

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

“Estudio de la reactividad de hidruros terminales de
aluminio estéricamente protegidos con ligantes
voluminosos”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

Q U Í M I C A

P R E S E N T A :

MARÍA TERESA FLORES MARTÍNEZ



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.

Jurado asignado:

Presidente: Prof. Raymundo Cea Olivares

Vocal: Prof. Armando Marín Becerra

Secretario: Prof. Mónica Mercedes Moya Cabrera

1er. Suplente: Prof. David Morales Morales

2do. Suplente: Prof. Elizabeth Gómez Pérez

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Inorgánica 6,
Instituto de Química, UNAM.

Asesora

Dra. Mónica Mercedes Moya Cabrera

Sustentante

María Teresa Flores Martínez

A MI MADRE, MARÍA TERESA

A MI NOVIO, RAFAEL

A MIS TÍOS, RAYMUNDO Y ALEJANDRO

*Gracias por estar conmigo siempre
y por todo su apoyo*

Agradecimientos

A la DGAPA por su apoyo económico otorgado para la realización de esta tesis, a través de los proyectos PAPIIT IN105203 y IN209706.

A la Dra. Mónica Mercedes Moya Cabrera y a María de las Nieves Zabala Segovia a por la obtención de los espectros de RMN.

A los Drs. Vojtech Jancik y Rubén A. Toscano por su apoyo en los estudios de rayos-X y la resolución de estructuras cristalinas.

Al M. en C. Javier Pérez por la determinación de los espectros de masas.

A la UNAM, a la Facultad de Química y al Instituto de química por la excelente educación y experiencia que me brindaron.

A la Dra. Mónica Mercedes Moya Cabrera por su apoyo y asesoría en la realización de esta tesis.

Al Dr. Raymundo Cea Olivares por el apoyo durante estos años.

A la M. en C. María del Carmen Hernández Galindo por todo su apoyo y enseñanza durante mi estancia en el laboratorio.

A la Dra. Verónica García Montalvo por su vigía en momentos difíciles.

A la Dra. Martha Ménez Arzate por estar dispuesta siempre a ayudarme con algún tema que no dominaba.

Al Dr. Gustavo Tavisón Alvarado por su apoyo siempre que necesitaba alguna guía para alcanzar metas.

Al Dr. Gustavo Ávila Zárraga por sus sabias enseñanzas, no sólo en mi formación como Química sino también para mi formación en la vida.

Al M. en C. José Manuel Méndez Stivalet por la alegría que contagia siempre que saluda y por el humor con el que sabiamente comparte sus conocimientos.

Al Dr. Ronan Le Lagadec por confiar en mi y darme una gran oportunidad de crecer.

A mis maestros, compañeros y amigos mi profundo respeto y reconocimiento por sus esfuerzo conjunto en mi formación como Química.

Gracias:

A mi mamá que siempre confió en mí y nunca dejó ni dejará de apoyarme y de guiarme con sus consejos. Te amo mami.

A mis tíos Raymundo y Alejandro para los que siempre fui la sobrina consentida y que siempre me ha apoyado. Los quiero mucho.

A Rafael por todas sus locuras y por ser parte de mi vida. Me alegro haberte conocido.

A la familia Castro por el apoyo que me han brindado y por dejar caer en mis manos a su hijo. Gracias por su cariño.

A mi amiga Tere Vásquez por su apoyo, a su bebé Ián que es su luz, y a toda la familia Vásquez por la confianza que me brindaron y por su amistad durante el tiempo de conocernos. Los quiero mucho.

A la lata congelada de la Car (sabes que es con mucho cariño) que aunque en estos momentos estés lejos, siempre se ha sentido tu amistad y tu apoyo. Te extraño y quiero mucho.

A toda mi familia por todo lo que hemos compartido y que de una forma u otra siempre me ha apoyado y me quiere. Los quiero.

A mis hermanos César, Pedro y Adriana, y a mi abuelita Josefina. Me alegra estarlos recuperando.

A Cosme por su comprensión, amistad y respeto, y por lo bueno con lo que ha contribuido en mi vida. Tienes un corazón enorme.

A José Luis por las veces que me ha sorprendido y me ha hecho sonreír. Ya titúlate monstruo.

A Lilia Adalid por su amistad, apoyo y consejos, además de su cariño; y a su hijo Victor por su amistad. Los quiero.

A aquél que me mantuvo despierta con sus travesuras para terminar de escribir esta tesis... mi gatito Puma. Cómo das lata.

CAPITULO 5: Sección experimental	31
5.1 Preparación de los hidruros de aluminio terminales	32
5.1.1 Síntesis de LAiH_2	32
5.1.2 Síntesis de $\text{L}^{\text{TMS}}\text{AlH}_2$	32
5.2 Reacciones de reducción	32
5.2.1 Reacciones con LAiH_2	32
5.2.2 Reacciones con $\text{L}^{\text{TMS}}\text{AlH}_2$	34
5.3 Reacciones de inserción	36
5.3.1 Reacciones con LAiH_2	36
5.3.1.1 Reacción de inserción con azufre elemental	36
5.3.1.2 Reacción de inserción con selenio amorfo	37
5.3.2 Reacciones con $\text{L}^{\text{TMS}}\text{AlH}_2$	37
5.3.2.1 Reacción de inserción con azufre elemental	37
5.3.2.2 Reacción de inserción con selenio amorfo	37
CAPITULO 6: Referencias	38
CAPITULO 7: Parámetros Cristalográficos y Refinamiento de Estructuras Cristalinas	40

Abreviaturas

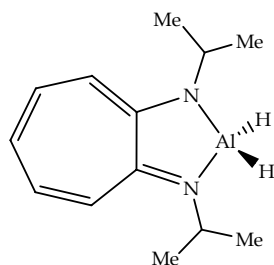
Å	Angstroms
Ar	arilo
J	constante de acoplamiento
δ	desplazamiento químico
d	doblete
$\tilde{\nu}$	estiramiento
$\tilde{\nu}_{as}$	estiramiento asimétrico
$\tilde{\nu}_s$	estiramiento simétrico
EM	espectroscopía de masas
Φ	fenilo
°	grados
°C	grados celsius
g	gramos
Hz	Hertz
h	hora(s)
IR	infrarrojo
M^+	ión molecular
EI	ionización por impacto electrónico
<i>iPr</i>	<i>iso</i> -propilo
L	ligante
m/z	masa/carga
Mes	mesitilo
Me	metilo
mL	mililitros
m	multiplete
ppm	partes por millón
$\mu-$	puente
p.f.	punto de fusión
RD	reflectancia difusa
RMN	resonancia magnética nuclear
s	singulete
<i>tBu</i>	<i>tert</i> -butilo
TMS	tetrametilsilano
t	triplete

CAPITULO 1: Antecedentes

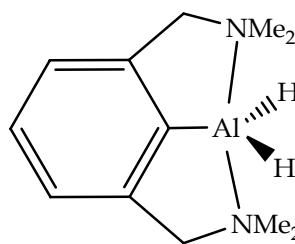
1.1 Hidruros de aluminio terminales

Los compuestos organometálicos de aluminio han sido ampliamente estudiados debido a su importancia en una variedad de aplicaciones, incluyendo síntesis orgánica y procesos catalíticos industriales [1].

Los hidruros de aluminio, normalmente presentan estructuras oligoméricas en fases condensadas. No obstante, se ha demostrado que utilizando grupos orgánicos voluminosos o multidentados se pueden obtener pequeños agregados de hidruros de aluminio. Por ejemplo, dos dihidruros de aluminio monoméricos estabilizados mediante coordinación intramolecular son: 2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃AlH₂ [2] y [(iPr)₂ATI]AlH₂ (ATI = 2-aminotroponiminato) [1].



[(iPr)₂ATI]AlH₂
(ATI = 2-aminotroponiminato)

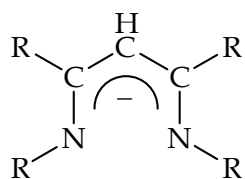


2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃AlH₂

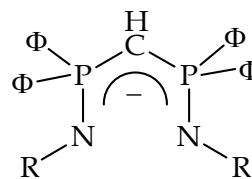
Algunos tipos de hidruros de aluminio se han detectado en superficies durante el crecimiento de películas delgadas de compuestos organometálicos de aluminio. En principio, compuestos de aluminio conteniendo grupos hidruro monoméricos podrían ser modelos útiles para entender más allá de la reacción química en la superficie de grupos AlH_n [3].

Recientemente se incrementó significativamente el interés por los ligantes β-dicetiminato, especialmente en aquellos con grupos voluminosos (alquilo, arilo) en el nitrógeno, los cuales poseen características estéricas y electrónicas que proporcionan un potencial amplio en la obtención de compuestos con características estructurales y geometrías poco comunes [4, 5].

Ciertos grupos de investigación han puesto su atención sobre el (N-trimetilsililimino-difenilfosforanil)-metano como un precursor potencial de complejos metálicos estables [6]. Las sales de los ligantes bis(iminofosforano)metano (**B**), pueden considerarse isoelectrónicas con relación a los ligantes β -dicetiminatos (**A**) [7].

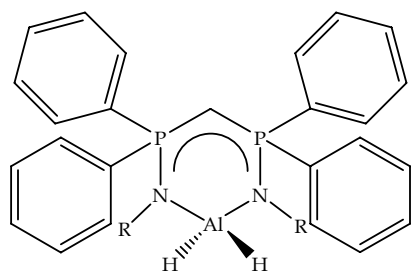


(A)



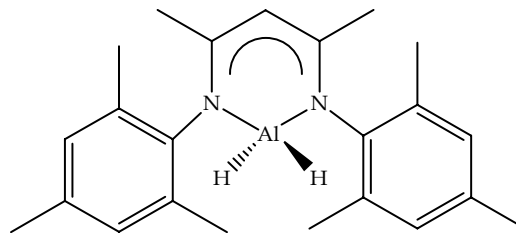
(B)

Utilizando ambos tipos de ligantes con $\text{AlH}_3\text{-NMe}_3$, se pretende obtener hidruros de aluminio terminales del tipo I y II. Como consecuencia del gran volumen de los grupos silanos y aromáticos en estos compuestos, el átomo de aluminio se encuentra estéricamente protegido. Así, aprovechando estas propiedades se llevarán a cabo estudios de reactividad sobre el centro metálico.



R= SiMe₃

(I)

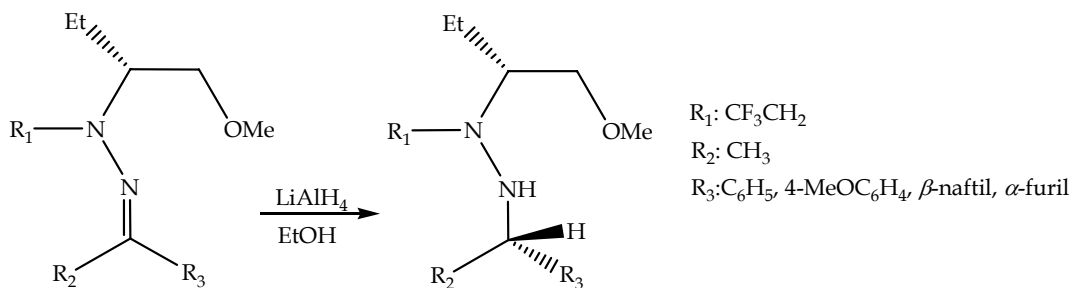


(II)

1.2 Reducción de moléculas orgánicas

La hidroaluminación es una reacción importante tanto a nivel industrial como en el laboratorio. Aunque es ampliamente utilizada, solamente un número reducido de publicaciones tratan sobre los intermediarios en la reacción de hidroaluminación, ya que en muchas reacciones los componentes orgánicos son liberados por hidrólisis [8].

Se conoce la reducción diastereoselectiva con LiAlH_4 de hidrazonas derivadas de cetonas proquirales e hidrazinas quirales [9].

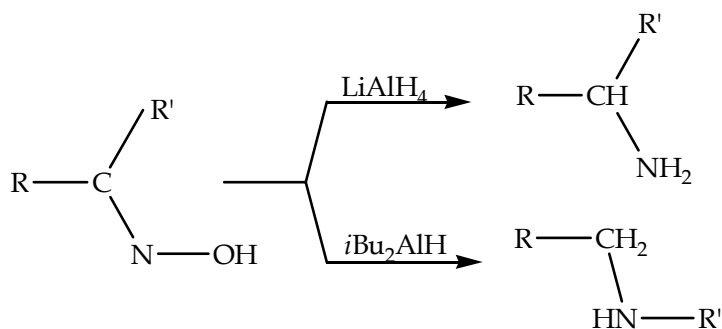


Esquema 1.1. Reducción diastereoselectiva de hidrazonas quirales utilizando LiAlH_4 .

La formación de las hidrazinas arriba reportadas son ejemplos de una reducción diastereoselectiva total del enlace $\text{C}=\text{N}$ [9].

El agente organometálico más poderoso para la reducción de lactonas en lactoles es el hidruro de diisobutilaluminio (DIBAL-H), el cual fue desarrollado durante el la síntesis estereoespecífica de las prostaglandinas [10, 11]. También se han descrito otros métodos utilizando compuestos organometálicos incluyendo la reducción de piranonas o cumarinas. Además la reducción por DIBAL-H es un método para obtener el benzopirano-2-ol sustituido [12].

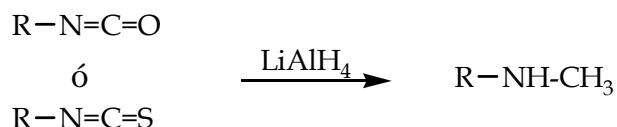
Las oximas pueden reducirse a aminas primarias utilizando LiAlH_4 , aunque algunas del tipo $\text{ArCH}_2\text{CR}=\text{NOH}$ producen aziridinas. Cuando el agente reductor es DIBAL-H, el producto de la reducción son aminas secundarias a partir de una transposición.



$R, R' =$ gpos. aromáticos o alifáticos de cadena corta ramificada

Esquema 1.2. Reducción de oximas utilizando LiAlH_4 y DIBAL-H.

Los grupos isocianatos e isotiocianatos pueden ser reducidos a metilaminas en tratamiento con LiAlH_4 [13].



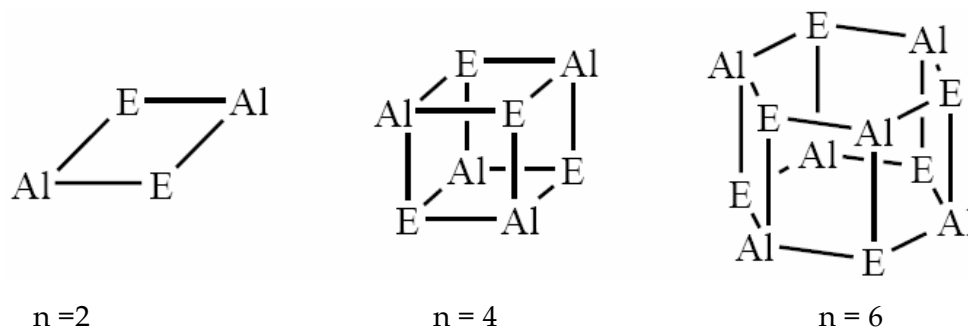
Esquema 1.3. Transformación de isocianatos e isotiocianatos en metilaminas con LiAlH_4 .

La mayoría de los agentes reductores reducen regioselectivamente al grupo carbonilo menos impedido estéricamente, sin embargo, si se utiliza DIBAL-H en presencia de un ácido de Lewis (bis(2,6-*tert*-butil-4-metil-fenóxi) metilaluminio), es posible reducir selectivamente al carbonilo más impedido [13].

1.3 Reacciones de inserción de calcógenos

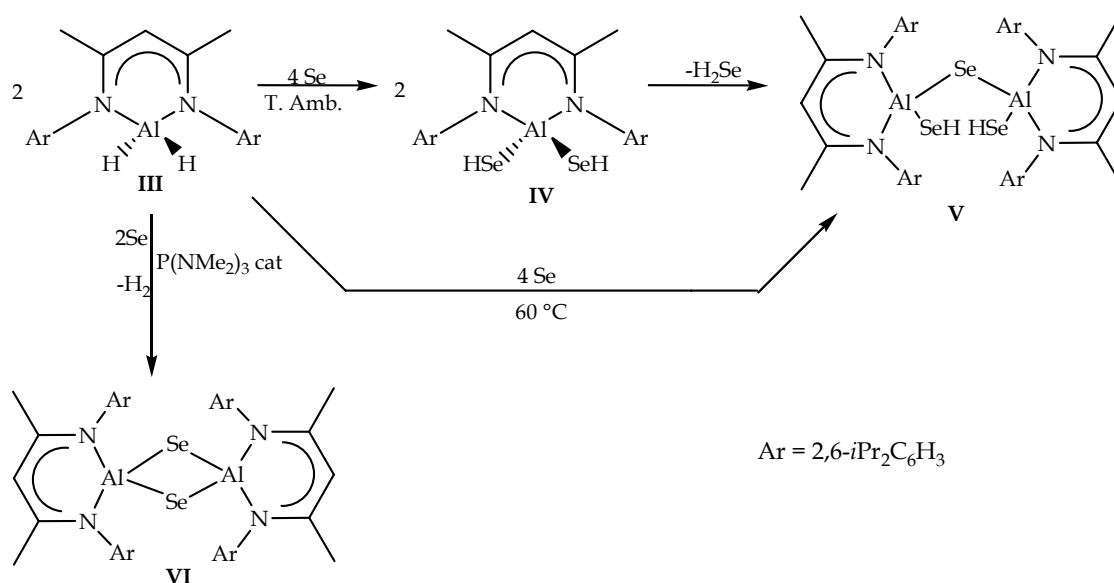
Los compuestos que contienen elementos del grupo 16 han sido ampliamente estudiados por sus aplicaciones en el proceso de la deposición química en fase de vapor (CVD) y catálisis [14]. Los hidruros de aluminio son precursores útiles en la preparación de calcogenuros de aluminio con fórmula $[(\text{RAIE})_n]$ (R = ligante; E = S, Se, Te; n = 2, 4) [15].

Existen pocos ejemplos de compuestos que contienen grupos Al-E, en los cuales el átomo de calcógeno no está enlazado directamente a algún grupo alquilo, arilo o trialkilsilano [15, 16]. Tres formas de agregación diferentes se han observado para especies conteniendo Al y calcógenos en condición equimolar, en estos sistemas los calcógenos actúan como puentes μ - o μ_3 - en los sustituyentes presentes en el aluminio. De esta forma, el centro $[\text{AlE}]_n$ puede tener una estructura cuadrada (n = 2), cúbica (n = 3) o hexagonal (n = 6) [17].



Esquema 1.4. Geometrías comunes de oligómeros $[\text{AlE}]_n$: cuadrada (n = 2), cúbica (n = 3) o de forma de tambor hexagonal (n = 6); E = S, Se, Te.

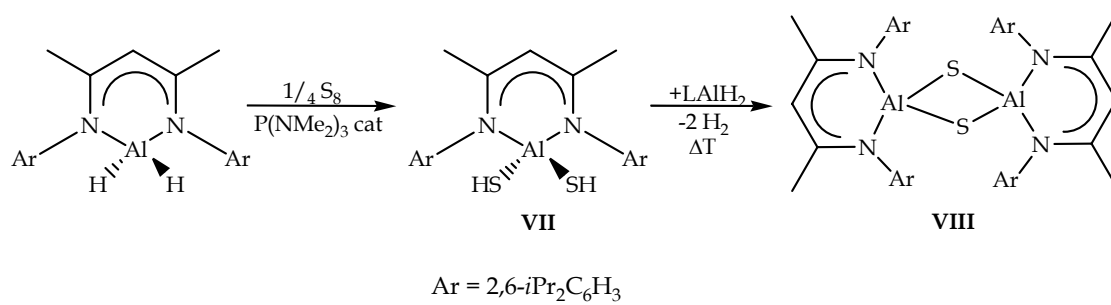
Así, Roesky y colaboradores reportaron la preparación de compuestos monoméricos estables de composición $[LAl(EH)_2]$ $\{L = HC[(CMe)(NAr)]_2^-, Ar = 2,6-iPr_2C_6H_3, E = S, Se\}$, a partir de AlH_3 [14, 18].



Esquema 1.5. Síntesis de los compuestos con selenio a partir del complejo $LAlH_2$ $\{L = HC[(CMe)(NAr)]_2^-, Ar = 2,6-iPr_2C_6H_3\}$.

Para el caso del selenio se conocen tres estructuras con ligantes β -dicetiminatos: **IV**, **V** y **VI**. **IV** no es estable a temperatura ambiente por largo tiempo y lentamente elimina H_2Se dando lugar al compuesto **V**; cabe aclarar que el compuesto **V** puede obtenerse directamente a partir de $LAlH_2$ y Se a $60\text{ }^\circ C$ [14]. El compuesto **VI** se obtiene a partir del $LAlH_2$ y selenio, utilizando $P(NMe_2)_3$ como catalizador [16]. (Esquema 1.5)

Por otra parte, para el caso de azufre se presentan sólo dos estructuras: **VII** y **VIII**. $LAlH_2$ y azufre elemental reaccionan en presencia de $P(NMe_2)_3$ para obtener **VII** con un rendimiento de 90 % [18]. A partir **VII** de es posible preparar el compuesto **VIII**, a través de la reacción del primero con **III** a $80\text{ }^\circ C$. (Esquema 1.6)



Esquema 1.6. Síntesis de los compuestos con azufre a partir del complejo LAlH_2 $\{\text{L} = \text{HC}[(\text{CMe})(\text{NAr})]_2^-, \text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\}$.

CAPITULO 2: Objetivos

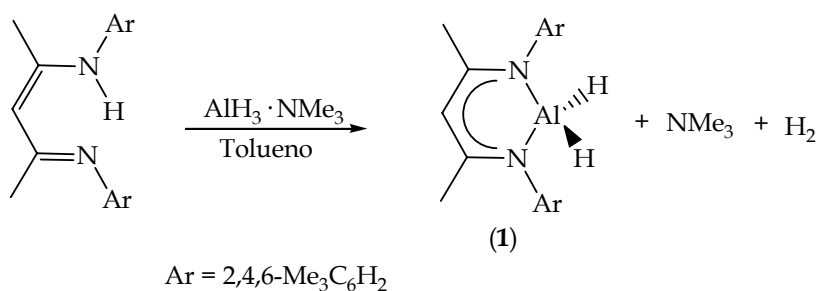
Los objetivos de este trabajo son:

- Estudio de reactividad de los hidruros terminales de aluminio con moléculas orgánicas insaturadas (isotiocianatos y fenilisocianato).
- Estudio de las reacciones de inserción de calcógenos (S, Se), al enlace Al–H.
- Estudio estructural de la geometría del centro metálico de los compuestos obtenidos tanto en estado sólido por difracción de rayos-X, como en disolución con RMN multinuclear.

CAPITULO 3: Discusión de resultados

3.1 Obtención de los hidruros de aluminio terminales

LAlH₂: La reacción de la β -dicetimina LH (L = HC[(CMe)(NAr)]₂, Ar = 2,4,6-Me₃C₆H₂) con AlH₃·NH₃ a temperatura ambiente en tolueno dio el compuesto **1** con buen rendimiento (89%) (Esquema 3.1). El espectro de IR exhibe las bandas de absorción características de estiramiento asimétrica y simétrica [1, 2, 14], en $\tilde{\nu}$ 1815 y 1775 cm⁻¹ respectivamente, correspondiente al grupo AlH₂ (Figura 3.1).



Esquema 3.1. Preparación del compuesto **1** a partir del ligante H₂C[C(Me)N(Ar)]₂ (Ar = 2,4,6-Me₃C₆H₂).

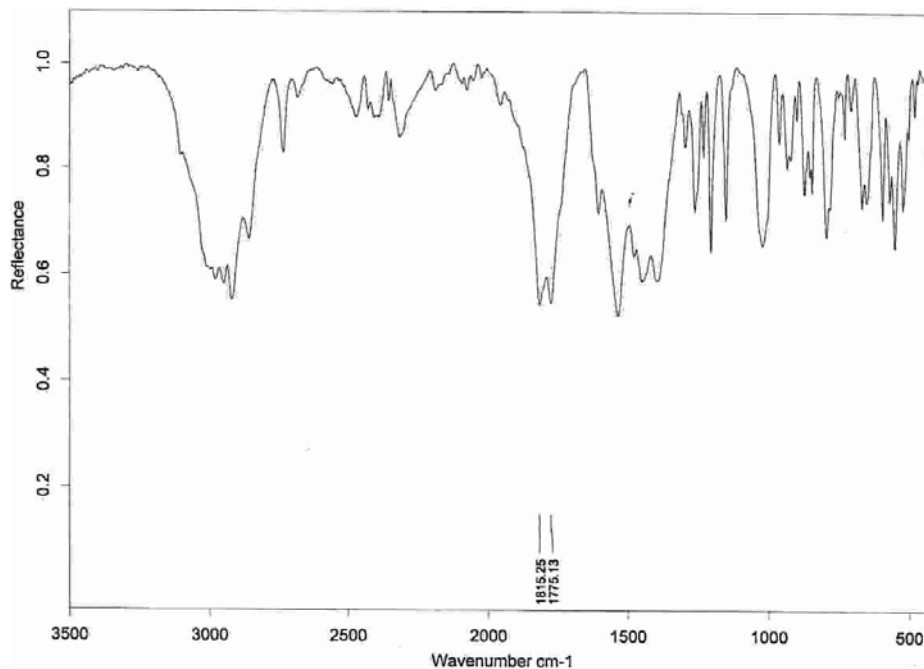


Figura 3.1. Espectro de absorción de IR donde se señalan las bandas de $\tilde{\nu}_{as}$ y $\tilde{\nu}_s$ del grupo AlH₂ para el compuesto **1**.

En el espectro de RMN- ^1H no se observa la señal correspondiente a los hidruros terminales, sin embargo se observa una señal sencilla en δ 4.78 ppm correspondiente al protón γ (Figura 3.2). El espectro de RMN- ^{27}Al presenta una señal con $\omega_{1/2} = 2339$ Hz en δ 128 ppm correspondiente a un aluminio tetracoordinado en disolución (Figura 3.3), semejante a los valores reportados en la literatura [21]. En el espectro de RMN- ^{13}C se observa la señal correspondiente al carbono γ en δ 95.5 ppm, y la señal correspondiente a los carbonos de grupo C=N en δ 169.4 ppm. El espectro de masas presenta un pico con $m/z = 361$ correspondiente a $[\text{M}^+ - \text{H}]$.

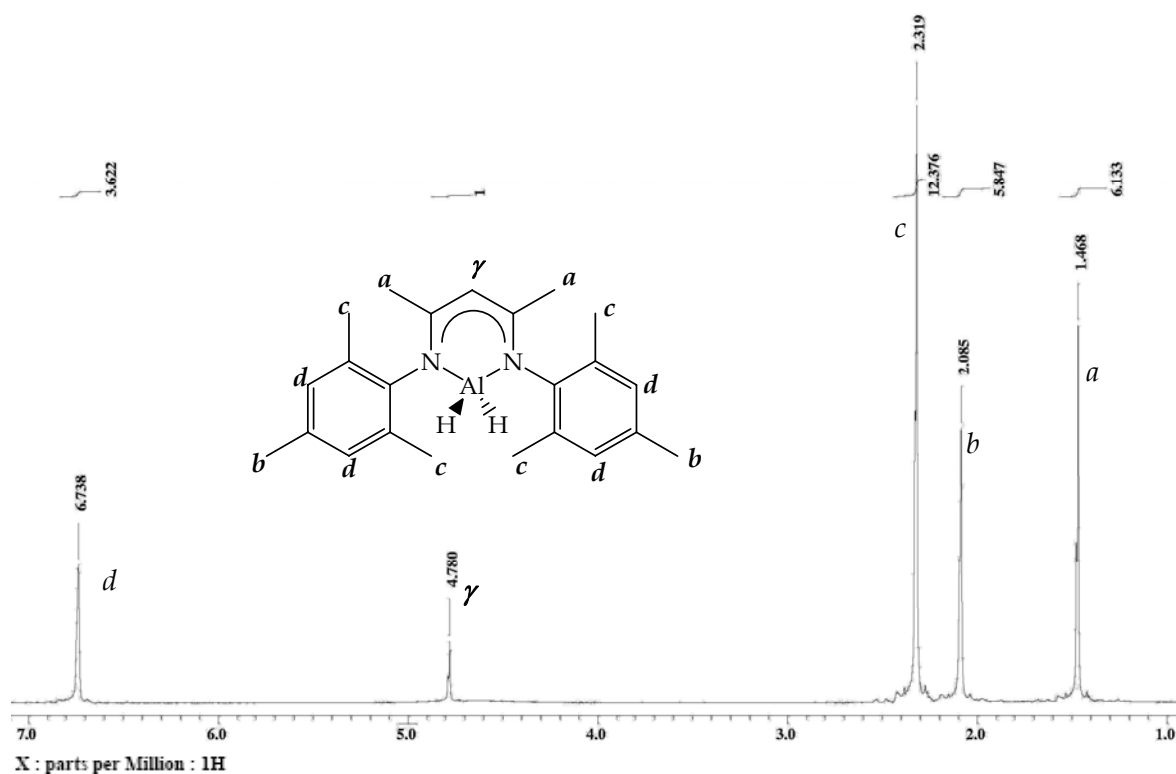


Figura 3.2. Espectro de RMN- ^1H (CDCl_3) del compuesto 1.

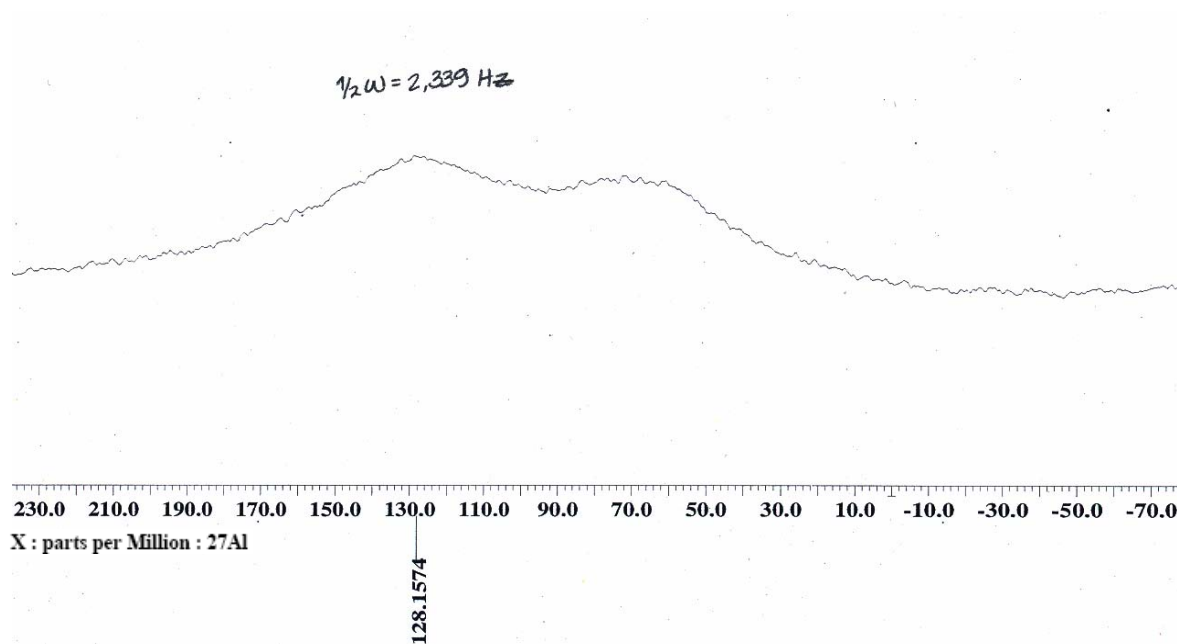


Figura 3.3. Espectro de RMN- ^{27}Al (CDCl_3) del compuesto **1**.

Se obtuvieron cristales incoloros de calidad suficiente para realizar estudios de difracción de rayos-X de monocristal, a partir de una solución saturada de **1** en tolueno a -5°C . El compuesto **1** cristalizó en un sistema monoclinico con grupo espacial $P2_1/n$, con una sola molécula en la celda unitaria (Figura 3.4).

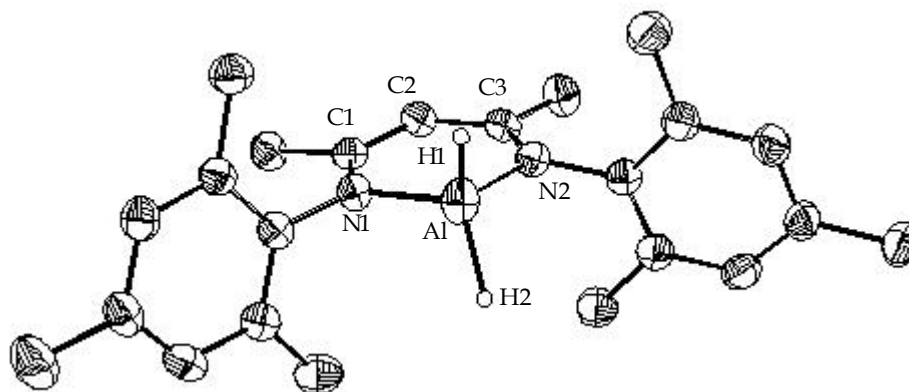


Figura 3.4. Proyección ORTEP del compuesto **1** con elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad.

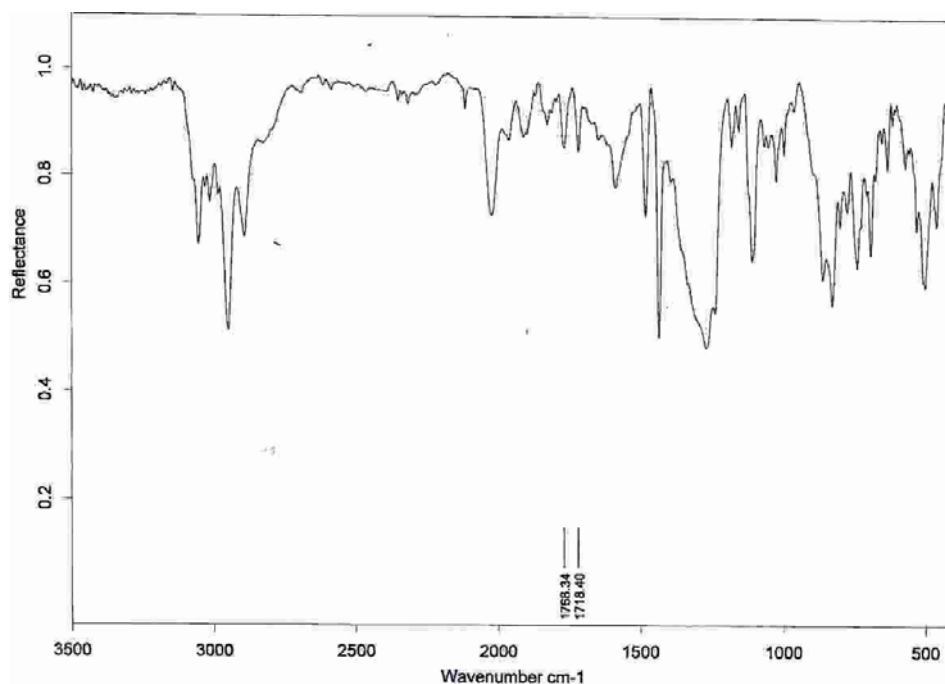


Figura 3.5. Espectro de absorción de IR donde se señalan las bandas de ν_{as} y ν_s del grupo AlH_2 para el compuesto **2**.

El espectro de RMN- 1H presenta una señal ancha difícil de observar alrededor de δ 4.80 ppm que corresponde a los hidruros terminales y una señal triple en δ 1.79 ppm correspondiente al protón tipo γ del metino (Figura 3.6), el cual presenta un acoplamiento a dos enlaces con los fósforos, $^2J_{HP} = 3.86$ Hz. El espectro de RMN- ^{27}Al presenta una señal con $\omega_{1/2} = 3570$ Hz en δ 129 ppm correspondiente a un aluminio tetracoordinado en disolución (Figura 3.7), semejante a los valores informados en la literatura [21]. En el espectro de RMN- ^{13}C se observa la señal correspondiente al carbono tipo γ en δ 24.8 ppm. El espectro de RMN- ^{31}P se observa la señal correspondiente a los fósforos del anillo en δ 29.1 ppm. En el espectro de RMN- ^{29}Si se observa la señal correspondiente a los silanos en δ 3.7 ppm. El espectro de masas presenta un pico con $m/z = 585$ correspondiente a $[M^+ - H]$.

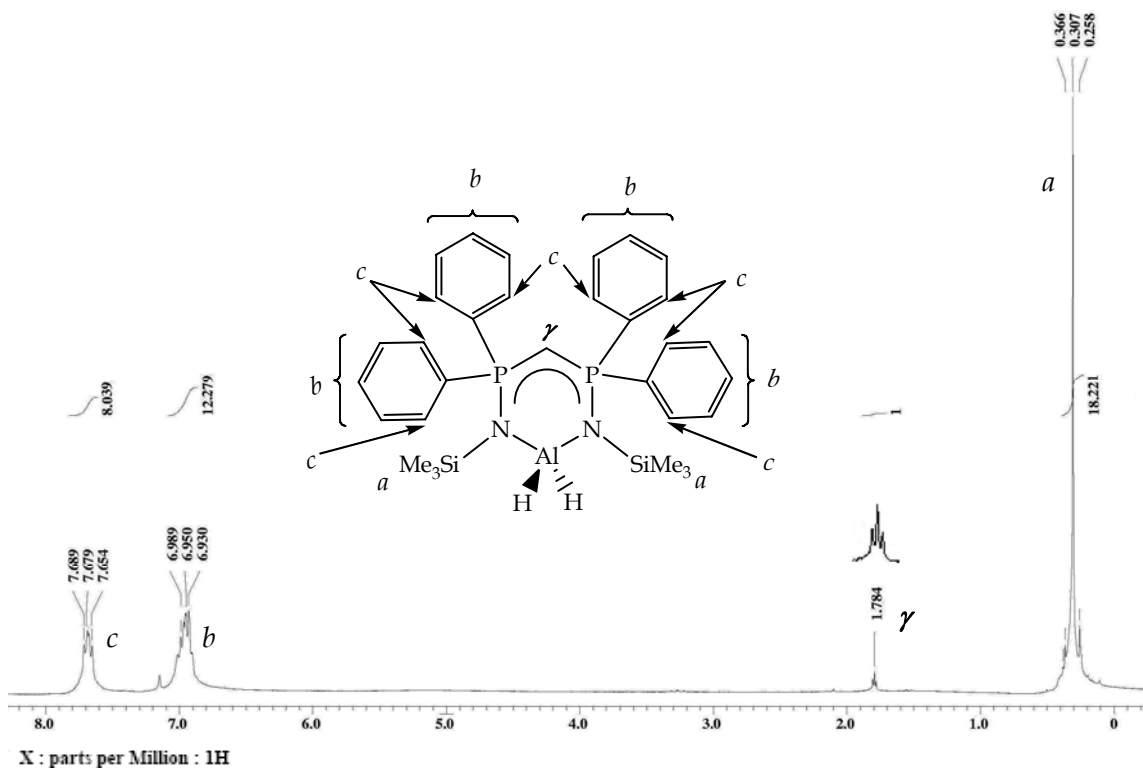


Figura 3.6. Espectro de RMN-¹H (C₆D₆) del compuesto 2.

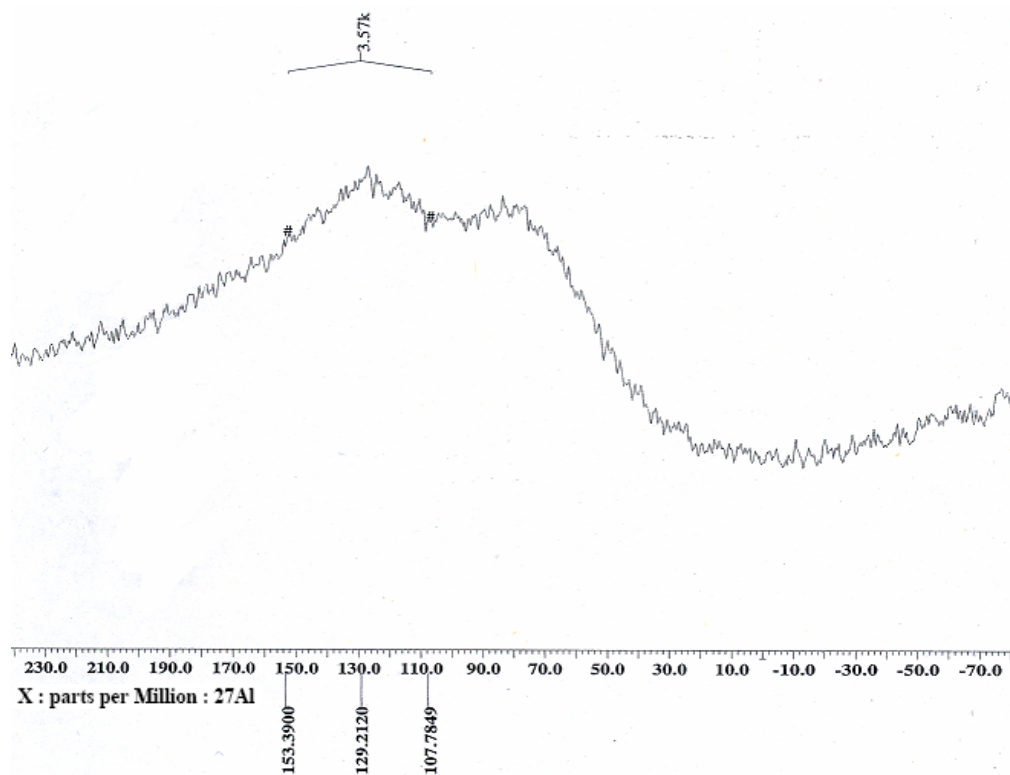


Figura 3.7. Espectro de RMN-²⁷Al (C₆D₆) del compuesto 2.

Se obtuvieron cristales incoloros de calidad suficiente para realizar estudios de difracción de rayos-X de monocristal, a partir de una solución saturada de **2** en pentano a -32°C . El compuesto **2** cristalizó en un sistema monoclinico con grupo espacial $P2_1$, con dos moléculas cristalográficamente independientes en la celda unitaria (Figura 3.8).

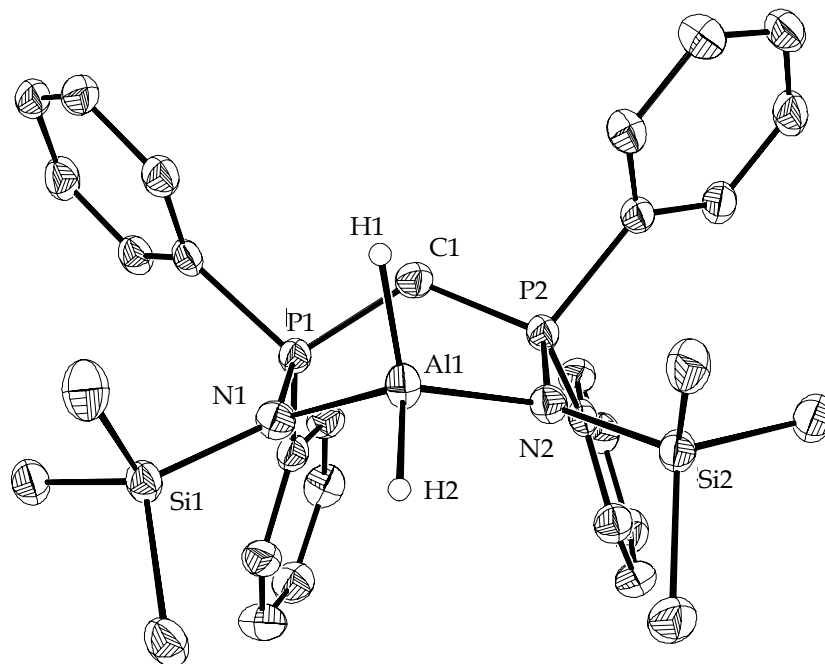


Figura 3.8. Proyección ORTEP de la molécula 1 del compuesto **2** con elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad.

La estructura cristalina del compuesto **2** muestra una molécula discreta con un centro metálico tetracoordinado, semejante a lo observado en disolución. El átomo de aluminio presenta una geometría tetraédrica ligeramente distorsionada. Las distancias de enlace Al–H (1.56(2), 1.56(2), 1.54(2), 1.55(2) Å) son similares a las encontradas en compuestos semejantes L^*AlH_2 [$L^* = HC[(CMe)(NMe)]_2^-$] (1.53(4) Å) [19], $L'AlH_2$ [$L' = HC[(CMe)(NAr)]_2^-$, Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃] (1.51(2) Å) [20]. Asimismo, los ángulos H–Al–H (107.2(18)° y 108.0(2)°), tienen un valor ligeramente menor al ángulo del compuesto **1** (111.3(8)°) e incluso menores que los valores reportados en la literatura (113.2(11)° [20]). Cabe mencionar que el anillo (N(1)–P(1)–C(1)–P(2)–N(2))–Al posee una configuración en forma de bote.

Tabla 3.2. Parámetros cristalográficos más significativos para las estructuras cristalinas del compuesto **2**

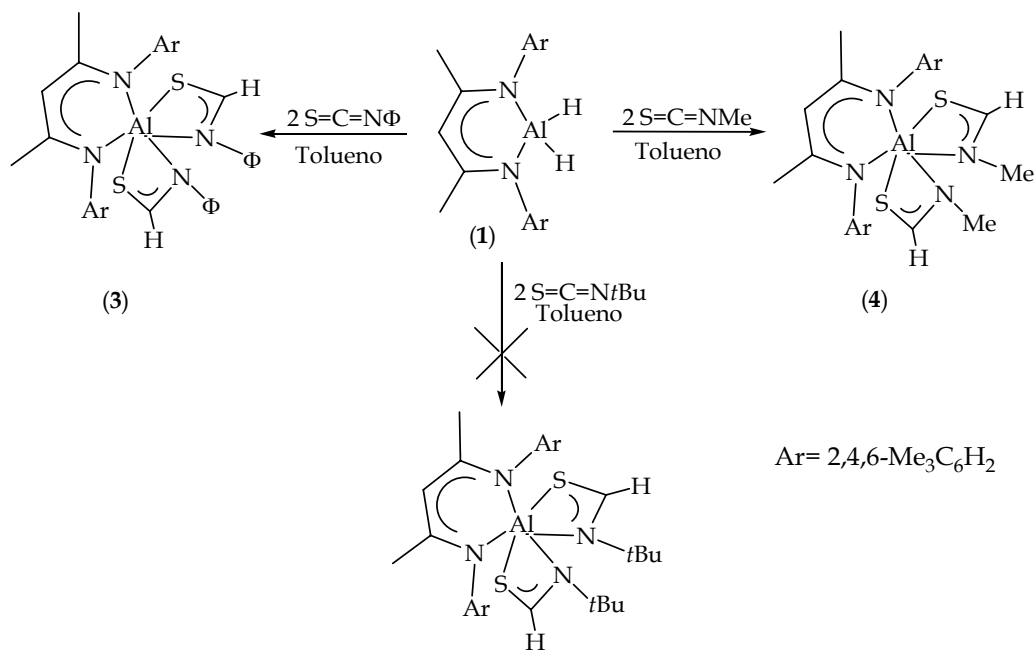
Distancias de enlace (Å)			Ángulos de enlace (°)		
	Molécula 1	Molécula 2		Molécula 1	Molécula 2
Al–H(1)	1.56(2)	1.54(2)	H(1)-Al-H(2)	107.2(18)	108(2)
Al–H(2)	1.56(2)	1.55(2)	N(1)-Al-N(2)	110.4(1)	107.9(1)
Al–N(1)	1.913(2)	1.919(2)	H(1)-Al-N(1)	107.9(12)	117(2)
Al–N(2)	1.918(2)	1.929(2)	H(2)-Al-N(2)	106.6(13)	104.4(10)

3.2 Reacciones de reducción

3.2.1 Reacciones con LAIH₂

3.2.1.1 Reacciones con Isotiocyanatos.

La reactividad del compuesto **1** como agente reductor fue estudiada en compuestos conteniendo grupos isotiocianato, específicamente con el metilisotiocianato, *tert*-butilisotiocianato y fenilisotiocianato en relaciones molares (1 : 1) y (1 : 2) (Esquema 3.3).



Esquema 3.3. Estudio de la reactividad de **1** con fenilisotiocianato, *tert*-butilisotiocianato y metilisotiocianato, en relación molar (1 : 2).

La reacción de **1** con fenilisotiocianato a temperatura ambiente en tolueno, utilizando una relaciones molar (1 : 1) y (1 : 2) ΦNCS , dio el mismo compuesto **3** con rendimientos de 67 y 37 %, respectivamente. El espectro de RMN- ^1H presenta una señal sencilla en δ 5.23 ppm que integra para 1 H correspondiente al protón γ . Se presenta también una señal sencilla en δ 8.56 ppm correspondiente al protón del grupo $\text{H}-\text{CN}=\text{S}$ con una integración de 2 H. El espectro de RMN- ^{13}C presenta la señal en δ 183.7 ppm correspondiente al carbono $\text{H}-\text{CN}=\text{S}$. El espectro de RMN- ^{27}Al presenta una señal en δ 30 ppm ($\omega_{1/2} = 1519$ Hz) que corresponde a valores de aluminio pentacoordinado en disolución [21]. Asimismo, el espectro de IR muestra una banda de estiramiento simétrico para el grupo tiocarbonilo en 1245 cm^{-1} [22]. El espectro de masas presenta un pico con $m/z = 632$ [M^+], correspondiente al ión molecular; el pico base con $m/z = 496$ [$M^+ - 136$], se asignó al fragmento de reagrupamiento correspondiente a la pérdida de una molécula de ΦNCHS .

Se obtuvieron cristales transparentes de calidad suficiente para realizar estudios de difracción de rayos-X de monocristal, a partir de una solución saturada de **3** en una mezcla de CH_2Cl_2 /hexano a -5°C . El compuesto **3** cristalizó en un sistema monoclinico con grupo espacial $P2_1/n$, con una sola molécula en la celda unitaria (Figura 3.9).

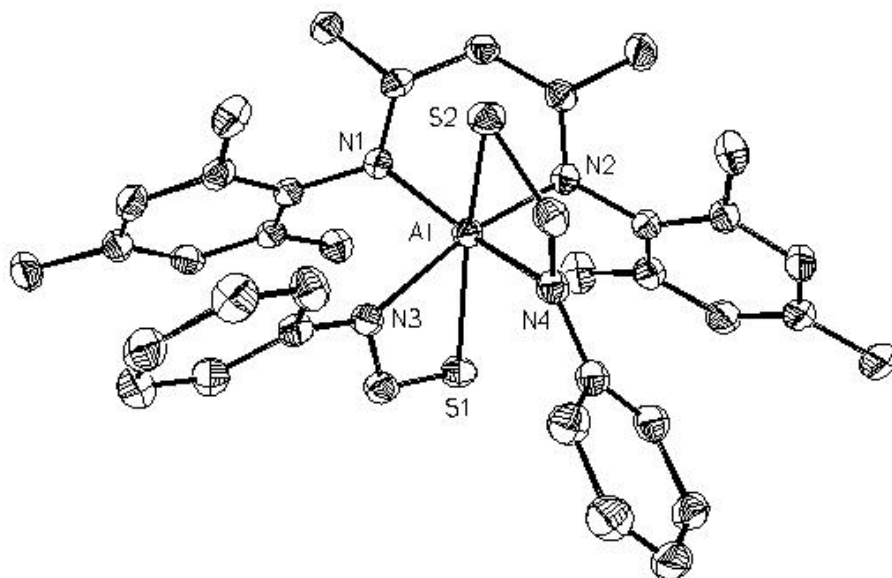


Figura 3.9. Proyección ORTEP del compuesto **3** con elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad.

La estructura cristalina del compuesto **3** muestra una molécula discreta con un centro metálico hexacoordinado diferente a lo observado en disolución. El átomo de aluminio presenta una geometría octaédrica ligeramente distorsionada conteniendo a los átomos de azufre en los enlaces más largos, cuyas distancias de enlace Al–S son (2.418(1) y 2.491(8) Å). Además, el ángulo S(1)-Al-S(2) es 158.9(3)° y el plano S-Al-S es ortogonal al anillo β -dicetiminato plano (N(1)-C(1)-C(2)-C(3)-N(2)).

Tabla 3.3. Parámetros cristalográficos más significativos de la estructura cristalina del compuesto **3**.

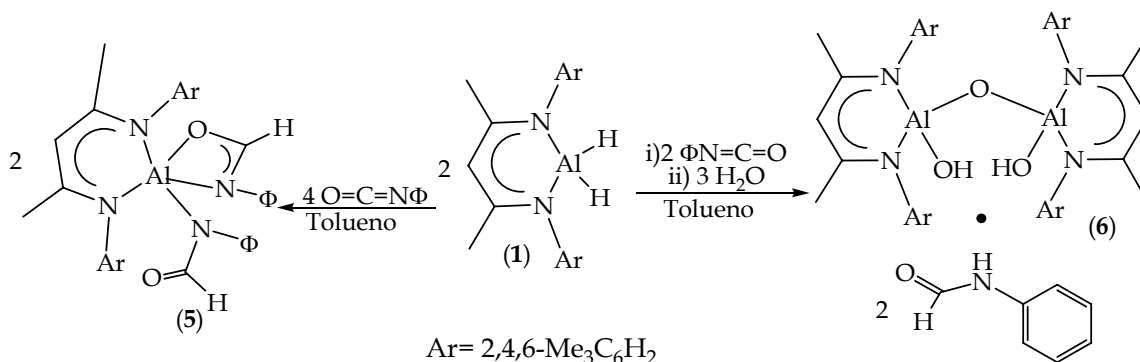
Distancias de Enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Al–N(1)	1.961(2)	N(1)-Al-N(2)	92.6(7)
Al–N(2)	1.960(2)	N(2)-Al-N(3)	167.9(1)
Al–N(3)	2.095(2)	N(1)-Al-N(4)	162.1(1)
Al–N(4)	2.052(2)	N(3)-Al-N(4)	83.2(1)
Al–S(1)	2.418(8)	N(3)-Al-S(1)	68.9(5)
Al–S(2)	2.491(8)	N(4)-Al-S(2)	68(5)
		S(1)-Al-S(2)	158.9(3)

En el caso de la reacción entre **1** y el *tert*-butilisotiocianato en tolueno a temperatura ambiente, sólo se aislaron las materias primas. Lo anterior se debe probablemente al tamaño del grupo *tert*butilo, ya que éste, al ser más voluminoso no puede coordinarse al centro metálico del compuesto **1**.

La reacción de **1** con metilisotiocianato a temperatura ambiente en tolueno, da una mezcla inseparable del compuesto **4** y el compuesto de aluminio **1**. (Esquema 3.3) El espectro de RMN-¹H presenta dos señales sencillas en δ 5.09 y en δ 4.78 ppm correspondientes al protón γ , de los compuestos **1** y **4**, respectivamente. Se presenta también una señal sencilla en δ 7.9 ppm correspondiente al protón del grupo H–CN=S integrando para 2 H. Con base en lo anterior se propone que compuesto **4** presenta una estructura similar a la del compuesto **3**.

3.2.1.2 Reacción con fenilisocianato.

La reactividad del compuesto **1** como agente reductor fue también estudiada con fenilisotiocianato (Esquema 3.4).



Esquema 3.4. Estudio de la reactividad del hidruro **1** con fenilisocianato.

La reacción de **1** con fenilisocianato en una relación molar (1 : 2) en tolueno a temperatura ambiente, dio el compuesto **5** con un rendimiento del 47 %. El espectro de RMN-¹H presenta una señal sencilla en δ 4.95 ppm correspondiente al protón γ , que integra para 1 H. Asimismo, se observa una señal sencilla en δ 7.21 ppm correspondiente al protón del grupo H–CN=O con una integración de 2 H. El espectro de RMN-¹³C presenta la señal en δ 178.0 ppm que corresponde al carbonilo del grupo amídico H–CN=O. El espectro de RMN-²⁷Al presenta una señal en δ 35 ppm ($\omega_{1/2} = 215$ Hz) correspondiente a un aluminio pentacoordinado en disolución. Además, el espectro de IR muestra la banda correspondiente a estiramiento simétrico para el grupo carbonilo en 1693 cm^{-1} [22]. El espectro de masas presenta un pico con $m/z = 121$ correspondiente al fragmento de reagrupamiento ΦNHCHO .

Cuando se llevó a cabo la reacción de **1** con fenilisocianato en una relación molar (1 : 1) se obtuvieron cristales a partir de la mezcla de reacción [**I**] (Esquema 3.5), en una mezcla tolueno/hexano a -5°C . El sistema **6** cristalizó en un sistema triclínico con grupo espacial $P_{\bar{1}}$ con una sola molécula en la celda unitaria (Figura 3.10).

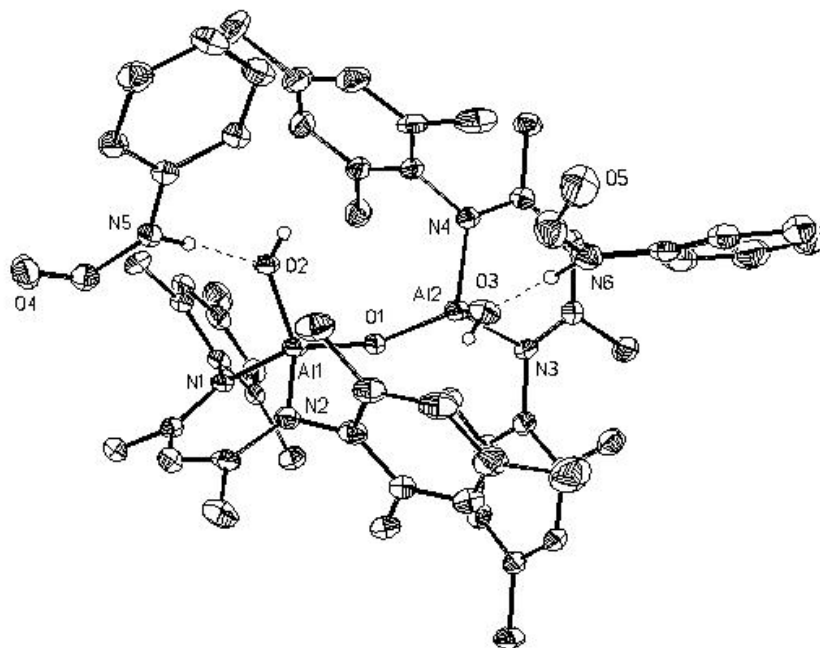
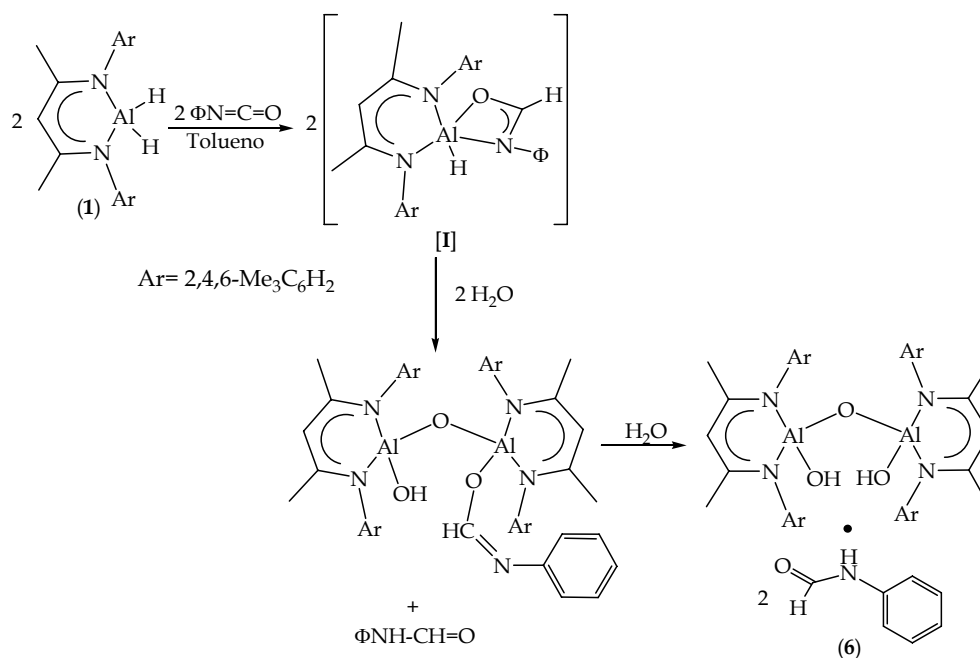


Figura 3.10. Proyección ORTEP del cocrystal **6** con elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad.

La estructura cristalina del sistema **6** presenta un ángulo de enlace Al(1)-(μ-O(1))-Al(2) correspondiente a 137.7(2)° lo que es ligeramente menor a los valores informados en la literatura para compuestos análogos {[LAl(OH)]₂(μ-O), L = HC[(CMe)(NAr)]₂, Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃} (143.8(2)°) [23], {[LAl(OH)(μ-O)Al(OCH=N-*t*Bu)]₂, L = HC[(CMe)(NAr)]₂, Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃} (147.8(1)°) [24]). Los centros de Al están coordinados a un grupo OH terminal, un átomo de oxígeno puente y dos átomos de nitrógeno del ligante. Las distancias de enlace en el puente de oxígeno, Al(1)-(μ-O) y Al(2)-(μ-O) (1.692(3) y 1.701(3) Å) son semejantes a las reportadas para un compuesto análogo con puente de oxígeno (1.698(3) y 1.694(3) Å) [23] y (1.699(2) y 1.706(2) Å) [24]. Las distancias de enlace Al(1)-O(2) y Al(2)-O(3) son (1.738(3) y 1.719(3) Å) igualmente similares a las encontradas en los compuesto en comparación (1.738(3) y 1.741(3) Å) [23], (1.739(2) y 1.727(2) Å) [24]; pero son levemente mayores a las distancias de compuestos {[LAl(OH)]₂, L = HC[(CMe)(NAr)]₂, Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃} (1.710(2) y 1.695(2) Å) [25]. Los ángulos (μ-O(1))-Al(1)-O(2) y (μ-O(1))-Al(2)-O(3) son 113.9(1)° y 112.9(1)°, estos valores son muy similares a los reportados en la literatura (112.3(1)° [23] y 112.4(1)° [24]).

Tabla 3.4. Parámetros cristalográficos más significativos de la estructura cristalina del cocrystal 6.

Distancias de Enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Al(1)–O(1)	1.692(3)	Al(1)-O(1)-Al(2)	137.7(2)
Al(1)–N(1)	1.891(3)	O(1)-Al(1)-O(2)	113.9(2)
Al(1)–N(2)	1.885(3)	N(1)-Al(1)-N(2)	97(1)
Al(1)–O(2)	1.738(3)	N(1)-Al(1)-O(2)	108.2(2)
Al(2)–O(1)	1.701(3)	N(2)-Al(1)-O(1)	114.3(1)
Al(2)–N(3)	1.887(3)	N(1)-Al(1)-O(1)	114.7(2)
Al(2)–N(4)	1.885(3)	O(1)-Al(2)-O(3)	112.9(1)
Al(2)–O(3)	1.719(3)	N(3)-Al(1)-N(4)	96.2(1)
		N(4)-Al(2)-O(3)	107(2)
		N(4)-Al(2)-O(1)	114.7(1)
		N(3)-Al(2)-O(1)	115.8(1)



Esquema 3.5. Esquema de reacción propuesto para la obtención del cocrystal 6.

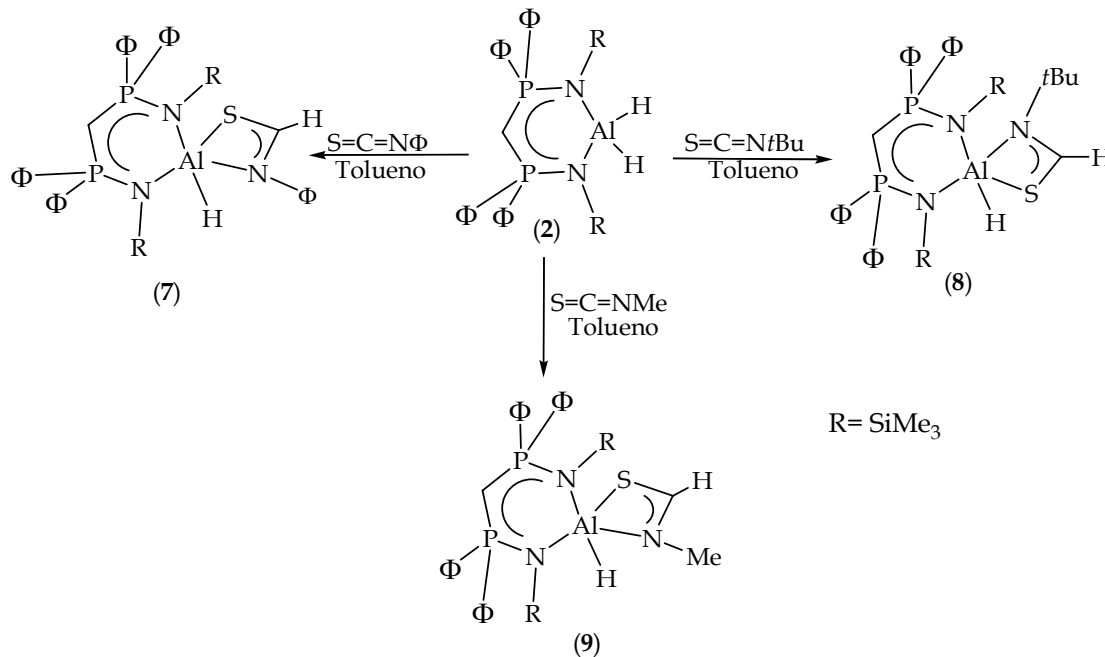
La reacción se repitió realizando una hidrólisis “*in situ*” obteniéndose el sistema 6. El espectro de RMN-¹H del sistema presenta una sola señal sencilla en δ 4.82 ppm que integra para 2 H, que corresponde a los dos protones γ del sistema 6. Asimismo, se observa una señal sencilla en δ -0.64 ppm que integra para 2 H y corresponde a los protones Al(OH)₂

[24, 25]. Por otra parte, en este mismo espectro se observan las señales correspondientes a las dos moléculas de *N*-fenilformamida en δ 8.35 y 8.01 ppm correspondientes a los protones NH y CHO, que integran cada una para 2 H. Además, el espectro de IR muestra la banda correspondiente a un estiramiento simétrico para el grupo carbonilo en 1696 cm^{-1} [22]. El espectro de masas presenta un pico con $m/z = 121$ correspondiente a las moléculas *N*-fenilformamida del cocrystal.

3.2.2 Reacciones con $L^{\text{TMS}}\text{AlH}_2$

3.2.2.1 Reacciones con Isotiocyanatos.

La reactividad del compuesto **2** como agente reductor fue estudiada con compuestos conteniendo grupos isotiocianato, específicamente con el metilisotiocianato, *tert*-butilisotiocianato y fenilisotiocianato, con una relación molar (1 : 1).



Esquema 3.6. Estudio de la reactividad del compuesto **2** con fenilisotiocianato, *tert*-butilisotiocianato y metilisotiocianato.

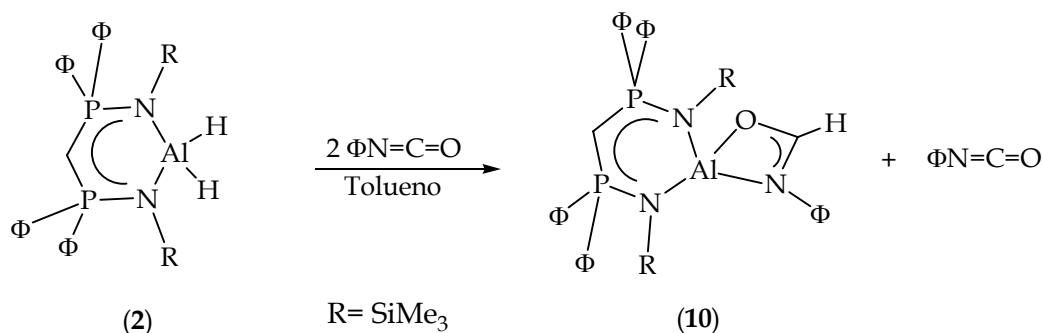
La reacción de **2** con fenilisotiocianato en tolueno a temperatura ambiente dio una mezcla inseparable del compuesto **7** y el ligante libre L^{TMSH} . El espectro de RMN- 1H presenta una señal triple en δ 1.82 ppm ($^2J_{HP} = 2.9$ Hz) que integra para 1 H que corresponde al protón tipo γ del compuesto **7**; se presentan también una señal sencilla en δ 9.42 correspondiente al protón del grupo tioamídico (HCN=S) que integra para 1 H. El espectro de RMN- ^{27}Al presenta dos señales, en δ 107 ppm ($\omega_{1/2} = 1350$ Hz) y en δ 62 ppm ($\omega_{1/2} = 125$ Hz), que demuestra haber un equilibrio en disolución entre números de coordinación cuatro y cinco del aluminio. El espectro de RMN- ^{31}P presenta dos señales en δ 31.9 ppm y δ 30.7 ppm, que de alguna forma se relacionaría con lo observado en el espectro de RMN- ^{27}Al . Asimismo, el espectro de IR muestra la banda de absorción para el grupo tiocarbonilo en 1252 cm^{-1} [22].

La reacción de **2** con *tert*-butilisotiocianato a temperatura ambiente en tolueno, dio el compuesto **8** con un rendimiento del 59 %. El espectro de RMN- 1H presenta una señal triple en δ 1.86 ppm ($^2J_{HP} = 3.2$ Hz) que integra para 1 H y corresponde al protón tipo γ . Se presentan una señal en δ 9.42 ppm correspondiente al protón del grupo tioamídico (H–CN=S) que integra para 1 H. El espectro de RMN- ^{13}C presenta la señal en δ 158.5 ppm asignada al C=S del grupo tioamidínico. El espectro de RMN- ^{27}Al presenta una señal en δ 119 ppm ($\omega_{1/2} = 1090$ Hz) que corresponde a un aluminio tetracoordinado en disolución. Asimismo, el espectro de IR muestra la banda de absorción para el grupo C=S en 1274 cm^{-1} [22]. El espectro de masas presenta picos con $m/z = 494$ y con $m/z = 416$ correspondiente a los fragmentos ($C_{20}H_{30}N_2PSiAlS$) y ($C_{25}H_{21}N_2P_2Si_2Al$), respectivamente.

La reacción de **2** con metilisotiocianato en tolueno a temperatura ambiente, da el compuesto **9** con rendimiento del 25%. El espectro de RMN- 1H presenta una señal triple en δ 3.26 ppm ($^2J_{HP} = 13.9$ Hz), correspondiente a los protones tipo γ del presentan una señal en δ 9.42 ppm que corresponde al protón del grupo H–CN=S e integra para 1 H. El espectro de RMN- ^{27}Al presenta una señal en δ 119 ppm ($\omega_{1/2} = 1090$ Hz) que corresponde a un aluminio tetracoordinado en disolución. Asimismo, el espectro de IR muestra la banda de estiramiento simétrico para el grupo tiocarbonilo en 1259 cm^{-1} [22].

3.2.1.2 Reacción con fenilisocianato.

Se estudió la reactividad del compuesto **2** como agente reductor con fenilisocianato en una relación molar (1 : 1) y (1 : 2), observándose un solo producto independientemente de la relación molar utilizada. (Esquema 3.7). Sin embargo no fue posible aislar de manera pura el compuesto **10**.



Esquema 3.7. Estudio de la reactividad del hidruro **2** con fenilisotiocianato.

La reacción de **2** con dos equivalentes de fenilisocianato en tolueno a temperatura ambiente dio el compuesto **10**. El espectro de RMN-¹H presenta una señal sencilla en δ 2.09 ppm correspondiente al protón tipo γ , se presenta también una señal en δ 8.11 ppm del protón del grupo amídico (H–CN=O). El espectro de IR muestra la banda de absorción para el grupo C=O en 1693 cm⁻¹ [22].

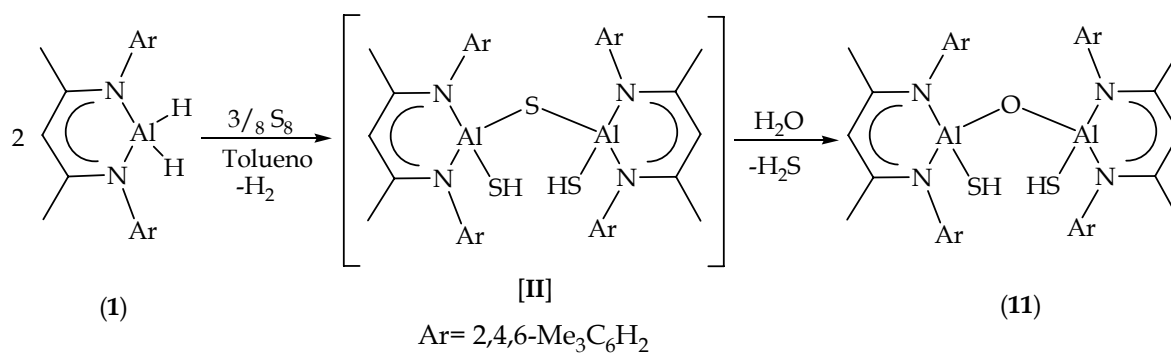
3.3 Reacciones de inserción de calcógenos al enlace Al-H

3.3.1 Reacciones de inserción al LAIH₂

3.3.1.1 Reacciones de inserción con azufre elemental

Se llevó a cabo la reacción de inserción de azufre elemental (S₈) haciendo reaccionar al compuesto **1** con dos equivalentes de azufre a temperatura ambiente en tolueno. Después de 12 h se observó la formación de un precipitado amarillo pálido, la mezcla de

reacción se filtró y se redujo el volumen del disolvente a la mitad. Se dejó a -5°C durante una semana, después de ese tiempo se observó la formación de cristales con características adecuadas para rayos-X.



Esquema 3.8. Reacción de inserción de S al Al–H del compuesto 1.

El compuesto **11** cristalizó en un sistema monoclinico con grupo espacial $I2/a$, con media molécula en la celda unitaria (Figura 3.11).

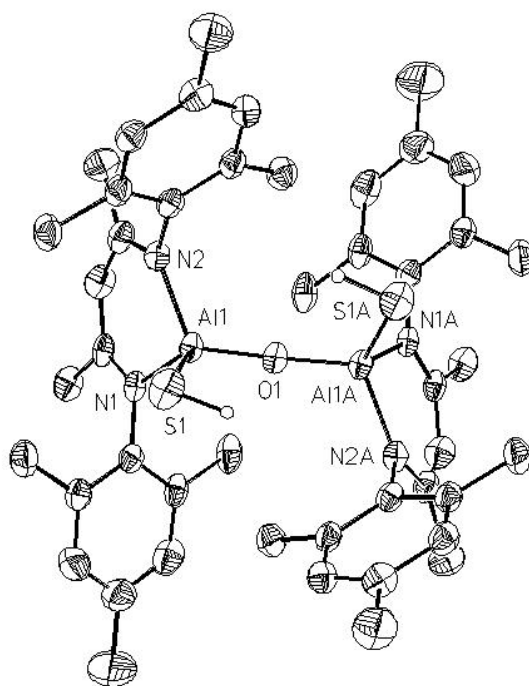


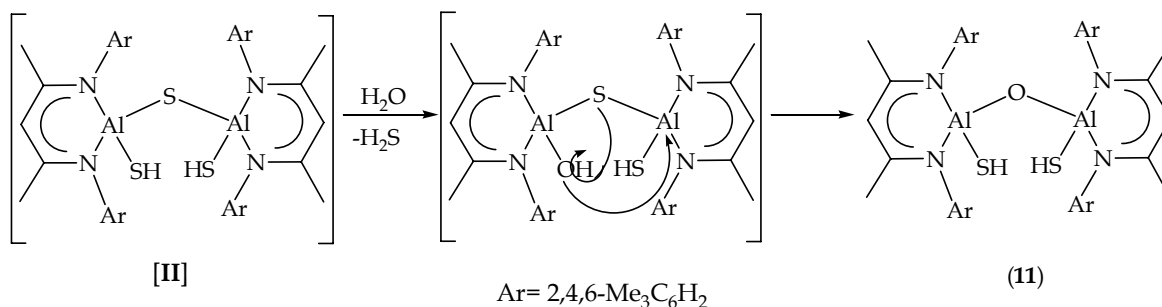
Figura 3.11. Proyección ORTEP del compuesto **11** con elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad.

La estructura cristalina del compuesto **11** presenta un ángulo de enlace Al(1)-O(1)-Al(1A) correspondiente a 155.2(2)°, con dos centros de aluminio con geometría tetraédrica ligeramente distorsionada. Los centros de Al están rodeados por un grupo SH terminal, un átomo de oxígeno puente y dos átomos de nitrógeno del ligante. La distancia de enlace en el puente de oxígeno Al(1)-(μ-O(1)) es 1.687(1) Å. La distancia de enlace Al(1)-S(1) es de 2.231(1) Å y el ángulo O(1)-Al(1)-S(1) corresponde a 111.0(1)°.

Tabla 3.5. Parámetros cristalográficos más significativos de la estructura cristalina del compuesto **11**.

Distancias de Enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Al(1)-S(1)	2.231(2)	Al(1)-O(1)-Al(1A)	155.2(2)
Al(1)-O(1)	1.687(1)	O(1)-Al(1)-S(1)	111.0(1)
Al(1)-N(1)	1.895(3)	N(1)-Al(1)-N(2)	96.6(1)
Al(1)-N(2)	1.894(3)	N(1)-Al(1)-S(2)	112.6(1)
		N(2)-Al(1)-O(1)	111.5(1)
		N(1)-Al(1)-O(1)	111.4(1)

La formación de **11** puede explicarse si consideramos la formación del intermediario **[II]**, el cual no fue posible aislar, con una estructura conteniendo un calcógeno puente semejante a lo observado en el compuesto [L'Al(SeH)₂]Se [L' = HC[(CMe)(NAr)]₂, Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃] [13]. Este compuesto reacciona con una molécula de H₂O produciendo **11**, de acuerdo al mecanismo mostrado en el Esquema 3.9.

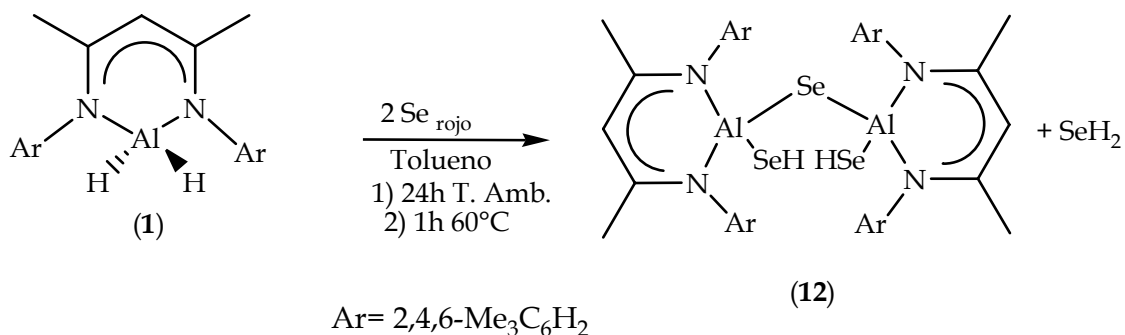


Esquema 3.9. Mecanismo propuesto para la obtención del compuesto **11**.

La reacción se repitió realizando una hidrólisis “*in situ*” obteniéndose el compuesto **11** con 34 % de rendimiento. El espectro de RMN-¹H presenta una señal sencilla en $\delta - 1.47$ ppm que integra para 2 H, asignada a los grupos -SH. Asimismo se observa una sola señal sencilla en $\delta 4.91$ ppm correspondiente a los protones γ del ligante. El espectro de IR muestra la banda de absorción de estiramiento para el grupo S-H en 2726 cm^{-1} [18]; el espectro de masas presenta un pico con $m/z = 201$ correspondiente al fragmento C₁₄H₁₉N del ligante LH.

3.3.1.2 Reacciones de inserción con selenio

El estudio de la inserción de selenio elemental al enlace Al-H del compuesto **1** produjo mezclas de reacción difíciles de separar, sin embargo algunos datos espectroscópicos sugieren la formación de **12** como el principal producto de reacción (Esquema 3.10).



Esquema 3.10. Reacción de inserción de Se al Al-H del compuesto **1**.

El espectro de RMN-¹H presenta una señal sencilla en $\delta - 2.67$ ppm que integra para 2 H, atribuida a los grupos -SeH. Asimismo se observa una señal sencilla en $\delta 4.87$ ppm asignada a los protones γ del ligante. El espectro de IR muestra la banda de absorción de estiramiento para el grupo Se-H en 2327 cm^{-1} [14]. En el espectro de masas se observa un pico con $m/z = 959$ [$M^+ - 1$], con las evidencias anteriores y apoyándonos en los antecedentes [14] de este tipo de reacciones podemos proponer la formación del compuesto (LAlSeH)₂Se (**12**) como uno de los productos de reacción.

3.3.2 Reacciones de inserción al $L^{TMS}AlH_2$

De manera general las reacciones de inserción de calcógenos al enlace Al–H con el compuesto **2** ($L^{TMS}AlH_2$) ($L^{TMS} = HC[P(\Phi)_2N(R)]_2^-$, ($R=SiMe_3$)) fueron más complicadas que en el caso anterior ($LAlH_2$) ($L = HC[C(Me)N(Ar)]_2^-$, ($Ar = 2,4,6-Me_3C_6H_2$)). Se observó la formación de productos insolubles tanto con azufre elemental como en el caso de selenio. Las características análogas y los resultados obtenidos con espectroscopia de masas sugieren la formación de compuestos con estructura Al_2E_2 (Figura 3.10).

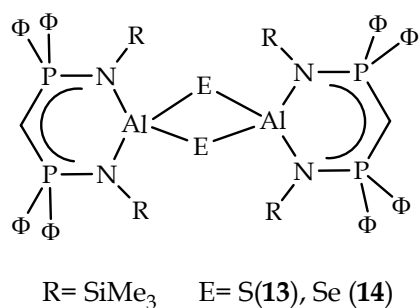
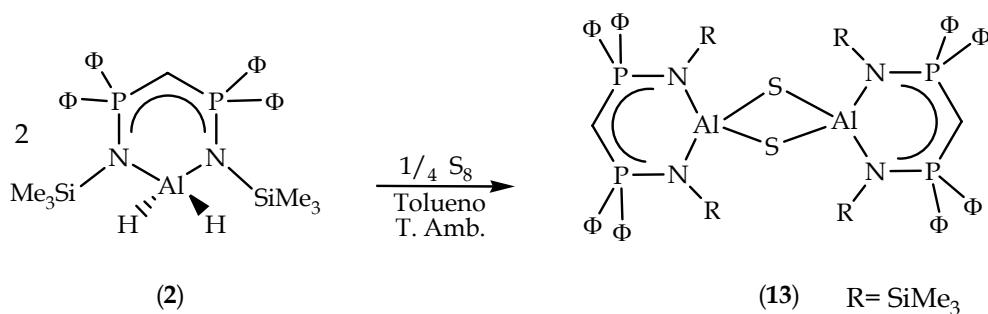


Figura 3.10. Compuestos con estructura Al_2E_2 .

3.3.2.1 Reacciones de inserción con azufre

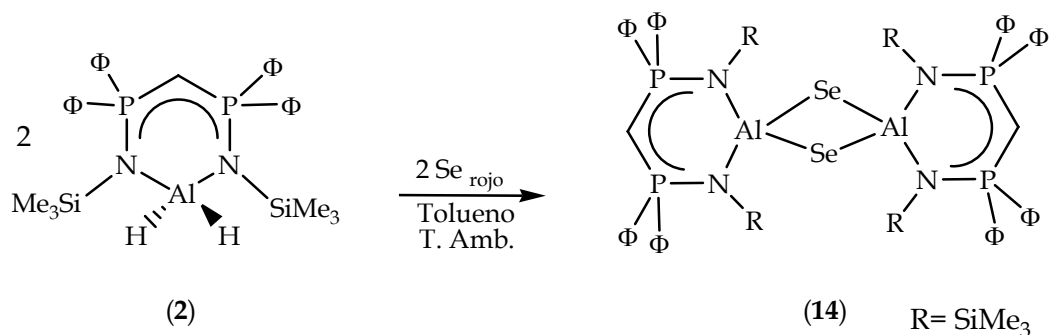


Esquema 3.11. Reacción de inserción de S al Al–H del compuesto **2**.

El compuesto **13** fue obtenido de la reacción de **2** con azufre elemental a temperatura ambiente en tolueno, con un rendimiento de 52%. (Esquema 3.11) Debido a su baja solubilidad en los disolventes deuterados disponibles en el laboratorio, no fue posible

caracterizarlo por RMN, sin embargo en el espectro de IR es notable la ausencia de la banda correspondiente al estiramiento del grupo S–H. El espectro de masas presenta picos con $m/z = 675$ correspondiente al fragmento $L^{TMS}Al_2S_2$. Lo que sugiera la naturaleza dimérica del compuesto.

3.3.2.2 Reacciones de inserción con selenio



Esquema 3.12. Reacción de inserción de Se al Al–H del compuesto **2**.

El compuesto **14** fue obtenido de la reacción de **2** con selenio amorfo en tolueno a temperatura ambiente, con un rendimiento de 13%. (Esquema 3.12) Debido a la baja solubilidad de este compuesto en los disolventes deuterados disponibles en el laboratorio, no fue posible caracterizarlo por RMN, no obstante en el espectro de IR es notable la ausencia de la banda correspondiente al estiramiento del grupo Se–H. El espectro de masas presenta el pico con $m/z = 826$ correspondiente al fragmento $L^{TMS}Al_2Se_2$.

CAPITULO 4: Conclusiones

Los resultados experimentales sugieren que los ligantes β -dicetimina LH ($L=HC[(CMe)(NAr)]_2$, $Ar=2,4,6-Me_3C_6H_2$) y Bis(N-trimetilsililimino-difenilfosforanil)-metano $L^{TMS}H$ ($L^{TMS}=HC[P(C_6H_5)_2(NSiMe_3)]_2$), son buenos ligantes de anclaje para la obtención de dihidruros de aluminio monoméricos, AlH_2 (**1**) y $L^{TMS}AlH_2$ (**2**). Lo anterior se debe a que estos ligantes presentan grupos sustituyentes voluminosos, además de ser quelatantes y permitir la deslocalización efectiva de la carga electrónica en el esqueleto de los mismos.

La protección estérica de los hidruros terminales de aluminio AlH_2 y $L^{TMS}AlH_2$ hacen que éstos se comporten como reductores suaves, con moléculas orgánicas insaturadas tales como isocianato e isotiocianatos, con lo cual fue posible aislar y caracterizar los productos de estas reacciones.

Se establecieron diferencias en la reactividad de los dihidruros de aluminio AlH_2 y $L^{TMS}AlH_2$, en la reducción de enlaces múltiples, donde se observó que éste último fue más suave, probablemente al estar estéricamente más impedido por los grupos silano, además de los fenilos; lo que estableció que sólo se diera reacción con una estequiometría 1:1 de la molécula orgánica insaturada en cuestión, con el dihidruro de aluminio. Un ejemplo claro de esta diferencia se demuestra en la reacción con ΦNCS , ya que al reaccionar con $L^{TMS}AlH_2$, se produce el compuesto $L^{TMS}Al(\Phi NCHS)H$ (**7**), en cambio con AlH_2 se obtiene el compuesto $Al(\Phi NCHS)_2$ (**3**).

Una de las ventajas de las propiedades estéricas de los grupos $Ar = 2,4,6$ -trimetilfenilo, es que facilitan la formación de centros bimetalicos puenteados de oxígeno, esto mediante hidrólisis controlada. Un ejemplo de lo anterior, fue la obtención de los compuestos $L(OH)AlOAl(OH)L \cdot 2\Phi NHCHO$ (**6**) y $L(SH)AlOAl(SH)L$ (**11**), los cuales fueron caracterizados mediante difracción de rayos-X de monocristal.

De las reacciones del dihidruro de aluminio bis(N-trimetilsililimino-difenilfosforanil)-metano con S y Se, se identificó la formación de los productos diméricos $\{HC[P(C_6H_5)_2(NSiMe_3)]_2AlS\}_2$ (**13**) y $\{HC[P(C_6H_5)_2(NSiMe_3)]_2AlSe\}_2$ (**14**).

Se observan diferencias en la reactividad, de los dihidruros de aluminio, en la inserción de calcógenos, ya que el LAlH_2 forma sistemas puenteados y el $\text{L}^{\text{TMS}}\text{AlH}_2$ forma anillos de cuatro miembros, lo que pudiera atribuirse a las diferencias del entorno químico de dichos dihidruros de aluminio.

CAPITULO 5: Sección experimental

Materiales y Reactivos.

Las materias primas fueron adquiridas en Sigma - Aldrich Chemical Co. y en Strem Chemicals Co. utilizándose sin purificación adicional. Los disolventes se destilaron y secaron antes de usarse: tolueno, THF, hexano, pentano (Na⁰/benzofenona). Los disolventes deuterados C₆D₆ (LiAlH₄) y CDCl₃ (CaCl₂) se secaron a través de evaporación y condensación por diferencia de temperatura a -196 °C en una línea swagelok. Todas las operaciones se llevaron a cabo bajo atmósfera de inerte mediante técnicas de Schlenk y caja de guantes.

La síntesis de los ligantes se llevó a cabo con base en la literatura [26, 27], la preparación del alano (AlH₃NMe₃) se llevó a cabo con una modificación a la técnica reportada [28]. El Se rojo se obtuvo tal como se describe en la patente reportada [29].

Métodos Analíticos.

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato MEL-TEMP II con un termopar Fluke 51 KJ y no están corregidos. Los espectros de Infrarrojo se obtuvieron en un Espectrofotómetro Bruker Tensor 27 adquiridos en un intervalo de 4000-3500 cm⁻¹, utilizando la técnica de Reflectancia Difusa con CsI en polvo. Los espectros de masas fueron adquiridos utilizando el método de ionización por impacto electrónico (JEOL JMS - AX505HA, operado a 70 eV). Los espectros de RMN de ¹H (300 MHz), ¹³C (75.5 MHz), ²⁷Al (78.3 MHz), ³¹P (121.6 MHz) y ²⁹Si (59.7 MHz) fueron adquiridos en un equipo JEOL ECLIPSE GX300 a 293 K, utilizando TMS (¹H) como referencia interna y TMS (¹³C), Al(H₂O)⁺³ (²⁷Al) en D₂O, H₃PO₄ (³¹P) al 85% en D₂O, TMS (²⁹Si), como referencias externas. Los núcleos de baja frecuencia fueron desacoplados de protón. Las mediciones de difracción de rayos-X se llevaron a cabo en un difractómetro Bruker-APEX con detector de área y radiación monocromática MoK_α (λ = 0.71073). Las estructuras cristalinas se resolvieron a través de métodos directos (SHELXS-97) [30] y se refinaron por diagonalización de mínimos cuadrados con el programa (SHELXL-97) [31].

3.1 Preparación de los hidruros de aluminio terminales

3.1.1 Síntesis de LAIH₂(1): β -dicetiminato de aluminio (L=HC[(CMe)(NAr)]₂, Ar=2,4,6-Me₃C₆H₂) : A una solución de LH (8.00 g, 23.9 mmol) en tolueno (20 mL) se le agregó vía cánula una solución de AlH₃NMe₃ (2.90 g, 35.9 mmol) en tolueno (52 mL), la mezcla resultante se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 24 h. Los materiales volátiles se retiraron al vacío, el producto crudo se lavó con hexano para obtener LAIH₂ (1) como un precipitado blanco (7.70 g, 89%). p.f. 250–251°C. ¹H RMN (300 MHz; CDCl₃, Me₄Si): δ 1.47 (s, 6H, CH₃), 2.08 (s, 6H, *p*-Ar-Me), 2.31 (s, 12H, *o*-Ar-Me), 4.78 (s, 1H, γ -CH), 6.74 ppm (s ancha, 4H, *m*-Ar-H). ¹³C RMN (75.5 MHz; CDCl₃): δ 18.2 (CH₃), 20.6 (*p*-Ar-Me), 21.8 (*o*-Ar-Me), 95.5 (γ -CH), 129.7, 133.3, 135.5, 139.5 (Ar), 169.4 ppm (C=N). ²⁷Al RMN (78.3 MHz; CDCl₃, Al(H₂O)⁺³): δ 128 ppm ($\omega_{1/2}$ = 2339 Hz). EM-IE: m/z = 361 (M⁺ – H). IR (CsI, RD) $\tilde{\nu}_{as}$ = 1815 cm⁻¹, $\tilde{\nu}_s$ = 1775 cm⁻¹ (AlH₂).

3.1.1 Síntesis de L^{TMS}AlH₂ (2): Bis(N-trimetilsililimino-difenilfosforanil)-metano de aluminio (L^{TMS}=HC[P(C₆H₅)₂(NSiMe₃)]₂) : A una solución de L^{TMS}H (7.50 g, 13.4 mmol) en hexano (80mL) se le agregó vía cánula una solución de AlH₃NMe₃ (2.10 g, 24.5 mmol) en tolueno (35 mL), la mezcla resultante se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 48 h. Los materiales volátiles se retiraron al vacío, el producto crudo se lavó con hexano para obtener L^{TMS}AlH₂ (2) como un polvo color crema (6.60 g, 84%). p.f. 159–160°C. ¹H RMN (300 MHz; C₆D₆, Me₄Si): δ 0.30 (s, 18H, SiMe₃), 1.79 (t, ²J_{HP} = 3.86Hz, 1H, CH), 4.8 (s ancha, 2H, AlH₂), 6.95 (m, 12H, *m*-, *p*-Ar-H), 7.67 ppm (m, 8H, *o*-Ar-H). ¹³C RMN (75.5 MHz; C₆D₆): δ 2.9 (CH₃), 24.7(CH), 130.4, 131.7, 134.8, 136.1 ppm (Ar). ²⁷Al RMN (78.3 MHz; C₆D₆, Al(H₂O)⁺³): δ 129ppm ($\omega_{1/2}$ = 3570 Hz). ³¹P RMN (121.5 MHz; C₆D₆, H₃PO₄ 85%): δ 29.1 ppm. ²⁹Si RMN (59.7MHz; C₆D₆, TMS): δ 3.7 ppm. EM-IE: m/z = 585 (M⁺ – H). IR (CsI, RD) $\tilde{\nu}_{as}$ = 1827 cm⁻¹, $\tilde{\nu}_s$ = 1768 cm⁻¹ (AlH₂).

3.2 Reacciones de reducción

3.2.1 Reacciones con LAIH₂

3.2.1.1 Reacción con Φ -NCS, $\text{LAl}(\Phi\text{NCHS})_2$ (**3**)

Método a. 1 mol de Φ -NCS: A una solución de **1** (0.61 g, 1.67 mmol) en tolueno (10 mL) se le agregó fenilisotiocianato (0.204 mL, 1.67 mmol), la mezcla resultante se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 24 h. Los materiales volátiles se retiraron al vacío obteniéndose una sustancia oleosa la cual se lavó con hexano (10 mL) para obtener el precipitado de **3** (0.39 g, 73% de conversión). p.f. 218–219°C.

Método b. 2 mol de Φ -NCS: A una solución de **1** (1.20 g, 3.31 mmol) en tolueno (18 mL) se le agregó fenilisotiocianato (0.81 mL, 6.62 mmol), la mezcla resultante se dejó en agitación durante 24 h a temperatura ambiente. Los materiales volátiles se retiraron al vacío obteniéndose una sustancia oleosa la cual se lavó con hexano (15 mL) para obtener **3** como un sólido blanco (1.39 g, 67%). p.f. 216–217°C. ^1H RMN (300 MHz; CDCl_3 , Me_4Si): δ 1.67 (s, 6H, CH_3), 2.12 (s ancha, 12H, *o*-Ar-Me), 2.24 (s, 6H, *p*-Ar-Me), 5.23 (s, 1H, γ -CH), 6.34 (s ancha, 4H, *o*-N Φ -H), 6.69 (s, 4H, *m*-Ar-H), 6.99 (s ancha, 6H, *m*-, *p*-N Φ -H), 8.56 ppm (s, 2H, NCH=S). ^{13}C RMN (75.5 MHz; CDCl_3): δ 19.8 (CH_3), 20.7 (*o*-Ar-Me), 24.3 (*p*-Ar-Me), 97.2 (γ -CH), 122.9, 125.4, 127.8 (Φ), 129.4, 134.3, 143.8, 146.5 (Ar), 169.7 (C=N), 183.7 ppm (NCH=S). ^{27}Al RMN (78.3 MHz; CDCl_3 , $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})^{+3}$): δ 30 ppm ($\omega_{1/2}$ = 1519 Hz). EM-IE: m/z = 632 (M^+), 496 ($\text{C}_{30}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{SAl}$). IR (CsI, RD) $\bar{\nu}$ = 1245 cm^{-1} (C=S).

3.2.1.2 Reacción con *t*Bu-NCS

A una solución de **1** (0.50 g, 1.38 mmol) en tolueno (10 mL) se le agregó *tert*-butilisotiocianato (0.36 mL, 2.76 mmol), la mezcla resultante se dejó en agitación durante 24 h a temperatura ambiente. Los materiales volátiles se retiraron al vacío, el producto crudo se lavó con hexano (10 mL). ^1H RMN (300 MHz; C_6D_6 , Me_4Si): δ 1.56 (s, 6H, CH_3), 2.09 (s ancha, 6H, *p*-Ar-Me), 2.30 (s, 12H, *o*-Ar-Me), 4.95 (s, 1H, γ -CH), 6.73 ppm (s ancha, 4H, *m*-Ar-H).

3.2.1.3 Reacción con Me-NCS, $\text{LAl}(\text{MeNCHS})_2$ (**4**)

A una solución de **1** (0.51 g, 1.39 mmol) en tolueno (10 mL) se le agregó metilisotiocianato (0.2 mL, 2.78 mmol), la mezcla resultante se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 24 h. Los materiales volátiles se retiraron al vacío obteniéndose una sustancia

oleosa la cual se lavó con hexano (10 mL) para obtener **4** como un sólido color crema que no fue posible purificar. ^1H RMN (300 MHz; C_6D_6 , Me_4Si): δ 1.55 (s, CH_3), 2.21 (s, *p*-Ar-Me), 2.42 (s, *o*-Ar-Me), 3.1 (s, CH_3N), 5.09 (s, $\gamma\text{-CH}$), 6.77 (s ancha, *m*-Ar-H), 7.90 ppm (s, $\text{NCH}=\text{S}$).

3.2.1.4 Reacción con $\Phi\text{-NCO}$; $\text{LAl}(\Phi\text{NCHO})_2$ (**5**) y $(\text{LAlOH})_2\text{O} \cdot 2\Phi\text{NHCHO}$ (**6**)

(**5**): A una solución de **1** (1.00 g, 2.76 mmol) en tolueno (15 mL) se le agregó fenilisocianato recién destilado (0.60 mL, 5.56 mmol), la mezcla resultante se dejó en agitación durante 4 h a temperatura ambiente. Se evaporó al vacío el disolvente, el producto crudo se recristalizó de una mezcla de *n*-pentano/tolueno (20 mL : 2 mL) a -5°C , obteniéndose cristales color beige (0.63 g, 47%). p.f. $108-110^\circ\text{C}$. ^1H RMN (300 MHz; C_6D_6 , Me_4Si): δ 1.49 (s, 6H, CH_3), 2.04 (s ancha, 12H, *o*-Ar-Me), 2.34 (s, 6H, *p*-Ar-Me), 4.95 (s, 1H, $\gamma\text{-CH}$), 6.48–6.74 (m, 8H, *o*-, *m*-NAr-H), 6.89 (s, 4H, *m*-Ar-H), 7.03 (m, 2H, *p*-N Φ -H), 7.21 ppm (s, 2H, $\text{NCH}=\text{O}$). ^{13}C RMN (75.5 MHz; C_6D_6): δ 18.6 (CH_3), 20.6 (*p*-Ar-Me), 22.1 (*o*-Ar-Me), 96.4 ($\gamma\text{-CH}$), 122.0, 129.2 (Φ), 134.0, 135.5, 139.6, 150.4 (Ar), 155.8 (C=N), 178 ppm ($\text{NCH}=\text{O}$). ^{27}Al RMN (78.3 MHz; C_6D_6 , $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})^{+3}$): δ 35 ppm ($\omega_{1/2} = 215$ Hz). EM-IE: $m/z = 121$ (ΦNHCHO , pico base). IR (CsI, RD) $\tilde{\nu} = 1693$ cm^{-1} (C=O).

(**6**): A una solución de **1** (0.50 g, 1.38 mmol) en tolueno (10 mL) se le agregó fenilisocianato recién destilado (0.15 mL, 1.38 mmol), la mezcla resultante se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 24 h. Se agregó una solución 1M de H_2O en THF (2.07 mL, 2.07 mmol), se mantuvo en agitación durante 4 h, el producto formado *in situ* se aisló por cristalización. p.f. 218°C con descomposición. ^1H RMN (300 MHz; C_6D_6 , Me_4Si): δ -0.64 (s, 2H, $\text{Al}(\text{OH})$), 1.37 (s ancha, 12H, CH_3), 1.77 (s ancha, 12H, *p*-Ar-Me), 2.19 (s ancha, 12H, *o*-Ar-Me), 2.33 (s ancha, 12H, *o*-Ar-Me), 4.82 (s, 2H, $\gamma\text{-CH}$), 6.87 (s ancha, 8H, *m*-Ar-H), 7.8–7.6 (m, 10H, N Φ -H), 8.1 (s, 2H, $\text{NHCH}=\text{O}$), 8.1 ppm (s, 2H, NHCHO) EM-IE: $m/z = 334$ ($\text{M}^+ - 678$, LH), 121 (ΦNHCHO), 93 (121–CO, pico base). IR (CsI, RD) $\tilde{\nu} = 1696$ cm^{-1} (C=O).

3.2.2 Reacciones con $\text{L}^{\text{TMS}}\text{AlH}_2$

3.2.2.1 Reacción con Φ -NCS, $L^{TMS}Al(\Phi NCHS)H$ (7)

A una solución de **2** (0.50 g, 0.85 mmol) en tolueno (10 mL) se le agregó fenilisotiocianato (0.21 mL, 1.7 mmol), la mezcla resultante se dejó en agitación durante 24 h a temperatura ambiente. Los materiales volátiles se retiraron al vacío, el producto crudo se lavó con hexano (3 x 10 mL) y posteriormente con *n*-pentano (3 mL) para **7** como un sólido blanco. p.f. 91.3–93.4°C. 1H RMN (300 MHz; C_6D_6 , Me_4Si): δ 0.26 (s, 18H, $SiMe_3$), 1.82 (t, $^2J_{HP}$ = 2.9 Hz, 1H, CH), 3.27 (t, $^2J_{HP}$ = 13.85 Hz, 1H, CH), 6.11 (d, $^3J_{HH}$ = 6.93 Hz, 2H, *o*-N Φ -H), 6.78 (m, 3H, *m*-, *p*-N Φ -H), 7.09 (m, 12H, *m*-, *p*-Ar-H), 7.66 (m, 4H, *o*-Ar-H), 7.84 (m, 4H, *o*-Ar-H), 9.42 (s, 1H, NCH=S), 9.78 (s, NHCH=S), 11.19 ppm (s, 1H, NHCHS). ^{27}Al RMN (78.3 MHz; C_6D_6 , $Al(H_2O)^{+3}$): δ 62 ppm ($\omega_{1/2}$ = 125 Hz), 107 ppm ($\omega_{1/2}$ = 1350 Hz). ^{31}P RMN (121.5 MHz; C_6D_6 , H_3PO_4 85%): δ 31.7 ppm. IR (CsI, RD) $\tilde{\nu}$ = 1252 cm^{-1} (C=S), $\tilde{\nu}$ = 1776 cm^{-1} (Al–H).

3.2.2.2 Reacción con *t*Bu-NCS, $L^{TMS}Al(t-BuNCHS)H$ (8)

A una solución de **2** (0.50 g, 0.85 mmol) en tolueno (10 mL) se le agregó *tert*-butilisotiocianato (0.22 mL, 1.7 mmol), la mezcla resultante se dejó durante 24 h en agitación a temperatura ambiente. Los materiales volátiles se retiraron al vacío, el producto crudo se lavó con hexano (10 mL) para obtener **8** como un sólido color crema (0.35 g, 59%). p.f. 122–123°C. 1H RMN (300 MHz; C_6D_6 , Me_4Si): δ 0.29 (s, 18H, $SiMe_3$), 1.38 (s, 9H, CMe_3), 1.86 (t, $^2J_{HP}$ = 3.2 Hz, 1H, CH), 6.74 (m, 4H, *p*-Ar-H), 6.87 (m, 8H, *m*-Ar-H), 7.28 (m, 4H, *o*-Ar-H), 8.07 (m, 4H, *o*-Ar-H), 8.0–6.7 (m, 20H, Ar), 9.42 ppm (s, 1H, NCH=S). ^{13}C RMN (75.5 MHz; C_6D_6): δ 2.9 (CH_3), 25.7 (CH-P), 30.4 (*t*-Bu), 129.8, 131.5, 132.2 (Ar), 158.5 ppm (NCH=S). ^{27}Al RMN (78.3 MHz; C_6D_6 , $Al(H_2O)^{+3}$): δ 119 ppm ($\omega_{1/2}$ = 1090 Hz). ^{31}P RMN (121.5 MHz; C_6D_6 , H_3PO_4 85%): δ 29.9 ppm. EM-IE: m/z = 494 ($C_{25}H_{21}N_2P_2Si_2Al$), 416 ($C_{20}H_{30}N_2PSiAlS$), 117 (*t*-BuNHCHS). IR (CsI, RD) $\tilde{\nu}$ = 1274 cm^{-1} (C=S), $\tilde{\nu}$ = 1777 cm^{-1} (Al–H).

3.2.2.3 Reacción con Me-NCS, $L^{TMS}Al(MeNCHS)H$ (9)

A una solución de **2** (0.50 g, 0.85 mmol) en tolueno (10 mL) se le agregó metilisotiocianato (0.12 mL, 1.7 mmol), la mezcla resultante se dejó en agitación durante 24 h a temperatura ambiente. Los materiales volátiles se retiraron al vacío, el producto crudo se lavó con

hexano (10 mL) para obtener **9** como un precipitado blanco (0.139 g, 25%). p.f. 97–99°C. ^1H RMN (300 MHz; C_6D_6 , Me_4Si): δ 0.09 (s, 18H, SiMe_3), 1.73 (t, $^2J_{\text{HP}} = 3.4\text{Hz}$, 1H, CH), 3.52 (s, 3H, CH_3N), 7.02 (m, 12H, *m*-,*p*-Ar-H), 7.67 (m, 8H, *o*-Ar-H), 10.85 ppm (s, 1H, $\text{NCH}=\text{S}$). ^{31}P RMN (121.5 MHz; C_6D_6 , H_3PO_4 85%): δ 31.4 ppm. IR (CsI, RD) $\tilde{\nu} = 1259\text{ cm}^{-1}$ (C=S), $\tilde{\nu} = 1772\text{ cm}^{-1}$ (Al–H).

3.2.2.4 Reacción con $\Phi\text{-NCO}$, $\text{L}^{\text{TMS}}\text{Al}(\Phi\text{NCHO})\text{H}$ (**10**)

A una solución de **2** (0.50 g, 0.85 mmol) en tolueno (12 mL) se le agregó fenilisocianato (0.19 mL, 1.7 mmol), la mezcla resultante se dejó en agitación durante 24 h a temperatura ambiente. Los materiales volátiles se retiraron al vacío, el producto crudo se lavó con hexano (2 x 10 mL) frío (-50°C) y posteriormente con *n*-pentano (5 mL) para obtener el precipitado de **10** como un precipitado crema. ^1H RMN (300 MHz; C_6D_6 , Me_4Si): δ 0.25 (s, SiMe_3), 2.09 (s, CH), 6.9–7.01 (m, *N*Ar-H), 7.08 (m, *m*-, *p*-Ar-H), 7.68 (m, *o*-Ar-H), 8.11 ppm (s, $\text{NCH}=\text{O}$) ^{31}P RMN (121.5 MHz; C_6D_6 , H_3PO_4 85%): δ 30.5 ppm. IR (CsI, RD) $\tilde{\nu} = 1693\text{ cm}^{-1}$ (C=O).

3.3 Reacciones de inserción

3.3.1 Reacciones con LAH_2

3.3.1.1 Reacción de inserción con azufre, $(\text{LAISH})_2\text{O}$ (**11**)

A la mezcla de **1** (0.58 g, 1.6 mmol) y azufre elemental (0.13 g, 4.0 mmol) se le agregó tolueno (10 mL), a la mezcla resultante se le añadieron 2 gotas de HMPA, se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 24 h. Posteriormente se añadió 0.8 mmol (0.8 mL) de una solución 1M de H_2O en THF, se mantuvo en agitación durante 4 h. Se filtró la mezcla de reacción para eliminar el material insoluble, la solución se concentró (2 mL) y se le agregó hexano (2 mL). Se obtuvo **11** como polvo blanco (0.22 g, 34%). ^1H RMN (300 MHz; C_6D_6 , Me_4Si): δ -1.47 (s, 2H, SH), 1.46 (s, 12H, CH_3), 2.05 (s ancha, 12H, *o*-Ar-Me), 2.14 (s ancha, 12H, *o*-Ar-Me), 2.35 (s, 12H, *p*-Ar-Me), 4.91 (s, 2H, $\gamma\text{-CH}$), 6.76 ppm (s, 4H, *m*-Ar-H), 6.82 ppm (s, 4H, *m*-Ar-H). ^{13}C RMN (75.5 MHz; C_6D_6): δ 19.3 (CH_3), 20.6 (*p*-Ar-Me), 22.5 (*o*-Ar-Me), 96.8 ($\gamma\text{-CH}$), 129.3, 133.9, 135.1, 140.7 (Ar), 169.3 ppm (C=N). EM-IE: $m/z = 201$ ($\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}$), 160 ($\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}$). IR (CsI, RD) $\tilde{\nu} = 2726\text{ cm}^{-1}$ (SH).

3.3.1.2 Reacción de inserción con selenio, (LAlSeH)₂Se(**12**)

A la mezcla de **1** (0.50 g, 1.38 mmol) y selenio rojo (0.27 g, 2.75 mmol) se le agregó tolueno (10 mL), la mezcla resultante se dejó en agitación durante 24 h a temperatura ambiente y 1 h a 60°C, se filtró el selenio remanente y los materiales volátiles se retiraron al vacío, el producto crudo se lavó con hexano (10 mL) para obtener un precipitado amarillo pálido de **12** (0.39 g, 30%). p.f. 271–272°C con descomposición. ¹H RMN (300 MHz; C₆D₆, Me₄Si): δ –2.67 (s, 2H, SeH), 1.40 (s, 12H, CH₃), 2.09 (s, 12H, *p*-Ar-Me), 2.36 (s, 12H, *o*-Ar-Me), 4.87 (s, 2H, γ -CH), 6.75 (m, 8H, *m*-Ar-H). EM-IE: *m/z* = 959 (*M*⁺ – H). IR (CsI, RD) ν = 2327 cm⁻¹ (SeH).

3.3.2 Reacciones con L^{TMS}AlH₂

3.3.2.1 Reacción de inserción con azufre, (LAlS)₂ (**13**)

A la mezcla de **2** (0.50 g, 0.85 mmol) y azufre elemental (0.68 g, 2.13 mmol) se le agregó tolueno (10 mL), la mezcla resultante se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 24 h. Los materiales volátiles se evaporaron al vacío, el producto crudo se lavó con hexano (10 mL) para obtener **13** como precipitado crema (0.23 g, 42%). p.f. 95–97°C con descomposición. EM-IE: *m/z* = 675 (L^{TMS}Al₂S₂).

3.3.2.2 Reacción de inserción con selenio, (LAlSe)₂ (**14**)

A la mezcla de **2** (0.50 g, 0.85 mmol) y selenio elemental (0.13 g, 1.7 mmol) se le agregó tolueno (10 mL), la mezcla resultante se dejó en agitación durante 72 h a temperatura ambiente, se filtró el selenio remanente y se evaporó al vacío los materiales volátiles, el producto crudo se lavó con n-hexano (10 mL), para obtener **14** como un polvo amarillo pálido de (0.15 g, 13%). p.f. 164–166°C con descomposición. EM-IE: *m/z* = 826 (L^{TMS}Al₂Se₂).

CAPITULO 6: Referencias

- [1] H. V. R. Dias, W. Jin, R. E. Ratcliff, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6100–6106.
- [2] L. Contreras, A. H. Cowley, F. P. Gabbaï, R. A. Jones, C. J. Carrano, M. R. Bond, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *489*, C1-C3.
- [3] H. S. Isom, A. H. Cowley, A. Decken, F. Sissingh, S. Corbelin, R. J. Lagow, *Organometallics* **1995**, *14*, 2400–2406.
- [4] J. Chai, H. Zhu, H. W. Roesky, Z. Yang, V. Jancik, R. Herbst-Irmer, H. Schmidt, M. Noltemeyer, *Organometallics* **2004**, *23*, 5003–5006.
- [5] L. Bourget-Merle, M. F. Lappert, J. R. Severn, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3031–3065.
- [6] M. T. Gamer, P. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 877–881.
- [7] A. Kasani, R. McDonald, R. G. Cavell, *Organometallics* **1999**, *18*, 3775–3777.
- [8] A. Stasch, M. Ferbinteanu, J. Prust, W. Zheng, F. Cimpoesu, H. W. Roesky, J. Magull, H. Schmidt, M. Noltemeyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5441–5448.
- [9] P. Bataille, M. Paterne, E. Brown, *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, *11*, 1165–1181.
- [10] C. E. Cook, C. E. Twine, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 761–767.
- [11] E. J. Corey, N. M. Weinshenker, T. K. Schaaf, W. Huber, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5675–5679.
- [12] Y. Jacquota, B. Refouvelet, O. Blacque, M. M. Kubicki, A. Xicluna, *Chemistry* **2001**, *4*, 375–380
- [13] M. B. Smith, J. March. *March's Advanced Organic Chemistry. Reactions, Mechanisms, and Structure*. Ed. John Wiley & Sons, Inc. Springer, U. S. A., **2001**, 5a. Ed. pp 1198, 1554-1555.
- [14] C. Cui, H. W. Roesky, H. Hao, H. Schmidt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1815–1817.
- [15] C. Cui, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H. Schmidt, *Organometallics* **1999**, *18*, 5120–5123.
- [16] V. Jancik, M. M. Moya Cabrera, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, D. Neculai, A. M. Neculai, M. Noltemeyer, H. Schmidt. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3508–3512.
- [17] a) K. S. Klimek, J. Prust, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, *Organometallics* **2001**, *20*, 2047–2051. b) C. F. Harlan, E. G. Gillan, S. G. Bott, A. R. Barron, *Organometallics* **1996**, *15*, 5479–5488. c) T. Hirabayashi, K. Inoue, K. Yokota, Y. Ishii, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *92*, 139–145.

- [18] 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.
- [19] N. Kuhn, S. Fuchs, M. Steimann. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1387–1392.
- [20] B. Twamley, N. J. Hardman, P. P. Power. *Acta Cryst.* **E57**, m227–m228.
- [21] P. Laszlo. *NMR of Newly Accessible Nuclei*. V.2 Ed. Academic Press, New York, **1983**.
- [22] E. Pertsch, P. Bühlman, C. Affolter. *Structure determination of organic compounds: tables of spectral data*. Ed. Springer, Alemania, **2000**, pp 280–303.
- [23] G. Bai, H. W. Roesky, J. Li, M. Noltemeyer, H. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5502–5506.
- [24] Y. Peng, G. Bai, H. Fan, D. Vidovic, H. W. Roesky, J. Magull, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1217–1219.
- [25] G. Bai, Y. Peng, H. W. Roesky, J. Li, H. Schmidt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, *10*, 1132–1135.
- [26] P. H. M. Budzelaar, A. B. van Oort, A. G. Orpen, *J. Inorg. Chem.* **1998**, 1485–1494.
- [27] R. Appel, I. Ruppert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *406*, 131–144.
- [28] J. K. Ruff, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2141–2144.
- [29] D. A. Buckley, United States Patent. **1977**, 4,009,249.
- [30] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for Structure Solution, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1990**, *46*, 467–473.
- [31] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.

CAPITULO 7: Parámetros Cristalográficos y Refinamiento de las Estructuras Cristalinas

7.1 LAIH₂:

Fórmula	C ₂₃ H ₃₁ AlN ₂
Peso fórmula	362.48
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Temperatura, K	294(2)
λ , Å	0.71073
<i>a</i> , Å	7.377(2)
<i>b</i> , Å	24.346(4)
<i>c</i> , Å	12.303(3)
α , grados	90
β , grados	96.09(3)
γ , grados	90
<i>V</i> , Å ³	2197(1)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calculada}}$, g cm ⁻³	1.096
μ , mm ⁻¹	0.101
<i>F</i> (000)	784
Tamaño de cristal, mm ³	0.50 x 0.20 x 0.17
Intervalo θ , recolección de datos,	1.67 a 25.36°
Índice de intervalos	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8 -29 ≤ <i>k</i> ≤ 29 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Reflexiones colectadas	18099
Reflexiones independientes (<i>R</i> _{int})	3999 (0.0314)
Datos/constricciones/parámetros	3999 / 1 / 259
GoF en <i>F</i> ²	1.023
<i>R</i> ₁ ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0462, 0.1218
<i>R</i> ₁ ^a <i>wR</i> ₂ ^b (datos totales)	0.0617, 0.1331
Diferencia de longitud pico/hueco, e · Å ⁻³	0.223 / -0.203

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

7.2 L^{TMS}AlH₂:

Fórmula	C ₃₁ H _{40.96} AlCl _{1.04} N ₂ P ₂ Si ₂
Peso fórmula	588.22
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P2₁</i>
Temperatura, K	100(2)
λ , Å	1.54178
<i>a</i> , Å	11.813(1)
<i>b</i> , Å	20.347(1)
<i>c</i> , Å	14.760(1)
α , grados	90
β , grados	112.89(1)
γ , grados	90
<i>V</i> , Å ³	3268(1)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calculada}}$, g cm ⁻³	1.195
μ , mm ⁻¹	2.368
<i>F</i> (000)	1251
Tamaño de cristal, mm ³	0.30 x 0.20 x 0.10
Intervalo θ , recolección de datos,	3.25 a 58.68°
Índice de intervalos	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 22 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Reflexiones colectadas	13553
Reflexiones independientes (<i>R</i> _{int})	8393 (0.0261)
Datos/constricciones/parámetros	8393 / 14 / 728
GoF en <i>F</i> ²	1.037
<i>R</i> ₁ ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0287, 0.0719
<i>R</i> ₁ ^a <i>wR</i> ₂ ^b (datos totales)	0.0299, 0.0797
Diferencia de longitud pico/hueco, e · Å ⁻³	0.228 / -0.294

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

7.3 LAI(ϕ NCHS)₂:

Fórmula	C ₃₇ H ₄₁ AlN ₄ S ₂
Peso fórmula	632.84
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Temperatura, K	173(2)
λ , Å	0.71073
<i>a</i> , Å	10.996(2)
<i>b</i> , Å	15.678(3)
<i>c</i> , Å	19.928(3)
α , grados	90
β , grados	104.49(3)
γ , grados	90
<i>V</i> , Å ³	3326(1)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calculada}}$, g cm ⁻³	1.264
μ , mm ⁻¹	0.219
<i>F</i> (000)	1344
Tamaño de cristal, mm ³	0.44 x 0.44 x 0.29
Intervalo θ , recolección de datos,	1.67 a 25.36
Índice de intervalos	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Reflexiones colectadas	27338
Reflexiones independientes (<i>R</i> _{int})	6069 (0.0414)
Datos/constricciones/parámetros	6069 / 0 / 408
GoF en <i>F</i> ²	1.031
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0417, 0.0977
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (datos totales)	0.0493, 0.1020
Diferencia de longitud pico/hueco, e Å ⁻³	0.358 / -0.203

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

7.4 (LAI(OH))₂O:

Fórmula	C ₄₆ H ₆₀ Al ₂ N ₄ O ₃ , 2(C ₆ H ₅ NHCHO)
Peso fórmula	1013.21
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> ₁
Temperatura, K	173(2)
λ , Å	0.71073
<i>a</i> , Å	12.904(4)
<i>b</i> , Å	13.738(5)
<i>c</i> , Å	18.068(5)
α , grados	90.21(4)
β , grados	91.77(4)
γ , grados	115.25(4)
<i>V</i> , Å ³	2895(2)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{calculada}}$, g cm ⁻³	1.162
μ , mm ⁻¹	0.102
<i>F</i> (000)	1084
Tamaño de cristal, mm ³	0.29 x 0.19 x 0.05
Intervalo grados θ , recolección de datos,	1.13 a 23.31
Índice de intervalos	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Reflexiones colectadas	26817
Reflexiones independientes (<i>R</i> _{int})	8332 (0.0806)
Datos/constricciones/parámetros	8332 / 370 / 782
GoF en <i>F</i> ²	1.000
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0658, 0.1423
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (datos totales)	0.1203, 0.1660
Diferencia de longitud pico/hueco, e · Å ⁻³	0.309 / -0.211

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

7.5 (LAl(SH))₂O:

Fórmula	C ₄₆ H ₆₀ Al ₂ N ₄ OS ₂ , 2(C ₇ H ₈)
Peso fórmula	987.33
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>I</i> 2/ <i>a</i>
Temperatura, K	173(2)
<i>l</i> , Å	0.71073
<i>a</i> , Å	22.857(5)
<i>b</i> , Å	8.707(2)
<i>c</i> , Å	28.967(5)
<i>α</i> , grados	90
<i>β</i> , grados	96.22(3)
<i>γ</i> , grados	90
<i>V</i> , Å ³	5731(2)
<i>Z</i>	4
<i>ρ</i> _{calculada} , g cm ⁻³	1.144
<i>μ</i> , mm ⁻¹	0.165
<i>F</i> (000)	2120
Tamaño de cristal, mm ³	0.34 x 0.21 x 0.18
Intervalo <i>θ</i> , recolección de datos,	1.41 a 25.09
Índice de intervalos	-26 ≤ <i>h</i> ≤ 27 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 34
Reflexiones colectadas	14094
Reflexiones independientes (<i>R</i> _{int})	5046 (0.0730)
Datos/constricciones/parámetros	5046 / 363 / 396
GoF en <i>F</i> ²	1.010
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0599, 0.1385
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (datos totales)	0.1173, 0.1650
Diferencia de longitud pico/hueco, e · Å ⁻³	0.389 / -0.214

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