anillo de ocho miembros  $[(Al-O-Si-O)_2]$  en el compuesto **11** es prácticamente plano ( $\Delta = 0.06$  Å), mientras que el anillo correspondiente en el compuesto **12** se desvía un poco más de la

planaridad ( $\Delta = 0.13 \text{ \AA}$ ), lo cual puede deberse al distinto impedimento estérico causado por los sustituyentes de los átomos de silicio. Sin embargo, ambos anillos son diferentes al anillo observado en el compuesto  $[(\mu\text{-O})\{(\text{R})(\text{OH})\text{Si}\}(\mu\text{-O})\{\text{Al}(\text{tBu})(\text{THF})\}]_2$  ( $\text{R} = [\text{N}\{(\text{SiMe}_3)(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}]$ ), el cual se encuentra en conformación de silla;<sup>[157]</sup> y a aquél presente en la gismondina, que adopta dos conformaciones distintas: silla y bote.<sup>[150]</sup>

	$[\{\text{LAl}(\mu\text{-O})(\Phi_2\text{Si})(\mu\text{-O})\}_2]$ ( <b>11</b> )	$[\{\text{LAl}(\mu\text{-O})\{\text{tBuO}\}_2\text{Si}\}(\mu\text{-O})\}_2]$ ( <b>12</b> )
Al-N	1.875(2), 1.894(2) Å	1.905(2), 1.908(2) Å 1.906(2), 1.909(2) Å
Al-( $\mu\text{-O}$ )	1.707(2), 1.714(2) Å	1.704(2), 1.705(2) Å 1.704(2), 1.713(2) Å
Si-C	1.878(2), 1.881(2) Å	-
Si-O <sub>exo</sub>	-	1.634(2), 1.636(2) Å 1.631(2), 1.635(2) Å
Si-O <sub>endo</sub>	1.600(2), 1.615(2) Å	1.601(2), 1.607(2) Å 1.603(2), 1.604(2) Å
Al-O-Si	137.4(1)°	146.9(1), 163.0(1)° 146.5(1), 163.2(1)°
O-Al-O	115.7(1)°	113.3(1), 113.2(1)°
O-Si-O	112.8(1)°	113.6(1), 113.7(1)°

**Tabla 4:** Distancias de enlace y ángulos seleccionados para los compuestos **11** y **12**.

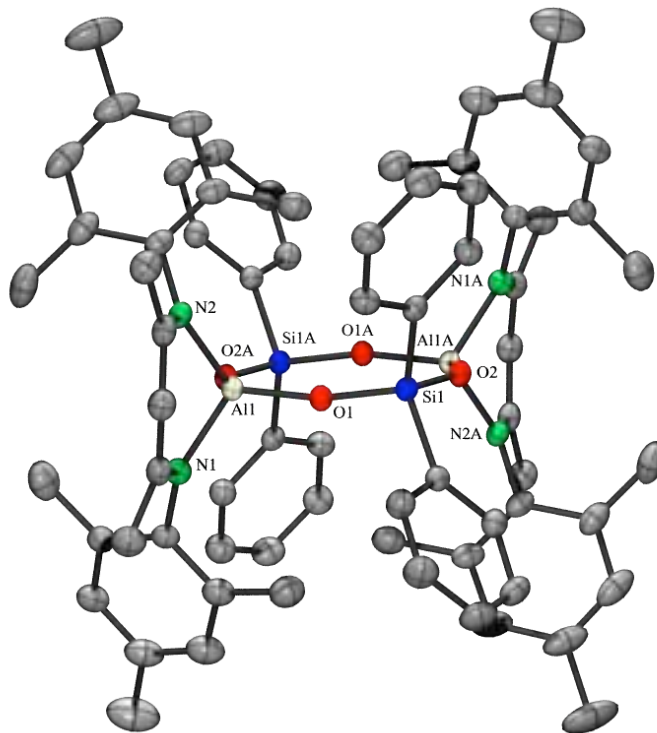


Figura 16: Estructura molecular de  $[[\text{LAl}(\mu\text{-O})(\Phi_2\text{Si})(\mu\text{-O})]_2]$  (11).

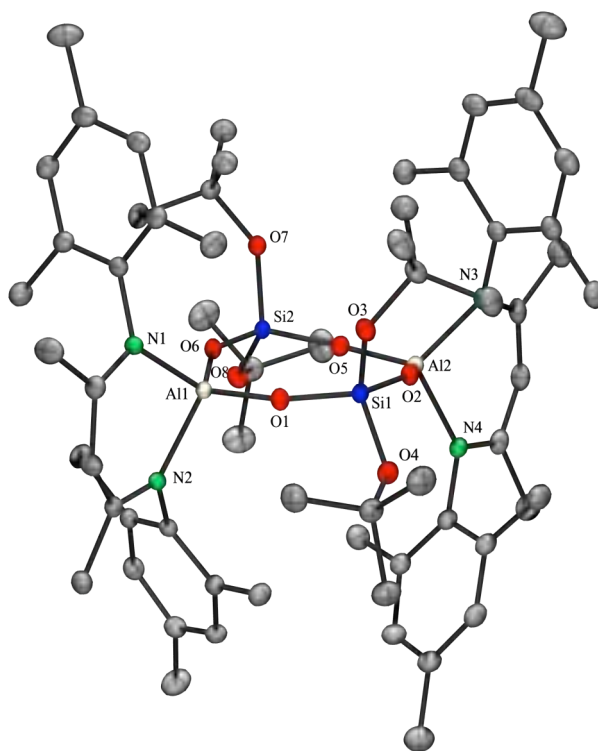
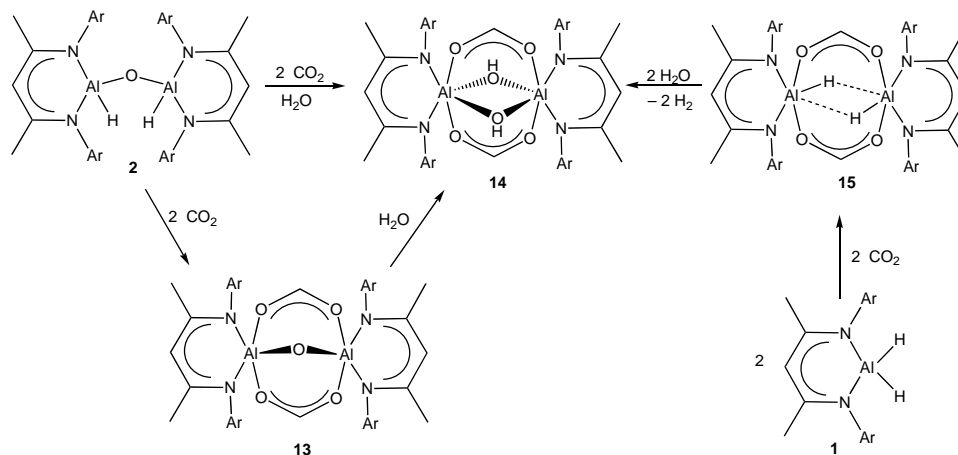


Figura 17: Estructura molecular de  $[[\text{LAl}(\mu\text{-O})\{(\text{t-BuO})_2\text{Si}\}(\mu\text{-O})]_2]$  (12).

### 5.2.3. Activación de moléculas pequeñas: CO<sub>2</sub> y CS<sub>2</sub>

#### Activación de CO<sub>2</sub>

El hidruro de aluminio dinuclear [LAl(H)<sub>2</sub>(μ-O)] (**2**) reacciona rápidamente a temperatura ambiente con CO<sub>2</sub> gaseoso y húmedo, formando cuantitativamente el compuesto [LAl(μ-OCHO)<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>AlL] (**14**) (rendimiento = 98%). El compuesto **2** es capaz de reaccionar con dióxido de carbono y agua, aún en estado sólido, bajo una atmósfera estática de CO<sub>2</sub> húmedo (Esquema 18).



Esquema 18: Activación de CO<sub>2</sub>.

Ya que la unidad estructural Al(μ-OH)<sub>2</sub>Al presente en **14**, es una unidad que se presenta frecuentemente en los compuestos de Al(III) estabilizados por ligantes β-dicetiminato,<sup>[97, 101, 102, 194]</sup> se decidió investigar si la presencia de agua – necesaria para la formación de los puentes OH – tiene algún efecto sobre la fijación de las moléculas de CO<sub>2</sub>. Para ello, una disolución del compuesto **2** en tolueno se hizo reaccionar con un exceso de CO<sub>2</sub> anhidro, obteniéndose el compuesto [LAl(μ-OCHO)<sub>2</sub>(μ-O)AlL] (**13**) con un rendimiento de 68%. El menor rendimiento de **13** comparado con **14** se debe a la alta reactividad de **13** hacia el agua, produciendo **14** como el único subproducto. También fue posible obtener **14** como un polvo microcristalino insoluble, mediante la reacción de **13** con un equivalente de agua. De acuerdo con lo anterior, se considera que **13** es el producto primario del proceso de activación de CO<sub>2</sub>, previo a la inclusión de una molécula de agua, observada en la formación de **14**.

A fin de determinar la importancia de la unidad Al-O-Al en la fijación de dióxido de carbono, se estudió la reactividad del hidruro monometálico [LAlH<sub>2</sub>] (**1**) con CO<sub>2</sub> gaseoso. Mediante difusión lenta de CO<sub>2</sub> anhidro hacia una disolución del compuesto **1** en tolueno, fue posible obtener [LAl(μ-

OCHO)<sub>2</sub>(μ-H)<sub>2</sub>AlL] (**15**) en buen rendimiento (86%). El compuesto **15** es estable a temperatura ambiente bajo atmósfera inerte, sin embargo, reacciona en presencia de agua para formar el compuesto **14**.

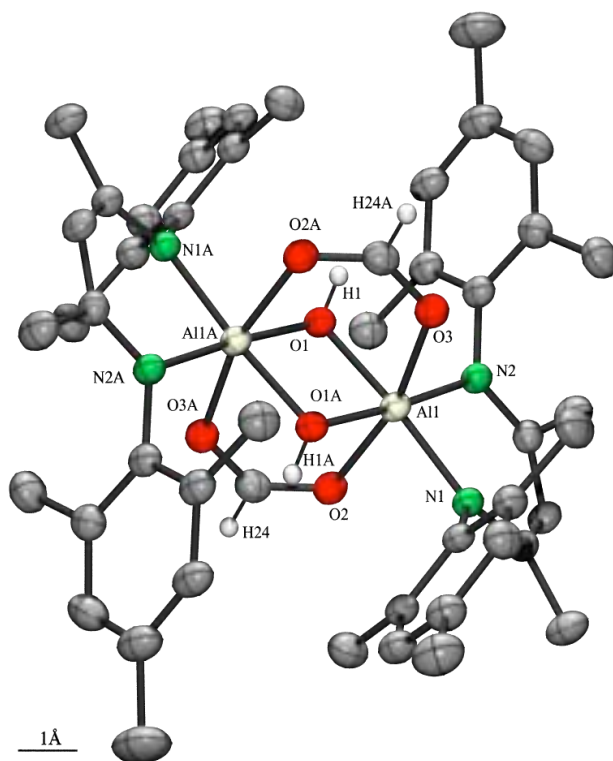
Los intentos de llevar a cabo la fijación de CO<sub>2</sub> utilizando el hidruro análogo [<sup>iPr</sup>LAIH<sub>2</sub>]<sup>[62]</sup> no tuvieron éxito. Probablemente esto se debe a que el número de coordinación del átomo de aluminio en el compuesto **15** es de 6, en un arreglo octaédrico, mientras que el número máximo de coordinación observado para átomos de aluminio con el ligante <sup>iPr</sup>L, es de cinco,<sup>[97]</sup> debido a su mayor impedimento estérico.

El espectro IR del compuesto **15** muestra una vibración en  $\tilde{\nu} = 1731 \text{ cm}^{-1}$ , característica de la vibración del enlace Al-H, la cual no se observa en los espectros de los compuestos **13** y **14**. Por otra parte, se observa una señal intensa en  $\tilde{\nu} = 1673 \text{ cm}^{-1}$ , asignada a la vibración de los grupos carbonilo, para el compuesto **13**. Dicha vibración de elongación para **14** y **15** pudo ser observada mediante espectroscopia Raman en  $\tilde{\nu} = 1609$  y  $\tilde{\nu} = 1610 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. El espectro de RMN <sup>1</sup>H de **13** muestra un solo conjunto de señales correspondientes al ligante β-dicetiminato y una señal en 7.29 ppm, que se asigna al protón del grupo formiato puente. La señal correspondiente a (μ-OCHO) aparece en 162.5 ppm en el espectro de <sup>13</sup>C, mientras que estas señales aparecen en 168.0 ppm (**14**) y 169.1 ppm (**15**) en el espectro de MAS-RMN de <sup>13</sup>C.

El desplazamiento químico observado en el espectro de MAS-RMN de <sup>27</sup>Al para el compuesto **14** (δ = 4.5 ppm) muestra átomos de aluminio hexacoordinados, mientras que en el espectro de **15** (δ = 35 ppm) se observa un número de coordinación de cinco.<sup>[182]</sup> Probablemente, el comportamiento de **15** en RMN en estado sólido se deba a la naturaleza débil de las interacciones Al...H, las cuales contribuyen muy poco a la densidad electrónica alrededor de los átomos de aluminio.

#### *Caracterización estructural de [LAl(μ-OCHO)<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>AlL] (**14**) y [LAl(μ-OCHO)<sub>2</sub>(μ-H)<sub>2</sub>AlL] (**15**)*

Se obtuvieron monocristales de los compuestos **14** y **15** por difusión lenta de CO<sub>2</sub> a disoluciones de **1** y **2** en tolueno, respectivamente. Los compuestos **14** y **15** cristalizan en el grupo espacial triclinico  $P\bar{1}$  con media molécula en la unidad asimétrica. Los átomos de aluminio en los compuestos **14** y **15** son hexacoordinados y su geometría puede ser descrita como octaédrica distorsionada (Figuras 18 y 19).

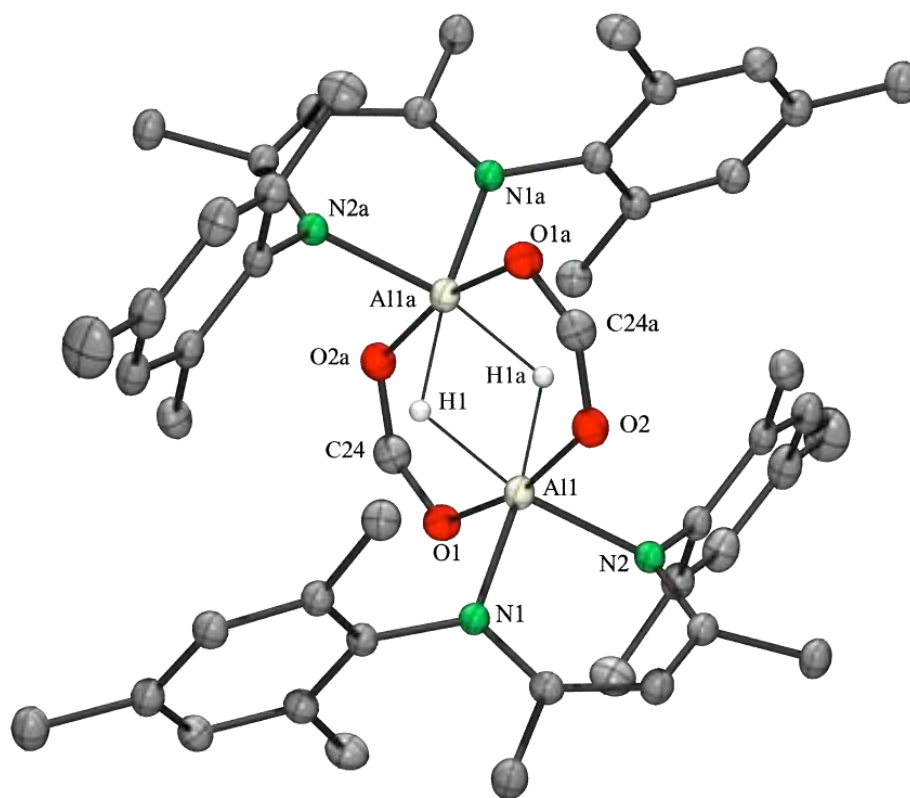


**Figura 18:** Estructura molecular de  $[LAl(\mu\text{-OCHO})_2(\mu\text{-OH})_2Al]$  (**14**).

El plano que contiene a los átomos de aluminio y los ligantes formiato es prácticamente perpendicular al plano formado por los átomos de aluminio y los grupos hidroxilo en **14** y al plano que contiene a los átomos de aluminio y los puentes hidruro en **15**. No existe evidencia alguna de una interacción  $Al\cdots Al$  en el compuesto **14**, ya que la distancia entre los átomos ( $2.788(2)$  Å) es  $0.09$  Å mayor que la suma de los radios covalentes para aluminio, mientras que para **15** la distancia  $Al\cdots Al$  ( $2.683(1)$  Å) es menor que en **14** e igual a la suma de dos radios covalentes de aluminio.<sup>[192]</sup> Las distancias de enlace  $Al\text{-}OH$  ( $1.850(2)$  y  $1.866(2)$  Å) y el ángulo  $O(1)\text{-}Al(1)\text{-}O(1A)$  ( $82.8(1)^\circ$ ) presentes en **14** se encuentran dentro del intervalo de valores observados para compuestos con grupos ( $\mu\text{-}OH$ ) que unen átomos de aluminio.<sup>[97, 101, 102, 194]</sup> La distancia de enlace  $Al\text{-}H$  ( $1.65(2)$  Å) es mayor que las observadas en aquéllos compuestos que contienen enlaces terminales  $Al\text{-}H$  ( $AlH(2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_3)_2$ :  $1.53(4)$  Å;<sup>[59]</sup>  $Al(Cl)H(N(t\text{Bu})CH_2CH_2NH(t\text{Bu}))$ :  $1.60$  Å,<sup>[195]</sup> incluyendo al precursor **1** ( $1.54(3)$  Å).

	[LaI( $\mu$ -OCHO) $_2$ ( $\mu$ -OH) $_2$ AlI] ( <b>14</b> )	[LaI( $\mu$ -OCHO) $_2$ ( $\mu$ -H) $_2$ AlI] ( <b>15</b> )
Al-N	1.954(2), 1.963(2) Å	1.926(2), 1.943(2) Å
Al-( $\mu$ -OCHO)	1.973(2), 1.994(2) Å	1.919(1), 1.962(2) Å
Al-( $\mu$ -O)	1.850(2), 1.866(2) Å	-
Al-( $\mu$ -H)	-	1.65(2) Å
Al...Al	2.788(2) Å	2.683(1) Å
Al-( $\mu$ -O)-Al	97.2(1)°	-
Al-( $\mu$ -H)-Al	-	109(1)°

**Tabla 5:** Distancias de enlace y ángulos seleccionados para los compuestos **14** y **15**.



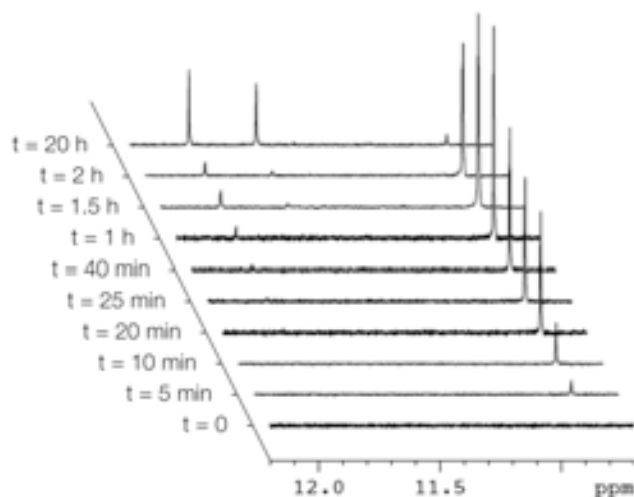
**Figura 19:** Estructura molecular de [LaI( $\mu$ -OCHO) $_2$ ( $\mu$ -H) $_2$ AlI] (**15**).



### Activación de CS<sub>2</sub>

Con base en los resultados obtenidos en la activación de CO<sub>2</sub>, se llevaron a cabo las reacciones entre los hidruros [LAH<sub>2</sub>] (**1**) y [{LA(H)}<sub>2</sub>(μ-O)] (**2**) y CS<sub>2</sub>. De la misma forma que en el caso de la reacción con CO<sub>2</sub>, fue posible obtener cristales incoloros de los productos mediante la difusión lenta de CS<sub>2</sub> a disoluciones concentradas de **1** y **2** en tolueno. Sin embargo, la determinación estructural en estado sólido mediante difracción de rayos-X mostró que los productos obtenidos no son análogos a los formiatos [LA(μ-OCHO)<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>Al] (**14**) y [LA(μ-OCHO)<sub>2</sub>(μ-H)<sub>2</sub>Al] (**15**), sino que se trata de los calcogenuros cíclicos [LA(μ-O)(μ-S)Al] (**16**) y [{LA(μ-S)}<sub>2</sub>] (**17**). Los compuestos **16** y **17** son insolubles en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, CDCl<sub>3</sub> y THF-*d*<sub>8</sub>, por lo que se caracterizaron mediante RMN en estado sólido. Los espectros de <sup>13</sup>C muestran señales en 99 (**16**) y 95 ppm (**17**), las cuales corresponden al γ-CH del ligante β-dicetiminato; además, los espectros de <sup>27</sup>Al muestran que los átomos de aluminio de ambos calcogenuros cíclicos son tetracoordinados, ya que exhiben señales en 106 (**16**) y 103 ppm (**17**).<sup>[182]</sup> Los espectros de masas (EM-IE) de **16** y **17** exhiben las señales correspondientes a los fragmentos [M<sup>+</sup>-1] en 768 y 783 *m/z*.

A fin de investigar cuál es la ruta de formación de **16** y **17**, las reacciones entre los hidruros **1** y **2** y CS<sub>2</sub> se siguieron mediante RMN <sup>1</sup>H, utilizando C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> como disolvente a temperatura ambiente. Las regiones alrededor de 5 y 11 ppm de dichos espectros proporcionan información útil sobre las unidades β-dicetiminato y la formación de fragmentos ditioformiato, respectivamente (Figura 20). La información que se muestra en las Tablas 6 y 7 permite proponer cuáles son los intermediarios solubles involucrados en la formación de **16** (Esquema 19) y **17** (Esquema 20).



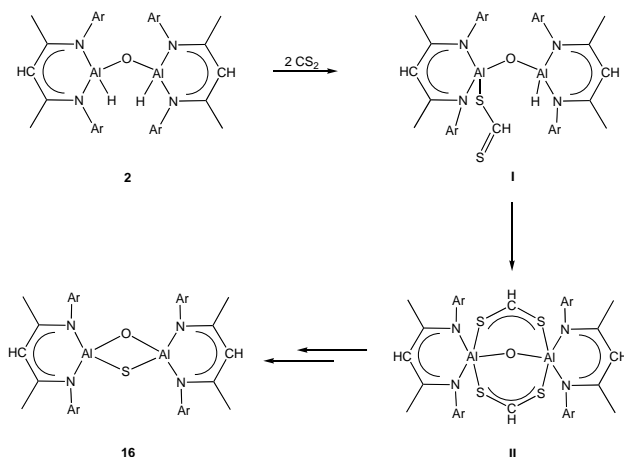
**Figura 20:** Región alrededor de 11 ppm del espectro de RMN <sup>1</sup>H de la reacción entre **2** y CS<sub>2</sub>.

	$\delta$ ( $\gamma$ -CH)	$\delta$ ( $\gamma$ -CH)	$\delta$ ( $-\text{S}_2\text{CH}$ )	$\delta$ ( $-\text{S}_2\text{CH}$ )	$\delta$ $^{27}\text{Al}$
<b>2</b>	4.95		-	-	-
<b>I</b>	4.91		10.89	-	-
	4.97				
<b>II</b>	4.88	-	11.69	234.4	No se
			11.97	234.5	observa
<b>16</b>	-	99	-	-	106

**Tabla 6:** Desplazamientos químicos (en ppm) observados para la reacción entre **2** y  $\text{CS}_2$ .

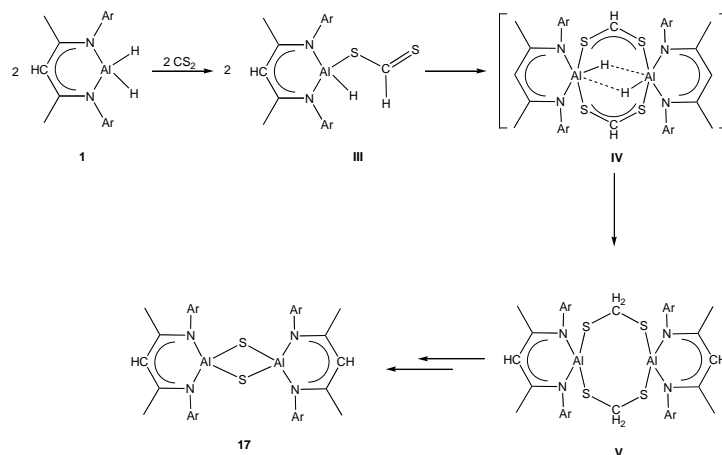
Cinco minutos después de la adición del  $\text{CS}_2$  a la disolución de **2** en  $\text{C}_6\text{D}_6$  se observa la aparición de una señal en 10.89 ppm, característica de un ligante ditióformiato monodentado, y dos señales en 4.91 y 4.97 ppm, las cuales indican dos ligantes  $\beta$ -dicetiminato distintos (I). Estas señales sugieren que en el primer paso se lleva a cabo la inserción de una molécula de  $\text{CS}_2$  en uno de los enlaces Al-H de **2**. Conforme avanza la reacción, se observa un cambio de coloración en la mezcla de reacción, de incoloro a rosa. Una nueva señal aparece en 11.97 ppm alrededor de 25 minutos después de la adición de  $\text{CS}_2$ , la cual se asigna a un ligante ditióformiato puente. Una segunda señal en 11.69 ppm, asignada también a esta clase de ligante, puede observarse después de 1.5 h (II). El paso del ligante ditióformiato de mono- a bidentado, ya sea como ligante quelatante o puente, ha sido informado anteriormente para reacciones entre  $\text{CS}_2$  e hidruros de metales de transición.<sup>[196]</sup> La intensidad de la señal en 10.89 ppm aumenta hasta 1.5 h después de la adición, cuando empieza a disminuir conforme aumenta la intensidad de las señales en 11.97 y 11.69 ppm. Al cabo de 20 h, la relación de intensidad entre las señales en 11.97 y 11.69 ppm es de 1:1 y se observa una señal en 4.88 ppm, la cual indica que la especie mayoritaria en disolución contiene dos ligantes  $\beta$ -dicetiminato magnéticamente equivalentes. El experimento HETCOR mostró que las señales en 11.97 y 11.69 ppm en el espectro de RMN  $^1\text{H}$  guardan correlación con las señales en 234.5 y 234.4 ppm, presentes en el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ , cuyo desplazamiento químico se encuentra en el intervalo conocido para los átomos de carbono de los grupos ditióformiato. Es posible explicar la presencia de dos señales para los grupos  $-\text{S}_2\text{CH}$  en los espectros de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , ya que el átomo de oxígeno del fragmento Al-O-Al no se encuentra en el plano definido por los ligantes ditióformiato y los átomos de aluminio, causando que ambos ligantes puente no sean magnéticamente equivalentes. Como ya se ha mencionado,  $[\text{Al}(\mu\text{-O})(\mu\text{-$

S)Al] (**16**) es un producto insoluble, de modo que después de 20 h de iniciada la reacción, únicamente se observa una disminución en la intensidad de las señales en el espectro de RMN  $^1\text{H}$ , además de la formación de cristales incoloros del producto y un nuevo cambio de coloración de la mezcla de reacción, la cual cambia de rosa a amarillo.



**Esquema 19:** Propuesta de intermediarios solubles involucrados en la reacción entre **2** y  $\text{CS}_2$ .

Mediante un análisis similar, se propuso también el mecanismo de reacción involucrado en la formación de  $[\{\text{LAl}(\mu\text{-S})\}_2]$ , (**17**) a partir de la reacción entre  $[\text{LAlH}_2]$  (**1**) y  $\text{CS}_2$  (Esquema 19).



**Esquema 20:** Propuesta de intermediarios solubles involucrados en la reacción entre **1** y  $\text{CS}_2$ .

En 11.3 ppm se observa la señal del protón correspondiente a un ligante ditióformiato (**III**), formado mediante la inserción de un equivalente de  $\text{CS}_2$  en el enlace Al-H. Al término de la reacción, se observa una señal en el espectro de RMN  $^1\text{H}$  en 3.17 ppm, la cual presenta

correlación con la señal en 17.7 ppm que aparece en el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ . Dicha señal en el espectro de RMN  $^1\text{H}$  se encuentra en proporción 2:1 en relación a la señal correspondiente al protón  $\gamma\text{-H}$  del ligante  $\beta$ -dicetiminato, por lo que se asignó a un ligante metanditoliato puente (**V**). Existen antecedentes de la reducción de  $\text{CS}_2$  en dos pasos, al reaccionar con complejos de metales de transición con unidades  $\text{MH}_2$  ( $\text{M} = \text{Pt}, \text{Ru}$ ), llevando a la formación de ligantes metanditoliato bidentados.<sup>[197, 198]</sup> Aunque no se cuenta con evidencia espectroscópica que demuestre la formación de **IV**, se propone a este compuesto como un estado de transición entre los intermediarios **III** y **V**, es decir, previo a la reducción de las unidades ditioformiato. La formación de **IV** se considera plausible, con base en los resultados obtenidos en la reacción entre **1** y  $\text{CO}_2$ , de la cual fue posible aislar y caracterizar el compuesto análogo  $[\text{LAl}(\mu\text{-OCHO})_2(\mu\text{-H})_2\text{Al}]$  (**15**).

	$\delta$ ( $\gamma\text{-CH}$ )	$\delta$ ( $\gamma\text{-CH}$ )	$\delta$ ( $-\text{S}_2\text{CH}$ )	$\delta$ ( $-\text{S}_2\text{CH}_2$ )	$\delta$ ( $-\text{S}_2\text{CH}_2$ )	$\delta$ $^{27}\text{Al}$
<b>1</b>	4.79	95.5	-	-	-	-
<b>III</b>	4.87	-	11.3	-	-	-
<b>V</b>	4.91	98.5	-	3.17	17.7	109
<b>17</b>	-	95	-	-	-	103

**Tabla 7:** Desplazamientos químicos (en ppm) observados para la reacción entre **1** y  $\text{CS}_2$ .

Así, aunque los hidruros **1** y **2** son capaces de activar moléculas pequeñas como  $\text{CO}_2$  y  $\text{CS}_2$ , los productos finales de estas reacciones son distintos, ya que mientras que es posible aislar los derivados formiato **14** y **15**, producto de la reducción de  $\text{CO}_2$ , no es posible aislar los compuestos análogos provenientes de las reacciones con  $\text{CS}_2$ . Esta diferencia probablemente radica en la menor estabilidad del enlace  $\text{Al-S}$  ( $D^\circ_{298} = 332 \pm 10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) en comparación con el enlace  $\text{Al-O}$  ( $D^\circ_{298} = 501.9 \pm 10.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),<sup>[199]</sup> sumada a la menor estabilidad de los anillos de ocho miembros, en comparación con los anillos  $\text{Al}_2\text{Y}_2$  ( $\text{Y} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ), de los cuales se conocen numerosos ejemplos.<sup>[55, 57, 107, 109-113, 124, 200]</sup>

#### 5.2.4. Caracterización estructural de los calcogenuros cíclicos de cuatro miembros.

En primer lugar se analizarán las estructuras de los calcogenuros cíclicos de cuatro miembros **7a** y **17**, en los cuales los calcógenos puente son iguales, pues además de los compuestos análogos  $[\{(\text{LAl})(\mu\text{-Y})\}_2]$ ,  $\text{Y} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ <sup>[124]</sup> se conocen otros ejemplos que contienen la unidad cíclica  $\text{Al}_2\text{Y}_2$  ( $\text{Y} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ); tales como  $[\{\text{RAl}(\mu\text{-E})\}_2]$  ( $\text{R} = [\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\Phi)\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]$ ,  $\text{E} = \text{Se}$ ,

Te),<sup>[55]</sup>  $[[2-(\text{NEt}_2\text{CH}_2)-6\text{-MeC}_6\text{H}_3]\text{AlSe}]_2$ ,  $[[2,6-(\text{NEt}_2\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{AlE}]_2$  (E = Se, Te),<sup>[57]</sup>  $[(3\text{-}^t\text{Bu-5-Me-2-O})\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2\text{-NH-2,6-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{Al}(\mu\text{-E})_2$  (E = S, Se),<sup>[200]</sup> *trans*- $[\{\text{Al}(\mu\text{-Se})(\text{S}\Phi)(\text{NMe}_3)\}_2]$ , *trans*- $[\{\text{Al}(\mu\text{-Se})[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2](\text{NMe}_3)\}_2]$ ,<sup>[107]</sup> *trans*- $[\{\text{Me}_3\text{N}(\Phi\text{Te})\text{Al}(\mu\text{-Se})\}_2]$ ,<sup>[109]</sup>  $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CAI}(\mu\text{-S})\}_2 \cdot 2\text{THF}]$ <sup>[110]</sup>  $[\{\text{Al}(\text{SiNEt}_3)_2\}_2]$ ,<sup>[111]</sup> y  $[(\text{Ar}^*\text{AlS})_2]$ , (Ar\* = 2,4,6-<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>).<sup>[112]</sup> Ya que **8** y **16** son los primeros calcogenos mixtos cíclicos de aluminio estructuralmente caracterizados, su análisis estructural se llevará a cabo en función de sus diferencias con los anillos que contienen dos calcógenos iguales.

#### Caracterización estructural de los calcogenos cíclicos $[\{(\text{LAl})(\mu\text{-Y})\}_2]$ , Y = Se (**7a**), S (**17**).

Los cristales de **7a** fueron obtenidos a partir de una disolución concentrada de **7** en tolueno y contienen 5% de  $[(\text{LAl})_2(\mu\text{-Se})(\mu\text{-Se}_2)]$  (Figura 21), mientras que los cristales de  $[\{(\text{LAl})(\mu\text{-S})\}_2]$  (**17**) (Figura 22) se obtuvieron mediante difusión lenta de CS<sub>2</sub> a una disolución concentrada de  $[\text{LAlH}_2]$  (**1**) en tolueno. Debido a la relativa inestabilidad de los puentes Al-S-Al en comparación con los puentes Al-O-Al, el cristal de **17** contiene 14% de  $[\text{LAl}(\mu\text{-O})(\mu\text{-S})\text{Al}]$  (**16**). Tanto **7a** como **17** cristalizan en el grupo espacial triclinico  $P\bar{1}$  con media molécula en la unidad asimétrica. En ambos compuestos, los átomos de aluminio son tetracoordinados y poseen geometrías tetraédricas. Además, los anillos Al<sub>2</sub>Y<sub>2</sub> en ambos compuestos son planos por simetría, igual que se observa en los análogos  $[\{({}^i\text{PrLAl})(\mu\text{-Y})\}_2]$  (Y = Se, S).<sup>[124]</sup> Sin embargo, los ángulos Al-Y-Al en **7a** (77.5(1)°) y **17** (78.5(1)°) son más agudos que los observados en los compuestos  $[\{({}^i\text{PrLAl})(\mu\text{-Y})\}_2]$  (82.5° para Se y 83.5° para S). Los ángulos Y-Al-Y en **7a** (102.5(1)°) y **17** (101.5(1)°) son más obtusos que los observados en los compuestos ya mencionados (97.5° para Se y 96.5° para S), lo cual puede deberse a la diferencia en impedimento estérico entre los ligantes β-dicetiminato.

También puede atribuirse a este factor estérico la diferencia observada entre las distancias Al-N en **7a** (1.878(4), 1.902(4) Å) y **17** (1.898(2), 1.901(2) Å) y las distancias correspondientes en los compuestos análogos  $[\{({}^i\text{PrLAl})(\mu\text{-Se})\}_2]$  (1.924 Å) y  $[\{({}^i\text{PrLAl})(\mu\text{-S})\}_2]$  (1.928 Å).<sup>[124]</sup> Tanto las distancias Al-Se en **7a** (2.336(2), 2.356(2) Å), como las distancias Al-S en **17** (2.215(1), 2.228(1) Å) son comparables a las observadas en los compuestos análogos  $[\{({}^i\text{PrLAl})(\mu\text{-Se})\}_2]$  (2.359, 2.370 Å) y  $[\{({}^i\text{PrLAl})(\mu\text{-S})\}_2]$  (2.237, 2.245 Å),<sup>[124]</sup> así como en otros compuestos que contienen anillos Al<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>. (2.208–2.248 Å para S y 2.221–2.381 Å para Se)<sup>[115, 116]</sup> Ya que las distancias Al...Al en **7a** (2.936(3) Å) y **17** (2.810(1) Å) son mayores que la suma de los radios covalentes para el átomo de aluminio, se puede afirmar que no existe interacción entre ambos átomos metálicos (Tabla 8).<sup>[192]</sup>

	$[\{(LAl)(\mu-Se)\}_2]$ ( <b>7a</b> )	$[\{LAl(\mu-S)\}_2]$ ( <b>17</b> )
Al-N	1.878(4), 1.902(4) Å	1.898(2), 1.901(2) Å
Al-( $\mu$ -Y)	2.336(2), 2.356(2) Å	2.215(1), 2.228(1) Å
Al...Al	2.936(3) Å	2.810(1) Å
Al-( $\mu$ -Y)-Al	77.5(1)°	78.5(1)°
Y-Al-Y	102.5(1)°	101.5(1)°

Tabla 8: Distancias de enlace y ángulos seleccionados para los compuestos **7a** y **17**.

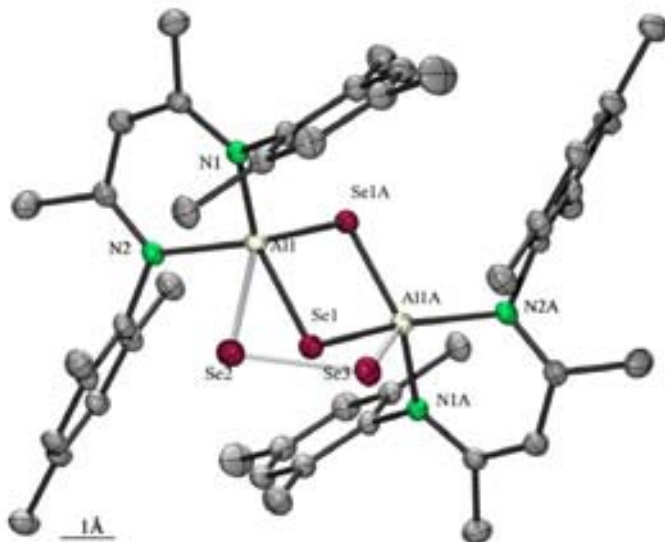


Figura 21: Estructura molecular de  $[\{(LAl)(\mu-Se)\}_2]$  (**7a**).

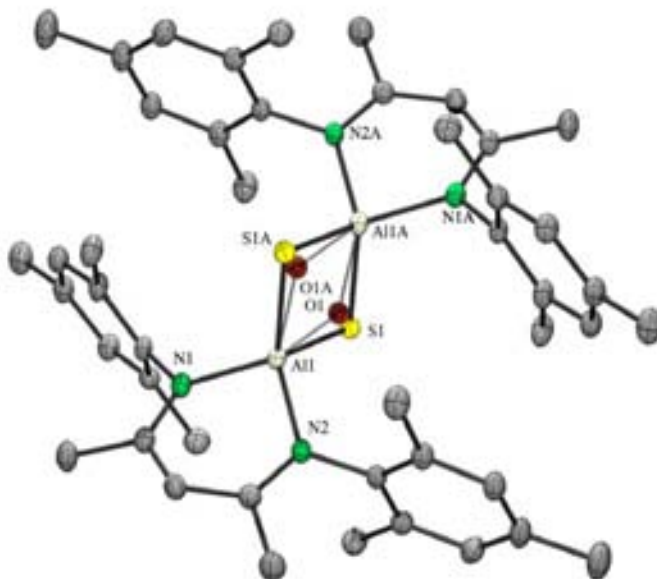


Figura 22: Estructura molecular de  $[\{LAl(\mu-S)\}_2]$  (**17**).

Caracterización estructural de los calcogenuros mixtos  $[LaI(\mu-O)(\mu-Te)AlL]$  (**8**) y  $[LaI(\mu-O)(\mu-S)AlL]$  (**16**).

Los cristales del compuesto **8** (Figura 23) se obtuvieron de una disolución concentrada en tolueno, mientras que para **16** (Figura 24) se obtuvieron mediante difusión lenta de  $CS_2$  hacia una disolución del hidruro **2** en tolueno.  $[LaI(\mu-O)(\mu-Te)AlL]$  (**8**) y  $[LaI(\mu-O)(\mu-S)AlL]$  (**16**) cristalizan en los grupos espaciales triclinicos  $P1$ , con una molécula en la unidad asimétrica, y  $P\bar{1}$ , con media molécula en la unidad asimétrica, respectivamente.

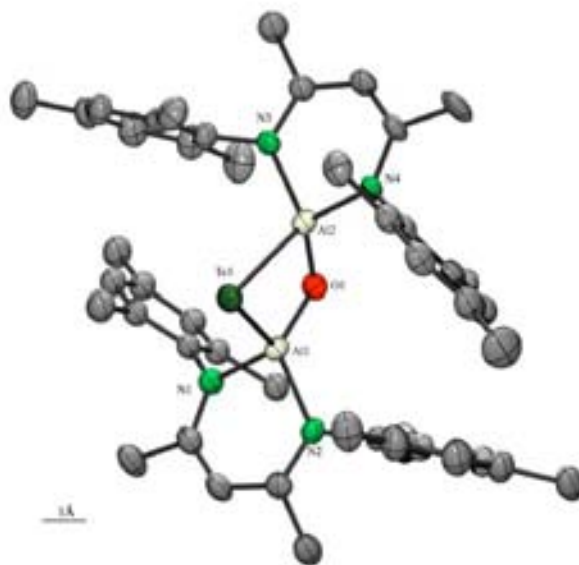


Figura 23: Estructura molecular de  $[LaI(\mu-O)(\mu-Te)AlL]$  (**8**).

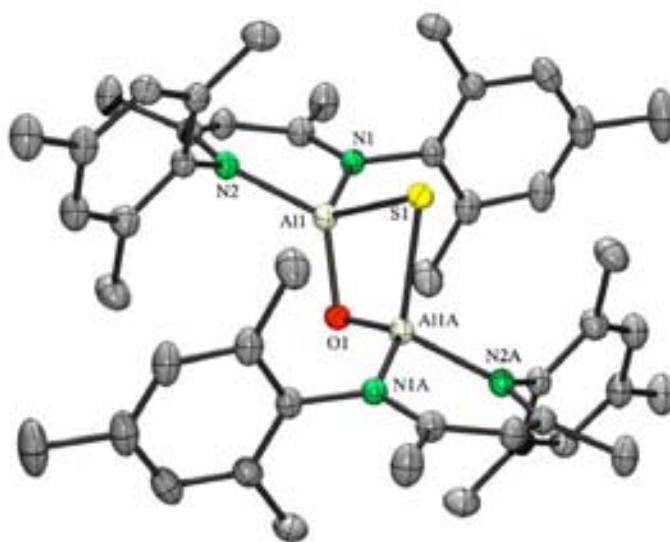


Figura 24: Estructura molecular de  $[LaI(\mu-O)(\mu-S)AlL]$  (**16**).

Tanto en el compuesto **8**, como en **16**, los átomos de aluminio son tetracoordinados y poseen una geometría tetraédrica y los anillos Al<sub>2</sub>OY (Y = S, Te) son planos. Las distancias Al-(μ-O) para **8** (1.588(3) y 1.735(3) Å, promedio 1.662 Å) y **16** (1.609(3), 1.691(3) Å) son comparables entre sí y menores que las observadas para el compuesto simétrico [{}<sup>iPr</sup>LAl(μ-O)]<sub>2</sub> (1.759, 1.763 Å).<sup>[101]</sup> Los enlaces Al-(μ-O) en **8** y **16** son más cortos que en [{}<sup>iPr</sup>LAl(μ-O)]<sub>2</sub> debido a la presencia de enlaces de mayor longitud en el anillo de cuatro miembros, lo cual disminuye la tensión anular. La distancia Al-(μ-S) en **16** (2.301(1) y 2.357(1) Å) es mayor que las observadas en los anillos [{}LAl(μ-S)]<sub>2</sub> (**17**) (2.215(1), 2.228(1) Å) y [{}<sup>iPr</sup>LAl(μ-S)]<sub>2</sub> (2.237, 2.245 Å), debido a la presencia del oxígeno en el anillo de cuatro miembros. Por la misma causa, la longitud del enlace Al-(μ-Te) en **8** (2.629(1), 2.712(1) Å) es mayor que la correspondiente distancia en [{}<sup>iPr</sup>LAl(μ-Te)]<sub>2</sub> (2.574, 2.581 Å)<sup>[124]</sup> y [{}RAl(μ-Te)]<sub>2</sub>, (R = N(SiMe<sub>3</sub>)C(Φ)C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) (2.561, 2.576 Å).<sup>[55]</sup>

	[{}LAl(μ-O)(μ-Te)Al] ( <b>8</b> )	[{}LAl(μ-O)(μ-S)Al] ( <b>16</b> )
Al-N	1.862(4), 1.874(4) Å	1.892(2), 1.901(2) Å
	1.905(4), 1.909(4) Å	
Al-(μ-O)	1.588(3), 1.735(3) Å	1.609(3), 1.691(3) Å
Al-(μ-Y)	2.629(1), 2.712(1) Å	2.301(1), 2.357(1) Å
Al...Al	2.711(2) Å	2.605(1) Å
Al-(μ-O)-Al	109.3(2)°	104.2(2)°
Al-(μ-Y)-Al	61.0(1)°	68.0(1)°
O-Al-Y	91.5(1), 98.2(1)°	91.8(1), 96.1(1)°

**Tabla 9:** Distancias de enlace y ángulos seleccionados para los compuestos **8** y **16**.

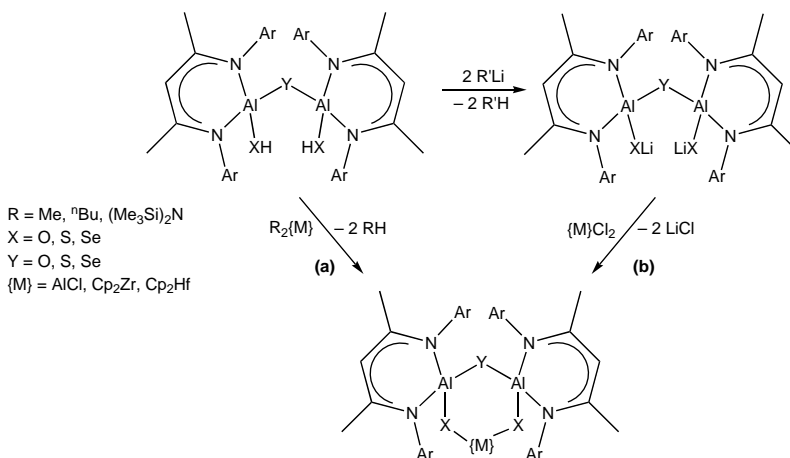
El ángulo Al-(μ-S)-Al en **16** es de 68.0(1)° es considerablemente más agudo que el ángulo correspondiente en el compuesto **17** (78.5(1)°), debido nuevamente a la presencia del átomo de oxígeno en el anillo, ya que este átomo forma ángulos Al-(μ-O)-Al más obtusos (**16**: 104.2(2)°). Asimismo, el ángulo Al-(μ-Te)-Al presente en **8** es de 61.0(1)° es más agudo que el que se encuentra en el anillo [{}<sup>iPr</sup>LAl(μ-Te)]<sub>2</sub> (82.1°).<sup>[124]</sup> Los ángulos Al-(μ-O)-Al en **8** (109.3(2)°) y **16** (104.2(2)°) son notablemente más obtusos que el ángulo observado en [{}<sup>iPr</sup>LAl(μ-O)]<sub>2</sub> (89.1°),<sup>[101]</sup> el cual tiene una tensión anular mayor que **8** y **16** debido al menor tamaño de los átomos de oxígeno, lo cual lleva a que el ángulo Al-(μ-O)-Al en dicho compuesto sea inusualmente agudo. Mientras que en **8** la distancia Al...Al es mayor que la suma de dos radios covalentes del átomo de



aluminio (2.711(2) Å), en el caso de **16** esta distancia es menor que dicha suma (2.605(1) Å). Este acercamiento entre los átomos metálicos se debe a la tensión en el anillo de cuatro miembros, no a una interacción verdadera entre ellos (Tabla 9).

### 5.3. Estudios de reactividad de los compuestos $[(LAl(XH))_2(\mu-Y)]$ ( $X = Y = O, S, Se; X \neq Y, X = S, Se; Y = O$ ) (3–7)

Como ya se ha mencionado, la síntesis de compuestos heterobimetálicos de metales del grupo 4 y aluminio es de interés, debido a la aplicación potencial de estos compuestos como catalizadores homogéneos de un solo sitio en reacciones de polimerización.<sup>[100]</sup> En este contexto, se intentó obtener los heterociclos inorgánicos  $[(LAl)_2(\mu-Y)(\mu-X)_2\{M\}]$  ( $\{M\} = Cp_2Zr, Cp_2Hf, Cp_2Ti$ ) y además se trataron de incluir otras unidades metálicas tales como  $HAl \cdot NMe_3$ ,  $AlMe$ ,  $GaMe$  y  $Zn$ . Para este propósito se propusieron dos métodos: Metátesis de las sales de litio  $[(LAl(XLi))_2(\mu-Y)]$  ( $X = Y = O, S, Se; X \neq Y, X = S, Se; Y = O$ ) con los cloruros metálicos adecuados y reacciones ácido-base, utilizando los hidruros metálicos o compuestos organometálicos correspondientes (Esquema 21).



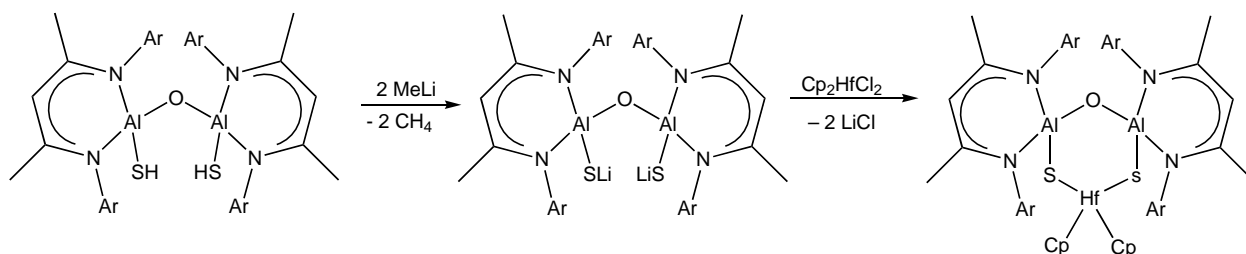
**Esquema 21:** Métodos propuestos para la síntesis de  $[(LAl)_2(\mu-Y)(\mu-X)_2\{M\}]$ : (a) Reacciones ácido-base, (b) Reacciones de metátesis.

#### 5.3.1. Reacciones de metátesis: Obtención de $[(LAl(XLi))_2(\mu-Y)]$ ( $X = Y = O, S, Se; X \neq Y, X = S, Se; Y = O$ )

Para obtener las sales de  $[(LAl(XLi))_2(\mu-Y)]$  ( $X = Y = O, S, Se; X \neq Y, X = S, Se; Y = O$ ) se probaron las reacciones entre los compuestos **3–7** y diversas bases litiadas, tales como <sup>n</sup>BuLi, <sup>t</sup>BuLi, MeLi, (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NLi. Sin embargo, no fue posible aislar ninguna de las sales deseadas, observándose en todos los casos señales correspondientes a las materias primas  $[(LAl(XH))_2(\mu-Y)]$

(3–7) en los espectros de RMN  $^1\text{H}$  de los sólidos obtenidos. Esta observación indica que los protones de los grupos  $-\text{XH}$  presentes en los compuestos 3–7 son ácidos de Brønsted débiles, a pesar de su cercanía a los átomos de  $\text{Al}^{3+}$ , que son centros ácidos de Lewis fuertes.

Al no ser posible aislar ninguna de las sales  $[\{\text{LAl}(\text{XLi})\}_2(\mu\text{-Y})]$  ( $\text{X} = \text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}; \text{X} \neq \text{Y}, \text{X} = \text{S}, \text{Se}; \text{Y} = \text{O}$ ), se probó la formación *in situ* de la sal  $[\{\text{LAl}(\text{SLi})\}_2(\mu\text{-O})]$ , utilizando  $\text{MeLi}$  como base, para hacerla reaccionar inmediatamente con  $\text{Cp}_2\text{HfCl}_2$ , a fin de obtener el metalociclo heterobimetálico  $[(\text{LAl})_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-S})_2(\text{HfCp}_2)]$  (Esquema 22).



**Esquema 22:** Método propuesto para la síntesis de  $[(\text{LAl})_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-S})_2(\text{HfCp}_2)]$

Sin embargo, la reacción no procede de esta manera, ya que únicamente fue posible aislar cristales que corresponden a una mezcla de la materia prima  $[\{\text{LAl}(\text{SH})\}_2(\mu\text{-O})]$  (**3**) (31%) y del calcogenuro mixto  $[\text{LAl}(\mu\text{-O})\{\mu\text{-}(\text{S}_4)\}\text{AlL}]$  (**3a**) (69%).

**3a** pudo haberse formado mediante la reacción entre **3** y residuos de azufre elemental provenientes de su síntesis, en presencia de la base litiada, ya que se sabe que los metales alcalinos promueven la formación y estabilización de los aniones policalcogenuro.<sup>[201-203]</sup> El compuesto **3a** se clasifica junto a los compuestos  $[\text{LAl}(\mu\text{-O})(\mu\text{-Y})\text{AlL}]$  (**8**,  $\text{Y} = \text{Te}$ ; **16**,  $\text{Y} = \text{S}$ ) como los primeros ejemplos de calcogenuros mixtos de aluminio estructuralmente caracterizados, con la particularidad de que **3a** contiene un puente polisulfuro ( $\mu\text{-S}_4^{2-}$ ).

#### Caracterización estructural de $[\text{LAl}(\mu\text{-O})\{\mu\text{-}(\text{S}_4)\}\text{AlL}]$ (**3a**)

Se conocen pocos polisulfuros metálicos con metales de los grupos 13, 14 y 15,<sup>[204, 205]</sup> ya que los ejemplos más comunes de estos complejos contienen metales de transición.<sup>[206-208]</sup> El polisulfuro  $[\text{PrLAl}(\mu\text{-}(\text{S}_3))]_2$  es el único ejemplo de un complejo donde dos átomos de aluminio se encuentran unidos por una unidad  $(\text{S}_n)^{2-}$ . Estos complejos han atraído interés por su posible aplicación como catalizadores e intermediarios en procesos enzimáticos y reacciones catalíticas de importancia industrial, como la hidrodesulfuración (HDS) de combustibles fósiles.<sup>[209]</sup>

A partir de una disolución en THF se obtuvieron cristales adecuados de **3a**, el cual cristaliza en el grupo espacial monoclinico  $C2/c$  con media molécula de **3a** y una molécula de disolvente en la unidad asimétrica (Figura 25).



Figura 25: Estructura molecular de  $[LaI(\mu-O)\{\mu-(S_4)\}AlI]$  (**3a**).

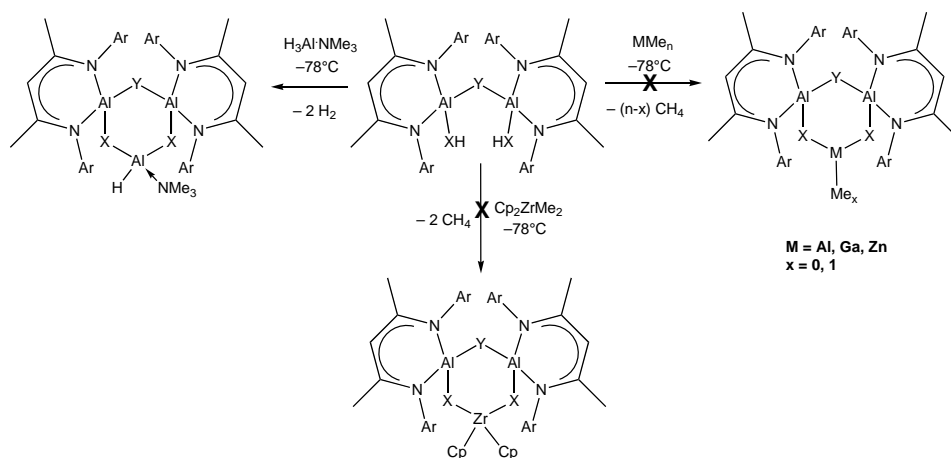
Los átomos de aluminio poseen una geometría tetraédrica y se encuentran unidos por un átomo de oxígeno y una cadena ( $\mu-S_4^{2-}$ ), formando un anillo de siete miembros. Las distancias de enlace Al–N (1.895(2), 1.899(2) Å) son comparables con las observadas en **3** (1.894(3) Å) y ligeramente menores que las que se encuentran en el compuesto  $[^{iPr}LaI\{\mu-(S_3)\}]_2$ <sup>[125]</sup> (1.882(2), 1.902 Å), debido al menor impedimento estérico del ligante  $\beta$ -dicetiminato utilizado en el presente trabajo. Las distancias Al–( $\mu$ -O) en **3** y **3a** son iguales (1.687(1) Å), mientras que las distancias Al–S en **3a** (2.22(2), 2.27(5) Å) son comparables con aquéllas observadas en el compuesto padre **3** (2.231(1) Å), en los anillos  $Al_2S_2$  presentes en **17** (2.215(1), 2.228(1) Å) y  $[^{iPr}LaI(\mu-S)]_2$  (2.237, 2.245 Å),<sup>[124]</sup> así como en el polisulfuro  $[^{iPr}LaI\{\mu-(S_3)\}]_2$  (2.223(1), 2.248(1) Å).<sup>[125]</sup> De la misma forma, las distancias de enlace S–S en la unidad ( $\mu-S_4^{2-}$ ) de **3a** (2.045(2), 2.128(2) Å) son comparables con las observadas en la unidad ( $\mu-S_3^{2-}$ ) de  $[^{iPr}LaI\{\mu-(S_3)\}]_2$  (2.095(1), 2.073(1) Å). El ángulo Al–( $\mu$ -O)–Al (159.3(2)°) en **3a** es más obtuso que el observado para el compuesto **3** (136.7(2)°) (Tabla 10).<sup>[125]</sup>

[LAl( $\mu$ -O){ $\mu$ -(S <sub>4</sub> )}Al] ( <b>3a</b> )	
Al-N	1.895(2), 1.899(2) Å
Al-( $\mu$ -O)	1.687(1) Å
Al-S	2.22(2), 2.27(5) Å
S-S	2.045(2), 2.128(2) Å
Al-( $\mu$ -O)-Al	159.3(2)°

**Tabla 10:** Distancias de enlace y ángulos seleccionados para el compuesto **3a**.

5.3.2. *Reacciones ácido-base: Obtención de*  $[(LAl)_2(\mu-Y)(\mu-X)_2\{Al(H)\cdot NMe_3\}]$  ( $X = Y = O, S, Se$ ) (**18–20**)

El segundo método propuesto consiste en hacer reaccionar los compuestos  $[(LAl(XH))_2(\mu-Y)]$  ( $X = Y = O, S, Se; X \neq Y, X = S, Se; Y = O$ ) (**3–7**) con los hidruros y compuestos organometálicos apropiados, a fin de obtener los metalociclos de fórmula general  $[(LAl)_2(\mu-Y)(\mu-X)_2\{M\}]$ , donde  $\{M\}$  es la unidad metálica, la cual puede ser  $\{AlH\cdot NMe_3\}$ ,  $\{AlMe\}$ ,  $\{GaMe\}$ ,  $\{Zn\}$  y  $\{Cp_2Zr\}$ . (Esquema 23)



**Esquema 23:** Reacciones ácido-base para la síntesis de  $[(LAl)_2(\mu-Y)(\mu-X)_2\{M\}]$ .

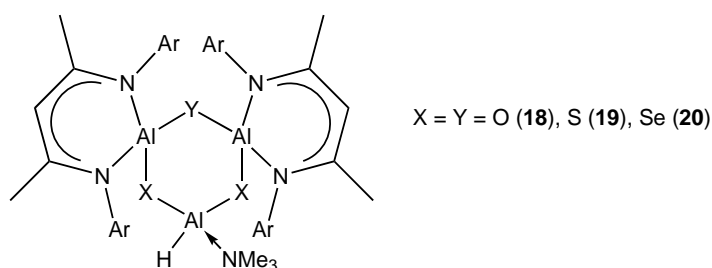
De todas las reacciones probadas, únicamente fue posible aislar los metalociclos de aluminio  $[(LAl)_2(\mu-Y)(\mu-X)_2\{Al(H)\cdot NMe_3\}]$  ( $X = Y = O, S, Se$ ) (**18–20**). De este resultado se llega a dos conclusiones:

- La acidez de los grupos  $-XH$  presentes en los compuestos  $[(LAl(XH))_2(\mu-Y)]$  donde  $X = Y$  es mayor que la acidez de los grupos  $-XH$  en los compuestos donde  $X \neq Y$ .

- Los grupos  $-XH$  en los compuestos  $[(LAl(XH))_2(\mu-Y)]$  ( $X = Y = O, S, Se$ ) reaccionan únicamente con el hidruro  $H_3Al \cdot NMe_3$  y no con el resto de los compuestos organometálicos probados:  $AlMe_3$ ,  $GaMe_3$ ,  $ZnMe_2$  y  $Cp_2ZrMe_2$ .

*Síntesis y caracterización espectroscópica de  $[(LAl)_2(\mu-Y)(\mu-X)_2\{Al(H) \cdot NMe_3\}]$  ( $X = Y = O, S, Se$ ) (18–20)*

Los compuestos  $[(LAl(XH))_2(\mu-Y)]$  ( $X = Y = O, S, Se$ ) (**4**, **5** y **7**) reaccionan a  $-78^\circ C$  con un equivalente de  $H_3Al \cdot NMe_3$ , en un tiempo de 3 h, para formar los heterociclos inorgánicos de aluminio  $[(LAl)_2(\mu-Y)(\mu-X)_2\{Al(H) \cdot NMe_3\}]$  ( $X = Y = O, S, Se$ ) (**18–20**) (Figura 26).



**Figura 26:** Forma general de los compuestos **18–20**.

Estos compuestos fueron caracterizados mediante espectroscopia de infrarrojo y RMN  $^1H$  y  $^{13}C$  en disolución y MAS-RMN de  $^{13}C$  y  $^{27}Al$  (Tablas 11 y 12).

Compuesto	$\delta$ ( $\gamma-CH$ )	$\delta$ ( $\gamma-CH$ )	$\delta$ ( $N-CH_3$ )	$\delta$ ( $N-CH_3$ )	$\delta$ ( $Al-H$ )
<b>18</b>	4.96	98.2	1.88	45.9	3.57
<b>19</b>	4.83	98.7	1.61	45.3	No se
	4.92	97.2			observa
<b>20</b>	4.90	97.9	1.66	44.2	No se
					observa

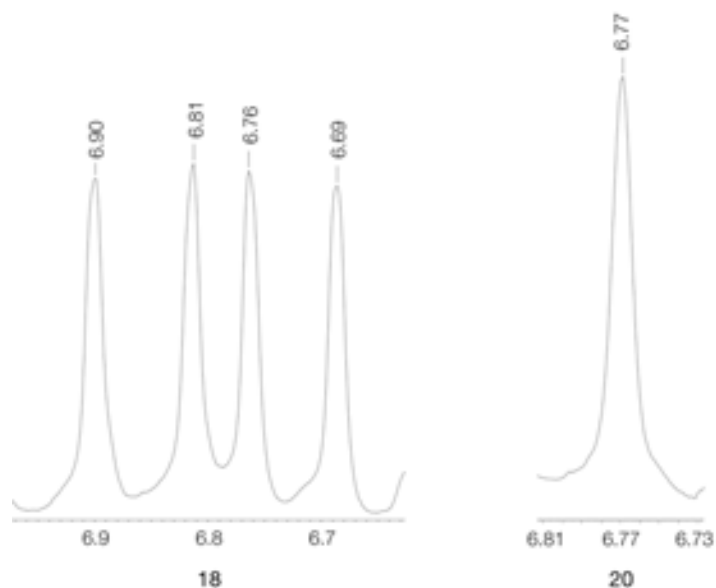
**Tabla 11:** Desplazamientos químicos de  $^1H$  y  $^{13}C$  (en ppm) en disolución para **18–20**.

Compuesto	$\delta$ ( $\gamma-CH$ )	$\delta$ ( $N-CH_3$ )	$\delta$ ( $Al-H$ )
<b>18</b>	98	46	103
<b>19</b>	98	46	104
<b>20</b>	98	46	74, 85, 103

**Tabla 12:** Desplazamientos químicos de  $^{13}C$  y  $^{27}Al$  (en ppm) en estado sólido para **18–20**.

En los espectros de RMN  $^1\text{H}$  en disolución y de RMN  $^{13}\text{C}$  tanto en disolución como en estado sólido es posible observar las señales correspondientes a la molécula de trimetilamina que se encuentra unida al átomo de aluminio para completar su esfera de coordinación. Así, el número de coordinación para el átomo de aluminio es de cuatro en los compuestos **18**–**20**, lo cual queda confirmado por el desplazamiento químico observado en los espectros de RMN  $^{27}\text{Al}$  en estado sólido en cada caso.<sup>[182]</sup> Cabe señalar que mientras para **18** y **19** se observa únicamente una señal para los tres átomos de aluminio en la molécula, el espectro de **20** exhibe tres señales, sugiriendo tres entornos magnéticos distintos para los átomos de aluminio en estado sólido.

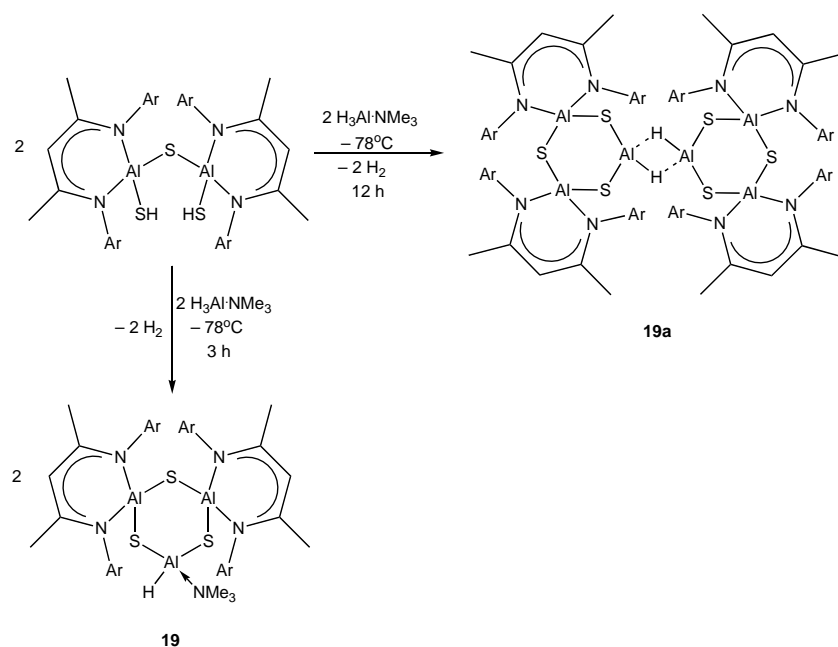
Asimismo, es posible observar diferencias en los espectros de RMN  $^1\text{H}$  en la región de las señales correspondientes a protones aromáticos, ya que mientras para **20** se observa únicamente una señal en 6.77 ppm para los ocho protones de los ligantes  $\beta$ -dicetiminato, el espectro de **18** exhibe cuatro señales bien diferenciadas en 6.69, 6.76, 6.81 y 6.90 ppm, cada una correspondiente a dos protones (Figura 27).



**Figura 27:** Región aromática del espectro RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) de **18** y **20**.

Esta observación puede relacionarse con la mayor flexibilidad del heterociclo inorgánico **20**, en comparación con **18**. La rigidez de **18** permite observar señales separadas para cada par de protones en la posición *meta* de los anillos aromáticos de los ligantes, mientras que en el caso de **20** no es posible observarlos debido a la rápida interconversión de los distintos isómeros conformacionales en la escala de tiempo del experimento de RMN  $^1\text{H}$ . Únicamente el espectro IR de **18** exhibe la señal correspondiente a la vibración del enlace Al–H en  $\tilde{\nu} = 1750 \text{ cm}^{-1}$ .

El tiempo de reacción es determinante para la formación de **19**, ya que después de 3 h se obtiene únicamente **19**, mientras que con un tiempo de reacción de 12 h, el producto obtenido es el dímero de  $[[\{(\text{LAl})_2(\mu\text{-S})\}(\mu\text{-S})_2\{\text{Al}(\text{H})\}_2]$  (**19a**). (Esquema 24) La ausencia de señales alrededor de 1.70 ppm en el espectro RMN  $^1\text{H}$  y de 45 ppm en el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de **19a** indican que este compuesto no contiene trimetilamina coordinada al átomo de aluminio, por lo que el ligante hidruro actúa como puente entre dos de estos átomos, a fin de saturar su esfera de coordinación. El espectro de RMN  $^{27}\text{Al}$  de este compuesto exhibe una señal en 114 ppm, correspondiente a un átomo de aluminio tetracoordinado.<sup>[182]</sup> Esta señal fue asignada al átomo de aluminio unido al ligante hidruro, ya que en el espectro correspondiente de **19** no fue posible distinguir señales para los átomos de aluminio unidos al ligante  $\beta$ -dicetiminato o para la unidad  $\{\text{Al}(\text{H})\cdot\text{NMe}_3\}$ .



Esquema 24: Formación de **19** y **19a**.

Lamentablemente, no fue posible obtener cristales de los compuestos **18–20**, debido a su baja solubilidad en disolventes orgánicos, de modo que no se cuenta con su determinación estructural en estado sólido.

## 6. Conclusiones

El uso del ligante  $\beta$ -dicetiminato **L** ha permitido obtener alumoxanos y calcogenuros de aluminio moleculares funcionalizados con fórmula general  $[\{LAl(XH)\}_2(\mu-Y)]$  ( $X, Y = O, S, Se$ ) en condiciones suaves. La estabilización electrónica y protección estérica proporcionadas por este ligante han permitido explorar la reactividad de los hidruros, alumoxanos y calcogenuros **2–7**, la cual es distinta a la reactividad observada para otros derivados de aluminio que contienen ligantes  $\beta$ -dicetiminato más voluminosos, en particular, los que contienen el ligante  $iPrL$ .

Se estudió la reactividad de los hidruros de aluminio **1** y **2** en reacciones de activación de moléculas pequeñas, como  $CO_2$  y  $CS_2$ , y como precursores de aluminosiloxanos y aluminosilicatos moleculares, obteniéndose en ambos casos especies poco usuales. Además, **2** fue utilizado como precursor para la formación del primer fluoruro dinuclear de aluminio (**9**), el cual reacciona fácilmente con agua produciendo un hidroxifluoruro de aluminio (**10**), que se relaciona estructuralmente con las alúminas fluoradas utilizadas en catálisis. De este modo, **9** podría encontrar aplicación como precursor molecular soluble para el diseño de materiales de esta clase. Por otra parte, las reacciones de inserción de telurio elemental y activación de  $CS_2$ , utilizando el compuesto **2** han llevado a la obtención de los primeros ejemplos de calcogenuros cíclicos mixtos de aluminio, los cuales contienen anillos de cuatro miembros.

Los grupos funcionales  $-XH$  en los compuestos **3**, **5** y **7** ( $[\{LAl(XH)\}_2(\mu-Y)]$ ;  $X = Y = O, S, Se$ ) son reactivos, de modo que pudieron ser utilizados como sintones para la formación de anillos homotrimetálicos, como se demostró mediante la síntesis de los heterociclos inorgánicos de seis miembros **18–20**.

La reactividad observada para los compuestos obtenidos en este trabajo, abre un amplio panorama de estudio, orientado hacia la utilización de esta clase de derivados en procesos catalíticos y su uso como precursores para la obtención de compuestos heteromultimetálicos.



## 7. Sección Experimental

### 7.1. *Procedimientos generales*

Todas las reacciones y la manipulación de los reactivos se llevaron a cabo bajo atmósfera de nitrógeno, utilizando técnicas de Schlenk<sup>[210]</sup> y caja de guantes, donde los niveles de O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O se mantuvieron por debajo de 0.1 ppm. Todo el material de vidrio se secó en una estufa a 150°C durante 24 h, se ensambló caliente y se enfrió al alto vacío antes de utilizarse. Los disolventes utilizados; tolueno, hexano, pentano y tetrahidrofurano fueron secados utilizando Na/benzofenona y destilados previo a su uso. El C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> utilizado para la caracterización por RMN se secó utilizando una aleación Na/K (1:2) y se destiló utilizando una línea Swagelok.

Los puntos de fusión fueron determinados en capilares sellados utilizando un aparato Mel-Temp II, con un termoregistrador digital Fluke 51 K/J y no están corregidos.

### 7.2. *Materias primas*

El ligante LH,<sup>[5, 6]</sup> el selenio rojo,<sup>[211]</sup> H<sub>3</sub>Al·NMe<sub>3</sub>,<sup>[42, 43, 212, 213]</sup> Me<sub>3</sub>SnF,<sup>[214, 215]</sup> (tBuO)<sub>2</sub>Si(OH)<sub>2</sub><sup>[216]</sup> y el hidruro [LAH<sub>2</sub>] (1),<sup>[62]</sup> fueron sintetizados de acuerdo con los métodos informados en la literatura. Los demás reactivos fueron adquiridos en Aldrich o Strem y se utilizaron sin purificación alguna.

### 7.3. *Mediciones espectroscópicas*

Los espectros de RMN se obtuvieron utilizando espectrómetros Jeol Eclipse o Bruker Avance 300 MHz y Varian 200 MHz. Los desplazamientos químicos se reportan en ppm. Las referencias utilizadas para <sup>19</sup>F, <sup>27</sup>Al, <sup>29</sup>Si y <sup>77</sup>Se son C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>, [Al(H<sub>2</sub>O)]<sup>3+</sup>, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> y Φ<sub>2</sub>Se respectivamente; mientras que los espectros de <sup>1</sup>H se referenciaron con los residuos no deuterados de los disolventes utilizados. Los espectros de RMN de <sup>13</sup>C, <sup>27</sup>Al y <sup>29</sup>Si se obtuvieron desacoplados de <sup>1</sup>H. Para los espectros de MAS-RMN se utilizó un equipo Varian Unity de 300 MHz equipado con una sonda de 7 mm y rotores de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrómetro Bruker Vector 27 FT-IR con una ventana de 4000 a 350 cm<sup>-1</sup>. Únicamente se informan las bandas correspondientes a fragmentos significativos (Al-H, Al-OH, Al-SH, Al-SeH) de las moléculas de interés.

Los espectros de masas se obtuvieron en un instrumento JMS-AX505HA (70 eV) mediante la técnica de ionización por impacto electrónico.

Los análisis elementales fueron obtenidos por los Laboratorios Galbraith, Tennessee, Estados Unidos y en el Laboratorio de Análisis Elemental del Instituto de Química, UNAM.

Los estudios de difracción de rayos-X se realizaron en un difractómetro marca Bruker Smart Apex CCD de tres ciclos, con un monocromador de grafito, usando radiación  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0.71073$ ) a 173 K. Los datos fueron colectados con un barrido tipo omega e integrados con el programa SAINT, incluido en el paquete Broker SHELXTL.<sup>[217]</sup> La resolución de las estructuras se realizó utilizando el programa SHELXLS,<sup>[218]</sup> y posteriormente el refinamiento de las estructuras se realizó utilizando el método de mínimos cuadrados sobre  $F^2$  con SHELXL.<sup>[219]</sup>

## 7.4. Métodos de síntesis

### 7.4.1. Síntesis de $[\{LAl(H)\}_2(\mu-O)]$ (2)

Una disolución de  $H_2O$  en THF (1M, 6.9 mL 6.9 mmol) se agregó lentamente a una disolución de  $[LAlH_2]$  (5.00 g, 13.8 mmol) en tolueno (30 mL) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 12 h y se filtró. El disolvente se evaporó al vacío, obteniéndose un residuo viscoso de color blanco, el cual se lavó con hexano (10 mL). Después de filtrar y secar al vacío,  $[\{LAl(H)\}_2(\mu-O)]$  se obtuvo como un polvo de color blanco. Rendimiento 4.59 g (90 %); P.f. 215°C (desc); RMN  $^1H$  (300 MHz,  $C_6D_6$ , 25°C):  $\delta$  = 1.56 (s, 12H,  $CH_3$ ), 2.09 (s, 12H,  $p$ -Ar- $CH_3$ ), 2.24–2.27 (s, 24H,  $o$ -Ar- $CH_3$ ), 3.99 (2H, Al-H), 4.95 (s, 2H,  $\gamma$ -CH), 6.72–6.76 ppm (m, 8H,  $m$ -Ar-H); RMN  $^{13}C$  (75.58 MHz,  $C_6D_6$ , 25°C):  $\delta$  = 18.8 ( $CH_3$ ), 20.7 ( $p$ -Ar- $CH_3$ ), 22.2 ( $o$ -Ar- $CH_3$ ), 95.9 ( $\gamma$ -CH), 129.4, 132.8, 134.7, 140.9 ( $i$ -,  $o$ -,  $m$ -,  $p$ -C de Ar), 168.1 ppm (C=N); IR (Csl):  $\tilde{\nu}$  = 1799  $cm^{-1}$  (m, Al-H); IE-EM (70 eV):  $m/z$ (%): 738(100) [ $M^+$ -H]; análisis elemental (%) calc para  $C_{46}H_{60}Al_2N_4O$  (738.96): C 74.8, H 8.2, N 7.6; enc: C 74.0, H 8.1, N 7.5.

### 7.4.2. Síntesis de $[\{LAl(SH)\}_2(\mu-O)]$ (3)

$[\{LAl(H)\}_2(\mu-O)]$  (2.80 g, 3.75 mmol) y azufre elemental (0.3 g, 9.38 mmol) se disolvieron en tolueno (30 mL) a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se dejó en agitación durante 5 h y se filtró para eliminar cualquier material insoluble. El disolvente se evaporó al vacío, obteniéndose un residuo viscoso de color blanco, el cual se lavó con hexano (10 mL). Después de filtrar y secar al vacío,  $[\{LAl(SH)\}_2(\mu-O)]$  se obtuvo como un polvo de color blanco. Rendimiento 2.56 g (85 %); M.p. 150°C (desc); RMN  $^1H$  (300 MHz,  $C_6D_6$ , 25°C):  $\delta$  = -1.47 (s, 2H, Al-SH), 1.46 (s, 12H,  $CH_3$ ), 2.06–2.15 (s, 24H,  $o$ -Ar- $CH_3$ ), 2.35 (s, 12H,  $p$ -Ar- $CH_3$ ), 4.92 (s, 2H,  $\gamma$ -CH), 6.76–6.83 ppm (m, 8H,  $m$ -Ar-H); RMN  $^{13}C$  (75.58 MHz,  $C_6D_6$ , 25°C):  $\delta$  = 19.4 ( $CH_3$ ), 20.7 ( $p$ -Ar- $CH_3$ ), 22.5 ( $o$ -Ar- $CH_3$ ), 96.9 ( $\gamma$ -CH), 129.3, 134.0, 135.1, 140.7 ( $i$ -,  $o$ -,  $m$ -,  $p$ -C de Ar), 169.3 ppm (C=N); IR (Csl):  $\tilde{\nu}$  = 2561  $cm^{-1}$  (d, AlS-H); IE-EM (70 eV):  $m/z$ (%): 802(20) [ $M^+$ -H]; análisis elemental (%) calc para  $C_{46}H_{60}Al_2N_4OS_2$  (803.09): C 68.8, H 7.5, N 7.0; enc: C 72.0, H 7.7, N 6.9.

### 7.4.3. Síntesis de $[\{LAl(OH)\}_2(\mu-O)]$ (4)

Una disolución de  $H_2O$  en THF (1M, 5.6 mL 5.6 mmol) se agregó lentamente a una disolución de  $[\{LAl(H)\}_2(\mu-O)]$  (2.10 g, 2.8 mmol) en tolueno (30 mL) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 12 h y se filtró. El disolvente se evaporó al vacío,

obteniéndose un residuo viscoso de color blanco, el cual se lavó con hexano (10 mL). Después de filtrar y secar al vacío,  $[\{\text{LAl}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$  se obtuvo como un polvo de color blanco. Rendimiento 1.77 g (82 %); P.f. 160°C (desc); RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):  $\delta = -0.64$  (s, 2H, Al-OH), 1.43 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.89 (s, 12H, *p*-Ar- $\text{CH}_3$ ), 2.22 (s, 12H, *o*-Ar- $\text{CH}_3$ ), 2.45 (s, 12H, *o*-Ar- $\text{CH}_3$ ), 4.82 (s, 2H,  $\gamma$ -CH), 6.81–6.85 ppm (m, 8H, *m*-Ar-H); RMN  $^{13}\text{C}$  (75.58 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):  $\delta = 18.8$  ( $\text{CH}_3$ ), 20.8 (*p*-Ar- $\text{CH}_3$ ), 22.0 (*o*-Ar- $\text{CH}_3$ ), 95.8 ( $\gamma$ -CH), 127.8, 129.1, 134.5, 141.3 (*i*-, *o*-, *m*-, *p*-C de Ar), 168.4 ppm (C=N); IR (Csl):  $\tilde{\nu} = 3650 \text{ cm}^{-1}$  (m, AlO-H); IE-EM (70 eV):  $m/z(\%)$ : 770 (100) [ $M^+ - \text{H}$ ]; análisis elemental (%) calc para  $\text{C}_{46}\text{H}_{60}\text{Al}_2\text{N}_4\text{O}_3$  (770.96): C 71.7, H 7.8, N 7.3; enc: C 71.2, H 7.6, N 7.0

#### 7.4.4. Síntesis de $[\{\text{LAl}(\text{SH})\}_2(\mu\text{-S})]$ (5)

$[\text{LAlH}_2]$  (3.00 g, 8.3 mmol) y azufre elemental (0.66 g, 20.7 mmol) se disolvieron en tolueno (30 mL) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 4 h y se filtró para eliminar cualquier material insoluble. El disolvente se evaporó al vacío, obteniéndose un residuo de color blanco, el cual se lavó con hexano (10 mL). Después de filtrar y secar al vacío,  $[\{\text{LAl}(\text{SH})\}_2(\mu\text{-S})]$ , se obtuvo como un polvo blanco. Rendimiento 2.48 g (75 %); P.f. 188°C (desc); RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):  $\delta = -0.81$  (s, 2H, Al-SH), 1.42 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 2.07 (s, 12H, *p*-Ar- $\text{CH}_3$ ), 2.36 (s, 24H, *o*-Ar- $\text{CH}_3$ ), 4.86 (s, 2H,  $\gamma$ -CH), 6.76 ppm (m, 8H, *m*-Ar-H); RMN  $^{13}\text{C}$  (75.58 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):  $\delta = 18.7$  ( $\text{CH}_3$ ), 20.6 (*p*-Ar- $\text{CH}_3$ ), 22.6 (*o*-Ar- $\text{CH}_3$ ), 97.7 ( $\gamma$ -CH), 129.9, 133.6, 135.9, 139.0 (*i*-, *o*-, *m*-, *p*-C de Ar), 170.8 ppm (C=N); IR (Csl):  $\tilde{\nu} = 2559 \text{ cm}^{-1}$  (AlS-H); EM-IE (70 eV):  $m/z(\%)$ : 819(13) [ $M^+$ ]; análisis elemental (%) calc. para  $\text{C}_{46}\text{H}_{60}\text{Al}_2\text{N}_4\text{S}_3$  (819.15): C 67.4, H 7.4, N 6.8; enc: 66.9, H 7.1, N 6.7

#### 7.4.5. Síntesis de $[\{\text{LAl}(\text{SeH})\}_2(\mu\text{-O})]$ (6)

Una disolución de  $[\{\text{LAl}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})]$  (0.50 g, 0.68 mmol) en tolueno (15 mL) se agregó lentamente a una suspensión de selenio rojo (0.13 g, 1.7 mmol) en tolueno (15 mL) a 0°C. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 30 min y se filtró para eliminar cualquier material insoluble. El disolvente se evaporó al vacío, y el residuo obtenido se lavó con hexano (2 mL). Después de filtrar y secar al vacío,  $[\{\text{LAl}(\text{SeH})\}_2(\mu\text{-O})]$  se obtuvo como un polvo de color blanco. Rendimiento 0.36 g (59%); P.f. 140°C (desc); RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):  $\delta = -3.46$  (s, 2H, -SeH), 1.48 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 2.09 (s, 12H, *p*-Ar- $\text{CH}_3$ ), 2.14 (s, 12H, *o*-Ar- $\text{CH}_3$ ), 2.35 (s, 12H, *o*-Ar- $\text{CH}_3$ ), 4.95 (s, 2H,  $\gamma$ -CH), 6.78–6.83 ppm (m, 8H, *m*-Ar-H); RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):  $\delta = -3.99$  (s, 2H, -SeH), 1.63 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.82 (s, 12H, *p*-Ar- $\text{CH}_3$ ), 2.12–2.22 (s, 24H, *o*-Ar- $\text{CH}_3$ ), 5.13

(s, 2H,  $\gamma$ -CH), 6.72-6.84 ppm (m, 8H,  $m$ -Ar-H); RMN  $^{13}\text{C}$  (75.58 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):  $\delta$  = 19.4-19.6 ( $\text{CH}_3$ ), 20.9 ( $p$ -Ar- $\text{CH}_3$ ), 23.0 ( $o$ -Ar- $\text{CH}_3$ ), 97.1 ( $\gamma$ - $\text{CH}_3$ ), 133.6, 134.1, 135.3, 140.3 ( $i$ -,  $o$ -,  $m$ -,  $p$ -C de Ar), 169.6 ppm (C=N); RMN  $^{77}\text{Se}$  (57.30 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C): -419 ppm (Se-H); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2310  $\text{cm}^{-1}$  (d, AlSe-H); IE-EM (70 eV):  $m/z$ (%): 737(20) [ $M^+$ -2SeH].

#### 7.4.6. Síntesis de $[\{\text{LAl}(\text{SeH})\}_2(\mu\text{-Se})]$ (7)

Una mezcla de  $[\text{LAlH}_2]$  (3.00 g, 8.3 mmol) y selenio rojo (2.0 g, 25 mmol) en tolueno (30 mL) se mantuvo en agitación durante 12 h. La mezcla de reacción se filtró y el disolvente se evaporó al vacío. El residuo se lavó con hexano (10 mL) y después de filtrar y secar al vacío,  $[\{\text{LAl}(\text{SeH})\}_2(\mu\text{-Se})]$  se obtuvo como un polvo de color amarillo pálido. Rendimiento 2.65 g (67%); P.f. 190°C (desc); RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):  $\delta$  = -2.68 (s, 2H, -SeH), 1.40 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 2.05 (s, 12H,  $p$ -Ar- $\text{CH}_3$ ), 2.36 (s, 24H,  $o$ -Ar- $\text{CH}_3$ ), 4.87 (s, 2H,  $\gamma$ -CH), 6.74 ppm (m, 8H,  $m$ -Ar-H); RMN  $^{13}\text{C}$  (75.58 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):  $\delta$  = 20.1 ( $\text{CH}_3$ ), 20.8 ( $p$ -Ar- $\text{CH}_3$ ), 23.1 ( $o$ -Ar- $\text{CH}_3$ ), 98.4 ( $\gamma$ - $\text{CH}_3$ ), 130.2, 133.7, 136.3, 140.3 ( $i$ -,  $o$ -,  $m$ -,  $p$ -C de Ar), 171.1 ppm (C=N); RMN  $^{77}\text{Se}$  ( MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C): -414 ( $\mu$ -Se), -339 ppm (Se-H); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2308  $\text{cm}^{-1}$  (AlSe-H); IE-EM (70 eV):  $m/z$ (%): 521(5) [ $\text{LAl}(\text{Se})\text{SeH}^+$ ] (521  $m/z$ ), 441 (100) [ $\text{LAlSeH}^+$ ].

#### 7.4.7. Síntesis de $[\text{LAl}(\mu\text{-O})(\mu\text{-Te})\text{Al}]\text{I}(\text{L})$ (8)

$[\{\text{LAl}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})]$  (2.00 g, 2.7 mmol), y telurio metálico (0.70 g, 5.4 mmol) se colocaron en un matraz Schlenk, previamente lavado con  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  y se agregó tolueno (50 mL). Una vez que se disolvió completamente el  $[\{\text{LAl}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})]$ , se agregó  $^n\text{Bu}_3\text{P}$  (1.35 mL, 5.4 mmol). La mezcla de reacción se calentó ligeramente hasta observar una coloración amarillo pálido. Posteriormente, la mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 90 min. El disolvente se evaporó al vacío, obteniéndose un residuo viscoso, el cual se lavó con hexano (10 mL). Después de filtrar y secar al vacío,  $[\text{LAl}(\mu\text{-O})(\mu\text{-Te})\text{Al}]\text{I}(\text{L})$  se obtuvo como un polvo de color amarillo pálido. Rendimiento 1.96 g (84%); P.f. 109°C (desc); RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):  $\delta$  = 1.21 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 2.07 (s, 12H,  $p$ -Ar- $\text{CH}_3$ ), 2.31 (s, 24H,  $o$ -Ar- $\text{CH}_3$ ), 4.87 (s, 2H,  $\gamma$ -CH), 6.62-6.76 ppm (m, 8H,  $m$ -Ar-H); RMN  $^{13}\text{C}$  (75.58 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):  $\delta$  = 19.0 ( $\text{CH}_3$ ), 21.0 ( $p$ -Ar- $\text{CH}_3$ ), 23.1 ( $o$ -Ar- $\text{CH}_3$ ), 98.9 ( $\gamma$ - $\text{CH}_3$ ), 133.1-141.5 ( $i$ -,  $o$ -,  $m$ -,  $p$ -C de Ar), 169.5 ppm (C=N); IE-EM (70 eV):  $m/z$ (%): 866(42) [ $M^+$ ].

#### 7.4.8. Síntesis de $[\{\text{LAl}(\text{F})\}_2(\mu\text{-O})]$ (9)

Una mezcla de  $[\{\text{LAl}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})]$  (0.50 g, 0.68 mmol) y  $\text{Me}_3\text{SnF}$  (0.27 g, 0.75 mmol) en tolueno (20 mL) se mantuvo en agitación durante 24 h. La mezcla de reacción se filtró y el disolvente se

evaporó al vacío. El residuo se lavó con hexano (10 mL) y después de filtrar y secar al vacío,  $[\{LAl(F)\}_2(\mu-O)]$  se obtuvo como un polvo de color blanco. Rendimiento 0.406 g (77%); P.f. 220°C; RMN  $^1H$  (300 MHz,  $C_6D_6$ , 25°C):  $\delta$  = 1.46 (s, 12H,  $CH_3$ ), 2.05 (s, 12H,  $p$ -Ar- $CH_3$ ), 2.17 (s, 12H,  $o$ -Ar- $CH_3$ ), 2.30 (s, 12H,  $o$ -Ar- $CH_3$ ), 4.87 (s, 2H,  $\gamma$ -CH), 6.76–6.79 ppm (m, 8H,  $m$ -Ar-H); RMN  $^{13}C$  (75.58 MHz,  $CDCl_3$ , 25°C):  $\delta$  = 17.9 ( $CH_3$ ), 20.9 ( $p$ -Ar- $CH_3$ ), 22.3 ( $o$ -Ar- $CH_3$ ), 96.3 ( $\gamma$ - $CH_3$ ), 128.9, 133.6, 134.7, 139.9 ( $i$ -,  $o$ -,  $m$ -,  $p$ -C de Ar), 169.6 ppm (C=N); RMN  $^{19}F$  (282.73 MHz,  $CDCl_3$ , 25°C) = -163.9 ppm; IE-EM (70 eV):  $m/z$ (%): 774(37) [ $M^+$ ].

#### 7.4.9. Síntesis de $[\{LAl(F)\}(\mu-OH)]_2$ (10)

Una mezcla de  $[\{LAl(H)\}_2(\mu-O)]$  (0.50 g, 0.68 mmol) y  $Me_3SnF$  (0.27 g, 0.75 mmol) en tolueno (20 mL) se mantuvo en agitación durante 24 h. La mezcla de reacción se filtró y se conectó mediante un codo de vidrio a otro matraz Schlenk que contiene una disolución de  $H_2O$  (0.68 mmol) en THF (6 mL). Después de una semana, se obtuvieron cristales incoloros de  $[\{LAl(F)\}(\mu-OH)]_2$ , los cuales fueron filtrados y secados al vacío. Rendimiento 0.21 g (40%); P.f. 175°C (desc.); MAS-RMN  $^{13}C$  (75.58 MHz, 25°C):  $\delta$  = 20.2 ( $CH_3$ ), 21.2 ( $p$ -Ar- $CH_3$ ), 23.1 ( $o$ -Ar- $CH_3$ ), 99.9 ( $\gamma$ - $CH_3$ ), 130.3, 133.2, 134.5, 146.8 ( $i$ -,  $o$ -,  $m$ -,  $p$ -C de Ar), 169.5 ppm (C=N); MAS-RMN  $^{27}Al$  (78.16 MHz, 25°C):  $\delta$  = 30 ppm (Al pentacoordinado); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3677  $cm^{-1}$  (f, AlO-H); IE-EM (70 eV):  $m/z$ (%): 775(10) [ $M^+ - OH$ ]; análisis elemental (%) calc. para  $C_{46}H_{60}Al_2F_2N_4O_2$  (792.95): C 69.7, H 7.6, N 7.1; enc: C 69.5; H, 7.5; N, 7.1.

#### 7.4.10. Síntesis de $[\{LAl(\mu-O)(\Phi_2Si)(\mu-O)\}_2]$ (11)

$[LAlH_2]$  (1.0 g, 2.8 mmol) y  $\Phi_2Si(OH)_2$  (0.60 g, 2.8 mmol) se disolvieron en tetrahidrofurano (30 mL) a 0°C. Se dejó que la mezcla de reacción lentamente alcanzara temperatura ambiente y se dejó en agitación durante 12 h. El disolvente se evaporó al vacío y el residuo se lavó con pentano (10 mL). Después de filtrar y secar al vacío,  $[\{LAl(\mu-O)(Si\Phi_2)(\mu-O)\}_2]$  se obtuvo como un sólido de color blanco. Rendimiento 1.1 g (68%) P.f. 250°C (desc); RMN  $^1H$  (300 MHz, THF- $d_8$ , 25°C):  $\delta$  = 1.67 (s, 12H,  $CH_3$ ), 1.77 (s, 24H,  $p$ -Ar- $CH_3$ ), 2.25 (s, 12H,  $o$ -Ar- $CH_3$ ), 5.49 (s, 2H,  $\gamma$ -CH), 6.63 (s, 8H,  $m$ -Ar-H), 6.84 (t, 8H,  $p$ -Ar-H), 6.98 ppm (d, 12H,  $o$ -Ar-H,  $m$ -Ar-H); RMN  $^{13}C$  (75.58 MHz, THF- $d_8$ , 25°C):  $\delta$  = 19.9 ( $CH_3$ ), 21.2 ( $p$ -Ar- $CH_3$ ), 22.8 ( $o$ -Ar- $CH_3$ ), 99.3 ( $\gamma$ -CH), 127.1, 127.6, 130.1, 134.5, 135.2, 135.4, 141.8, 143.1 ( $i$ -,  $o$ -,  $m$ -,  $p$ -C de Ar), 171.3 ppm (C=N); RMN  $^{29}Si$  (59.70 MHz, THF- $d_8$ , 25°C):  $\delta$  = -50 ppm ( $-SiO_2\Phi_2$ ); EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%): 574 (100,  $\frac{1}{2}$  [ $M^+$ ]).

#### 7.4.11. Síntesis de $[\{LAl(\mu-O)\{tBuO)_2Si\}(\mu-O)]_2$ (12)

A una disolución de  $[LAlH_2]$  (1.0 g, 2.8 mmol) en tetrahidrofurano (20 mL) a 0°C se agregó lentamente y con agitación, una disolución de  $(tBuO)_2Si(OH)_2$  (0.58 g, 2.8 mmol) en tetrahidrofurano (20 mL). Se dejó que la mezcla de reacción alcanzara temperatura ambiente y se dejó en agitación durante 12 h. Los sólidos suspendidos se filtraron y la mezcla de reacción se concentró hasta un volumen aproximado de 5 mL. De esta disolución se obtuvieron cristales incoloros del producto  $[\{LAl(\mu-O)\{tBuO)_2Si\}(\mu-O)]_2$ . Rendimiento 0.88g (55%) P.f. 190°C (desc); RMN  $^1H$  (200 MHz,  $C_6D_6$ , 25°C):  $\delta$  = 1.25 (s, 36H,  $-OC-(CH_3)_3$ ), 1.50 (s, 6H,  $CH_3$ ), 2.25 (s, 6H,  $p$ -Ar- $CH_3$ ), 2.37 (s, 12H,  $o$ -Ar- $CH_3$ ), 5.09 (s, 2H,  $\gamma$ -CH), 6.88 (m, 8H,  $m$ -Ar-H); RMN  $^{13}C$  (50.39 MHz,  $C_6D_6$ , 25°C):  $\delta$  = 20.3 ( $CH_3$ ), 20.9 ( $p$ -Ar- $CH_3$ ), 22.9 ( $o$ -Ar- $CH_3$ ), 31.8 ( $-OC-(CH_3)_3$ ), 70.2 ( $-OC-(CH_3)_3$ ), 99.3 ( $\gamma$ -CH), 129.8, 134.3, 134.6, 142.1, ( $i$ -,  $o$ -,  $m$ -,  $p$ -C de Ar), 169.9 ppm (C=N); RMN  $^{29}Si$  (59.70 MHz, THF- $d_8$ , 25°C):  $\delta$  = -113 ppm ( $-SiO_2\Phi_2$ ); EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%): 566 (100,  $\frac{1}{2} [M]^+$ ).

#### 7.4.12. Síntesis de $[\{LAl(\mu-OCHO)\}_2(\mu-O)]$ (13)

$[\{LAl(H)\}_2(\mu-O)]$  (0.30 g, 0.41 mmol) se disolvió en tolueno (8 mL) y se difundió lentamente una corriente de  $CO_2$  gaseoso anhidro, durante 24 h. Después de filtrar el material insoluble, el disolvente se evaporó al vacío, obteniéndose  $[\{LAl(\mu-OCHO)\}_2(\mu-O)]$  como un sólido de color blanco. Rendimiento 0.23 g (68 %); P.f. 180°C (desc); RMN  $^1H$  (300 MHz,  $C_6D_6$ , 25°C):  $\delta$  = 1.43 (s, 12H,  $CH_3$ ), 1.60 (s, 12H,  $p$ -Ar- $CH_3$ ), 1.97 (s, 12H,  $o$ -Ar- $CH_3$ ), 2.13 (s, 12H,  $o$ -Ar- $CH_3$ ), 4.98 (s, 2H,  $\gamma$ -CH), 6.63–6.74 (8H,  $m$ -Ar-H), 7.29 ppm (s, 2H, OCHO); RMN  $^{13}C$  (75.58 MHz,  $C_6D_6$ , 25°C):  $\delta$  = 18.3 ( $CH_3$ ), 20.7 ( $p$ -Ar- $CH_3$ ), 22.5 ( $o$ -Ar- $CH_3$ ), 97.6 ( $\gamma$ -CH), 129.1, 129.5, 133.5, 133.8, 135.4, 139.5 ( $i$ -,  $o$ -,  $m$ -,  $p$ -C de Ar), 169.0 (C=N), 162.5 ppm (OCHO); IR (Csl):  $\tilde{\nu}$  = 1673  $cm^{-1}$  (m, CO); EM-IE (70 eV):  $m/z$ (%): 826(6)  $[M^+]$ , 781(20)  $[M^+-OCHO]$ ; análisis elemental (%) calc para  $C_{48}H_{60}Al_2N_4O_5$  (826.98): C 69.7, H 7.3, N 6.8; enc: C 69.0, H 7.2, N 6.6.

#### 7.4.13. Síntesis de $[LAl(\mu-OCHO)_2(\mu-OH)_2Al]$ (14)

$[\{LAl(H)\}_2(\mu-O)]$  (0.30 g, 0.41 mmol) se disolvió en tolueno (8 mL) y se le hizo pasar una corriente de  $CO_2$  gaseoso durante 20 min. La mezcla de reacción se dejó en agitación durante 1 h, formándose una suspensión de color blanco. Después de filtrar y lavar con tolueno,  $[\{LAl(\mu-OCHO)(\mu-OH)\}_2]$  se obtuvo como un polvo microcristalino de color blanco, el cual es estable al aire y es insoluble en los disolventes orgánicos comunes. Rendimiento 0.34 g (98 %); P.f. 190°C (desc); MAS-RMN  $^{13}C$  (75.58 MHz, 25°C):  $\delta$  = 18.6 ( $CH_3$ ), 20.7 ( $p$ -Ar- $CH_3$ ), 23.9 ( $o$ -Ar- $CH_3$ ), 98.5 ( $\gamma$ -CH),

129.4, 131.4, 133.9, 146.1 (*i*-, *o*-, *m*-, *p*-C de Ar), 169.1 (C=N) 168 ppm (OCHO); MAS-RMN  $^{27}\text{Al}$  (78.3 MHz, 25°C):  $\delta = 4.5$  ppm (Al hexacoordinado); IR (Csl):  $\tilde{\nu} = 3504$   $\text{cm}^{-1}$  (m; OH); Raman (Csl):  $\tilde{\nu} = 1609$   $\text{cm}^{-1}$  (m, CO); EM-IE (70 eV):  $m/z(\%)$  755(23) [ $M^+ - \text{OCHO}$ ]; análisis elemental (%) calc para  $\text{C}_{48}\text{H}_{62}\text{Al}_2\text{N}_4\text{O}_6$  (844.99): C 68.2, H 7.4, N 6.6, enc: C 68.0, H 7.4, N 6.4.

#### 7.4.14. Síntesis de $[\text{LAl}(\mu\text{-OCHO})_2(\mu\text{-H})_2\text{Al}]$ (15)

$[\text{LAlH}_2]$  (0.30 g, 0.83 mmol) se disolvió en tolueno (8 mL) y se difundió lentamente una corriente de  $\text{CO}_2$  gaseoso anhidro. Después de 12 h, se obtuvieron cristales incoloros de  $[\text{LAl}(\mu\text{-OCHO})_2(\mu\text{-H})_2\text{Al}]$ . Los cristales se lavaron con tolueno (2 x 3 mL) y se filtraron. Rendimiento 0.29 g (86 %) P.f. 175°C (desc); MAS-RMN  $^{13}\text{C}$  (75.4 MHz, 25°C):  $\delta = 18.5$  ( $\text{CH}_3$ ), 20.1 (*p*-Ar- $\text{CH}_3$ ), 22.9 (*o*-Ar- $\text{CH}_3$ ), 98.1 ( $\gamma\text{-CH}$ ), 128.4, 132.4, 133.7, 146.0 (*i*-, *o*-, *m*-, *p*-C de Ar), 169.4 (C=N) 169.1 ppm (OCHO); MAS-RMN  $^{27}\text{Al}$  (78.3 MHz, 25°C):  $\delta = 35$  ppm (Al pentacoordinado); IR (Csl):  $\tilde{\nu} = 1731$   $\text{cm}^{-1}$  (*d*, Al-H); Raman (Csl):  $\tilde{\nu} = 1610$   $\text{cm}^{-1}$  (m, CO); EM-IE (70 eV):  $m/z(\%)$  768(25) [ $M^+ - \text{OCHO}$ ]; análisis elemental (%) calc para  $\text{C}_{48}\text{H}_{62}\text{Al}_2\text{N}_4\text{O}_4$  (812.99): C 70.9, H 7.7, N 6.9; enc: C 70.1, H 7.3, N 6.3.

#### 7.4.15. Síntesis de $[\text{LAl}(\mu\text{-O})(\mu\text{-S})\text{Al}]$ (16)

$[\{\text{LAl}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})]$  (1.0 g, 1.3 mmol) se disolvió en tolueno (20 mL) y se difundió lentamente una disolución de  $\text{CS}_2$ . Después de varios días, se obtuvieron cristales incoloros del producto  $[\text{LAl}(\mu\text{-O})(\mu\text{-S})\text{Al}]$ . Rendimiento 0.81 g (81 %) P.f. 270°C (desc); MAS-RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz, 25°C):  $\delta = 20.9$  ( $\text{CH}_3$ ), 23.1 (*p*-, *o*-Ar- $\text{CH}_3$ ), 99.2 ( $\gamma\text{-CH}$ ), 129.3, 133.2, 134.5, 142.6 (*i*-, *o*-, *m*-, *p*-C de Ar), 169.8 (C=N); MAS-RMN  $^{27}\text{Al}$  (78.3 MHz, 25°C):  $\delta = 106$  ppm (Al tetracoordinado); EM-IE (70 eV):  $m/z(\%)$ : 768(20) [ $M^+ - 1$ ]; análisis elemental (%) calc para  $\text{C}_{46}\text{H}_{58}\text{Al}_2\text{N}_4\text{OS}$  (769.01): C 71.8, H 7.6, N 7.3; enc: C, 70.7; H, 7.5; N, 7.2.

#### 7.4.16. Síntesis de $[\{\text{LAl}(\mu\text{-S})\}_2]$ (17)

$[\text{LAl}(\text{H})_2]$  (1.6 g, 4.5 mmol) se disolvió en tolueno (30 mL) y se difundió lentamente una disolución de  $\text{CS}_2$ . Después de varios días, se obtuvieron cristales incoloros del producto  $[\{\text{LAl}(\mu\text{-S})\}_2]$ . Rendimiento 1.2 g (67 %) P.f. 260°C (desc); MAS-RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz, 25°C):  $\delta = 21.2$  ( $\text{CH}_3$ ), 23.6 (*p*-, *o*-Ar- $\text{CH}_3$ ), 95.0 ( $\gamma\text{-CH}$ ), 129.2, 133.0, 134.6, 142.8 (*i*-, *o*-, *m*-, *p*-C de Ar), 168.6 (C=N); MAS-RMN  $^{27}\text{Al}$  (78.3 MHz, 25°C):  $\delta = 103$  ppm (Al tetracoordinado); EM-IE (70 eV):  $m/z(\%)$ : 783(35) [ $M^+ - 1$ ]; análisis elemental (%) calc para  $\text{C}_{46}\text{H}_{58}\text{Al}_2\text{N}_4\text{S}_2$  (785.07): C 70.4, H 7.4, N 7.1 ; enc: C 69.6, H 7.3, N 7.0.



#### 7.4.17. Síntesis de $[(LAl)_2(\mu-O)](\mu-O)_2\{Al(H)\cdot NMe_3\}$ (**18**)

A una disolución de  $[LAl(OH)]_2(\mu-O)$  (1.0 g, 1.3 mmol) a  $-78^\circ\text{C}$  se agregó con agitación una disolución 0.7M de  $H_3Al\cdot NMe_3$  en tolueno (2.2 mL, 1.5 mmol). La mezcla de reacción se dejó alcanzar lentamente una temperatura de  $0^\circ\text{C}$  y se mantuvo en agitación durante 3 h. El disolvente se evaporó al vacío y el residuo se lavó con hexano (20 mL).  $[(LAl)_2(\mu-O)](\mu-O)_2\{Al(H)\cdot NMe_3\}$  se obtuvo como un sólido de color blanco que se filtró y secó al vacío. Rendimiento 0.82 g (74%) P.f.  $>350^\circ\text{C}$ ; RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $C_6D_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.32$  (s, 6H,  $CH_3$ ), 1.38 (s, 6H,  $CH_3$ ), 1.88 (s, 9H,  $N(CH_3)_3$ ), 2.00, (s, 6H,  $o\text{-Ar-}CH_3$ ), 2.04 (s, 6H,  $o\text{-Ar-}CH_3$ ), 2.32 (s, 12H,  $p\text{-Ar-}CH_3$ ), 2.35 (s, 6H,  $o\text{-Ar-}CH_3$ ) 2.53 (s, 6H,  $o\text{-Ar-}CH_3$ ), 3.57 (1H,  $Al\text{-}H$ ), 4.96 (s, 2H,  $\gamma\text{-CH}$ ), 6.69–6.90 ppm (m, 8H,  $m\text{-Ar-}H$ ); RMN  $^{13}\text{C}$  (75.58 MHz,  $C_6D_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 18.8$ , 18.9 ( $CH_3$ ), 19.4, 19.7, 21.1, 21.2 ( $p\text{-Ar-}CH_3$ ), 22.8, 23.0 ( $o\text{-Ar-}CH_3$ ), 45.9 ( $N(CH_3)_3$ ), 98.2 ( $\gamma\text{-CH}$ ), 129.3–143.9 ( $i\text{-}$ ,  $o\text{-}$ ,  $m\text{-}$ ,  $p\text{-C}$  de Ar), 168.1, 169.4 ppm ( $C=N$ ); MAS-RMN  $^{13}\text{C}$  (75.4 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 22$  ( $CH_3$ ), 46 ( $N(CH_3)_3$ ), 98 ( $\gamma\text{-CH}$ ), 129, 134, 144 ( $i\text{-}$ ,  $o\text{-}$ ,  $m\text{-}$ ,  $p\text{-C}$  de Ar), 169 ppm ( $C=N$ ); MAS-RMN  $^{27}\text{Al}$  (78.2 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 104$  ppm (Al tetracoordinado); IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1750\text{ cm}^{-1}$  (m,  $Al\text{-}H$ )

#### 7.4.18. Síntesis de $[(LAl)_2(\mu-S)](\mu-S)_2\{Al(H)\cdot NMe_3\}$ (**19**)

A una disolución de  $[LAl(SH)]_2(\mu-S)$  (1.0 g, 1.2 mmol) a  $-78^\circ\text{C}$  se agregó con agitación una disolución 0.7M de  $H_3Al\cdot NMe_3$  en tolueno (2 mL, 1.4 mmol). La mezcla de reacción se dejó alcanzar lentamente una temperatura de  $0^\circ\text{C}$  y se mantuvo en agitación durante 3 h. El disolvente se evaporó al vacío y el residuo se lavó con hexano (10 mL).  $[(LAl)_2(\mu-S)](\mu-S)_2\{Al(H)\cdot NMe_3\}$  se obtuvo como un sólido de color blanco que se filtró y secó al vacío. Rendimiento 0.74 g (68%) P.f.  $>350^\circ\text{C}$ ; RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $C_6D_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.34$  (s, 6H,  $CH_3$ ), 1.50 (s, 6H,  $CH_3$ ), 1.61 (s, 9H,  $N(CH_3)_3$ ), 2.14 (s, 12H,  $p\text{-Ar-}CH_3$ ), 2.25 (s, 6H,  $o\text{-Ar-}CH_3$ ), 2.30 (s, 6H,  $o\text{-Ar-}CH_3$ ), 2.57 (s, 6H,  $o\text{-Ar-}CH_3$ ), 2.63 (s, 6H,  $o\text{-Ar-}CH_3$ ), 4.83 (s, 1H,  $\gamma\text{-CH}$ ), 4.92 (s, 1H,  $\gamma\text{-CH}$ ), 6.76–6.83 ppm (m, 8H,  $m\text{-Ar-}H$ ); RMN  $^{13}\text{C}$  (75.58 MHz,  $C_6D_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 19.8$  ( $CH_3$ ), 20.0, 20.2 ( $p\text{-Ar-}CH_3$ ), 20.8, 20.9, 21.1, 22.9 ( $o\text{-Ar-}CH_3$ ), 45.3 ( $N(CH_3)_3$ ), 97.2, 98.7 ( $\gamma\text{-CH}$ ), 129.3–141.0 ( $i\text{-}$ ,  $o\text{-}$ ,  $m\text{-}$ ,  $p\text{-C}$  de Ar), 170.1 ppm ( $C=N$ ); MAS-RMN  $^{13}\text{C}$  (75.4 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 22$  ( $CH_3$ ), 46 ( $N(CH_3)_3$ ), 98 ( $\gamma\text{-CH}$ ), 130, 134, 143 ( $i\text{-}$ ,  $o\text{-}$ ,  $m\text{-}$ ,  $p\text{-C}$  de Ar), 169 ppm ( $C=N$ ); MAS-RMN  $^{27}\text{Al}$  (78.2 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 104$  ppm (Al tetracoordinado).

#### 7.4.19. Síntesis de $[(LAl)_2(\mu-S)](\mu-S)_2\{Al(H)\}_2$ (**19a**)

A una disolución de  $[LAl(SH)]_2(\mu-S)$  (1.0 g, 1.2 mmol) a  $-78^\circ\text{C}$  se agregó con agitación una disolución 0.7M de  $H_3Al\cdot NMe_3$  en tolueno (2 mL, 1.4 mmol). La mezcla de reacción se dejó

alcanzar lentamente una temperatura de 0°C y se mantuvo en agitación durante 12 h. El disolvente se evaporó al vacío y el residuo se lavó con hexano (10 mL).  $[(\text{LAl})_2(\mu\text{-S})](\mu\text{-S})_2\{\text{Al}(\text{H})\}_2$  se obtuvo como un sólido de color blanco que se filtró y secó al vacío. RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):  $\delta$  = 1.33 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 2.14 (s, 12H,  $p\text{-Ar-CH}_3$ ), 2.25 (s, 12H,  $o\text{-Ar-CH}_3$ ), 2.30 (s, 12H,  $o\text{-Ar-CH}_3$ ), 4.83 (s, 2H,  $\gamma\text{-CH}$ ), 6.83–6.84 ppm (d, 8H,  $m\text{-Ar-H}$ ); RMN  $^{13}\text{C}$  (75.58 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):  $\delta$  = 19.8 ( $\text{CH}_3$ ), 20.2 ( $p\text{-Ar-CH}_3$ ), 21.1, 22.9 ( $o\text{-Ar-CH}_3$ ), 98.7 ( $\gamma\text{-CH}$ ), 129.6–141.0 ( $i\text{-, } o\text{-, } m\text{-, } p\text{-C de Ar}$ ), 170.0 ppm ( $\text{C=N}$ );  $^{27}\text{Al}$  (78.2 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):  $\delta$  = 114 ppm (Al tetracoordinado).

#### 7.4.20. Síntesis de $[(\text{LAl})_2(\mu\text{-Se})](\mu\text{-Se})_2\{\text{Al}(\text{H})\cdot\text{NMe}_3\}$ (20)

A una disolución de  $[(\text{LAl}(\text{SeH}))_2(\mu\text{-Se})]$  (1.0 g, 1.0 mmol) a  $-78^\circ\text{C}$  se agregó con agitación una disolución 0.7M de  $\text{H}_3\text{Al}\cdot\text{NMe}_3$  en tolueno (1.7 mL, 1.2 mmol). La mezcla de reacción se dejó alcanzar lentamente una temperatura de 0°C y se mantuvo en agitación durante 3 h. El disolvente se evaporó al vacío y el residuo se lavó con hexano (15 mL).  $[(\text{LAl})_2(\mu\text{-Se})](\mu\text{-Se})_2\{\text{Al}(\text{H})\cdot\text{NMe}_3\}$  se obtuvo como un sólido de color amarillo pálido que se filtró y secó al vacío. Rendimiento 0.85 g (81%) P.f.  $>350^\circ\text{C}$ ; RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):  $\delta$  = 1.45 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.66 (s, 9H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.12 (s, 12H,  $p\text{-Ar-CH}_3$ ), 2.58 (s, 24H,  $o\text{-Ar-CH}_3$ ), 4.90 (s, 2H,  $\gamma\text{-CH}$ ), 6.77 ppm (s, 8H,  $m\text{-Ar-H}$ ); RMN  $^{13}\text{C}$  (75.58 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):  $\delta$  = 20.9 ( $\text{CH}_3$ ), 21.0 ( $p\text{-Ar-CH}_3$ ), 23.2 ( $o\text{-Ar-CH}_3$ ), 44.2 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ), 97.9 ( $\gamma\text{-CH}$ ), 129.7–141.4 ( $i\text{-, } o\text{-, } m\text{-, } p\text{-C de Ar}$ ), 168.9 ppm ( $\text{C=N}$ ); MAS-RMN  $^{13}\text{C}$  (75.4 MHz, 25°C):  $\delta$  = 22 ( $\text{CH}_3$ ), 46 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ), 98 ( $\gamma\text{-CH}$ ), 130, 135, 142 ( $i\text{-, } o\text{-, } m\text{-, } p\text{-C de Ar}$ ), 169 ppm ( $\text{C=N}$ ); MAS-RMN  $^{27}\text{Al}$  (78.2 MHz, 25°C):  $\delta$  = 74, 85, 103 ppm (Al tetracoordinado).

## 8. Apéndices

### 8.1. Tablas de datos cristalográficos

Tabla DC1. Datos cristalográficos para  $[\{\text{LAl}(\text{SH})\}_2(\mu\text{-O})]$  (3)

---

Fórmula	$\text{C}_{46}\text{H}_{60}\text{Al}_2\text{N}_4\text{OS}_2$
Peso molecular	$803.06 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Temperatura	173(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 9.604(2) \text{ Å}$ $\alpha = 107.31(4)^\circ$ $b = 19.834(4) \text{ Å}$ $\beta = 92.58(3)^\circ$ $c = 24.867(5) \text{ Å}$ $\gamma = 90.18(3)^\circ$
Volumen	$4517(2) \text{ Å}^3$
Z	4
Densidad (calculada)	$1.181 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Coefficiente de absorción	$0.195 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1720
Tamaño del cristal	$0.21 \times 0.12 \times 0.09 \text{ mm}^3$
Intervalo $\theta$	1.08 a $25.10^\circ$
Índices	$-11 \leq h \leq 11, -23 \leq k \leq 22, 0 \leq l \leq 29$
Reflexiones colectadas	30093
Reflexiones independientes	17089 ( $R_{\text{int}} = 0.0352$ )
No. de Datos / Restricciones / Parámetros	17089 / 16 / 1048
GoF on $F^2$	0.861
Índices $R$ finales ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0.0584, wR2 = 0.1081$
Índices $R$	$R1 = 0.1186, wR2 = 0.1252$
Mayor diferencia Máx./Mín.	$0.407 / -0.244 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$

Tabla DC2. Datos cristalográficos para 0.69 [LAl( $\mu$ -O){( $\mu$ -S<sub>4</sub>)}AlL] + 0.31 [{LAl(SH)}<sub>2</sub>( $\mu$ -O)]·2THF (**3a**)

Fórmula	69% C <sub>46</sub> H <sub>58</sub> Al <sub>2</sub> N <sub>4</sub> OS <sub>4</sub> + 31% C <sub>46</sub> H <sub>60</sub> Al <sub>2</sub> N <sub>4</sub> OS <sub>2</sub> + 2 C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O
Peso Molecular	990.20 g·mol <sup>-1</sup>
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	C2/c
Temperatura	173(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Dimensiones de la celda unitaria	a = 24.296(4) Å b = 8.976(1) Å      β = 114.17(3)° c = 27.134(4) Å
Volumen	5399(2) Å <sup>3</sup>
Z	4
Densidad (calculada)	1.218 g·cm <sup>-3</sup>
Coefficiente de absorción	0.230 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2123
Tamaño del cristal	0.34 x 0.29 x 0.27 mm <sup>3</sup>
Intervalo θ	1.65 a 25.03
Índices	-28 ≤ h ≤ 28, -10 ≤ k ≤ 10, -32 ≤ l ≤ 32
Reflexiones colectadas	28082
Reflexiones independientes	4732 (R <sub>int</sub> = 0.0507)
No. de Datos / Restricciones / Parámetros	4732 / 187 / 367
GoF on F <sup>2</sup>	1.059
Índices R finales (I > 2σ(I))	R1 = 0.0463, wR2 = 0.1101
Índices R	R1 = 0.0575, wR2 = 0.1164
Mayor diferencia Máx./Mín.	0.441 / -0.248 e·Å <sup>-3</sup>

Tabla DC3. Datos cristalográficos para  $[\{\text{LAl}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$  (4)

Fórmula	$\text{C}_{46}\text{H}_{60}\text{Al}_2\text{N}_4\text{O}_3$
Peso Molecular	770.94 g·mol <sup>-1</sup>
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	$P2_1/n$
Temperatura	173(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Dimensiones de la celda unitaria	a = 11.248(3) Å b = 21.112(4) Å      β = 93.23(3)° c = 18.346(3) Å
Volumen	4350(2) Å <sup>3</sup>
Z	4
Densidad (calculada)	1.177 g·cm <sup>-3</sup>
Coefficiente de absorción	0.110 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1656
Tamaño del cristal	0.18 x 0.12 x 0.12 mm <sup>3</sup>
Intervalo θ	1.47 a 25.43°
Índices	-13 ≤ h ≤ 13, 0 ≤ k ≤ 25, 0 ≤ l ≤ 22
Reflexiones colectadas	7990
Reflexiones independientes	7990 (R <sub>int</sub> = 0.0478)
No. de Datos / Restricciones / Parámetros	7990 / 2 / 524
GoF on F <sup>2</sup>	0.816
Índices R finales (I > 2σ(I))	R1 = 0.0528, wR2 = 0.0926
Índices R	R1 = 0.1054, wR2 = 0.1028
Mayor diferencia Máx./Mín.	0.283 / -0.302 e·Å <sup>-3</sup>

Tabla DC4. Datos cristalográficos para  $[\{LAl(SH)\}_2(\mu-S)_{0.75}(\mu-O)_{0.25}]$  (5)

Fórmula	$C_{46}H_{60}Al_2N_4O_{0.25}S_{2.75}$
Peso Molecular	815.10 g·mol <sup>-1</sup>
Sistema Cristalino	Ortorrómbico
Grupo Espacial	$Pna2_1$
Temperatura	173(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Dimensiones de la celda unitaria	a = 20.794(3) Å b = 9.525(2) Å c = 23.442(4) Å
Volumen	4643(1) Å <sup>3</sup>
Z	4
Densidad (calculada)	1.166 g·cm <sup>-3</sup>
Coefficiente de absorción	0.222 mm <sup>-1</sup>
$F(000)$	1744
Tamaño del cristal	0.27 x 0.25 x 0.09 mm <sup>3</sup>
Intervalo $\theta$	1.74 a 25.04°
Índices	$-24 \leq h \leq 24, -11 \leq k \leq 10, -23 \leq l \leq 27$
Reflexiones colectadas	13896
Reflexiones independientes	6121 ( $R_{int} = 0.0740$ )
No. de Datos / Restricciones / Parámetros	6121 / 4 / 522
GoF on $F^2$	0.980
Índices $R$ finales ( $l > 2\sigma(l)$ )	$R1 = 0.0614, wR2 = 0.1134$
Índices $R$	$R1 = 0.0977, wR2 = 0.1299$
Parámetro Flack	0.05(12)
Mayor diferencia Máx./Mín.	0.276 / -0.212 e·Å <sup>-3</sup>

Tabla DC5. Datos cristalográficos para  $[\{LAl(SeH)\}_2(\mu-O)] \cdot 2C_7H_8$  (**6**)

Fórmula	$C_{46}H_{60}Al_2N_4OSe_2 \cdot 2C_7H_8$
Peso Molecular	1081.13 g·mol <sup>-1</sup>
Sistema Cristalino	Ortorrómbico
Grupo Espacial	<i>Pccn</i>
Temperatura	173(2) K
Longitud de onda	0.71073
Dimensiones de la celda unitaria	a = 21.111(3) Å b = 13.118(2) Å c = 20.256(2) Å
Volumen	5610(1) Å <sup>3</sup>
Z	4
Densidad (calculada)	1.280 g·cm <sup>-3</sup>
Coefficiente de absorción	1.392 mm <sup>-1</sup>
<i>F</i> (000)	2264
Tamaño del cristal	0.40 x 0.30 x 0.28 mm <sup>3</sup>
Intervalo $\theta$	1.83 a 25.40
Índices	$-24 \leq h \leq 25, -13 \leq k \leq 15, -19 \leq l \leq 24$
Reflexiones colectadas	20540
Reflexiones independientes	5143 ( $R_{int} = 0.0442$ )
No. de Datos / Restricciones / Parámetros	5143 / 554 / 452
GoF on $F^2$	1.039
Índices <i>R</i> finales ( $l > 2\sigma(l)$ )	$R1 = 0.0416, wR2 = 0.0965$
Índices <i>R</i>	$R1 = 0.0612, wR2 = 0.1058$
Mayor diferencia Máx./Mín.	0.448 / -0.252 e·Å <sup>-3</sup>

Tabla DC6. Datos cristalográficos para 0.95[(LA)(\$\mu\$-Se)]<sub>2</sub> + 0.05 [(LA)<sub>2</sub>(\$\mu\$-Se)(\$\mu\$-Se<sub>2</sub>)] (7a)

Fórmula	95% C <sub>46</sub> H <sub>58</sub> Al <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Se <sub>2</sub> + 5% C <sub>46</sub> H <sub>58</sub> Al <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Se <sub>3</sub>	
Peso Molecular	882.79 g·mol <sup>-1</sup>	
Sistema Cristalino	Triclínico	
Grupo Espacial	$P\bar{1}$	
Temperatura	173(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Dimensiones de la celda unitaria	a = 8.675(3) Å	$\alpha = 70.48(3)^\circ$
	b = 10.010(4) Å	$\beta = 82.01(3)^\circ$
	c = 13.424(3) Å	$\gamma = 79.05(4)^\circ$
Volumen	1075.1(7) Å <sup>3</sup>	
Z	1	
Densidad (calculada)	1.364 g·cm <sup>-3</sup>	
Coefficiente de absorción	1.840 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	458	
Tamaño del cristal	0.15 x 0.08 x 0.05 mm <sup>3</sup>	
Intervalo $\theta$	1.61 a 25.07	
Índices	$-10 \leq h \leq 10, -11 \leq k \leq 11, -15 \leq l \leq 15$	
Reflexiones colectadas	11418	
Reflexiones independientes	3783 ( $R_{\text{int}} = 0.0821$ )	
No. de Datos / Restricciones / Parámetros	3783 / 16 / 271	
GoF on $F^2$	0.990	
Índices R finales ( $l > 2\sigma(l)$ )	$R1 = 0.0573, wR2 = 0.1233$	
Índices R	$R1 = 0.0859, wR2 = 0.1364$	
Mayor diferencia Máx./Mín.	0.712 / -0.375 e·Å <sup>-3</sup>	



Tabla DC7. Datos cristalográficos para [LaI( $\mu$ -O)( $\mu$ -Te)AlL] (8)

Fórmula	C <sub>46</sub> H <sub>58</sub> Al <sub>2</sub> N <sub>4</sub> OTe	
Peso Molecular	864.52 g·mol <sup>-1</sup>	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P1	
Temperatura	173(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Dimensiones de la celda unitaria	a = 8.859(2) Å	$\alpha = 70.64(2)^\circ$
	b = 9.907(2) Å	$\beta = 80.43(3)^\circ$
	c = 13.412(3) Å	$\gamma = 77.36(2)^\circ$
Volumen	1078(1) Å <sup>3</sup>	
Z	1	
Densidad (calculada)	1.332 g·cm <sup>-3</sup>	
Coefficiente de absorción	0.769 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	448	
Tamaño del cristal	0.39 x 0.16 x 0.04 mm <sup>3</sup>	
Intervalo $\theta$	1.62 a 25.44°	
Índices	$-10 \leq h \leq 10, -11 \leq k \leq 11, -16 \leq l \leq 16$	
Reflexiones colectadas	10999	
Reflexiones independientes	7572 ( $R_{\text{int}} = 0.0271$ )	
No. de Datos / Restricciones / Parámetros	7572 / 1201 / 681	
GoF on $F^2$	1.036	
Índices $R$ finales ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0.0470, wR2 = 0.1045$	
Índices $R$	$R1 = 0.0510, wR2 = 0.1079$	
Parámetro Flack	0.41(2)	
Mayor diferencia Máx./Mín.	0.581 / -0.602 e·Å <sup>-3</sup>	

Tabla DC8. Datos cristalográficos para  $[\{\text{LAl}(\text{F})\}(\mu\text{-OH})]_2$  (**10a**)

Fórmula	$\text{C}_{46}\text{H}_{60}\text{Al}_2\text{F}_2\text{N}_4\text{O}_2$	
Peso Molecular	792.94 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	
Sistema Cristalino	Triclínico	
Grupo Espacial	$P\bar{1}$	
Temperatura	173(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 8.274(2)$ Å	$\alpha = 71.82(2)^\circ$
	$b = 10.289(2)$ Å	$\beta = 77.99(2)^\circ$
	$c = 13.542(2)$ Å	$\gamma = 76.17(1)^\circ$
Volumen	1052.3(4) Å <sup>3</sup>	
Z	1	
Densidad (calculada)	1.251 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	
Coefficiente de absorción	0.121 $\text{mm}^{-1}$	
$F(000)$	424	
Tamaño del cristal	0.29 x 0.23 x 0.09 $\text{mm}^3$	
Intervalo $\theta$	1.60 a 25.03	
Índices	$-9 \leq h \leq 9, -12 \leq k \leq 12, -16 \leq l \leq 16$	
Reflexiones colectadas	11011	
Reflexiones independientes	3709 ( $R_{\text{int}} = 0.0420$ )	
No. de Datos / Restricciones / Parámetros	3709 / 0 / 267	
GoF on $F^2$	1.019	
Índices $R$ finales ( $l > 2\sigma(l)$ )	$R1 = 0.0457, wR2 = 0.1128$	
Índices $R$	$R1 = 0.0549, wR2 = 0.1190$	
Mayor diferencia Máx./Mín.	0.299 / -0.251 $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	

Tabla DC9. Datos cristalográficos para  $[\{\text{LAl}(\text{F})\}(\mu\text{-OH})]_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**10b**)

Fórmula	$\text{C}_{46}\text{H}_{60}\text{Al}_2\text{F}_2\text{N}_4\text{O}_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$	
Peso Molecular	962.79 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Sistema Cristalino	Triclínico	
Grupo Espacial	$P\bar{1}$	
Temperatura	173(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 8.861(2)$ Å	$\alpha = 63.92(3)^\circ$
	$b = 12.478(2)$ Å	$\beta = 71.26(2)^\circ$
	$c = 13.223(3)$ Å	$\gamma = 76.16(2)^\circ$
Volumen	1235(1) Å <sup>3</sup>	
Z	1	
Densidad (calculada)	1.294 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	
Coefficiente de absorción	0.324 $\text{mm}^{-1}$	
$F(000)$	508	
Tamaño del cristal	0.15 x 0.12 x 0.11 mm <sup>3</sup>	
Intervalo $\theta$	1.77 a 25.38	
Índices	$-10 \leq h \leq 10, -15 \leq k \leq 15, -15 \leq l \leq 15$	
Reflexiones colectadas	12505	
Reflexiones independientes	4502 ( $R_{\text{int}} = 0.0886$ )	
No. de Datos / Restricciones / Parámetros	4502 / 44 / 322	
GoF on $F^2$	0.994	
Índices $R$ finales ( $l > 2\sigma(l)$ )	$R1 = 0.0669, wR2 = 0.1254$	
Índices $R$	$R1 = 0.1205, wR2 = 0.1482$	
Mayor diferencia Máx./Mín.	0.297 / $-0.269 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$	

Tabla DC10. Datos cristalográficos para  $[\{LAl(\mu-O)(\Phi_2Si)(\mu-O)\}_2] \cdot 2THF$  (11)

Fórmula	$C_{70}H_{78}Al_2N_4O_4Si_2 \cdot 2C_4H_8O$
Peso Molecular	1293.71 g·mol <sup>-1</sup>
Sistema Cristalino	Hexagonal
Grupo Espacial	$R\bar{3}$
Temperatura	173(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Dimensiones de la celda unitaria	a = 30.333(3) Å b = 30.333(2) Å c = 22.053(2) Å
Volumen	17572(2) Å <sup>3</sup>
Z	9
Densidad (calculada)	1.100 g·cm <sup>-3</sup>
Coefficiente de absorción	0.118 mm <sup>-1</sup>
F(000)	6228
Tamaño del cristal	0.37 x 0.24 x 0.24 mm <sup>3</sup>
Intervalo $\theta$	1.80 a 25.04
Índices	$-36 \leq h \leq 36, -36 \leq k \leq 36, -26 \leq l \leq 26$
Reflexiones colectadas	54160
Reflexiones independientes	6834 ( $R_{int} = 0.0707$ )
No. de Datos / Restricciones / Parámetros	6834 / 202 / 469
GoF on $F^2$	1.069
Índices R finales ( $l > 2\sigma(l)$ )	$R1 = 0.0594, wR2 = 0.1496$
Índices R	$R1 = 0.0768, wR2 = 0.1619$
Mayor diferencia Máx./Mín.	0.537 / -0.344 e·Å <sup>-3</sup>

Tabla DC11. Datos cristalográficos para  $[\{LAl(\mu-O)\{\text{tBuO}\}_2Si\}(\mu-O)]_2 \cdot 0.5THF$  (12)

Fórmula	$C_{62}H_{94}Al_2N_4O_8Si_2 \cdot 0.5C_4H_8O$
Peso Molecular	1169.60 g·mol <sup>-1</sup>
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	$P2_1/n$
Temperatura	173(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Dimensiones de la celda unitaria	a = 12.535(2) Å b = 25.266(3) Å $\beta = 95.57(2)^\circ$ c = 21.606(3) Å
Volumen	6811(2) Å <sup>3</sup>
Z	4
Densidad (calculada)	1.141 g·cm <sup>-3</sup>
Coefficiente de absorción	0.131 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2528
Tamaño del cristal	0.50 x 0.41 x 0.25 mm <sup>3</sup>
Intervalo $\theta$	1.61 a 25.12
Índices	$-14 \leq h \leq 14, 0 \leq k \leq 30, 0 \leq l \leq 25$
Reflexiones colectadas	12034
Reflexiones independientes	12034 ( $R_{int} = 0.0519$ )
No. de Datos / Restricciones / Parámetros	12053 / 409 / 870
GoF on $F^2$	1.009
Índices R finales ( $l > 2\sigma(l)$ )	$R1 = 0.0587, wR2 = 0.1259$
Índices R	$R1 = 0.0865, wR2 = 0.1407$
Mayor diferencia Máx./Mín.	0.378 / -0.250 e·Å <sup>-3</sup>

Tabla DC12. Datos cristalográficos para  $[\{LAl(\mu-OCHO)(\mu-OH)\}_2]$  (14)

Fórmula	$C_{48}H_{62}Al_2N_4O_6$
Peso Molecular	844.98 g·mol <sup>-1</sup>
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo Espacial	$P\bar{1}$
Temperatura	173(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 8.622(2)$ Å $\alpha = 68.83(3)^\circ$ $b = 10.494(3)$ Å $\beta = 81.81(3)^\circ$ $c = 13.340(3)$ Å $\gamma = 78.21(3)^\circ$
Volumen	1098.7(5) Å <sup>3</sup>
Z	1
Densidad (calculada)	1.277 g·cm <sup>-3</sup>
Coefficiente de absorción	0.120 mm <sup>-1</sup>
$F(000)$	452
Tamaño del cristal	0.18 x 0.18 x 0.12 mm <sup>3</sup>
Intervalo $\theta$	1.64 a 25.41
Índices -	$-10 \leq h \leq 10, -12 \leq k \leq 12, -16 \leq l \leq 16$
Reflexiones colectadas	10432
Reflexiones independientes	4027 ( $R_{int} = 0.0419$ )
No. de Datos / Restricciones / Parámetros	4027 / 1 / 282
GoF on $F^2$	1.023
Índices $R$ finales ( $l > 2\sigma(l)$ )	$R1 = 0.0567, wR2 = 0.1365$
Índices $R$	$R1 = 0.0804, wR2 = 0.1482$
Mayor diferencia Máx./Mín.	0.481 / -0.270 e·Å <sup>-3</sup>

Tabla DC13. Datos cristalográficos para [LAl( $\mu$ -OCHO)<sub>2</sub>( $\mu$ -H)<sub>2</sub>Al] (15)

Fórmula	C <sub>48</sub> H <sub>62</sub> Al <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	
Peso Molecular	812.98 g·mol <sup>-1</sup>	
Sistema Cristalino	Triclínico	
Grupo Espacial	$P\bar{1}$	
Temperatura	173(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Dimensiones de la celda unitaria	a = 8.750(1) Å	$\alpha = 70.12(2)^\circ$
	b = 9.984(2) Å	$\beta = 83.30(2)^\circ$
	c = 13.347(2) Å	$\gamma = 79.96(1)^\circ$
Volumen	1078(1) Å <sup>3</sup>	
Z	1	
Densidad (calculada)	1.253 g·cm <sup>-3</sup>	
Coefficiente de absorción	0.117 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	436	
Tamaño del cristal	0.37 x 0.29 x 0.10 mm <sup>3</sup>	
Intervalo $\theta$	1.63 a 25.38	
Índices	$-10 \leq h \leq 10, -12 \leq k \leq 12, -16 \leq l \leq 16$	
Reflexiones colectadas	14491	
Reflexiones independientes	3892 ( $R_{\text{int}} = 0.0476$ )	
No. de Datos / Restricciones / Parámetros	3892 / 0 / 273	
GoF on $F^2$	1.076	
Índices $R$ finales ( $l > 2\sigma(l)$ )	$R1 = 0.0515, wR2 = 0.1343$	
Índices $R$	$R1 = 0.0562, wR2 = 0.1382$	
Mayor diferencia Máx./Mín.	0.735 / -0.313 e·Å <sup>-3</sup>	

Tabla DC14. Datos cristalográficos para [LAl( $\mu$ -O)( $\mu$ -S)Al] (16)

Fórmula	C <sub>46</sub> H <sub>58</sub> Al <sub>2</sub> N <sub>4</sub> OS	
Peso Molecular	768.98 g·mol <sup>-1</sup>	
Sistema Cristalino	Triclínico	
Grupo Espacial	$P\bar{1}$	
Temperatura	173(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Dimensiones de la celda unitaria	a = 8.5710(10) Å	$\alpha = 71.32(2)^\circ$
	b = 9.904(2) Å	$\beta = 80.78(3)^\circ$
	c = 13.431(2) Å	$\gamma = 77.70(2)^\circ$
Volumen	1050.0(3) Å <sup>3</sup>	
Z	1	
Densidad (calculada)	1.216 g·cm <sup>-3</sup>	
Coefficiente de absorción	0.159 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	412	
Tamaño del cristal	0.33 x 0.23 x 0.19 mm <sup>3</sup>	
Intervalo $\theta$	2.20 a 25.38	
Índices	$-10 \leq h \leq 10, -11 \leq k \leq 11, -16 \leq l \leq 16$	
Reflexiones colectadas	10501	
Reflexiones independientes	3829 ( $R_{\text{int}} = 0.0295$ )	
No. de Datos / Restricciones / Parámetros	3829 / 0 / 258	
GoF on $F^2$	1.122	
Índices $R$ finales ( $l > 2\sigma(l)$ )	$R1 = 0.0532, wR2 = 0.1220$	
Índices $R$	$R1 = 0.0590, wR2 = 0.1253$	
Mayor diferencia Máx./Mín.	0.345 / -0.184 e·Å <sup>-3</sup>	



Tabla DC15. Datos cristalográficos para [LAl( $\mu$ -S)<sub>1.86</sub>( $\mu$ -O)<sub>0.14</sub>Al] (17)

Fórmula	C <sub>46</sub> H <sub>58</sub> Al <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>0.14</sub> S <sub>1.86</sub>	
Peso molecular	782.80 g·mol <sup>-1</sup>	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	$P\bar{1}$	
Temperatura	173(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Dimensiones de la celda unitaria	a = 8.595(1) Å	$\alpha = 70.90(2)^\circ$
	b = 9.990(2) Å	$\beta = 81.44(1)^\circ$
	c = 13.440(2) Å	$\gamma = 78.67(2)^\circ$
Volumen	1065(1) Å <sup>3</sup>	
Z	1	
Densidad (calculada)	1.221 g·cm <sup>-3</sup>	
Coefficiente de absorción	0.197 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	419	
Tamaño del cristal	0.50 x 0.22 x 0.04 mm <sup>3</sup>	
Intervalo $\theta$	2.18 a 25.03°	
Índices	$-10 \leq h \leq 10, -11 \leq k \leq 11, -15 \leq l \leq 15$	
Reflexiones colectadas	11367	
Reflexiones independientes	3729 ( $R_{\text{int}} = 0.0352$ )	
No. de datos / Restricciones / Parámetros	3729 / 1 / 259	
GoF on $F^2$	1.058	
Índices R finales ( $l > 2\sigma(l)$ )	$R1 = 0.0471, wR2 = 0.1168$	
Índices R	$R1 = 0.0574, wR2 = 0.1240$	
Mayor diferencia Máx./Mín.	0.382 / -0.200 e·Å <sup>-3</sup>	

## 8.2. *Artículo publicado*

**Alumoxanes**

## Preparation of Molecular Alumoxane Hydrides, Hydroxides, and Hydrogensulfides\*\*

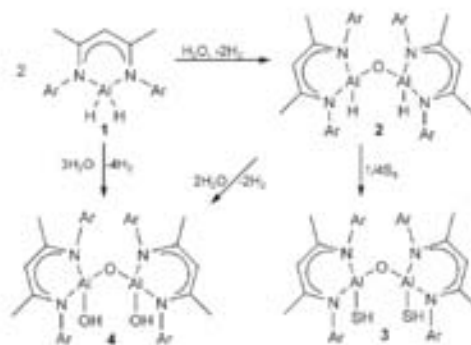
Sandra González-Gallardo, Vojtech Jancik, Raymundo Cea-Olivares, Rubén A. Toscano, and Mónica Moya-Cabrera\*

Research on the controlled hydrolysis of aluminum compounds has led to the isolation and structural characterization of several interesting alumoxanes.<sup>[1]</sup> Alumoxanes (entities containing Al-O-Al moieties) are known to easily undergo association, leading to oligomeric structures.<sup>[2,3]</sup> Thus, the preparation of molecular alumoxanes with low degrees of association in a pure, crystalline form remains a synthetic challenge. Moreover, organically modified alumoxanes are not common,<sup>[4-6]</sup> although they are highly desirable compounds owing to their potential application as cocatalysts in the polymerization of a wide range of organic monomers.<sup>[7]</sup> Aluminum hydride compounds have been demonstrated to be useful precursors for the preparation of organoalumoxanes<sup>[8]</sup> and aluminum chalcogenides.<sup>[9]</sup> Indeed, the aluminum hydride  $[\text{Ar}^*\text{LAlH}_2]$  ( $\text{Ar}^*\text{L} = \text{HC}[(\text{CMe})\text{N}(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2$ )<sup>[10]</sup> bearing the sterically encumbered  $\beta$ -diketiminate ligand  $\text{Ar}^*\text{L}$  is easily transformed into the aluminum hydrogensulfide  $[\text{Ar}^*\text{LAl}(\text{SH})_2]$  upon reaction with elemental sulfur in the presence of a catalytic amount of  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ .<sup>[10]</sup> However, the preparation of the alumoxane hydroxide  $[[\text{Ar}^*\text{LAl}(\text{OH})_2]_2(\mu\text{-O})]$  requires an ammonia/toluene two-phase liquid system with  $[\text{Ar}^*\text{LAlH}_2]$  as the starting material.<sup>[10]</sup>

During our research with the sterically modified aluminum hydride  $[\text{LAlH}_2]$  ( $\text{L} = \text{HC}[(\text{CMe})\text{N}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)]_2$ ), we observed that this compound readily reacts with water, forming Al-O-Al moieties under very mild conditions. Herein, we describe the preparation of the unprecedented alumoxane hydride  $[[\text{LAl}(\text{H})_2]_2(\mu\text{-O})]$  (**2**) and hydrogensulfide  $[[\text{LAl}(\text{SH})_2]_2(\mu\text{-O})]$  (**3**), as well as the unique  $[[\text{LAl}(\text{SH})_2]_2(\mu\text{-S})]$  (**5**) from the readily available aluminum hydride  $[\text{LAlH}_2]$  (**1**). To the best of our knowledge, **3** represents the first example of a structurally characterized alumoxane bearing terminal SH groups.

Reaction of **1** in toluene with  $\text{AlH}_3/\text{NMe}_3$  at room temperature yields **1** in 94% yield. Compound **1** reacts smoothly with one equivalent of water at ambient temper-

ature to afford  $[[\text{LAl}(\text{H})_2]_2(\mu\text{-O})]$  (**2**) in 90% yield (Scheme 1). The IR spectrum of **2** shows the Al-H valence vibration at  $1799\text{ cm}^{-1}$ , while the mass spectrum exhibits the highest peak



Scheme 1. Formation of compounds **2-4**; Ar = 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.

at  $[\text{M}^*-\text{H}]$ , indicating the formation of the alumoxane hydride. The thermal stability of **2** and its unique structural arrangement make it an advantageous starting material for the preparation of alumoxanes containing aluminum atoms with terminal SH groups.

Compound **2** reacts cleanly in toluene with two equivalents of elemental sulfur to yield the first known alumoxane bearing two terminal SH groups,  $[[\text{LAl}(\text{SH})_2]_2(\mu\text{-O})]$  (**3**; 85% yield). Furthermore, **2** reacts smoothly in toluene with two equivalents of water to produce the alumoxane hydroxide  $[[\text{LAl}(\text{OH})_2]_2(\mu\text{-O})]$  (**4**; 82%). Compound **4** can also be obtained by the direct reaction of **1** with three equivalents of water at ambient temperature (73%).

Compounds **2-4** are stable over a long period of time when stored under an inert atmosphere and are highly soluble in common organic solvents (benzene, toluene,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , THF) but insoluble in hexane and pentane. The facile hydrolysis of **1**, yielding alumoxanes **2** and **4**, contrasts significantly with the reaction conditions required for the preparation of the analogous  $[[\text{Ar}^*\text{LAl}(\text{OH})_2]_2(\mu\text{-O})]$ .<sup>[11]</sup>

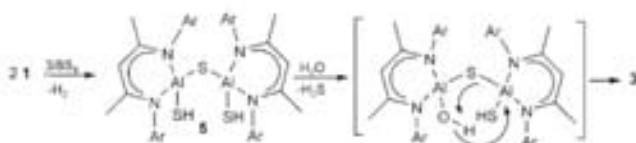
Treatment of **1** with 1.5 equivalents of elemental sulfur in toluene at ambient temperature gives  $[[\text{LAl}(\text{SH})_2]_2(\mu\text{-S})]$  (**5**) in 75% yield (Scheme 2). No evidence was found to suggest the formation of the aluminum hydrogensulfide  $[\text{LAl}(\text{SH})_2]$ . Moreover, the presence of  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  is not required for the formation of the terminal SH groups in **3** and **5**. However, the addition of a catalytic amount of  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  at ambient temperature substantially decreases the yield of **5** (36%),

[\*] S. González-Gallardo, Dr. V. Jancik, Prof. Dr. R. Cea-Olivares, Dr. R. A. Toscano, Dr. M. Moya-Cabrera  
 Instituto de Química  
 Universidad Nacional Autónoma de México  
 Circuito Exterior  
 Ciudad Universitaria, México 04510 (Mexico)  
 Fax: (+52) 55-5616-2217  
 E-mail: monica.moya@correo.unam.mx

[\*\*] We thank the UNAM (PAPIIT grant 209706) for financial support and T. Flores for technical assistance. V.J. acknowledges the UNAM for his postdoctoral fellowship.

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://www.angewandte.org> or from the author.

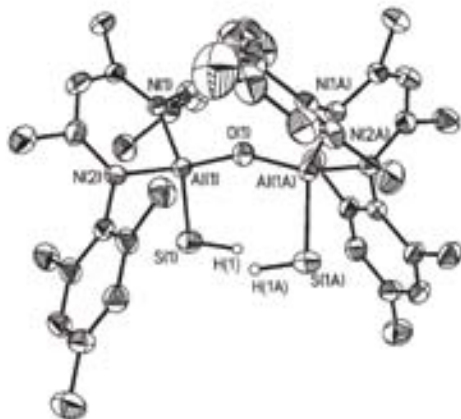
## Communications



**Scheme 2.** Formation of **5** and its hydrolysis to **3**; Ar = 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.

giving insoluble [LA(μ-S)<sub>2</sub>Al] as the only by-product. Compound **5** is air- and moisture-sensitive and reacts readily with one equivalent of water with subsequent elimination of H<sub>2</sub>S to produce **3**.

Colorless single crystals of **1** (see the Supporting Information), **3** (Figure 1), **4** (Figure 2), and **5** (Figure 3) were grown from their saturated toluene solutions at -32 °C within several days.<sup>[6]</sup> Compound **3** crystallizes in the monoclinic

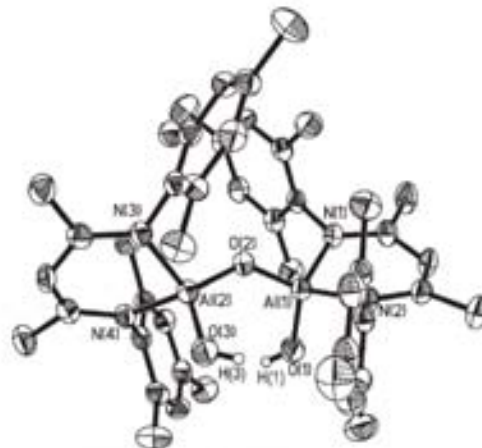


**Figure 1.** Molecular structure of **3**; hydrogen atoms (except SH) and solvent atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids are set at 50% probability. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: Al(1)-O(1) 1.687(1), Al(1)-S(1) 2.231(1), Al(1)-N(1) 1.895(3), Al(1)-N(2) 1.894(3), S(1)-H(1) 1.21(1); Al(1)-O(1)-Al(1A) 155.2(2), O(1)-Al(1)-S(1) 111.0(1), N(1)-Al(1)-N(2) 96.6(1), Al(1)-S(1)-H(1) 95(3).

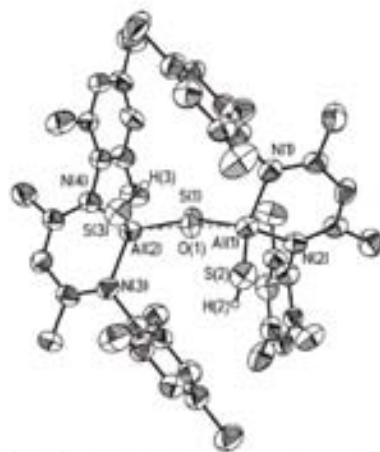
space group *I2/a* with one half of the molecule of **3** and one molecule of toluene in the asymmetric unit, whereas compound **4** crystallizes in the monoclinic space group *P2<sub>1</sub>/n* as a nonmerohedral twin with one molecule of **4** in the asymmetric unit. Compound **5** crystallizes in the orthorhombic space group *Pna2<sub>1</sub>* with one molecule in the asymmetric unit. Unfortunately, we were not able to crystallize pure **5**, thus data for **5** which contains about 25% of **4** were used.

In all three compounds (**3–5**), the aluminum center possesses a distorted tetrahedral geometry and is coordinated to two nitrogen atoms from the β-diketiminato ligand. The remaining two coordination sites are occupied by sulfur and oxygen atoms (**3**), two oxygen atoms (**4**), or two sulfur atoms (**5**). The Al-O-Al angle in **3** (155.2°), is more obtuse than that in **4** (136.8°) and those found in [(<sup>μ</sup>LA)(OH)<sub>2</sub>(μ-O)] (112.3°) and [(μ-O)<sup>μ</sup>LA(μ-O)]<sub>2</sub>(AlMe)] (125.7°),<sup>[24]</sup> but significantly smaller than those reported for [(*t*-Bu)<sub>2</sub>Al(3,5-Me<sub>2</sub>py)]<sub>2</sub>(μ-

O)] (180°; 3,5-Me<sub>2</sub>py = 3,5-dimethylpyridine)<sup>[25]</sup> and for [(*t*-Bu)<sub>2</sub>Al[NH(Me)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>]]<sub>2</sub>(μ-O)] (180°).<sup>[24]</sup> The Al-(μ-O) distances in **3** (1.687 Å) are only slightly longer than those in **4** (1.691, 1.701 Å), which are comparable to those in [(<sup>μ</sup>LA)(OH)<sub>2</sub>(μ-O)] (1.698, 1.694 Å), but shorter than that reported for [(μ-O)<sup>μ</sup>LA(μ-O)]<sub>2</sub>(AlMe)] (av 1.715 Å).<sup>[24]</sup> The Al-S-Al angle in **5**



**Figure 2.** Molecular structure of **4**; hydrogen atoms except OH are omitted for clarity. Thermal ellipsoids are set at 50% probability. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: Al(1)-O(1) 1.707(2), Al(1)-O(2) 1.691(2), Al(2)-O(2) 1.701(2), Al(2)-O(3) 1.710(2), Al(1)-N(1) 1.900(2), Al(1)-N(2) 1.889(2), Al(2)-N(3) 1.890(2), Al(2)-N(4) 1.896(2); Al(1)-O(2)-Al(2) 136.8(1), O(1)-Al(1)-O(2) 118.0(1), O(2)-Al(1)-O(3) 117.6(1), N(1)-Al(1)-N(2) 95.4(1), N(3)-Al(1)-N(4) 95.2(1).



**Figure 3.** Molecular structure of **5**; hydrogen atoms except SH are omitted for clarity. Thermal ellipsoids are set at 50% probability. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: Al(1)-S(1) 2.150(3), Al(1)-S(2) 2.206(2), Al(2)-S(1) 2.163(3), Al(2)-S(3) 2.214(2), Al(1)-S(1)-Al(2) 110.8(1); S1(1)-Al(1)-S(2) 120.7(1), S(1)-Al(2)-S(3) 119.5(1), N(1)-Al(1)-N(2) 96.9(2), N(3)-Al(1)-N(4) 96.4(2).

(110.8°) is less obtuse than the Al–O–Al angles in compounds **3** and **4**, most probably because of the longer Al<sup>3+</sup>(μ-S) distances (2.150, 2.163 Å) and the resulting larger separation between the organic ligands. The Al–S(H) bond length in **3** (2.231 Å) is larger than the terminal Al–S(H) bond lengths in **5** (2.206, 2.214 Å). The above-mentioned Al–(μ-S) distances for **4** are shorter than those reported for [<sup>17</sup>O]Al(μ-S)<sub>2</sub>Al<sup>17</sup>O] (2.237, 2.245 Å),<sup>[24]</sup> [<sup>17</sup>O]Al(μ-S)<sub>2</sub>Al<sup>17</sup>O] (2.223, 2.248 Å),<sup>[26]</sup> and [<sup>17</sup>O]Al(μ-S)(μ-C(SiMe<sub>3</sub>))–C–C(SiMe<sub>3</sub>)S)Al<sup>17</sup>O] (2.230, 2.219 Å).<sup>[25]</sup> In all three compounds, the XH groups (X = O, S) from the HX<sup>1</sup>–Al<sup>1</sup>–X<sup>2</sup>–Al<sup>2</sup>–X<sup>3</sup>H moiety are in a *cis* conformation with an angle between the X<sup>1</sup>–Al<sup>1</sup>–X<sup>2</sup> and X<sup>2</sup>–Al<sup>2</sup>–X<sup>3</sup> planes of 58° (**3**), 72° (**4**), and 50° (**5**).

The facile synthesis of **2** allows access to the preparation of unprecedented molecular aluminoxanes bearing two different Group 16 atoms covalently bonded to the same aluminum center, as well as to the modified aluminoxane hydroxide [[Al(OH)]<sub>2</sub>(μ-O)], on a large scale. Furthermore, the *cis* conformation of the terminal SH and OH groups makes these compounds ideal precursors for further synthesis of heterometallic compounds. The preparation of such multimetallic systems is the subject of ongoing research.

### Experimental Section

All manipulations were performed under a dry and oxygen-free atmosphere (N<sub>2</sub>) by using Schlenk-line and glovebox techniques.

**1:** A solution of AlH<sub>3</sub>NMe<sub>2</sub> (1.0 M, 70 mL, 70 mmol) in toluene was slowly added to a solution of LH (20.00 g, 60 mmol) in toluene (50 mL). The reaction mixture was stirred for 24 h, after which any insoluble material was filtered off and the volatiles were removed under vacuum. An oily residue remained, which solidified upon treatment with cold hexane (40 mL). After filtration and drying under vacuum, **1** was obtained as a white powder. Yield: 20.40 g (94%); m.p. 200°C (decomp); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C): δ = 1.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.09 (s, 6H, *p*-ArCH<sub>3</sub>), 2.32 (s, 12H, *o*-ArCH<sub>3</sub>), 4.79 (s, 1H, γ-CH), 6.74 ppm (m, 4H, *m*-ArH); <sup>13</sup>C NMR (75.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C): δ = 18.2 (CH<sub>3</sub>), 20.6 (*p*-ArCH<sub>3</sub>), 21.8 (*o*-ArCH<sub>3</sub>), 95.5 (γ-CH), 129.7, 133.3, 135.6, 139.5 (*i*-, *o*-, *m*-, *p*-C(Ar)), 169.4 ppm (C=N); IR (Cd):  $\nu$  = 1815, 1775 cm<sup>-1</sup> (s, AlH); EI-MS (70 eV): *m/z* (%): 361 (100) [M<sup>+</sup>–H]. Elemental analysis (%) calcd for C<sub>27</sub>H<sub>10</sub>AlN<sub>2</sub> (362.49): C 76.2, H 8.6, N 7.7; found: C 75.9, H 8.6, N 7.5.

**2:** A solution of H<sub>2</sub>O (1.0 M, 6.9 mL, 6.9 mmol) in THF was slowly added to a solution of **1** (5.00 g, 13.8 mmol) in toluene (30 mL) at room temperature. The reaction mixture was stirred for 12 h and filtered. All volatiles were removed under vacuum to leave a viscous white residue, which was treated with hexane (10 mL). After filtration and drying under vacuum, **2** was obtained as a white powder. Yield: 4.59 g (90%); m.p. 215°C (decomp); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C): δ = 1.56 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 2.09 (s, 12H, *p*-ArCH<sub>3</sub>), 2.24–2.27 (s, 24H, *o*-ArCH<sub>3</sub>), 3.99 (br, 2H, AlH), 4.95 (s, 2H, γ-CH), 6.72–6.76 ppm (m, 8H, *m*-ArH); <sup>13</sup>C NMR (75.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C): δ = 18.8 (CH<sub>3</sub>), 20.7 (*p*-ArCH<sub>3</sub>), 22.2 (*o*-ArCH<sub>3</sub>), 95.9 (γ-CH), 129.4, 132.8, 134.7, 140.9 (*i*-, *o*-, *m*-, *p*-C(Ar)), 168.1 ppm (C=N); IR (Cd):  $\nu$  = 1799 cm<sup>-1</sup> (m, AlH); EI-MS (70 eV): *m/z* (%): 738 (100) [M<sup>+</sup>–H]. Elemental analysis (%) calcd for C<sub>46</sub>H<sub>40</sub>Al<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O (738.96): C 74.8, H 8.2, N 7.6; found: C 74.0, H 8.1, N 7.5.

**3:** Compound **2** (2.77 g, 3.75 mmol) and elemental sulfur (0.30 g, 9.38 mmol) were dissolved in toluene (30 mL) at ambient temperature. The reaction mixture was stirred for 5 h and filtered to remove the insoluble material. All volatiles were evaporated under vacuum to leave a white residue, which was washed with hexane (10 mL). After filtration and drying under vacuum, **3** was obtained as a white powder. Yield: 2.56 g (85%); m.p. 150°C (decomp); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz,

C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C): δ = –1.47 (s, 2H, AlSH), 1.46 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 2.06–2.15 (s, 24H, *o*-ArCH<sub>3</sub>), 2.35 (s, 12H, *p*-ArCH<sub>3</sub>), 4.92 (s, 2H, γ-CH), 6.76–6.83 ppm (m, 8H, *m*-ArH); <sup>13</sup>C NMR (75.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C): δ = 19.4 (CH<sub>3</sub>), 20.7 (*p*-ArCH<sub>3</sub>), 22.5 (*o*-ArCH<sub>3</sub>), 96.9 (γ-CH), 129.3, 134.0, 135.1, 140.7 (*i*-, *o*-, *m*-, *p*-C(Ar)), 169.3 ppm (C=N); IR (Cd):  $\nu$  = 2561 cm<sup>-1</sup> (w, AlS–H); EI-MS (70 eV): *m/z* (%): 802 (20) [M<sup>+</sup>–H]. Elemental analysis (%) calcd for C<sub>46</sub>H<sub>40</sub>Al<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (803.09): C 68.8, H 7.5, N 7.0; found: C 69.1, H 7.7, N 6.9.

**4:** A solution of H<sub>2</sub>O (1.0 M, 2.8 mL, 2.8 mmol) in THF was slowly added to a solution of **2** (2.10 g, 2.8 mmol) in toluene (30 mL) at room temperature. The reaction mixture was stirred for 12 h and filtered. All volatiles were removed under vacuum to leave a white residue, which was treated with hexane (10 mL). After filtration and drying under vacuum, **4** was obtained as a white powder. Yield: 1.77 g (82%); m.p. 160°C (decomp); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C): δ = –0.64 (s, 2H, AlOH), 1.43 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.89 (s, 12H, *p*-ArCH<sub>3</sub>), 2.22 (s, 12H, *o*-ArCH<sub>3</sub>), 2.45 (s, 12H, *o*-ArCH<sub>3</sub>), 4.82 (s, 2H, γ-CH), 6.81–6.85 ppm (m, 8H, *m*-ArH); <sup>13</sup>C NMR (75.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C): δ = 18.8 (CH<sub>3</sub>), 20.8 (*p*-ArCH<sub>3</sub>), 22.0 (*o*-ArCH<sub>3</sub>), 95.8 (γ-CH), 127.8, 129.1, 134.5, 141.3 (*i*-, *o*-, *m*-, *p*-C(Ar)), 168.4 ppm (C=N); IR (Cd):  $\nu$  = 3650 cm<sup>-1</sup> (m, AlO–H); EI-MS (70 eV): *m/z* (%): 770 (100) [M<sup>+</sup>–H]. Elemental analysis (%) calcd for C<sub>46</sub>H<sub>40</sub>Al<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (770.96): C 71.7, H 7.8, N 7.3; found: C 71.2, H 7.6, N 7.0.

**5:** Compound **1** (3.00 g, 8.29 mmol) and elemental sulfur (0.66 g, 20.7 mmol) were dissolved in toluene (30 mL) at ambient temperature. The reaction mixture was stirred for 4 h and filtered. All volatiles were removed under vacuum, leaving a white residue, which was treated with hexane (10 mL). After filtration and drying under vacuum, **5** was obtained as a white powder. Yield: 2.48 g (75%); m.p. 188°C (decomp); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C): δ = –0.81 (s, 2H, AlSH), 1.42 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 2.07 (s, 12H, *p*-ArCH<sub>3</sub>), 2.36 (s, 24H, *o*-ArCH<sub>3</sub>), 4.86 (s, 2H, γ-CH), 6.76 ppm (m, 8H, *m*-ArH); <sup>13</sup>C NMR (75.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C): δ = 18.7 (CH<sub>3</sub>), 20.6 (*p*-ArCH<sub>3</sub>), 22.6 (*o*-ArCH<sub>3</sub>), 97.7 (γ-CH), 129.9, 133.6, 135.9, 139.0 (*i*-, *o*-, *m*-, *p*-C(Ar)), 170.8 ppm (C=N); IR (Cd):  $\nu$  = 2559 cm<sup>-1</sup> (m, AlS–H); EI-MS (70 eV): *m/z* (%): 819 (13) [M<sup>+</sup>]. Elemental analysis (%) calcd for C<sub>46</sub>H<sub>40</sub>Al<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (819.15): C 67.4, H 7.4, N 6.8; found: C 66.9, H 7.1, N 6.7.

Received: December 15, 2006

Published online: March 20, 2007

**Keywords:** aluminum · aluminoxanes · hydrides · hydrogensulfides · hydrolysis

- [1] a) S. Pasynkiewicz, *Polyhedron* **1990**, *9*, 429–453, and references therein; b) M. R. Mason, J. M. Smith, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4971–4984; c) C. J. Harlan, M. R. Mason, A. R. Barron, *Organometallics* **1994**, *13*, 2957–2969; d) H. W. Roesky, M. G. Walawalkar, R. Murugavel, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 201–211, and references therein; e) J. Lewinski, W. Bary, I. Justyniak, J. Lipkowski, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2938–2941; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2872–2875; f) L. B. Jerzykiewicz, J. Utiko, P. Sobota, *Organometallics* **2006**, *25*, 4924–4926; g) C. C. Landry, C. J. Harlan, S. G. Bott, A. R. Barron, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1315–1317; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1201–1202.
- [2] a) H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99–149; b) T. L. Feng, P. L. Gurian, M. D. Healy, A. R. Barron, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 408–411; c) C. J. Harlan, M. R. Mason, A. R. Barron, *Organometallics* **1994**, *13*, 2957–2969; d) Y. Koide, S. G. Bott, A. R. Barron, *Organometallics* **1996**, *15*, 2213–2226; e) M. Galimberti, M. Destro, O. Fusco, F. Piemontesi, I. Camurati, *Macromolecules* **1999**, *32*, 258–263; f) W. Kaminsky, *Coord. Today* **2000**, *62*, 23–34; g) M. Watanabi, C. N. McMahon, C. J. Harlan, A. R. Barron, *Organometallics* **2001**, *20*, 460–467.

- [3] a) W. Zheng, N. C. Mosch-Zanetti, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, M. Hewitt, H.-G. Schmidt, T. R. Schneider, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4446–4449; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4276–4279; b) Y. Peng, G. Bai, H. Fan, D. Vidović, H. W. Roesky, J. Magull, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1217–1219; c) R. J. Wehrschulte, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8387–8388.
- [4] a) C. Cui, H. Roesky, H. Hao, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1885–1887; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1815–1817; b) V. Jancik, Y. Peng, H. W. Roesky, J. Li, D. Neculai, A. M. Neculai, R. Herbst-Irmer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1452–1453.
- [5] a) G. Bai, H. W. Roesky, J. Li, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5660–5664; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5502–5506; b) L. G. van Poppel, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Chem. Crystallogr.* **2001**, *31*, 417–420; c) C. N. McMahon, A. R. Barron, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 3703–3704.
- [6] a) Crystal data for **1**:  $C_{12}H_{10}AlN_2$  (362.48), monoclinic, space group  $P2_1/n$ ,  $a = 7.377(2)$ ,  $b = 24.346(4)$ ,  $c = 12.303(3)$  Å,  $\beta = 96.09(3)^\circ$ ,  $V = 2197(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 1.096$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 784$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $T = 294(2)$  K,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.101$  mm<sup>-1</sup>. Of the 18099 measured reflections, 3999 were independent ( $R_{\text{int}} = 0.0314$ ). The final refinements converged at  $R_1 = 0.0482$  for  $I > 2\sigma(I)$ ,  $wR_2 = 0.1331$  for all data. The final difference Fourier synthesis gave a min/max residual electron density of  $-0.203/ +0.223$  e Å<sup>-3</sup>. b) Crystal data for **3** (toluene):  $C_{10}H_{10}Al_2N_2O_2$  (987.33), monoclinic, space group  $P2_1/a$ ,  $a = 22.857(5)$ ,  $b = 8.707(2)$ ,  $c = 28.967(5)$  Å,  $\beta = 96.22(3)^\circ$ ,  $V = 5731(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 1.144$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 2120$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $T = 173(2)$  K,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.165$  mm<sup>-1</sup>. Of the 14094 measured reflections, 5046 were independent ( $R_{\text{int}} = 0.0730$ ). The final refinements converged at  $R_1 = 0.0599$  for  $I > 2\sigma(I)$ ,  $wR_2 = 0.1650$  for all data. The final difference Fourier synthesis gave a min/max residual electron density of  $-0.214/ +0.389$  e Å<sup>-3</sup>. c) Crystal data for **4**:  $C_{10}H_{10}Al_2N_2O_2$  (770.94), monoclinic, space group  $P2_1/n$ ,  $a = 11.248(3)$ ,  $b = 21.112(4)$ ,  $c = 18.346(3)$  Å,  $\beta = 93.23(3)^\circ$ ,  $V = 4350(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 1.177$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 1656$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $T = 173(2)$  K,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.110$  mm<sup>-1</sup>. Of the 7990 measured reflections, 7990 were independent ( $R_{\text{int}} = 0.0478$ ). The final refinements converged at  $R_1 = 0.0528$  for  $I > 2\sigma(I)$ ,  $wR_2 = 0.1028$  for all data. The final difference Fourier synthesis gave a min/max residual electron density of  $-0.302/ +0.283$  e Å<sup>-3</sup>. d) Crystal data for **5**:  $C_{10}H_{10}Al_2N_2O_2 \cdot S_{22}$  (815.10), orthorhombic, space group  $Pna2_1$ ,  $a = 20.794(3)$ ,  $b = 9.525(2)$ ,  $c = 23.442(4)$  Å,  $V = 4643(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 1.166$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 1744$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $T = 173(2)$  K,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.222$  mm<sup>-1</sup>. Flack parameter was refined to 0.05(12). Of the 13896 measured reflections, 6121 were independent ( $R_{\text{int}} = 0.0740$ ). The final refinements converged at  $R_1 = 0.0614$  for  $I > 2\sigma(I)$ ,  $wR_2 = 0.1299$  for all data. The final difference Fourier synthesis gave a min/max residual electron density of  $-0.212/ +0.276$  e Å<sup>-3</sup>. Data for the structures of **1** and **3–5** were measured on a Bruker-APEX three-circle diffractometer. Intensity measurements were performed on rapidly cooled crystals ( $0.50 \times 0.20 \times 0.17$  mm<sup>3</sup>) in the range  $3.34^\circ \leq 2\theta \leq 50.72^\circ$  (**1**), ( $0.34 \times 0.21 \times 0.18$  mm<sup>3</sup>) in the range  $2.82^\circ \leq 2\theta \leq 50.18^\circ$  (**3**), ( $0.18 \times 0.12 \times 0.12$  mm<sup>3</sup>) in the range  $2.94^\circ \leq 2\theta \leq 50.86^\circ$  (**4**), and ( $0.27 \times 0.25 \times 0.09$  mm<sup>3</sup>) in the range  $3.48^\circ \leq 2\theta \leq 50.08^\circ$  (**5**). The structures were solved by direct methods (SHELXS-97)<sup>18</sup> and refined against all data by full-matrix least squares on  $F^2$ .<sup>19</sup> The hydrogen atoms from the OH and SH groups were localized from the difference electron-density map and refined isotropically. The twin law for **4** was determined as a  $180^\circ$  rotation around the real axis [101]. CCDC-630404–630407 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via [www.ccdc.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.ac.uk/data_request/cif).
- [7] a) V. Jancik, M. M. Moya-Cabrera, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, D. Neculai, A. M. Neculai, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3508–3512; b) Y. Peng, H. Fan, V. Jancik, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6316–6318; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6190–6192; c) H. Zhu, J. Chai, Q. Ma, V. Jancik, H. W. Roesky, H. Fan, R. Herbst-Irmer, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10194–10195.
- [8] SHELXS-97, Program for Structure Solution: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1990**, *46*, 467–473.
- [9] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, Göttingen, **1997**.

## Referencias

- [1] L. Bourget-Merle, M. F. Lappert, J. R. Severn, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3031.
- [2] N. Burford, M. D'eon, P. J. Ragogna, R. McDonald, M. J. Ferguson, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 734.
- [3] A. Panda, M. Stender, R. J. Wright, M. M. Olmstead, P. Klavins, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3909.
- [4] I. Saur, S. G. Alonso, H. Gornitzka, V. Lemierre, A. Chrostowska, J. Barrau, *Organometallics* **2005**, *24*, 2988.
- [5] P. H. M. Budzelaar, A. B. van Oort, A. G. Orpen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1485.
- [6] G. Scheibe, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1923**, *56*, 137.
- [7] S. S. Malhotra, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc. Abstr.* **1960**, 3812.
- [8] B. Qian, D. L. Ward, M. R. Smith, *Organometallics* **1998**, *17*, 3070.
- [9] Y.-L. Huang, B.-H. Huang, B.-T. Ko, C.-C. Lin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1359.
- [10] C. Cui, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, H. Hao, F. Cimpoesu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4274.
- [11] N. J. Hardman, B. E. Eichler, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2000**, 1991.
- [12] M. S. Hill, P. B. Hitchcock, *Chem. Commun.* **2004**, 1818.
- [13] M. S. Hill, P. B. Hitchcock, R. Pongtavornpinyo, *Dalton Trans.* **2005**, 273.
- [14] C. Cui, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, H. Hao, F. Cimpoesu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4531.
- [15] N. J. Hardman, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2001**, 1184.
- [16] N. J. Hardman, C. Cui, H. W. Roesky, W. H. Fink, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2172.
- [17] H. Zhu, J. Chai, V. Chandrasekhar, H. W. Roesky, J. Magull, D. Vidovic, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, P. P. Power, W. A. Merrill, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9472.
- [18] H. Zhu, Z. Yang, J. Magull, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Organometallics* **2005**, *24*, 6420.
- [19] H. Zhu, R. B. Oswald, H. Fan, H. W. Roesky, Q. Ma, Z. Yang, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, K. Starke, N. S. Hosmane, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5100.
- [20] Y. Peng, H. Fan, H. Zhu, H. W. Roesky, J. Magull, C. E. Hughes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3443.

- [21] H. Zhu, J. Chai, A. Stasch, H. W. Roesky, T. Blunck, D. Vidovic, J. Magull, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4046.
- [22] N. J. Hardman, R. J. Wright, A. D. Phillips, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2667.
- [23] A. Kempter, C. Gemel, R. A. Fischer, *Chem. Commun.* **2006**, 1551.
- [24] A. Kempter, C. Gemel, R. A. Fischer, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 163.
- [25] A. Kempter, C. Gemel, N. J. Hardman, R. A. Fischer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3133.
- [26] A. Kempter, C. Gemel, T. Cadenbach, R. A. Fischer, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9481.
- [27] A. Kempter, C. Gemel, R. A. Fischer, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2990.
- [28] A. Kempter, C. Gemel, T. Cadenbach, R. A. Fischer, *Organometallics* **2007**, *26*, 4257.
- [29] N. J. Hardman, P. P. Power, J. D. Gordon, C. L. B. Macdonald, A. H. Cowley, *Chem. Commun.* **2001**, 1866.
- [30] N. Burford, P. J. Ragogna, K. N. Robertson, T. S. Cameron, N. J. Hardman, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 382.
- [31] Z. Yang, X. Ma, R. B. Oswald, H. W. Roesky, H. Zhu, C. Schulzke, K. Starke, M. Baldus, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7072.
- [32] M. S. Hill, P. B. Hitchcock, R. Pongtavornpinyo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4231.
- [33] M. S. Hill, P. B. Hitchcock, R. Pongtavornpinyo, *Science* **2006**, *311*, 1904.
- [34] M. S. Hill, P. B. Hitchcock, P. Pongtavornpinyo, *Dalton Trans.* **2007**, 731.
- [35] S. Aldridge, A. J. Downs, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3305.
- [36] J. L. Atwood, F. R. Bennett, F. M. Elms, C. Jones, C. L. Raston, K. D. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8183.
- [37] H. S. Isom, A. H. Cowley, A. Decken, F. Sissingh, S. Corbelin, R. J. Lagow, *Organometallics* **1995**, *14*, 2400.
- [38] W. Uhl, L. Cuyper, R. Graupner, J. Molter, A. Vester, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 607.
- [39] M. Veith, J. Freres, V. Huch, M. Zimmer, *Organometallics* **2006**, *25*, 1875.
- [40] F. M. Brower, N. E. Matzek, P. F. Reigler, H. W. Rinn, C. B. Roberts, D. L. Schmidt, J. A. Snover, K. J. Terada, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2450.
- [41] V. A. Yartys, R. V. Denys, J. P. Maehlen, C. Frommen, M. Fichtner, B. M. Bulychev, H. Emerich, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1051.
- [42] J. K. Ruff, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2141.



- [43] J. K. Ruff, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 535.
- [44] M. G. Gardiner, C. L. Raston, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 166, 1.
- [45] A. J. Downs, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 189, 59.
- [46] R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *Polyhedron* **2000**, 19, 1649.
- [47] M. D. Francis, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, C. Jones, N. A. Smithies, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3249.
- [48] R. J. Baker, M. L. Cole, C. Jones, M. F. Mahon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1992.
- [49] R. J. Baker, A. J. Davies, C. Jones, M. Kloth, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 656, 203.
- [50] T. Bauer, S. Schulz, H. Hupfer, M. Nieger, *Organometallics* **2002**, 21, 2931.
- [51] Z. Yang, X. Ma, H. W. Roesky, Y. Yang, V. M. Jiménez-Pérez, J. Magull, A. Ringe, P. G. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4919.
- [52] C. Jones, R. P. Rose, *New J. Chem.* **2007**, 31, 1484.
- [53] R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5611.
- [54] R. J. Wehmschulte, W. J. Grigsby, B. Schiemenz, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6694.
- [55] C. Cui, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Organometallics* **1999**, 18, 5120.
- [56] G. S. Hair, S. L. Battle, A. Decken, A. H. Cowley, R. A. Jones, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 27.
- [57] C. Cui, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 3678.
- [58] S. Bensiak, M. Bangel, B. Neumann, H.-G. Stammer, P. Jutzi, *Organometallics* **2000**, 19, 1292.
- [59] A. H. Cowley, H. S. Isom, A. Decken, *Organometallics* **1995**, 14, 2589.
- [60] R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3262.
- [61] R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 2106.
- [62] C. Cui, H. W. Roesky, H. Hao, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1815.
- [63] B. Twamley, N. J. Hardman, P. P. Power, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2001**, 57, m227.
- [64] W. Zheng, N. C. Mösch-Zanetti, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, M. Hewitt, H.-G. Schmidt, T. R. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4276.
- [65] J.-C. Chang, C.-H. Hung, J.-H. Huang, *Organometallics* **2001**, 20, 4445.
- [66] P.-C. Kuo, I.-C. Chen, J.-C. Chang, M.-T. Lee, H. Chin-Han, C.-H. Hung, H. M. Lee, J.-H. Huang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4898.

- [67] M. L. Cole, C. Jones, P. C. Junk, M. Kloth, A. Stasch, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4482.
- [68] C.-Y. Lin, C.-F. Tsai, H.-J. Chen, C.-H. Hung, R.-C. Yu, P.-C. Kuo, H. M. Lee, J.-H. Huang, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3067.
- [69] B. Luo, B. E. Kucera, W. L. Gladfelter, *Dalton Trans.* **2006**, *37*, 4491.
- [70] J. Zhao, H. Song, C. Cui, *Organometallics* **2007**, *26*, 1947.
- [71] C. Coperèt, M. Chabanas, R. P. Sait-Arroman, J.-M. Basset, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 156.
- [72] H. W. Roesky, I. Haiduc, N. S. Hosmane, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2579.
- [73] T. Carofiglio, C. Floriani, M. Rosi, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3245.
- [74] M. S. Rau, C. M. Kretz, G. L. Geoffroy, A. L. Rheingold, B. S. Haggerty, *Organometallics* **1994**, *13*, 1624.
- [75] G. Erker, M. Albrecht, S. Werner, C. Krüger, *Z. Naturforsch.* **1990**, *45b*, 1205.
- [76] S. Bansal, Y. Singh, A. Singh, *Heteroatom Chem.* **2004**, *21*.
- [77] T. L. Feng, P. L. Gurian, M. D. Healy, A. R. Barron, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 408.
- [78] C. J. Harlan, M. R. Mason, A. R. Barron, *Organometallics* **1994**, *13*, 2957.
- [79] Y. Koide, S. G. Bott, A. R. Barron, *Organometallics* **1996**, *15*, 2213.
- [80] M. Galimberti, M. Destro, O. Fusco, F. Piemontesi, I. Camurati, *Macromolecules* **1999**, *32*, 258.
- [81] W. Kaminsky, *Catal. Today* **2000**, *62*, 23.
- [82] M. Watanabi, C. N. McMahon, C. J. Harlan, A. R. Barron, *Organometallics* **2001**, *20*, 460.
- [83] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99.
- [84] W. Kaminsky, R. Steiger, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2375.
- [85] L. Resconi, F. Piemontesi, G. Franciscano, L. Abis, T. Fiorani, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1025.
- [86] C. Sishta, R. M. Hathorn, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1112.
- [87] H. W. Roesky, S. Singh, V. Jancik, V. Chandrasekhar, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 969.
- [88] S. Pasynekiewicz, *Polyhedron* **1990**, *9*, 429.
- [89] H. W. Roesky, M. G. Walawalkar, R. Murugavel, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 201.
- [90] H. W. Roesky, R. Murugavel, M. G. Walawalkar, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 324.
- [91] R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8387.
- [92] C. Schnitter, H. W. Roesky, T. Albers, H.-G. Schmidt, C. Röpken, E. Parisini, G. M. Sheldrick, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1783.

- [93] Y. Koide, A. R. Barron, *Organometallics* **1995**, *14*, 4026.
- [94] G. Bai, Y. Peng, H. W. Roesky, J. Li, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1132.
- [95] G. Bai, H. W. Roesky, J. Li, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5502.
- [96] V. Jancik, L. W. Pineda, J. Pinkas, H. W. Roesky, D. Neculai, A.-M. Neculai, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2142.
- [97] H. Zhu, J. Chai, C. He, G. Bai, H. W. Roesky, V. Jancik, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Organometallics* **2005**, *24*, 380.
- [98] S. Singh, S. S. Kumar, V. Chandrasekhar, H.-J. Ahn, M. Biadene, H. W. Roesky, N. S. Hosmane, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4940.
- [99] Y. Peng, G. Bai, H. Fan, D. Vidovic, H. W. Roesky, J. Magull, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1217.
- [100] G. Bai, S. Singh, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3449.
- [101] H. Zhu, J. Chai, V. Jancik, H. W. Roesky, W. A. Merrill, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10170.
- [102] X. Li, H. Song, L. Duan, C. Cui, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1912.
- [103] Z. Yang, H. Zhu, X. Ma, J. Chai, H. W. Roesky, C. He, J. Magull, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1823.
- [104] X. Li, X. Cheng, H. Song, C. Cui, *Organometallics* **2007**, *26*, 1039.
- [105] A. R. Barron, *Adv. Mater. Opti. Electron.* **1995**, *5*, 245.
- [106] J. L. Atwood, in *Coordination Chemistry of Aluminum* (Ed.: G. H. Robinson), VCH, Nueva York, **1993**, p. 197.
- [107] W. J. Grigsby, C. L. Raston, V.-A. Tolhurst, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2547.
- [108] M. G. Gardiner, C. L. Raston, V.-A. Tolhurst, *Chem. Commun.* **1995**, 2501.
- [109] P. D. Godfrey, C. L. Raston, B. W. Skelton, V.-A. Tolhurst, A. H. White, *Chem. Commun.* **1997**, 2235.
- [110] C. Schnitter, A. Klemp, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, C. Ropken, R. Herbst-Irmer, M. Noltemeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 2033.
- [111] A. Ecker, R. Koppe, C. Uffing, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 817.

- [112] R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *Chem. Commun.* **1998**, 335.
- [113] H. Zhu, J. Chai, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, D. Vidovic, J. Magull, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3113.
- [114] K. S. Klimek, J. Prust, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Organometallics* **2001**, *20*, 2047.
- [115] C. H. Harlan, E. G. Gillan, S. G. Bott, A. R. Barron, *Organometallics* **1996**, *15*, 5479.
- [116] S. Schulz, H. W. Roesky, H. J. Koch, G. M. Sheldrick, D. Stalke, A. Kuhn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1729.
- [117] A. H. Cowley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 1143.
- [118] T. Hirabayashi, K. Inoune, K. Yokota, Y. Ishii, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *92*, 139.
- [119] G. H. Robinson, M. F. Self, W. T. Pennington, S. A. Sangokoya, *Organometallics* **1988**, *7*, 2424.
- [120] W. Uhl, A. Vester, W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *443*, 9.
- [121] W. Uhl, R. Gerding, I. Hahn, S. Pohl, W. Saak, *Polyhedron* **1996**, *15*, 3987.
- [122] W. Zheng, H. Hohmeister, N. C. Mösch-Zanetti, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2363.
- [123] V. Jancik, Y. Peng, H. W. Roesky, J. Li, D. Neculai, A.-M. Neculai, R. Herbst-Irmer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1452.
- [124] V. Jancik, M. M. Moya-Cabrera, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, D. Neculai, A.-M. Neculai, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3508.
- [125] Y. Peng, H. Fan, V. Jancik, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6190.
- [126] V. Jancik, H. W. Roesky, D. Neculai, A.-M. Neculai, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6192.
- [127] Z. Yang, X. Ma, H. W. Roesky, Y. Yang, J. Magull, A. Ringe, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7093.
- [128] V. Jancik, H. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6016.
- [129] A. K. Ghosh, R. A. Kydd, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1985**, *27*, 539.
- [130] L. M. Rodríguez, J. Alcaraz, M. Hernández, M. Dufaux, Y. Ben Taarit, M. Vrinat, *Appl. Catal., A* **1999**, *189*, 53.
- [131] L. E. Manzer, *Science* **1990**, *249*, 31.
- [132] E. Kemnitz, D. H. Menz, *Prog. Solid State Chem.* **1998**, *26*, 97.
- [133] R. Covini, V. Fattore, N. Giordano, *J. Catal.* **1967**, *7*, 126.

- [134] Z. Cheng, V. Ponce, *J. Catal.* **1994**, *148*, 607.
- [135] A. Demourgues, L. Francke, E. Durand, A. Tressaud, *J. Fluorine Chem.* **2002**, *114*, 229.
- [136] P. J. Chupas, C. P. Grey, *J. Catal.* **2004**, *224*, 69.
- [137] J. M. Thomas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 555.
- [138] J. M. Saniger, N. A. Sánchez, J. O. Flores, *J. Fluorine Chem.* **1998**, *88*, 117.
- [139] T. Skapin, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1215.
- [140] T. Skapin, E. Kemnitz, *Catal. Lett.* **1996**, *40*, 241.
- [141] G. B. McVicker, C. J. Kim, J. J. Eggert, *J. Catal.* **1983**, *80*, 315.
- [142] E. C. DeCanio, J. W. Bruno, V. P. Nero, J. C. Edwards, *J. Catal.* **1993**, *140*, 84.
- [143] P. J. Chupas, M. F. Ciraolo, J. C. Hanson, C. P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1694.
- [144] L. M. Rodríguez, J. Alcaraz, M. Hernández, Y. Ben Taarit, M. Vrinat, *Appl. Catal. A*, **1998**, *169*, 15.
- [145] L. M. Rodríguez, J. Alcaraz, M. Hernández, M. Dufaux, Y. Ben Taarit, M. Vrinat, *Appl. Catal., A* **1998**, *189*, 53.
- [146] P. J. Chupas, D. R. Corbin, V. N. M. Rao, J. C. Hanson, C. P. Grey, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8327.
- [147] A. Vimont, J.-C. Lavalley, L. Francke, A. Demourgues, A. Tressaud, M. Daturi, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 3246.
- [148] S. Singh, H. W. Roesky, *J. Fluorine Chem.* **2007**, *128*, 369.
- [149] S. Singh, H.-J. Ahn, A. Stasch, V. Jancik, H. W. Roesky, A. Pal, M. Biadene, R. Herbst-Irmer, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1853.
- [150] K. Fischer, *Am. Mineral.* **1963**, *48*, 664.
- [151] J. V. Smith, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 149.
- [152] R. L. Schneider, R. F. Howe, K. L. Watters, *J. Catal.* **1983**, *79*, 298.
- [153] C. S. Cundy, P. A. Cox, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 663.
- [154] C. W. Jones, *Science* **2003**, 439.
- [155] R. Murugavel, M. G. Walawalkar, M. Dan, H. W. Roesky, C. N. R. Rao, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 763.
- [156] P. Bissinger, P. Mikulcik, J. Riede, A. Schier, H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *446*, 37.
- [157] M. L. Montero, I. Usón, H. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 2103.

- [158] M. L. Montero, A. Voigt, M. Teichert, I. Usón, H. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2504.
- [159] V. Chandrasekhar, R. Murugavel, A. Voigt, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Organometallics* **1996**, *15*, 918.
- [160] A. Klemp, H. Hatop, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5832.
- [161] C. N. McMahon, S. G. Bott, L. B. Alemany, H. W. Roesky, A. R. Barron, *Organometallics* **1999**, *18*, 5395.
- [162] V. Jancik, F. Rascón-Cruz, R. Cea-Olivares, R. A. Toscano, *Chem. Commun.* **2007**, 4528.
- [163] R. Murugavel, V. Chandrasekhar, H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 183.
- [164] R. Murugavel, A. Voigt, M. G. Walawalkar, H. W. Roesky, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2205.
- [165] A. Behr, *Carbon Dioxide Activation by Metal Complexes*, VCH, Weinheim, Germany, **1988**.
- [166] W. Leitner, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *153*, 257.
- [167] K. K. Pandey, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *140*, 37.
- [168] D. H. Gibson, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2063.
- [169] X. Yin, J. R. Moss, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *181*, 27.
- [170] F. Kojima, T. Aida, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 391.
- [171] J. Beckmann, D. Dakternieks, A. Duthie, N. A. Lewcenko, C. Mitchell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6683.
- [172] J. J. Eisch, in *Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 1*, Pergamon Press, England, **1982**.
- [173] K. Ziegler, F. Krupp, K. Weyer, W. Larbig, *Liebigs Ann. Chem.* **1960**, 629, 251.
- [174] J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.* **1969**, *16*, P33.
- [175] S. Inoue, Y. Yokoo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 3651.
- [176] T. A. Zevaco, A. Janssen, J. Sypien, E. Dinjus, *Green Chem.* **2005**, *7*, 659.
- [177] T. A. Zevaco, J. Sypien, A. Janssen, O. Walter, E. Dinjus, *Cat. Today* **2006**, *115*, 151.
- [178] D. J. Darensbourg, D. R. Billodeaux, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1433.
- [179] H. Sugimoto, H. Ohtsuka, S. Inoue, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 4172.
- [180] P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 259.
- [181] R. J. Klingler, I. Bloom, J. W. Rathke, *Organometallics* **1985**, *4*, 1893.
- [182] J. J. Delpuech, in *NMR of Newly Accessible Nuclei, Vol. 2* (Ed.: P. Laszlo), Academic, Nueva York, **1983**, p. 153.

- [183] L. G. van Poppel, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Chem. Cryst.* **2001**, *31*, 417.
- [184] C. N. McMahan, A. R. Barron, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3703.
- [185] H. Zhu, J. Chai, Q. Ma, V. Jancik, H. W. Roesky, H. Fan, R. Herbst-Irmer, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10194.
- [186] A. Herzog, F.-Q. Liu, H. W. Roesky, A. Demsar, K. Keller, M. Noltemeyer, F. Pauer, *Organometallics* **1994**, *13*, 1251.
- [187] H. Hohmeister, H. Wessel, P. Lobinger, H. W. Roesky, P. Muller, I. Uson, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, J. Magull, *J. Fluorine Chem.* **2003**, *120*, 59.
- [188] J. Pinkas, H. W. Roesky, *J. Fluorine Chem.* **2003**, *122*, 125.
- [189] H. W. Roesky, *J. Fluorine Chem.* **2004**, *125*, 1765.
- [190] S. D. Waezsada, F.-Q. Liu, E. F. Murphy, H. W. Roesky, M. Teichert, I. Uson, H.-G. Schmidt, T. Albers, E. Parisini, M. Noltemeyer, *Organometallics* **1997**, *16*, 1260.
- [191] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349.
- [192] A. J. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [193] R. Szostak, *Molecular Sieves*, 2a. ed., Blackie Academic & Professional - Thomson Science, Reino Unido, **1998**.
- [194] S. S. Kumar, S. Singh, H. W. Roesky, J. Magull, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1199.
- [195] J. L. Atwood, S. M. Lawrence, C. L. Raston, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 73.
- [196] A. Antiñolo, F. Carrillo, M. Fajardo, S. Garcia-Yuste, A. Otero, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *482*, 93.
- [197] T. Gandhi, M. Nethaji, B. R. Jagirdar, *Inorg. Chem.* **2003**, *43*, 667.
- [198] T. Gandhi, B. R. Jagirdar, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1118.
- [199] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 87th ed., Taylor & Francis, Boca Raton, FL, **2007**.
- [200] Y. Peng, H. Hao, V. Jancik, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, J. Magull, *Dalton Trans.* **2004**, 3548.
- [201] M. A. Ansari, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4068.
- [202] M. G. Kanatzidis, S. Dhingra, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2024.
- [203] K. Tatsumi, H. Kawaguchi, K. Inoue, K. Tani, R. E. Cramer, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4317.
- [204] R. Okazaki, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **2001**, *168*, 41.
- [205] N. Takeda, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Top. Curr. Chem.* **2003**, *231*, 153.

- [206] M. Schmidt, G. G. Hoffmann, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem. Org. Chem.* **1979**, *34B*, 451.
- [207] C. M. Bolinger, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5620.
- [208] J. Amarasekera, T. B. Rauchfuss, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2017.
- [209] T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 14.
- [210] D. F. Shriver, M. A. Drezdon, *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, 2a. ed., McGraw-Hill, Nueva York, **1969**.
- [211] J. Meyer, *Ber.* **1913**, *46*, 308.
- [212] R. A. Kovar, J. O. Callaway, *Inorg. Synth.* **1977**, *17*, 36.
- [213] J. K. Ruff, *Inorg. Synth.* **1967**, *9*, 30.
- [214] E. Krause, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1918**, 1447.
- [215] J. Vela, J. M. Smith, Y. Yu, N. A. Ketterer, C. J. Flaschenriem, R. J. Lachicotte, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7857.
- [216] C. S. Miner Jr., L. A. Bryan, R. P. Holysz Jr., G. W. Pedlow Jr., *Ind. Eng. Chem.* **1947**, *39*, 1368.
- [217] BRUKER, AXS, in *SHELXTL Software Suite*, Madison, WI, **2006**.
- [218] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, 467.
- [219] G. M. Sheldrick, in *SHELXL-97. Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.