



TÓPICOS SELECTOS de CIENCIAS QUÍMICAS

Coordinador Leobardo Manuel **Gómez Oliván**



TÓPICOS SELECTOS
de CIENCIAS
QUÍMICAS



**Universidad Autónoma
del Estado de México**

Dr. en Ed. Alfredo Barrera Baca
Rector

Dr. en C.I. Amb. Carlos Eduardo Barrera Díaz
Secretario de Investigación y Estudios Avanzados

Dr. en C. Erick Cuevas Yañez
Director de la Facultad de Química

Mtra. en Admón. Susana García Hernández
*Directora de Difusión y Promoción de la Investigación
y los Estudios Avanzados*

TÓPICOS SELECTOS **de CIENCIAS** **QUÍMICAS**

Leobardo Manuel Gómez Oliván
Coordinador



**Universidad Autónoma
del Estado de México**

TÓPICOS SELECTOS de CIENCIAS QUÍMICAS

2a edición impresa, abril 2018
1a edición para Internet, abril 2018

ISBN: 978-607-422-928-8
ISBN versión digital: 978-607-422-929-5

D. R. © Universidad Autónoma del Estado de México
Instituto Literario núm. 100 ote.
Centro, C.P. 50000,
Toluca, Estado de México
<http://www.uaemex.mx>

Este libro cuenta con el aval de dos pares externos.

El contenido de esta publicación es responsabilidad de los autores.

En cumplimiento del Reglamento de Acceso Abierto de la Universidad Autónoma del Estado de México, la versión digital de esta obra se pone a disposición del público en el repositorio de la UAEM (<http://ri.uaemex.mx>) para su uso en línea con fines académicos y no de lucro, por lo que se prohíbe la reproducción parcial o total, directa o indirecta del contenido de esta presentación impresa sin contar previamente con la autorización expresa y por escrito de los editores, en términos de lo así previsto por la *Ley Federal del Derecho de Autor* y, en su caso, por los tratados internacionales aplicables.

Impreso y hecho en México

Índice

Prólogo.....	11
I. Comparación de tratamientos electroquímicos en la remoción de fenol.....	13
Rosalinda Marín Nava, Gabriela Roa Morales, Reyna Natividad Rangel, Jaime Espino Valencia y Rubí Romero Romero	
II. Configuraciones alternas de un reactor con intercambio de calor y membranas por simulación	39
Ángel Bautista Delgado, Armando Ramírez Serrano, Rubí Romero Romero y César Pérez Alonso	
III. Estudio económico de una columna de absorción para la captura de CO ₂ emitido en una planta termoeléctrica.....	59
Vidal Morales Mercado, Rosa Hilda Chávez Torres, Rubí Romero Romero y Reyna Natividad Rangel	
IV. Preparación de catalizadores heterogéneos de sodio soportados en zeolita NaX para la obtención de biodiesel	81
Sandra Luz Martínez Vargas, Rubí Romero Romero, Reyna Natividad Rangel y Víctor Sánchez Mendieta	
V. Recubrimiento de monolitos con LaMnO ₃ /γ-Al ₂ O ₃	101
María del Carmen Zepeda Mondragón, Reyna Natividad Rangel, Ramón Montiel López, Armando Ramírez Serrano, Rosa María Gómez Espinosa	
VI. Estabilidad térmica oxidativa de un sistema nutracéutico incorporando aceite esencial de chía (<i>Salvia hispanica</i> L.) y ácido ascórbico en emulsiones dobles.....	121
Héctor Carrillo Navas, Julián Cruz Olivares, Juan Orozco Villafuerte, Eleazar Aguirre Mandujano y César Pérez Alonso	
VII. Purificación de un antígeno recombinante de hepatitis E expresado en <i>Hansenula polymorpha</i>	139
Abraham Álvarez García, Jorge Javier Ramírez García y Néstor Octavio Pérez	

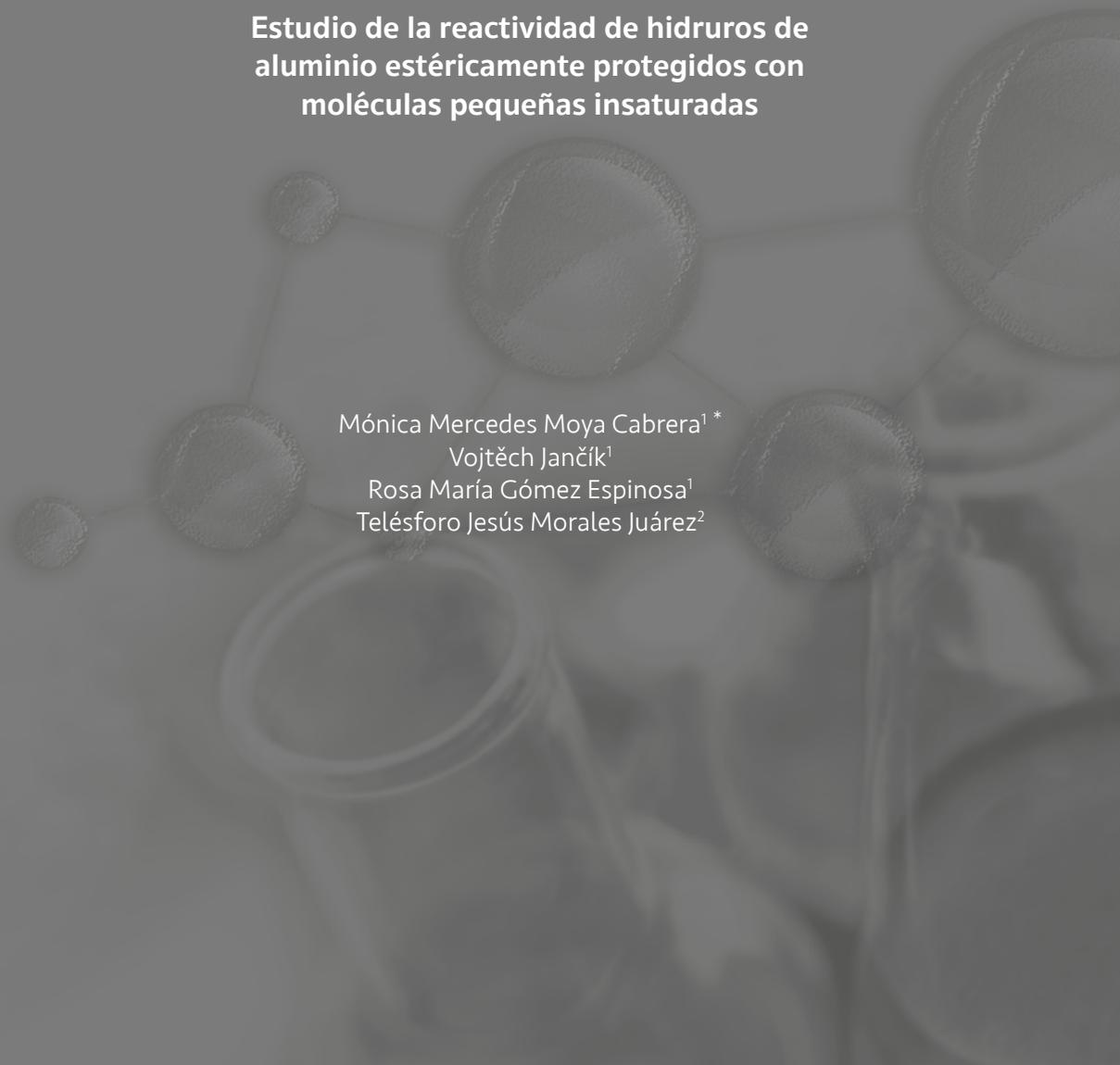
VIII. Estrés oxidativo producido por antiinflamatorios no esteroideos sobre el bioindicador <i>Hyalella azteca</i>	181
Leobardo Manuel Gómez Oliván, Marcela Galar Martínez, Nadia Neri Cruz, Hariz Islas Flores, Arturo Colín Cruz, Patricia Vieyra Reyes, Nely San Juan Reyes, Octavio Dublán García y Leticia Xóchitl López Martínez	
IX. Evaluación de la utilización de herceptin® (Traztuzumab) como tratamiento adyuvante de cáncer de mama tipo HER2 en el Centro Oncológico Estatal del ISSEMYM.....	213
Gerardo Daniel Miranda Mendoza, Leobardo Manuel Gómez Oliván, Marcela Galar Martínez, Paula Anel Cabrera Galeana, Patricia Vieyra Reyes, Octavio Dublán García y Leticia Xóchitl López Martínez	
X. IMC, niveles de adiponectina E IL-6 como factores interrelacionados en la carcinogénesis mamaria, implicación de la vía de señalización de leptina y adiponectina en la respuesta al tratamiento.....	245
Jonnathan Guadalupe Santillán Benítez, Juan Juventino Torres Juárez, Hugo Mendieta Zerón y Leobardo Manuel Gómez Oliván	
XI. Farmacología de la nicotina y sus efectos en el sistema nervioso central.....	265
Patricia Vieyra Reyes, Clementina Jiménez Garcés, Margarita Hernández González y Leobardo Manuel Gómez Oliván	
XII. Actividad antioxidante <i>in vitro</i> e <i>in vivo</i> del extracto acuoso de pèrsimo (<i>Diospyros kaki</i> L.), maracuyá (<i>Passiflora edulis</i> var Sims) y flor de jamaica (<i>Hibiscus sabdariffa</i> L.).....	295
Tania Andrómeda Romero Herrera y María Dolores Hernández Navarro	
XIII. Cinética del daño al DNA por la incorporación del radiofármaco ^{99m} Tc-N ₂ S ₂ -TAT (49-57) Lys3-BN empleando el ensayo cometa en linfocitos humanos.....	313
Myrna Alejandra Luna Gutiérrez, Julieta Castillo Cadena, Guillermina Ferro Flores y Rafael Valencia Quintana	

- XIV. Polimorfismos de la glutatión S-transferasa GSTM1 y GSTT1 en leucemia aguda y la respuesta al tratamiento, utilidad del meta-análisis..... 335
Jonnathan Guadalupe Santillán Benítez y Julieta Castillo Cadena
- XV. Estudio de la reactividad de hidruros de aluminio estéricamente protegidos con moléculas pequeñas insaturadas..... 361
Mónica Mercedes Moya Cabrera, Vojtěch Jančík, Rosa María Gómez Espinosa y Telésforo Jesús Morales Juárez
- XVI. Formación y estructura cristalina de dos diferentes compuestos a partir de la sulfonación de trifenilestibina..... 381
Rosa María Gómez Espinosa, Iván García Orozco, Marisol Reyes Lezama, Fernando Cortés Guzmán, Mónica Mercedes Moya Cabrera, Vojtěch Jančík y Telesforo Jesús Morales Juárez
- XVII. Síntesis de un análogo de AZT, un compuesto anti-HIV 397
Davir González Calderón, Carlos Augusto González González, Aydeé Fuentes Benítes, Erick Cuevas Yáñez, David Corona Becerril y Carlos González Romero
- XVIII. Uso de la reacción de Heck en la síntesis de compuestos orgánicos mediada por microondas..... 415
Ana María Llaguno Rueda, Erick Cuevas Yáñez, Aydeé Fuentes Benites, Carlos González Romero y David Corona Becerril

Capítulo XV

Estudio de la reactividad de hidruros de aluminio estéricamente protegidos con moléculas pequeñas insaturadas

Mónica Mercedes Moya Cabrera¹ *
Vojtěch Jančík¹
Rosa María Gómez Espinosa¹
Telésforo Jesús Morales Juárez²

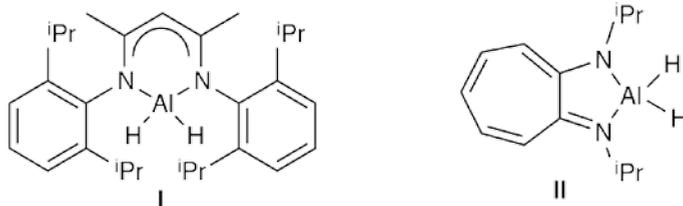


1. Antecedentes

1.1. Hidruros de aluminio

Los hidruros de aluminio han sido ampliamente estudiados debido a su importancia en una variedad de aplicaciones, incluyendo síntesis orgánica y procesos catalíticos industriales (Roesky, 2004). Los hidruros de aluminio normalmente presentan estructuras oligoméricas en fases condensadas. No obstante, se ha demostrado que utilizando ligandos voluminosos o multidentados, se pueden obtener pequeños agregados de hidruros de aluminio e incluso arreglos discretos, tales como los dihidruros monoméricos ${}^{iPr}LAlH_2$ (${}^{iPr}L = HC\{(CMe)(NAr)\}_2$; $Ar = 2,6\text{-}iPr_2C_6H_3$) (I) (Cui, *et al*, 2000) y $({}^{iPr}_2ATI)AlH_2$ (II) (Dias, *et al*, 1995) (Figura 1.1).

Figura 1.1



En este sentido, algunos tipos de hidruros de aluminio se han detectado en superficies durante el crecimiento de películas delgadas de compuestos de aluminio. En principio, los compuestos de aluminio conteniendo

grupos hidruro monoméricos podrían ser modelos útiles para entender con mayor profundidad las reacciones químicas que ocurren en la superficie de los grupos AlH_n .

1.2 Reducción de moléculas orgánicas

La hidroaluminación es una reacción importante tanto a nivel industrial como en el laboratorio y aunque ésta es ampliamente utilizada, solamente un número reducido de informes en la literatura tratan sobre los intermedios en la reacción de hidroaluminación ya que en muchas reacciones los compuestos orgánicos son liberados por hidrólisis. Algunos ejemplos interesantes de la aplicación de hidruros de aluminio en síntesis orgánica incluye la reducción diastereoselectiva de hidrazonas derivadas de cetonas proquirales e hidrazinas quirales con LiAlH_4 (Bataille *et al.*, 2000).

Asimismo, el agente organometálico más poderoso para la reducción de las lactonas en lactoles es el hidruro de diisobutilaluminio (DIBAL-H), el cual fue desarrollado durante la síntesis estereoespecífica de las prostaglandinas (Cook y Twine, 1968; Corey *et al.*, 1969).

Se han descrito otros métodos utilizando hidruros organometálicos, incluyendo la reducción de piranonas y cumarinas. Igualmente, las oximas pueden reducirse a aminas primarias utilizando LiAlH_4 aunque algunas del tipo $\text{ArCH}_2\text{CR}=\text{NOH}$ producen aziridinas. Sin embargo, cuando el agente reductor es DIBAL-H, el producto de reducción son aminas secundarias a partir de una transposición mientras que los isocianatos e isotiocianatos pueden ser reducidos a metilaminas con LiAlH_4 (Smith y March, 2001).

En este trabajo se informa sobre el estudio de hidroaluminación de isotiocianatos e isocianatos selectos con dos dihidruros de aluminio estéricamente impedidos en distintas relaciones molares.

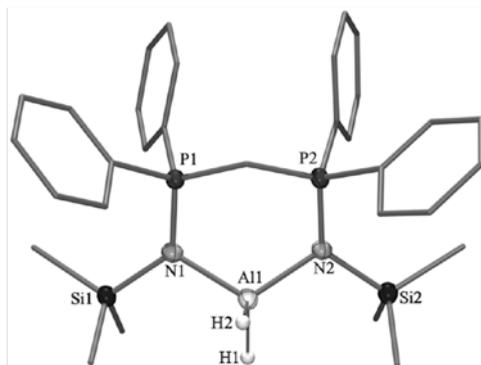
2. Resultados y discusión

2.1. Preparación de los hidruros $^{\text{TMS}}\text{LAIH}_2$ (1) y $^{\text{Me}}\text{LAIH}_2$ (2)

La reacción del bis(N-trimetilsililiminodifenilfosforanil) metano $^{\text{TMS}}\text{LH}$ ($^{\text{TMS}}\text{LH} = [\text{H}_2\text{C}\{\text{P}\Phi_2(\text{NSiMe}_3)\}_2]$) con el $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ en tolueno a temperatura ambiente produjo el dihidruro **1** con un rendimiento del 84 % (Esque-

ma 2.1). Por otra parte, la preparación de $^{\text{Me}}\text{LAlH}_2$ ($\text{L} = [\text{H}\{(\text{CMe})(\text{NAr})\}_2]^-$, $\text{Ar} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) (**2**) se hizo de acuerdo al método informado en la literatura (González-Gallardo *et al.*, 2007).

Esquema 2.1. Preparación del dihidruro de aluminio $^{\text{TMS}}\text{LAlH}_2$ (**1**)



La caracterización de **1** se realizó mediante técnicas espectroscópicas comunes (IR, RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$), espectrometría de masas con ionización por impacto electrónico (IE) y por estudios de difracción de rayos X de monocristal. El espectro de IR exhibe bandas características del estiramiento asimétrico y simétrico correspondiente al grupo AlH_2 en 1827 y 1768 cm^{-1} , respectivamente. El espectro de RMN de ^1H presenta una señal ancha alrededor de δ 4.80 correspondiente a los dos protones del grupo AlH_2 y una señal triple en δ 1.79 ppm correspondiente al protón del metino, el cual presenta un acoplamiento a dos enlaces con los dos átomos de fósforo, $^2J_{\text{H-P}} = 3.86$ Hz. El espectro de RMN de $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ presenta una señal en δ 129 ppm ($\omega_{1/2} = 3570$ Hz) correspondiente a un átomo de Al tetracoordinado mientras que en el espectro de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ se observa una señal sencilla en 3.7 ppm. El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ exhibe una señal sencilla en δ 29.1 ppm, la cual se encuentra desplazada sensiblemente a frecuencia más alta con respecto al ligante $^{\text{TMS}}\text{LH}$ (cf δ 6 ppm) (Appel y Ruppert, 1974). La evidencia espectroscópica anterior sugiere que el compuesto **1** se encuentra en forma de hidruro monomérico en disolución. Por otra parte, el espectro de masas (IE) exhibe un pico con m/z 585 correspondiente a $[\text{M}^+ - \text{H}]$, característica de los hidruros de aluminio.

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 pentano a $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$. El compuesto **1** cristalizó en un sistema monoclinico con un grupo espacial $P2_1$ con dos moléculas cristalográficamente independientes en la celda unitaria. La estructura cristalina de **1** muestra una molécula discreta con un átomo de aluminio tetracoordinado, semejante a lo observado en solución (figura 2.1). Los parámetros geométricos selectos y los datos cristalográficos más importantes sobre la solución y refinamiento de **1** se encuentran enlistados en las tablas 2.1 y 2.2, respectivamente.

Figura 2.1. Proyección ORTEP de la molécula A del compuesto **1** con elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad en los heteroátomos

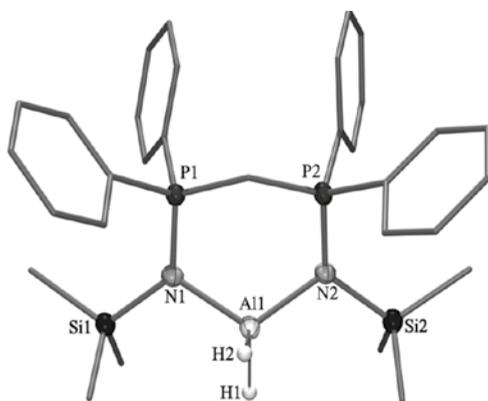


Tabla 2.1 Parámetros geométricos (\AA , $^{\circ}$) selectos para las moléculas A y B del compuesto **1**

Molécula A		Molécula B	
Al(1)-H(1)	1.56(1)	Al(2)-H(3)	1.58(1)
Al(1)-H(2)	1.58(1)	Al(2)-H(4)	1.56(1)
Al(1)-N(1)	1.912(2)	Al(2)-N(3)	1.930(2)
Al(1)-N(2)	1.918(2)	Al(2)-N(4)	1.920(2)
P(1)-N(1)	1.625(2)	P(3)-N(3)	1.628(2)
P(2)-N(2)	1.631(2)	P(4)-N(4)	1.623(2)
H(1)-Al(1)-H(2)	110(2)	H(3)-Al(2)-H(4)	112(2)

Continúa...

Molécula A		Molécula B	
N(1)-Al(1)-N(2)	110.4(1)	N(3)-Al(2)-N(4)	107.9(1)
N(1)-Al(1)-H(1)	106(1)	N(3)-Al(2)-H(3)	115(1)
N(1)-Al(1)-H(2)	108.0(1)	N(3)-Al(2)-H(4)	107(1)
N(2)-Al(1)-H(1)	107(1)	N(4)-Al(2)-H(3)	111(1)
N(2)-Al(1)-H(2)	116(1)	N(4)-Al(2)-H(4)	104(1)
P(1)-C(1)-P(2)	123.5(2)	P(3)-C(23)-P(4)	122.6(2)

Tabla 2.2 Datos cristalográficos y de refinamiento del compuesto 1

Fórmula	$C_{31}H_{41}AlN_2P_2Si_2$
Peso molecular	586.76
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	$P2_1$
Temperatura, K	100(2)
λ , Å	1.54178
a , Å	11.813(1)
b , Å	20.347(1)
c , Å	14.760(1)
α , °	90
β , °	112.89
γ , °	90
Volumen, Å ³	3268(1)
Z	4
$\rho_{calculada}$, g·cm ⁻³	1.192
μ , mm ⁻¹	2.335
$F(000)$	1248
Intervalo θ , recolección datos	3.25 a 58.68°
Índice de intervalos	-12 \leq h \leq 12 -21 \leq k \leq 21 -16 \leq l \leq 16
Reflexiones colectadas	13553

Continúa...

Reflexiones independientes (R_{int})	8393 (0.0261)
Datos/restricciones/parámetros	8393 / 11 / 710
GoF en F^2	1.038
$R1^a$, $wR2^b$ ($I > 2\sigma(I)$)	0.0294, 0.0741
$R1^a$, $wR2^b$ (datos totales)	0.0306, 0.0750
Parrámetro de estructura absoluta	0.48(1)
Pico/hueco restante más grande, $e \cdot \text{Å}^{-3}$	0.492 / - 0.288

$$^a R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|. \quad ^b wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$$

El átomo de aluminio presenta una geometría tetraédrica ligeramente distorsionada mientras que las distancias de enlace Al-H (1.56(2), 1.58(2), 1.56(1), 1.58(1) Å) son similares a las encontradas en otros compuestos semejantes L^*AlH_2 ($L^* = HC\{(CMe)(NMe)\}_2^-$ (1.53(4) Å)) (Kuhn *et al.*, 2000) y ${}^{iPr}LAlH_2$ (${}^{iPr}L = HC\{(CMe)(NAr)\}_2^-$; Ar = 2,6- ${}^{iPr}_2C_6H_3$) (1.51(2) Å) (Twamley *et al.*, 2001; Cui, *et al.* 2000). Los ángulos de enlace H-Al-H (110(2)° y 112(2)° son comparables con aquéllos de los compuestos antes mencionados (111.3(8) y 113.2(11)°), además el anillo CP_2N_2Al presenta una conformación en forma de bote.

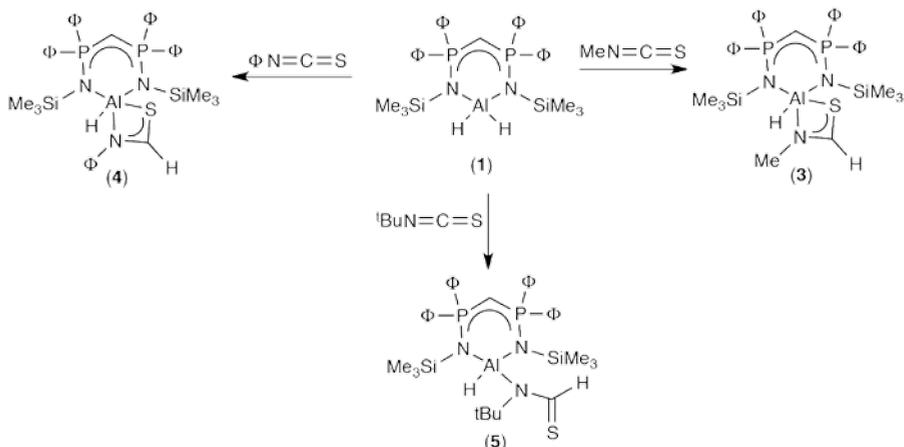
2.2. Reacciones de hidroaluminación

Se estudiaron las reacciones de hidroaluminación utilizando **1** con metil-, tertbutil- y fenilisotiocianato en relaciones molares 1:1 y 1:2. Con ambas relaciones estequiométricas se obtuvieron los mismos productos correspondientes a la hidroaluminación de una sola molécula del isotiocianato respectivo (Esquema 2.2.).

Las reacciones de **1** con el metil-, fenil y tertbutilisotiocianato en tolueno a temperatura ambiente, tanto con una relación molar 1:1 como 1:2 produjeron el mismo tipo de compuestos correspondientes a los compuestos **3**, **4** y **5**, respectivamente. De forma general, los tres compuestos anteriores presentan estructuras correspondientes a productos de una monohidroaluminación con la reducción selectiva de los grupos isotiocianato generando los grupos tioamido respectivo. El compuesto ${}^{TMS}LAlH\{\kappa^2-N,S-[CH(S)NMe]\}$ (**3**) se obtuvo con un rendimiento del 50 % mientras que ${}^{TMS}LAlH\{\kappa^2-N,S-[CH(S)N\Phi]\}$ (**4**) y ${}^{TMS}LAlH\{\kappa-N-[CH(S)N^iBu]\}$ (**5**) se obtuvieron con 69 % y 75 %, respectivamente. Todos los compuestos

fueron caracterizados por métodos espectroscópicos (IR y RMN de ^1H , $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$, $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) y espectrometría de masas (IE).

Esquema 2.2. Reacciones de hidroaluminación de isotiociantos selectos con 1



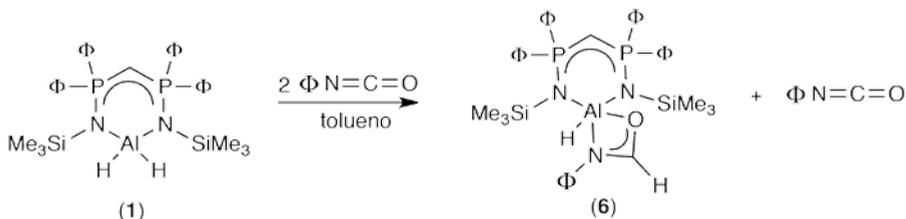
Los espectros de IR exhiben las bandas de estiramiento correspondiente a los grupos $\text{C}=\text{S}$ del tioamido ($\text{NC}(\text{S})\text{H}$) en la región de 1250 a 1260 cm^{-1} (Pertsch *et al.*, 2000). Además, los compuestos también exhiben la banda de vibración correspondiente a $\text{Al}-\text{H}$ alrededor de 1775 cm^{-1} . Los espectros de masas de los compuestos 3 - 5 no exhiben los iones moleculares. Sin embargo, se observan algunos fragmentos característicos, tales como m/z 494 y 416 correspondientes a los fragmentos $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{PSiAlS}$ y $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P}_2\text{Si}_2\text{Al}$ en 5, respectivamente. Los compuestos 3 y 4 muestran un mismo fragmento en m/z 585 correspondiente a la pérdida del grupo tioamido [$M^+ - \text{RNC}(\text{S})\text{H}$]. Los espectros de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ para 3, 4 y 5 exhiben las señales características del anillo inorgánico. Asimismo, los espectros de ^1H exhiben además señales sencillos en δ 8.85, 8.78 y 8.72 ppm, correspondientes al protón del grupo tioamido ($\text{NC}(\text{S})\text{H}$) de 3, 4, y 5, respectivamente.

La relación entre la integración de estos protones y los protones δ (CH) del anillo $\text{CHP}_2\text{N}_2\text{Al}$ sugiere la existencia de productos de monohidroaluminación. Esto también se confirma por la presencia de una señal ancha en δ 4.87 ppm correspondiente al protón de AlH . Los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de estos compuestos exhiben un señal aproximadamente en δ 160 ppm correspondiente al grupo tioamido.

Por otra parte, los espectros de RMN de $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ exhiben diferente comportamiento en solución. En el caso del compuesto **3** se observa una señal sencilla en δ 56 ppm ($\omega_{1/2} = 153$ Hz) correspondiente a un átomo de aluminio pentacoordinado en disolución. Por otra parte, el compuesto **4** exhibe dos señales en δ 107 ppm ($\omega_{1/2} = 1350$ Hz) y en δ 62 ppm ($\omega_{1/2} = 125$ Hz) lo que sugiere la existencia de un equilibrio en disolución entre especies tetracoordinadas y pentacoordinadas. Este equilibrio no se observa en el espectro de ^1H . Finalmente, el compuesto **5** exhibe una señal sencilla en δ 119 ppm ($\omega_{1/2} = 1090$ Hz).

Adicionalmente se estudió la reactividad del compuesto **1** como agente reductor del fenilisocianato con relaciones molares 1:1 y 1:2 y en ambos casos se obtuvo el mismo compuesto, $^{\text{TMS}}\text{LAIH}\{\kappa^2\text{-N,S-}[\text{CH}(\text{S})\text{N}\Phi]\}$ (**6**) (Esquema 2.3).

Esquema 2.3. Reacción de hidroaluminación del fenilisocianato con **1**

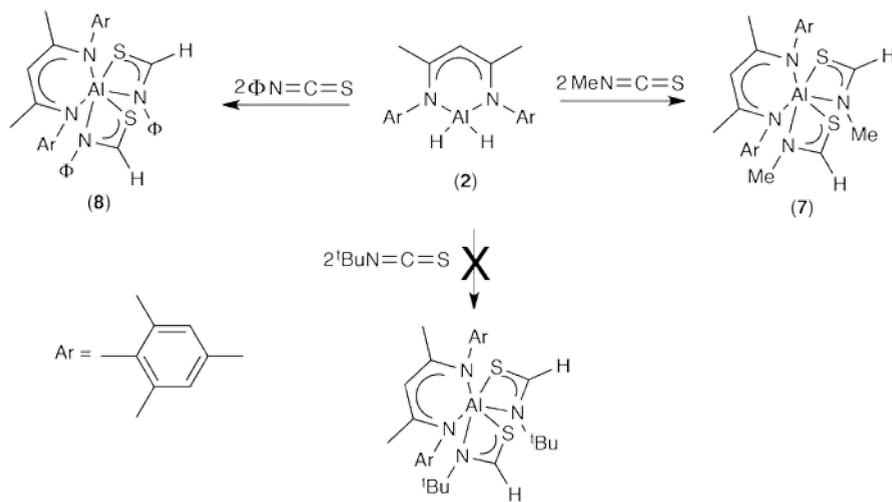


El compuesto **6** se obtuvo con 53% de rendimiento y fue caracterizado por los métodos espectroscópicos comunes. El espectro de IR muestra la señal de estiramiento correspondiente al carbonilo del grupo amido $\text{N}(\text{C}=\text{O})\text{H}$ en 1693 cm^{-1} . El espectro de ^1H muestra una señal sencilla en δ 9.29 ppm $\text{N}(\text{C}=\text{O})\text{H}$ con una relación similar a la de los grupos AlH (δ 4.78 ppm) y CH (δ 1.80 ppm). Esto sugiere la existencia de un producto de monohidroaluminación en disolución, similar a lo observado en ^{27}Al , donde se presenta una señal sencilla en δ 56 ppm correspondiente a un átomo de aluminio pentacoordinado. Además, el espectro de masas exhibe un pico con m/z 704, correspondiente a $[\text{M}^+ - \text{H}]$.

Por otra parte, se estudió también la reactividad del dihidruro de aluminio $^{\text{Me}}\text{LAIH}_2$ ($^{\text{Me}}\text{L} = [\text{H}\{(\text{CMe})(\text{NAr})\}_2]^-$; $\text{Ar} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) (**2**) con metil-, fenil- y terbutilisocianato en una relación 1:1 y 1:2. Independientemente de la relación molar utilizada se obtuvieron productos correspondientes a

una doble hidroaluminación para el metilisotiocianato y para el fenilisotiocianato. Sin embargo, en el caso del *tert*-butilisotiocianato la reacción no procede, aislándose solamente las materias primas (Esquema 2.4).

Esquema 2.4. Reacciones de hidroaluminación de isotiocianatos selectos con 2



Los compuestos $\text{MeAl}\{\kappa^2\text{-N,S-}[\text{CH}(\text{S})\text{NMe}]\}_2$ (7) y $\text{MeAl}\{\kappa^2\text{-N,S-}[\text{CH}(\text{S})\text{N}\Phi]\}_2$ (8) se obtuvieron con 67% y 74% de rendimiento, respectivamente. Los espectros de IR en estado sólido de 7 y 8 exhiben la presencia de bandas de estiramiento para el grupo tioamido $\text{C}=\text{S}$ en 1245 y 1260 cm^{-1} , respectivamente. Además, no se observa evidencia de la banda de vibración Al-H en la región de $1700 - 1800\text{ cm}^{-1}$, lo que confirma la sustitución completa de los hidruros unidos al átomo de aluminio. Los espectros de masas muestran picos en m/z 434 y 496 correspondientes a los fragmentos $[\text{M}^+-\text{R}]$ ($\text{R} = \text{Me}$ (7), Φ (8)). La estructura de los compuestos 7 y 8 en disolución se elucidó mediante espectroscopía de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$. Los espectros de ^1H muestran las señales características del ligante además de una señal sencilla en δ 5.09 (7) y 5.23 ppm (8) correspondiente a los protones g con una relación semejante a las señales sencillas en δ 8.08 (7) y 8.56 ppm (8) correspondientes a los grupos tioamido ($\text{C}(\text{S})\text{H}$). Los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de 7 y 8 muestran también la señal característica de los grupos tiocarbonilo en δ 183.7 y 186.1 ppm, respectivamente. Por otra parte, los espectros de RMN de $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ mues-

tran señales sencillas en δ 15 (7) y 8 ppm (8), confirmando la existencia de compuestos de aluminio hexacoordinados en disolución.

Se obtuvieron cristales incoloros de calidad suficiente para realizar estudios de difracción de rayos X de monocristal, a partir de una solución saturada de 8 en una mezcla de CH_2Cl_2 /hexano a -5°C . El compuesto 2 cristalizó en un sistema monoclinico en el grupo espacial $P2_1/n$ con una molécula en la unidad asimétrica (Figura 2.2). Los parámetros geométricos selectos y los datos cristalográficos sobre la solución y refinamiento de 8 se encuentran enlistados en las tablas 2.3 y 2.4.

La estructura molecular de 8 exhibe un átomo de aluminio hexacoordinado con una geometría octaédrica distorsionada con los átomos de S coordinados de manera *anti*. Las distancias de enlace Al-S con 2.418(1) y 2.491(1) son mayores que aquéllas observadas en ${}^i\text{PrAl}(\text{SH})_2$ (2.223(1), 2.217(1)) (Jancik *et al.*, 2003).

Figura 2.2. Proyección ORTEP del compuesto 8 con elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad en los heteroátomos y los átomos de C24 y C31

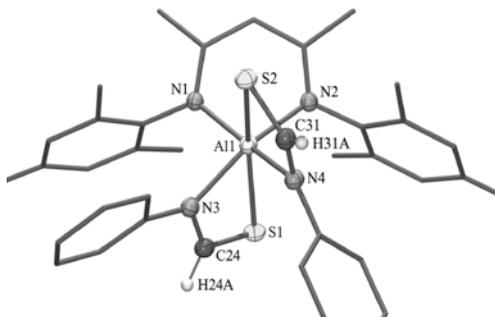


Tabla 2.3. Parámetros geométricos selectos (\AA , $^\circ$) para el compuesto 8

Al(1)-N(1)	1.961(2)	N(1)-Al(1)-N(2)	92.6(1)
Al(1)-N(2)	1.960(2)	N(3)-Al(1)-N(4)	83.2(1)
Al(1)-N(3)	2.095(2)	N(1)-Al(1)-N(4)	162.6(1)
Al(1)-N(4)	2.052(2)	N(3)-Al(1)-N(1)	93.0(1)
Al(1)-S(1)	2.418(1)	N(3)-Al(1)-N(2)	168.0(1)

Continúa...

Al(1)-S(2)	2.491(1)	N(4)-Al(1)-N(2)	94.5(1)
C(24)-S(1)	1.694(2)	N(3)-C(24)-S(1)	117.5(2)
C(31)-S(2)	1.697(2)	N(4)-C(31)-S(2)	117.3(2)

Tabla 2.4. Datos cristalográficos y de refinamiento del compuesto 8

Fórmula	$C_{37}H_{41}AlN_4S_2$
Peso molecular	632.84
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	$P2_1/n$
Temperatura, K	173(2)
Tamaño del cristal mm^3	0.44 x 0.44 x 0.29
λ , Å	0.71073
a , Å	10.996(2)
b , Å	15.678(3)
c , Å	19.928(3)
α , °	90
β , °	104.49
γ , °	90
Volumen, Å ³	3326(1)
Z	4
$\rho_{calculada}$, $g \cdot cm^{-3}$	1.264
μ , mm^{-1}	0.219
$F(000)$	1344
Intervalo θ , recolección datos	3.25 a 58.68°
Índice de intervalos	-13 $\leq h \leq$ 13 -18 $\leq k \leq$ 18 -23 $\leq l \leq$ 23
Reflexiones colectadas	27338
Reflexiones independientes (R_{int})	6069 (0.0414)
Datos/restricciones/parámetros	6069 / 0 / 408
GoF en F^2	1.031

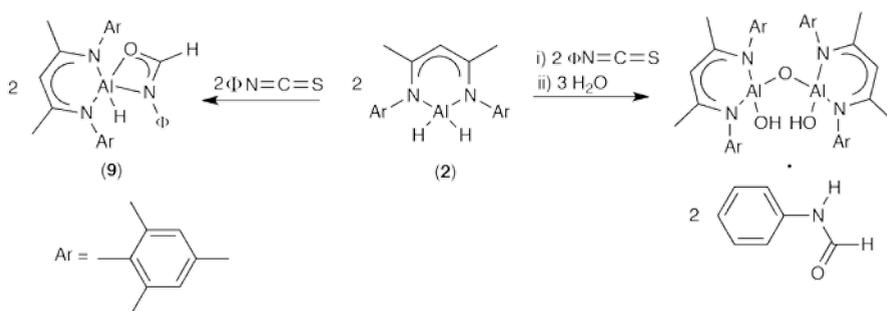
Continúa...

$R1^a$, $wR2^b$ ($I > 2\sigma(I)$)	0.0417, 0.0977
$R1^a$, $wR2^b$ (datos totales)	0.0417, 0.1020
Pico/hueco restante más grande, $e \cdot \text{Å}^{-3}$	0.358 / - 0.203

$$^a R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|, \quad ^b wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$$

La reacción de 2 con el fenilisocianato tanto en una relación molar 1:1 como 1:2 en tolueno a temperatura ambiente dio el compuesto 9 con un rendimiento del 60% (Esquema 2.5).

Esquema 2.5. Reacciones de hidroaluminación del fenilisocianato con 2

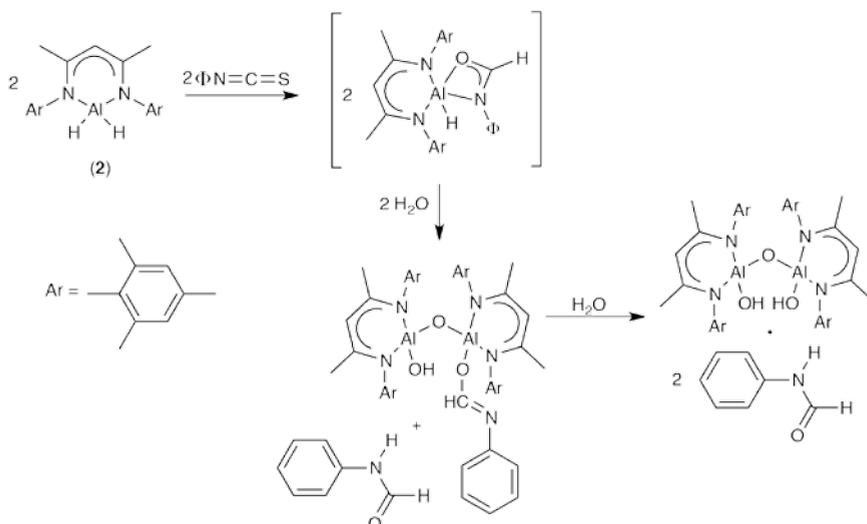


El espectro de IR muestra la señal característica del grupo C=O en 1693 cm^{-1} mientras que el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ exhibe la señal correspondiente al grupo C=O en δ 178.0 ppm. El espectro de RMN de ^1H muestra una señal que corresponde al protón del grupo H(CO) en δ 9.49 ppm. Por otra parte, en el espectro de RMN de $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ se observa una señal sencilla en δ 35 ppm correspondiente a un átomo de aluminio pentacoordinado. Las evidencias espectroscópicas anteriores sugieren entonces la existencia de un centro metálico de aluminio pentacoordinado con coordinación bidentada a un grupo amido producto de la reducción del isocianato.

Por otra parte, la reacción de 2 con dos equivalentes de fenilisocianato en presencia de 1.5 equivalentes de H_2O produjo el sistema cocrystalino $[\text{Me-LAl}(\text{OH})_2(\mu\text{-O}) \cdot 2(\Phi\text{NHC}(\text{O})\text{H})_2]_2$, formado por una molécula de alumoxano con grupos terminales OH y dos moléculas de la N-fenilformamida $\Phi\text{NH}(\text{CO})\text{H}$. La ruta más probable de formación del sistema $[\text{Me-LAl}(\text{O-H})_2(\mu\text{-O}) \cdot 2(\Phi\text{NHC}(\text{O})\text{H})_2]$ se propone en el esquema 2.6.

El sistema cocrystalino fue caracterizado por estudios espectroscópicos de RMN de ^1H , IR y espectrometría de masas, además de estudios de difracción de rayos X de monocristal. El espectro de RMN de ^1H del sistema presenta una señal sencilla que integra para dos átomos de hidrógeno en δ 4.82 ppm correspondiente a los protones del esqueleto del ligante β -dicetiminato. Además, se observa una señal sencilla en δ -0.64 ppm que corresponde a los dos protones del grupo OH.

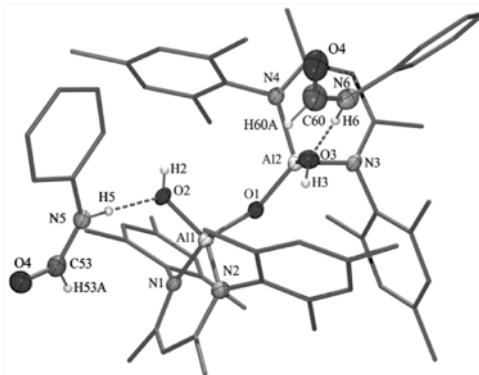
Esquema 2.6. Ruta propuesta para la formación del sistema $[\text{Me}^e\text{LAl}(\text{OH})_2](\mu\text{-O})\cdot 2[\Phi\text{NHC}(\text{O})\text{H}]_2$



Por otra parte, en este espectro también se observan las señales correspondientes a las dos moléculas de N-fenilformamida en δ 8.01 y 8.35 ppm correspondientes a los protones de los grupos CHO y NH, respectivamente, integrando cada uno para dos protones. Además, el espectro de IR del sistema exhibe las bandas de estiramiento simétrico para el grupo carbonilo en 1696 cm^{-1} . El espectro de masas presenta un pico con m/z 121 correspondiente a la molécula de N-fenilformamida del cocrystal.

El sistema cocrystalino cristalizó a partir de una solución saturada de tolueno/hexano a $-5 \text{ }^\circ\text{C}$, en un sistema triclinico con un grupo espacial $P-1$ (Figura 2.3). Los detalles cristalográficos más importantes sobre la solución y refinamiento del sistema cocrystalino $[\text{Me}^e\text{LAl}(\text{OH})_2](\mu\text{-O})\cdot 2[\Phi\text{NHC}(\text{O})\text{H}]_2$ se encuentran enlistados en la tabla 2.5.

Figura 2.3. Proyección ORTEP del sistema cocrystalino $[\text{MeAl}(\text{OH})_2(\mu\text{-O})]_2 \cdot 2[\Phi\text{NHC}(\text{O})\text{H}]_2$ con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad para los heteroátomos y C(53) y C(60)



La estructura cristalina de la molécula de $[\text{MeAl}(\text{OH})_2(\mu\text{-O})]$ contenida en el sistema cocrystalino exhibe un ángulo $\text{Al}(1)\text{-O}(1)\text{-Al}(2)$ correspondiente a $137.7(2)^\circ$ lo que representa valores ligeramente menores a aquellos informados para los compuestos análogos $[\text{iPrAl}(\text{OH})_2(\mu\text{-O})]$ ($\text{iPrL} = [\text{HC}\{(\text{C-Me})(\text{NAr})\}_2]^-$; $\text{Ar} = 2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) ($143.8(2)^\circ$) (Bai *et al.*, 2003) y $[\text{iPrAl}(\text{OH})(\mu\text{-O})\text{Al}^{\text{iPr}}\text{L}(\text{OCH}=\text{N}^t\text{Bu})]$ ($147.8(1)^\circ$) (Peng, *et al.*, 2004). Los centros metálicos de aluminio están coordinados a un grupo OH con un átomo de oxígeno puente. Las distancias de enlace $\text{Al}(1)\text{-}(\mu\text{-O})$ y $\text{Al}(2)\text{-}(\mu\text{-O})$ con $1.692(3)$ y $1.701(3)$ Å, respectivamente, son similares a las informadas para compuestos análogos con la unidad Al-O-Al ($1.698(3)$, $1.694(3)$, $1.699(2)$ y $1.706(2)$ Å). Asimismo, las distancias de enlace Al-OH con $1.738(3)$ y $1.719(3)$ Å son comparables con aquellas de los compuestos anteriores; $1.738(3)$, $1.741(3)$, $1.739(2)$ y $1.727(2)$ Å. Sin embargo son mayores que aquellas existentes en el compuesto monometálico $[\text{iPrAl}(\text{OH})_2]$ ($1.710(2)$ y $1.695(2)$ Å) (Cui, *et al.*, 2000). Además, los ángulos de enlace $(\mu\text{-O})\text{-Al}(\text{OH})$ con $113.9(1)^\circ$ y $112.9(1)^\circ$, son semejantes a los informados para los compuestos antes mencionados.

Por otra parte, el sistema cocrystalino también contiene dos moléculas del N-fenilformamida $\Phi\text{NH}(\text{CO})\text{H}$. Estas moléculas se encuentran enlazadas a la molécula de alumoxano $[\text{MeAl}(\text{OH})_2(\mu\text{-O})]$ a través de puentes de hidrógeno entre el átomo de H del grupo NH de la N-fenilformamida y los átomos de O de los grupos OH del alumoxano.

Tabla 2.5 Datos cristalográficos y de refinamiento del compuesto 9

Fórmula	$C_{46}H_{60}Al_2N_4O_3 \cdot 2(C_7H_7NO)$
Peso molecular	1013.21
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo Espacial	$P-1$
Temperatura, K	173(2)
Tamaño del cristal mm^3	0.29 x 0.19 x 0.05
λ , Å	0.71073
a, Å	12.904(4)
b, Å	13.738(5)
c, Å	18.068(5)
α , °	90.21(4)
β , °	91.77(4)
γ , °	115.25(4)
Volumen, Å ³	2895(2)
Z	2
$\rho_{calculada}$, g·cm ⁻³	1.162
μ , mm ⁻¹	0.102
$F(000)$	1084
Intervalo θ , recolección datos	2.26 a 46.62°
Índice de intervalos	-14 ≤ h ≤ 14 -15 ≤ k ≤ 15 -20 ≤ l ≤ 20
Reflexiones colectadas	26817
Reflexiones independientes (R_{int})	8332 (0.0806)
Datos/restricciones/parámetros	8332 / 370 / 782
GoF en F^2	1.000
$R1^a$, $wR2^b$ ($I > 2\sigma(I)$)	0.0658, 0.1423
$R1^a$, $wR2^b$ (datos totales)	0.1203, 0.1660
Pico/huero restante más grande, e·Å ⁻³	0.309 / - 0.211

^a $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, ^b $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$

3. Referencias

- Appel, R. y Ruppert, I. (1974). Nonmetallic Imine Compounds. 53. Preparation of Silylated Alkylenebis (Iminophosphoranes) and Their Cyclization with Phosphorus (V) Fluorides. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 406: 31-144.
- Bai, G., Roesky, H. W., Li, J., Noltemeyer, M. y Schmidt, H. (2003). Aluminum Dihydroxide with Terminal OH Groups: An Unprecedented Congener of Boronic Acid. *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* 42: 1132 - 1135.
- Bataille, P., Paterne, M. y Brown, E. (2000). Diastereoselective LiAlH_4 Reduction of Chiral Ketone Hydrazones Derived from (R)-(-)-2-Aminobutan-1-ol. *Tetrahedron: Asymmetry.* 11: 1165 - 1181.
- Bent, B. E., Nuzzo, R. G. y DuBois, L. H. (1989). Surface Organometallic Chemistry in the Chemical Vapor Deposition of Aluminum Films Using Triisobutylaluminum: β -hydride and β -alkyl Elimination Reactions of Surface Alkyl Intermediates. *J. Am. Chem. Soc.* 111: 1634 - 1644.
- Cook, C. E. y Twine, C. E. (1968). A Ready Synthetical Route to the Estrogenic 2,4-Dialkylisoflav-3-enes. *Chem. Comm. Londres:* 791 - 792.
- Corey, E. J. Weinschenker, N. M., Schaaf, T. K. y Huber, W. (1969). Stereo-Controlled Synthesis of DL-Prostaglandins F $_{2\alpha}$ and E $_2$. *J. Am. Chem. Soc.* 91: 5675 - 5679.
- Cui, C., Roesky, H. W., Hao, H., Schmidt, H.G. y Noltemeyer, M. (2000). The First Structurally Characterized Metal-SeH Compounds: $[\text{Al}(\text{SeH})_2]$ and $[\text{L}(\text{HSe})\text{AlSeAl}(\text{SeH})\text{L}]$. *Angew. Chem, Intern. Ed. Engl.* 39: 1815-1817.
- Dias, H. V. R., Jin, W. y Ratcliff, R. E. (1995). Aluminum Derivatives of N-Isopropyl-2-(Isopropylamino) Troponimine. *Inorg. Chem.* 34: 6100-6106.
- Gonzalez-Gallardo, S., Jancik, V., Cea-Olivares, R., Toscano R. A. y Moya-Cabrera M. (2007). Preparation of Molecular Alumoxane Hydrides, Hydroxides, and Hydrogensulfides. *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* 46: 2895-2898.

- Jancik, V., Peng, Y., Roesky, H. W., Li, J., Neculai, D., Neculai, A. M. y Herbst-Irmer, R. (2003). The First Structurally Characterized Aluminum Compound with Two SH Groups: $[LAl(SH)_2]$ ($L = N(Ar)C(Me)CHC(Me)N(Ar)$, $Ar = 2,6\text{-}i\text{-}Pr_2C_6H_3$) and the Catalytic Properties of the Sulfur $P(NMe_2)_3$ System. *J. Am. Chem. Soc.* 123: 1452-1453.
- Kuhn, N., Fuchs, S. y Steimann, M. (2000). Vinamidin-Stabilisierte Alane. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 626: 1387-1392.
- Peng, Y., Bai, G., Fan, H., Vidovic, D., Roesky, H. W. y Magull, J. (2004). Synthesis and Structural Characterization of A Terminal Hydroxide Containing Alumoxane via Hydrolysis of Aluminum Hydrides. *Inorg. Chem.* 43: 831-836.
- Pertsch, E., Bühlman, P. y Affolter, C. (2000). *Structure Determination of Organic Compounds: Tables of Spectral Data*. Alemania: Springer, 280-303.
- Roesky, H. W. (2004). Hydroalumination Reactions in Organic Chemistry. *Aldrichimica Acta.* 37: 103-108.
- Smith, M. B. y March, J. (2001). *March's Advanced Organic Chemistry. Reactions, Mechanisms and Structure*. Estados Unidos: John Wiley & Sons, Inc.
- Twamley, B., Hardman, N. J. y Power, P. P. (2001). A Primary Monomeric Alane: $[N,N'\text{-bis}(2,6\text{-diisopropylphenyl})\text{pentane-}2,4\text{-diimina-to-}N,N']\text{dihidridoaluminium}$. *Acta Crystallogr.* E57: m227-m228.