



Universidad Autónoma del Estado de México

Facultad de Química

Estudio teórico del mecanismo de reacción de formación de almosulfuros y alumoxanos cíclicos de cuatro miembros

TESIS

Que para obtener el grado de:

Químico

Presenta

Dalia Graciela Díaz Gómez

Dirigida por:

Dr. Fernando Cortés Guzmán

Asesor adjunto: Dra. Mónica Mercedes Moya Cabrera

Toluca de Lerdo, Estado de México. Julio 2013.



Toluca, México, 18 de junio de 2013

P. QUÍM. DALIA GRACIELA DÍAZ GÓMEZ
FACULTAD DE QUÍMICA, UAEM
P R E S E N T E

La Dirección de la Facultad de Química de la UAEM, comunica a Usted que el Jurado de su Evaluación Profesional, en la modalidad **TESIS**, estará formado por:

M. en C. JESÚS PASTOR MEDANO
PRESIDENTE

Dr. DAVID CORONA BECERRIL
VOCAL

Dr. FERNANDO CORTÉS GUZMÁN
SECRETARIO

Dr. TELÉSFORO JESÚS MORALES JUÁREZ
SUPLENTE

Handwritten signatures of the jury members: Jesús Pastor Medano, David Corona Becerril, Fernando Cortés Guzmán, and Telésforo Jesús Morales Juárez.

Sin más por el momento le envío un respetuoso saludo.

ATENTAMENTE
PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO
"2013, 50 Aniversario Luctuoso del Poeta Heriberto Enríquez"


M. en A. P. GUADALUPE OFELIA SANTAMARÍA GONZÁLEZ
DIRECTORA



C.c.p. Expediente
c.c.p. Archivo.

*Esto es para ti Grace GC,
gracias por absolutamente todo.
Tu color.*

Agradecimientos

Al Dr. Fernando Cortés Guzmán, por todo el apoyo, paciencia y consejos recibidos durante la realización de este trabajo.

A la Dra. Mónica M. Moya Cabrera, por toda su asesoría, tiempo y paciencia.

Al Dr. Joaquín Barroso Flores, por recordarme quién era la CEO de DaLiinge, Co., y por todos los consejos proporcionados.

A la Mta. en Com. Amparo Gómez Castro por sus valiosas opiniones y recomendaciones.

A mis amigos Lilla, Maru, Suu, Edd, Davo, Peyrot y Pepe. Gracias pequeños seres por estar siempre ahí (vivos o no vivos), formar parte de mis circuitos y alegrar mi vida en éste y en todos los universos.

A Grace GC, Hugo DC, Gaby DG y Pau DG (mother, father, sister, and beautiful little baby); a mis abuelos y a toda mi familia, porque ustedes son la motivación diaria de mi existencia.

Al Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEMéx – UNAM por el equipo y laboratorio facilitados.

A la Técnica Académica L.I.A. María Citlalit Martínez Soto por la administración de los servicios de cómputo.

Se agradece a la DGTIC-UNAM por el tiempo de cómputo.

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT-UNAM) IN208709, IN208113 y IN210710 por el financiamiento al proyecto y por la beca otorgada.

La impresión de esta Tesis se realizó con apoyo de PIFI 2012.

19/11

ÍNDICE

ABREVIATURAS	I
LISTA DE COMPUESTOS.....	II
LISTA DE ESQUEMAS	III
LISTA DE FIGURAS.....	IV
INTRODUCCIÓN	13
HIPÓTESIS	14
OBJETIVOS	15
ANTECEDENTES	16
Química del aluminio y azufre.....	16
Química del aluminio	16
Química del azufre	17
Alumoxanos y alumosulfuros	19
Alumoxanos	19
Alumosulfuros	21
Ligante β-dicetiminato (L)	23
Hidruros de Aluminio	25
Reacciones estudiadas	25
Química computacional	27
Definición de mecanismo de reacción	27
Mecanismo de reacción en la química computacional.....	27
Superficie de energía potencial.....	29
Puntos estacionarios	31
Estado de transición (TS)	32
Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)	33
METODOLOGÍA	36
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
Primera reacción	38

Paso I. Formación de la conformación reactiva	38
Paso II. Formación del anillo de ocho miembros	49
Paso III. Formación del anillo de cuatro miembros	52
Segunda reacción.....	58
Paso I. Formación de la conformación reactiva	58
Paso II. Formación del anillo de seis miembros	63
Paso III. Formación del anillo de cuatro miembros	65
Comparaciones con los productos experimentales	69
CONCLUSIONES	71
REFERENCIAS	72

ABREVIATURAS

Ar	Arilo (2,4,6-trimetilfenilo)
cm	Centímetros
(B)	Conformación tipo bote
(BB)	Conformación tipo bote-bote
(TB)	Conformación tipo bote torcido
k	Constante de fuerza de vibración
IRC	Coordenada intrínseca de reacción
ρ	Densidad electrónica
ρ_0	Densidad electrónica del estado basal
DQV	Deposición química en fase vapor
δ	Desplazamiento químico
T	Energía cinética
E_0	Energía en el estado basal
V	Energía potencial
TS	Estado de transición
Ph	Fenilo (-C ₆ H ₅)
$\tilde{\nu}$	Frecuencia vibracional
IR	Infrarrojo
Kcal	Kilocalorías
L	Ligante β -dicetiminato ([HC{C(Me)N(Ar)} ₂])
M	Metal
MAO	Metilalumoxano
μ	Puente
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
PES	Superficie de energía potencial
R	Sustituyente orgánico
DFT	Teoría de Funcionales de la Densidad
c	Velocidad de la luz (299 792 458 m s ⁻¹)

LISTA DE COMPUESTOS

Reactivos

$[AlH_2]$	Hidruro de aluminio unido al ligante β -dicetiminato
$[{Al(H)}_2(\mu-O)]$	Hidruro de aluminio unido al ligante β -dicetiminato, con un puente de oxígeno
CS_2	Sulfuro de carbono

Productos

$[{Al}(\mu-S)]_2$	Alumosulfuro cíclico de cuatro miembros
$[Al(\mu-O)(\mu-S)Al]$	Alumoxano cíclico de cuatro miembros
SCH_2	Tioformaldehído

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema I. Descripción general de la organización de los resultados y discusión.....	34
Esquema II. Mecanismo de reacción propuesto para la obtención de alumosulfuros cíclicos de cuatro miembros.....	57
Esquema III. Mecanismo de reacción propuesto para la obtención de alumoxanos cíclicos de cuatro miembros.....	68

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructuras del SiS_4 y M_2S_3 (donde $\text{M}=\text{Sb}$ ó Bi)	18
Figura 2. Estructuras propuestas para alumoxanos:	19
Figura 3. Ejemplos de compuestos tipo jaula con la fórmula general $(\text{t-butAlO})_n$	20
Figura 4. Estructuras oligoméricas de diversos alquil-alumoxanos	21
Figura 5. Esqueleto central observado en los calcogenuros de aluminio	22
Figura 6. Estructura general de los ligantes β -dicetiminato	23
Figura 7. Síntesis del ligante β -dicetiminato (sin aluminio)	24
Figura 8. Señales de RMN- H^1 para el ligante β -dicetiminato.....	24
Figura 9. Estructuras moleculares de los compuestos involucrados en las reacciones	26
Figura 10. Minimización de la energía, para obtener una geometría optimizada	28
Figura 11. Modos normales de vibración de enlace	29
Figura 12. Representación general de la superficie de energía potencial	30
Figura 13. Representación gráfica de una hipersuperficie de energía potencial ...	31

Primera reacción

Figura 14. Reacción de formación del alumosulfuro cíclico de cuatro miembros ..	38
Figura 15. Paso I: formación de la entidad reactiva.....	38
Figura 16. Capacidad resonante del sulfuro de carbono	39
Figura 17. Reactivos involucrados en la primera reacción: $[\text{AlH}_2]$ y CS_2	39
Figura 18. Etapas de formación del enlace Al-S, en el estado de transición.....	40
Figura 19. Geometrías de las conformaciones rotacionales	42
Figura 20. Evolución energética de las conformaciones rotacionales del grupo H-S-Al-S-C presentadas en la Figura 19.....	42
Figura 21. Ángulo diedro del grupo H-Al-S-C	43
Figura 22. Geometrías de las conformaciones rotacionales.....	44
Figura 23. Evolución energética de las conformaciones rotacionales presentadas en la Figura 22.	44
Figura 24. Rotación de ángulo diedro del grupo -Al-S-CH-S.....	45
Figura 25. Evolución energética total de las conformaciones rotacionales totales	46
Figura 26. Evolución energética total del Paso I.	47
Figura 27. Paso I utilizando dos moléculas de tolueno como disolvente	48
Figura 28. Reacción de ciclación	49

Figura 29. Reactivos involucrados en la reacción: [LAISCHS] ₂	49
Figura 30. Estado de transición de la formación del anillo de ocho miembros	50
Figura 31. Conformaciones estables del anillo de ciclooctano	51
Figura 32. a. Geometría del anillo de ocho miembros; b. Conformación tipo 'bote torcido (TB)' del ciclooctano.	51
Figura 33. Formación del aluminosulfuro cíclico de cuatro miembros	52
Figura 34. Salida del primer tioformaldehído y formación de un anillo de seis miembros con conformación 'media silla'	52
Figura 35. Estado de transición de la salida del primer tioformaldehído	53
Figura 36. Conformaciones del ciclohexano	54
Figura 37. Formación del anillo de cuatro miembros y segunda salida de tioformaldehído	54
Figura 38. Evolución energética de la primera reacción	55

Segunda reacción

Figura 39. Reacción de formación de un alumoxano cíclico de cuatro miembros	58
Figura 40. Formación de la conformación reactiva.	59
Figura 41. Reactivos involucrados en la segunda reacción: [LAl(μ-O)Al] y CS ₂ ..	59
Figura 42. Ángulos ∠ Al-(μ-O)-Al en a) molécula con sustituyente Ph	60
Figura 43. Geometría del reactivo con sustituyente Ph.	61
Figura 44. Interacciones CH ^{δ+} ⋯O observadas en las geometrías	61
Figura 45. Estado de transición de la formación de la conformación estable.	62
Figura 46. Conformación estable	63
Figura 47. Reacción de formación del alumoxano cíclico de cuatro miembros	63
Figura 48. Geometría del alumoxano cíclico de seis miembros.	64
Figura 49. Estado de transición de la formación del ciclo de seis miembros	64
Figura 50. Reacción de formación del alumoxano cíclico de cuatro miembros	65
Figura 51. Formación del aluminosulfuro cíclico de cuatro miembros	65
Figura 52. Evolución energética de la segunda reacción	66

“Logic will get you from A to B.
Imagination will take you everywhere.”

Albert Einstein

INTRODUCCIÓN

El objetivo más importante de la química, es el estudio de la composición, propiedades y transformación de la materia. Para ello, es necesario conocer a detalle lo que sucede durante una reacción química: el cambio de reactivos a productos. La Química Computacional ofrece dicha información, a través del estudio del mecanismo de reacción. Éste, además de permitir la fragmentación de la reacción en distintas etapas, también es útil para modificar las barreras energéticas entre reactivos y productos, mejorando la selectividad, incrementando el rendimiento de la reacción, y evitando reacciones secundarias no deseadas. De esta manera, se podrían optimizar las rutas de obtención de nuevos materiales, así como las características finales del producto.

El equipo de investigación de la Dra. Mónica M. Moya Cabrera del Departamento de Química Organometálica del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEMéx-UNAM, lleva a cabo procesos sintéticos de compuestos con elementos representativos, para ser utilizados como catalizadores en reacciones de polimerización. El presente trabajo reporta el estudio teórico del mecanismo de reacción de dos de las reacciones evaluadas de manera experimental: la primera es la síntesis del alumosulfuro cíclico $[LAl(\mu-S)]_2$ y la segunda es la síntesis del alumoxano cíclico $[LAl(\mu-O)(\mu-S)Al]$. En ambas se utiliza un ligante β -dicetiminato (L) (donde: $L = [HC\{C(Me)N(Ar)\}_2]^-$ y $Ar = 2,4,6$ -trimetilfenilo).

En la presente investigación se estudian cada una de las etapas que sufren los reactivos antes de llegar a los productos. Se proponen las geometrías de las moléculas involucradas en cada paso de las reacciones, se determinan las especies químicas intermedias (así como sus conformaciones), se discuten los posibles estados de transición, y se evalúa el desarrollo energético final de cada reacción. Utilizando estos resultados, se propone un posible mecanismo de reacción para la obtención de alumosulfuros y alumoxanos cíclicos de cuatro miembros.

HIPÓTESIS

La formación de los alumosulfuros y alumoxanos cíclicos de cuatro miembros será posible a través de tres principales procesos: reacción de migración de hidruros, reacciones ácido base y cambios de conformaciones.

OBJETIVOS

General

Llevar a cabo la propuesta de dos mecanismos de reacción: el primero describe la síntesis de un alumosulfuro cíclico de cuatro miembros y el segundo describe la formación de un alumoxano cíclico de cuatro miembros.

Particulares

- Encontrar las especies químicas intermediarias que participan en la transformación de reactivos a productos.
- Encontrar los estados de transición involucrados en el proceso de formación del producto de cada reacción.

ANTECEDENTES

Química del aluminio y azufre

La mayor parte de los metales representativos y metales de transición no existen en la naturaleza en su forma pura sino en combinación con otros elementos. Mientras que los metales alcalinos y alcalinotérreos se encuentran en forma de haluros, carbonatos, sulfatos o fosfatos. Los metales pertenecientes a los grupos 13, 14, y 15 existen en forma de óxidos, hidróxidos o sulfuros. ¹

Química del aluminio

El aluminio es el metal más abundante de la corteza terrestre (8.1 %). Existe en la naturaleza no como metal puro, sino en forma de minerales como bauxita [$\text{AlO}_x(\text{OH})_{3-2x}$], gibbsita [$\text{Al}(\text{OH})_3$], corindón [Al_2O_3], caolinita [$\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{-Si}_2\text{O}_5$], espinela [MgAl_2O_4], granate [$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$], mineral berilio [$\text{Be}_3\text{-Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$], entre otros.

Diversos materiales que contienen aluminio, tales como las alúminas $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, el metilalumoxano (MAO), las zeolitas y los calcogenuros de aluminio, han encontrado aplicaciones en catálisis, adsorción de gases, como intercambiadores iónicos, mallas moleculares, soportes para catalizadores metálicos y como precursores para la formación de películas delgadas mediante Deposición Química en Fase Vapor (DQV).

El aluminio tiene tres electrones en su capa de valencia, por lo que su estado normal de oxidación es III. Éste reacciona al contacto con el oxígeno de la atmósfera formando con rapidez una fina capa gris mate de alúmina Al_2O_3 , que recubre el material, aislándolo de ulteriores corrosiones. A pesar de ello es tan estable que se usa con frecuencia para extraer otros metales de sus óxidos.

El aluminio tiene características anfóteras, por lo que se disuelve tanto en ácidos (formando sales de aluminio) como en bases fuertes formando aluminatos con el anión $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ liberando hidrógeno. De acuerdo con la

Teoría de Ácidos y Bases Duros y Blandos, el ión Al (III) se considera un ácido duro.

El trietilaluminio, el sesquicloruro $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$, y los hidruros alquílicos de aluminio se usan en conjunto con haluros de metales de transición, alcóxidos o complejos organometálicos, como catalizadores (ejemplo: los catalizadores Ziegler) para la polimerización del etileno, propeno, y una gran variedad de compuestos insaturados. También se utilizan como agentes reductores y alquilantes para complejos de metales de transición.

Los alquilos de aluminio son considerados ácidos de Lewis cuando se combinan con grupos donadores, como aminas, fosfinas, éteres o tioéteres, para dar especies tetraédricas tetracoordinadas.²

Química del azufre

El azufre es un elemento no metálico. Éste, en conjunto con el selenio (Se), telurio (Te), polonio (Po) y oxígeno (O) se conocen como elementos calcógenos.

El azufre es el componente No. 13 en abundancia, de la corteza terrestre, con una concentración estimada de 0.05 %. En la naturaleza, éste existe en su forma elemental, como sulfuros y sulfatos metálicos. Sus minerales más comunes son la pirita (FeS_2), cinabrio (HgS), galena (PbS), blenda (ZnS), antimonita (Sb_2S_3), y los sulfatos yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), alunita [$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$] y barita ($BaSO_4$). Cuando se combina con carbono y nitrógeno existe en su forma orgánica.

El azufre es un átomo con dos electrones faltantes para tener la configuración electrónica del siguiente gas noble; muestra una química no metálica y covalente. Puede alcanzar la configuración de gas noble formando: a) el ión calcogenuro S^{2-} , aunque éstos se obtienen con elementos electropositivos, b) enlaces con dos pares de electrones (ej: $(CH_3)_2S$, H_2S , SCl_2 , etc.), c) especies iónicas con un enlace y con una carga negativa (ej: HS^- , RS^-), o d) tres enlaces y una carga positiva (ej: R_3-S^+). Es muy propenso a formar anillos de tipo S_n , no sólo con el mismo elemento, sino en compuestos como S_8O y algunas veces en anillos con heteroátomos.

El azufre es soluble y reactivo en presencia de aminas orgánicas como piperidina, para dar soluciones coloreadas de N,N'-poliitubisaminas. Muchas reacciones de azufre son catalizadas por aminas, y en algunas el rompimiento del enlace S-S tiene radicales libres como producto.

También, el azufre reacciona con varias moléculas orgánicas, por ejemplo, reacciones de deshidrogenación de hidrocarburos saturados. La reacción de azufre con alquenos y otros hidrocarburos insaturados llevada a cabo con calor, resulta en la vulcanización (formación de puentes de azufre entre las cadenas de carbono) de cauchos naturales y sintéticos.

Sólo los sulfuros con elementos alcalinos y alcalinotérreos son considerados principalmente iónicos. Son los únicos sulfuros que se disuelven en agua, y cristalizan en rejillas iónicas simples.

La mayoría de los elementos no metálicos o metaloides forman sulfuros con estructuras poliméricas, en las que participan puentes sulfuro. Un ejemplo es el sulfuro de silicio, que consiste en cadenas infinitas de SiS_4 con acomodo tetraédrico, mientras que el Sb_2S_3 y Bi_2S_3 son isomorfos (Figura 1), formando bandas infinitas que se acomodan en extremos paralelos en el cristal, unidos por enlaces secundarios.²

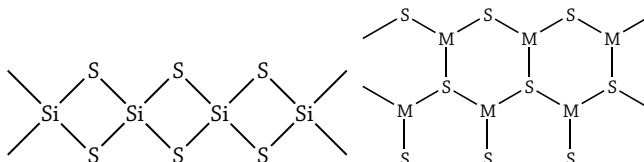


Figura 1. Estructuras del SiS_4 y M_2S_3 (donde M=Sb ó Bi)

Es un elemento comercialmente importante en la manufactura de químicos como el ácido sulfúrico. En forma de compuesto, se utiliza para medicinas, caucho vulcanizado, baterías ácidas, colorantes, entre otros. También es importante en el campo de la agricultura, como fertilizante, aditivo y pesticida.³

Alumoxanos y alumosulfuros

Alumoxanos

Los óxidos de aluminio forman parte importante de las nuevas tecnologías, con una producción anual de más de 30 millones de toneladas.⁴ Entre sus aplicaciones, se encuentran los precursores para la producción del aluminio metálico, catalizadores, soportes porosos para catalizadores, materiales cerámicos, recubrimientos resistentes para la oxidación/corrosión, agentes reforzantes para plásticos y gomas, etc.⁵ Además, la modificación de las propiedades físicas de estos óxidos con algún elemento alcalino, alcalinotérreo, metal de transición, calcogenuro o lantánido, tiene un particular interés en el campo de la catálisis.⁶

Los alumoxanos son compuestos que contienen unidades Al-O-Al ^{7,8}, tales como los compuestos con fórmula general $[\text{RAlO}]_n$ o $[\text{R}_2\text{AlOAlR}_2]_n$, los cuales pueden considerarse intermediarios en la hidrólisis de los compuestos de trialquilaluminio.

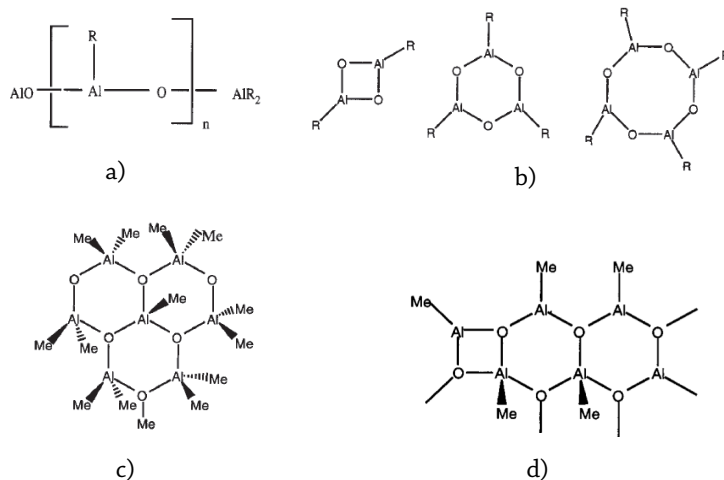


Figura 2. Estructuras propuestas para alumoxanos:
a) lineal, b) cíclica, c) primera propuesta del aluminio tetracoordinado,
d) anillos fusionados de cuatro y seis miembros

Originalmente, su estructura fue propuesta como una cadena linear o cíclica (Figura 2a y 2b), las cuales se componían de aluminio tricoordinado y dos átomos de oxígeno coordinados.

La primera evidencia de la presencia de aluminio tetracoordinado fue dada por Atwood et al.⁹, cuando determinaron el anión $[Al_7O_6Me_{16}]^-$ (Figura 2c). Este resultado alentó a varios grupos de investigación a proponer estructuras que consistieran en anillos fusionados de cuatro o seis miembros o ambos (Figura 2d). A pesar de que estas estructuras eran más razonables que aquellas en la Figura 2a y a aquellas similares en la Figura 2c, aún contenían un átomo de aluminio tricoordinado. Es por ello que se sugirieron puentes metilo, y/o grupos de trimetil aluminio, pero éstos resultaron en estructuras cuya fórmula química se desviaba sustancialmente de la fórmula general aceptada para MAO $(MeAlO)_n$. Tiempo después se reemplazaron los metil sustituyentes en MAO con grupos más voluminosos como el terbutil, arrojando resultados que sugerían que MAO tenía una estructura tridimensional tipo 'jaula' (Figura 3).¹⁰

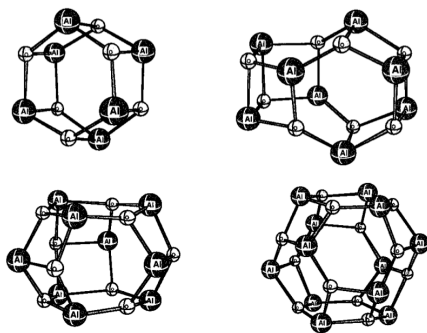


Figura 3. Ejemplos de compuestos tipo jaula con la fórmula general $(t\text{-butAlO})_n$

La obtención, caracterización estructural y el estudio de la reactividad de alumoxanos representa un importante reto sintético¹¹, ya que estos compuestos son altamente sensibles al agua y además requieren del diseño de ligandos orgánicos adecuados para su estabilización. En ausencia de una protección estérica adecuada, estos compuestos tienden a formar

estructuras oligoméricas (Figura 4) debido al carácter electropositivo de los átomos de aluminio, y a la capacidad donadora de los átomos de oxígeno, ya que los elementos del grupo 16 pueden formar puentes μ y μ_3 entre los átomos de aluminio.

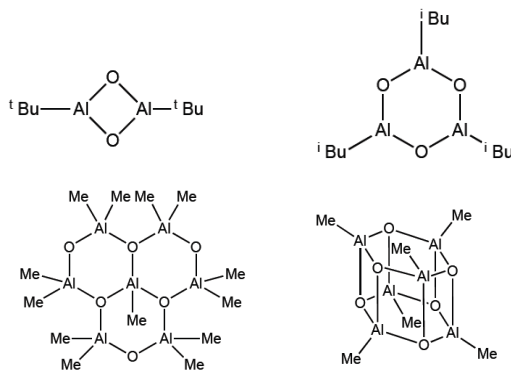


Figura 4. Estructuras oligoméricas de diversos alquil-alumoxanos

Alumosulfuros

Los alumosulfuros pertenecen al grupo de *calcogenuros de aluminio*, los cuales son de gran interés debido a las aplicaciones que pueden tener como catalizadores y precursores para procesos de Deposición Química en fase Vapor (DQV), al estar combinados con elementos pesados del grupo 16^{9,12}.

En los pocos estudios que existen sobre estos compuestos, se han observado tres distintos modos de agregación para las especies que contienen átomos de aluminio y calcógenos en proporción equimolar, dependiendo de la capacidad del átomo calcógeno para formar puentes. En estos sistemas, los calcógenos pueden actuar como ligantes puente μ o μ_3 , dependiendo del impedimento estérico causado por los sustituyentes unidos a los átomos de aluminio. De este modo, el núcleo $(AlE)_n$ (donde $E=O, S, Se, Te$) puede ser plano cuadrado ($n=2$)¹³⁻¹⁶, cúbico ($n=4$)^{17,18}, o adoptar una estructura de tambor hexagonal ($n=6$)¹⁹ (Figura 5).

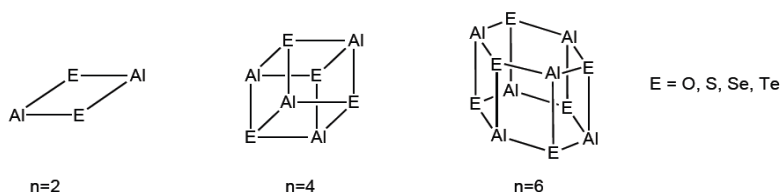


Figura 5. Esqueleto central observado en los calcogenuros de aluminio

Al igual que los alumoxanos, para la síntesis de calcogenuros de aluminio es necesario elegir cuidadosamente los ligantes apropiados, así como las condiciones de reacción adecuadas: disolvente, temperatura, base y catalizador. El uso de ligantes β -dicetiminato ha demostrado su utilidad para prevenir la oligomerización de las especies mencionadas, de modo que ha sido posible obtener alumosulfuros de tipo $[\{LAl(\mu-E)\}_2]$ (donde E=S, Se, Te), entre otros.

Para sintetizar un complejo metálico de tipo $[\{LAl(EH)\}_2(\mu-E)]$ (donde E=O,S) se deben de considerar las siguientes características:

- El ligante orgánico utilizado debe proporcionar una protección estérica tal, que se eviten las reacciones de condensación.
- Los grupos $-EH$ (E=O,S) terminales no deben reaccionar intra o intermolecularmente.
- Los sustituyentes unidos al átomo de aluminio deben conferir solubilidad en disolventes orgánicos, sin impedir la reactividad de los grupos $-EH$ (E=O,S).

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

La importancia de estos compuestos, tanto alumoxanos como alumosulfuros radica en su aplicación como co-catalizadores en la polimerización de una gran variedad de monómeros orgánicos²⁰, debido a la presencia simultánea de centros ácidos y básicos en la molécula, así como el

hecho de que los centros catalíticamente activos se encuentren separados uno de otro por una distancia determinada.

Ligante β -dicetiminato (L)

Los ligantes β -dicetiminato son ligantes monoaniónicos que forman enlaces metal-ligante fuertes, de manera similar a los ligantes ciclopentadienilo. Sin embargo, los ligantes β -dicetiminato poseen una versatilidad superior, debido a la facilidad con que es posible modificar sus propiedades estéricas y electrónicas, mediante la variación de los sustituyentes R sobre los átomos de nitrógeno y carbono que conforman su esqueleto.

Estos ligantes exhiben una gran variedad de modos de coordinación hacia centros metálicos y son usados utilizados para coordinar metales de transición, elementos representativos, y sistemas lantánidos; esto debido a que son capaces de estabilizar centros metálicos de bajo número de coordinación, geometrías de coordinación raras, o bajos estados de oxidación (gracias a su habilidad de controlar los factores estéricos y electrónicos)²¹⁻²⁴. Sin embargo, la formación de anillos de seis miembros mediante la coordinación simétrica a través de los dos átomos de nitrógeno es el modo de coordinación más común.

Este ligante (Figura 6) proporciona estabilización electrónica y protección estérica tal, que hace posible la obtención de compuestos dinucleares de aluminio estables.

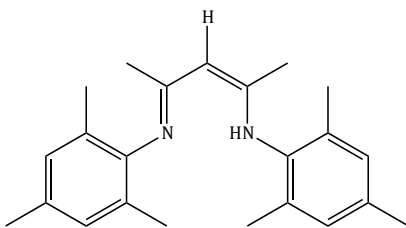


Figura 6. Estructura general de los ligantes β -dicetiminato

Existen diversos métodos de síntesis de los ligantes β -dicetiminato, la mayoría de los cuales involucran una reacción de condensación entre una amina primaria y una β -dicetona o 1,1,3,3-tetraetoxipropano. Sin embargo, el ligante obtenido de manera experimental por González-Gallardo²⁵ (Figura 7), consistió en la condensación de 2,4-pentanediona y 2,4,6-trimetilanilina en presencia de HCl, a reflujo de etanol, seguida de la neutralización del clorhidrato formado, para obtener el ligante libre LH.

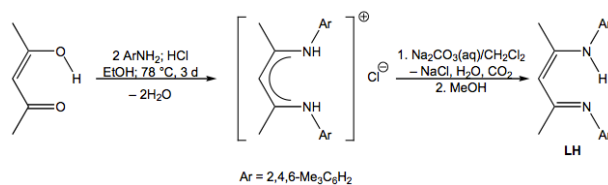


Figura 7. Síntesis del ligante β -dicetiminato (sin aluminio)

El ligante en cuestión se puede caracterizar mediante espectroscopia RMN ¹H, pues muestra una señal alrededor de 5 ppm, correspondiente al hidrógeno en posición γ (ver Figura 8). El desplazamiento químico de esta señal, no sólo proporciona información sobre la pureza de los productos, sino que también permite el seguimiento de las reacciones en las que participa este ligante. En la Figura 8 se muestra la asignación de señales para el ligante LH.

Fragmento	δ (ppm)
CH ₃ (α)	1.60
CH ₃ (β)	2.16
CH ₃ (ϵ)	2.18
γ -H	4.86
m-Ar-H	6.81
-NH	12.25

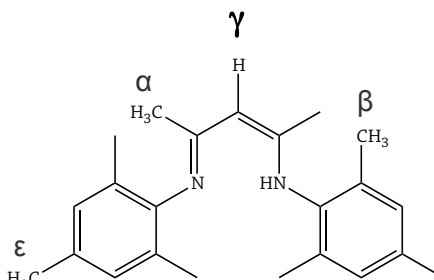


Figura 8. Señales de RMN-¹H para el ligante β -dicetiminato

Para el caso particular de los β -dicetiminato de aluminio, ha sido informado un método de síntesis que involucra la reacción entre una amida PhCONHC₆H₄X-*p* (X=H,Cl, Me) y dos equivalentes de R₃Al (R=Me, Et)²⁶.

Hidruros de Aluminio

Son escasos los informes que existen sobre hidruros de los metales representativos, debido a su relativa inestabilidad térmica, así como su alta sensibilidad al aire y al agua, lo cual hace difícil su síntesis y caracterización.

No obstante, recientemente se ha logrado estabilizar este tipo de compuestos mediante el diseño de ligantes adecuados, encontrando diversas aplicaciones de los productos resultantes, tales como precursores para la fabricación de materiales sólidos con propiedades ópticas o eléctricas especiales, o como agentes reductores selectivos²⁷.

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

- Ruptura del enlace M-H
- Reacciones de metátesis, donde se conserva intacto el enlace M-H.
- Saturación de la esfera de coordinación del metal mediante agregación o formación de complejos con bases de Lewis.

Reacciones estudiadas

Bajo el antecedente de que el hidruro de aluminio dinuclear $[{\text{Al(H)}}_2(\mu\text{-O})]$ reacciona rápidamente a temperatura ambiente con CO_2 gaseoso y húmedo, formando cuantitativamente el compuesto $[{\text{Al}}(\mu\text{-OCHO})_2(\mu\text{-OH})_2\text{Al}]$, Gallardo et al.²⁸ llevaron a cabo las reacciones entre los hidruros $[{\text{AlH}}_2]$ y $[{\text{Al(H)}}_2(\mu\text{-O})]$ con CS_2 (Figura 9a, 9b y 9d, respectivamente). De la misma forma que en el caso de la reacción con CO_2 , se reporta la obtención de cristales incoloros de los productos mediante la difusión lenta de CS_2 a disoluciones concentradas de los reactivos de aluminio, con tolueno, obteniendo los productos $[{\text{Al}}(\mu\text{-S})_2]$ y $[{\text{Al}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-S})\text{Al}]$ (Figura 9c y 9e).

Esta investigación estudia las reacciones de migración de hidruros y ácido base de los reactivos $[{\text{AlH}}_2]$ y CS_2 (primera reacción) y $[{\text{Al(H)}}_2(\mu\text{-O})]$ y

CS₂ (segunda reacción) (donde L=[N(Ar)C(Me)CHC(Me)N(Ar)]⁻, Ar=2,4,6-trimetilfenilo] a fin de obtener calcogenuros y alumoxanos moleculares de aluminio, respectivamente.

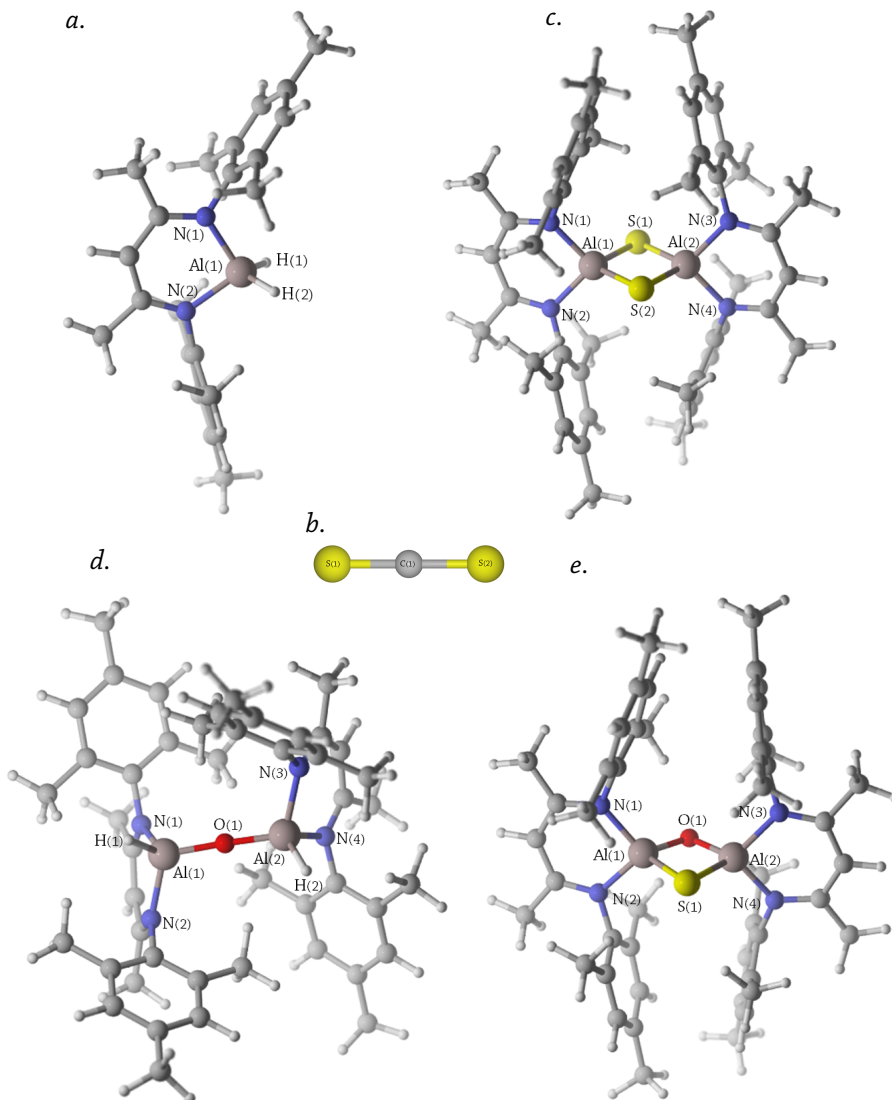


Figura 9. Estructuras moleculares de los compuestos involucrados en las reacciones: a. [LAlH₂]; b. CS₂; c. [{LAl(μ-S)}₂]; d. [{LAl(H)}₂(μ-O)]; e. [LAl(μ-O)(μ-S)Al]

Química computacional

Definición de mecanismo de reacción

Un mecanismo de reacción puede definirse como el conjunto de pasos por los que atraviesa una reacción química, para llegar a sus productos, a partir de los reactivos. Esta colección de pasos incluye las respuestas a preguntas como ¿qué especies son las que reaccionan?, ¿en qué orden reaccionan?, ¿se necesita un catalizador para que se lleve a cabo la reacción?, ¿cuál será el producto final y las especies intermedias?. Todas las preguntas anteriores forman parte del entendimiento macroscópico de mecanismo de reacción²⁹.

Así, un mecanismo de reacción toma en cuenta las siguientes especies químicas: reactivos, intermediarios, estados de transición, productos y (en su caso) catalizadores. El análisis del comportamiento de cada una de las especies mencionadas constituye la finalidad de un mecanismo de reacción.

La diferencia entre un mecanismo de reacción y una ruta de reacción es la siguiente: un mecanismo de reacción estudia el comportamiento y perfil energético de cada especie involucrada, mientras que la ruta de reacción sólo es la propuesta concreta de los pasos necesarios para llegar a cierto producto.

Mecanismo de reacción en la química computacional

La química computacional juega un papel importante en la búsqueda de mecanismos de reacción. Esto debido a que con ella se pueden encontrar intermediarios y estados de transición de los sistemas que se analizan y que de manera experimental resulta muy difícil de observar.

Así, es posible analizar la serie de pasos de manera detallada, mediante la correlación entre las energías relativas de los reactivos, estados de transición, y productos, los cuales forman puntos específicos en la superficie de energía del complejo de reacción³⁰.

El presente trabajo describe el estudio del mecanismo de reacción de un sistema inorgánico, utilizando la química computacional. Para ello, se analiza la energía de las especies químicas involucradas en el proceso, con el fin de conocer su comportamiento en cada paso de la reacción, y así

compararlo con lo obtenido de manera experimental.

Para conocer el mecanismo de reacción a través de métodos computacionales, es necesario iniciar con la determinación de las estructuras de los compuestos presentes en los pasos decisivos de la reacción.

Este proceso se puede definir como 'optimización de los reactivos y productos', y consiste en obtener la geometría correspondiente a la menor energía posible, de acuerdo con sus propiedades moleculares (Figura 10). Una geometría molecular optimizada representa un mínimo local en un campo de energía representante de los sistemas atómicos en estudio.

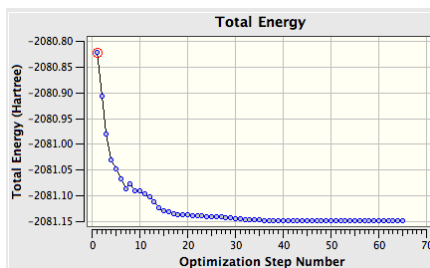


Figura 10. Minimización de la energía, para obtener una geometría optimizada

Una vez que ya se tienen las geometrías con las energías mínimas, se establece una posible ruta de formación en la que los reactivos lleven a los productos deseados. Este proceso tiene como resultado un estado de transición, el cual presenta un máximo energético en la coordenada de reacción entre los reactivos y los productos. Éste es un estado estacionario inestable, pues cualquier perturbación puede llevar a cualquiera de los mínimos: reactivo o producto.

La geometría molecular del estado de transición se determina a través de la optimización del complejo activado. Este proceso llevará a un estado de alta energía, por lo que requiere del uso de herramientas como deformación de ángulos, longitudes de enlaces, o ángulos diedros. Debido a ello, es probable que la búsqueda de estados de transición se convierta en una tarea compleja, pues a veces se encontrarán varios máximos de energía los cuales, a pesar de cubrir este requisito, no estén relacionados con los reactivos y

productos en cuestión, ya que pueden resultar en las vibraciones imaginarias de grupos que no participan directamente en los núcleos de la reacción.

Cuando se encuentra el máximo de energía con la geometría probable del estado de transición, se lleva a cabo el análisis de sus frecuencias.

Para ello, es importante recordar que el análisis de frecuencias de un sistema químico, proporciona los modos normales de vibración (Figura 11) relacionados con el alargamiento del enlace, deformación del ángulo de enlace, deformación fuera del plano y rotación interna alrededor del enlace (torsión), cada uno representado por un vector. Las frecuencias correspondientes a un mínimo presentan números reales, mientras que los estados de transición están representados por vectores imaginarios que dan lugar al rompimiento y formación de enlaces químicos o rotación con presencia momentánea de estados de alta energía.

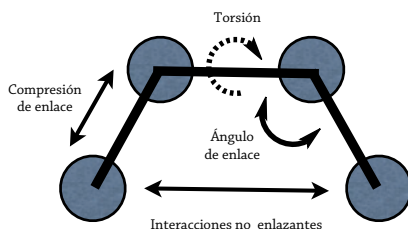


Figura 11. Modos normales de vibración de enlace

Superficie de energía potencial

La superficie de energía potencial (PES) es un concepto central en la química computacional. Una superficie de energía potencial se puede entender como la relación matemática entre la energía de una molécula (o colección de moléculas) y su geometría. La aproximación Born-Oppenheimer dice que en una molécula, los núcleos se consideran como cargas puntuales estáticas, en comparación con los electrones. Esta definición permite calcular por separado la energía electrónica con la adición posterior de la energía de repulsión núcleo-núcleo.

Así, la superficie de energía potencial es el conjunto de valores de la energía potencial (V) para todas las posiciones relativas de todos los átomos y corresponde a la función $V(R)$, donde R son las coordenadas de los átomos (ecuación 1).

$$V(R) = V_{ee}(R) + V_{nn}(R) + V_{ne}(R) \quad (1)$$

Para una molécula que contenga N átomos, la función de energía potencial es una función de $3N-6$ (ó $3N-5$ para una molécula lineal) variables. Estas funciones no se pueden representar gráficamente, excepto para las moléculas diatómicas. No obstante, es posible llevar a cabo la descripción de la función de energía potencial para una molécula poliatómica limitándose a sólo algunas variables; a ésta se le conoce como hipersuperficie de energía potencial³¹.

Cuando en la PES se pasa del estado inicial al final, el sistema atraviesa una zona en el camino de reacción llamada estado de transición, cuya energía potencial corresponde a un máximo sobre la PES (Figura 12).

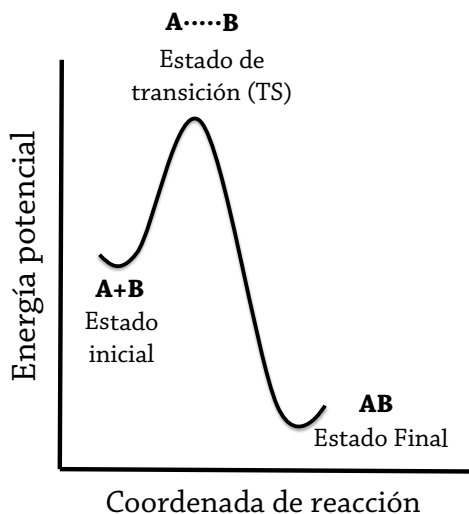


Figura 12. Representación general de la superficie de energía potencial

Puntos estacionarios

De la superficie de energía potencial se puede deducir las fuerzas que experimentan los átomos (ecuación 2).

$$\vec{F}_1 = -\frac{\partial V(R)}{\partial \vec{R}_1} \quad (2)$$

Hay puntos (un conjunto de coordenadas determinado) en la superficie para los que las fuerzas que sienten todos los átomos es cero o la derivada de V con respecto a cada una de las coordenadas es cero. A estos puntos se les denomina puntos estacionarios.

Mínimo global: Es el punto que tiene la energía mas baja e indica la conformación más estable. Solo existe un mínimo de energía para cada molécula.

Mínimo local: Estos puntos de energía, constituyen regiones donde un cambio en la geometría en cualquier dirección nos da una geometría de mayor energía.

Punto de silla: Es el punto entre dos energías extremas. El punto silla se define como un punto en la PES en el cual hay un incremento de energía en una sola dirección, y para el cual la pendiente (primera derivada) de la superficie es cero³².

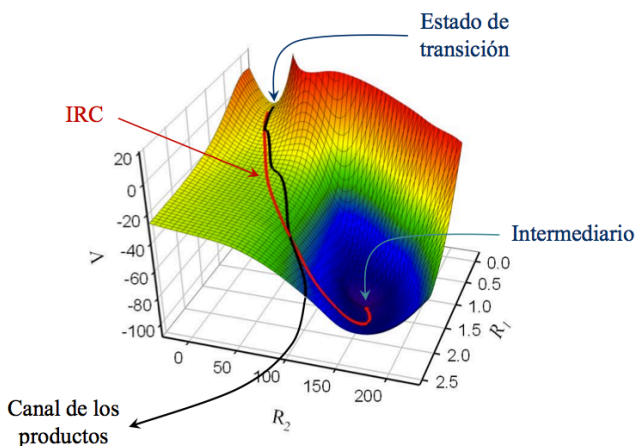


Figura 13. Representación gráfica de una hipersuperficie de energía potencial

Todos los mínimos de una PES de una molécula representan puntos estacionarios estables donde la suma de las fuerzas sobre los átomos es igual a cero. El mínimo global representa la conformación más estable, mientras que los mínimos locales son conformaciones estables aunque menos que la global y los puntos silla representan conformaciones de transición entre mínimos (Figura 13).

Estado de transición (TS)

Una vez que se encontró un punto estacionario a través de la optimización de la geometría, la forma de saber si se trata de un estado de transición o de un mínimo es mediante el cálculo de sus frecuencias de vibración. Este procedimiento involucra la búsqueda de las frecuencias en modo normal. En este modo, todos los átomos se mueven en una fase con la misma frecuencia: todos alcanzan sus desplazamientos mínimos y máximos, así como sus posiciones de equilibrio en ese momento. Las otras vibraciones de la molécula son las combinaciones resultantes de estas simples vibraciones. Prácticamente un cálculo que involucra la búsqueda de las vibraciones en modo normal es el espectro de infrarrojo (IR).

Considerando una molécula diatómica A-B, se puede calcular su frecuencia (debido a que es diatómica, sólo tiene una) a partir de la ecuación:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\left(\frac{k}{\mu}\right)} \quad (3)$$

donde $\tilde{\nu}$ = frecuencia vibracional, o número de onda en cm^{-1} , es decir la cantidad de longitudes de onda que pueden caber en un cm; c =velocidad de la luz; k =constante de fuerza de la vibración; μ =masa reducida de la molécula $(m_A m_B)/(m_A + m_B)$; m_A y m_B son las masas de A y B, respectivamente.

La constante k es una medida de rigidez de la molécula a lo largo de la vibración, es decir, mientras más difícil sea estirar o doblar la molécula en tal modo, más grande será k . El hecho de que la frecuencia de un modo vibracional esté relacionado con la constante de fuerza para ese modo, implica que sea posible calcular las frecuencias de una molécula en modo

normal, esto es, las direcciones y frecuencias de los movimientos atómicos desde su matriz de constantes de fuerza (su Hessiano). Esto sin duda es posible, ya que la diagonalización de la matriz del Hessiano provee características de dirección (hacia qué lado se están moviendo los átomos), además de las constantes de fuerza k , para las vibraciones.

Un mínimo en la PES tiene todos las constantes de fuerza positivas en modo normal (es decir, todos los eigenvalores del Hessiano): para cada modo vibracional, hay una fuerza que lo restaura, como en un resorte. Mientras los átomos se mueven, la fuerza los empuja y los lentifica hasta que se muevan en la dirección opuesta; cada vibración es periódica, por lo que este proceso se repite una y otra vez. Las especies que corresponden a los mínimos sufren dichos movimientos y vibran por siempre (o hasta que adquieran suficiente energía para reaccionar).³³

Sin embargo, para un estado de transición, una de las vibraciones que acompañan la coordenada de reacción es diferente: el movimiento de los átomos correspondiente a este modo dirige el TS hacia el producto o hacia el reactivo, sin tener la fuerza que restaure el movimiento. esta vibración no es un movimiento periódico, sino que lleva la geometría de la especie hacia un solo camino. Como se mencionó, k se puede determinar a través de la solución de su Hessiano, resultando en un valor negativo para un estado de transición, (eigenvalor negativo del Hessiano), arrojando así las vibraciones imaginarias (ecuación 3) para cada TS.

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

La densidad electrónica se define como la probabilidad de encontrar un electrón en una cierta región del espacio, estando los demás electrones en cualquier otra parte.

Tomando en cuenta esta definición, en 1964 Hohenberg y Kohn probaron un teorema que establecía que para moléculas con estados basales no degenerados, se puede determinar la energía del estado basal, la función de onda y las demás propiedades electrónicas a partir de la densidad electrónica de ese estado $\rho_0(x,y,z)$, por lo que se puede decir que la energía

del estado basal E_0 es funcional (función de una función) de la densidad electrónica $E_0 = E_0[\rho_0]$ ³⁴.

A partir de esto, se desarrolló una teoría conocida como ‘Teoría de Funcionales de la Densidad’, la cual se basa en los teoremas presentados por Hohenberg y Kohn, demostrando que la probabilidad de densidad electrónica determina tanto el potencial externo como el número de electrones y por tanto, la función de onda y la energía molecular, probando así que la densidad electrónica contiene toda la información necesaria para describir al sistema.

Uno de los objetivos de la DFT es designar funcionales que relacionan la densidad electrónica con la energía; todos los términos, excepto la repulsión núcleo-núcleo, son funciones de ρ .

La energía total puede ser dividida en tres partes: energía cinética $\bar{T}[\rho]$, atracción entre núcleos y electrones $\bar{V}_{ne}[\rho]$ y la repulsión electrón-electrón $\bar{V}_{ee}[\rho]$, mientras que la repulsión núcleo-núcleo es una constante en la aproximación de Born-Oppenheimer. Además, con referencia a la teoría de Hartree-Fock, el término $\bar{V}_{ne}[\rho]$ es dividido en parte coulombica e intercambio, $\bar{J}_{ne}[\rho]$ y $E_{XC}[\rho]$.

El fundamento para el uso de métodos DFT en química computacional fue la introducción de orbitales Kohn y Sham y la idea básica en este formalismo es dividir el funcional de energía cinética en dos partes, uno de los cuales puede ser calculado exactamente, y el otro corresponde a un pequeño término de corrección.

Así, la clave para la teoría de Kohn-Sham es el cálculo de la energía cinética bajo la consideración de electrones no interactuantes, expresándose como:

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \bar{T}[\rho] + \bar{V}_{ne}[\rho] + \bar{J}_{ne}[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (4)$$

donde E_0 es la energía del sistema basal, E_v es la energía que depende del potencial externo, y E_{XC} es la energía de intercambio y correlación:

$$E_{XC}[\rho] = \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (5)$$

De la ecuación anterior (ecuación 5), $\Delta T[\rho]$ es la diferencia entre la energía cinética electrónica de la molécula real ($T[\rho]$) y la del sistema de referencia de electrones no interactuantes, con densidad electrónica igual a la de la molécula real ($T_s[\rho]$):

$$\Delta T[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] \quad (6)$$

METODOLOGÍA

A continuación se describen cada uno de los pasos involucrados, para la obtención del mecanismo de reacción, para cada una de las reacciones estudiadas:

1. Optimización de geometrías

Se realizaron cálculos para la optimización de las geometrías de todos los reactivos y todos los productos involucrados en las reacciones, empleando el programa Gaussian 09³⁵ y el funcional m062x con la base 6-31 G(d,p).

2. Búsqueda de los complejos de reacción

Para estas optimizaciones, primero se modelaron distintos complejos probables (sugeridos por los métodos experimentales) en el programa Gaussview 5.0, y posteriormente se calcularon utilizando el método semiempírico PM6.

Una vez que se obtiene el complejo de reacción adecuado para el paso en cuestión, se refinó con Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT), utilizando el funcional m062x y la base 6-31 G(d,p).

3. Búsqueda de los estados de transición

Utilizando los pasos de formación del complejo de reacción, se propuso un estado de transición, y se calculó utilizando el método semiempírico PM6.

Una vez que se obtuvo un estado de transición congruente con el complejo de reacción, se refinó la geometría con DFT, funcional m062x y la base 6-31 G(d,p).

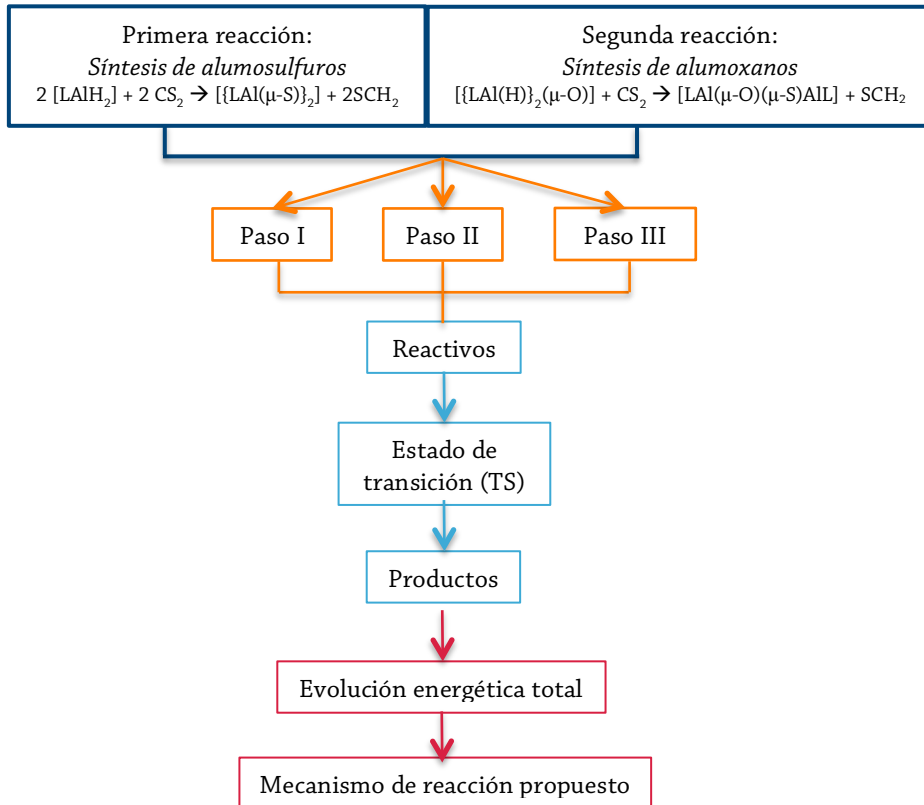
4. Gráficas de energía y mecanismo final

Después de obtener los sistemas complejo-estado de transición de cada paso de la reacción, se llevó a cabo el análisis energético final, y la propuesta del mecanismo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las reacciones descritas en el presente trabajo, se basan en la reacción de un hidruro de aluminio (unido previamente al ligante β -dicetiminato), con una solución sulfuro de carbono (CS_2). La primera reacción consta de la síntesis del alumosulfuro $[\{\text{Al}(\mu\text{-S})\}_2]$, mediante la unión del reactivo $[\text{Al}(\text{H})_2]$ y CS_2 . La segunda reacción involucra la síntesis del alumoxano $[\text{Al}(\mu\text{-O})(\mu\text{-S})\text{Al}]$ mediante la unión del reactivo $[\{\text{Al}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})]$, y CS_2 .

Para facilitar la presentación de los resultados y su discusión, a continuación se muestra un esquema general de los puntos que se describen en esta sección.



Esquema I. Descripción general de la organización de los resultados y discusión.

Ambas reacciones constan de tres pasos y en cada uno de ellos se discuten sus respectivos reactivos, estados de transición y productos (algunos pasos intermedios pueden contar con la discusión de cambio de conformaciones, o análisis con disolvente); al final de cada reacción, se presenta la evolución energética total y el mecanismo de reacción propuesto.

Primera reacción

Esta reacción consiste en la formación de un alumosulfuro cíclico de cuatro miembros, a través de la unión de un hidruro de aluminio [LAH_2] y sulfuro de carbono (Figura 14).

De manera experimental, la reacción se lleva a cabo bajo las siguientes condiciones: se disuelve [LAH_2] en tolueno y se difunde lentamente una disolución de CS_2 . Después de varios días, se obtienen cristales incoloros del producto [$\{\text{LAl}(\mu\text{-S})\}_2$].

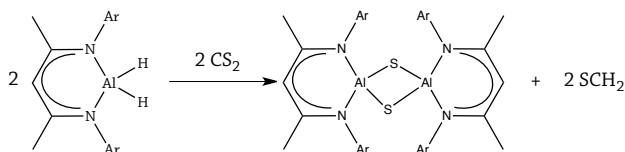


Figura 14. Reacción de formación del alumosulfuro cíclico de cuatro miembros

Paso I. Formación de la conformación reactiva

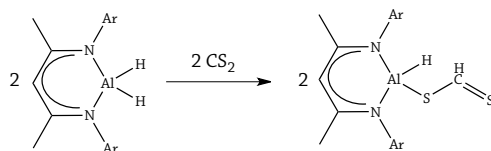


Figura 15. Paso I: formación de la entidad reactiva

Este primer paso describe la unión de una molécula de sulfuro de carbono, con una molécula de ligante [LAH_2] (Figura 15). La reacción describe una reacción de migración de hidruros, pues el carbono del CS_2 se ve en la necesidad de atrapar el hidruro del aluminio, llevando a cabo una

reducción, seguido de una reacción ácido-base, por parte del átomo de azufre hacia el átomo de aluminio.

Este fenómeno se ve influenciado por la capacidad resonante de los pares electrónicos de la molécula de CS_2 (Figura 16). Dicha habilidad del CS_2 , confiere una carga parcialmente positiva sobre el carbono, convirtiéndolo así en una entidad electrofílica tal que, al acercarse al hidruro metálico se lleva a cabo un enlace químico. Una vez que se obtiene el grupo $-\text{CH}$, los pares electrónicos deslocalizados por esta unión, reaccionan con el átomo ácido de aluminio presentando una reacción del tipo ácido-base.

La reactividad de los hidruros metálicos se ve influenciada por la acidez del aluminio, la cual se encuentra compensada por la densidad electrónica de los nitrógenos.

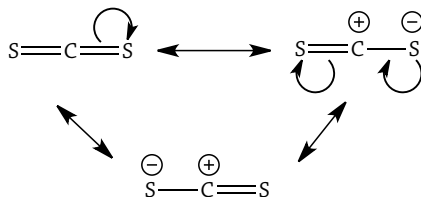


Figura 16. Capacidad resonante del sulfuro de carbono

Reactivos

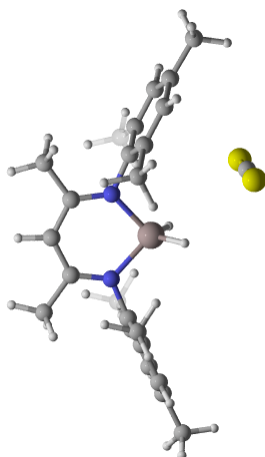


Figura 17. Reactivos involucrados en la primera reacción: $[\text{LAIH}_2]$ y CS_2

La geometría optimizada de los reactivos muestra que el átomo de aluminio del reactivo $[AlH_2]$ se encuentra tetracoordinado, y la molécula de sulfuro de carbono se trata de una molécula lineal (Figura 17).

Estado de transición

Como se mencionó, el estado de transición es el punto en la PES en el que se tiene la conformación de mayor energía, y cualquier alteración hacia la configuración anterior o posterior lleva a los reactivos o productos, respectivamente. Así, se encontró que existen dos etapas en el estado de transición para este paso. En la Figura 16 se muestra la capacidad resonante de la de molécula de CS_2 , la cual es la responsable de dar paso a la inserción del hidruro metálico al carbono en el átomo de carbono, seguida de la reacción ácido-base entre el átomo de azufre y el átomo de aluminio.

En la primera etapa del estado de transición, el átomo de carbono del CS_2 se unió al hidruro de aluminio, como se muestra en la Figura 18a. Como se mencionó, el ángulo inicial de la molécula de CS_2 (\sphericalangle S-C-S) inició en 179.9° y cambió a 147.9° en el momento en que se acerca al reactivo $[AlH_2]$; en este ángulo se observó la migración del hidruro hacia el átomo de carbono, formando el grupo CH.

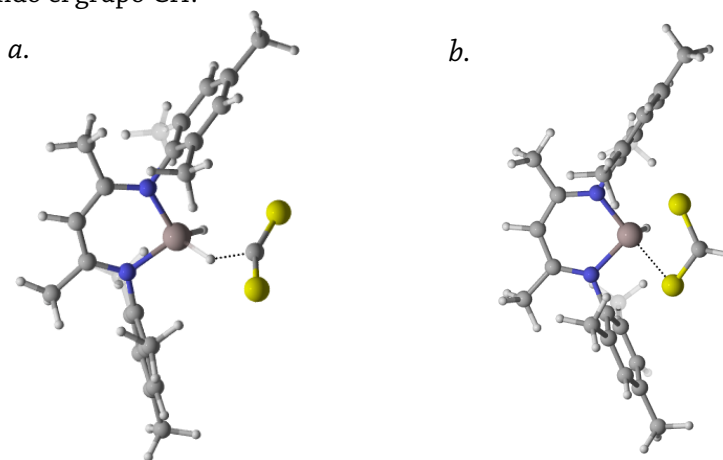


Figura 18. Etapas de formación del enlace Al-S, en el estado de transición:
a. migración del hidruro de aluminio ($39.42 \text{ Kcal mol}^{-1}$) hacia el carbono del CS_2 ;
b. reacción ácido-base entre el azufre y el aluminio.

La segunda etapa del estado de transición mostró que una vez que se formó el grupo -CH (Figura 18a), los electrones deslocalizados del enlace π del CS_2 se unen al átomo de aluminio (reacción ácido-base), formando el enlace Al-S (Figura 18b).

La vibración imaginaria entre el hidruro metálico y el carbono, se obtiene en $\tilde{\nu} = -564.07 \text{ cm}^{-1}$.

Productos

Después de la unión del CS_2 con el reactivo de aluminio, se observaron tres conformaciones diferentes (Figura 19), en la que se nota la rotación de 182.1° del ángulo diedro $\angle \text{H-Al-S-C}$. Es por ello que se realizó el análisis de la evolución energética de estas tres conformaciones (Figura 20), encontrando que aquella con una interacción CH/ π (Figura 19a) entre el anillo aromático del ligante β -dicetiminato y el átomo de hidrógeno del grupo CH formado, es más estable, en comparación con aquella sin este tipo de interacción (Figura 19c).

Varios estudios³⁶⁻⁴⁶ han demostrado que la interacción CH/ π no es una fuerza de dispersión convencional, pues a pesar de que la fuerza electrostática contribuye a ésta, la interacción CH/ π es originada principalmente por un proceso de transferencia de carga del sistema π al orbital de antienlace del enlace C-H ($\pi \rightarrow \sigma^*$)⁴⁷. Así, la interacción CH/ π se lleva a cabo entre el sistema de electrones π y el átomo de hidrógeno unido al carbono del grupo CH originado después de la unión del CS_2 con el reactivo $[\text{AlH}_2]$. Como se puede observar, este fenómeno juega un papel importante en la geometría del complejo de reacción. A pesar de que la interacción CH/ π es una interacción débil⁴⁸ (alrededor de 2 Kcal mol^{-1}), provoca que los grupos participantes (aquél que contiene el grupo CH y el otro con el sistema π) se acomoden de manera organizada, provocando así una geometría estable de la molécula (Figura 19a), y por lo tanto, presentando una energía menor que aquella sin interacción CH/ π .

El cambio de conformación, de estable (Figura 19a) a reactiva (Figura 19c) presentó un estado de transición ($\tilde{\nu} = -68.6061 \text{ cm}^{-1}$; Figura 19b). cuando se tiene un ángulo diedro $\angle \text{H-Al-S-C}$ de 82.9° , es decir, aproximadamente a la mitad de la rotación.

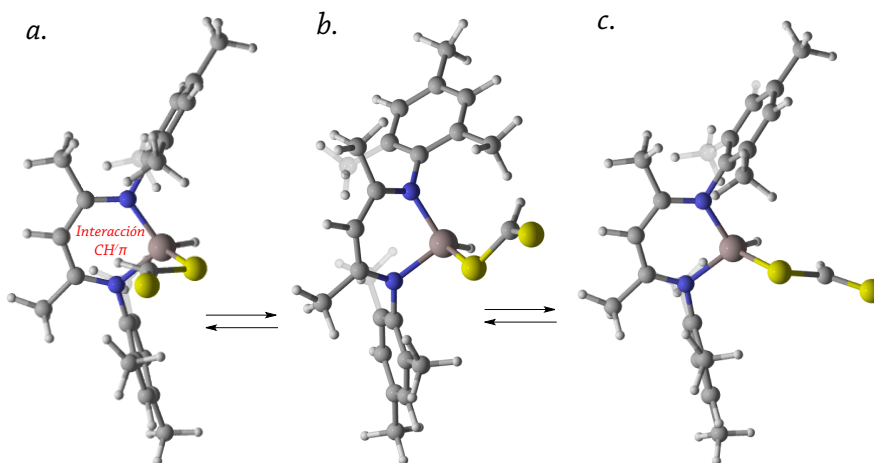


Figura 19. Geometrías de las conformaciones rotacionales: a. Conformación estable ($-59.23 \text{ Kcal mol}^{-1}$); b. Estado de transición ($-36.89 \text{ Kcal mol}^{-1}$); c. Conformación reactiva ($-55.09 \text{ Kcal mol}^{-1}$). [Nota: las energías presentadas son aquellas con respecto a la evolución energética total de la reacción (Figura 26)]

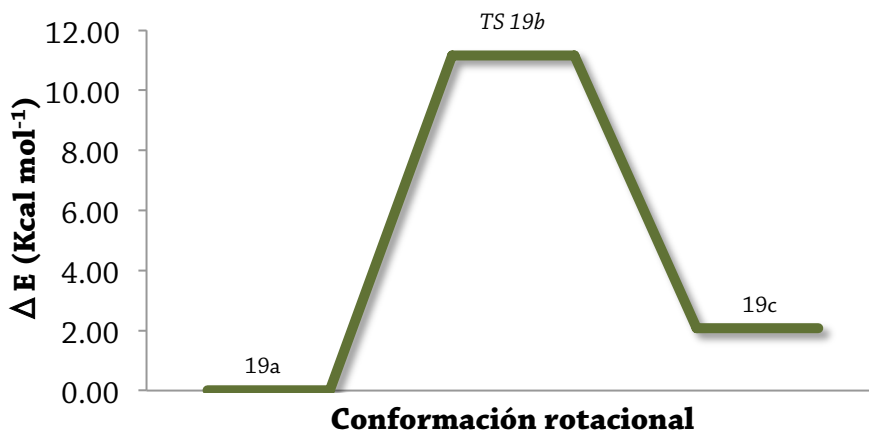


Figura 20. Evolución energética de las conformaciones rotacionales del grupo H-S-Al-S-C presentadas en la Figura 19.

A continuación se muestra un barrido de las energías obtenidas al variar el ángulo diedro \angle H-Al-S-C (Figura 21), tomando el punto más alto como el estado de transición respectivo ($\tilde{\nu} = -68.6061 \text{ cm}^{-1}$).

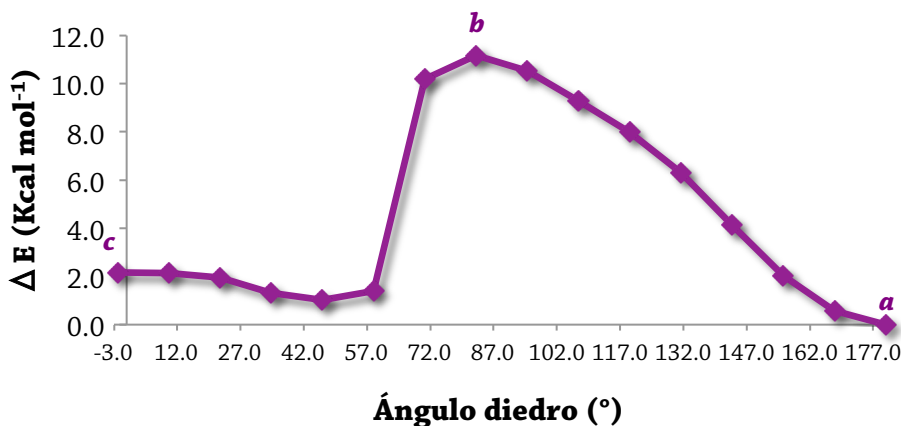


Figura 21. Ángulo diedro del grupo H-Al-S-C (*a.* conformación estable: 180.0°; *b.* estado de transición: 82.9°; *c.* conformación reactiva: -2.1°)

Rotación del grupo -Al-S-CH

Después de que se llevó a cabo la rotación del grupo H-Al-S-C, se observó que para la formación del anillo de ocho miembros, era necesario rotar el átomo de azufre ubicado al extremo de la molécula. Esto debido a que la presencia del grupo -CH presentaba grandes conflictos estéricos entre ambas moléculas para llevar a cabo la ciclación.

Así, se realizó un análisis de rotación del grupo -CH-S mediante el cambio de ángulo diedro del grupo -Al-S-CH- (Figura 22). Se encontró que dicho grupo finaliza en una conformación reactiva final de -166.7° (el ángulo diedro inicial fue de 0.3°), por lo que rota 169.7°.

La evolución energética de esta rotación (Figura 23), mostró que la conformación reactiva final (Figura 22c) tiene energía menor, y por lo tanto es más estable que aquella obtenida después de la rotación con la

interacción CH/ π (Figura 22a). Este fenómeno se atribuye a la posición del grupo CH unido a los átomos de azufre, pues en la Figura 22a existe mayor tensión estérica de los grupos H-Al-S-CH-S en comparación con la geometría de dichos grupos en la Figura 22c, haciendo esta última más estable.

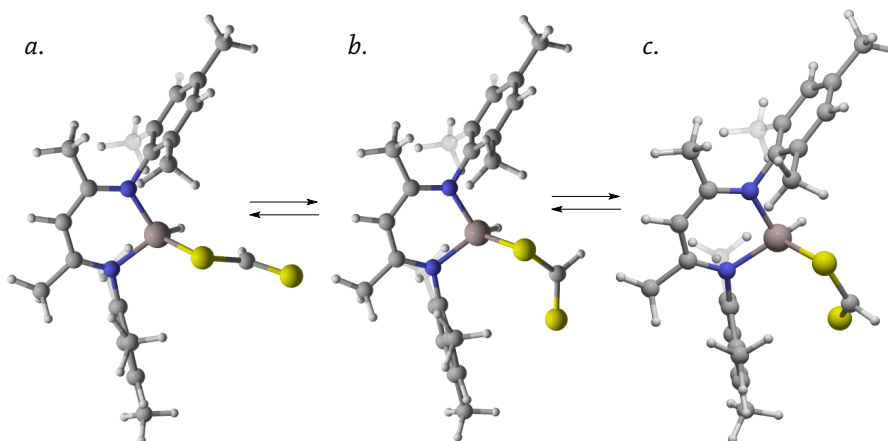


Figura 22. Geometrías de las conformaciones rotacionales: a. Conformación reactiva inicial ($-55.09 \text{ Kcal mol}^{-1}$); b. Estado de transición ($-46.81 \text{ Kcal mol}^{-1}$); c. Conformación reactiva final ($-60.92 \text{ Kcal mol}^{-1}$). [Nota: las energías presentadas son aquellas con respecto a la evolución energética total de la reacción (Figura 26)]

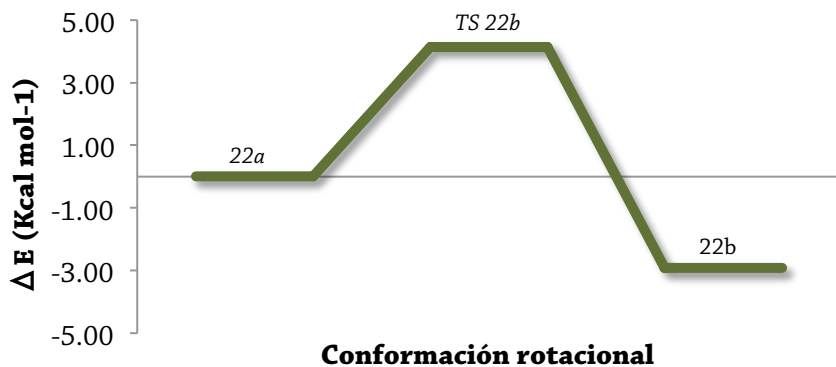


Figura 23. Evolución energética de las conformaciones rotacionales presentadas en la Figura 22.

La Figura 24 muestra un barrido del ángulo diedro ϕ -Al-S-CH-, con respecto a la energía en cada uno de ellos, tomando el punto más alto como el estado de transición respectivo ($\tilde{\nu} = -161.99 \text{ cm}^{-1}$).

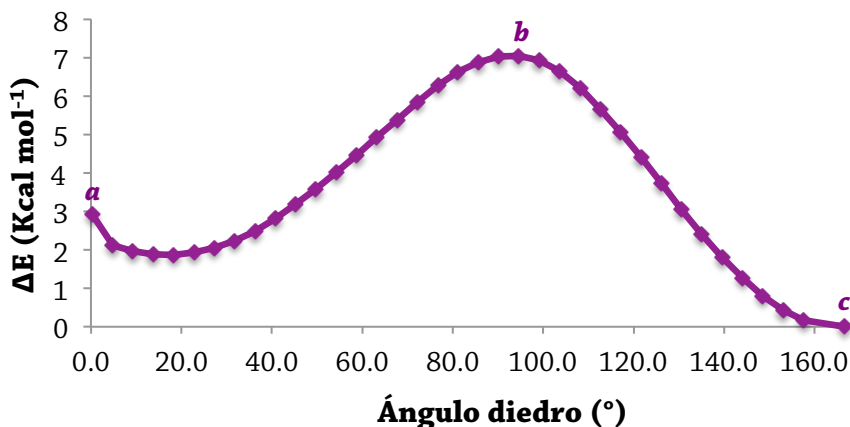


Figura 24. Rotación de ángulo diedro del grupo -Al-S-CH-S. (a. Conformación inicial: 0.31° ; b. Estado de transición: 94.7° ; c. Conformación final: 166.7° ;))

Evolución energética de las conformaciones rotacionales totales

Después de realizar el análisis de las distintas conformaciones rotacionales existentes en el complejo de reacción resultante de la unión $[\text{LAlH}_2]_2$ y CS_2 , se obtuvo la evolución energética total con todas las geometrías participantes (Figura 25). En ésta se observó que si bien, aquella estructura con la interacción CH/π en la Figura 19a es más estable que la Figura 19c, es menos estable que la obtenida al final de todas las rotaciones: Figura 22c. Bajo esta información, se concluyó el primer intermediario formado en la unión de CS_2 con $[\text{LAlH}_2]$ arroja tres conformaciones rotacionales, involucrando dos estados de transición, para obtener la geometría reactiva final (Figura 22c), quien es la encargada de formar el siguiente intermediario en la reacción: el anillo de ocho miembros.

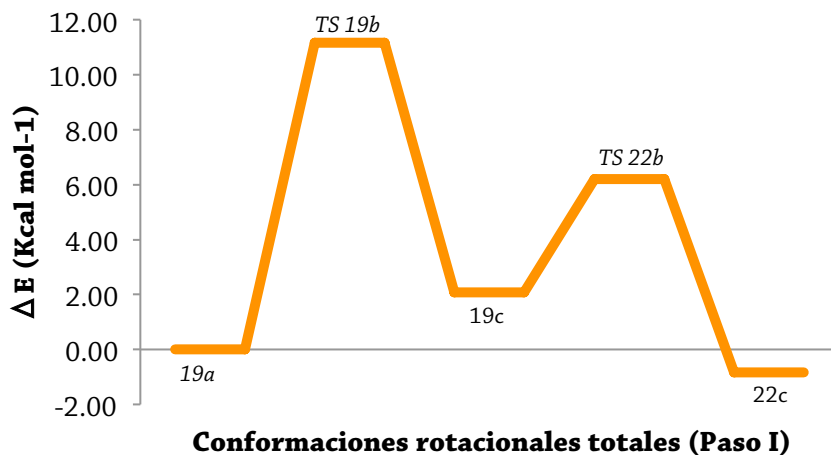
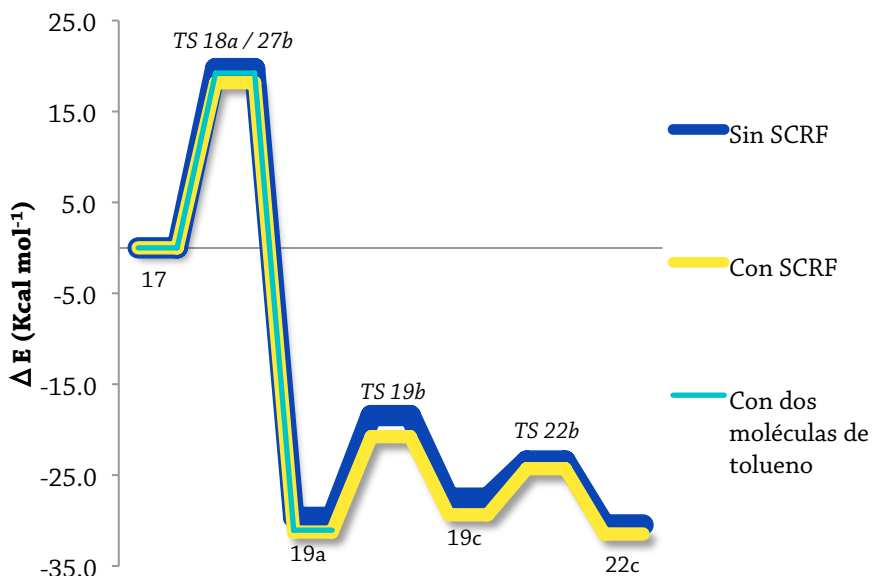


Figura 25. Evolución energética total de la conformaciones rotacionales totales del Paso I

Evolución energética del Paso I

La figura 26 muestra el desarrollo energético total del Paso I; se observa la presencia de tres estados de transición importantes en la formación de la conformación reactiva: aquél en el que migra el hidruro de aluminio hacia el átomo de carbono de la molécula de CS₂ (TS 18a), el que se presenta en la rotación del grupo H-Al-S-C (TS 19b) y por último en el que se da la rotación del grupo CH (TS 22b).

Es importante mencionar que la diferencia de energía entre la conformaciones reactivas y estables (Figuras 19a, 19c, 22c) es menor que la de reactivos a productos totales (Figuras 17 y 22c), debido a que cuando se trata sólo de conformaciones rotacionales y no de rompimiento de enlaces, se requiere menor energía para el proceso.



Etapas del Paso I

Figura 26. Evolución energética total del Paso I.

Se incluyen todas las conformaciones rotacionales (con SCRF y sin SCRF) y las energías obtenidas con dos moléculas de tolueno implícitas en la geometría. (SCRF= *Self Consistent Reaction Field*, por sus siglas en inglés. Es un método en el que el cálculo se lleva a cabo en presencia de un disolvente colocando el soluto en una cavidad dentro del campo de disolvente de reacción)

Cálculos con disolvente (tolueno)

Debido a que la reacción estudiada se llevó a cabo en tolueno de manera experimental, se pensó que la barrera de energía de ~50 Kcal mol⁻¹ (17-19a en la Figura 26) se debía a que hasta ahora, no se había tomado en cuenta la influencia de éste. Es por ello que se modeló un sistema en el que el reactivo [LAlH₂], se solvató con dos moléculas de tolueno (Figura 27a). Se optimizó la geometría utilizando primero el método PM6, y después DFT. No obstante, para llegar a la geometría optimizada (Figura 27c), se utilizó el método ONIOM (Own N-layer Integrated molecular Orbital and molecular Mechanics por sus siglas en inglés), desarrollado por Morokuma y colaboradores⁴⁹, el cual utiliza métodos ab-initio y semiempíricos para

calcular cierta capa del sistema. Así, los toluenos en cuestión se seleccionaron como primera capa, y una vez que la optimización resultó exitosa, la geometría se recalculó con DFT.

La solvatación con tolueno sólo se llevó a cabo para el primer paso, debido a que se quería saber si era el efecto del disolvente el responsable del gran salto de energía; sin embargo se concluyó que el comportamiento era el mismo, por lo que los siguientes pasos no se consideraron con las moléculas de tolueno.

La Figura 27 muestra la evolución de las geometrías optimizadas con las dos moléculas de disolvente. Se observa que el proceso de formación del producto también se lleva a cabo mediante las reacciones de migración del hidruro metálico (Figura 27b) seguido de una reacción ácido-base entre el átomo de azufre y aluminio. La evolución energética del proceso se muestra en la Figura 26, donde se observa un salto de energía similar al presentado en la reacción sin las moléculas de tolueno solvatando los reactivos, por lo que se infiere que ese salto de energía es necesario para que se lleve a cabo la reacción, y no es cualidad única del disolvente.

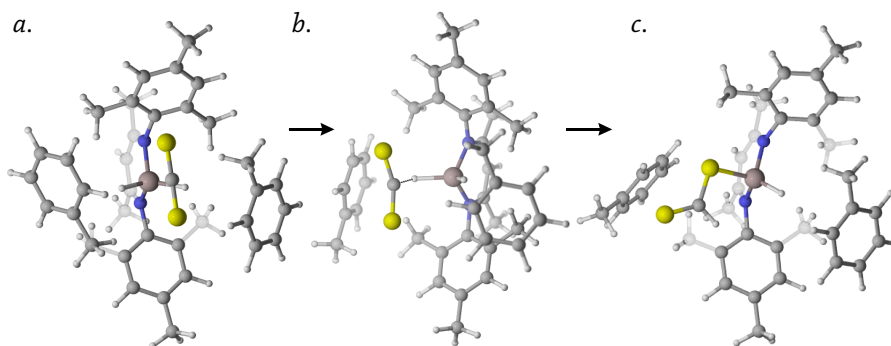


Figura 27. Paso I utilizando dos moléculas de tolueno como disolvente: a. optimización de reactivos, b. estado de transición (TS 27b); c. geometría resultante

Paso II. Formación del anillo de ocho miembros

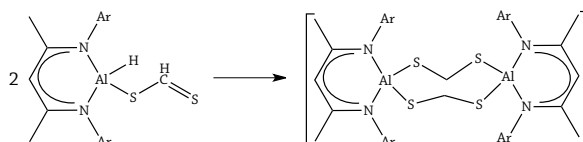


Figura 28. Reacción de ciclación

Este paso se caracteriza por la unión de dos moléculas finales obtenidas en el Paso I (Figura 22c), para formar el anillo de ocho miembros (Figura 28). En el proceso experimental se propone la formación de dicho intermediario debido a que la reacción se siguió a través de un análisis de RMN ^1H (Resonancia Magnética Nuclear), encontrando los desplazamientos específicos que revelaran la presencia del anillo.

Reactivos

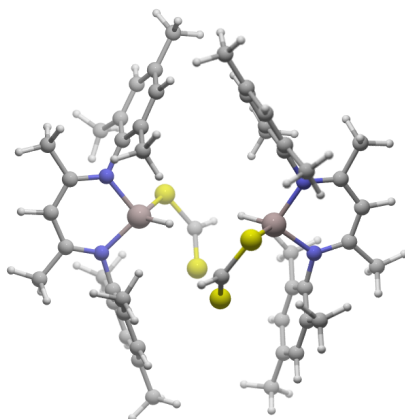


Figura 29. Reactivos involucrados en la reacción: $[\text{LAlSCHS}]_2$

Se optimiza la geometría de dos moléculas reactivas (Figura 29), para unirse y formar un anillo de ocho miembros. Para ello, se utilizan dos moléculas de la última conformación (Figura 22c) en la que el último azufre de la molécula reactiva se encuentra *cis* al átomo de aluminio.

Estado de transición

Se encontró un estado de transición en el que se lleva a cabo la migración de hidruros de ambos aluminios, hacia los grupos $-CH$ (Figura 30). Este proceso se considera intermolecular debido a que los hidruros metálicos de otra molécula migran hacia otra diferente. Una vez que se lleva a cabo esta reducción, inicia la reacción ácido-base entre el átomo de azufre y aluminio (de cada extremo) formando el ciclo.

La vibración imaginaria se encontró en $\tilde{\nu} = -621.22 \text{ cm}^{-1}$.

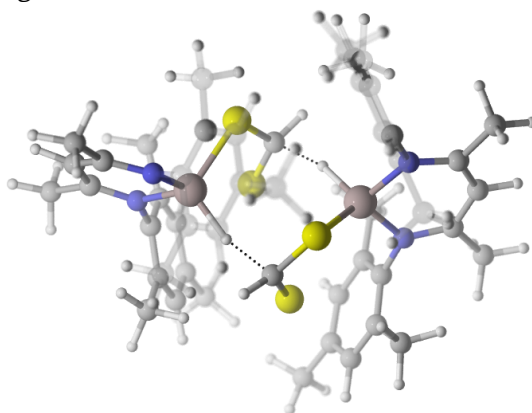


Figura 30. Estado de transición de la formación del anillo de ocho miembros

Productos

La ciclación se lleva a cabo a través del acercamiento de ambas moléculas, para lograr una distancia de $\sim 1.6 \text{ \AA}$ entre el átomo de carbono y el hidruro de aluminio (para las dos partes). Esta distancia fue la óptima en la que se encontró que se llevaba a cabo la reacción.

El producto resultante, es un anillo de ocho miembros. Debido a ello, se realizó una analogía con el ciclooctano, tomando en cuenta las conformaciones que arroja este anillo de ocho átomos de carbono. Se encontró que la más parecida con el alumosulfuro obtenido, era una conformación de tipo 'bote torcido (TB)'⁵¹.

Hay tres factores que contribuyen en las energías de tensión de las

conformaciones de un anillo de ciclooctano (C_8H_{16}): a) tensiones de eclipsamiento; b) tensión de los ángulos internos, y c) repulsiones y atracciones entre los átomos no-enlazados, por lo que ninguna conformación del ciclooctano se encuentra libre de tensiones. El grupo de investigación de Wzorek y Evans⁵² afirma que el ciclooctano tiene tres conformaciones en las que su energía de tensión es mínima, es decir, las más estables. Éstas son 'bote-bote (BB)', 'silla-silla (CC)' y 'bote-silla (BC)', siendo la última la de conformación energética más estable (Figura 31).

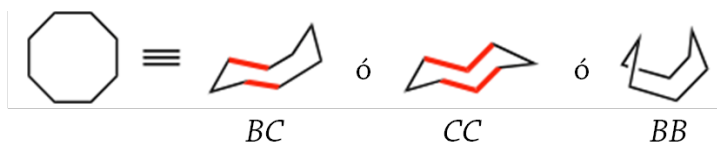


Figura 31. Conformaciones estables del anillo de ciclooctano, donde BC=bote-silla, CC=silla-silla y BB=bote-bote.

Después de analizar la conformación del ciclo de ocho miembros obtenido en el presente trabajo (Figura 32), comparándolo con las conformaciones del ciclooctano, se pudo concluir que éste no muestra ninguna de las conformaciones antes mencionadas (Figura 31), por lo que se encuentra en el grupo de las conformaciones energéticas inestables o con más energía de tensión (tipo 'bote torcido'), como lo muestra la Figura 32b. Esto explica la formación de los intermediarios siguientes, así como la del producto final.

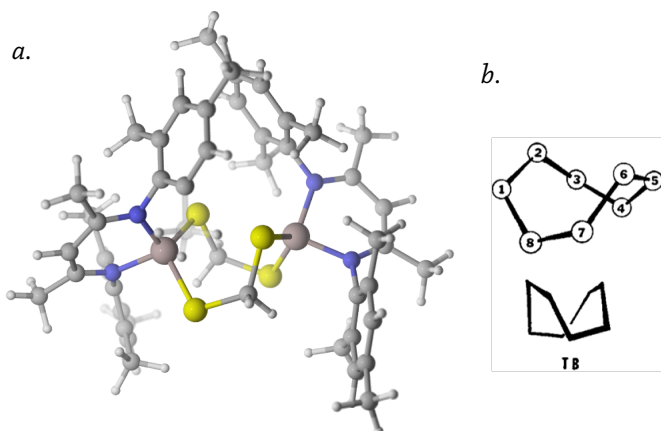


Figura 32. a. Geometría del anillo de ocho miembros; b. Conformación tipo 'bote torcido (TB)' del ciclooctano.

Paso III. Formación del anillo de cuatro miembros

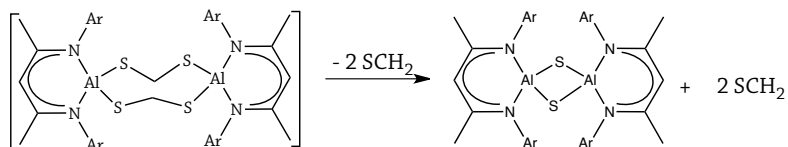


Figura 33. Formación del alumosulfuro cíclico de cuatro miembros

Para llegar a la formación del anillo de cuatro átomos a partir del de ocho (Figura 33), se buscó una conformación en la que el anillo encontrara las mínimas restricciones angulares, de tensión y de interacciones no enlazantes, para que se lograra la estabilización energética del sistema, para que esto llevara a la salida de las moléculas de tioformaldehído. Se encontró que la formación del anillo de cuatro miembros, se lleva a cabo en dos etapas:

Etapas I. Salida de la primera molécula de tioformaldehído: la conformación inicial del anillo de ocho miembros se cambió de 'bote torcido (TB)', a 'bote-bote (BB)'; conformación adecuada para llevar a cabo cambios de conformación en anillos de ocho miembros⁵¹. Esto dio como resultado un anillo de seis miembros con una conformación de tipo 'media silla' (Figura 34).

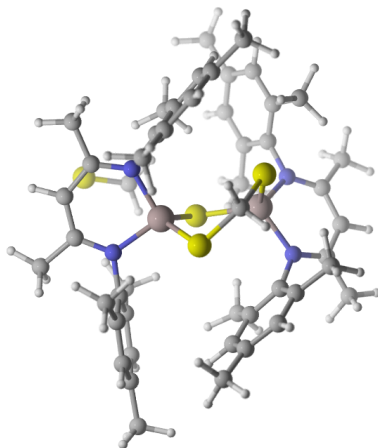


Figura 34. Salida del primer tioformaldehído y formación de un anillo de seis miembros con conformación 'media silla'.

Estado de transición

Se observó un estado de transición de la salida del primer tioformaldehído (SCH_2) en el que se muestra una vibración imaginaria entre el átomo de carbono del SCH_2 , y el átomo de S del anillo de alumosulfuro, en $\tilde{\nu} = -101.80 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 35). La distancia entre ellos es de 2.17 \AA .

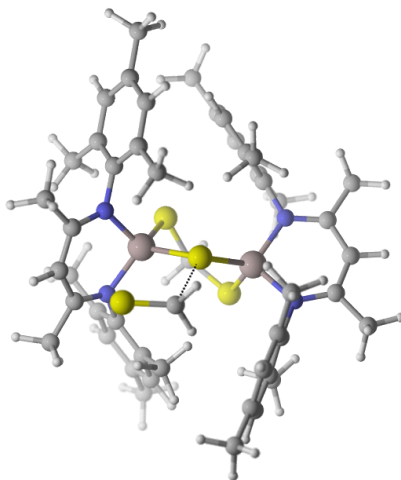


Figura 35. Estado de transición de la salida del primer tioformaldehído

Etapa II. Salida de la segunda molécula de tioformaldehído: después de haber obtenido la conformación de ‘media silla’ del ciclo de seis miembros, se encontró que de acuerdo con el diagrama energético de conformaciones del ciclohexano⁵³ ésta se considera la más inestable de las seis posibles (Figura 36). Es por ello que dicha geometría se cambió por una tipo ‘bote’, lo que dio como resultado la formación del anillo de cuatro miembros Al-S-Al-S (Figura 37).

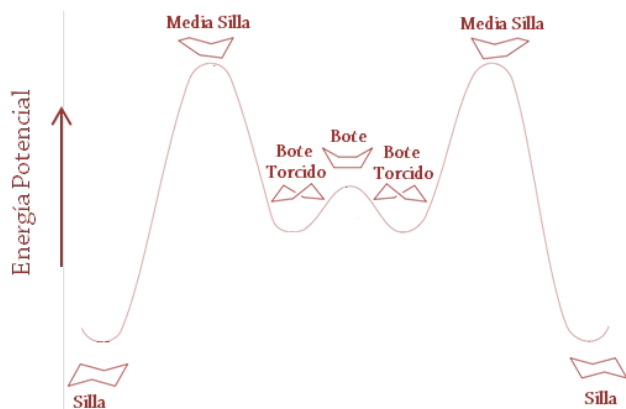


Figura 36. Conformaciones del ciclohexano

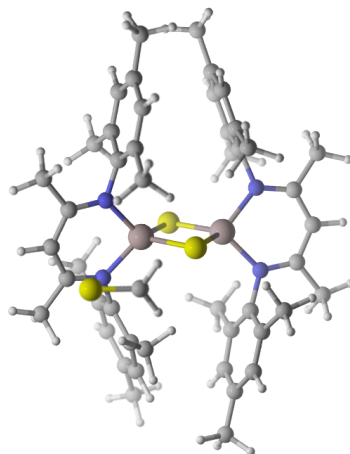


Figura 37. Formación del anillo de cuatro miembros y segunda salida de tioformaldehído.

Estado de transición

Los cálculos de este estado de transición, aún no arrojan una energía correspondiente a la salida de la segunda molécula de tioformaldehído, por lo que se asumió la existencia de éste en el que el cambio de conformación de 'media silla' a 'bote', proporciona las distancias adecuadas entre el átomo

de azufre y de aluminio para llevar a cabo la reacción ácido-base, así como el crecimiento entre la distancia S...CH.

Evolución energética total

La Figura 38 muestra la evolución energética total de la primera reacción. Las líneas tipo guión muestran los estados de transición que se encuentran en vías de obtención, los cuales son: migración de hidruros para la formación del anillo de ocho miembros (Figura 30) y salida de la segunda molécula de tioformaldehído (TS 34-37).

En la gráfica energética se observan los valles correspondientes a los productos de mínima energía, mientras que las crestas pertenecen a los estados de transición (TS) responsables de cada paso.

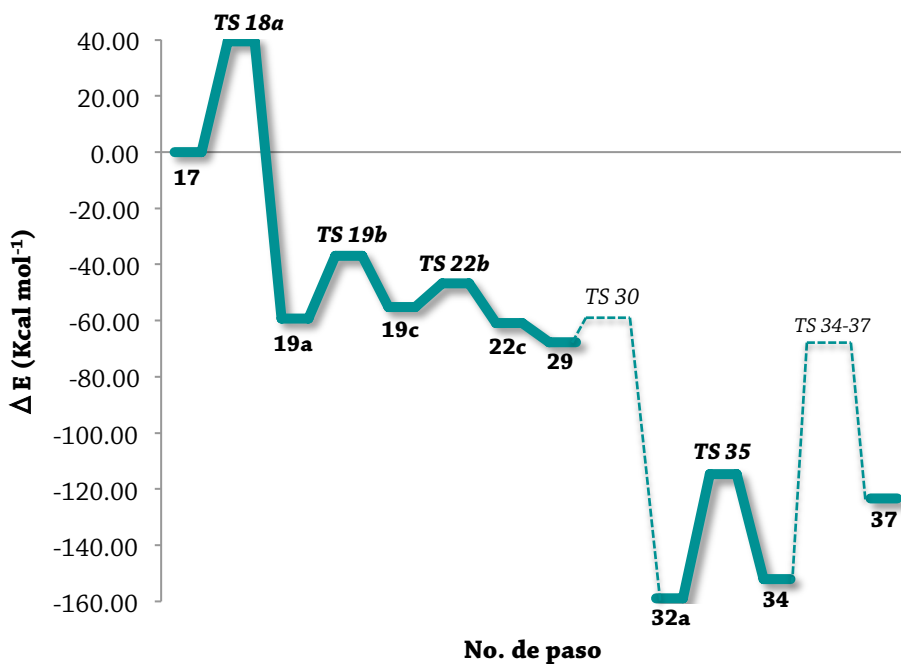
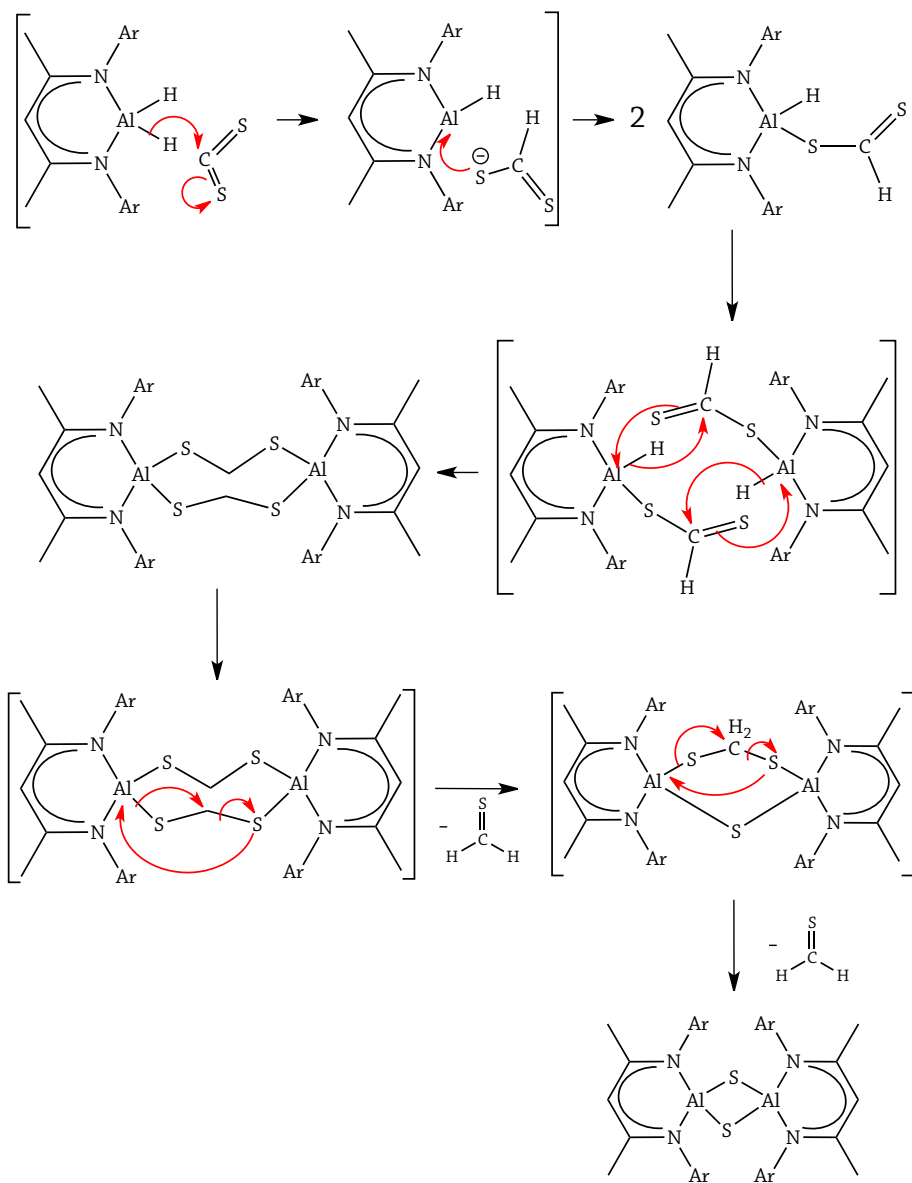


Figura 38. Evolución energética de la primera reacción (en cada punto se muestra el número correspondiente de cada figura)

Mecanismo de reacción propuesto

Después de encontrar los intermediarios y estados de transición necesarios para convertir los reactivos $[AlH_2]$ y CS_2 en el producto $[Al(\mu-S)_2]$, se propuso el siguiente mecanismo de reacción (Esquema II), que consiste en las siguientes etapas:

1. Migración del hidruro de aluminio hacia el átomo de carbono de la molécula de CS_2 , seguido de la deslocalización de electrones del enlace C-S hacia el átomo de aluminio.
2. Ciclación concertada que lleva a la formación de un anillo de ocho miembros.
3. Salida de una molécula de tioformaldehído causada por un cambio de conformación de 'bote-torcido' a 'bote'.
4. Salida de una segunda molécula de tioformaldehído causada igualmente por un cambio de conformación, pero en el ciclo de seis miembros. Ésta salida proporciona la fuerza necesaria para obtener el alumosulfuro cíclico de cuatro miembros.



Esquema I. Mecanismo de reacción propuesto para la obtención de alumosulfuros cíclicos de cuatro miembros

Segunda reacción

Esta reacción consiste en la formación de un alumoxano cíclico de cuatro miembros $[LAl(\mu-O)(\mu-S)Al]$, a través de la unión del hidruro de aluminio $[LAl(H)_2(\mu-O)]$ y sulfuro de carbono (Figura 39).

De manera experimental, la reacción se lleva a cabo bajo las siguientes condiciones: se disuelve $[LAl(H)_2(\mu-O)]$ en tolueno y se difunde lentamente una disolución de CS_2 . Después de varios días, se obtienen cristales incoloros del producto $[LAl(\mu-O)(\mu-S)Al]$.

A diferencia de la reacción anterior, ésta utiliza como reactivo un compuesto en el que existe un puente de oxígeno entre ambos átomos de aluminio unidos con el ligante β -dicetiminato. A pesar de dicho cambio en el sustrato, esta reacción también se lleva a cabo de la misma manera que la primera. Esto es, a través de las reacciones: inserción de hidruros, ácido base, y el cambio de conformación para la salida de la molécula de tioformaldehído.

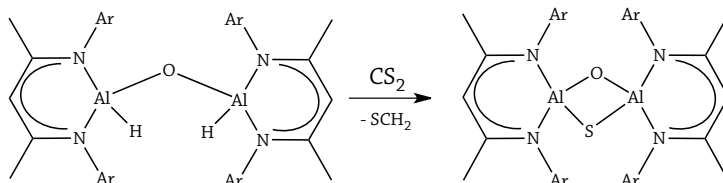


Figura 39. Reacción de formación de un alumoxano cíclico de cuatro miembros

Paso I. Formación de la conformación reactiva

Este paso consiste en la unión de la molécula de sulfuro de carbono al reactivo $[LAlH_2(\mu-O)]$ (Figura 40) obteniendo un intermediario que posteriormente formará un anillo de seis miembros.

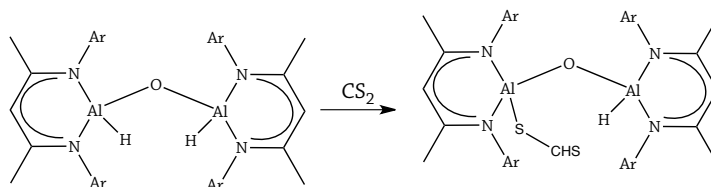


Figura 40. Formación de la conformación reactiva.

Reactivos

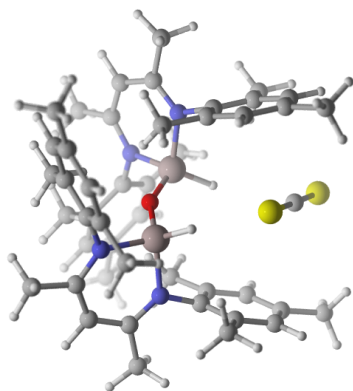


Figura 41. Reactivos involucrados en la segunda reacción: $[LAl(\mu-O)AlL]$ y CS_2

Se observó que la geometría del reactivo $[LAl(\mu-O)AlL]$ se compone de la unión de dos hidruros de aluminio (con ligante β -dicetiminato) por medio de un átomo de oxígeno, formando un ángulo obtuso $\angle Al-(\mu-O)-Al$ de 169.8° (Figura 41).

En la optimización de la geometría del reactivo $[LAl(H)]_2(\mu-O)$ se observó que ésta se encuentra dada principalmente por las interacciones $CH \cdots O$ entre los grupos CH del ligante Ar (2,4,6-trimetilfenilo), y el átomo de oxígeno. Por otra parte, al llevar a cabo cálculos con diferente sustituyente en el ligante (Ph (fenilo) en lugar de Ar (2,4,6-trimetilfenilo)), se observó que al utilizar únicamente el grupo Ph, la geometría no depende de las interacciones $CH \cdots O$, pues las distancias oxígeno-hidrógeno son muy grandes comparadas con las de la molécula con sustituyentes arilo (Figura 43 y 44).

También, se analizó el ángulo \angle Al-(μ -O)-Al para cada molécula con distinto sustuyente en el ligante (Ph y Ar). La Figura 42 muestra que para la molécula con sustuyente Ph en L, se tiene un ángulo de 162.6° (Figura 42a) y para aquella con sustuyente Ar en L, se tiene un ángulo de 169.9° (Figura 42b). El ángulo \angle Al-(μ -O)-Al para la molécula de la Figura 42b es más obtuso que para la 42a, además de que los átomos Al-O-Al se encuentran en posición inversa: en la estructura con el sustuyente Ar, el oxígeno se encuentra en la dirección a los hidruros, con una geometría ideal para formar el anillo de seis miembros, mientras que con el sustuyente Ph el oxígeno se encuentra contrario, dificultando la formación del anillo que llevará a la producción del ciclo de cuatro miembros.

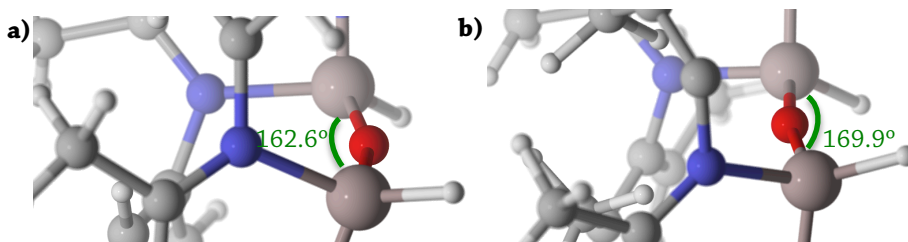


Figura 42. Ángulos \angle Al-(μ -O)-Al en a) molécula con sustuyente Ph y b) molécula con sustuyente Ar

El fenómeno de posición del oxígeno con respecto a los hidruros metálicos, fue causado por las interacciones $\text{CH}\cdots\text{O}$ existentes en la molécula con sustituyentes Ar en L. La Figura 44 muestra que las distancias $\text{CH}\cdots\text{O}$ de los grupos metilo participantes del ligante arilo (2,4,6-trimetilfenilo), son menores a aquellas entre los hidrógenos del grupo fenilo (Figura 43).

Bajo estos términos se puede deducir la importancia del grupo arilo (Ar) en el ligante β -dicetiminato, ya que las posiciones de sus grupos metilo proporcionan las interacciones tipo $\text{CH}\cdots\text{O}$, confiriéndole así estabilidad geométrica al reactivo y por lo tanto, permitiendo que la reacción con sulfuro de carbono tenga como resultado una conformación reactiva lista para la ciclación.

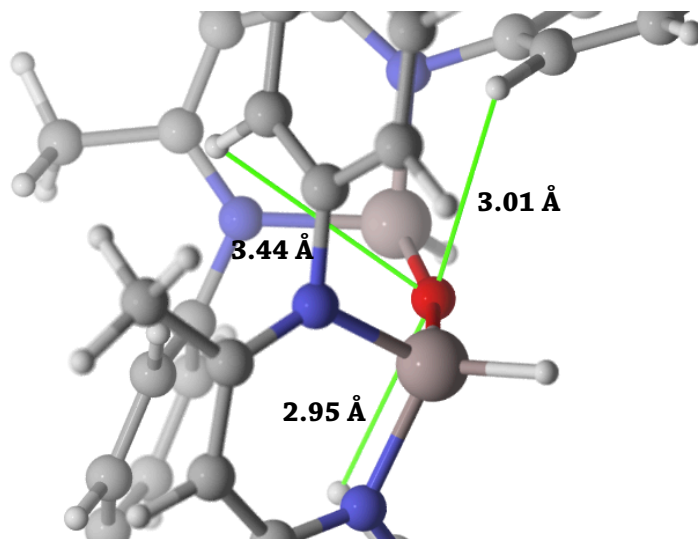


Figura 43. Geometría del reactivo con sustituyente Ph.
No se observan interacciones $\text{CH}\cdots\text{O}$ significativas.

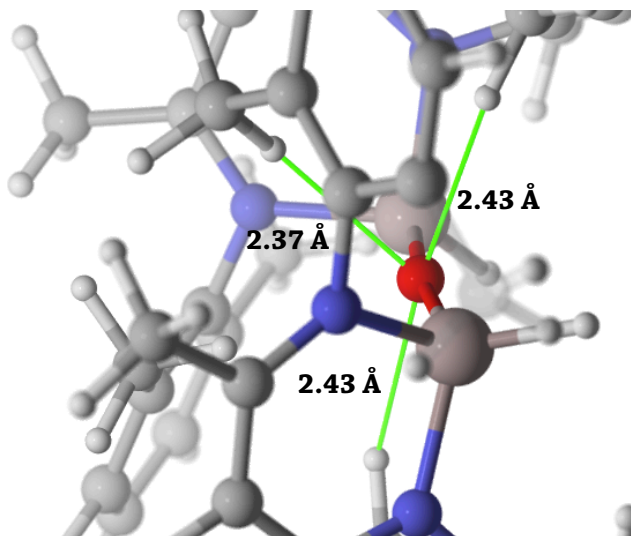


Figura 44. Interacciones $\text{CH}\cdots\text{O}$ observadas en la geometría del reactivo con sustituyente Ar (2,4,6-trimetilfenilo)

Estado de transición

Se encontró un estado de transición (Figura 45) en el que se lleva a cabo la migración del hidruro de aluminio hacia el carbono de la molécula de CS₂. La vibración imaginaria se da en $\tilde{\nu} = -776.9 \text{ cm}^{-1}$.

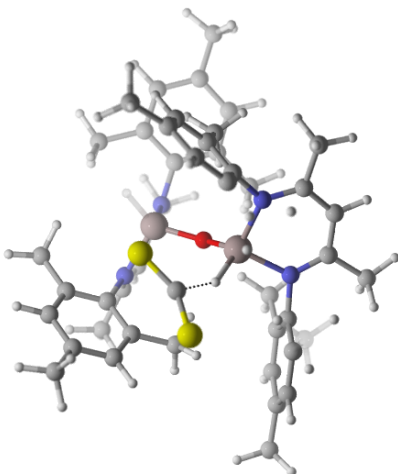


Figura 45. Estado de transición de la formación de la conformación estable.

Productos

Una vez que se tuvieron ambos reactivos optimizados (Figura 41), se acercó una molécula de sulfuro de carbono al hidruro de aluminio, y se observó que primero se lleva a cabo la migración de hidruros, y después la reacción ácido-base entre el átomo de azufre y el de aluminio.

Como resultado, se obtuvo una geometría en la que se nota la influencia de la interacción CH \cdots O del oxígeno puente y el grupo CH formado de la unión con la molécula de CS₂ (Figura 46). Al igual que en la primera reacción, el conformero estable sufre una rotación del grupo -CH-S con el objetivo de llevar el átomo de azufre *cis* al átomo de aluminio, y así obtener la siguiente conformación cíclica.

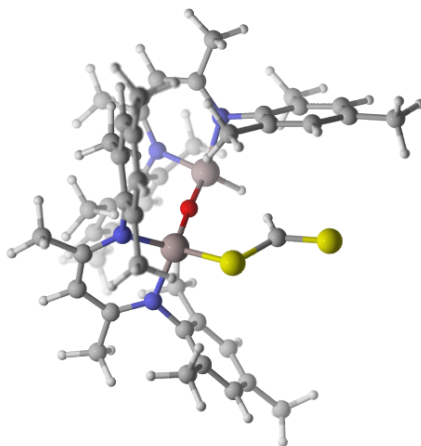


Figura 46. Conformación estable. Se observa la formación de una interacción $\text{CH}\cdots\text{O}$

Paso II. Formación del anillo de seis miembros

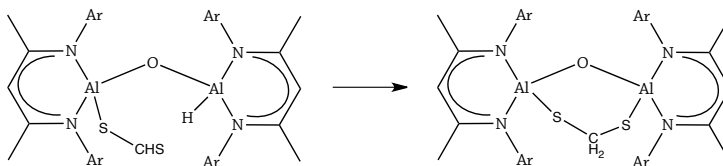


Figura 47. Reacción de formación del alumoxano cíclico de cuatro miembros

Después de que la molécula de sulfuro de carbono se unió al hidruro de aluminio con ligante, se formó un ciclo de seis átomos. De acuerdo a las conformaciones del ciclohexano (Figura 36), se deduce que dicha conformación se trata de una tipo '*media silla*', la cual es la de menor estabilidad.

Tomando en cuenta dicha información, se pudo observar que el grupo $\text{CH}_2\text{-S}$ se acomodó de tal manera que con un cambio más de conformación, se podría llegar al ciclo de cuatro miembros. En este punto, se pudo comparar el ángulo inicial $\angle \text{Al}(\mu\text{-O})\text{Al}$ de la Figura 42b, con el de la Figura 48. Se tiene que el ángulo cambió de 169.8° a 122.7° , es decir, se hizo más agudo, proporcionando la geometría adecuada para el producto final.

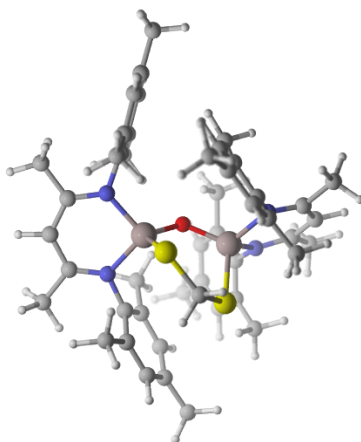


Figura 48. Geometría del alumoxano cíclico de seis miembros.

Estado de transición

La geometría de la Figura 48 arrojó un estado de transición con una $\tilde{\nu} = -939.40 \text{ cm}^{-1}$. La Figura 49 muestra claramente la reacción de migración del hidruro. Al igual que en los pasos anteriores, una vez que ésta se lleva a cabo, se lleva a cabo la segunda etapa de estado de transición en el que la carga negativa del azufre presenta una reacción tipo ácido-base con el átomo de aluminio. Ésta última es la responsable de la formación del ciclo de seis miembros.

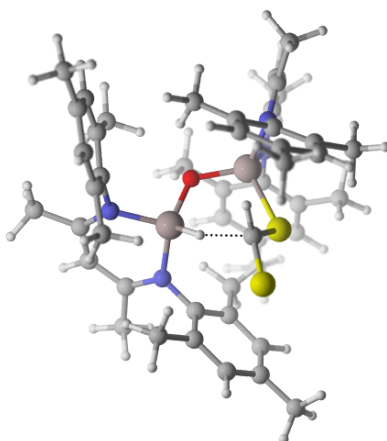


Figura 49. Estado de transición de la formación del ciclo de seis miembros

Paso III. Formación del anillo de cuatro miembros

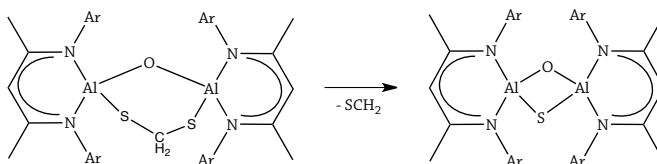


Figura 50. Reacción de formación del alumoxano cíclico de cuatro miembros

Después de que se obtuvo la conformación tipo *'media silla'* del alumoxano de seis miembros, se propuso un cambio de conformación a *'bote'*, la cual si bien no es la más estable, es la ideal para cambiar a conformaciones más estables.

Así, se utilizó la conformación tipo *'bote'*, encontrando que de esta manera el par de electrones libres del azufre tendrían mayor posibilidad de encontrarse con el aluminio y llevar a cabo la reacción ácido-base cuyo producto sería el tioformaldehído (Figura 50).

El desarrollo se llevó a cabo de esa manera, y se encontró que bajo esas condiciones se podía obtener la molécula de tioformaldehído responsable de la formación del ciclo de cuatro miembros (Figura 51).

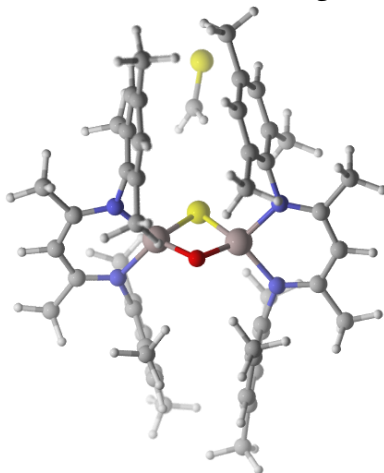


Figura 51. Formación del alumosulfuro cíclico de cuatro miembros

Evolución energética total

La Figura 52 muestra la evolución energética total de las especies encontradas para la formación del producto final de la segunda reacción. La energía corresponde al método semiempírico PM6, y no a DFT como en la primera reacción, debido a que algunas energías aún se encuentran calculando bajo este método.

En cada punto se especifica el número de Figura de la especie identificada, y los guiones corresponden al estado de transición de la salida de la molécula de tioformaldehído, cuya búsqueda aún continúa.

Como se puede observar, cada cresta corresponde a la especie de máxima energía, refiriéndose así a un estado de transición, mientras que los valles corresponden a un mínimo de energía.

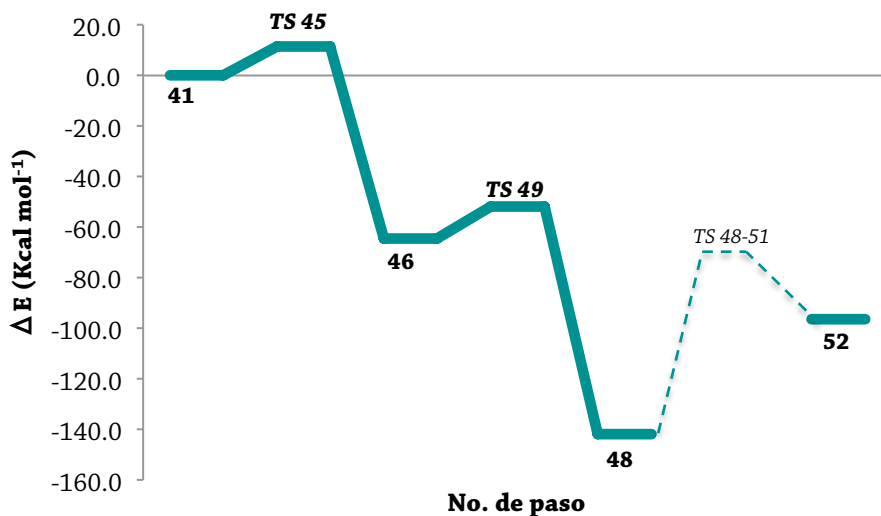
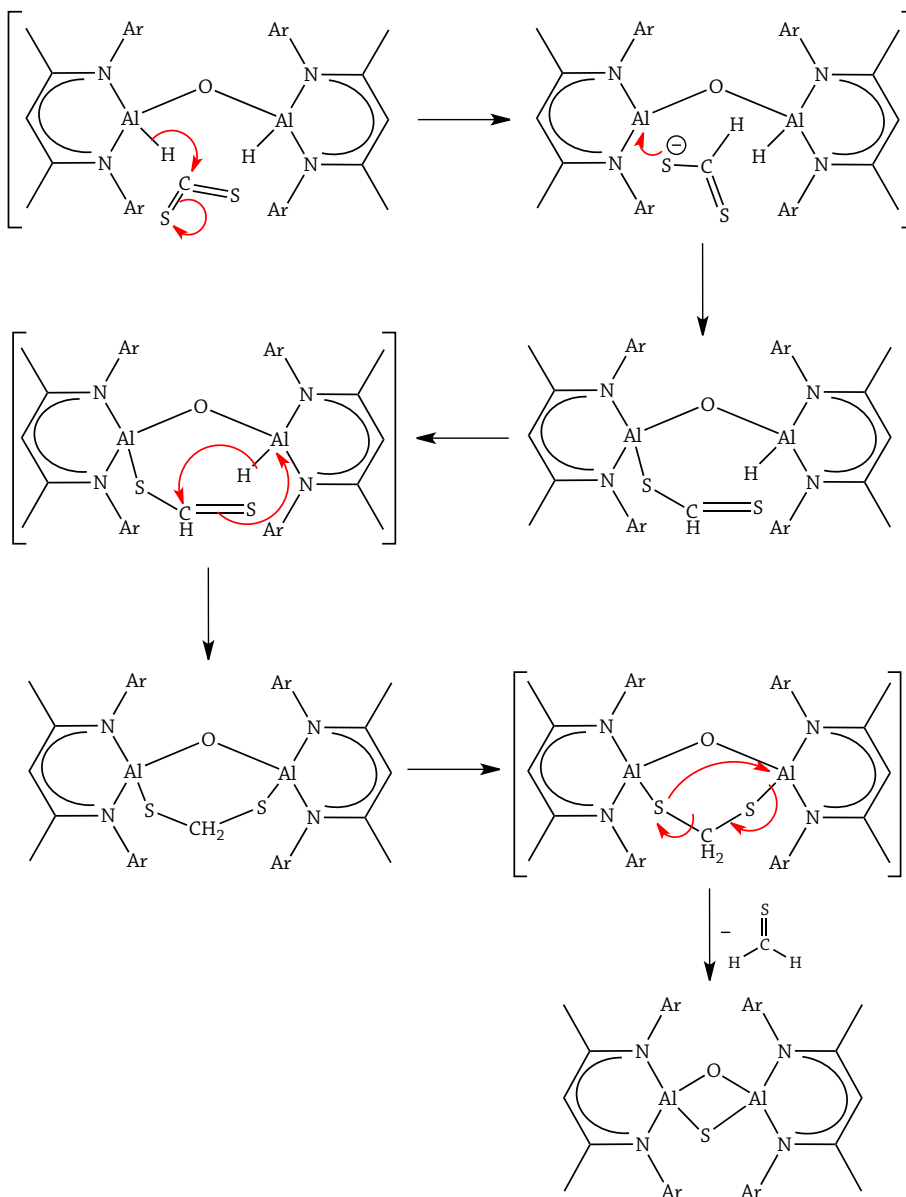


Figura 52. Evolución energética de la segunda reacción (en cada punto se muestra el número correspondiente de cada figura)

Mecanismo de reacción propuesto

Una vez que se encontraron los intermediarios y estados de transición involucrados en la reacción de obtención de alumoxanos cíclicos de cuatro miembros, se propuso el siguiente mecanismo (Esquema III). Éste involucra los siguientes pasos:

1. Migración del hidruro de aluminio hacia el átomo de carbono de la molécula de CS_2 , seguido de la deslocalización de electrones del enlace C-S, para llevar a cabo la unión con el átomo de aluminio.
2. Ciclación por medio de la migración del hidruro de aluminio, y formación del anillo de seis miembros.
3. Salida de una molécula de tioformaldehído que conlleva a la formación del producto de cuatro miembros.



Esquema II. Mecanismo de reacción propuesto para la obtención de alumoxanos cíclicos de cuatro miembros

Comparaciones con los productos experimentales

Una vez que se obtuvieron los ciclos de cuatro miembros para ambas reacciones, se hizo una comparación de las distancias y ángulos entre los productos (cristales) obtenidos de manera experimental y los obtenidos en la presente investigación (Tabla 1 y 2). Se dedujo que aunque los valores no son exactamente iguales, las variaciones entre ellos son mínimas. Éstas pudieron ser causadas por diversos factores como interacciones con otras moléculas de producto en el cristal o ausencia del disolvente en los cálculos.

Tabla 1. Comparación de distancias y ángulos del alumosulfuro cíclico de cuatro miembros (se muestra el promedio de las distancias).

	[{LAl (μ -S)} ₂] Experimental	[{LAl (μ -S)} ₂] Teórico
Al-N	1.90 Å	1.91 Å
Al-(μ -S)	2.20 Å	2.23 Å
Al··Al	2.81 Å	2.87 Å
Al-(μ -S)-Al	78.5°	80.0°
S-Al-S	101.5°	99.8°

Tabla 2. Comparación de distancias y ángulos del alumoxano cíclico de cuatro miembros (se muestra el promedio de las distancias).

	[LAl(μ -O)(μ -S)Al] Experimental	[LAl(μ -O)(μ -S)Al] Teórico
Al-N	1.90 Å	1.91 Å
Al-(μ -O)	1.65 Å	1.75 Å
Al-(μ -S)	2.33 Å	2.24 Å
Al··Al	2.61 Å	2.64 Å
Al-(μ -O)-Al	104.2°	97.6°
Al-(μ -S)-Al	68.0°	72.1°
O-Al-S	94.0°	95.2°

Es importante mencionar que los mecanismos de reacción propuestos para ambas reacciones, se llevaron a cabo siguiendo una propuesta obtenida de los resultados experimentales. Ésta sugería que la formación del alumosulfuro final se llevaba a cabo de manera concertada, es decir, que la salida de dos moléculas de tioformaldehído se llevaba a cabo al mismo tiempo conduciendo automáticamente al anillo de cuatro miembros. De igual manera, para la formación del alumoxano final, se proponía que la salida de la molécula de tioformaldehído se llevaba a cabo de manera inmediata, sin pasar por el anillo de seis miembros.

El estudio teórico de los mecanismos de reacción propuso la existencia de intermediarios cíclicos de la reacción que, si bien no fueron aislados de manera experimental, se pudieron conocer mediante el análisis computacional.

CONCLUSIONES

Se encontraron las especies químicas intermediarias y los estados de transición de las reacciones estudiadas, con los cuales se pudieron proponer los mecanismos de reacción para la formación de alumosulfuros y alumoxanos cíclicos a partir de $[LAIH_2]$ y CS_2 .

Para la formación de alumosulfuros (primera reacción) se encontró el estado de transición de la migración del hidruro metálico al sulfuro de carbono; además se encontró la conformación más estable del producto $LAIH(SCHS)$. Se estudió el efecto del disolvente implícito y explícito, se determinó que el curso de la reacción no es determinada por el disolvente.

La formación del anillo de ocho miembros es un paso clave en el mecanismo de reacción, cuyo estado de transición presenta requerimientos conformacionales que fueron encontrados durante este estudio.

Se realizó un estudio conformacional del anillo de ocho miembros que permitió encontrar que la conformación tipo '*bote torcido*' es la ideal para la salida de una molécula de tioformaldehído y la formación de un anillo de seis miembros. De igual manera, se hizo el análisis conformacional del anillo de seis miembros, del cual también se obtuvo la conformación de salida de la segunda molécula de tioformaldehído.

En la segunda reacción, se observaron interacciones $CH\cdots O$ entre átomo de oxígeno y los metilos del sustituyente Ar (2,4,6-trimetilfenilo) del ligante. Estas interacciones son determinantes para que se lleve a cabo la reacción.

Se pudo observar el estado de transición en el que migra el hidruro de aluminio de la molécula reactiva, para formar el anillo de seis miembros.

Se encontró que antes de llegar al anillo de cuatro átomos del alumoxano, es necesaria la formación de un ciclo de seis miembros. Se propuso la misma conformación tipo '*bote*' haciendo una analogía con el ciclohexano, y se observó la salida de la molécula de tioformaldehído. Éste proceso es el responsable de la formación del ciclo de cuatro miembros.

REFERENCIAS

- (1) Roesky, H., Singh, S., Jancik, V., Chandrasekhar, V. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 969–81.
- (2) Cotton, A., Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*; John Wiley & Sons., Ed.; 4a ed.; EE. UU., 1980; p. 1396.
- (3) Clifford, A. Hawley, G. *Glossary of Chemical Terms*; 1976.
- (4) Barron, A., Callender, R., Harlan, C., Shapiro, N., Jones, C., Callahan, D., Wiesner, M., MacQueen, D., Cook, R. *Chem. Mater.* **1997**, *4756*, 2418–2433.
- (5) Roesky, H. Haiduc, I. Hosmane, N. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2579–95.
- (6) Barron, A., Kareiva, A., Harlan, C., MacQueen, D., Cook, R. *Chem. Mat.* **1996**, *4756*, 2331–2340.
- (7) Pasykiewicz, S. *Polyhedron* **1990**, *9*, 429.
- (8) Roesky, H., Walawalkar, M., Murugavel, R. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *34*, 201.
- (9) Atwood, J. L. *Coordination Chemistry of Aluminum*; G. H. Robinson, Ed.; EE. UU., 1993; p. 197.
- (10) Ziegler, T., Zurek, E. Woo, T. K., Firman, T. K. *Inorg. Chem.* **2001**, *2*, 361–370.
- (11) Atwood, J. L., Hrnair, D. C., Priester, R. D., Rogers, R. D. *Organometallics* **1983**, *2*, 985.
- (12) Barron, A. R. *Adv. Mater.* **1995**, *5*, 245.
- (13) Cui, C. Roesky, H. Noltemeyer, M. Schmidt, H. *Organometallics* **1999**, *18*, 5120.

- (14) Klimek, K. Prust, J. Roesky, H. Noltemeyer, M. Schmidt, H. *Organometallics* **2001**, *20*, 2047.
- (15) Hirabayashi, T. Inoune, K. Yokota, K. Ishii, Y. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *92*, 139.
- (16) Jancik, V., Moya, M., Roesky, H., Herbst, R., Neculai, D., Neculai, A., Noltemeyer, M., Schmidt, H., Eur, J. *Inorg. Chem.* **2004**, 3508.
- (17) Klimek, K. Prust, J. Roesky, H. Noltemeyer, M. Schmidt, H. *Organometallics* **2011**, *20*, 2047.
- (18) Hirabayashi, T. Inoune, K. Yokota, K. Ishii, Y. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *92*, 139.
- (19) Harlan, C. Gillan, E. Bott, S. Barron, A. *Organometallics* **1996**, *15*.
- (20) Coperèt, C. Chabanas. M. Sait-Arroman, J. Basset, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *45*, 156.
- (21) Holland, P. L., Tolman, W. B. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7270–7271.
- (22) Holland, P. L., Tolman, W. B. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6331–6332.
- (23) Cui, C., Roesky, H., Schmidt, H. G., Noltemeyer, M, Hao, H. Cimpoesu, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4274–4276.
- (24) Hardman, N. J., Eichler, B. E., Power, P. P. *Chem. Commun.* **2000**, 1991–1992.
- (25) González-Gallardo, S. "Estudio de la reactividad de alumoxanos moleculares y compuestos análogos estabilizados por ligantes β dicetiminato. Obtención de heterociclos inorgánicos". Universidad Nacional Autónoma de México., 2008, p. 108.
- (26) Yi-Lun, H. Bor-Hunn, H. Bao-Tsan, K. Chu-Chieh, L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1359–1365.
- (27) Aldridge, S. Downs, A. *Chem. Rev.* **2011**, *101*, 3305.

- (28) Moya, M., González, S., Jancik, V., Cea, R., Toscano, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2895–8.
- (29) Jackson, R. *Mechanisms in organic reactions*; Royal.; 2004; p. 199.
- (30) Ross, J., Schreiber, I., Vlad, M. *Determination of Complex Reaction Mechanisms: Analysis of Chemical, Biological and Genetic Networks*; Oxford, Ed.; EE. UU., 2006; p. 245.
- (31) Joo, H. Exploring Potential Energy Surfaces And Reaction Mechanisms Of Inorganic Molecules By Computational Methods, Auburn University, 2005, p. 151.
- (32) Garduño-Juárez, R. *Conceptos Básicos de la Química Computacional*; Físicas., U. N. A. de M. I. de C., Ed.; 3a ed.; México., 2008; pp. 1–18.
- (33) Lewars, E. G. In *Computational Chemistry. Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*; Springer Netherlands: Dordrecht, 2011; pp. 9–43.
- (34) Cuevas, G., Cortés, F. *Introducción a la Química Computacional*; Fondo de Cultura Económica, Ed.; 1a ed.; México, 2003; p. 172.
- (35) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09* **2009**.
- (36) Asensio, J. L.; Arda, A.; Canada, F. J.; Jimenez-Barbero, J. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 946–954.
- (37) Klärner, F.; Schrader, T. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 967–978.

- (38) Krenske, E. Houk, K. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 979–989.
- (39) Singh, N. Min, S. Kim, D. Kim, K. *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 515–529.
- (40) Nishio, M. Umezawa, Y. Honda, K. Tsuboyama, S. Suezawa, H. *Crystengcomm* **2009**, *11*, 1757–1788.
- (41) Tarkanyi, G. Kiraly, P. Varga, S. Vakulya, B. Soos, T. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6078–6086.
- (42) Nishio, M. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 6923–6950.
- (43) Nishio, M. *Crystengcomm* **2004**, *6*, 130–158.
- (44) Takahashi, H. Tsuboyama, S. Umezawa, Y. Honda, K. Nishio, M. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 6185–6191.
- (45) Nishio, M. Umezawa, Y. Hirota, M. TakeuchiI, Y. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 8665–8701.
- (46) Nishio, M. Hirota, M. *Tetrahedron* **1989**, *45*, 7201–7245.
- (47) Umezawa, Y.; Nishio, M. *Bioorg. Med. Chem.* **1998**, *6*, 493–504.
- (48) Tsuzuki, S. *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C: Phys. Chem.* **2012**, *108*, 69.
- (49) Dapprich, S. Komaromi, I. Byun, K. Morokuma, K. Frisch, M. *THEOCHEM* **1999**, 461–462.
- (50) Pascual-Ahuir, J. Silla, E. Tuñón, I. *J. Comput. Chem.* **1994**, *15*, 1127–1138.
- (51) Anet, P. F. A. L. *Top. Curr. Chem.* **1974**, *45*, 169–220.
- (52) Wzorek, J., Evans, D. A. *Conformational and Stereochemical Control of Medium to Large Rings*; EE. UU., 2009; p. 20.
- (53) Lee, D. *Chair vs . Boat Conformation of Cyclohexane Chair conformation Chair vs . Boat Conformation of Cyclohexane Chair conformation*; EE. UU., 2007; p. 12.

DaLinge, Co.

2013-07-11