



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**ESTUDIO ESTRUCTURAL DE SISTEMAS HOMO Y HETERONUCLEARES  
DERIVADOS DE ELEMENTOS DEL GRUPO 13**

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

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. JOSÉ GABRIEL ALEJANDRO GUADARRAMA GÓMEZ

DRA. MÓNICA MERCEDES MOYA CABRERA  
INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CIUDAD DE MÉXICO, JUNIO 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**

ESTUDIO ESTRUCTURAL DE SISTEMAS HOMO Y HETERONUCLEARES  
DERIVADOS DE ELEMENTOS DEL GRUPO 13

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. JOSÉ GABRIEL ALEJANDRO GUADARRAMA GÓMEZ

DRA. MÓNICA MERCEDES MOYA CABRERA  
INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM



Ciudad de México, Junio 2023

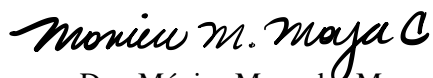
## Jurado asignado

<b>Presidente</b>	Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens
<b>Secretario</b>	Dra. Carmen Ortiz Cervantes
<b>Vocal</b>	Dr. Noé Zúñiga Villarreal
<b>Vocal</b>	Dra. Verónica García Montalvo
<b>Vocal</b>	Dra. Noemí Andrade López

### 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



José Gabriel Alejandro Guadarrama Gómez

## Agradecimientos

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada (CVU: 1102717) para realizar mis estudios de posgrado. Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM (Proyecto IN212222). Agradezco a la DGAPA-UNAM por la beca recibida para la culminación del trabajo escrito.

A la Dra. Mónica Mercedes Moya Cabrera mi más sincero agradamamiento 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.

Agradezco a los miembros del jurado: Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens, Dra. Carmen Ortiz Cervantes, Dr. Noé Zúñiga Villarreal, Dra. Verónica García Montalvo y la Dra. Noemí Andrade López 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  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{27}\text{Al}$  y  $^7\text{Li}$ , 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.

A mi familia por permitirme y apoyarme al continuar con mi formación, María Enriqueta Gómez Maya, Gabriel Guadarrama Vargas y Alicia Paulina Guadarrama Gómez, son mi motivación para continuar día a día con mis metas y superarme.

A las personas que formaron parte de este camino, como compañeros de los laboratorios de inorgánica 1,2 y 4, en especial a Alejandra, Fernanda y Karla, gracias por su amistad, espero tenerlas siempre conmigo.

A Don Alfredo Gómez Muciño  
***“Gratitud, Fidelidad y Respeto”***

# Contenido

1. INTRODUCCIÓN .....	1
2. ANTECEDENTES .....	2
2.1. Hidruros de aluminio.....	2
2.2. Hidroboración reductiva.....	3
2.3. Sistemas dinucleares de aluminio .....	4
2.4 Ligantes derivados de bis(aminofosfinoilo) e iminofosfinoilos .....	5
2.4.1. Diseño de los ligantes de estudio .....	5
3. HIPÓTESIS .....	6
4. OBJETIVOS .....	7
4.1. Objetivo general .....	7
4.2. Objetivos específicos .....	7
5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	7
5.1. Preparación de los ligantes 1a, 1b y 2a .....	7
5.1.1. Caracterización espectroscópica de 1a y 1b.....	8
5.2.1. Caracterización espectroscopia de 2a .....	9
5.3. Preparación de compuestos homodinucleares de aluminio .....	10
5.3.1. Caracterización espectroscópica de 4a .....	11
5.4. Preparación de compuestos heteronucleares de aluminio.....	12
5.4.1. Preparación de compuestos con boro.....	12
5.4.1.1. Caracterización espectroscópica de 5a y 5b.....	12
5.4.1.2. Estructuras cristalinas de 5a y 5b .....	13
5.4.2. Estudio de reactividad del compuesto 5a frente a $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$ .....	14
5.4.2.2. Caracterización espectroscópica de 6a y 7a.....	15
6. CONCLUSIONES .....	16
7. PARTE EXPERIMENTAL .....	16
7.1. Materiales y métodos.....	16
7.2. Materia prima.....	17
7.3. Preparación de los ligantes.....	17
7.3.1. Síntesis de 1a.....	17
7.3.2. Síntesis de 1b.....	17
7.4. Síntesis de 2a.....	17
7.5. Síntesis de 4a.....	18

7.6. Síntesis de 5a.....	18
7.7. Síntesis de 5b.....	18
7.8. Síntesis de 6a.....	18
7.9. Síntesis de 7a.....	18
8. REFERENCIAS.....	19

## TABLA DE FIGURAS, ESQUEMAS Y TABLAS

<b>Figura 1.1.</b> Ligantes propuestos en el proyecto.....	1
<b>Figura 2.1.</b> Compuesto derivado de hidruro de aluminio utilizado sobre hidrobtoración catalítica de CO <sub>2</sub> [5].....	2
<b>Esquema 2.1.</b> Representación de los pasos fundamentales propuestos para la hidrobtoración catalítica reductiva de CO <sub>2</sub> promovida por hidruros de metales del grupo 13 [36].....	3
<b>Esquema 2.2.</b> reactividad de los sistemas reportados por Moya y colaboradores frente a CO <sub>2</sub> [41].....	4
<b>Esquema 2.3.</b> Mecanismo propuesto durante la metátesis entre enlaces Al—O y B—H [42].....	5
<b>Figura 2.2.</b> Sistemas derivados de calcogenofosfinoilaminas sintetizados por Moya y colaboradores [8].....	5
<b>Figura 2.3.</b> Factores por considerar dentro de la construcción de los ligantes y las modificaciones que generan.....	6
<b>Figura 2.4.</b> Ligantes propuestos en el proyecto.....	6
<b>Esquema 5.1.</b> Síntesis de <b>1a</b> y <b>1b</b> .....	7
<b>Figura 5.1.</b> Espectro de IR(ATR) de <b>2a</b> en C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> a 300 MHz.....	9
<b>Figura 5.2.</b> Espectro RMN <sup>1</sup> H de <b>2a</b> en C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> a 300 MHz.....	10
<b>Esquema 5.3.</b> Síntesis del compuesto homodinuclear de aluminio <b>4a</b> .....	10
<b>Figura 5.3.</b> Espectro de IR(ATR) de <b>4a</b> (negro) comparado con el espectro de <b>2a</b> (lila)...	11
<b>Esquema 5.4.</b> Ruta sintética de los ligantes <b>5a</b> y <b>5b</b> .....	12
<b>Figura 5.4.</b> Representación de la estructura cristalina de <b>5a</b> y <b>5b(α)</b> con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno (con excepción de los de los grupos NH y BH <sub>3</sub> ) han sido eliminados para efectos de claridad.....	13
<b>Tabla 5.1.</b> Parámetros geométricos selectos [(Å, °) para <b>5a</b> , <b>5b(α)</b> y <b>5b(β)</b> .....	14
<b>Esquema 5.5.</b> Síntesis propuesta para compuesto heteronuclear Al/B.....	14
<b>Figura 5.5.</b> Espectros de IR(ATR) de <b>7a</b> (negro), <b>6a</b> (rojo) y <b>5a</b> (lila).....	16



## 1. INTRODUCCIÓN

Los hidruros de elementos representativos han mostrado ser alternativas para reacciones catalíticas de  $\text{CO}_2$ , como una variante económica y con una reactividad similar comparada con los hidruros de metales de transición [1]–[3],

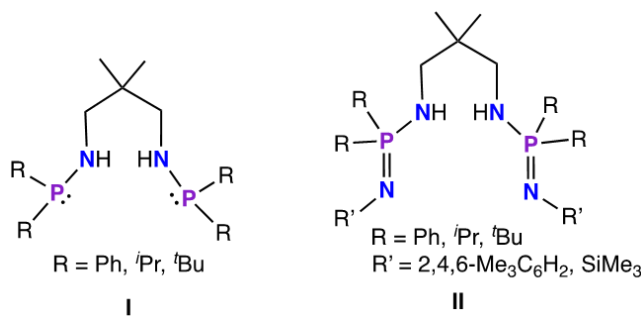
En ese sentido, se ha documentado el uso de derivados hidruros de aluminio en la hidrobtoración reductiva de  $\text{CO}_2$  tanto de manera estequiométrica [4] como de manera catalítica [5]. En dichos estudios se hace especial énfasis al diseño, construcción y síntesis de los ligantes que anclan estos compuestos de aluminio.

En este contexto, existe interés en el desarrollo de sistemas dinucleares de aluminio, los cuales han mostrado mejorar las propiedades catalíticas de los sistemas mononucleares análogos [6], [7].

No obstante, uno de los retos a los que se enfrenta la síntesis de este tipo de compuestos es controlar su estado de agregación. Por lo que se busca obtener ligantes capaces de formar sistemas hidruros de aluminio homo- y heteronucleares, con potencial catalítico para la hidrobtoración reductiva de  $\text{CO}_2$ .

En este sentido, nuestro grupo de investigación recientemente informó sobre la preparación de ligantes de tipo fosfinoilaminas capaces de estabilizar complejos dinucleares de aluminio.[8] Sin embargo, los grupos  $\text{P}=\text{O}$  presentes en estos ligantes no permitieron la obtención de hidruros de aluminio dinucleares. No obstante, cambiando los grupos fosfinoilo  $\text{P}=\text{O}$  por grupos fosfaceno  $\text{P}=\text{NR}'$ , es posible obtener ligantes capaces de estabilizar sistemas dinucleares de hidruros de aluminio. En este tenor, se ha informado que el uso de estos ligantes con grupos  $\text{R}_2\text{P}=\text{NR}'$  lo suficientemente voluminosos impiden reacciones de asociación [9], formando sistemas discretos. Asimismo, el diseño de los ligantes de tipo I también pueden en principio incorporar grupos boranos en forma de aductos y posteriormente incorporar los hidruros de aluminio a través de reacciones ácido-base.

En este proyecto se propone la síntesis y el estudio estructural de hidruros homodinucleares de aluminio y heteronucleares de aluminio y boro anclados con ligantes de tipo aminofosfinas I y II (Figura 1.1).



**Figura 1.1.** Ligantes propuestos en el proyecto

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1. Hidruros de aluminio

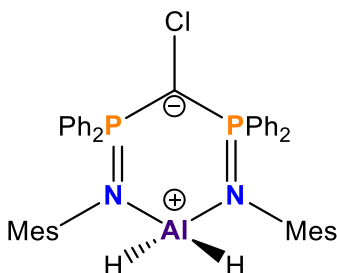
A pesar de la importancia de estos hidruros en síntesis, particularmente como precursores para obtener otros hidruros metálicos o como agentes reductores para una gran variedad de sustratos orgánicos e inorgánicos, su química no ha sido estudiada tan ampliamente [10]. El número reducido de informes sobre complejos de hidruros de los metales representativos comparados con los metales de transición [11]–[15], puede relacionarse con su relativa inestabilidad térmica, así como la sensibilidad al aire y al agua de los hidruros, lo cual hace difícil su síntesis y caracterización. No obstante, a través del diseño de ligantes adecuados, se ha logrado estabilizar diversos hidruros de aluminio, los cuales han encontrado aplicación como precursores para la obtención de materiales sólidos con propiedades ópticas o eléctricas especiales o como agentes reductores selectivos [16]–[18].

Los fragmentos  $\text{AlH}_n$  tienden a formar puentes Al-H-Al, llevando a la formación de especies diméricas, oligoméricas o poliméricas. El alano,  $\text{AlH}_3$ , forma una estructura polimérica mientras que su aducto  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  es una molécula discreta, la cual ha demostrado mayor utilidad, en síntesis, debido a su mayor estabilidad térmica y solubilidad en disolventes orgánicos comunes comparado con otras fuentes de hidruros de aluminio.[19]

Los hidruros de aluminio suelen reaccionar como nucleófilos, con la inserción del ion hidruro a especies insaturadas o con una diferencia de electronegatividad notable (como los grupos carbonilo) [20]. Debido a este comportamiento, el estudio de la química de los hidruros de aluminio se ha visto dominado por su actividad como agentes reductores estequiométricos.

Además, el aluminio es un metal abundante, económico y un ácido de Lewis; que se presenta como una alternativa al uso de los metales de transición y a sus hidruros [21], [22], donde sus hidruros presentan actividad catalítica sobre grupos insaturados a través de reacciones de hidrosililación [23] e hidroboración [5], [24], [25], así como en la generación, aprovechamiento y almacenamiento de hidrógeno [26]–[28].

De particular relevancia han resultado los hidruros de aluminio soportados en sistemas con enlaces iluro PN ( $\text{P}=\text{N} \leftrightarrow \text{P}^+-\text{N}^-$ ) [ $\text{ClC}-(\text{PPh}_2\text{NMe})_2\text{AlH}_2$ ] (**Figura 2.1**). Este tipo de enlace promueve una fuerte transferencia electrónica hacia el centro metálico [29], aumentando con ello la capacidad donativa del metal sobre su hidruro [30], por lo que estos sistemas muestran su versatilidad como catalizador de  $\text{CO}_2$  en reacciones de hidroboración al formar distintos derivados de boro y dióxido de carbono.



**Figura 2.1.** Compuesto derivado de hidruro de aluminio utilizado sobre hidroboración catalítica de  $\text{CO}_2$  [5]

## 2.2. Hidroboración reductiva

Las reacciones de hidroboración son ejemplos clásicos de reducción de sistemas insaturados y/o formación de productos o grupos funcionales como alcoholes, amidas o halogenuros por mencionar algunos ejemplos [31], [32].

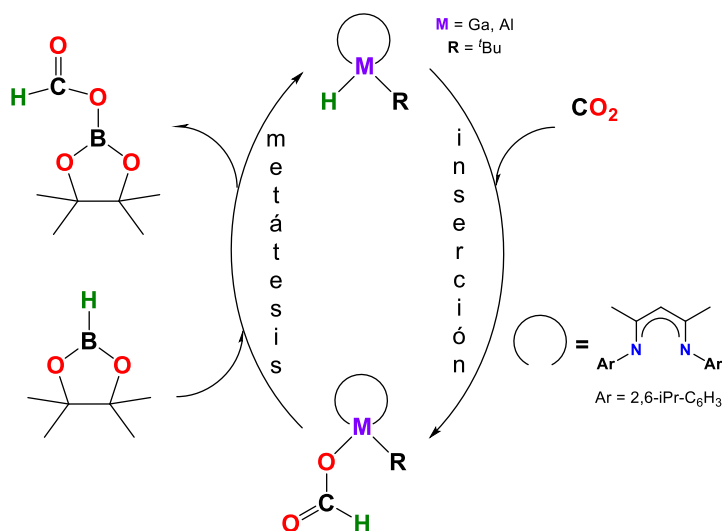
Dentro de las aplicaciones de las reacciones de hidroboración se encuentra la reducción estequiométrica del  $\text{CO}_2$ , la cual ha demostrado tener la posibilidad de formar sistemas catalíticos al utilizar compuestos de hidruros de metales del grupo 13 [33]–[35].

Uno de los desafíos en el desarrollo de la catálisis con boranos e hidruros metálicos incluyen una regeneración ineficiente del catalizador (causada por la afinidad del catalizador por el producto).

Los trabajos de Aldridge y colaboradores representan un ejemplo de esta limitante en la hidroboración catalítica del  $\text{CO}_2$  [36]. En estos trabajos se utilizaron hidruros de galio y aluminio basados en ligantes  $\beta$ -dicetimidinas. Los autores distinguen dos momentos críticos en esta propuesta:

- i) la inserción del  $\text{CO}_2$  al enlace M–H
- ii) la metátesis cuando se agrega el borano para regenerar el enlace M–H (**Esquema 2.1**).

Los resultados con galio mostraron valores de TOF =  $2.5 \text{ h}^{-1}$  mientras que no procede con el compuesto análogo con aluminio. Este comportamiento contrasta con la polaridad del enlace Al–H, la cual es mayor que la del enlace Ga–H y que queda en evidencia en la actividad catalítica de los hidruros de aluminio con aldehídos y cetonas [37]–[39].



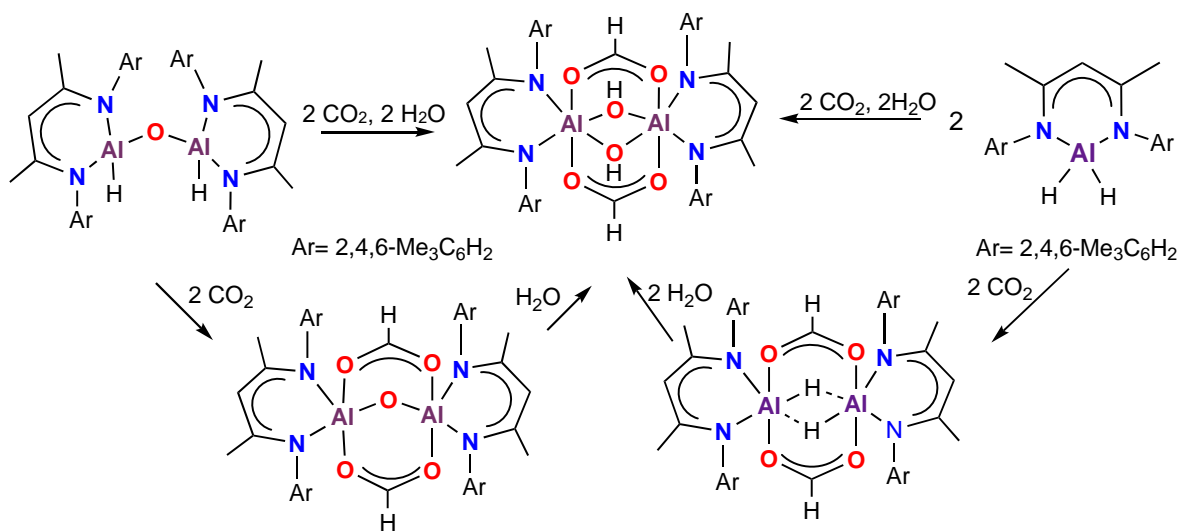
**Esquema 2.1.** Representación de los pasos fundamentales propuestos para la hidroboración catalítica reductiva de  $\text{CO}_2$  promovida por hidruros de metales del grupo 13 [36]

Los autores justifican este comportamiento donde se retiene el enlace Al–O en todas sus reacciones, considerando que la metátesis Al–O/B–H no está termodinámicamente favorecida ( $>120 \text{ kJmol}^{-1}$ ) [40].

Lo anterior plantea como alternativa el diseño de sistemas que no formen agregados moleculares al sintetizarlos y además que sean capaces de realizar las transformaciones necesarias en la reducción de  $\text{CO}_2$  mediante reacciones de hidroborcación, anclando dos centros metálicos que mejoren su capacidad catalítica.

### 2.3. Sistemas dinucleares de aluminio

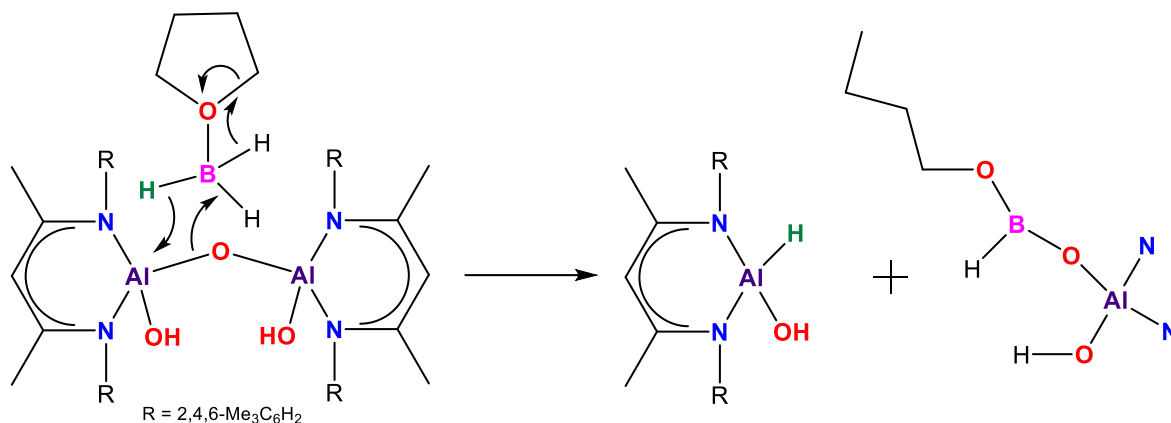
Como antecedente directo, nuestro grupo de investigación estudió la reactividad de hidruros de aluminio y de alumoxanos anclados con ligantes  $\beta$ -dicetiiminas frente a  $\text{CO}_2$ , produciendo los formiatos dinucleares de aluminio [41]. (**Esquema 2.2**)



**Esquema 2.2.** reactividad de los sistemas reportados por Moya y colaboradores frente a  $\text{CO}_2$  [41]

Estos sistemas formaban formiatos de aluminio altamente cristalinos, pero poco solubles en disolventes orgánicos, lo que limitó su aprovechamiento al dificultar el estudio de la reacción de metátesis Al–O/B–H y por consiguiente culminar la reacción de hidroborcación reductiva del  $\text{CO}_2$ .

En sistemas similares, fue sustentada la posibilidad de la regeneración del enlace Al–H dentro de nuestro grupo de investigación, en donde se mostró que uno de los subproductos mayoritarios de la reacción entre un alumoxano dimetálico y el complejo  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$  era la formación de un compuesto hidroxido-hidruro (**Esquema 2.3**) que cabe mencionar no sucedía lo mismo con su análogo de galio [42]. Consecuentemente, los sistemas dinucleares de aluminio tendrían apropiadamente diseñados tendría la capacidad de llevar a cabo reacciones de metátesis Al–O/B–H similares a las del ejemplo anterior.



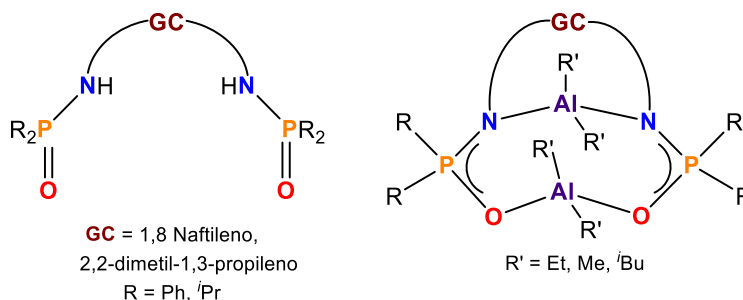
**Esquema 2.3.** Mecanismo propuesto durante la metátesis entre enlaces Al–O y B–H [42]

### 2.4 Ligantes derivados de bis(aminofosfinoilo) e iminofosfinoilos

El estudio de compuestos de coordinación de Al ha estado dominado por ligantes de anclaje con átomos donadores O,O, N,N y N,O derivados de amidinas y  $\beta$ -dicetiiminas [43].

Esto contrasta en gran medida con los ejemplos informados sobre complejos de aluminio anclados con ligantes conteniendo donadores N y grupos P=O en sistemas derivados de grupos fosfinoilo.

En este tenor, nuestro grupo de investigación informó recientemente sobre la síntesis de compuestos de coordinación dinucleares de aluminio obtenidos con ligantes de tipo bis(fosfinoilaminas) (**Figura 2.3**) [8].

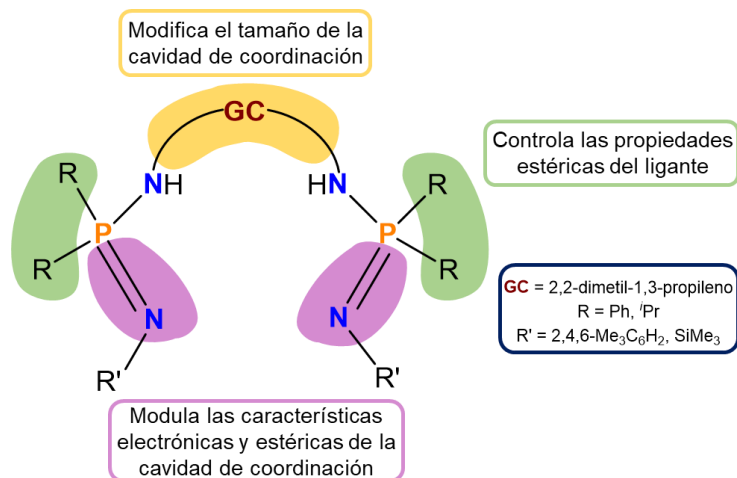


**Figura 2.2.** Sistemas derivados de calcogenofosfinoilaminas sintetizados por Moya y colaboradores [8]

Estos sistemas fueron utilizados como iniciadores sobre la polimerización por apertura de anillo de ésteres cíclicos, lo cual nos da un indicio que los ligantes soportan transformaciones de sustratos orgánicos.

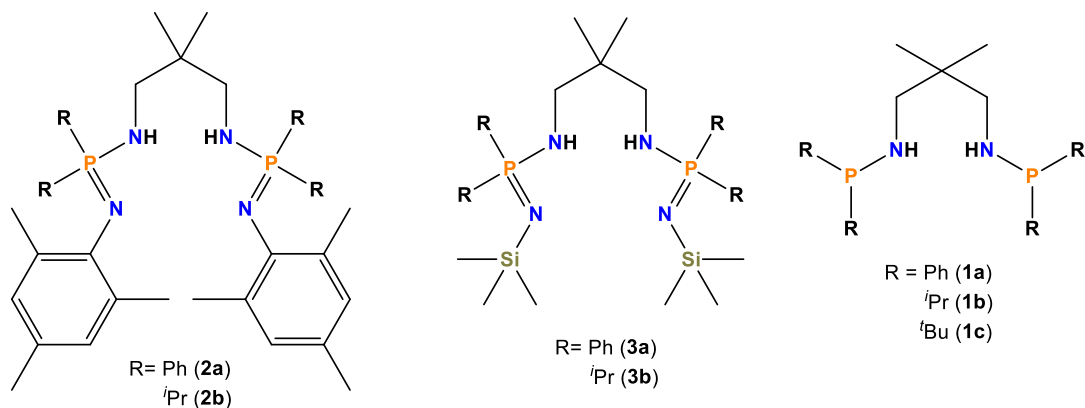
#### 2.4.1. Diseño de los ligantes de estudio

El diseño de los ligantes tiene como objetivo controlar ensamblar sistemas dinucleares de aluminio con potencial para el estudio de reacciones de hidrobación reductiva de CO<sub>2</sub> en énfasis en la metátesis Al–O/B–H. En este sentido, los factores que afectan la formación de complejos de hidruros de aluminio, tales como la flexibilidad y el ángulo de mordida de la cavidad de coordinación se enlistan en la **Figura 2.3**.



**Figura 2.3.** Factores por considerar dentro de la construcción de los ligantes y las modificaciones que generan

Consecuentemente, este proyecto apunta hacia la síntesis de hidruros de aluminio homodinucleares utilizando los ligantes de tipo II (**2a**, **2b**, **3a** y **3b**) y sistemas heteronucleares de hidruros de aluminio y boro utilizando el ligante de tipo I (**1a-c**) (**Figura 2.5**)



**Figura 2.4.** Ligantes propuestos en el proyecto

Los sistemas homodinucleares y heteronucleares propuestos presentan características estructurales apropiadas para ser considerados candidatos como ageneres reductores de  $\text{CO}_2$ .

### 3. HIPÓTESIS

Los ligantes derivados de bis(aminofosfinoilo) y iminofosfinoilo cuentan con una flexibilidad y tamaño de la cavidad de coordinación que favorece la formación de compuestos de coordinación dinucleares con aluminio.

El grado de agregación de los sistemas dihidruro estará controlado por los grupos R (R = Ph, *i*Pr) unidos al átomo de fósforo.

Los sistemas dinucleares de hidruros de aluminio tenderán a favorecer las reacciones de transferencia de grupos hidruro de los boranos a los centros de aluminio.

## 4. OBJETIVOS

### 4.1. Objetivo general

Sintetizar y realizar un estudio estructural a complejos derivados de hidruros de aluminio dinucleares con ligantes bis(aminofosfinoilo) e iminofosfinoilo, **1(a, b y c)** y **2(a y b)**, **3(a y b)** respectivamente.

### 4.2. Objetivos específicos

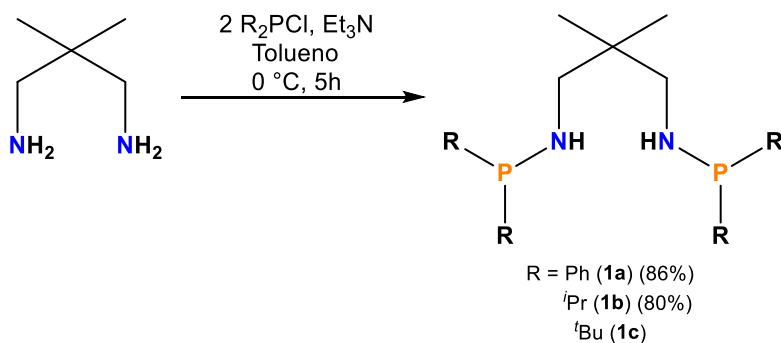
- 1) Desarrollar estrategias de síntesis dirigidas a la preparación de los ligantes derivados de aminofosfinoilo (tipo 1) e iminofosfinoilo (tipo 2).
- 2) Desarrollar estrategias sintéticas dirigidas al ensamblaje de hidruros homodinucleares de aluminio a partir de los ligantes de tipo 1 y heteronucleares a partir de ligantes de tipo 2.
- 3) Caracterizar estructuralmente los compuestos obtenidos utilizando técnicas analíticas comunes (IR(ATR), RMN multinuclear, espectrometría de masas y en caso de obtener monocristales a través de estudios de difracción de rayos X).

## 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 5.1. Preparación de los ligantes **1a**, **1b** y **2a**

La síntesis de los ligantes se planteó en dos pasos, empezando por la formación de la amifosfina y posteriormente oxidar el P(III) a P(V) mediante una oxidación de Staudinger [44].

Para la síntesis de los ligantes de tipo 1 se planteó la reacción entre el 2,2 dimetil-1,3-diaminopropano y una clorofosfina ( $R_2PCl$   $R = Ph, ^iPr, ^tBu$ ), con modificaciones a la metodología informada por Broomfield y colaboradores [45]. (**Esquema 5.1**)



**Esquema 5.1.** Síntesis de **1a** y **1b**

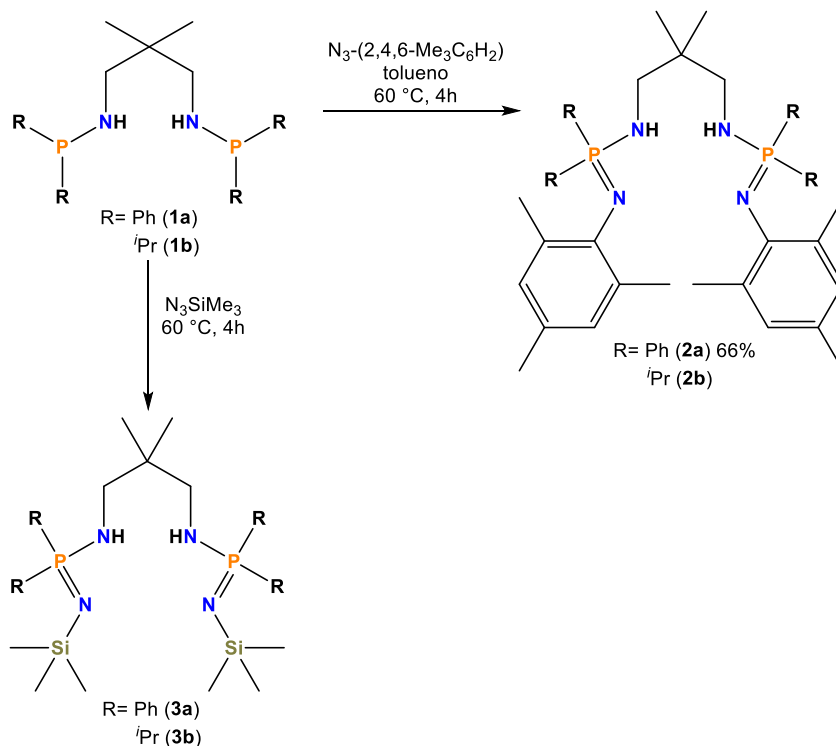
Los compuestos **1a** y **1b** se obtuvieron como aceites incoloros solubles en disolventes orgánicos comunes (acetona, tolueno, éter etílico y benceno) con rendimientos del 86% y 80%, respectivamente. El compuesto **1a** tiende a solidificar con el tiempo como se reporta en el trabajo de Broomfield y colaboradores [46]. La pureza de los compuestos se confirmó mediante experimentos de IR(ATR) y RMN de  $^1H$  y  $^{31}P$ . Por otra parte, no se logró aislar **1c** en forma pura, observándose una mezcla compleja.

Adicionalmente, la reacción de **1a** con la mesitil azida [47] en tolueno a 60 °C por 4 h utilizando una relación molar 1:2, produjo el compuesto **2a** con 66% de rendimiento (**Esquema 5.2**). Se modificó el tiempo de reacción para intentar mejorar el rendimiento de **2a** pero se obtuvo con un rendimiento del 44% y con una mayor cantidad de subproductos.

Esto sugiere que el tiempo de reacción es fundamental para el rendimiento y pureza del producto.

El ligante **2a** se obtuvo como un sólido naranja estable al aire y soluble en tolueno, éter y benceno e insoluble en hexano. El compuesto **2a** se caracterizó a través de espectroscopia de IR(ATR), espectrometría de masas y RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$ .

Por otra parte, **1b** reacciona con la mesitil azida para formar una mezcla de productos de los cuales se distingue la presencia de **2b** pero no se logró aislar pura. Una causa de ello podría ser el mayor impedimento estérico de los grupos isopropilos enlazados a los átomos de P en **1b**, comparados con los grupos fenilo presentes en **1a**.



**Esquema 5.2.** Síntesis de los ligantes

Asimismo, intentos para obtener **3a** y **3b** a partir de la reacción de la trimetilsilil azida con **1a** y **1b**, respectivamente; resultaron infructuosos. Se realizaron modificaciones en las condiciones de reacción (disolvente, temperatura y tiempo) sin lograr obtener los productos esperados, observándose productos de oxidación de la fosfina o la formación de subproductos con enlaces P–P, evidenciado a través de estudios de difracción de rayos X de monocristal.

### 5.1.1. Caracterización espectroscópica de **1a** y **1b**

Los espectros de IR(ATR) de **1a** y **1b** mostraron la banda de estiramiento  $\nu$  N–H en  $\tilde{\nu}$  3318  $\text{cm}^{-1}$  y 3297  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente; sugiriendo la presencia de aminas secundarias.

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **1a** en  $\text{C}_6\text{D}_6$  exhibió las señales características de grupos fenilo enlazados a un átomo de fósforo en  $\delta$  7.48 (8H) para los átomos de hidrógenos *orto* y  $\delta$  7.16 ppm (12H) para los átomos de hidrógeno en posiciones *meta* y *para*. Los grupos metilo correspondientes al esqueleto del grupo conector 2,2-dimetilpropano se observan como una señal sencilla en  $\delta$  0.69 ppm (6H) mientras que los metilenos ( $\text{CH}_2$ ) se observan



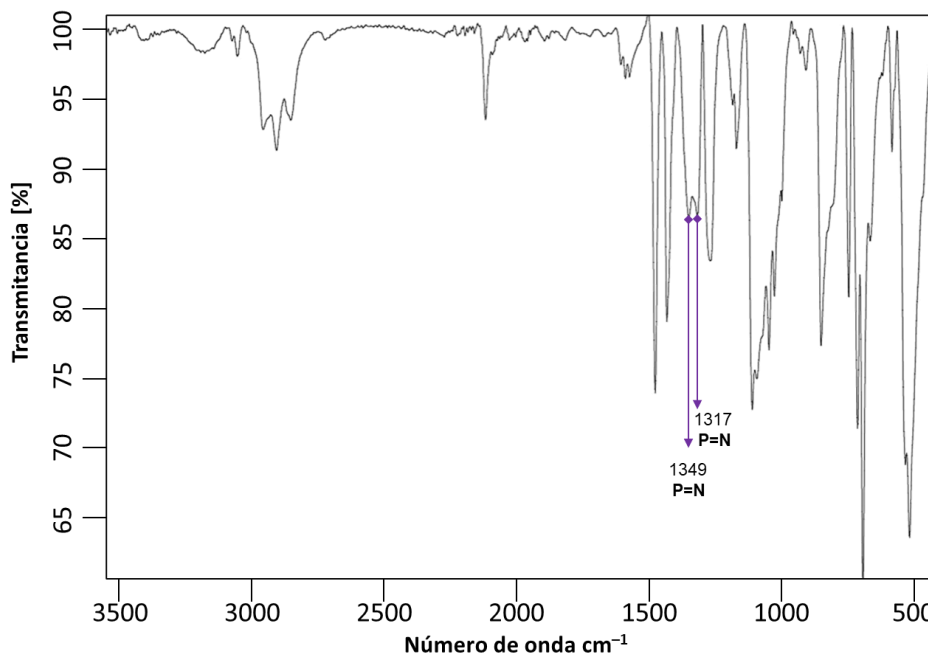
en  $\delta$  2.81 ppm (4H). Además, los grupos NH se presentan como una señal ancha en  $\delta$  2.00 ppm (2H).

Adicionalmente, en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **1b** en  $\text{C}_6\text{D}_6$  los grupos metilo y metino pertenecientes a los isopropilos enlazados a la fosfina se encuentran en  $\delta$  1.03 ppm (24H) y  $\delta$  1.58 ppm (4H), respectivamente. Por otra parte, las señales correspondientes al grupo conector se encuentran de la siguiente forma: los metilos en  $\delta$  0.78 ppm (6H), los metinos en  $\delta$  2.73 ppm (4H) y los grupos amino en  $\delta$  2.45 ppm (2H).

Finalmente, los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de **1a** y **1b** en  $\text{C}_6\text{D}_6$  exhiben una señal sencilla en  $\delta$  42.6 y 67.8 ppm, respectivamente.

### 5.2.1. Caracterización espectroscopia de 2a

El espectro de masas (IE) de **2a** exhibe el ion molecular [ $M^+$ ] en 736  $m/z$  mientras que el espectro de IR(ATR) mostró las bandas de estiramiento características del enlace doble  $\nu$  P=N en  $\tilde{\nu}$  1317 y  $\tilde{\nu}$  1349  $\text{cm}^{-1}$  [48], [49]. (**Figura 5.1**)



**Figura 5.1.** Espectro de IR(ATR) de **2a** en  $\text{C}_6\text{D}_6$  a 300 MHz

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **2a** en  $\text{C}_6\text{D}_6$ , exhibió el mismo patrón de señales características de los grupos difenilfosfinoilo discutidos para **1a** con diferencias de 0.3 ppm a campos más bajos para los hidrógenos *orto* y de 0.1 ppm a campos más altos para los hidrógenos *meta* y *para*. Adicionalmente, se observa la presencia del grupo mesitilo, evidenciado por la presencia de las señales correspondientes a los grupos metilos, los cuales aparecen como una sola señal en  $\delta$  2.27 ppm (18H) mientras que los hidrógenos correspondientes a las posiciones *orto* del anillo aromático se observa en  $\delta$  6.89 ppm (4H) (**Figura 5.2**).

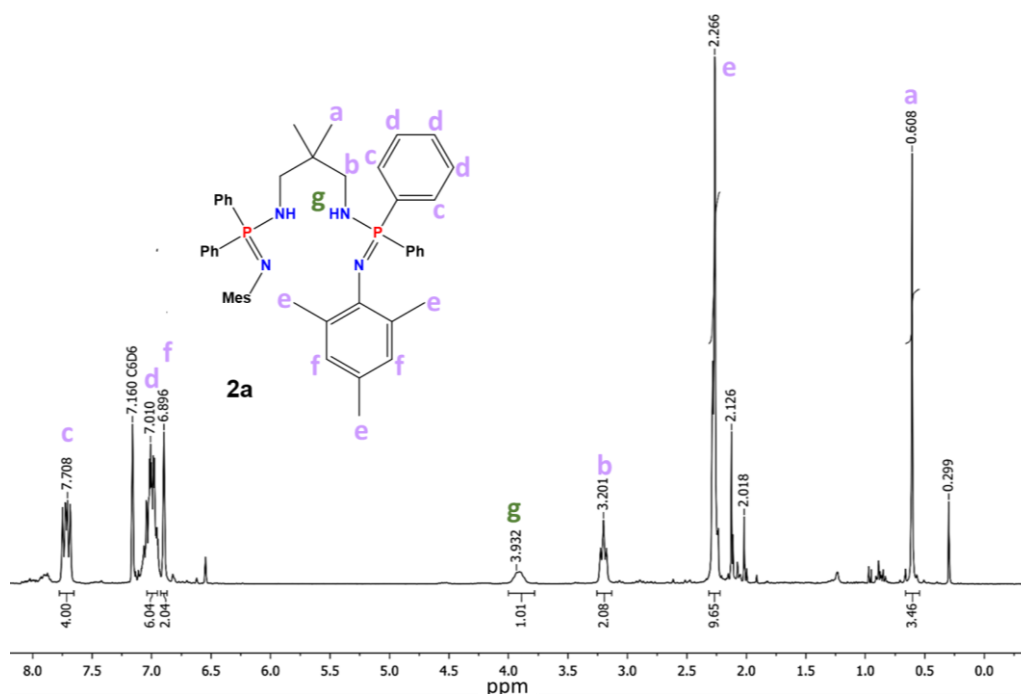


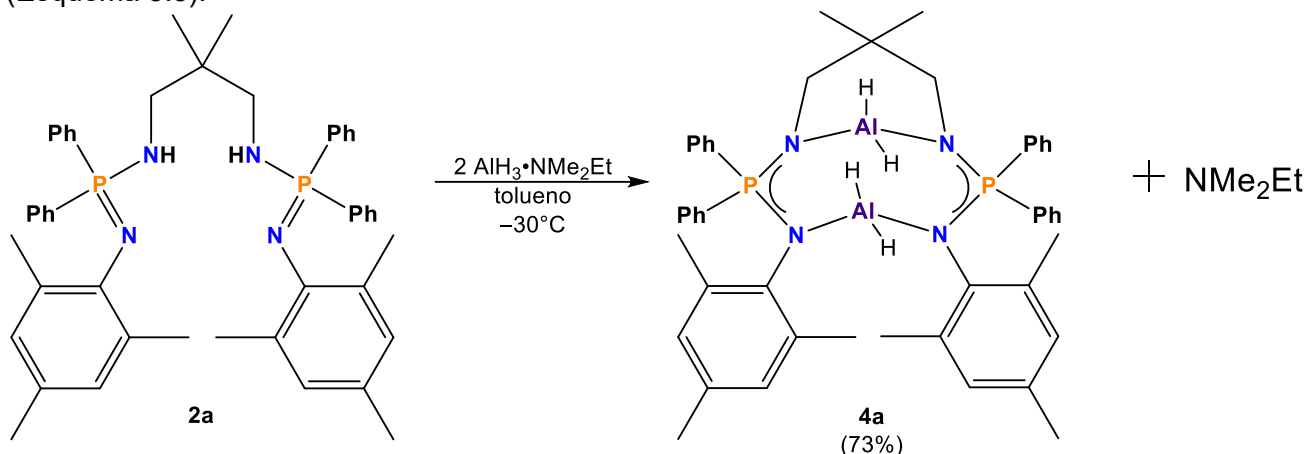
Figura 5.2. Espectro RMN  $^1\text{H}$  de **2a** en  $\text{C}_6\text{D}_6$  a 300 MHz

Aunado a lo anterior, el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de **2a** en  $\text{C}_6\text{D}_6$  exhibe una señal sencilla en  $\delta -1.8$  ppm asociado a estructuras similares con P(V).

### 5.3. Preparación de compuestos homodinucleares de aluminio

Como resultado de las dificultades en la síntesis de los ligandos **2b**, **3a** y **3b**, el ligando **2a** fue el único utilizado para el estudio de reactividad de la formación de los hidruros de aluminio planteados inicialmente.

Se llevó a cabo la reacción de protonólisis entre el ligando **2a** y el  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$  en tolueno a  $-30^\circ\text{C}$ , utilizando una relación molar 1:2, permitiendo aislar el compuesto dinuclear **4a** (Esquema 5.3).



Esquema 5.3. Síntesis del compuesto homodinuclear de aluminio **4a**

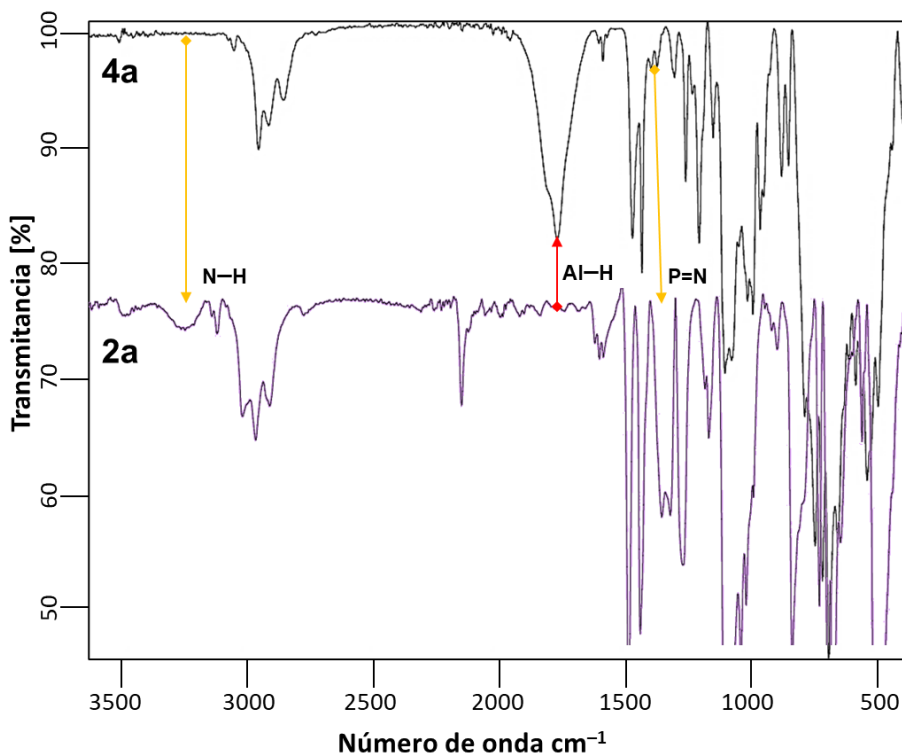
El compuesto **4a** se obtuvo como un sólido blanco con 73% de rendimiento, siendo una especie sensible al aire y poco soluble en disolventes orgánicos comunes como tolueno, benceno e insoluble en hexano y pentano.

### 5.3.1. Caracterización espectroscópica de 4a

El compuesto **4a** fue caracterizado por espectroscopía de infrarrojo (ATR) y RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$ .

El espectro de IR(ATR) de **4a** exhibe una banda ancha en  $\tilde{\nu}$   $1770\text{ cm}^{-1}$ , que se relaciona con el estiramiento Al–H de compuestos que contienen hidruros de aluminio, lo que confirma la existencia de los grupos Al–H.

Contribuyendo a esto, las bandas identificadas para el enlace doble P=N en  $\tilde{\nu}$   $1376\text{ cm}^{-1}$  y en  $\tilde{\nu}$   $1405\text{ cm}^{-1}$  son de menor intensidad y se encuentran a números de onda más grandes, lo que respaldaría la deslocalización de la carga dentro de la molécula en la unidad N–P–N. Además, la ausencia de la banda correspondiente al estiramiento N–H (presente en el  $3243\text{ cm}^{-1}$  en ligante **2a**) confirma la desprotonación del ligante (**Figura 5.3**).



**Figura 5.3.** Espectro de IR(ATR) de **4a** (negro) comparado con el espectro de **2a** (lila)

El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de **4a** en  $\text{C}_6\text{D}_6$ , exhibe una señal sencilla en  $\delta$  41.9 ppm, dando un desplazamiento de más de 50 ppm a campos más bajos comparado con **2a**.

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **4a** en  $\text{C}_6\text{D}_6$  muestra la ausencia de las señales correspondientes al grupo amino y se observa el desdoblamiento de las señales en el área correspondiente a los metilos del grupo conector, lo que sugiere un cambio en el ambiente químico y en la flexibilidad del fragmento del ligante. Cabe mencionar que además de la presencia de **4a**, se observa la presencia de  $\text{NMe}_2\text{Et}$  procedente del  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$ . Los intentos por recrystallizar **4a** en distintos disolventes y mezclas de estos, probó ser improductivo.

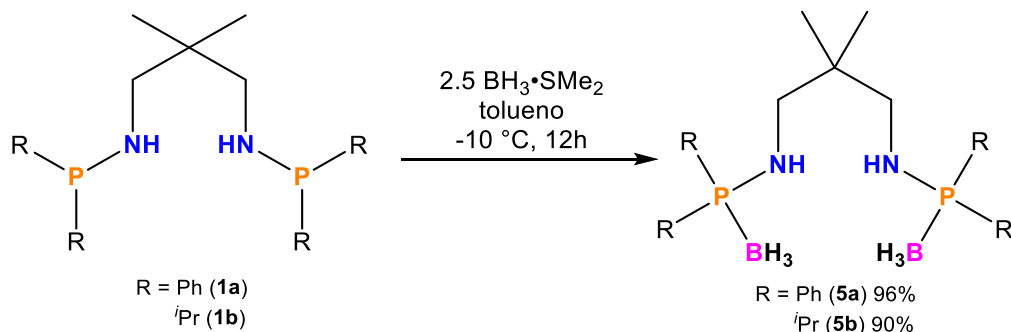
#### 5.4. Preparación de compuestos heteronucleares de aluminio

Como consecuencia de la dificultad de aislar los sistemas homodinucleares de aluminio, se dirigió el uso de los ligantes de tipo 1 (**1a** y **1b**) para la construcción de sistemas heterodinucleares Al/B.

Esta propuesta busca incorporar primeramente un grupo borano a la estructura para una posterior inclusión de los hidruros de aluminio, formando un sistema que ya incluyera los dos elementos. Esto con miras a obtener sistemas que incluyeran un grupo borano además de un grupo AlH<sub>2</sub> para probar su reactividad en la hidroboreación de CO<sub>2</sub>.

##### 5.4.1. Preparación de compuestos con boro

La síntesis de los compuestos con boro se planteó con la adición del complejo BH<sub>3</sub>·SMe<sub>2</sub> a una solución de los precursores fosforilados (**1a** y **1b**) en tolueno por 12 horas, usando una relación 2.5:1 con respecto a las materias primas ya mencionados. (Esquema 5.4)



Esquema 5.4. Ruta sintética de los ligantes **5a** y **5b**

Los compuestos **5a** y **5b** se obtuvieron como sólidos blancos sensibles al aire, con un rendimiento del 96% y 90%, respectivamente; son solubles en tolueno, benceno y cloroformo e insolubles en hexano.

Los compuestos **5a** y **5b** fueron caracterizados por las técnicas analíticas comunes: espectroscopía de IR(ATR) y RMN de <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P y de <sup>11</sup>B, espectrometría de masas, análisis elemental (IE) y también por estudios de difracción de rayos X de monocristal.

##### 5.4.1.1. Caracterización espectroscópica de **5a** y **5b**

En el espectro de IR(ATR) de **5a** se observa la banda correspondiente al estiramiento  $\nu$  N—H en  $\tilde{\nu}$  3338 cm<sup>-1</sup>. Además, se observa en  $\tilde{\nu}$  2382 cm<sup>-1</sup> y en  $\tilde{\nu}$  869 cm<sup>-1</sup> las señales correspondientes a estiramientos de los enlaces B—H y B—P, respectivamente. Para **5b** estas señales se observaron en  $\tilde{\nu}$  3322 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  N—H),  $\tilde{\nu}$  2378 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  B—H) y  $\tilde{\nu}$  829 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  B—P).

El espectro de EM (IE) de **5a** mostró el fragmente [M—Me<sup>+</sup>] en 483 *m/z*, y el de **5b** el fragmento [M—BH<sub>3</sub><sup>+</sup>] en 348 *m/z*.

Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H de **5a** y **5b** en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> no mostraron una señal correspondiente a los hidrógenos del grupo BH<sub>3</sub>. Además, se observa las señales características de los esqueletos de **1a** y **1b**.

Los espectros de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} de **5a** y **5b** en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> exhiben una señal doble alrededor de  $\delta$  58.8 (<sup>1</sup>J<sub>P-B</sub> = 81.7 Hz) y 78.9 ppm (<sup>1</sup>J<sub>P-B</sub> = 77.3 Hz), respectivamente; apareciendo alrededor de 10 ppm a campos más bajos con respecto a sus precursores [50], [51].

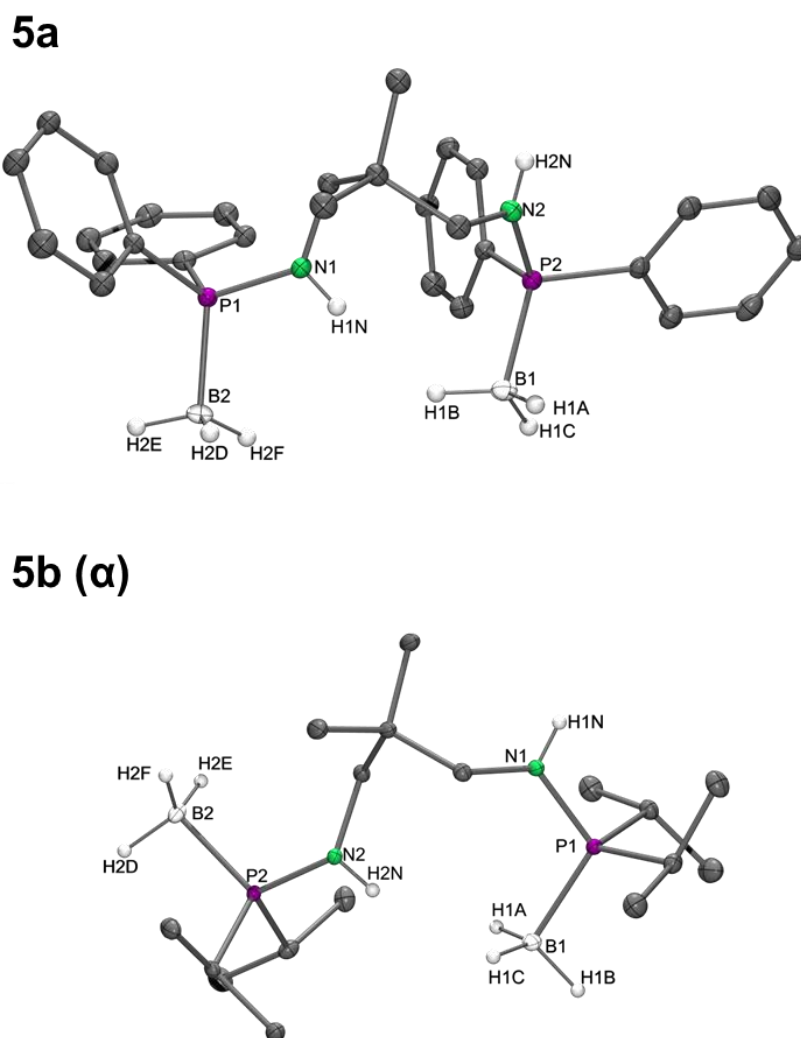
Finalmente, los espectros de RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  de **5a** y **5b** en  $\text{C}_6\text{D}_6$  se puede observar un máximo en  $\delta$  38.0 y 43.8 ppm, respectivamente.

#### 5.4.1.2. Estructuras cristalinas de **5a** y **5b**

Los arreglos estructurales de **5a** y **5b** se confirmaron mediante estudios por difracción de rayos X de monocristal. Los monocristales de ambos se obtuvieron a partir de la evaporación lenta de una solución de los compuestos en tolueno.

El compuesto **5a** cristalizó en el sistema monoclinico con el grupo espacial  $\text{P}2_{1/n}$  mientras que **5b** presentó dos polimorfos ( $\alpha$  y  $\beta$ ), uno en el sistema monoclinico con el grupo espacial  $\text{P}2_{1/n}$  ( $\alpha$ ), y el segundo en el sistema ortorrómbico con el grupo espacial  $\text{Pbca}$  ( $\beta$ ).

Las estructuras cristalinas de **5a** y **5b** se muestran en la **Figura 5.4** mientras que las distancias y ángulos de enlace más significativos están enlistados en la **Tabla 5.1**.



**Figura 5.4.** Representación de la estructura cristalina de **5a** y **5b( $\alpha$ )** con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno (con excepción de los de los grupos NH y  $\text{BH}_3$ ) han sido eliminados para efectos de claridad.

Los compuestos exhiben distancias de enlace N–P (promedio: 1.659 Å) y P–B (promedio: 1.918 Å) dentro de los rangos observados para estructuras similares dentro de la base de datos cristalográfica CSD [52].

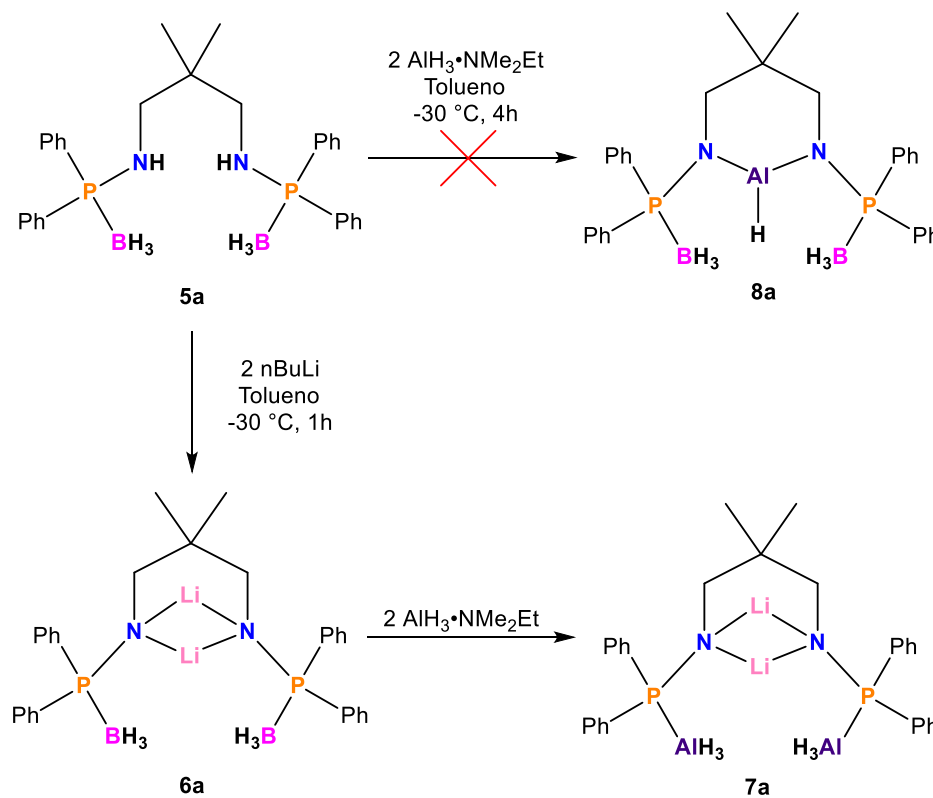
**Tabla 5.1.** Parámetros geométricos selectos [(Å, °) para **5a**, **5b(α)** y **5b(β)**

	<b>5a</b>	<b>5b(α)</b>	<b>5b(β)</b>
<b>N–P</b>	1.647 (1)	1.659 (1)	1.667 (1)
	1.654 (1)	1.666 (1)	1.663 (1)
<b>P–B</b>	1.907 (1)	1.918 (1)	1.917 (1)
	1.918 (1)	1.923 (1)	1.922 (1)
$\angle$ N–P–B	109.7 (1)	112.5 (1)	112.8 (1)
	113.7 (1)	113.4 (1)	113.3 (1)

Los valores anteriores se asemejan a suma de los radios covalentes con la corrección de Schomaker-Stevenson[53], [54]:  $[\sum r_{cov}(P, B)]_c = 1.897 \text{ \AA}$ ,  $[\sum r_{cov}(N, P)]_c = 1.704 \text{ \AA}$ .

#### 5.4.2. Estudio de reactividad del compuesto **5a** frente a $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$

Se estudió la reactividad de **5a** con el alano  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$  en tolueno a  $-30^\circ\text{C}$  con el propósito de preparar el compuesto **8a** (Esquema 5.5).



**Esquema 5.5.** Síntesis propuesta para compuesto heteronuclear Al/B

No obstante, después de variar las condiciones de reacción (disolvente, temperatura, tiempo de reacción) se observan solo las materias primas. Esto sugiere que el  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$  no es lo suficientemente básico para llevar a cabo la reacción de protonólisis con el grupo NH de **5a**.

En consecuencia, se utilizó una ruta alterna donde se hizo reaccionar **5a** con una base fuerte ( $n\text{BuLi}$ ) para formar la sal de litio **6a** y posteriormente realizar la reacción de metátesis con  $\text{AlCl}_3$ , seguido de la reacción de intercambio Cl/H utilizando  $\text{LiAlH}_4$  para producir **8a**.

Se obtuvo la sal **6a** sin embargo al hacerlo reaccionar con  $\text{AlCl}_3$ , se aisló el compuesto **7a**, lo anterior fue resultado de un error al manejar la identidad de disolución utilizada, empleando  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$  en lugar de  $\text{AlCl}_3$ .

La diferencia de reactividad de **6a** frente al  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$  pudiera deberse a una compensación electrónica del nitrógeno sobre el fósforo lo cual favorece la sustitución del  $\text{BH}_3$  por el  $\text{AlH}_3$ , intercambio que esta termodinámicamente favorecido, pero no se había presentado en **5a**.

El compuesto **7a** es resultado de la sustitución de un ácido de Lewis por otro ( $\text{BH}_3$  por  $\text{AlH}_3$ ). Comparando la reactividad de **5a** y **6a** frente al  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$  esta diferencia pudiera deberse al incremento en la densidad electrónica sobre el fósforo, producto de la desprotonación del nitrógeno de **5a**.

El compuesto **6a** se obtuvo como un sólido amarillo, sensible al aire con un rendimiento del 60% y fue caracterizado a través de experimentos de espectroscopia de IR(ATR) y RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  y  $^7\text{Li}$ . En el mismo sentido **7a** se obtuvo como un sólido blanco, sensible al aire con un rendimiento del 77%, y fue caracterizado por IR(ATR) y RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{27}\text{Al}$  y  $^7\text{Li}$ .

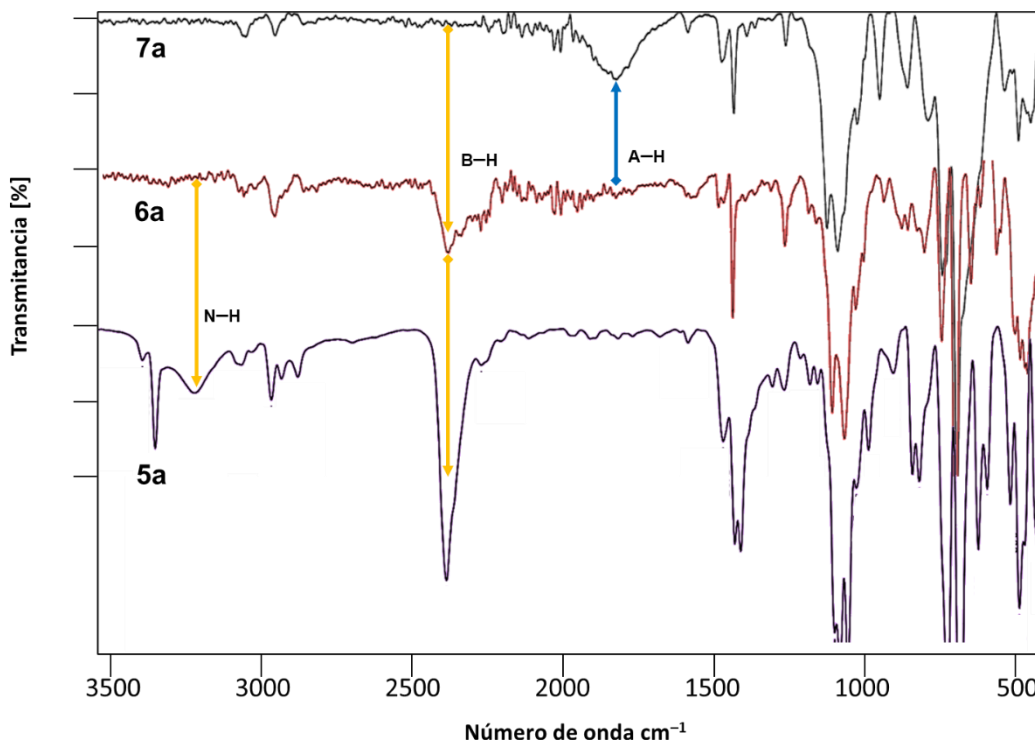
Los compuestos **6a** y **7a** son sensibles al aire y solubles en benceno, tolueno y THF, insolubles en hexano y descomponen en cloroformo.

#### **5.4.2.2. Caracterización espectroscópica de 6a y 7a**

El espectro de IR(ATR) de **6a** destaca la ausencia de la banda de estiramiento correspondiente al enlace N—H, confirmando la deprotonación de la amina.

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **6a** en  $\text{C}_6\text{D}_6$ , se distingue claramente del precursor **5a** por la desaparición de la señal correspondiente a los hidrógenos de los grupos NH. Los grupos fenilo de las fosfinas aparecen en desplazamientos químicos similares al precursor **5a**, pero una situación a destacar fue el desdoblamiento de la señal correspondiente a los metilos del grupo conector encontrándose estas en  $\delta$  0.97 ppm (3H) y  $\delta$  0.62 ppm (3H). El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de **6a** en  $\text{C}_6\text{D}_6$ , muestra una señal doble en  $\delta$  46.4 ppm mientras que el espectro de RMN de  $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$  de **6a** en  $\text{C}_6\text{D}_6$ , vemos un triplete en  $\delta$  2.2 ppm.

Por otra parte, el espectro de IR(ATR) de **7a** exhibe la banda ancha correspondiente a vibración del enlace Al—H en  $\tilde{\nu}$   $1822\text{ cm}^{-1}$  como sustento de la presencia de hidruros de aluminio. Además, se observa la ausencia de la banda correspondiente a la vibración del enlace B—H por lo que se sugiere la sustitución del grupo  $\text{BH}_3$  por un  $\text{AlH}_3$  (**Figura 5.4**).



**Figura 5.5.** Espectros de IR(ATR) de **7a** (negro), **6a** (rojo) y **5a** (lila)

El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de **7a** en  $\text{C}_6\text{D}_6$  exhibe una señal sencilla en  $\delta$  52.2 ppm. Finalmente, el espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$  de **7a** en  $\text{C}_6\text{D}_6$  exhibe una señal ancha en  $\delta$  64 ppm ( $\omega_{1/2} = 2736$  Hz) lo cual es consistente a grupos  $\text{AlH}_3$  tetracoordinados [55].

## 6. CONCLUSIONES

Las propiedades electrónicas de las azidas son determinantes para la obtención de los ligantes tipo iminofosfinoilo, donde una azida deficiente de densidad electrónica es más susceptible al ataque nucleofílico del fosforo en los ligantes **1a** y **1b**.

El aislamiento de **4a** sugiere que el esqueleto de los ligantes **2a** y **2b** es capaz de formar sistemas homodinucleares de hidruros de aluminio.

El método propuesto para la síntesis de los compuestos heterodinucleares de hidruros de aluminio (**8a**) no fue adecuado ya que los sistemas requieren el uso de una base más fuerte (como  $n\text{BuLi}$ ) para llevar a cabo la reacción de protonólisis del grupo NH.

## 7. PARTE EXPERIMENTAL

### 7.1. Materiales y métodos

Las reacciones involucrando centros metálicos y la manipulación de dichos reactivos se llevaron a cabo bajo atmósfera de nitrógeno, mediante el uso de técnicas de Schlenk y caja de guantes. Todo el material de vidrio se secó en una estufa por 24 h a 150 °C, se ensambló caliente y se enfrió al alto vacío antes de utilizarse. Los disolventes utilizados fueron adquiridos de fuentes comerciales de pureza HPLC o anhidros, fueron secados mediante un purificador de disolvente MBraun SPS.



Los espectros de resonancia magnética nuclear se obtuvieron en un equipo Bruker Avance de 300 MHz. Los desplazamientos químicos se informan en ppm. Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz) se referenciaron con los protones residuales de los disolventes deuterados empleados, mientras que para los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  (121.5 MHz) se empleó una solución de  $\text{H}_2\text{PO}_4$  al 85% en  $\text{H}_2\text{O}$  como estándar externo y para los espectros de RMN de  $^{11}\text{B}$  (96.3 MHz) se utilizó como estándar externo una solución al 15% de  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  en  $\text{CDCl}_3$ .

Las estructuras de rayos X fueron determinadas a  $-173\text{ }^\circ\text{C}$  bajo un flujo de nitrógeno en un difractómetro marca Bruker SMART APEX DUO de tres ciclos con detector Apex CCD usando radiación  $\text{MoK}_\alpha$  (microfuente inotec con monocromadores de espejos multicapa).

## 7.2. Materia prima

La síntesis de la mesitil azida utilizada en la reacción de **2a**, fue obtenida de acuerdo a la metodología reportada por Murata y colaboradores.[47]

## 7.3. Preparación de los ligantes

La síntesis de los ligantes se llevó a cabo mediante la aminólisis de la clorodifenilfosfina para **1a** y la clordiisopropilfosfina para **1b**, con una diamina primaria (2,2-dimetil-1,3 diamino-propano), utilizando trietilamina como base no nucleofílica para atrapar el HCl generado durante la reacción.

### 7.3.1. Síntesis de 1a

A una solución de clorodifenilfosfina (0.95 mL, 5mmol) y trietilamina (1.40 mL, 10 mmol) en tolueno (7.50 mL) se le adicionó 2,2-dimetil-1,3 diamino-propano (0.30 mL, 2.5 mmol) gota a gota, con agitación y a  $0^\circ\text{C}$ . La mezcla de reacción se dejó en agitación por 5h a temperatura ambiente. Filtrándose el seno de reacción a vacío, posteriormente evaporando el disolvente a presión reducida, obteniéndose un aceite traslúcido que solidifica con el tiempo, con un rendimiento del 86%. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  7.48 (m, 8H, *o*-Ph), 7.16 (m, 12H, *m*-, *p*-Ph), 2.81 (4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.00 (2H, NH), 0.69 ppm (6H,  $\text{CH}_3$ ). RMN de  $^{31}\text{P}$  (121.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  42.63 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  3318  $\text{cm}^{-1}$  (w, N—H).

### 7.3.2. Síntesis de 1b

En tolueno (7.50 mL), se adiciono clordiisopropilfosfina (0.80 mL, 5mmol) y trietilamina (1.40 mL, 10 mmol) posteriormente agregando 2,2-dimetil-1,3 diamino-propano (0.30 mL, 2.5 mmol) gota a gota, en agitación constante y a  $0^\circ\text{C}$ . La mezcla de reacción a temperatura ambiente se mantuvo por 5 h. Se filtró a vacío y posteriormente se evaporó el disolvente a presión reducida, obteniéndose un aceite traslúcido con un rendimiento del 80%. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  2.73 (4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.45 (2H, NH), 1.58 (4H, CH), 1.03 (24H,  $\text{CH}_3$ ), 0.78 ppm (6H,  $\text{CH}_3$ ). RMN de  $^{31}\text{P}$  (121.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  67.85 ppm. IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  3297  $\text{cm}^{-1}$  (w, N—H).

## 7.4. Síntesis de 2a

Se monta un sistema a reflujo que contiene una disolución de **1a** (0.25 g, 0.5 mmol) en tolueno (10 mL) la cual se calienta hasta  $60\text{ }^\circ\text{C}$  y se procede a añadir mesitil azida previamente sintetizada (0.25 mL, 1 mmol) en agitación constante durando 4h conectado a un condensador y a citada temperatura. La mezcla de reacción fue filtrada, el disolvente removido a vacío y el aceite remanente fue lavado con hexano ( $3\times 3\text{ mL}$ ) obteniéndose una espuma amarilla. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  7.71 (m, 8H, *o*-Ph), 7.04 (m, 12H, *m*-, *p*-Ph), 6.89 (4H, *o*-Mes), 3.93 (2H, NH), 3.20 (4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.27 (18H,  $\text{CH}_3$ ) 0.61 ppm (6H,  $\text{CH}_3$ ). RMN de  $^{31}\text{P}$  (121.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta$   $-1.83$  ppm. MS–EI (70 eV) *m/z* (%): 736(10) [*M*] $^+$ . IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  1317  $\text{cm}^{-1}$  (m, P=N),  $\tilde{\nu}$  1349  $\text{cm}^{-1}$  (m, P=N).

### 7.5. Síntesis de 4a

Se agrega **2a** (0.200 g, 0.3 mmol) a tolueno (10 mL) para ser enfriado a -30 °C y posteriormente agregarle **AlH<sub>3</sub>·NMe<sub>2</sub>Et** (1.4 mL, 6.6 mmol) gota a gota. Se dejó a temperatura ambiente durante 4 h para posteriormente filtrarse a vacío y concentrar el producto a presión reducida, siguiendo con lavados con hexano (3x3 mL) se obtuvo un sólido beige con un rendimiento del 73%. RMN de <sup>31</sup>P (121.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ 41.9 ppm. IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  1376 cm<sup>-1</sup> (m, P=N),  $\tilde{\nu}$  1405 cm<sup>-1</sup> (m, P=N),  $\tilde{\nu}$  1770 cm<sup>-1</sup> (s, Al-H).

### 7.6. Síntesis de 5a

A una disolución de **1a** (0.25 g, 0.5 mmol) en éter etílico (10 mL) se le adiciona en frío (-10 °C) gota a gota el complejo **BH<sub>3</sub>·SMe<sub>2</sub>** (0.65 mL, 2M, 1.3 mmol) en agitación constante y a 12h. La mezcla de reacción fue filtrada, el disolvente removido a vacío y el sólido remanente fue lavado con hexano (3x3 mL). P.f: 142 °C. RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ 7.70 (m, 8H, *o*-Ph), 7.04 (m, 12H, *m*-, *p*-Ph), 2.84 (4H, CH<sub>2</sub>), 2.07 (2H, NH), 0.59 ppm (6H, CH<sub>3</sub>). RMN de <sup>31</sup>P (121.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ 58.4 ppm (<sup>1</sup>J<sub>P-B</sub> = 81.7 Hz). RMN de <sup>11</sup>B (96.3 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ 38 ppm. IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  3338 (w, N-H), 2382 (m, B-H), 869 cm<sup>-1</sup> (w, B-P). MS-EI (70 eV) *m/z* (%): 483(30) [M-Me]<sup>+</sup>. Análisis elemental calculado (%) para C<sub>29</sub>H<sub>38</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (498.27 g·mol<sup>-1</sup>): C 69.91, N 5.62, H 7.69; encontrado: C 69.47, N 4.99, H 7.64.

### 7.7. Síntesis de 5b

A una suspensión de **1b** (0.30 mL, 0.5 mmol) en tolueno (10 mL) se le adiciona en frío (-10 °C) gota a gota el complejo **BH<sub>3</sub>·SMe<sub>2</sub>** (0.65 mL, 2M, 1.3 mmol) en agitación constante y a 12h. La mezcla de reacción fue filtrada, el disolvente removido a vacío y el sólido remanente fue lavado con hexano (3x3 mL), sólido blanco recristalizado en benceno a cristales incoloros. P.F: 140 °C. RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ 2.81 (4H, CH<sub>2</sub>), 1.96 (4H, CH), 1.69 (2H, NH), 1.18 (24H, CH<sub>3</sub>), 0.83 ppm (6H, CH<sub>3</sub>). RMN de <sup>31</sup>P (121.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ 80.1 ppm (<sup>1</sup>J<sub>P-B</sub> = 77.3 Hz). RMN de <sup>11</sup>B (96.3 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ 44 ppm. IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  3322 (w, N-H), 2378 (m, B-H), 829 cm<sup>-1</sup> (s, B-P). MS-EI (70 eV) *m/z* (%): 348(40) [M-BH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 305(100) [(M-BH<sub>3</sub>)-<sup>i</sup>Pr]<sup>+</sup>. Análisis elemental calculado (%) para C<sub>17</sub>H<sub>46</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (498.27 g·mol<sup>-1</sup>): C 56.38, N 7.74, H 12.80; encontrado: C 56.06, N 8.35, H 12.04.

### 7.8. Síntesis de 6a

En Tolueno (20 mL) se hicieron reaccionar **5a** (0.5 g, 1 mmol) al adicionarle **nBuLi** (0.6 mL, 1.5 mmol) gota a gota a -30 °C, se dejó 1 h con agitación a temperatura ambiente. Se filtro a vacío y el disolvente se eliminó a presión reducida en atmosfera inerte, con el sólido resultante se hicieron lavados de hexano (3x3 mL) obteniéndose un sólido color amarillo. RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ 7.58 (m, 8H, *o*-Ph), 6.89 (m, 12H, *m*-, *p*-Ph), 2.44 (4H, CH<sub>2</sub>), 0.97 ppm (3H, CH<sub>3</sub>), 0.62 ppm (3H, CH<sub>3</sub>). RMN de <sup>31</sup>P (121.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ 46.4 ppm. RMN de <sup>7</sup>Li (116.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ 2.2 ppm

### 7.9. Síntesis de 7a

A una solución de **6a** (0.1 g, 0.2 mmol) se le adicionó en frío (-30 °C) gota a gota **AlH<sub>3</sub>·NMe<sub>2</sub>Et** (0.88 mL, 0.44 mmol) dejando en agitación a temperatura ambiente por 12 h. Después de la reducción del disolvente y posterior lavado con hexano (3x3 mL) se obtuvo un sólido blanco. RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ 7.77 (m, 8H, *o*-Ph), 7.03 (m, 12H, *m*-, *p*-Ph), 2.74 (4H, CH<sub>2</sub>), 0.39 ppm (6H, CH<sub>3</sub>). RMN de <sup>31</sup>P (121.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ 52.2 ppm.

## 8. REFERENCIAS

- [1] S.-Y. Tang, N. J. Rijs, J. Li, M. Schlangen, y H. Schwarz, "Ligand-Controlled CO<sub>2</sub> Activation Mediated by Cationic Titanium Hydride Complexes, [LTiH]<sup>+</sup> (L=Cp<sub>2</sub>, O)", *Chemistry - A European Journal*, vol. 21, núm. 23, pp. 8483–8490, jun. 2015, doi: 10.1002/chem.201500722.
- [2] H.-W. Suh, T. J. Schmeier, N. Hazari, R. A. Kemp, y M. K. Takase, "Experimental and Computational Studies of the Reaction of Carbon Dioxide with Pincer-Supported Nickel and Palladium Hydrides", *Organometallics*, vol. 31, núm. 23, pp. 8225–8236, dic. 2012, doi: 10.1021/om3008597.
- [3] T. S. Koptseva, M. V. Moskalev, A. A. Skatova, R. V. Romyantsev, y I. L. Fedushkin, "Reduction of CO<sub>2</sub> with Aluminum Hydrides Supported with Ar-BIAN Radical-Anions (Ar-BIAN = 1,2-Bis(arylimino)acenaphthene)", *Inorg Chem*, vol. 61, núm. 1, pp. 206–213, ene. 2022, doi: 10.1021/acs.inorgchem.1c02731.
- [4] K. Hobson, C. J. Carmalt, y C. Bakewell, "Recent advances in low oxidation state aluminium chemistry", *Chemical Science*, vol. 11, núm. 27. Royal Society of Chemistry, pp. 6942–6956, el 21 de julio de 2020. doi: 10.1039/d0sc02686g.
- [5] C. C. Chia *et al.*, "Aluminum-Hydride-Catalyzed Hydroboration of Carbon Dioxide", *Inorg Chem*, vol. 60, núm. 7, pp. 4569–4577, abr. 2021, doi: 10.1021/acs.inorgchem.0c03507.
- [6] S. H. Kim *et al.*, "Dinuclear Aluminum Complexes as Catalysts for Cycloaddition of CO<sub>2</sub> to Epoxides", *Organometallics*, vol. 33, núm. 11, pp. 2770–2775, jun. 2014, doi: 10.1021/om500257j.
- [7] L. Chen, W. Li, D. Yuan, Y. Zhang, Q. Shen, y Y. Yao, "Syntheses of Mononuclear and Dinuclear Aluminum Complexes Stabilized by Phenolato Ligands and Their Applications in the Polymerization of ε-Caprolactone: A Comparative Study", *Inorg Chem*, vol. 54, núm. 10, pp. 4699–4708, may 2015, doi: 10.1021/acs.inorgchem.5b00022.
- [8] A. Campirán-Martínez, V. Jancik, D. Martínez-Otero, U. Hernández-Balderas, N. Zavala-Segovia, y M. Moya-Cabrera, "Linkage Isomerism in Dinuclear Al and Ga Organometallic Complexes: Structural and Reactivity Consequences", *Organometallics*, vol. 39, núm. 10, pp. 1799–1813, may 2020, doi: 10.1021/acs.organomet.0c00096.
- [9] R. Schwesinger *et al.*, "How Strong and How Hindered Can Uncharged Phosphazene Bases Be?", *Angewandte Chemie International Edition in*

*English*, vol. 32, núm. 9, pp. 1361–1363, sep. 1993, doi: 10.1002/anie.199313611.

- [10] K. Young, “Metal Hydrides”, en *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, Elsevier, 2018. doi: 10.1016/b978-0-12-409547-2.05894-7.
- [11] M. Aresta, C. F. Nobile, V. G. Albano, E. Forni, y M. Manassero, “New nickel–carbon dioxide complex: synthesis, properties, and crystallographic characterization of (carbon dioxide)-bis(tricyclohexylphosphine)nickel”, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, vol. 0, núm. 15, pp. 636–637, 1975, doi: 10.1039/C39750000636.
- [12] T. Herskovitz, “Carbon dioxide coordination chemistry. 3. Adducts of carbon dioxide with iridium(I) complexes”, *J Am Chem Soc*, vol. 99, núm. 7, pp. 2391–2392, mar. 1977, doi: 10.1021/ja00449a087.
- [13] J. C. Calabrese, T. Herskovitz, y J. B. Kinney, “Carbon dioxide coordination chemistry. 5. The preparation and structure of the rhodium complex  $\text{Rh}(\eta^1\text{-CO}_2)(\text{Cl})(\text{diars})_2$ ”, *J Am Chem Soc*, vol. 105, núm. 18, pp. 5914–5915, sep. 1983, doi: 10.1021/ja00356a033.
- [14] I. Castro-Rodriguez, H. Nakai, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, y K. Meyer, “A Linear, O-Coordinated  $\eta^1\text{-CO}_2$  Bound to Uranium”, *Science (1979)*, vol. 305, núm. 5691, pp. 1757–1759, sep. 2004, doi: 10.1126/science.1102602.
- [15] P. G. Jessop, F. Joó, y C.-C. Tai, “Recent advances in the homogeneous hydrogenation of carbon dioxide”, *Coord Chem Rev*, vol. 248, núm. 21–24, pp. 2425–2442, dic. 2004, doi: 10.1016/j.ccr.2004.05.019.
- [16] S. Al, M. Yortanlı, y E. Mete, “Lithium metal hydrides ( $\text{Li}_2\text{CaH}_4$  and  $\text{Li}_2\text{SrH}_4$ ) for hydrogen storage; mechanical, electronic and optical properties”, *Int J Hydrogen Energy*, vol. 45, núm. 38, pp. 18782–18788, jul. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.05.037.
- [17] W. Su *et al.*, “Synthesis and Stability of Hydrogen Storage Material Aluminum Hydride”, *Materials*, vol. 14, núm. 11, p. 2898, may 2021, doi: 10.3390/ma14112898.
- [18] N. Sarkar, R. K. Sahoo, y S. Nembenna, “Aluminium-Catalyzed Selective Reduction of Heteroallenes Through Hydroboration: Amide/Thioamide/Selenoamide Bond Construction and C=X (X=O, S, Se) Bond Activation\*\*”, *European J Org Chem*, vol. 2022, núm. 39, oct. 2022, doi: 10.1002/ejoc.202200941.

- [19] T. D. Humphries, K. T. Munroe, A. Decken, y G. S. McGrady, "Lewis base complexes of AlH<sub>3</sub>: prediction of preferred structure and stoichiometry", *Dalton Transactions*, vol. 42, núm. 19, p. 6965, 2013, doi: 10.1039/c3dt00047h.
- [20] L. W. Trevoy y W. G. Brown, "Mechanism of Lithium Aluminum Hydride Reactions", *J Am Chem Soc*, vol. 71, núm. 5, pp. 1675–1678, may 1949, doi: 10.1021/ja01173a035.
- [21] K. A. Grice, "Carbon dioxide reduction with homogenous early transition metal complexes: Opportunities and challenges for developing CO<sub>2</sub> catalysis", *Coord Chem Rev*, vol. 336, pp. 78–95, abr. 2017, doi: 10.1016/j.ccr.2017.01.007.
- [22] W. Li, X. Ma, M. G. Walawalkar, Z. Yang, y H. W. Roesky, "Soluble aluminum hydrides function as catalysts in deprotonation, insertion, and activation reactions", *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 350. Elsevier B.V., pp. 14–29, el 1 de noviembre de 2017. doi: 10.1016/j.ccr.2017.03.017.
- [23] N. Sarkar, R. K. Sahoo, S. Mukhopadhyay, y S. Nembenna, "Organoaluminum Cation Catalyzed Selective Hydrosilylation of Carbonyls, Alkenes, and Alkynes", *Eur J Inorg Chem*, vol. 2022, núm. 8, mar. 2022, doi: 10.1002/ejic.202101030.
- [24] W. Liu *et al.*, "Organic aluminum hydrides catalyze nitrile hydroboration", *Green Chemistry*, vol. 21, núm. 14, pp. 3812–3815, 2019, doi: 10.1039/C9GC01659G.
- [25] B. Prashanth, M. Bhandari, S. Ravi, K. R. Shamasundar, y S. Singh, "Electronically Unsaturated Three-Coordinate Aluminum Hydride and Organoaluminum Cations", *Chemistry - A European Journal*, vol. 24, núm. 19, pp. 4794–4799, abr. 2018, doi: 10.1002/chem.201800299.
- [26] E. J. Thompson y L. A. Berben, "Electrocatalytic Hydrogen Production by an Aluminum(III) Complex: Ligand-Based Proton and Electron Transfer", *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 54, núm. 40, pp. 11642–11646, sep. 2015, doi: 10.1002/anie.201503935.
- [27] J. Graetz *et al.*, "Aluminum hydride as a hydrogen and energy storage material: Past, present and future", *J Alloys Compd*, vol. 509, pp. S517–S528, sep. 2011, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.11.115.
- [28] T. W. Myers y L. A. Berben, "Aluminium-ligand cooperation promotes selective dehydrogenation of formic acid to H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>", *Chem Sci*, vol. 5, núm. 7, pp. 2771–2777, 2014, doi: 10.1039/c4sc01035c.

- [29] T. K. Panda y P. W. Roesky, "Main-group and transition-metal complexes of bis(phosphinimino)methanides", *Chem Soc Rev*, vol. 38, núm. 9, p. 2782, 2009, doi: 10.1039/b903651b.
- [30] M. Fustier-Boutignon, N. Nebra, y N. Mézailles, "Geminal Dianions Stabilized by Main Group Elements", *Chem Rev*, vol. 119, núm. 14, pp. 8555–8700, jul. 2019, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00802.
- [31] Y. Nagashima, K. Sasaki, T. Suto, T. Sato, y N. Chida, "Stereodivergent Hydroboration of Allenes", *Chem Asian J*, vol. 13, núm. 8, pp. 1024–1028, abr. 2018, doi: 10.1002/asia.201800134.
- [32] G. Zweifel y H. C. Brown, "Hydration of Olefins, Dienes, and Acetylenes via Hydroboration", en *Organic Reactions*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2011, pp. 1–54. doi: 10.1002/0471264180.or013.01.
- [33] M. L. Shegavi y S. K. Bose, "Recent advances in the catalytic hydroboration of carbonyl compounds", *Catal Sci Technol*, vol. 9, núm. 13, pp. 3307–3336, 2019, doi: 10.1039/C9CY00807A.
- [34] K. Fujiwara, S. Yasuda, y T. Mizuta, "Reduction of CO<sub>2</sub> to trimethoxyboroxine with BH<sub>3</sub> in THF", *Organometallics*, vol. 33, núm. 22, pp. 6692–6695, nov. 2014, doi: 10.1021/om5008488.
- [35] I. Knopf y C. C. Cummins, "Revisiting CO<sub>2</sub> reduction with NaBH<sub>4</sub> under aprotic conditions: Synthesis and characterization of sodium trifluoroborohydride", *Organometallics*, vol. 34, núm. 9, pp. 1601–1603, may 2015, doi: 10.1021/acs.organomet.5b00190.
- [36] A. Caise, D. Jones, E. L. Kolychev, J. Hicks, J. M. Goicoechea, y S. Aldridge, "On the Viability of Catalytic Turnover via Al–O/B–H Metathesis: The Reactivity of β-Diketiminato Aluminium Hydrides towards CO<sub>2</sub> and Boranes", *Chemistry - A European Journal*, vol. 24, núm. 51, pp. 13624–13635, sep. 2018, doi: 10.1002/chem.201802603.
- [37] V. A. Pollard, S. A. Orr, R. McLellan, A. R. Kennedy, E. Hevia, y R. E. Mulvey, "Lithium diamidodihydroaluminates: bimetallic cooperativity in catalytic hydroboration and metallation applications", *Chemical Communications*, vol. 54, núm. 10, pp. 1233–1236, 2018, doi: 10.1039/C7CC08214B.
- [38] V. K. Jakhar, M. Kr. Barman, y S. Nembenna, "Aluminum Monohydride Catalyzed Selective Hydroboration of Carbonyl Compounds", *Org Lett*, vol. 18, núm. 18, pp. 4710–4713, sep. 2016, doi: 10.1021/acs.orglett.6b02310.
- [39] D. Franz, L. Sirtl, A. Pöthig, y S. Inoue, "Aluminum Hydrides Stabilized by N-Heterocyclic Imines as Catalysts for Hydroborations with Pinacolborane", *Z*

*Anorg Allg Chem*, vol. 642, núm. 22, pp. 1245–1250, nov. 2016, doi:  
10.1002/zaac.201600313.

- [40] S. Aldridge y A. J. Downs, *The group 13 metals aluminium, gallium, indium and thallium: chemical patterns and peculiarities*. John Wiley & Sons, 2011.
- [41] S. González-Gallardo, V. Jancik, D. G. Díaz-Gómez, F. Cortés-Guzmán, U. Hernández-Balderas, y M. Moya-Cabrera, “Reactivity patterns for the activation of CO<sub>2</sub> and CS<sub>2</sub> with alumoxane and aluminum hydrides”, *Dalton Transactions*, vol. 48, núm. 17, pp. 5595–5603, 2019, doi:  
10.1039/c9dt00515c.
- [42] E. Bernabé-Pablo, V. Jancik, D. Martínez-Otero, J. Barroso-Flores, y M. Moya-Cabrera, “Molecular Group 13 Metallaborates Derived from M-O-M Cleavage Promoted by BH<sub>3</sub>”, *Inorg Chem*, vol. 56, núm. 14, pp. 7890–7899, jul. 2017, doi: 10.1021/acs.inorgchem.7b00634.
- [43] G. H. Robinson, “Coordination Chemistry of Aluminum”, *VCH Publishers, Inc, 220 East 23 rd St, New York, New York 10010, USA, 1993. 234*, 1993.
- [44] Yu. G. Gololobov, I. N. Zhmurova, y L. F. Kasukhin, “Sixty years of staudinger reaction”, *Tetrahedron*, vol. 37, núm. 3, pp. 437–472, ene. 1981, doi:  
10.1016/S0040-4020(01)92417-2.
- [45] L. M. Broomfield, Y. Wu, E. Martin, y A. Shafir, “Phosphino-amine (PN) Ligands for Rapid Catalyst Discovery in Ruthenium-Catalyzed Hydrogen-Borrowing Alkylation of Anilines: A Proof of Principle”, *Adv Synth Catal*, vol. 357, núm. 16–17, pp. 3538–3548, nov. 2015, doi: 10.1002/adsc.201500562.
- [46] L. M. Broomfield *et al.*, “Aminophosphine ligands as a privileged platform for development of antitumoral ruthenium(  $\text{II}$  ) arene complexes”, *Dalton Transactions*, vol. 46, núm. 46, pp. 16113–16125, 2017, doi:  
10.1039/C7DT03369A.
- [47] S. Murata, S. Abe, y H. Tomioka, “Photochemical Reactions of Mesityl Azide with Tetracyanoethylene: Competitive Trapping of Singlet Nitrene and Didehydroazepine”, 1985. [En línea]. Disponible en:  
<https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [48] N. Burford, J. A. C. Clyburne, D. Silvert, S. Warner, W. A. Whitla, y K. V. Darvesh, “Nitrogen-Phosphorus Multiple Bond Vibrational Assignments in the Infrared and Raman”, 1996. [En línea]. Disponible en:  
<https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [49] M. Bolboaca, T. Stey, A. M. Urso, D. Stalke, y W. Kiefer, “P-N Bond Length Alterations Monitored by Infrared Absorption and Fourier Transform Raman

Spectroscopy in Combination with Density Functional Theory Calculations”, 2003.

- [50] R. W. Rudolph y C. W. Schultz, “Phosphorus-31-boron-11 coupling constant as a qualitative measure of dative bond strength”, *J Am Chem Soc*, vol. 93, núm. 25, pp. 6821–6822, dic. 1971, doi: 10.1021/ja00754a020.
- [51] H. Reich, “Hans Reich’s Collection. NMR Spectroscopy”, *ACS Division of Organic Chemistry*, el 14 de febrero de 2020.
- [52] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, y S. C. Ward, “The Cambridge Structural Database”, *Acta Crystallogr B Struct Sci Cryst Eng Mater*, vol. 72, núm. 2, pp. 171–179, abr. 2016, doi: 10.1107/S2052520616003954.
- [53] B. Cordero *et al.*, “Covalent radii revisited”, *Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions*, núm. 21, pp. 2832–2838, abr. 2008, doi: 10.1039/b801115j.
- [54] V. Schomaker y D. P. Stevenson, “Some Revisions of the Covalent Radii and the Additivity Rule for the Lengths of Partially Ionic Single Covalent Bonds \*\*”, *J Am Chem Soc*, vol. 63, núm. 1, pp. 37–40, ene. 1941, doi: 10.1021/ja01846a007.
- [55] D. W. Sauter *et al.*, “Preparation of monopodal and bipodal aluminum surface species by selective protonolysis of highly reactive  $[\text{AlH}_3(\text{NMe}_2\text{Et})]$  on silica”, *Dalton Transactions*, vol. 46, núm. 35, pp. 11547–11551, 2017, doi: 10.1039/c7dt02575k.