



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

REDUCCIÓN DE HETEROALENOS PROMOVIDA POR HIDRUROS DE ALUMINIO Y BORO.

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Teresa Alejandra Barrera Gómez

Dra. Mónica Mercedes Moya Cabrera
Instituto de Química, UNAM

Ciudad Universitaria, Ciudad de México, 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

REDUCCIÓN DE HETEROALENOS PROMOVIDA POR HIDRUROS DE ALUMINIO Y BORO.

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Teresa Alejandra Barrera Gómez

Dra. Mónica Mercedes Moya Cabrera
Instituto de Química, UNAM



Ciudad de México, Junio 2023

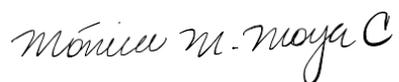
Jurado asignado

Presidente	Dr. Raymundo Cea Olivares
Secretario	Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe
Vocal	Dra. Silvia Elena Castillo Blum
Vocal	Dra. Verónica García Montalvo
Vocal	Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez

Sitio donde se realizó el trabajo

Este trabajo se realizó en el laboratorio de inorgánica 2, en el Centro Conjunto de Investigación de Química Sustentable UAEM-UNAM (CCIQS) bajo la dirección de la Dra. Mónica Mercedes Moya Cabrera.

Asesora



Dra. Mónica Mercedes Moya Cabrera
Instituto de química, Universidad Nacional Autónoma de México

Sustentante



Teresa Alejandra Barrera Gómez

Agradecimientos

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada (CVU: 856841) para realizar mis estudios de posgrado. Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM << IN212222 >>. Agradezco a la DGAPA-UNAM la beca recibida.

A la Dra. Mónica Mercedes Moya Cabrera mi más sincero agradamiento por el tiempo invertido en mi formación académica, por todas las enseñanzas y la confianza recibida antes y durante la realización de este proyecto. Así como el tiempo dedicado para la culminación de este.

Al Dr. Vojtech Jancik por el refinamiento y resolución de las estructuras cristalinas y por todo el apoyo académico.

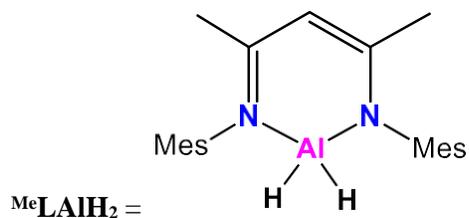
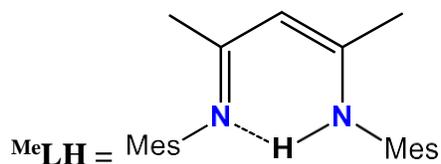
Agradezco a los miembros del jurado: Dr. Raymundo Cea Olivares, Dra. Silvia Elena Castillo Blum, Dra. Verónica García Montalvo, Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez y Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe por sus revisiones, comentarios y sugerencias que ayudaron al enriquecimiento del trabajo escrito.

Al personal técnico académico del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM: Dr. Diego Martínez Otero por la medición y refinamiento de estructuras cristalinas, M. en C. María de las Nieves Zavala Segovia por los experimentos de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H , M. en C. Alejandra Núñez Pineda por la realización de los análisis elementales, M. en C. Lizbeth Triana Cruz por las determinaciones de espectroscopia de infrarrojo y masas I.E., L.I.A María Citlálit Martínez Soto por el apoyo en cómputo y al Dr. Uvaldo Hernández Balderas por su apoyo técnico.

Dedicatoria

A mis padres, Diega y Eduardo, que gracias a ellos y que con gran esfuerzo me dieron la oportunidad de llegar hasta donde estoy.

Símbolos y abreviaciones



Mes = Mesitilo = 2, 4, 6-trimetilfenilo

Ph = Fenilo

NAP = 1-Naftilo

Cy = Ciclohexilo

^tBu = Terbutilo

ⁱPr = Isopropilo

Et = Etilo

Me = Metilo

R = Grupo alquilo

ppm = Partes por millon

Ar = Arilo

RMN = Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

[M]⁺ = Ion molecular (EM)

m/z = Relación masa/carga

IE = Técnica de impacto electrónico

IR = Espectrofotometría infrarroja

Índice

1.	Introducción.....	1
2.	Antecedentes	1
2.1	Hidruros de aluminio.....	1
2.2	Heteroalenos.....	3
2.3	Hidroborcación reductiva de CO ₂ y heteroalenos promovida por hidruros de aluminio.....	4
3.	Hipótesis.....	8
4.	Objetivos	8
4.1	Objetivo general	8
4.2	Objetivos específicos.....	8
5.	Discusión de resultados	9
5.1	Síntesis de cloruros de organoaluminio [^{Me} LAlR(Cl)] (R = Me, Et).....	9
5.2	Síntesis de los compuestos monohidruro de aluminio [^{Me} LAlR(H)] (R = Me, Et).....	10
5.3	Caracterización estructural de los compuestos 2–8.....	11
5.3.1	Caracterización espectroscópica de 2–8.....	11
5.4	Caracterización estructural por estudios de difracción de rayos X de 3 y 4.....	12
5.5	Reactividad del dihidruro [^{Me} LAlH ₂] y monohidruros [^{Me} LAlR(H)] (R = Me, Et) frente a R-NCO (R = Ph, NAP, Cy, ^t Bu, ⁱ Pr).....	13
5.6	Reactividad de los dihidruros [^{Me} LAlH ₂] y monohidruros [^{Me} LAlR(H)] (R = Me, Et) frente a CO ₂ . 17	17
6.	Conclusiones	18
7.	Parte Experimental	19
7.1	Consideraciones generales.....	19
7.2	Preparación de los compuestos monoclorados	20
7.3	Preparación de los compuestos monohidruros	21
7.3.1	Preparación del compuesto 7.....	21
7.3.2	Preparación del compuesto 8.....	21

7.4	Preparación de los compuestos de hidroaluminación de isocianatos R-NCO (R = Ph, NAP, Cy, ^t Bu, ⁱ Pr) con [^{Me} LAlH ₂]	21
7.5	Preparación de los compuestos de hidroaluminación de isocianatos R-NCO (R = Ph, NAP, Cy, ^t Bu, ⁱ Pr) con [^{Me} LAlR(H)] (R = Me, Et)	22
7.6	Preparación de los compuestos de activación de CO ₂	22
8.	Referencias	23

Lista de figuras

Figura 2.1:	Escala de reactividad de heteroalenos	4
Figura 2.2:	Polarización en el enlace Al–H	5
Figura 2.3:	Hidruros de aluminio activos en la reducción de CO ₂	7
Figura 5.1:	Espectros de IR de los compuestos 7 (azul) y 8 (negro)	12
Figura 5.2:	Estructura molecular de [^{Me} LAlMe(Cl)] (3), los átomos de hidrógeno fueron omitidos por efectos de calidad. Los elipsoides térmicos se encuentran al 30% de probabilidad	12
Figura 5.3:	Estructura molecular de [^{Me} LAlEt(Cl)] (4), los átomos de hidrógeno fueron omitidos por efecto de claridad. Los elipsoides térmicos se encuentran al 30% de probabilidad	13
Figura 5.4:	Estructura molecular de [^{Me} LAl(μ–OCO) ₂ (μ–OH) ₂ AlL ^{Me}] (14), los átomos de hidrógeno fueron omitidos por efectos de claridad. Los elipsoides térmicos se encuentran al 30% de probabilidad	15
Figura 5.5:	Producto de hidrolisis 14	16

Lista de esquema

Esquema 2.1:	Rutas de síntesis de hidruros de metales representativos	2
Esquema 2.2:	Reactividad de los hidruros (^A Nacnac)AlH ₂	3
Esquema 2.3:	Hidroboración de CO ₂ utilizando hidruros del grupo 13 y pinacolborano	5
Esquema 2.4:	Metátesis Al–O/B–H observada por nuestro grupo de investigación	6
Esquema 5.1:	Ruta de síntesis para la obtención de los cloruros de organoaluminio [^{Me} LAlR(Cl)] (R = Me(3), Et(4))	9
Esquema 5.2:	Síntesis de los hidruros de aluminio [^{Me} LAlR(H)] (R = Me(7), Et(8))	10
Esquema 5.3:	Compuestos propuestos de la reacción de hidroaluminación de los isocianatos selectos con [^{Me} LAlH ₂]	14

Esquema 5 4: Compuestos propuestos de la reacción de hidroaluminación de los isocianatos selectos con 7	17
---	----

Lista de tablas

Tabla 5.1: Datos de RMN de ^1H (ppm) correspondiente a los compuestos 1–8	11
Tabla 5.2: Parámetros geométricos ($\text{Å},^\circ$) selectos para los compuestos 3 y 4	13
Tabla 5.3: Datos de RMN de ^1H (ppm) correspondiente a los compuestos de hidroaluminación de los isocianatos con $^{\text{Me}}\text{LAIH}_2$	14
Tabla 5.4: Datos de RMN de ^1H (ppm) correspondiente a los compuestos de hidroaluminación 15–17 ...	17
Tabla 5.5: Datos de RMN de ^1H (ppm) correspondiente a los compuestos de activación de CO_2 con 7 y 8	18

1. Introducción

En las últimas décadas ha habido un desarrollo sin precedente en la activación de moléculas pequeñas utilizando catalizadores homogéneos basados en metales del segundo y tercer periodo de transición (4d y 5d).¹ Sin embargo, debido al costo ambiental y económico asociado al uso de estos metales, recientemente se han desarrollado sistemas libres de metales de transición para la activación de moléculas pequeñas tales como los heteroalenos.^{2,3}

El estudio de elementos representativos que logran la activación de moléculas pequeñas de manera similar a los metales de transición ha tenido avances importantes en las últimas décadas.⁴ Este tipo de catalizadores operan bajo condiciones suaves de reacción, lo que puede reducir el impacto ambiental. Además, tienen una toxicidad reducida y en general son más económicos que los procesos químicos asociados a metales de transición.

En este contexto, los hidruros de metales de transición han sido ampliamente utilizados para la reacción de reducción de CO₂ en reacciones tanto catalíticas como estequiométricas. Sin embargo, los metales representativos son considerados una alternativa sustentable a los metales de transición en catálisis debido a su abundancia y relativa baja toxicidad, en particular, el aluminio ha mostrado actividad catalítica en un amplio rango de reacciones orgánicas. En años recientes, se ha estudiado la habilidad de los compuestos de organoaluminio como catalizadores en las reacciones de hidrobtoración de enlaces insaturados de tipo C=E (E = O, C, N) y C≡E (E = C, N). Los compuestos de organoaluminio generalmente son utilizados en reacciones de hidroaminación, incluso la reducción de CO₂ ya ha sido explorada, sin embargo, aún existen pocos informes sobre el uso de compuestos de aluminio como catalizadores para reacciones de hidrobtoración de isocianatos y carbodiimidas (E=C=E; E = RN, RC; E' = R'N, O, S).⁵

En este proyecto se propone estudiar la reducción estequiométrica de heteroalenos haciendo uso de compuestos basados en hidruros de aluminio, particularmente de isocianatos y CO₂. Con los resultados de este proyecto será posible establecer un patrón de reactividad de los compuestos obtenidos en la regeneración del enlace Al-H vía una reacción de hidrobtoración para promover el proceso catalítico.

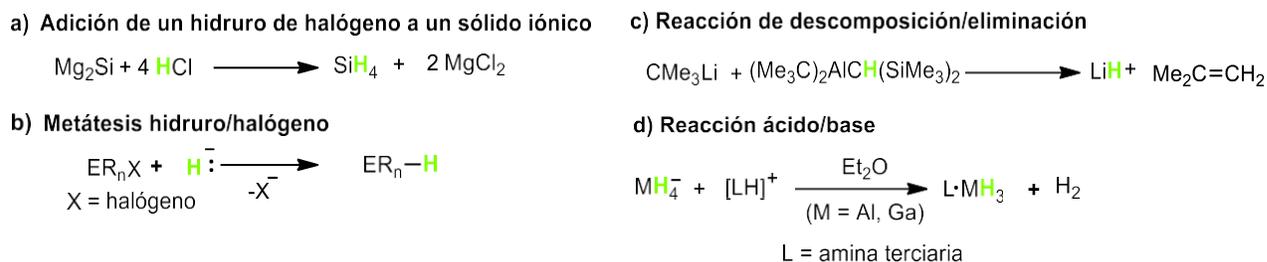
2. Antecedentes

2.1 Hidruros de aluminio

En 1942 Wilbery reportó el primer hidruro metálico binario del grupo 13, el alano AlH₃, como un sólido térmicamente estable. Estudios posteriores revelaron que en estado sólido se pueden encontrar diferentes polimorfos con la estructura (AlH₃)_n.⁶

La estabilidad cinética y termodinámica de los hidruros del grupo 13 decrece conforme se desciende en el grupo. Los hidruros del grupo 13 más ligeros se estabilizan gracias a la formación de enlaces tres centros dos electrones (M–H–M). La formación de tales interacciones está permitida por la donación parcial de densidad electrónica del ligante hidruro, a un orbital *p* del metal adyacente.⁷ El hidruro puente no siempre se encuentra ubicado entre dos metales idénticos del grupo 13, y una interacción puente M–H–M³ puede incluir otra interacción de un elemento representativo⁸ como lo es el boro. Los hidroboratos son comúnmente utilizados como fuentes de hidruro para la generación de hidruros más pesados a través de reacciones de metátesis.⁹

Las rutas sintéticas de hidruros de metales representativos han sido ampliamente exploradas (**Esquema 2.1**), entre las cuales se destacan **a)** la formación del enlace E–H por la adición de un halogenuro de hidrógeno a un sólido iónico, **b)** reacción de metátesis hidruro /halogenuro, **c)** reacción de descomposición o eliminación, **d)** reacciones ácido base. La ruta de acceso a hidruros de aluminio más simple es por medio de una reacción de metátesis entre el haluro del metal y una fuente de hidruro tal como Li[AlH₄], Na[BH₄] o M[HBEt₃] (M = Li, Na).^{6,9}



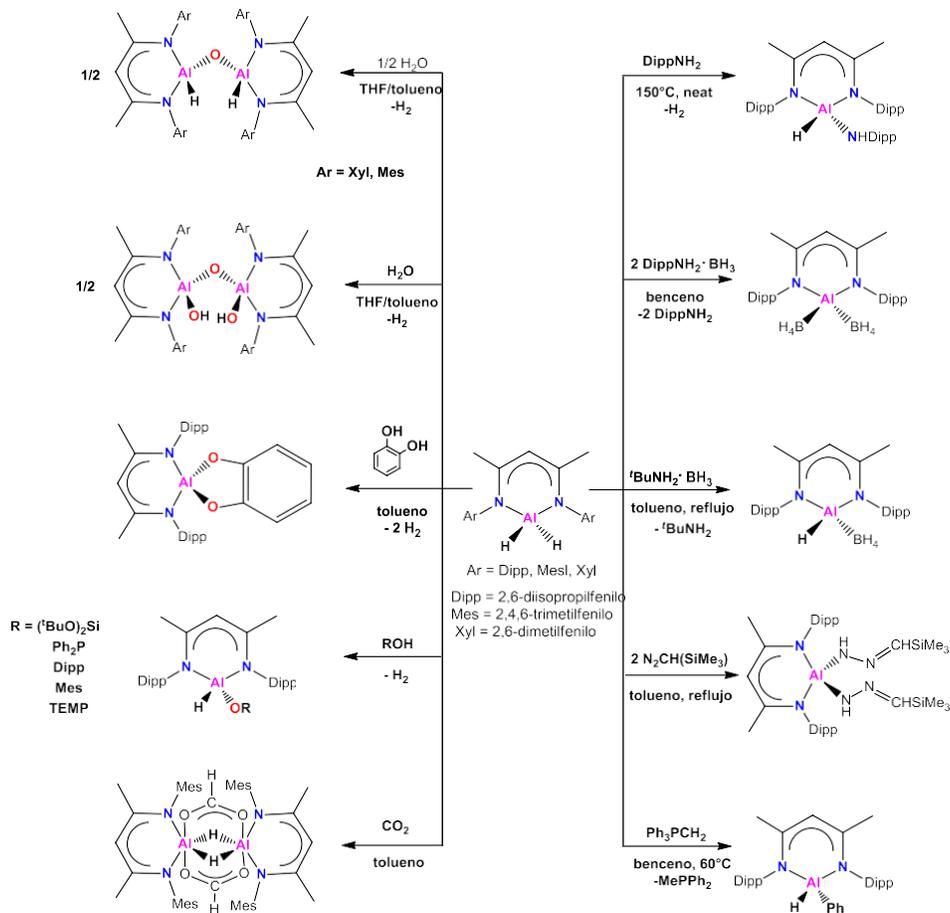
Esquema 2.1: Rutas de síntesis de hidruros de metales representativos.

Los hidruros de aluminio son reductores estequiométricos bien establecidos en química orgánica e inorgánica. Las reacciones estequiométricas de los hidruros del grupo 13, han sido ampliamente exploradas para las reacciones de reducción de sustratos orgánicos.

El uso de hidruros de aluminio tal como Li[AlH₄] en procesos catalíticos se remonta a la década de los 60'. En los últimos años, el estudio y diseño de sistemas basados en hidruros de aluminio ha tenido avances sin precedentes.^{10,11} Se han descubierto nuevas rutas sintéticas para formar enlaces Al–H, tal como la adición oxidante de enlaces E–H a centros de aluminio con baja valencia y la activación reversible del enlace C–H, estas reacciones son pasos clave en muchas transformaciones catalizadas por metales.

En la química de los hidruros de aluminio, los ligantes donadores de nitrógeno son los más utilizados como donadores neutros y aniónicos, además tienen varios usos en química sintética y de materiales.⁹ En este sentido, los dihidruros de aluminio con el ligante β-dicetiminato (“Nacnac”) del tipo (^RNacnac)AlH₂

(^RNacnac={HC(MeCNR)₂}⁻) han sido ampliamente explorados en reacciones estequiométricas con un amplia gama de sustratos orgánicos. El **Esquema 2.2** ilustra la diversidad de los patrones de reactividad de los sistemas dihidruro anclados con ligantes β-dicetiminato.⁶



Esquema 2.2: Reactividad de los hidruros (^{Ar}Nacnac)AlH₂.

2.2 Heteroalenos

Estrictamente un heteroaleno se refiere a un aleno (RC=C=CR) donde al menos un átomo de carbono CR ha sido reemplazado por un átomo más pesado del grupo 14.¹² Sin embargo, los heteroalenos se puede considerar que derivan de la misma estructura general X=C=Y (X = C, N, O; Y = C, N, O, S).⁴

Entre los heteroalenos más comunes destacan, isocianatos, isotiocianatos, carbodiimidas, disulfuro de carbono y dióxido de carbono. Los isocianatos en particular son electrófilos altamente reactivos considerados materias primas importantes en la síntesis orgánica.¹³ En contraste el CO₂ es considerado como uno de los heteroalenos menos reactivos. Sin embargo, en años recientes la activación y particularmente la reducción de CO₂ ha recibido gran interés ya que es una fuente de carbono abundante y económica cuyos productos de reducción pueden usarse como bloques de construcción sintéticos simples C₁.^{14,15}

En este contexto, un estudio reciente de Zhen y colaboradores estableció una escala de electrofilia de diversos heteroalenos basándose en su reactividad frente a distintos nucleófilos (Figura 2.1).¹³ Como se puntualiza en este estudio, el CO₂ se encuentra en un intervalo de electrofilia similar a la del fenilisocianato indicando que la reactividad de ambos heteroalenos puede ser comparable entre sí. Consecuentemente, es posible utilizar diversos isocianatos, incluyendo el fenilisocianato, como moléculas de estudio para obtener información de su reactividad con miras a extrapolarla con patrones de reactividad para el CO₂.

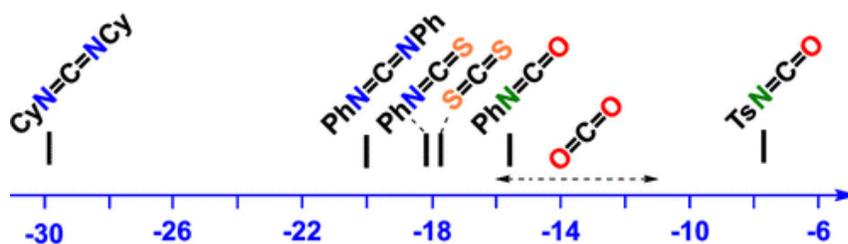


Figura 2.1: Escala de reactividad de heteroalenos.

2.3 Hidroboración reductiva de CO₂ y heteroalenos promovida por hidruros de aluminio.

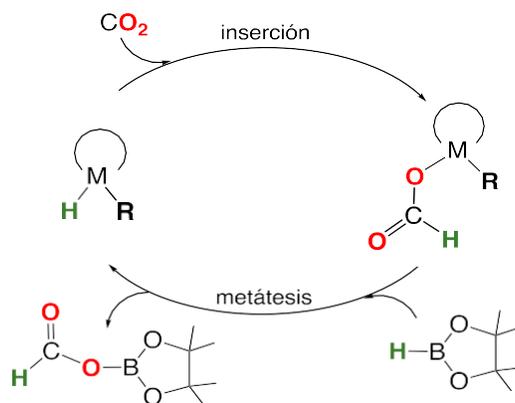
En los últimos años el aislamiento de los hidruros de aluminio estabilizados por ligantes voluminosos ha permitido la exploración de su reactividad frente a compuestos con enlaces E–H próticos e E=X insaturados. El carácter de hidruro del enlace Al–H permite la activación de dichos enlaces por medio de reacciones de desprotonación o hidroaluminación.^{16,17} Esto exhibe una gran perspectiva en la catálisis de los elementos representativos, gracias a que estas reacciones estequiométricas a menudo actúan como el paso inicial durante el ciclo catalítico.¹⁸

Los sistemas dinucleares de hidruros de aluminio adecuadamente diseñados pueden considerarse como candidatos para realizar estudios como catalizadores de la reacción de hidroboración de heteroalenos, principalmente al CO₂. Un aspecto relevante para considerar es la polaridad del enlace Al–H, el cual juega un papel fundamental respecto en la reactividad de la molécula frente a heteroalenos, resultando en adiciones cinética- y termodinámicamente favorables a los grupos C=O.⁶ Es conocido que los hidruros del grupo 13 presentan enlaces polarizados en el sentido M^{δ+}–H^{δ-}. La carga negativa del ligante hidruro aumenta con el carácter reductor del metal y la susceptibilidad del átomo de hidrógeno hacia el ataque electrófilico sigue este mismo patrón mientras que el carácter electrófilico del metal depende tanto de su carga parcial positiva como de la presencia de un orbital *p* vacío energéticamente accesible (**Figura 2.2**).^{9,19}



Figura 2.2: Polarización en el enlace Al–H.

En la literatura se describe el mecanismo propuesto por el cual procede la reacción de reducción de CO₂, empleando un hidruro metálico del grupo 13 como catalizador en presencia de boranos. El mecanismo propone que para el proceso catalítico existen dos pasos claves: **1)** La activación de CO₂, que en la mayoría de los casos sucede por la inserción de enlace M–H, y **2)** la regeneración del hidruro por la escisión del grupo formiato derivado del centro metálico y la posterior regeneración del hidruro metálico mediante el uso de un reductor tal como borano o silano (**Esquema 2.3**).²⁰



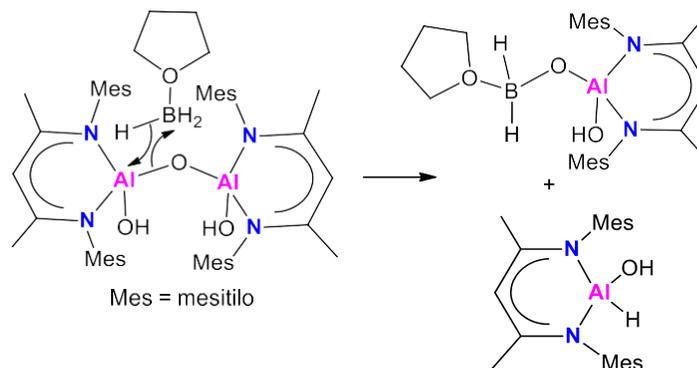
Esquema 2.3: Hidrobtoración de CO₂ utilizando hidruros del grupo 13 y pinacolborano.

Como la reducción catalítica de CO₂ ocurre típicamente con la eliminación de uno de los átomos de oxígeno, este tipo de proceso ha sido investigado con H₂, y con silanos y boranos como reductores y eliminadores de oxígeno.²¹ El uso de boranos como agentes reductores permite tener acceso a reacciones con condiciones más suaves de reacción (T < 100°C, P_{CO2} < 3 atm) además de lograr un mayor control en la reducción de CO₂ teniendo como productos compuestos como CO, CH₂O, HC(O)OH, CH₃OH y CH₄.²²

El mecanismo de hidrobtoración de CO₂ ha mostrado que la fuerza impulsora de la reacción es la formación de un enlace fuerte B–O (ΔH = 559 kJmol⁻¹).¹⁹ La activación inicial de CO₂ ocurre típicamente por la transferencia de hidruro, este proceso puede llevarse a cabo utilizando complejos de hidruros metálicos, compuestos ambifílicos, bases fuertes de Lewis o hidruros de boro.²²

Existen estudios prometedores sobre la aplicación de hidruros de aluminio en la reducción catalítica de CO₂ en presencia de boranos.²³ Sin embargo, la principal limitación en la aplicación de complejos de hidruros de aluminio en la hidrobtoración catalítica de CO₂ se debe a la alta estabilidad termodinámica de los enlaces Al–O formados al activar el CO₂ (ΔH = 585 kJmol⁻¹).²⁰ Lo anterior dificulta la metátesis del enlace σ para regenerar el enlace Al–H, el cual representa un paso esencial para el mecanismo catalítico.

En este sentido, nuestro grupo de investigación recientemente informó sobre la formación de anillos alumoboratos anclados con ligantes β -dicetiminato a partir de dihidroxialumoxanos y pinacolborano (HBpin) (**Esquema 2.4**). El estudio experimental y teórico del mecanismo de formación de estas especies demostró que existe la ruptura de los enlaces Al–O y la transferencia de un grupo hidruro procedente del borano para generar los enlaces Al–H.²⁴



Esquema 2.4: Metátesis Al–O/B–H observada por nuestro grupo de investigación.

Adicionalmente, el derivado dihidruro de este esqueleto alumoxano mostró una alta reactividad en la reducción de CO₂ en condiciones estequiométricas.²⁵ Sin embargo, el formiato dinuclear de aluminio obtenido, aunque altamente cristalino, resultó insoluble en disolventes comunes, limitando su estudio en reacciones de metátesis con boranos.

Por otra parte, recientemente se ha demostrado que los sistemas dinucleares de hidruros de aluminio en presencia de pinacolborano pueden actuar como agentes reductores estequiométricos y catalíticos de CO₂.²⁶ Los estudios realizados con este sistema descartan que la reducción de CO₂ ocurre a través de la formación in situ de especies activas mixtas Al/B, atribuyendo el primer paso a la inserción del enlace Al–H. En la **Figura 2.3** se presentan ejemplos seleccionados de sistemas de hidruros de aluminio, incluyendo el sistema dihidruro alumoxano informado por nuestro grupo de investigación,²⁶ que han sido exitosos en la hidroaluminación estequiométrica de CO₂.

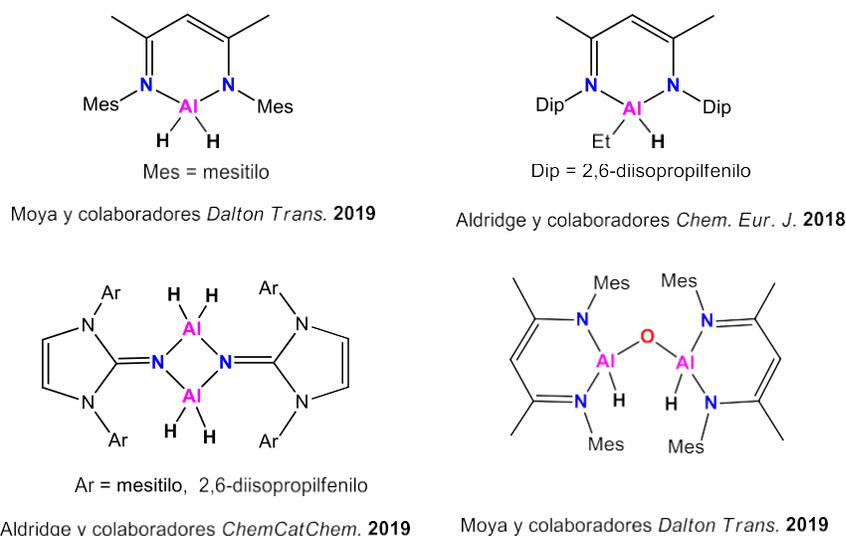


Figura 2.3: Hidruros de aluminio activos en la reducción de CO₂.

Los ligantes apropiadamente diseñados alrededor del átomo de aluminio son importantes para la activación de los sustratos y la regeneración de la molécula catalítica activa.¹⁸ Se ha demostrado que los ligantes β-dicetiminatos (Nacnac⁻) son particularmente eficaces en estabilización de los hidruros de aluminio discretos. Una comparación de las características estructurales y espectroscópicas de estos ligantes en los hidruros de aluminio, revelan que el uso de este ligante afecta el carácter electrónico de los centros de aluminio, donde la influencia de los sustituyentes del esqueleto básico del ligante es menor que la influencia de otros ligantes directamente unidos al aluminio.¹⁹

Si bien las características del enlace Al–H no se pueden establecer fácilmente a partir de los datos proporcionados por difracción de rayos X. Las frecuencias de estiramientos de las bandas en IR para los derivados de hidruro nos proporcionan información sobre la naturaleza de este enlace. Esta información es útil para establecer relaciones estructura/reactividad y brindan un marco de referencia preliminar de la polaridad del enlace.

La información reportada en la literatura indica que los grupos atractores de electrones contribuyen a enlaces Al–H más fuertes (menos reactivos) y, de forma contraria, los grupos donadores de electrones producen enlaces más débiles (más reactivos). De igual manera, la polaridad/fuerza del enlace Al–H modula la reactividad en las reacciones de hidroaluminación.²⁰

En este proyecto se propuso el estudio de las reacciones de hidroaluminación de isocianatos selectos utilizando el dihidruro de aluminio ^{Me}AlH₂ anclado con el ligante β-dicetiminato (^{Me}Nacnac = {HC(MeCNMe)₂}⁻ (Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂). En este tenor, proponemos el estudio de fenilisocianato, 1-naftilisocianato, ciclohexilisocianato, terbutilisocianato e isopropilisocianato con el fin de establecer una relación entre las propiedades electrónicas y estéricas del grupo R unido al grupo -NCO y su reactividad.

Adicionalmente, y en aras de modular la reacción de hidroaluminación, se propuso sintetizar los monohidruros $^{\text{Me}}\text{LAlRH}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) con los propósitos de:

- i)* tener un grupo donador de electrones que modifique la polaridad del enlace Al-H ,
- ii)* estudiar la influencia del impedimento estérico del grupo R en las reacciones de hidroaluminación, y
- iii)* mejorar la solubilidad de los productos obtenidos con las reacciones de hidroaluminación de CO_2 .

Finalmente se propuso el estudio de las reacciones de hidroboración de los compuestos de hidroaluminación resultantes en condiciones estequiométricas empleando organoboranos selectos tales como $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$, pinacolborano (HB_{pin}) y catecolborano (HB_{cat}) con el fin de regenerar el enlace $\sigma \text{Al-H}$ a partir de la transferencia de un hidruro de borano por medio de una reacción de metátesis Al-O/B-H . La selección de los organoboranos se hizo en función de su reactividad $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$, estabilidad y selectividad en el caso de HB_{pin} y HB_{cat} lo que nos permitirá estudiar su reactividad frente reacciones estequiométricas en miras de volverlo una reacción catalítica.

Consecuentemente y basados en los antecedentes presentados a continuación se enlistan las siguientes hipótesis para este trabajo.

3. Hipótesis

- Los sistemas dihidruro y monohidruro de aluminio propuestos poseen las características estructurales que favorecen las reacciones de hidraluminación de los heteroalenos de estudio en condiciones estequiométricas.
- La modulación de la polaridad del enlace Al-H , a través de la sustitución de un grupo hidruro por un grupo alquilo favorecerá la activación de los isocianatos y el CO_2 y la obtención de productos solubles facilitando su caracterización y aislamiento.

4. Objetivos

4.1 Objetivo general

Estudiar los patrones de reactividad de los mono- y dihidruros de aluminio en las reacciones de hidroaluminación de heteroalenos selectos.

4.2 Objetivos específicos

- Sintetizar los compuestos monohidruro $^{\text{Me}}\text{LAlMe(H)}$ y $^{\text{Me}}\text{LAlEt(H)}$ a partir de los compuestos monoclorados $^{\text{Me}}\text{LAlR(Cl)}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$).
- Estudiar la reactividad de los hidruros discretos $^{\text{Me}}\text{LAlR(H)}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) y $^{\text{Me}}\text{LAlH}_2$ frente a isocianatos selectos tales como $\text{RN}=\text{C}=\text{O}$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{NAP}, \text{Cy}, ^i\text{Bu}, ^i\text{Pr}$).
- Estudiar la reactividad de los hidruros discretos $^{\text{Me}}\text{LAlR(H)}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) frente a CO_2 .

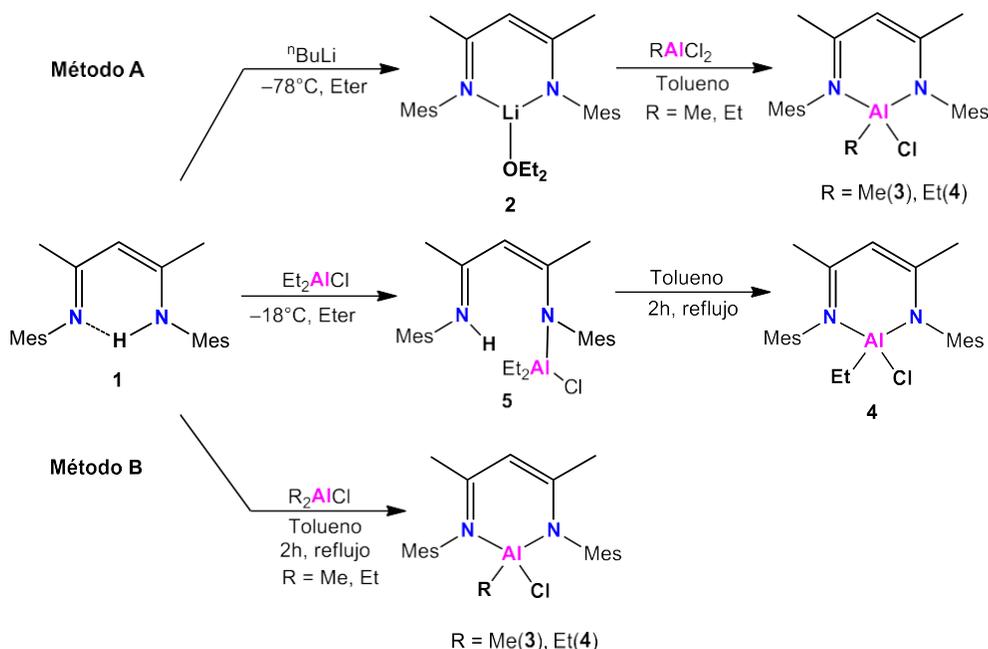
- Caracterizar los compuestos obtenidos a través de técnicas analíticas comunes y en caso de obtener monocristales, a través de estudios de difracción de rayos X.
- Estudiar las reacciones de hidrobioración de los compuestos de hidroaluminación resultantes utilizando organoboranos selectos.

5. Discusión de resultados

La preparación de los monohidruros de aluminio [^{Me}LAlMe(H)] y [^{Me}LAlEt(H)] contempla una síntesis en dos etapas; *i*) la preparación de los derivados monoclorados de alquilaluminio [^{Me}LAlR(Cl)] (R = Me, Et), y *ii*) la reacción de intercambio Cl/H para producir [^{Me}LAlR(H)] (R = Me, Et).

5.1 Síntesis de cloruros de organoaluminio [^{Me}LAlR(Cl)] (R = Me, Et).

Los cloruros de aluminio del ligante β-dicetiminato, pueden ser fácilmente preparados a partir de una reacción de metátesis con una sal de litio.²⁷ La reacción del derivado monolitiado ^{Me}LLi·OEt₂ (**2**) con AlR₂Cl (R = Me, Et) a -78°C en una solución de dietiléter (método A), produce una mezcla de productos: el ligante libre (^{Me}LH), el compuesto diclorado (^{Me}LAlCl₂) (**6**) y los productos [^{Me}LAlMe(Cl)] (**3**) o [^{Me}LAlEt(Cl)] (**4**) (**Esquema 5.1**).



Esquema 5.1: Ruta de síntesis para la obtención de los cloruros de organoaluminio [^{Me}LAlR(Cl)] (R = Me(**3**), Et(**4**)).

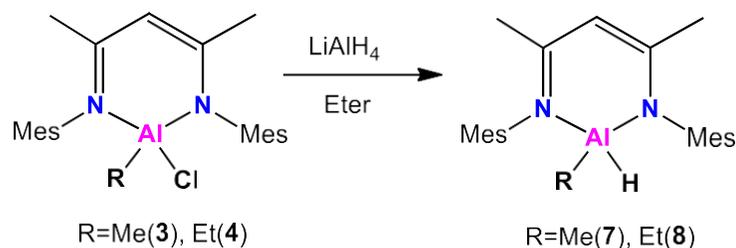
Una ruta alternativa para sintetizar los compuestos **3** y **4** (método B), es a través de una reacción ácido-base entre el ligante ^{Me}LH con un alquilo de aluminio R₂AlCl (R = Me, Et) en una solución de

dietiléter a -18°C . Se observa la aparición de un precipitado blanco al momento en el que la solución llega a temperatura ambiente. La caracterización espectroscópica del sólido obtenido sugiere la formación de un aducto 1:1 $\text{LH}\cdot\text{AlR}_2(\text{Cl})$ (**5**) en lugar de los compuestos esperados.²⁷ La reacción del ligante $^{\text{Me}}\text{LH}$ con EtAlCl_2 bajo las mismas condiciones de reacción produce el aducto análogo 1:1 $\text{LH}\cdot\text{AlEt}(\text{Cl}_2)$ (**5a**). Estos aductos se pueden ver como intermediarios en la preparación de los derivados correspondientes a través de una eliminación intramolecular de un alcano o HCl . El tratamiento de la suspensión de $\text{LH}\cdot\text{AlR}_2(\text{Cl})$ (**5**) en tolueno a reflujo durante 2 h lleva al aislamiento de los productos $[\text{Me}^{\text{LAlMe}}(\text{Cl})]$ (**3**) y $[\text{Me}^{\text{LAlEt}}(\text{Cl})]$ (**4**) con un rendimiento del 80% (**Esquema 5.1**).

Con la finalidad de tener una ruta directa para la obtención de los productos, se optó por una reacción ácido-base del ligante $^{\text{Me}}\text{LH}$ con AlR_2Cl ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) en tolueno a reflujo durante 2h, produciendo los compuestos $[\text{Me}^{\text{LAlMe}}(\text{Cl})]$ (**3**) y $[\text{Me}^{\text{LAlEt}}(\text{Cl})]$ (**4**) con rendimientos del 95% (**Esquema 5.1**). Los compuestos **3** y **4** son sólidos cristalinos sensibles al aire y solubles en disolventes orgánicos comunes como tolueno, benceno, THF y dietiléter. Los compuestos **3** y **4** se caracterizaron empleando técnicas analíticas comunes (IR, EM-IE, RMN ^1H) y por estudios de difracción de rayos X de monocristal.

5.2 Síntesis de los compuestos monohidruro de aluminio $[\text{Me}^{\text{LAlR}}(\text{H})]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$).

El tratamiento de los cloruros de organoaluminio $[\text{Me}^{\text{LAlR}}(\text{Cl})]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) con $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ en dietiléter a temperatura ambiente, produce limpiamente los hidruros de aluminio del ligante β -dicetiminato $[\text{Me}^{\text{LAlMe}}(\text{H})]$ (**7**) y $[\text{Me}^{\text{LAlEt}}(\text{H})]$ (**8**) en rendimientos del 60 y 70%, respectivamente (**Esquema 5.2**). Los compuestos **7** y **8** son sólidos cristalinos blancos solubles en disolventes orgánicos comunes como tolueno, benceno, THF y dietiléter. Los compuestos **7** y **8** fueron caracterizados empleando técnicas analíticas comunes (IR, EM-IE, RMN ^1H).



Esquema 5.2: Síntesis de los hidruros de aluminio $[\text{Me}^{\text{LAlR}}(\text{H})]$ ($\text{R} = \text{Me}(\mathbf{7}), \text{Et}(\mathbf{8})$).

Un aspecto importante por destacar, cuando se hace reaccionar **3** ó **4** con $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ a temperatura ambiente en tolueno la reacción no procede. Sin embargo, cuando esta reacción se lleva a cabo en reflujo de tolueno por 2 h se producen los hidruros $[\text{Me}^{\text{LAlMe}}(\text{H})]$ (**7**) y $[\text{Me}^{\text{LAlEt}}(\text{H})]$ (**8**) con rendimientos del 60%.

5.3 Caracterización estructural de los compuestos 2–8.

5.3.1 Caracterización espectroscópica de 2–8.

Los espectros de RMN de ^1H de 2–8 exhiben las señales características del ligante β -dicetiminato desprotonado. Además, los compuestos 3, 4, 7 y 8 muestran las señales de los grupos alquilo directamente unidos al aluminio. En la **Tabla 5.1** se encuentran enlistadas las señales de los espectros de RMN de ^1H correspondientes al hidrógeno γ del ligante β -dicetiminato para su comparación con el ligante 1, así como señales de los grupos enlazados al átomo de Al observables con esta técnica.

Tabla 5.1: Datos de RMN de ^1H (ppm) correspondiente a los compuestos 1–8.

Compuesto	γ -HC	Al-R (R = Me, Et)
1	4.86, (s, 1H)	-
2	4.83, (s, 1H)	-
3	4.95, (s, 1H)	-0.49 (s, 3H)
4	4.99, (s, 1H)	0.07 (q, 2H) 0.85 (t, 3H)
5	4.34, (s, 1H) (CDCl_3)	-
6	5.34, (s, 1H)	-
7	5.02, (s, 1H)	-1.08 (s, 3H)
8	5.20, (s, 1H)	-0.49 (q, 2H) 0.39 (t, 3H)

La información proporcionada por RMN de los compuestos 2–8 muestra la ausencia la señal correspondiente al hidrógeno N–H, la cual aparece en 11.31 ppm en la materia prima (1). Lo anterior sugiere que existe la sustitución de los átomos de hidrógeno por el aluminio o litio en el caso del compuesto 2.

Los espectros de IR de los compuestos 7 y 8 muestran una banda de vibración en $\tilde{\nu}$ 1758 cm^{-1} , $\tilde{\nu}$ 1750 cm^{-1} , respectivamente (**Figura 5.1**) que se puede asignar a la vibración del enlace Al–H. La posición de la banda del grupo Al–H de 8 sugiere que será más reactivo frente a los heteroalenos de estudio, comparado con 7.

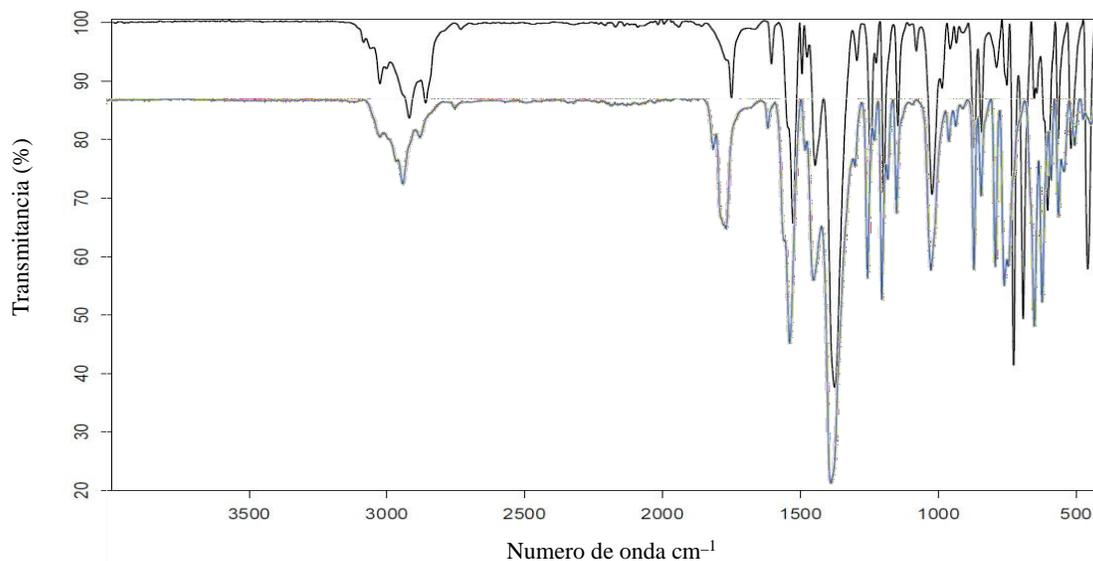


Figura 5.1: Espectros de IR de los compuestos **7** (azul) y **8** (negro).

El análisis de los espectros de masas (IE) de los compuestos **2–6** no indicó la presencia de los correspondientes iones moleculares $[M^+]$. Sin embargo, el espectro del compuesto **5a**, exhibe picos con m/z 430 y 334, lo cuales corresponden a los fragmentos $[M^+-H]$ y $[M^+-AlCl_2]$ respectivamente, fragmentos que sugieren la formación del aducto **5a**. Asimismo, los compuestos **7** y **8** exhiben en sus espectros de masas los fragmentos correspondientes a $C_{23}H_{30}N_2$ que pertenece al ligante desprotonado.

5.4 Caracterización estructural por estudios de difracción de rayos X de **3** y **4**.

Se logró aislar cristales de la calidad suficiente para realizar estudios de difracción de rayos X de monocristal de los compuestos **3** y **4** de una solución saturada en tolueno a $-32^\circ C$ y por evaporación lenta, respectivamente. El compuesto **3** cristalizó en un sistema ortorrómbico en un grupo espacial $P2_12_12_1$ (**Figura 5.2**) con dos moléculas cristalográficamente independientes y el compuesto **4** cristalizó en un sistema monoclinico en un grupo espacial Cc (**Figura 5.3**). Las distancias y ángulos de enlace correspondientes a los compuestos **3** y **4** se encuentran enlistados en la **Tabla 5.2**.

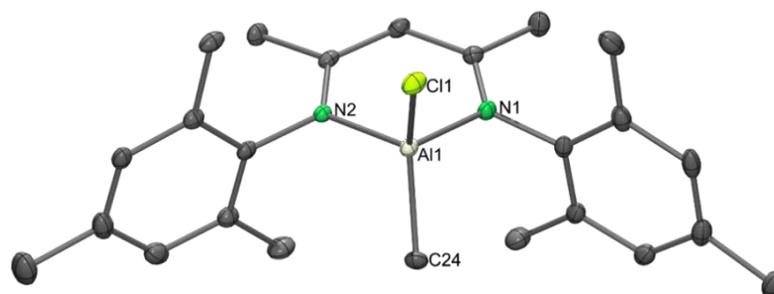


Figura 5.2: Estructura molecular de $[MeAlMe(Cl)]$ (**3**), los átomos de hidrógeno fueron omitidos por efectos de calidad. Los elipsoides térmicos se encuentran al 30% de probabilidad.



Figura 5.3: Estructura molecular de $[\text{MeLAlEt}(\text{Cl})]$ (**4**), los átomos de hidrógeno fueron omitidos por efecto de claridad. Los elipsoides térmicos se encuentran al 30% de probabilidad.

Las estructuras cristalinas de **3** y **4** muestran moléculas discretas con un átomo de aluminio tetra-coordinado. Cada centro de aluminio se encuentra coordinado a un ligante β -dicetiminato, un átomo de cloro y a un átomo de carbono del grupo metilo (**3**) o etilo (**4**), adoptando una geometría tetraédrica ligeramente distorsionada.

Tabla 5.2: Parámetros geométricos (\AA , $^\circ$) selectos para los compuestos **3** y **4**.

	3	4
Al–N	1.890 (1)	1.8935(2)
Al–Cl	2.151 (1)	2.164 (1)
Al–C	1.94 (1)	1.957 (1)
N–Al–N	97.9(1)	96.6(1)
C–Al–Cl	109.3(1)	108.6(1)

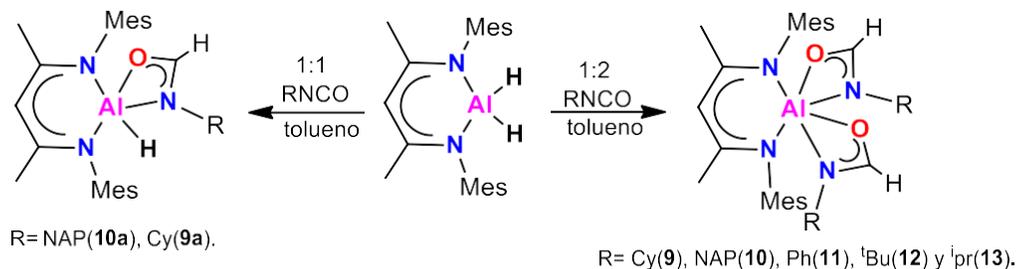
5.5 Reactividad del dihidruro $[\text{MeLAlH}_2]$ y monohidruros $[\text{MeLAlR}(\text{H})]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) frente a R-NCO ($\text{R} = \text{Ph}, \text{NAP}, \text{Cy}, \text{tBu}, \text{iPr}$).

El estudio de la reactividad de los hidruros moleculares $[\text{MeLAlH}_2]$ y $[\text{MeLAlR}(\text{H})]$ ($\text{R} = \text{Me}$ (**7**), Et (**8**)) con isocianatos se hizo a través de una reacción de hidroaluminación de los hidruros frente a isocianatos ($\text{RN}=\text{C}=\text{O}$) selectos tales como fenilisocianato ($\text{R} = \text{Ph}$), 1-naftilisocianato ($\text{R} = \text{NAP}$), ciclohexilisocianato ($\text{R} = \text{Cy}$), terbutilisocianato ($\text{R} = \text{tBu}$) e isopropilisocianato ($\text{R} = \text{iPr}$) en una relación molar 1:1 y 1:2.

Se hizo reaccionar el dihidruro $[\text{MeLAlH}_2]$ con los isocianatos R-NCO en tolueno a temperatura ambiente en una relación molar 1:1 y 1:2, variando tiempo y temperatura de reacción (**Esquema 5.3**). Cabe mencionar que con los isocianatos R-NCO ($\text{R} = \text{Ph}, \text{tBu}, \text{iPr}$) se obtuvieron los compuestos **11–13** independientemente de la relación molar utilizada. En contraste, con los isocianatos R-NCO ($\text{R} = \text{Cy}$,

NAP) se logran aislar los productos de monosustitución (**9a** y **10a**) y de disustitución (**9** y **10**) cuando se utiliza una relación molar 1:1 y 1:2, respectivamente.

La estructura de los productos **9–13**, **9a** y **10a** se propuso con base en la evidencia obtenida a través de la espectroscopía de RMN de ^1H e IR.



Esquema 5.3: Compuestos propuestos de la reacción de hidroaluminación de los isocianatos selectos con $[\text{Me}^c\text{LAlH}_2]$.

El análisis realizado a través de RMN de ^1H de los productos (**9a**, **10a**, **9–13**) muestra que se obtuvo mezclas de los compuestos de hidroaluminación, el ligante libre y otras especies no identificables. En la **Tabla 5.3** se encuentran enlistadas las señales de los espectros de RMN de ^1H correspondientes al hidrógeno γ del ligante β -dicetiminato, así como las señales de C–H de los compuestos de hidroaluminación.

Tabla 5.3: Datos de RMN de ^1H (ppm) correspondiente a los compuestos de hidroaluminación de los isocianatos con Me^cLAlH_2 .

Compuesto	γ -HC	C–H
9	5.02, (s, 1H)	7.55
10	5.10, (s, 1H)	7.81
11	5.06, (s, 1H)	7.83
12	5.30, (s, 1H)	9.52
13	4.96, (s, 1H)	7.48

La formación de las especies anteriores se da por la inserción del grupo isocianato al enlace Al–H por medio de una reacción de hidroaluminación. Los espectros de IR muestran la ausencia de las bandas características del estiramiento asimétrico y simétrico en $\tilde{\nu}$ 1812 y 1770 cm^{-1} respectivamente, que corresponden al grupo AlH_2 del dihidruro $[\text{Me}^c\text{LAlH}_2]$, lo que nos indica la formación de los productos correspondientes a la hidroaluminación de una o dos moléculas del isocianato respectivo. Asimismo, los espectros de IR exhiben bandas de estiramiento correspondiente a los grupos $\text{N}(\text{C}=\text{O})\text{H}$ 1693(**13**),

1695(**10**) y 1695 (**9**) cm^{-1} . Además, los espectros de los compuestos **10a** y **9a** exhiben una banda de vibración (de baja intensidad) correspondiente a Al–H alrededor de 1808 y 1811 cm^{-1} respectivamente.

Los espectros de masas (IE) de los compuestos no exhiben los correspondientes iones moleculares $[M^+]$. Sin embargo, se observan algunos fragmentos característicos con picos en m/z 334 que corresponde al fragmento $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{N}_2$ esqueleto del β -dicetiminato.

Se obtuvieron monocristales del producto de hidrólisis de una solución saturada de **9** en tolueno para estudios de difracción de rayos X de monocristal. El compuesto **14** (**Figura 5.4** y **Figura 5.5**) cristalizó en un sistema triclinico con un grupo espacial $\bar{P}1$ con media molécula en la unidad asimétrica. Las distancias promedio y ángulos de enlace se encuentran enlistados en la **Tabla 5.4**.

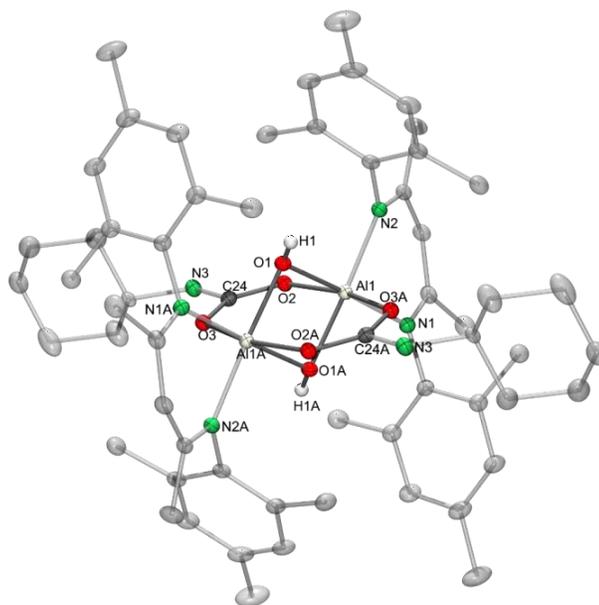


Figura 5.4: Estructura molecular de $[\text{MeLAl}(\mu\text{-OCO})_2(\mu\text{-OH})_2\text{Al}^{\text{Me}}]$ (**14**), los átomos de hidrógeno fueron omitidos por efectos de claridad. Los elipsoides térmicos se encuentran al 30% de probabilidad.

Tabla 5.4: Parámetros geométricos (\AA , $^\circ$) selectos para los compuestos **9**.

$\text{MeLAl}(\mu\text{-OCHO})_2(\mu\text{-OH})_2\text{Al}^{\text{Me}}$	
Al–N	1.981(1) \AA
Al–(μ -OCHO)	1.951(2) \AA
Al–(μ -OH)	1.874(2) \AA
Al \cdots Al	2.77(1) \AA
Al–(μ -OH)–Al	95.3(1) $^\circ$

Los átomos de aluminio en el compuesto **14** se encuentran hexacoordinados con una estructura similar al compuesto $[\text{MeLAl}(\mu\text{-OCHO})_2(\mu\text{-OH})_2\text{Al}^{\text{Me}}]$ previamente reportado por nuestro grupo de

investigación.²⁸ En el compuesto **14** ambos centros de aluminio se encuentran coordinados a un ligante β -dicetiminato, dos átomos de oxígeno puente Al–O(H)–Al y dos ligantes formiatos, con una geometría octaédrica distorsionada. El plano que contiene a los átomos de aluminio y a los dos puentes formiatos es perpendicular al plano formado por los átomos de aluminio y oxígeno puente. La distancia entre los átomos de aluminio es 2.770(2) Å, mayor a la suma de los radios de van der waals del átomo de aluminio [$\Sigma_{r_{\text{RvW}}(\text{Al}, \text{Al})} = 1.84$]²⁹ lo que sugiere que no existe interacción Al···Al en el compuesto **14**. Las distancias de enlace Al–O (1.875(1) y 1.873(1) Å) y el ángulo O–Al–O (95.3(1) °) que se encuentran en el compuesto **14** entran dentro del intervalo de valores observados para compuestos con grupos μ -OH que unen a átomos de aluminio.³⁰

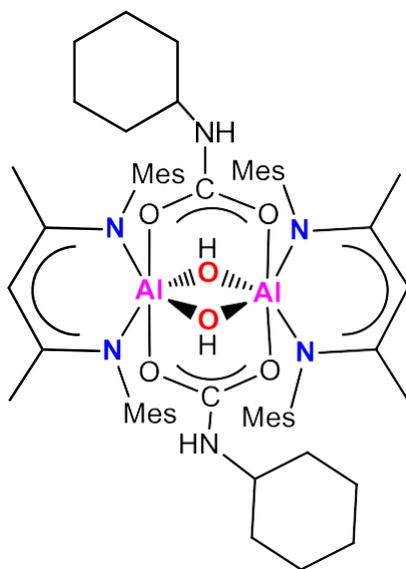
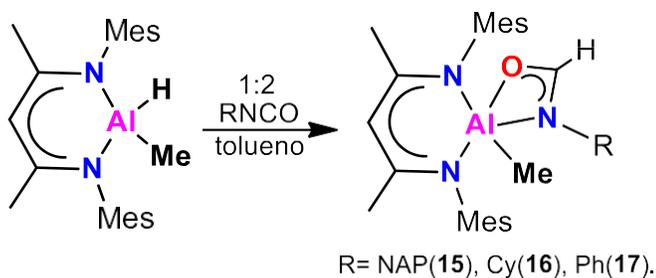


Figura 5.5: Producto de hidrólisis **14**

Por otra parte, se estudió la reactividad de los compuestos **8** y **7** frente a los isocianatos selectos R–N=C=O (R = Ph, NAP, Cy) en una relación molar 1:2 en tolueno a temperatura ambiente. (**Esquema 5.5**). En el caso del compuesto **7**, se observa una mezcla de productos a partir de la cual es posible identificar los productos de la hidroaluminación (**15–17**). En contraste, las reacciones de **8** con los isocianatos no proceden y solo se lograron identificar las materias primas. Lo anterior se debe probablemente al impedimento estérico del grupo etilo.



Esquema 5 4: Compuestos propuestos de la reacción de hidroaluminación de los isocianatos selectos con 7.

El análisis de los espectros de RMN de los productos exhibe las señales características de esqueleto del ligante β -dicetiminato. En la **Tabla 5.5** se encuentran enlistadas las señales de los espectros de RMN de ^1H correspondientes al hidrógeno γ del ligante β -dicetiminato desprotonado, además de las correspondientes señales del grupo alquilo unido directamente al aluminio; así como las señales de C–H de los compuestos de hidroaluminación.

Tabla 5.4: Datos de RMN de ^1H (ppm) correspondiente a los compuestos de hidroaluminación **15–17**.

Compuesto	γ -HC	Al–R (R = Me, Et)	C–H
15	5.06, (s, 1H)	-0.92 (s, 3H)	7.73
16	5.04, (s, 1H)	-0.48 (s, 3H)	7.92
17	5.02, (s, 1H)	-0.56 (s, 3H)	7.81

Los espectros de IR para los compuestos 15–17 exhiben las bandas de estiramiento características a los grupos C=O del grupo N(C=O)H en la región de 1695–1612 cm^{-1} .

Los espectros de masas no exhiben los correspondientes iones moleculares [M^+], se logra ver un pico en m/z 334 que corresponde al fragmento $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{N}_2$ del ligante β -dicetiminato desprotonado.

5.6 Reactividad de los dihidruros [$^{\text{Me}}\text{LAlH}_2$] y monohidruros [$^{\text{Me}}\text{LAlR(H)}$] (R = Me, Et) frente a CO_2 .

Como extensión del estudio de la reactividad de los dihidruros [$^{\text{Me}}\text{LAlH}_2$] con CO_2 ³³ nos interesamos en la preparación de sistemas monohidruros de tipo [$^{\text{Me}}\text{LAlR(H)}$]. Lo anterior se hizo con la intención de mejorar la solubilidad de los sistemas e incrementar la reactividad de los monohidruros al incluir un grupo donador de electrones para modular su reactividad frente al CO_2 .

Tomando en consideración lo anterior, se estudió de la reactividad de **7** y **8** con CO₂ gaseoso mediante la difusión lenta de CO₂ a través de una columna de pentóxido de fósforo hacia una disolución de los compuestos en tolueno, obteniéndose **18** y **19** respectivamente.

Los espectros de RMN ¹H de las mezclas de reacción muestran dos conjuntos de señales correspondientes al ligante β-dicetiminato libre y los compuestos de activación **18** y **19**. Además, se observa una señal en 8.33 (**18**) y 7.83 ppm (**19**) correspondiente al grupo formiato (CO₂H) con la misma integración del hidrógeno γ del esqueleto del ligante (1H). En la **Tabla 5.5** se encuentran enlistadas las señales más relevantes de los espectros de RMN de ¹H de **18** y **19**.

Tabla 5.5: Datos de RMN de ¹H (ppm) correspondiente a los compuestos de activación de CO₂ con **7** y **8**.

Compuesto	γ-HC	Al-R (R= Me, Et)	CO ₂ H
18	5.01, (s, 1H)	-1.53 (s, 3H)	8.33
19	5.23, (s, 1H)	-0.337 (q, 2H) 0.399 (t, 3H)	7.83

El espectro de IR del compuesto **18** muestra la ausencia de la banda de vibración característica del enlace Al-H en $\tilde{\nu}$ 1758 cm⁻¹, de igual manera se observa una señal en 1608 cm⁻¹ correspondiente a C=O.

6. Conclusiones

El impedimento estérico del ligante determinó la ruta más apropiada de síntesis para los compuestos monoclorados [^{Me}LAlMe(Cl)] (**3**) y [^{Me}LAlEt(Cl)] (**4**). La temperatura de reacción juega un papel determinante en la síntesis de los sistemas ya que a temperatura ambiente se observa la formación de aductos, mientras que a reflujo de tolueno se observa la reacción de redistribución de ligantes R/Cl, aunque sólo pequeñas cantidades (formación del compuesto **6**).

La reacción de formación de los compuestos monohidruros [^{Me}LAlMe(H)] (**7**) y [^{Me}LAlEt(H)] (**8**) se ve influenciada por la polaridad de los disolventes, donde disolventes polares como dietiléter favorece la reacción de sustitución de Cl por H.

La naturaleza de grupo R (R = Me o Et) directamente enlazado al átomo de aluminio no juega un papel determinante en la reactividad de los compuestos monoclorados en la síntesis de los derivados monohidruros.

La reacción de hidroaluminación de los isocianatos con ^{Me}LAlH₂ produjo una mezcla de productos donde fue posible identificar los compuestos de mono- y dihidroaluminación para el 1-naftilisocianato y

ciclohexilisocianato. En el caso de fenilisocianato, terbutilisocianato e isopropilisocianato, se forma exclusivamente el producto de dihidroaluminación correspondiente, sin importar la relación molar utilizada (1:1 o 1:2). Consecuentemente, no se pudo establecer un patrón claro de reactividad asociado a la naturaleza del grupo R perteneciente al isocianato $R-N=C=O$.

Se logró aislar el producto de la hidrólisis del compuesto **14** como un dicarbamato dinuclear de aluminio, el cual se forma por la presencia fortuita de agua durante la cristalización.

La posición de las bandas de estiramiento Al–H observadas en la espectroscopía de IR sugiere que el monohidruro $[^{Me}LAlEt(H)]$ (**8**) debiera ser más reactivo que $[^{Me}LAlMe(H)]$ (**7**) en reacciones de hidroaluminación. Sin embargo, el compuesto **8** fue el menos reactivo, lo cual se atribuye al impedimento estérico del grupo R (R = Et) enlazado al átomo de aluminio.

En contraste, la naturaleza del grupo R enlazado al átomo de aluminio sí produce un efecto notable en la reacción de los hidruros $[^{Me}LAlMe(H)]$ (**7**) y $[^{Me}LAlEt(H)]$ (**8**) frente al CO_2 comparada con aquella con $[^{Me}LAlH_2]$, destacando la solubilidad de los productos de activación resultantes. Lo anterior permitirá realizar un estudio más profundo a futuro sobre la caracterización de los compuestos de activación frente a reacciones de hidrobioración posteriores.

7. Parte Experimental

7.1 Consideraciones generales

Todas las reacciones y manipulación de los reactivos se llevaron a cabo bajo atmósfera inerte, empleando la técnica Schlenk y la caja de guantes con niveles de O_2 y H_2O por debajo de 0.5 ppm y 0.5 ppm respectivamente. El material de vidrio se secó en una estufa por 24 horas a 150 °C, se ensambló en caliente y evacuó al vacío antes de utilizarse. Los disolventes utilizados se adquirieron con una pureza HPLC o anhidros, fueron secados mediante un purificador de disolventes MBraun SPS, con columnas de tipo Grubbs. Los puntos de fusión fueron determinados usando un equipo Büchi Melting Point B-540.

Los espectros de infrarrojo se midieron en un espectrómetro FT IR Bruker Alpha-P con módulo ATR de diamante, en un intervalo de $\tilde{\nu}400$ a 4000 cm^{-1} .

Los espectros de resonancia magnética nuclear se midieron en un equipo Bruker Avance 300 MHz. Los espectros de RMN de 1H se referenciaron con la señal de los átomos de H residuales de los disolventes deuterados empleados. Los disolventes deuterados se secaron empleando una aleación de Na/K y se destilaron posteriormente utilizando una línea Swagelok de acero inoxidable (C_6D_6) o P_2O_5 ($CDCl_3$).

Las estructuras moleculares fueron determinadas a -173 °C bajo flujo de nitrógeno en un difractómetro Bruker SMART APEX DUO de tres círculos con detector APEX II CCD usando radiación

$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda=0.71073\text{\AA}$) (micro fuente inocoatec $l_{\mu}S$ con óptica QUAZAR). Los cristales se cubrieron con aceite hidrocarbonado, se recogieron con un aro de nylon e inmediatamente se montaron en el difractómetro bajo flujo de nitrógeno gas frío.

La imagen fue recopilada por un escaneo omega integrado, usando SAINT y aplicando la corrección de absorción semiempírica (SADABS).³¹ Las estructuras fueron resueltas mediante métodos directos (SHELXT)^{32,33} los datos fueron refinados por matrices de mínimos cuadrados F^2 con SHELXL y ShelXle GUI³⁴ Todos los factores R, R_w , y los indicadores de grados de ajuste se basaron en F^2 . Todos los átomos diferentes a hidrógeno fueron refinados isotrópicamente, los átomos de hidrógeno se colocaron en posiciones geoméricamente idealizadas. El desorden fue trabajado empleando restricciones de distancia o valores U_{ij} (SAME, SIMU, DELU, FLAT) las suma de las ocupancias fue restringida a un valor unitario usado variable libre.

7.2 Preparación de los compuestos monoclorados

Método A: A una solución de Me^eLH (0.10 g, 1 mmol) en éter (40 mL) se añadió gota a gota $n\text{BuLi}$ (2.5 M en hexano, 0.11 mL, 0.276 mmol) a $-78\text{ }^\circ\text{C}$. La adición se realizó a baja temperatura por 10 minutos y se dejó por 12 horas en agitación a temperatura ambiente, transcurrido el tiempo de reacción se evaporó el disolvente al vacío y el sólido amarillo pálido resultante se lavó con hexano (5 mL). El sólido se disolvió en tolueno (40 mL) y se agregó AlR_2Cl (0.10 g, 1mmol) ($R = \text{Et}, \text{Me}$), la solución se dejó en agitación por 12 h. Posteriormente se evaporó el disolvente obteniendo un sólido beige.

Método B: A una solución de Me^eLH (0.10 g, 1 mmol) en éter (40 mL) se añadió gota a gota una solución de R_2AlCl ($R = \text{Me}, \text{Et}$) (1.0 M en tolueno, 0.11 mL, 0.276mmol) a $-18\text{ }^\circ\text{C}$. La adición se realizó a baja temperatura por 15 minutos, y se dejó por 12 horas en agitación a temperatura ambiente. Transcurrido el tiempo de reacción se filtró, aislando un sólido blanco insoluble, que corresponde al aducto $[\text{Me}^e\text{LH}\cdot\text{AlR}_2\text{Cl}]$ se evaporó el disolvente residual al vacío, el sólido resultante se suspendió en tolueno (40 mL) y se llevó a reflujo por 2 h, transcurrido el tiempo se obtuvo una solución amarilla translúcida, se evaporó el disolvente al vacío obteniendo un sólido beige. Compuesto **3**: 32% (método A), 80% (método B); P.f. $162\text{ }^\circ\text{C}$; RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = -0.49$ ppm (s, 3H, CH_3), 1.47 ppm (s, 6H, CH_3), 2.09 ppm (s, 12H, o-Ar- CH_3), 2.50 ppm (s, 6H, p-Ar- CH_3), 4.95 ppm (s, 1H, $\gamma\text{-CH}$), 6.74 ppm (m, 4H, m-Ar-H). Compuesto **4**: 32% (método A), 80% (método B); P.f. $167\text{ }^\circ\text{C}$; RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 0.01$ ppm (q, 2H, $\text{Al-CH}_2\text{-R}$), 0.89 ppm (t, 3H, $\text{AlCH}_2\text{-CH}_3$), 1.47 ppm (s, 6H, CH_3), 2.10 ppm (s, 12H, o-Ar- CH_3), 2.52 ppm (s, 6H, p-Ar- CH_3), 4.99 ppm (s, 1H, $\gamma\text{-CH}$), 6.75 ppm (m, 4H, m-Ar-H); IE-EM (70 eV): $m/z(\%)$: 334 $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{N}_2$.

Modificación del método B: A una solución de Me^eLH (200 mg, 1 mmol) en tolueno (50 mL) se añadió gota a gota una solución de R_2AlCl (1.0 M en tolueno, 0.11 mL, 0.276mmol) a temperatura ambiente se llevó a reflujo por 2 h transcurrido el tiempo se obtuvo una solución amarilla translúcida, se

evaporó el disolvente al vacío obteniendo un sólido cristalino beige. Se recrystalizó en tolueno obteniendo un sólido cristalino translúcido. 95% (**3** y **4**) P.f. 165°C.

7.3 Preparación de los compuestos monohidruros

7.3.1 Preparación del compuesto 7.

A una suspensión de LiAlH₄ (0.011 g, 0.293 mmol) en dietiléter (20 mL) se añadió gota a gota una solución de [MeLAlMe(H)] (0.10 g, 1 mmol) en dietiléter (20 mL) a temperatura ambiente se dejó en agitación por 4h. Transcurrido el tiempo se filtró los residuos sólidos en celita y se aisló una solución amarilla translúcida. Se evaporó el disolvente al vacío obteniendo un sólido cristalino beige. Compuesto **7**: 60% ; P.f. 165°C; IR (ATR, cm⁻¹) $\tilde{\nu}$ = 1758 cm⁻¹ (d, Al-H); RMN ¹H (300 MHz, C₆D₆, 25°C): δ = -1.18 ppm (s, 3H, Al-CH₃), 1.60 ppm (s, 6H, CH₃), 2.14 ppm (s, 6H, p-Ar-CH₃), 2.17 ppm (s, 12H, o-Ar-CH₃), 4.92 ppm (s, 1H, γ -CH), 6.78 ppm (m, 4H, m-Ar-H); IE-EM (70 eV): m/z(%): 334 C₂₃H₃₀N₂.

7.3.2 Preparación del compuesto 8.

A una suspensión de LiAlH₄ (0.011 g, 0.302 mmol) en dietiléter (20 mL) se añadió gota a gota una solución de [MeLAlEt(H)] (0.10 g, 1 mmol) en dietiléter (20 mL) a temperatura ambiente se dejó en agitación por 4h. Transcurrido el tiempo se filtró los resituados sólidos en celita y se aisló una solución amarilla translúcida. Se evaporó el disolvente al vacío obteniendo un sólido cristalino beige. Compuesto **8**: 70%; P.f. 167°C, IR (ATR, cm⁻¹) $\tilde{\nu}$ 1750 cm⁻¹ (d, Al-H); RMN ¹H (300 MHz, C₆D₆, 25°C): δ = -0.27 ppm (q, 2H, Al-CH₂-R), 0.62 ppm (t, 3H, AlCH₂-CH₃), 1.88 ppm (s, 6H, CH₃), 2.44 ppm (s, 12H, o-Ar-CH₃), 2.49 ppm (s, 6H, p-Ar-CH₃), 5.42 ppm (s, 1H, γ -CH), 7.06 ppm (m, 4H, m-Ar-H).; IE-EM (70 eV): m/z(%): 334 C₂₃H₃₀N₂.

7.4 Preparación de los compuestos de hidroaluminación de isocianatos R-NCO (R = Ph, NAP, Cy, ^tBu, ⁱPr) con [MeLAlH₂].

A una solución de [MeLAlH₂] (0.10 g, 1 mmol) en tolueno (40 mL) se añadió gota a gota una solución de R-NCO (R = Ph, NAP, Cy, ^tBu, ⁱPr) (0.5 M en tolueno, 0.54 mL, 0.274 mmol) a temperatura ambiente se dejó por 12 horas en agitación, transcurrido el tiempo de reacción se filtró, aislando un sólido amarillo. Se evaporó el disolvente al vacío obteniendo un sólido amarillo. Se recrystalizó en tolueno obteniendo un sólido cristalino amarillo translúcido Compuesto **9**: 70% ; P.f. 206°C des.; IR (ATR, cm⁻¹) $\tilde{\nu}$ = 1695 cm⁻¹ (m, N(C=O)H); RMN ¹H (300 MHz, C₆D₆, 25°C): δ = 1.43 ppm (s, 6H, CH₃), 2.22 ppm (s, 12H, o-Ar-CH₃), 2.4 ppm (s, 6H, p-Ar-CH₃), 4.83 ppm (s, 1H, γ -CH), 6.79 ppm (m, 4H, m-Ar-H), 8.20 y 9.17 ppm (s, 1H, C-H).

Compuesto **10**: P.f. 99.8°C, IR (ATR, cm⁻¹) $\tilde{\nu}$ = 1695 cm⁻¹ (m, N(C=O)H); RMN ¹H (300 MHz, C₆D₆, 25°C): δ = 1.53 ppm (s, 6H, CH₃), 2.01 ppm (s, 12H, o-Ar-CH₃), 2.37 ppm (s, 6H, p-Ar-CH₃), 5.09 ppm (s, 1H, γ -CH), 6.62 ppm (m, 4H, m-Ar-H), 7.82 ppm (s, 1H, C-H).; IE-EM (70 eV): m/z(%): 334.

Compuesto **11**: P.f. 99°C; RMN ¹H (300 MHz, C₆D₆, 25°C): δ = 1.60 ppm (s, 6H, CH₃), 2.07 ppm (s, 12H, o-Ar-CH₃), 2.34 ppm (s, 6H, p-Ar-CH₃), 5.00 ppm (s, 1H, γ-CH), 6.36 ppm (m, 4H, m-Ar-H), 7.84 ppm (s, 1H, C-H).

Compuesto **12**: P.f. 167°C; RMN ¹H (300 MHz, C₆D₆, 25°C): δ = 1.49 ppm (s, 6H, CH₃), 2.01 ppm (s, 12H, o-Ar-CH₃), 2.32 ppm (s, 6H, p-Ar-CH₃), 5.30 ppm (s, 1H, γ-CH), 6.75 ppm (m, 4H, m-Ar-H), 9.52 ppm (s, 1H, C-H).

Compuesto **13**: P.f. 122.9°C, IR (ATR, cm⁻¹) $\tilde{\nu}$ = 1693 cm⁻¹ (m, N(C=O)H); RMN ¹H (300 MHz, C₆D₆, 25°C): δ = 1.55 ppm (s, 6H, CH₃), 2.14 ppm (s, 12H, o-Ar-CH₃), 2.41 ppm (s, 6H, p-Ar-CH₃), 5.00 ppm (s, 1H, γ-CH), 7.49 ppm (s, 1H, C-H); IE-EM (70 eV): m/z(%): 334.

7.5 Preparación de los compuestos de hidroaluminación de isocianatos R-NCO (R = Ph, NAP, Cy, ^tBu, ⁱPr) con [^{Me}LAlR(H)] (R = Me, Et).

A una solución de [^{Me}LAlR(H)] (0.10 g, 1 mmol) en tolueno (40 mL) se añadió gota a gota una solución de R-NCO (R = Ph, NAP, Cy, ^tBu, ⁱPr) (0.5 M en tolueno, 0.50 mL, 0.254 mmol) a temperatura ambiente se dejó por 12 horas en agitación, transcurrido el tiempo de reacción se filtró, aislando un sólido beige. Se evaporó el disolvente al vacío obteniendo un sólido beige. Compuesto **15**: P.f. 100°C; IR (ATR, cm⁻¹) $\tilde{\nu}$ = 1709 cm⁻¹ (d, Al-H); RMN ¹H (300 MHz, C₆D₆, 25°C): δ = -0.92 ppm (s, 3H, Al-CH₃), 1.58 ppm (s, 6H, CH₃), 2.12 ppm (s, 12H, o-Ar-CH₃), 2.28 ppm (s, 6H, p-Ar-CH₃), 5.04 ppm (s, 1H, γ-CH), 7.73 ppm (s, 1H, C-H).

Compuesto **16**: P.f. 107°C, IR (ATR, cm⁻¹) $\tilde{\nu}$ = 1693 (d, N(C=O)H); RMN ¹H (300 MHz, C₆D₆, 25°C): δ = -0.57 ppm (s, 3H, Al-CH₃), 1.51 ppm (s, 6H, CH₃), 2.13 ppm (s, 12H, o-Ar-CH₃), 2.41 ppm (s, 6H, p-Ar-CH₃), 5.02 ppm (s, 1H, γ-CH), 7.812 (s, 1H, C-H).

Compuesto **17**: P.f. 175°C, IR (ATR, cm⁻¹) $\tilde{\nu}$ = 1695 cm⁻¹ (d, N(C=O)H); RMN ¹H (300 MHz, C₆D₆, 25°C): δ = -0.49 ppm (s, 3H, Al-CH₃), 1.53 ppm (s, 6H, CH₃), 2.16 ppm (s, 12H, o-Ar-CH₃), 2.47 ppm (s, 6H, p-Ar-CH₃), 5.06 ppm (s, 1H, γ-CH), 7.92 ppm (s, 1H, C-H).

7.6 Preparación de los compuestos de activación de CO₂.

A una solución de [^{Me}LAlR(H)] (R = Me, Et) (0.10 g, 1 mmol) en tolueno (40 mL), se difundió lentamente una corriente de CO₂ extra seco, durante 2 horas a temperatura ambiente. Se evaporó el disolvente al vacío obteniendo un sólido blanco. Compuesto **18**: 55%; P.f. 155°C; IR (ATR, cm⁻¹) $\tilde{\nu}$ = 1621 cm⁻¹ (d, C=O); RMN ¹H (300 MHz, C₆D₆, 25°C): δ = -0.92 ppm (s, 3H, Al-CH₃), 1.58 ppm (s, 6H, CH₃), 2.11 ppm (s, 12H, o-Ar-CH₃), 2.28 ppm (s, 6H, p-Ar-CH₃), 5.01 ppm (s, 1H, γ-CH), 6.82 ppm (m, 4H, m-Ar-H), 8.33 ppm (m, 1H, OCHO). Compuesto **19**: 60%; P.f. 157°C, IR (ATR, cm⁻¹) $\tilde{\nu}$ = 1683 cm⁻¹ (d, C=O); RMN ¹H (300 MHz, C₆D₆, 25°C): δ = -0.12 ppm (q, 2H, Al-CH₂), 0.62 ppm (t, 3H, AlCH₂-CH₃), 1.96 ppm (s, 6H, CH₃), 2.47 ppm (s, 12H, o-Ar-CH₃), 2.57 ppm (s, 6H, p-Ar-CH₃), 5.45 ppm (s, 1H, γ-CH), 7.56 (m, 4H, m-Ar-H), 7.83 ppm (m, 1H, O(CH)O).

8. Referencias

- [1] Straub, B.F., *Organotransition Metal Chemistry: From Bonding to Catalysis* (Ed.: J. F. Hartwig), University Science Books, Sausalito; **2010**.
- [2] K. Revunova, G. I. Nikonov; *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 840–866.
- [3] W. Li, X. Ma, M. G. Walawalkar, Z. Yang, H. W. Roesky, *Coord. Chem. Rev.*, **2017**, 350,14–29.
- [4] S. Gronert, J. R. Keeffe, *J. Org. Chem* **2007** 72 (17), 6343–6352.
- [5] Q. Shen, X. Ma, W. Li, W. Liu, Y. Ding, Z. Yang, H. W. Roesky, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 11918.
- [6] M. M. D. Roy, A. A. Omaña, A. S. S. Wilson, M. S. Hill, S. Aldridge y Eric Rivard, *Chem. Rev.* **2021** 121 (20), 12784–12965
- [7] A. J. Downs, C. R. Pulham, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 23 (3), 175–184.
- [8] H. Lehmkuhl, K. Mehler, R. Benn, A. Rufinska, G Schroth, C Krüger, *Chem. Ber.* **1984**, 117 (1), 389–403.
- [9] S. Aldridge, A. J. Downs, *Chem. Rev.* **2001**, 101 (11), 3305–3365.
- [10] L. H. Slaugh, *Tetrahedron* **1966**, 22, 1741–1746.
- [11] M. Sltah, M. Kobayashi, J. Ishikawa, *Organometallics* **1997**, 16, 3068–3070.
- [12] B. Eichler, R. West, *Advances in Organometallic Chemistry*, Academic Press, **2000**, 46, 1–46
- [13] L. Zhen, J. M. Robert, R. Armin, M. Herbert, *J. Am. Chem. Soc* **2020** 142 (18), 8383–8402
- [14] K. Huang, C. L. Sun, Z. J. Shi, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40 (5), 2435–2452.
- [15] D. S. Laitar, P. Müller, J. P. J. Sadighi, *Am. Chem. Soc.* **2005**, 127 (49), 17196–17197.
- [16] C. D. Abernethy, M. L. Cole, C. Jones, *Organometallics* **2000**, 19 (23), 4852–4857.
- [17] R. J. Baker, A. J. Davies, C. Jones, M. J. Kloth, *Organomet. Chem.* **2002**, 656 (1–2), 203–210.
- [18] Wenling Li, Xiaoli Ma, Mrinalini G. Walawalkar, Zhi Yang, Herbert W. Roesky, *Coord. Chem. Rev.*, **2017**, 350, 14–29.
- [19] A. J. Downs, H. J. Himmel, *The Group 13 Metals Aluminium, Gallium, Indium and Thallium; Chemical Patterns and Peculiarities*, Wiley, Chichester, UK.
- [20] A. Caise, D. Jones, E. L. Kolychev, J. Hicks, J. M. Goicoechea, S. Aldridge, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 13624.
- [21] F. J. Fernández-Alvarez, A. M. Aitani, L. A. Oro, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, 4 (3), 611–624.
- [22] S. Bontemps, *Coord. Chem. Rev* **2016**, 308 (2), 117–130.
- [23] T. W. Myers, L. A. Berben, *Chem. Sci.* **2014**, 5, 2771–2777.
- [24] E. Bernabé-Pablo, V. Jancik, D. Martínez-Otero, J. Barroso-Flores, M. Moya-Cabrera *Inorg. Chem* **2017** 56 (14), 7890–7899.
- [25] H. Elsen, C. Färber, G. Ballmann, S. Harder, *Angew. Chem.*, **2018**, 57,7156–7160.

- [26] T. W. Myers, L. A. Berben, *Chem. Sci.* 2014, 5, 2771–2777.
- [27] Yang Y., Li H., Wang C., Roesky H.W *Inorg. Chem* **2012** 51 (4), 2204-2211.
- [28] S. González-Gallardo, V. Jancik, D. G. Díaz-Gómez, F. Cortés-Guzmán, U. Hernández-Balderas, M. Moya-Cabrera, *Dalton Trans.*, **2019**,48, 5595-5603.
- [29] M. Manjeera, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009** 113 (19), 5806-5812
- [30] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot and S. C. Ward, *Acta Cryst.* **2016**. B72, 171-179
- [31] SAINT; SADABS. Bruker AXS. Inc. Bruker AXS. Inc. **2007**, p Madison, WI.
- [32] Sheldrick, G. M. SHELXT-Integrated Space-Group and Crystal Structure Determination. *Acta Crystallogr., Sect. A Found. Adv.* **2015**, A71, 3–8.
- [33] Sheldrick, G. M. Crystal Structure Refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr., Sect. C Struct. Chem.* **2015**, C71, 3–8.
- [34] Hübschle, C. B.; Sheldrick, G. M.; Dittrich, B. ShelXle: A Qt Graphical User Interface for SHELXL. *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, 44(6), 1281–1284