



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

Estudio comparativo del enlace metal-calcógeno en sistemas  
conteniendo metalociclos Inorgánicos del tipo  $[M\{N(X'Pr_2)(Y'Pr_2)\}]$

$[M = Al, Ga, In; X=Y=S, Se; X \neq Y, X=S, Y = Se, O].$

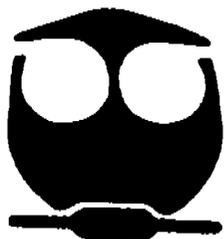
**T E S I S**

QUE OPTA PARA OBTENER EL TITULO DE:

**Q U I M I C O**

P R E S E N T A :

**JOCELYN ALCANTARA GARCIA**



MEXICO, D.F.

EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUIMICA

2005

m. 339896



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato digitalizado e imprimir el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Alicdotara García  
Ornela

FECHA: 13.01.2005

FIRMA: [Firma]

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Jurado asignado:

Presidente	Prof. Raymundo Cea Olivares
Vocal	Prof. Armando Marín Becerra
Secretario	Prof. Mónica Mercedes Moya Cabrera
1er. Suplente	Prof. Noè Zúñiga Villarreal
2º. Suplente	Prof. Verónica García Montalvo

Sitio en donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 6 del Departamento de Química Inorgánica del Instituto de Química

*monica M. Moya C.*

---

Asesora de tema

Dra. Mónica Mercedes Moya Cabrera

*Jocelyn Alcántara García*

---

Sustentante

Jocelyn Alcántara García

*“Con calma que llevo prisa”*

Napoleón Bonaparte

Agradezco a la DGAPA- Proyecto PAPIIT IN105203 por la beca otorgada para realización de este trabajo de tesis.

Hay muchas personas que de manera directa (como mi muy querida asesora) o indirecta (apoyando con frases como "*no importa, luego me ayudas*", "*no hay problema, luego nos vemos*", "*está bien, estás ocupada*", "*después viene, está con lo de la tesis*" , etcétera, etcétera, etcétera... me ayudaron a llegar hasta la conclusión de esta tesis, son tantas que he decidido que cada quien sepa cómo me ayudó y pondré sólo sus nombres... a todos infinitas gracias:

Dr. Raymundo Cea por su fe ciega, Moni, gran Chuchini y el resto de Laboratorio de Inorgánica 6.

Mamá, papá, sis.

Mis padrinos Flor y Rubén.

Rultz, Ale, María, Mariana, Nessim, y a los amigos muy cercanos.

Y muy en especial a los que extrañé en el proceso, desde antes, y hasta después:

Mamá Yuya, Papá José, Mary, José Luis y Rickis.

Estudio comparativo del enlace metal-calcógeno en sistemas  
conteniendo metalociclos inorgánicos del tipo  $[M\{N(XP^iPr_2)(YP^iPr_2)\}]$   
 $[M = Al, Ga, In; X=Y= S, Se; X \neq Y, X=S, Y = Se, O].$

## INDICE GENERAL

Índice de Figuras.....	iii
Índice de Tablas.....	v
Índice de Esquemas.....	vi

<b>RESUMEN.....</b>	<b>1</b>
---------------------	----------

## CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

1.1. Naturaleza del enlace metal del grupo 13 – Calcógeno.....	2
1.2. Ligantes imidodicalcogenodifosfínicos.....	3
1.3. Compuestos de coordinación de ligantes imidocacógenodifosfínicos con elementos del grupo 13.....	5
1.4. Principios del proceso de deposición química en fase vapor (CVD) .....	7

<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>9</b>
-----------------------	----------

## CAPÍTULO 2. METALOCICLOS DE $[M\{N(SeP^iPr_2)_2\}]$ $[M= AlCl_2, AlMe_2, AlCIME, GaCl_2, InCl_2]$

2.1. Preparación de los metalociclos .....	10
2.2. Caracterización de los compuestos	
2.2.1. Espectroscopía del Infrarrojo.....	11
2.2.2. Espectroscopía de Resonancia Nuclear Magnética.....	14
2.2.3. Espectrometría de Masas.....	20
2.3 Formación del diselenuro $[SeP^iPr_2NP(Se)^iPr_2]_2$ .....	22

**CAPÍTULO 3. METALOCICLOS DE  $[M\{N(SP^iPr_2)_2\}]$  [ $M= AlCl_2, AlMe_2, AlClMe, GaCl_2, InCl_2$ ].**

3.1. Preparación de los metalociclos .....	25
3.2. Caracterización de los compuestos	
3.2.1. Espectroscopía del Infrarrojo.....	26
3.2.2. Espectroscopía de Resonancia Nuclear Magnética.....	28
3.2.3. Espectrometría de Masas.....	32

**CAPÍTULO 4. METALOCICLOS DEL  $[M\{N(SP^iPr_2)(SeP^iPr_2)\}]$  [ $M= AlCl_2, AlMe_2, GaCl_2, InCl_2$ ] y  $[M\{N(OP^iPr_2)(SP^iPr_2) - O,S\}_2]$ ,  $M = InCl_2, GaCl_2$ .**

4.1. Preparación de los metalociclos.....	34
4.2. Caracterización de los compuestos	
4.2.1. Espectroscopía del Infrarrojo.....	35
4.2.2. Espectroscopía de Resonancia Nuclear Magnética.....	36
4.2.3. Espectrometría de Masas.....	40

**CAPÍTULO 5. REACCIONES DE INTERCAMBIO DE LIGANTES. FORMACIÓN DE BISQUELATOS CON LIGANTES ASIMÉTRICOS .....**

**CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES.....**

**CAPÍTULO 7. PARTE EXPERIMENTAL.....**

7.1 Preparación de los ligantes.....	53
7.2 Preparación de las sales de potasio de los ligantes.....	55
7.3 Preparación de los metalociclos de aluminio.....	56
7.4 Preparación de los metalociclos de galio.....	60
7.5 Preparación de los metalociclos de indio.....	62

**REFERENCIAS.....**

## Índice de Figuras.

Figura 1.1. Distintos ácidos imidofosfínicos.....	3
Figura 1.2. Formas canónicas de las especies monoaniónicas de los compuestos imidofosfínicos.....	4
Figura 1.3. Asociación polimérica del $\text{NH}(\text{OP}\Phi_2)_2$ por medio de puentes de hidrógeno O-H-O intermoleculares.....	4
Figura 1.4. Proyección ORTEP del $\text{Ga}\{\text{N}(\text{OP}\Phi_2)_2 - \text{O}, \text{O}\}_3$ .....	5
Figura 1.5. Proyección ORTEP del $\text{Me}_2\text{Ga}\{\text{N}(\text{OP}\Phi_2)_2 - \text{O}, \text{O}\}$ .....	6
Figura 1.6. Proyección ORTEP del $[\text{ClIn}\{\text{N}(\text{SeP}\Phi_2)_2 - \text{Se}, \text{Se}\}]_3$ .....	6
Figura 1.7. Las cuatro regiones de reactividad en fase vapor en un reactor CVD .....	11
Figura 2.1. Espectro de absorción en la región del IR del ligante $\text{HN}(\text{SeP}'\text{Pr}_2)_2$ (1).....	12
Figura 2.2. Espectro de absorción en la región del IR para $\text{K}\{\text{N}(\text{SeP}'\text{Pr}_2)_2 - \text{Se}, \text{Se}\}$ (2).....	13
Figura 2.3. Espectro de absorción de IR en la región de $700\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ para los compuestos $\text{Cl}_2\text{Al}\{\text{N}(\text{SeP}'\text{Pr}_2)_2 - \text{Se}, \text{Se}\}$ (4), $\text{Cl}_2\text{Ga}\{\text{N}(\text{SeP}'\text{Pr}_2)_2 - \text{Se}, \text{Se}\}$ (6) y $\text{Cl}_2\text{In}\{\text{N}(\text{SeP}'\text{Pr}_2)_2 - \text{Se}, \text{Se}\}$ (7).....	14
Figura 2.4. Espectro de RNM <sup>1</sup> H de $[\text{HN}(\text{SeP}'\text{Pr}_2)_2]$ (1) (a); Espectro de RNM <sup>1</sup> H de $\text{Cl}_2\text{In}\{\text{N}(\text{SeP}'\text{Pr}_2)_2 - \text{Se}, \text{Se}\}$ (7) (b) RNM ( $\text{CDCl}_3$ ) .....	16
Figura 2.5. Espectro de RNM <sup>1</sup> H de $[\text{HN}(\text{SeP}'\text{Pr}_2)_2]$ (1) RNM ( $\text{CDCl}_3$ ) .....	17
Figura 2.6. Espectro de RNM <sup>27</sup> Al { <sup>1</sup> H} de $\text{Cl}_2\text{Al}\{\text{N}(\text{SeP}'\text{Pr}_2)_2 - \text{Se}, \text{Se}\}$ (4) .....	19
Figura 2.7. Proyección ORTEP del compuesto $8\text{-C}_7\text{H}_8$ . Elipsoides térmicos al 50% de probabilidad.....	22
Figura 2.8. Empaquetamiento cristalino del compuesto $[\text{SeP}'\text{Pr}_2\text{N}(\text{Se}'\text{Pr}_2)_2]\cdot\text{C}_7\text{H}_8$ .....	24
Figura 3.1. (a) Zona de $1700\text{ a }600\text{ cm}^{-1}$ para ligante libre $[\text{HN}(\text{SP}'\text{Pr}_2)_2]$ (9) ( $\nu_{\text{as}}\text{P}_2\text{NH }906\text{ cm}^{-1}$ ) (b) Zona de $1700\text{ a }600\text{ cm}^{-1}$ para sal de potasio $\text{K}\{\text{N}(\text{SP}'\text{Pr}_2)_2 - \text{S}, \text{S}\}$ (10) ( $\nu_{\text{as}}\text{P}_2\text{N }1271\text{ cm}^{-1}$ ) .....	27
Figura 3.2. RNM <sup>1</sup> H de $\text{Me}_2\text{Al}\{\text{N}(\text{SP}'\text{Pr}_2)_2 - \text{S}, \text{S}\}$ (11) RNM ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) .....	28
Figura 3.3. RNM <sup>31</sup> P de $[\text{Cl}_2\text{In}\{\text{N}(\text{SP}'\text{Pr}_2)_2 - \text{S}, \text{S}\}]$ (15).....	29
Figura 3.4. Espectro de RNM <sup>27</sup> Al { <sup>1</sup> H} del compuesto $\text{Cl}_2\text{Al}[\text{N}(\text{SP}'\text{Pr}_2)_2 - \text{S}, \text{S}]$ (11).....	31
Figura 3.5. (a) Espectros de RNM <sup>27</sup> Al { <sup>1</sup> H} de compuestos $\text{Cl}_2\text{Al}\{\text{N}(\text{SP}'\text{Pr}_2)_2 - \text{S}, \text{S}\}$ (12) (izquierda) y $\text{MeClAl}\{\text{N}(\text{SP}'\text{Pr}_2)_2 - \text{S}, \text{S}\}$ (11) (derecha) RNM ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) .....	32
Figura 4.1. Espectro de RNM <sup>1</sup> H del compuesto $\text{Me}_2\text{Al}[\text{N}(\text{SP}'\text{Pr}_2)(\text{SeP}'\text{Pr}_2) - \text{S}, \text{Se}]$ (18) RNM ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) .....	37

Figura 4.2. Espectro de RNM <sup>31</sup> P del compuesto Cl <sub>2</sub> Al[N(SeP'Pr <sub>2</sub> )(SP'Pr <sub>2</sub> )-S,Se] (19) RNM (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ) .....	39
Figura 4.3. Espectro de RNM <sup>27</sup> Al del compuesto Me <sub>2</sub> Al[N(SP'Pr <sub>2</sub> )(SeP'Pr <sub>2</sub> )-S,Se] (18) RNM (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ) .....	40
Figura 4.4. (a) Espectro de masas del compuesto Me <sub>2</sub> Al[N(SP'Pr <sub>2</sub> )(SeP'Pr <sub>2</sub> )-S,Se] (18). Expansión de la zona en torno a <i>m/z</i> 400 .....	42
Figura 5.1. Proyección ORTEP del compuesto [Ga{N(SP'Pr <sub>2</sub> )-(SeP'Pr <sub>2</sub> )-S,Se } <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [GaCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> (24).....	45
Figura 5.2. Empaquetamiento cristalino del compuesto [Ga{N(SP'Pr <sub>2</sub> )-(SeP'Pr <sub>2</sub> )-S,Se } <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [GaCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> (24).....	46
Figura 5.3. Proyección ORTEP del compuesto ClIn[N(SeP'Pr <sub>2</sub> )(SP'Pr <sub>2</sub> )-S,Se] <sub>2</sub> (25).....	47
Figura 5.4. Empaquetamiento cristalino del compuesto ClIn[N(SeP'Pr <sub>2</sub> )(SP'Pr <sub>2</sub> )-S,Se] <sub>2</sub> (25).....	48
Figura 5.5. Proyección ORTEP del compuesto ClIn[N(OP'Pr <sub>2</sub> )(SP'Pr <sub>2</sub> )-O,S] <sub>2</sub> (26).....	49
Figura 5.6. Empaquetamiento cristalino del compuesto ClIn[N(OP'Pr <sub>2</sub> )(SP'Pr <sub>2</sub> )-O,S] <sub>2</sub> (26).....	50

## Índice de Tablas.

Tabla 2.1. Rendimientos de los compuestos <b>3 - 7</b> .....	11
Tabla 2.2. Vibraciones representativas observadas en el infrarrojo para los compuestos <b>3 - 7</b> .....	13
Tabla 2.3. Valores de $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos <b>1 - 8</b> .....	17
Tabla 2.4. Valores de $\delta^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos <b>3 - 4</b> .....	18
Tabla 2.5. Fragmentos característicos de los compuestos <b>1 - 7</b> .....	21
Tabla 2.6. Parámetros geométricos selectos para el compuesto <b>8</b> .....	23
Tabla 3.1. Rendimientos de los compuestos <b>11 - 15</b> .....	26
Tabla 3.2. Bandas relevantes IR para compuestos <b>9 - 15</b> .....	26
Tabla 3.3. Valores de $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos <b>9 - 15</b> .....	30
Tabla 3.4. Valores de $\text{RNM}^{27}\text{Al}$ de los compuestos <b>11 - 13</b> .....	30
Tabla 3.5. Fragmentos característicos de los compuestos <b>9 - 15</b> .....	32
Tabla 4.1. Rendimientos de los compuestos <b>18 - 21</b> .....	35
Tabla 4.2. Bandas relevantes en la región del IR para compuestos <b>16 - 23</b> .....	36
Tabla 4.3. Valores de $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos <b>16 - 23</b> .....	38
Tabla 4.4. Fragmentos característicos de los compuestos <b>16 - 23</b> .....	40
Tabla 5.1 Parámetros geométricos selectos para $[\text{Ga}\{\text{N}(\text{SP}'\text{Pr}_2)-(\text{SeP}'\text{Pr}_2)-\text{S}, \text{Se}\}_2]^+ [\text{GaCl}_4]^-$ ( <b>24</b> ) .....	45
Tabla 5.2. Parámetros geométricos selectos para $\text{ClIn}[\text{N}(\text{SeP}'\text{Pr}_2)(\text{SP}'\text{Pr}_2)-\text{S}, \text{Se}]$ ( <b>25</b> ).....	47
Tabla 5.3. Parámetros geométricos selectos para $\text{ClIn}[\text{N}(\text{OP}'\text{Pr}_2)(\text{SP}'\text{Pr}_2)-\text{O}, \text{S}]$ ( <b>26</b> ).....	50

## Índice de Esquemas.

Esquema 2.1. Reacción de obtención de compuesto $[\text{HN}(\text{SeP}^{\text{Pr}}_2)_2]$ ( <b>1</b> ).....	10
Esquema 2.2. Reacciones generales para compuestos <b>2 – 8</b> .....	10
Esquema 2.3. Mecanismo de fragmentación para $\text{Cl}_2\text{Ga}\{\text{N}(\text{SeP}^{\text{Pr}}_2)_2\text{-Se, Se}\}$ ( <b>6</b> ).....	20
Esquema 2.4. Reacción de ruptura de enlaces Se – Se promovida por $\text{AlMe}_3$ .....	22
Esquema 3.1. Reacción de obtención de compuesto $[\text{HN}(\text{SP}^{\text{Pr}}_2)_2]$ ( <b>9</b> ) .....	25
Esquema 3.2. Reacciones generales para compuestos <b>10 – 15</b> .....	25
Esquema 3.3. Mecanismo de fragmentación para $\text{Cl}_2\text{Ga}\{\text{N}(\text{SP}^{\text{Pr}}_2)_2\text{-S, S}\}$ ( <b>14</b> ).....	33
Esquema 4.1. Reacción de obtención de los compuestos <b>16 y 22</b> .....	34
Esquema 4.2. Reacciones generales para compuestos <b>17 - 21</b> .....	34
Esquema 4.3. Mecanismo de fragmentación para <b>20</b> .....	41
Esquema 5.1. Esquema de reacciones de obtención de los compuestos $[\text{Ga}\{\text{N}(\text{SP}^{\text{Pr}}_2)\text{-}(\text{SeP}^{\text{Pr}}_2)\text{-S, Se}\}_2]^+ [\text{GaCl}_4]^-$ ( <b>24</b> ) y $\text{ClIn}[\text{N}(\text{SeP}^{\text{Pr}}_2)(\text{SP}^{\text{Pr}}_2)\text{-S, Se}]_2$ ( <b>25</b> ).....	43
Esquema 5.2. Esquema de reacción de obtención de $\text{ClIn}[\text{N}(\text{OP}^{\text{Pr}}_2)(\text{SP}^{\text{Pr}}_2)\text{-O, S}]_2$ ( <b>26</b> ).....	49

## RESUMEN

El trabajo de tesis presenta la síntesis de 15 compuestos de fórmula  $M\{N(XP'Pr_2)(YP'Pr_2)\}$ , (donde  $M = Al, Ga, In$ ;  $X=Y= S, Se$ ;  $X \neq Y, X=S, Y = Se, O$ ) y su caracterización espectroscópica, así como su discusión en función de la fuerza del enlace entre el metal y los calcógenos correspondientes. Para este fin se utilizaron como herramientas principales las Resonancia Nuclear Magnética de  $^1H$ ,  $^{31}P$  y  $^{27}Al$ , IR y espectrometría de masas.

En el estudio comparativo de estos compuestos, pone de manifiesto la fuerza de los enlaces  $In-Se$  y  $Ga-S$ , que también apoya la posibilidad de sus metalociclos de ser buenos precursores CVD. También se hace evidente la sensibilidad de los metalociclos de aluminio donde se observa la dimerización de ligantes conteniendo  $Se$  y  $S$ , y se discute la estructura cristalina del dímero  $[SeP'Pr_2NP(Se)P'Pr_2]_2$

Además, se describe la formación de los bisquelatos  $ClIn\{N(SP'Pr_2)(SeP'Pr_2)-S,Se\}_2$  y  $[ClIn\{N(OP'Pr_2)(SP'Pr_2)-O,S\}_2]$ , obtenidos a partir de los monoquelatos correspondientes. Finalmente, se describe la estructura cristalina de la sal  $[Ga\{N(SP'Pr_2)-SeP'Pr_2-S,Se\}_2]^+ [GaCl_4]^-$ , obtenida a partir del monoquelato  $Cl_2Ga\{N(SP'Pr_2)(SeP'Pr_2)-S,Se\}$ .

## CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

### 1.1. Naturaleza del enlace entre los elementos de los grupos 13 y 16.

El creciente interés por la preparación de materiales del tipo III-VI, el cual radica principalmente en sus aplicaciones como semiconductores ha generado un resurgimiento de la química organometálica de compuestos que contienen enlaces entre los elementos de los grupos 13 y 16. La comprensión de la naturaleza de estos enlaces resulta esencial para poder diseñar nuevos precursores moleculares para materiales con aplicaciones en áreas como la electrónica, optoelectrónica y fotovoltimetría.<sup>[1]</sup> En este sentido, tales materiales deben presentarse en películas muy delgadas (del orden de  $10^{-8}$  m), poseer una alta simetría, así como una estequiometría definida.<sup>[2]</sup> Por este motivo, se requieren características muy específicas, tanto en los reactivos como en los métodos empleados para la preparación de estos materiales.

En este sentido, existe un número limitado de métodos para la formación de compuestos con enlaces directos Al-Se, y sólo algunos ejemplos para la obtención sistemas del tipo Al-S.<sup>[3-6]</sup> Tradicionalmente los métodos de obtención de enlaces aluminio-calcógeno (sobre todo en el caso de los átomos más pesados S, Se y Te) comprenden la inserción a enlaces Al-C en compuestos del tipo  $AlR_3$  y la inserción de los calcógenos en estado elemental o en una forma más reactiva a un Al-H terminal o a un enlace Al - Al en un cúmulo estéricamente protegido. Estos métodos se han utilizado con éxito para la preparación de compuestos del tipo  $(RAIE)_n$  (E=O, S, Se y Te) con diversas fuentes de calcógeno;  $(Me_2SiO)_3$  y  $S(SiMe)_2$ ,<sup>[7,8]</sup>  $Se(Te)$ ,<sup>[9]</sup> o  $(RE)_2$  (E=Se,Te).<sup>[10]</sup> Sin embargo, sólo existe un número muy limitado de ejemplos plenamente caracterizados con enlaces Al-Se y Al-Te, entre los cuales destacan los ciclopentadienilos de aluminio  $(Cp^*AlE)_n$  (E = Se, Te) (E = Se, Te) <sup>[11]</sup> y la obtención de pirazolatos de tipo  $[(\eta^1-3,5\text{-}i\text{Bupz}(\mu\text{-Al})_2H_2)E]_n$  (E=O, n=2), (E=Se,Te n=1).<sup>[12]</sup> También se conocen algunas síntesis "intermedias" donde se utilizan hidruros de galio y aluminio en combinación con ditiocarbamatos.<sup>[13]</sup> Así, estos métodos están limitados al uso de ligantes con un gran impedimento estérico, por lo cual existe una gran inquietud por encontrar métodos alternos distintos a las reacciones de inserción.

Por otra parte, el galio presenta una mayor tendencia a reaccionar con ligantes que contienen azufre comparado con el aluminio. Esto se pone de manifiesto en el número de ejemplos informados en la literatura, de los cuales no existen contrapartes en la química del aluminio. Sin embargo, sólo se conoce un reducido número de informes

sobre compuestos conteniendo enlaces Ga-Se. Los ejemplos incluyen  $[\text{t-BuGaS}]_4$ ,  $[\text{Ga}\{\text{Se}(2,4,6\text{-t-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)\}_3]$ ,  $[\text{t-BuGaSe}]_4$ ,  $[\Phi_2\text{Ga}(\mu\text{-SeMe}_2)]$ ,  $(\text{Cp}^+\text{GaSe})_n$ , entre otros.<sup>[14-16]</sup> La formación de compuestos con enlaces indio-calcógeno ocurre casi exclusivamente a través de la reacción de metátesis entre sales alcalinas de ligantes calcogenados y halogenuros de indio.<sup>[17,18]</sup> Este método permite la obtención con relativa facilidad de ditiocarbamatos y diselenocarbamatos de indio y de galio. Sin embargo, este método no puede ser aplicado para la obtención de quelatos de aluminio, pues involucra sales alcalinas de ligantes calcogenados (ditiocarbamatos, diselenocarbamatos, etc.) que contienen moléculas de agua de cristalización muy difícil de eliminar. Por lo anterior los halogenuros de aluminio son hidrolizados y forman enlaces Al-O muy estables, que no permiten la formación de nuevos enlaces Al-X (X=S, Se, Te).

## 1.2. Ligantes imidodicalcogenodisfosfínicos.

La formación de complejos metálicos utilizando como ligantes los ácidos diorganofosfínicos (I), diorganofosfónicos (II), diorganofosfóricos (III), y como sus análogos de azufre se han investigado extensamente.<sup>[19-21]</sup> Esta situación está cambiando, recientemente son los ácidos imidodicalcogenodifosfínicos y sus derivados (IV - VI) los que reciben gran atención. Tan sólo en la década pasada, existió un incremento importante en investigaciones realizadas sobre estos compuestos, tanto en la formación de compuestos inorgánicos como organometálicos.<sup>[22]</sup>

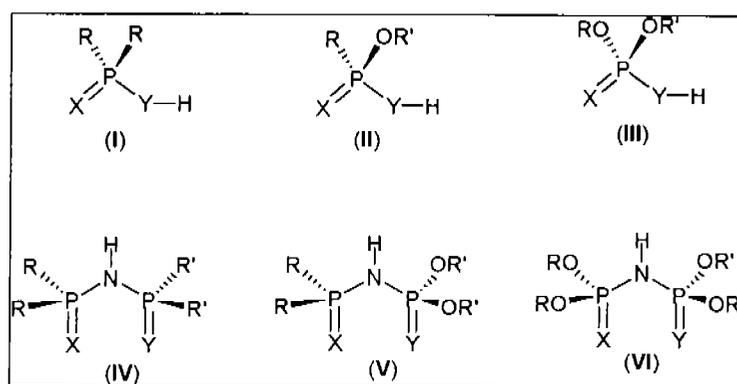
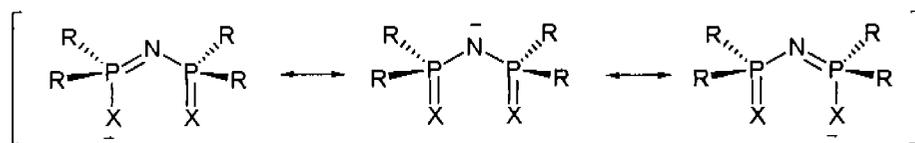


Figura 1.1. Distintos ácidos imidofosfínicos.

El interés en el uso de estos compuestos obedece a distintas razones, entre las cuales destacan:<sup>[22]</sup>

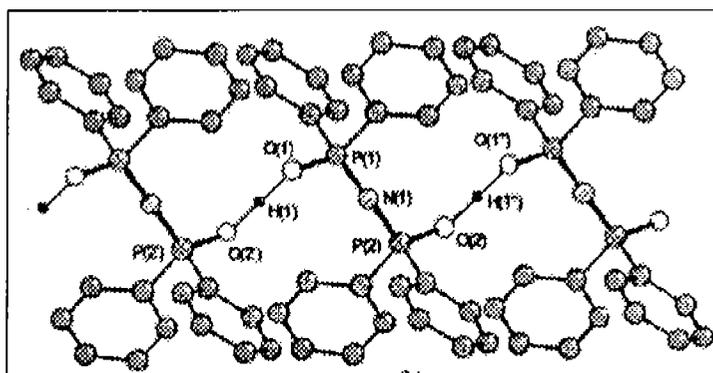
- La diversidad de las conformaciones posibles, dada la formación de anillos inorgánicos de gran flexibilidad.
- Su aplicación en técnicas de extracción de metales pesados.
- El uso de los derivados conteniendo lantánidos como reactivos de desplazamiento en técnicas de resonancia nuclear magnética.
- El uso como sistemas catalíticos potenciales, etc.

Los compuestos imidodicalcógendifosfínicos son similares estructuralmente a las  $\beta$ -dicetonas, pero poseen mejores características de flexibilidad, debido a la fácil ionización del protón del átomo de nitrógeno, convirtiéndose en especies monoaniónicas con una carga negativa deslocalizada en su esqueleto (Figura 1.2). Adicionalmente, poseen una mordida significativamente mayor a la de los 1,1'-dicalcógendifosfínicos, lo que les permite adoptar distintas geometrías a los centros metálicos, a la par que son observables distintas conformaciones en los anillos de seis miembros (silla, bote, bote torcido).



**Figura 1.2.** Formas canónicas de las especies monoaniónicas de los compuestos imidodicalcógendifosfínicos

Por otra parte, es notable el caso del compuesto  $\text{NH}(\text{OP}\Phi_2)_2$ , el cual en su forma neutra exhibe preferencia por el tautómero OH en estado sólido.<sup>[23]</sup> Asimismo, el fragmento P-N-P adopta un arreglo lineal, y el H unido al oxígeno forma un puente de hidrógeno intermolecular de tipo simétrico (Figura 1.3)



**Figura 1.3.** Asociación polimérica del  $\text{NH}(\text{OP}\Phi_2)_2$  por medio de puentes de hidrógeno O-H...O intermoleculares.

### 1.3. Compuestos de coordinación de ligantes imidodicalcogénodifosfínico con elementos del grupo 13.

Las síntesis de complejos monoquelatados de aluminio son realmente escasas, aunque se conocen algunos ejemplos de aductos trisquelados conteniendo tanto ligantes monoaniónicos como ligantes libres del tipo  $[\text{Al}\{\text{N}(\text{OPR}_2)_2\}_2\{\text{NH}(\text{OPR}_2)\}][\text{I}_3]$ .<sup>[24]</sup> También se han sintetizado derivados organometálicos del tipo  $\text{R}_2\text{Al}\{\text{N}(\text{SeP}\Phi_2)_2\text{Se,Se}\}$  ( $\text{R} = \text{Me, Et, 'Bu}$ ).<sup>[26]</sup> Sin embargo, hasta la fecha no existe ningún informe sobre la estructura cristalina de compuestos de tal tipo.

En relación al galio, se ha informado un número reducido de compuestos de galio (III). En este sentido, se conocen las estructuras de trisquelatos de galio con oxígeno  $\text{Ga}[\text{N}(\text{OP}\Phi_2)_2\text{-O,O}]_3$  y con selenio  $\text{Ga}[\text{N}(\text{SeP}\Phi_2)_2\text{-Se,Se}]_3$ .<sup>[25-26]</sup> En ambos casos se trata de compuestos monoméricos con el átomo metálico coordinado a los átomos de calcógeno de tres ligantes quelatantes que forman anillos de seis miembros  $\text{GaX}_2\text{P}_2\text{N}$  en conformación de bote (Figura 1.4).

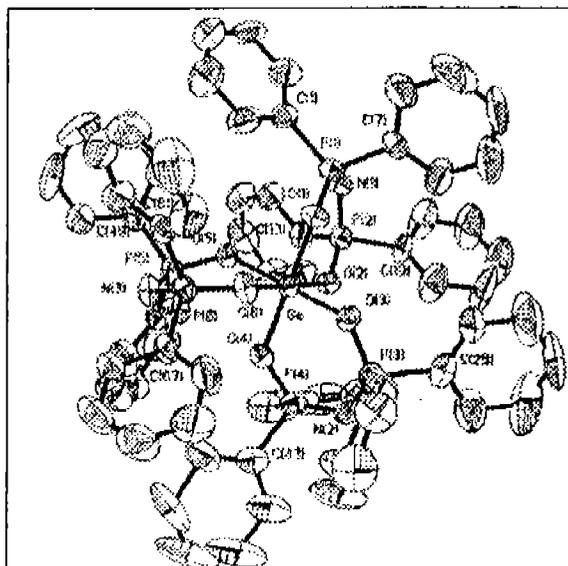


Figura 1.4. Proyección ORTEP del  $\text{Ga}[\text{N}(\text{OP}\Phi_2)_2\text{-O,O}]_3$ .

Por otra parte, recientemente se han informado compuestos organometálicos del tipo  $\text{R}_2\text{Ga}[\text{N}(\text{XP}\Phi_2)_2\text{-X,X}]$ <sup>[25,28]</sup> coordinados a distintos calcógenos, todos de los cuales resultan altamente sensibles a la humedad y al aire y además pueden considerarse precursores interesantes de sistemas catiónicos (Figura 1.5).

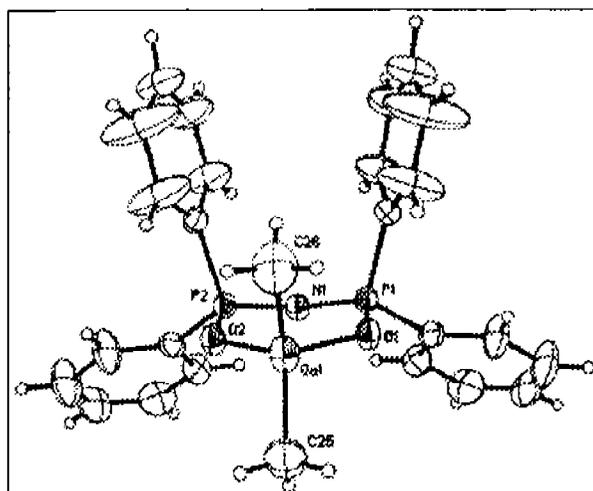


Figura 1.5. Proyección ORTEP del  $\text{Me}_2\text{Ga}[\text{N}(\text{OPh})_2\text{-O,O}]$ .

Los complejos conteniendo indio han sido los más extensamente estudiados del grupo 13 con este tipo de ligante. Se conocen los bis- y trisquelatos de indio con diversos tipos de ligantes imidodicalcogenofosfínicos. Los ejemplos descritos incluyen estructuras del tipo  $\text{In}[\text{N}(\text{XPPh})_2(\text{YPPh})_2]_3$  (Figura 1.6) y  $\text{ClIn}[\text{N}(\text{XPPh})_2(\text{YPPh})_2]_2$ .<sup>[26,29-32]</sup>

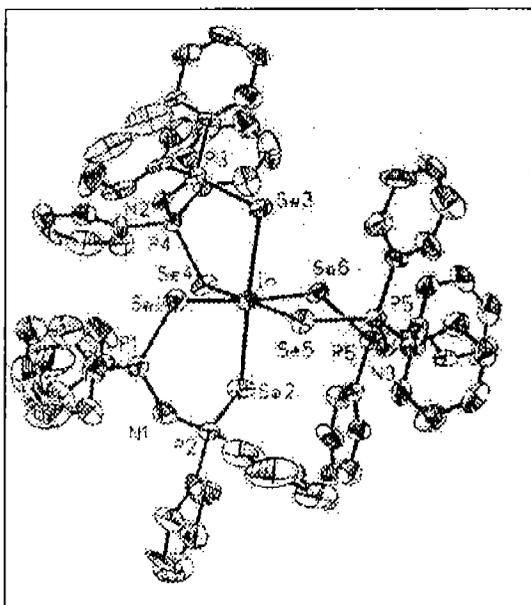


Figura 1.6. Proyección ORTEP del  $\text{In}[\text{N}(\text{SePPh})_2\text{-Se,Se}]_3$

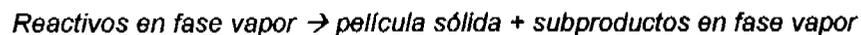
Sólo recientemente se informó sobre la preparación de un derivado organometálico de indio. El  $\text{Me}_2\text{In}\{\text{N}(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)\}$  ha sido aplicado con éxito como precursor molecular en procesos CVD.<sup>[29]</sup> En este sentido, existe un intenso interés por preparar

derivados metálicos con este tipo de ligante con distintos metales de transición, lo cual se debe a que este ligante posee características óptimas para generar precursores moleculares para procesos de MO-CVD. Asimismo, los estudios con este ligante son escasos, comparados con el análogo conteniendo fenilos.

#### 1.4. Principios del proceso de depositación química en fase vapor (CVD).

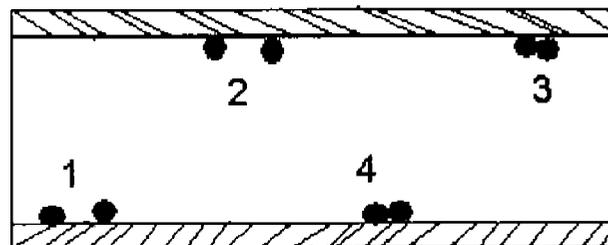
La depositación química en fase vapor, es quizá, una de las ciencias más antiguas. Conforme a la definición de que una cubierta sólida se prepara a partir de un precursor por medio de una transformación química, las pinturas rupestres, producto del hollín, caerían en esta categoría.<sup>[33]</sup> Sin embargo, la deposición de distintos materiales, como tal, en películas delgadas a partir de precursores moleculares es un área en creciente interés. En principio, la depositación química organometálica en fase vapor (MOCVD, por metal-organic chemical vapor deposition) ofrece bastantes ventajas sobre técnicas empleadas para los mismos fines, como son la depositación física en vapor (PVD, por physical vapor deposition) y MOMBE (por metal-organic molecular beam epitaxy).<sup>[34]</sup>

El proceso de MOCVD consiste, en pocas palabras, en la reacción entre las especies que contienen el metal o el anión en la superficie de un sustrato. Esto es, en forma vapor, dando lugar a la deposición de especies sólidas. Para poder llevar a cabo esta clase de reacciones se requiere de un *precursor molecular*. La expresión "precursor molecular" se refiere a una fuente, o fuentes (ya que se usan tantas fuentes como elementos deseados existen) para "fabricar" el material requerido, o mejor dicho, depositarlo.<sup>[34]</sup> Esta "entrega" de los materiales se realiza en forma de vapor, mismo que se introduce a un reactor. Lo anterior es importante, ya que todos los reactivos que entran en un reactor CVD entran vaporizados. En la región de a superficie del sustrato, tales componentes descomponen, formando un reactivo sólido (película depositada) y co productos de reacción en fase vapor (gas residual):



Se pueden utilizar una o varias fuentes de precursor molecular, si se usan varias fuentes, los distintos componentes pueden hallarse mezclados en polvo, o bien, en disolución. Sin embargo, la que ha resultado más eficiente es la individual (single source molecular, o SSM precursor). Este tipo de moléculas contienen en sí mismas todos los

elementos a ser depositados. Los precursores SSM sólidos se subliman, mientras que los líquidos, que cabe destacar son menos comunes, se evaporan. A esto se le conoce como entrega en vapor de precursor molecular único (single molecule precursor vapor delivery). Muy a menudo, los precursores poseen volatilidades muy bajas, por lo que para los procesos se requieren de bajas presiones (LP MOCVD, por low pressure metal-organic chemical vapor deposition), o inclusive se requiere del uso de vacío. Un método alternativo para resolver el problema de la baja volatilidad, es usar un dispositivo o un sistema de entrega líquido, por ejemplo, mediante el uso de spray o de inyección. Cuando así ocurre, la expresión adecuada es entrega líquida de precursor molecular individual (single molecule precursor liquid delivery).<sup>[35]</sup>



**Figura 1.7.** Las cuatro regiones de reactividad en fase vapor en un reactor CVD.

En la Figura 1.7 se muestran las regiones de reactividad de un reactor CVD donde sólo la región 4 contribuye a producir el crecimiento de la película. 1 es la fase vapor homogénea del sustrato, 2 es la fase vapor, homogénea, fuera de la región del sustrato y 3 es la interfase vapor-sólido, heterogénea, no perteneciente al sustrato.

## OBJETIVOS

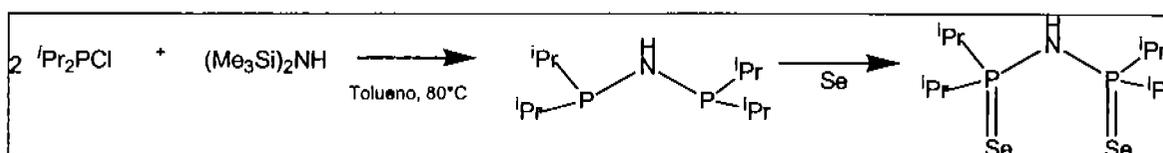
Con el presente trabajo se pretende llevar a cabo el estudio los enlaces entre los metales del grupo 13 (Al, Ga, In) con calcógenos (O, S, Se) en los sistemas cíclicos conteniendo esqueletos P-N-P, tanto en disolución como en estados sólido y gaseoso. Esto con la finalidad de obtener información relevante sobre la naturaleza de los enlaces entre estos grupos y su aplicación futura para el diseño de compuestos que sirvan de precursores moleculares en fase gaseosa y para la obtención de sistemas catiónicos novedosos.

Asimismo se pretende aportar conocimiento básico más profundo acerca de estos sistema de los cuales existe poca información.

**CAPÍTULO 2. Metalociclos de  $[M\{N(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2\}]$  [ $M = \text{AlCl}_2, \text{AlMe}_2, \text{AlClMe}, \text{GaCl}_2, \text{InCl}_2$ ].**

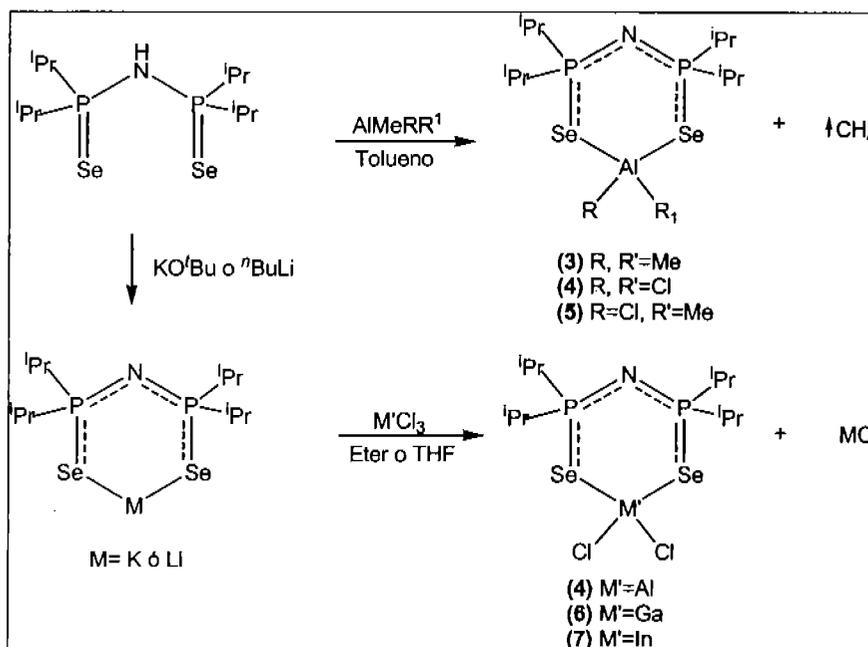
**2.1. PREPARACIÓN DE LOS METALOCICLOS.**

El ácido imidotetraisopropildiselenodifosfínico  $[\text{HN}(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-Se,Se}]$  (1) se preparó de acuerdo con el procedimiento informado en la literatura a partir de la reacción entre trimetilsilazano y clordiisopropilfosfina, seguido de la oxidación con Se gris. (Esquema 2.1)<sup>[36]</sup>



**Esquema 2.1.** Reacción de obtención de compuesto  $[\text{HN}(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2]$  (1)

Los metalociclos  $\text{Me}_2\text{Al}\{N(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-Se,Se}\}$  (3) y  $\text{MeClAl}\{N(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-Se,Se}\}$  (5) fueron preparados a través de la eliminación de metano (método a), haciendo reaccionar 1 con trimetilaluminio ( $\text{AlMe}_3$ ) y con clordimetilaluminio ( $\text{AlClMe}_2$ ), respectivamente. La reacción se realizó a temperatura ambiente utilizando tolueno anhidro (Esquema 2.2).



**Esquema 2.2.** Reacciones generales de obtención para los compuestos 2-8.

sales alcalinas  $M\{N(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-Se,Se}\}$  ( $M= \text{K}$  ó  $\text{Li}$ ) y los tricloruros de galio y de indio, respectivamente. Asimismo, el compuesto  $\text{Cl}_2\text{Al}\{N(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-Se,Se}\}$  (4) se preparó utilizando tanto el método *a* como el *b*. En este sentido, las reacciones de metátesis presentaron variaciones importantes con relación al rendimiento de los productos dependiendo del método empleado (Tabla 2.1).

**Tabla 2.1.** Rendimientos de los compuestos 3-7.

Compuesto	Método a (%)	Método b (%)	
		[1 + <sup>n</sup> BuLi]	(2)*
$\text{Me}_2\text{Al}\{N(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-Se,Se}\}$ (3)	87	--	--
$\text{Cl}_2\text{Al}\{N(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-Se,Se}\}$ (4)	90	69	45
$\text{MeClAl}\{N(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-Se,Se}\}$ (5)	80	--	--
$\text{Cl}_2\text{Ga}\{N(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-Se,Se}\}$ (6)	--	79	55
$\text{Cl}_2\text{In}\{N(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-Se,Se}\}$ (7)	--	88	91

Rendimiento calculado a partir del  $[\text{K}\{N(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-Se,Se}\}]$  (2).

Los compuestos 3-6 son solubles en hidrocarburos aromáticos y poco solubles en pentano y hexano, además son sensibles a la humedad y al oxígeno, mientras que en estado sólido el  $\text{Cl}_2\text{In}\{N(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-Se,Se}\}$  (7) resulta estable al aire por varias semanas. Por otro lado, los metalociclos de aluminio 3, 4 y 5 resultaron inestables al permanecer en disolución por periodos prolongados de tiempo (1-2 semanas), aún bajo atmósfera de argón. Sin embargo, en estado sólido estos compuestos son estables aún a temperaturas cercanas a 120°C sin que se llegara a observar una descomposición significativa.

## 2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS.

### 2.2.1. Espectroscopia de Infrarrojo

Las bandas más relevantes de absorción en la región del infrarrojo correspondientes a los compuestos 3-7 se encuentran enlistadas en la Tabla 2.2. La asignación de las mismas se realizó a través de la comparación con los valores informados en la literatura para compuestos semejantes.

El ácido imidotetraisopropildiselenodifosfínico (1) exhibe una banda intensa en 3213  $\text{cm}^{-1}$  debida a la vibración de elongación asimétrica  $\nu_{\text{as}}\text{N-H}$ , así como una banda débil en 1386  $\text{cm}^{-1}$  atribuida a la vibración de flexión  $\delta\text{N-H}$ . Asimismo, la vibración asimétrica  $\nu_{\text{as}}\text{P}_2\text{NH}$  en 904  $\text{cm}^{-1}$  es también característica de la presencia del ligante y confirma la existencia de un protón unido al nitrógeno del esqueleto P-N-P (Figura 2.1).

Estas vibraciones son características del ligante libre y su desaparición sugiere la formación de quelatos de tipo monoaniónico.

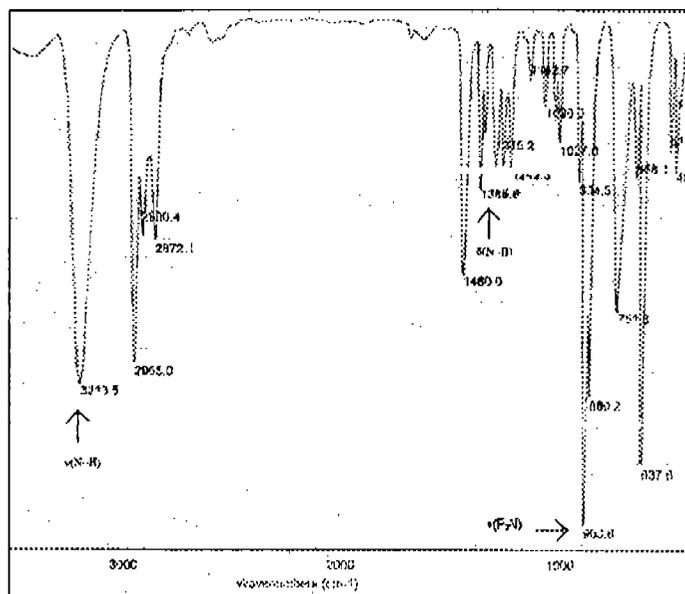


Figura 2.1. Espectro de absorción en la región del IR del ligante  $\text{HN}(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2$  (1).

La existencia de una banda de absorción cercana a  $1200\text{ cm}^{-1}$  es característica del fragmento P–N–P cuando éste ha perdido un protón. La aparición de esta banda en un número de onda mayores con relación a la banda en  $904\text{ cm}^{-1}$  (P–NH–P) se debe a un incremento en el orden de enlace del esqueleto P–N–P, como consecuencia de la desprotonación del N–H, siendo particularmente notoria la banda en  $1260\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al compuesto **2** (Figura 2.2).

Por otra parte los metalociclos **3**, **4** y **5** presentan bandas de absorción muy débiles en  $1160$ ,  $1161$  y  $1162\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Estos valores son coincidentes con los compuestos homólogos  $\text{R}_2\text{Al}\{\text{N}(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-Se,Se}\}$  ( $\text{R} = \text{Me, Et, y } ^i\text{Bu}$ ) (valor promedio  $1209\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[33]</sup> Cabe señalar que la intensidad de estas bandas contrasta con aquellas correspondientes a otros complejos conteniendo el mismo ligante;  $\text{M}\{\text{N}(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-Se,Se}\}_2$  [ $\text{M} = \text{Pd, (1182 cm}^{-1}\text{); Pt (1182 cm}^{-1}\text{); Cd (1225 cm}^{-1}\text{); Zn (1229 cm}^{-1}\text{)}$ ].<sup>[42]</sup> Sin embargo, la ausencia de bandas de absorción para **3**, **4** y **5** en la región de los  $900\text{ cm}^{-1}$  sugiere que aunque débiles, las bandas en aproximadamente  $1160\text{ cm}^{-1}$  corresponden a vibraciones del tipo  $\nu\text{PNP}$ .

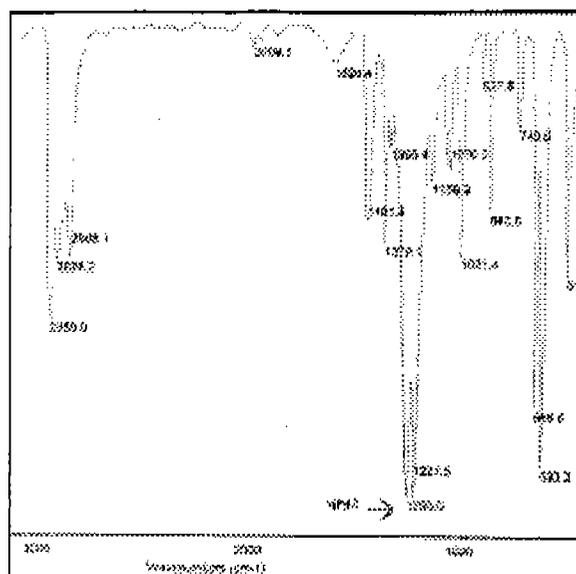


Figura 2.2. Espectro de absorción en la región del IR para  $K\{(N(SeP'Pr_2)_2)\}$  (2).

Tabla 2.2. Vibraciones representativas observadas en el infrarrojo para los compuestos 3-7.

Compuesto	$\nu_{as}(N-H)$	$\nu_{as}(P_2N)$	$\nu(P-Se)$
$[HN(SeP'Pr_2)_2]$ (1)	3212	904 <i>d</i>	485
$K\{(SeP'Pr_2)_2\}$ (2)	--	1250 <i>f</i>	--
$Me_2Al\{N(SeP'Pr_2)_2-Se,Se\}$ (3)	--	1160 <i>md</i>	--
$Cl_2Al\{N(SeP'Pr_2)_2-Se,Se\}$ (4)	--	1160 <i>md</i>	--
$MeClAl\{N(SeP'Pr_2)_2-Se,Se\}$ (5)	--	1162 <i>md</i>	--
$Cl_2Ga\{N(SeP'Pr_2)_2-Se,Se\}$ (6)	--	1233 <i>d</i>	--
$Cl_2In\{N(SeP'Pr_2)_2-Se,Se\}$ (7)	--	1232 <i>md</i>	--

*f* = fuerte, *m* = mediana, *d* = débil, *md* = muy débil

De igual manera, los compuestos 6 y 7 presentan bandas de vibración  $\nu_{PNP}$  en números de onda mayores a los ejemplos anteriores; en 1233 y 1232  $cm^{-1}$ , respectivamente. Estos valores son cotejables con los observados para los compuestos organometálicos  $Me_2Ga\{N(SeP'Pr_2)_2-Se,Se\}$  (1223  $cm^{-1}$ ) y  $Me_2In\{N(SeP'Pr_2)_2-Se,Se\}$  (1229  $cm^{-1}$ ).<sup>[29]</sup>

La comparación de la región de 1700 a 600  $cm^{-1}$  entre compuestos del tipo  $Cl_2M\{N(SeP'Pr_2)_2-Se,Se\}$  [ $M = Al$  (4),  $Ga$  (6) e  $In$  (7)] conduce a observaciones interesantes (Figura 2.3). Primeramente, como caso general los metalociclos de aluminio 3, 4 y 5 presentan bandas muy débiles de absorción en esta región, mientras que los metalociclos de galio e indio con este mismo ligante presentan bandas  $\nu_{PNP}$  de mayor intensidad y a números de onda mayores.

Por otro lado, todos los compuestos presentan bandas de flexión asimétrica entre los 1470 y 1400  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a los metilos de los grupos isopropilos unidos a los átomos de fósforo. La banda de flexión simétrica para estos grupos se encuentra situada entre 1390 y 1370  $\text{cm}^{-1}$ . Las frecuencias de vibración de los grupos metilo y metileno caen en delgados intervalos para hidrocarburos saturados. Sin embargo, los átomos directamente unidos a  $-\text{CH}_3$  y  $-\text{CH}_2-$  pueden resultar en cambios relativamente grandes en las frecuencias de absorción, con lo que es posible diferenciar al hidrocarburo de otros grupos.<sup>[38]</sup>

Estas últimas bandas son coincidentes en la región de la banda de flexión  $\delta$  N-H del ligante libre (1350  $\text{cm}^{-1}$ ). Sin embargo, la presencia del ligante libre se descarta debido a la ausencia de la banda  $\nu_{\text{as}}$  N-H en 3200  $\text{cm}^{-1}$ .

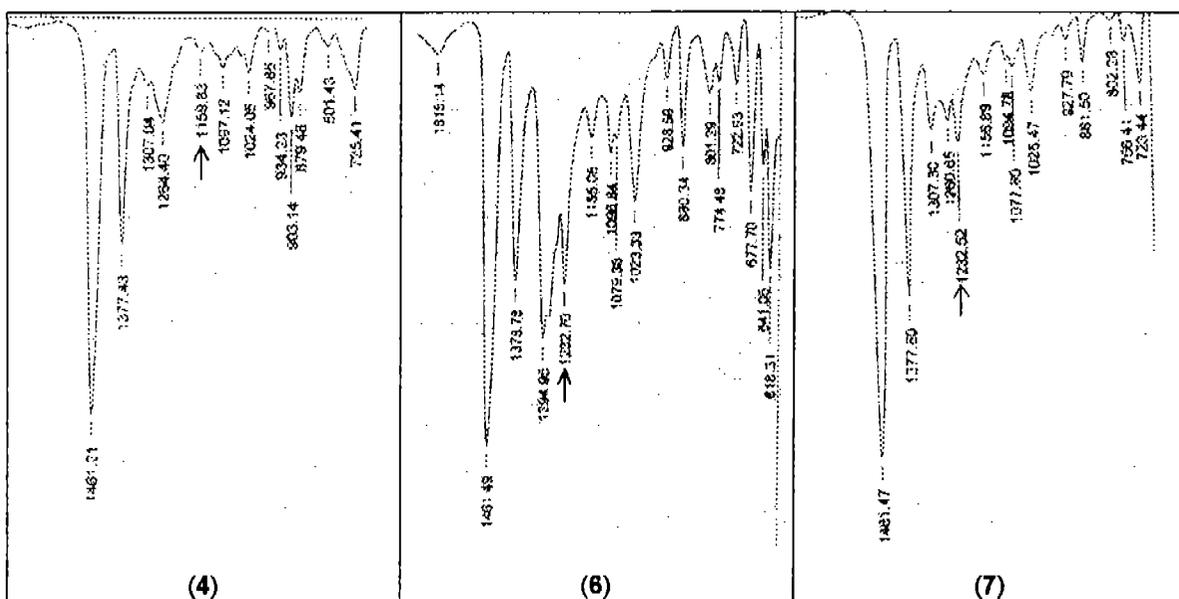


Figura 2.3. Espectro de absorción de IR en la región de 700-1600  $\text{cm}^{-1}$  donde se señalan las bandas de  $\nu_{\text{as}}\text{P}_2\text{N}$  para los compuestos  $\text{Cl}_2\text{Al}\{\text{N}(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-Se,Se}\}$  (4),  $\text{Cl}_2\text{Ga}\{\text{N}(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-Se,Se}\}$  (6) y  $\text{Cl}_2\text{In}\{\text{N}(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-Se,Se}\}$  (7).

### 2.2.2. Espectroscopía de resonancia nuclear magnética

La RNM multinuclear resulta particularmente útil en la elucidación estructural de estos compuestos, en especial la RNM de  $^{31}\text{P}$ . La RNM de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  permite observar de manera significativa los cambios en el entorno electrónico del ligante una vez que éste se ha coordinado con un metal. De tal manera que resulta la herramienta ideal para el seguimiento de las reacciones de formación de los metalociclos, incluso por encima de la RNM- $^1\text{H}$ .

## Resonancia nuclear magnética de $^1\text{H}$

El ligante **1** presenta dos señales múltiples en 1.27 y 2.57 ppm correspondientes a los grupos metilos ( $\text{CH}_3$ -) y metinos ( $\text{CH}$ -), respectivamente. También se observa una señal ancha en 2.85 ppm correspondiente al N-H. Esta señal resulta en ocasiones no observable, dependiendo del disolvente utilizado. En este sentido, la ausencia de esta última señal no puede utilizarse como única evidencia para establecer la formación de los metalociclos. De manera general, la RNM protónica proporciona información limitada sobre la estructura de los metalociclos, dado el esqueleto inorgánico de estos compuestos.

Por otro lado, los espectros de  $^1\text{H}$  de los metalociclos organometálicos  $\text{Me}_2\text{Al}\{\text{N}(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-Se,Se}\}$  (**3**) y  $\text{MeClAl}\{\text{N}(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-Se,Se}\}$  (**5**) exhiben señales sencillas correspondientes a los metilos unidos al átomo de aluminio ( $\text{Al-CH}_3$ ). Estas señales aparecen a frecuencias bajas ( $\delta$  -0.02 y 0.1 ppm respectivamente) y sus valores son comparables a los de  $\text{Me}_2\text{Al}\{\text{N}(\text{Se}\phi_2)_2\text{-Se,Se}\}$  ( $\delta$  -0.13 ppm).<sup>[26]</sup> Asimismo, los compuestos  $\text{Me}_2\text{Ga}\{\text{N}(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-Se,Se}\}$  y  $\text{Me}_2\text{In}\{\text{N}(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-Se,Se}\}$  obtenidos con este mismo ligante presentan las señales correspondientes a los metilos en frecuencias más altas ( $\delta$  0.57 y 0.46 ppm, respectivamente).

En el caso de los metalociclos inorgánicos **4**, **6** y **7** los espectros de RNM de  $^1\text{H}$  generan poca información estructural sobre la naturaleza de los metalociclos formados, ya que salvo la desaparición de la señal en  $\delta$  2.85 ppm, hay muy poca variación entre los espectros del ligante y aquellos de los complejos metálicos (Figura 2.4).

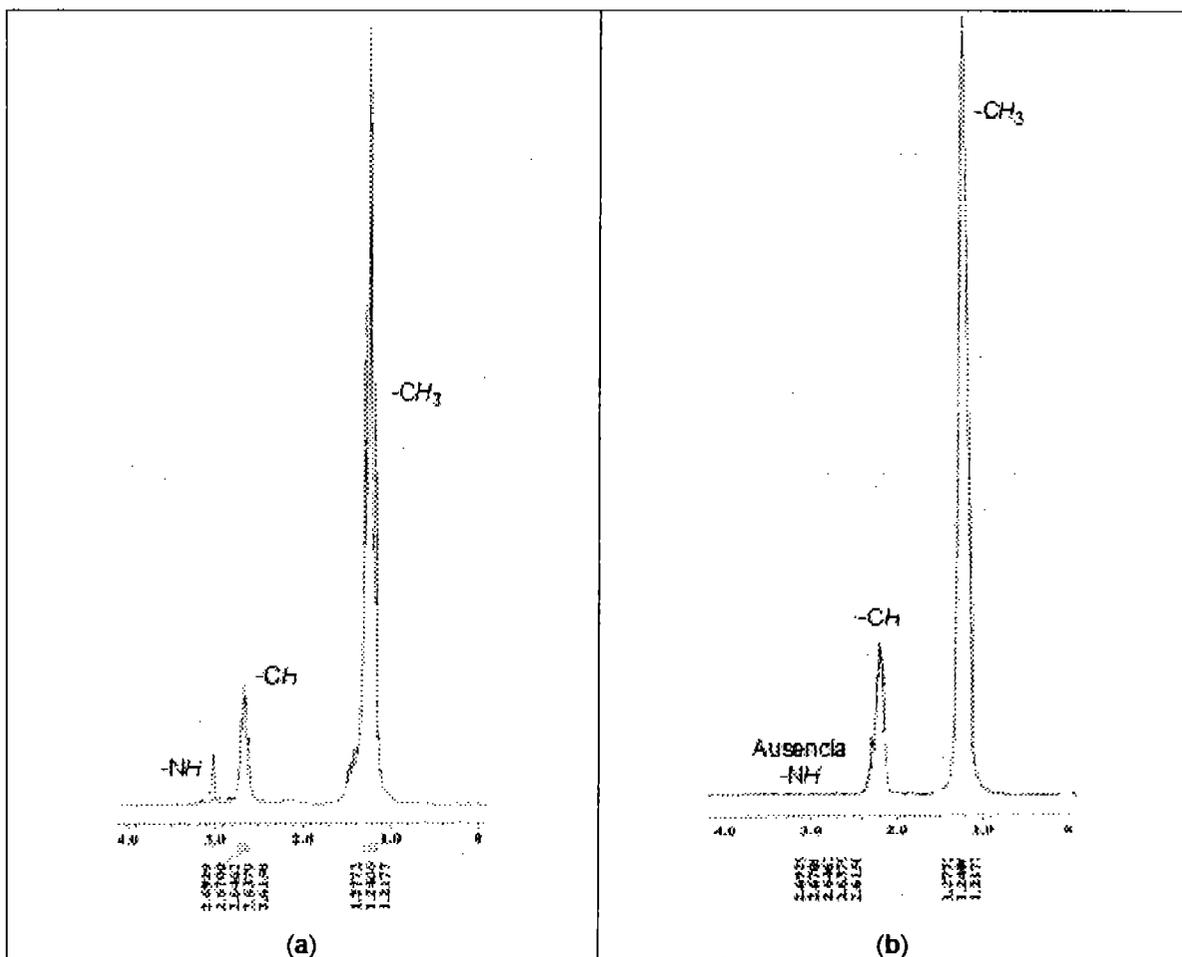


Figura 2.4. (a) Espectro de RNM<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) de HN(SeP<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (1). (b) Espectro de RNM<sup>1</sup>H de Cl<sub>2</sub>In{N(SeP<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Se,Se} (7).

### Resonancia nuclear magnética de <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H}.

Los valores en los desplazamientos químicos de los espectros de RNM de <sup>31</sup>P son de particular interés para la caracterización de los complejos metálicos conteniendo ligantes imidodicalcogenodifosfínicos. La pérdida del protón ácido del ligante HN(SeP<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (1) se manifiesta claramente en la resonancia magnética del <sup>31</sup>P, donde se observa un cambio en el desplazamiento químico de esta señal, apareciendo en frecuencias menores (25 - 30 ppm) con relación al ligante libre (Tabla 2.3).

Tabla 2.3. Valores de  $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos 1-8.

Compuesto	P=Se $\delta$ (ppm)	$^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$	$^1J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})$	$\Delta$ (ppm)
$\text{HN}(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2$ (1)	89.5	31 Hz	-753 Hz	
$\text{K}(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-Se, Se}$ (2)	55.4	26 Hz	-631 Hz	34.1
$\text{Me}_2\text{Al}\{\text{N}(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-Se, Se}\}$ (3)	60.8	--	--	28.7
$\text{Cl}_2\text{Al}\{\text{N}(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-Se, Se}\}$ (4)	69.4, 67	36 Hz	--	20.1, 22.5
$\text{MeClAl}\{\text{N}(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-Se, Se}\}$ (5)	61.6	--	--	27.9
$\text{Cl}_2\text{Ga}\{\text{N}(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-Se, Se}\}$ (6)	62.8	--	--	26.5
$\text{Me}_2\text{Ga}\{\text{N}(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-Se, Se}\}^{[31]}$	59.7	28 Hz	-514 Hz	29.8
$\text{Cl}_2\text{In}\{\text{N}(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-Se, Se}\}$ (7)	61.1	29 Hz	-515 Hz	28.4
$\text{Me}_2\text{In}\{\text{N}(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-Se, Se}\}^{[31]}$	57.9	29 Hz	-522 Hz	31.6
$[\text{SeP}^i\text{Pr}_2\text{N}\{\text{P}(\text{Se}^i\text{Pr}_2)_2\}]_2$ (8)	69.5, 67.1	36.5 Hz	--	20.0, 22.4

El compuesto 1, por tratarse de una molécula con un plano de simetría, exhibe sólo una señal en el espectro de  $^{31}\text{P}$  a temperatura ambiente. Asimismo, también son observables las señales satélites atribuibles a los acoplamientos a un enlace:  $^{31}\text{P}-^{13}\text{C}$  ( $^1J=31$  Hz) y  $^{31}\text{P}-^{77}\text{Se}$  ( $^1J= -753$  Hz). Por otra parte, para este último caso se observan también acoplamientos  $^{31}\text{P}-^{31}\text{P}$  a dos enlaces ( $^2J= 36$  Hz), producidos por la combinación de isótopos  $^{31}\text{P}-^{31}\text{P}(^{77}\text{Se})$  (Figura 2.5).

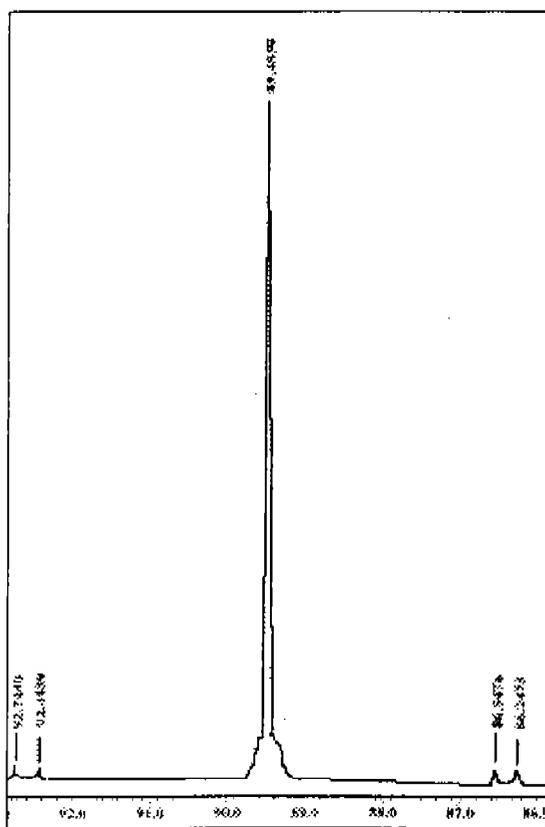


Figura 2.5. Espectro de RNM $^{31}\text{P}$  de  $\text{HN}(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2$  (1). RNM ( $\text{CDCl}_3$ ).

En este mismo sentido, para 1 la abundancia natural de  $^{77}\text{Se}$  genera un espectro de  $^{31}\text{P}$  donde existe una señal en  $\delta$  89.5 ppm (con una abundancia de 96 %) correspondiente a  $\text{NH}(\text{PSe}^i/\text{Pr})_2$  y dos señales dobles en  $\delta$  92.6 y 86.4 ppm (con 4% de abundancia) correspondientes al isotópomo el  $\text{HN}[\text{P}(\text{Se}^i/\text{Pr}_2)][\text{P}(^{77}\text{Se}^i/\text{Pr}_2)]$ , el cual genera anisotropía magnética en los átomos de  $^{31}\text{P}$ .

Por otro lado, la magnitud de la constante de acoplamiento  $^1J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})$  genera información en relación a la fuerza del M - Se. En este tenor, destacan los casos de los metalociclos de indio y galio – de cuyos compuestos son observables la  $^1J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})$ - que presentan valores para estas constantes de alrededor de -510 a -520 Hz. En contraparte, los metalociclos de aluminio, estructuralmente semejantes, presentan constantes  $^1J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})$  con valores similares a los ligantes libres (~ -750 Hz).<sup>[38]</sup>

Por otra parte, al estudiar de manera particular la serie de compuestos  $\text{Cl}_2\text{Al}\{\text{N}(\text{SeP}^i/\text{Pr}_2)_2\text{-Se,Se}\}$  (4),  $\text{Cl}_2\text{Ga}\{\text{N}(\text{SeP}^i/\text{Pr}_2)_2\text{-Se,Se}\}$  (6) y  $\text{Cl}_2\text{In}\{\text{N}(\text{SeP}^i/\text{Pr}_2)_2\text{-Se,Se}\}$  (7) se pone de manifiesto que grupos cloro -desactivantes por efecto inductivo y activantes por efecto mesomérico- presentan desplazamientos muy similares. Por lo tanto tales grupos pueden distribuir la carga electrónica de una manera prácticamente igual cuando se hallan enlazados a los distintos centros metálicos del grupo 13.

En contraste con lo anterior, los grupos metilos -donadores de electrones por hiperconjugación-, presentan una tendencia en el desplazamiento químico del  $^{31}\text{P}$ . Los valores del desplazamiento químico ponen de manifiesto que el orden de enlace para del fósforo aumenta al aumentar el tamaño del núcleo metálico.

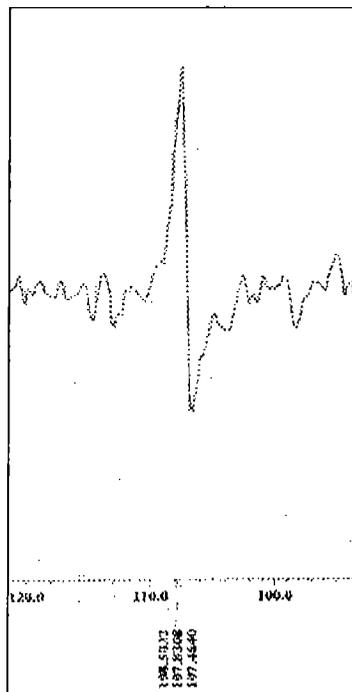
### **Resonancia nuclear magnética de $^{27}\text{Al}$ { $^1\text{H}$ }**

La RNM de  $^{27}\text{Al}$  es una herramienta que permite conocer el ambiente y número de coordinación alrededor de este centro metálico. El ancho de las señales puede variar desde algunos Hz hasta varios KHz, siendo frecuentemente las señales más agudas, aquéllas donde la molécula posee alta simetría. Por el contrario, la existencia de distintos grupos en la coordinación del núcleo metálico resulta en un engrosamiento de dichas señales, bajo este marco se pueden distinguir compuestos tetra- y hexacoordinados.<sup>[40]</sup>

**Tabla 2.4.** Valores de  $\delta^{27}\text{Al}$  { $^1\text{H}$ } de los compuestos 3-4

Compuestos	$\delta^{27}\text{Al}$ (ppm)	$\omega_{1/2}$ (Hz)
$\text{Me}_2\text{Al}[\text{N}(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2]$ (3)	166.5	3250
$\text{Cl}_2\text{Al}[\text{N}(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2]$ (4)	107.8	81.4

De manera general los complejos tetracoordinados de aluminio (III) exhiben señales en un intervalo de 60 a 180 ppm, dependiendo de la naturaleza electronegativa de los sustituyentes. En este sentido, el compuesto  $\text{Me}_2\text{Al}[\text{N}(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2]$  (3) (Tabla 2.4.), exhibe una banda ancha en  $\delta$  166.5 ppm ( $\omega_{1/2} = 3250$  Hz). Este valor está de acuerdo con el correspondiente para el compuesto homólogo  $[\text{Me}_2\text{Al}\{\text{N}(\text{SeP}\Phi_2)_2\}]$  [ $\delta$  114.89 ppm ( $\omega_{1/2} = 8447$  Hz)], y corresponde a los valores normales para compuestos tetracoordinados de aluminio conteniendo uno o más grupos alquílicos.<sup>[25]</sup>



**Figura 2.6.** Espectro de RNM( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) de  $^{27}\text{Al}$  de  $\text{Cl}_2\text{Al}[\text{N}(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2]$  (4).

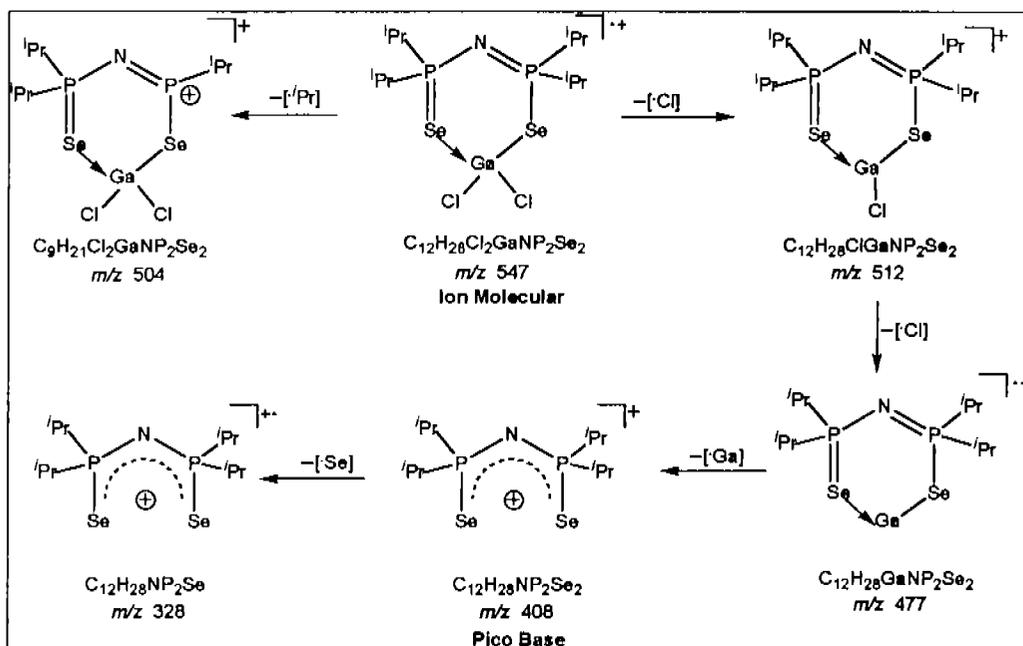
En otro sentido, los compuestos tetracoordinados de aluminio que contienen átomos de cloro en su esfera de coordinación, exhiben señales de RNM  $^{27}\text{Al}$  entre 60 y 110 ppm. Como se mencionó, las señales correspondientes a aluminio normalmente son anchas, sin embargo, para el caso de  $\text{Cl}_2\text{Al}[\text{N}(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2]$  (4), se tiene señal inusualmente delgada, en  $\delta$  107.8 ppm ( $\omega_{1/2} = 81.4$  Hz), y que además confirma la presencia de cloros en la molécula (Figura 2.6). Esta señal con el tiempo se va perdiendo, lo que indica que el compuesto resulta inestable en disolución. La reacción de descomposición toma alrededor

de 48 horas. Posiblemente el mismo núcleo de aluminio sea responsable de tal fenómeno, actuando como su propio catalizador.

Cabe señalar que no fue posible observar señal de  $^{27}\text{Al}$  para el compuesto  $\text{MeClAl}\{\text{N}(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2\}$  (5). Esto, se debe probablemente a la presencia de los distintos grupos (cloro y metilo) sobre el centro metálico, que pudo contribuir al ensanchamiento de la señal, sin embargo la RNM- $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$  confirman la formación del metalociclo.

### 2.2.3. Espectrometría de masas

La colección de espectros de masas se llevó a cabo utilizando la técnica de ionización por impacto electrónico (IE). Por lo anterior, con la información obtenida, es posible conocer de manera inicial el comportamiento de estas moléculas en estado gaseoso. Teniendo esto como antecedente, es posible reconocer una tendencia dado que la serie de pérdidas es semejante para cada grupo de los compuestos analizados (Tabla 2.5).



**Esquema 2.3.** Mecanismo de fragmentación para  $\text{Cl}_2\text{Ga}\{\text{N}(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-Se, Se}\}$  (6)

En lo que respecta al enlace Ga-Se, el patrón de fragmentación del compuesto 6 (Esquema 2.3) revela que este enlace prevalece en la mayoría de los fragmentos. Sin embargo para el compuesto  $\text{K}\{\text{N}(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2\}$  (2) el enlace K - Se se rompe rápidamente.

Así, el enlace que en otras fases daba idea de una estabilidad similar al resto de la serie, es decir el de Se – K, en fase gaseosa es el primero en romperse, obteniéndose la pérdida correspondiente a este metal alcalino ( $m/z - 39$ ).

Otra pérdida, común a toda la serie es la correspondiente a los grupos  $-CH_3$  y  $-Cl$ , que indistintamente son la primera pérdida observada. De ahí que los resultados preliminares en estado gaseoso sugieran que los enlaces M-Se pudieran ser los suficientemente estables para ser considerados como posibles precursores moleculares para materiales del tipo III-VI.

En este mismo sentido, y respecto a la serie comprendida por los compuestos de fórmula general  $\{Cl_2M[N(SeP'Pr_2)_2-Se, Se']\}$  [ $M = Al$  (4),  $Ga$  (6),  $In$  (7)], se refleja cierta tendencia en el patrón de fragmentación, observándose pérdidas del mismo tipo entre los tres. Estas pérdidas comprenden principalmente a fragmentos  $m/z$  35, 37 correspondientes a los isótopos del cloro, y  $m/z$  43, correspondiente a los grupos isopropilo. Respecto a las pérdidas de cloro, resulta interesante que en el caso del compuesto 4, el enlace entre este calcógeno y aluminio sea tan débil, que el ion molecular no sea observable, pero el fragmento  $m/z$  408, correspondiente al ligante deprotonado esta presente.

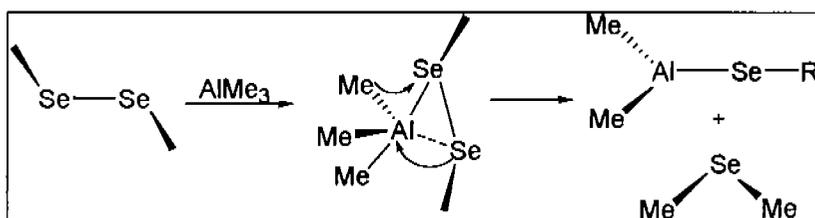
Finalmente, tocante al compuesto  $\{Me_2Al[N(SeP'Pr_2)_2-Se, Se']\}$  (3) el ion molecular no se observa. Sin embargo, el fragmento correspondiente a  $[M^+-CH_3]$  se presenta como el pico con el mayor  $m/z$ . Este comportamiento es semejante al observado para los metalociclos análogos de galio e indio. Asimismo, el resto del patrón de fragmentación es también consistente con los observados para  $\{Me_2M[N(SeP'Pr_2)_2-Se, Se']\}$  [ $M = Ga, In$ ].

**Tabla 2.5.** Fragmentos característicos de los compuestos 1 – 7.

Compuesto	Técnica ionización	Ión molecular	Pico base
$HN(SeP'Pr_2)_2$ (1)	FAB <sup>+</sup>	409[(M <sup>+</sup> )+1]	409[(M <sup>+</sup> )+1]
$K[N(SeP'Pr_2)_2-Se, Se']$ (2)	FAB <sup>+</sup>	445[(M <sup>+</sup> )+1]	408
$Me_2Al[N(SeP'Pr_2)_2-Se, Se']$ (3)	EI <sup>+</sup>	No se observa	408
$Cl_2Al[N(SeP'Pr_2)_2-Se, Se']$ (4)	EI <sup>+</sup>	No se observa	408
$MeClAl[N(SeP'Pr_2)_2-Se, Se']$ (5)	EI <sup>+</sup>	483	408
$Me_2Ga[N(SeP'Pr_2)_2-Se, Se']$ <sup>[39]</sup>	EI <sup>+</sup>	No se observa	408
$Cl_2Ga[N(SeP'Pr_2)_2-Se, Se']$ (6)	EI <sup>+</sup>	546	408
$Cl_2In[N(SeP'Pr_2)_2-Se, Se']$ (7)	EI <sup>+</sup>	591	408
$Me_2In[N(SeP'Pr_2)_2-Se, Se']$ <sup>[39]</sup>	EI <sup>+</sup>	No se observa	538

### 2.3. FORMACIÓN DEL DISELENURO $[\text{SeP}^i\text{Pr}_2\text{NP}(\text{Se}^j\text{Pr}_2)_2]$ .

El compuesto  $[\text{SeP}^i\text{Pr}_2\text{NP}(\text{Se}^j\text{Pr}_2)_2]$  (**8**) se obtuvo como un subproducto de la reacción de descomposición de una solución concentrada de  $\{\text{Me}_2\text{Al}[\text{N}(\text{Pr}_2\text{PSe})_2\text{Se}, \text{Se}]\}$  (**3**) en tolueno al intentar obtener sus monocristales. El mecanismo de formación de este compuesto no es claro, sin embargo es posible que involucre una reacción de oxidoreducción promovida por el fragmento organometálico L-AlMe<sub>2</sub>. Esto se propone con base en el mecanismo para el proceso inverso, es decir la ruptura del enlaces Se-Se promovida por AlMe<sub>3</sub>.<sup>[14]</sup> (Esquema 2.4).



Esquema 2.4. Reacción de ruptura de enlaces Se – Se promovida por AlMe<sub>3</sub>

El compuesto **8** cristalizó en sistema cristalino monoclinico con un grupo espacial C2/c, conteniendo una molécula de tolueno de cristalización  $[\text{SeP}^i\text{Pr}_2\text{NP}(\text{Se}^j\text{Pr}_2)_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8]$ . La estructura molecular de este compuesto se encuentra ilustrada en la figura 2.7 y parámetros geométricos selectos se encuentran enlistados en la Tabla 2.6.

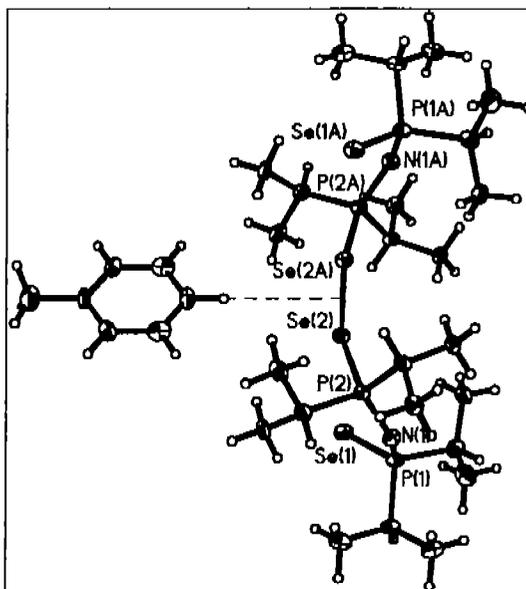


Figura 2.7. Proyección ORTEP del compuesto **8**·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>. Elipsoides térmicos al 50% de probabilidad.

La distancia de enlace Se(2)–Se(2A) [2.468(1)Å] es mayor a la distancia correspondiente a un enlace sencillo Se–Se (2.33 Å).<sup>[41]</sup> Los átomos P(1) y P(2) exhiben un arreglo tetraédrico con distancias de enlace P(1)–Se(1) [2.142(1)Å] y P(2)–Se(2) [2.275(1) Å]. Al comparar estos valores con aquellos de los ejemplos informados en la literatura,<sup>[41,42]</sup> se sugiere la existencia de una elongación del enlace doble P(1)–Se(1), así como un carácter de enlace sencillo para P(2)–Se(2). Los valores de enlace P–C (1.822 Å) son consistentes con los valores informados para un enlace sencillo en compuestos similares (1.83 Å).<sup>[43]</sup> Adicionalmente es destacable el arreglo de la molécula de tolueno con relación al centro de simetría de la molécula. El átomo de H existente en la posición *para* del tolueno se encuentra orientado exactamente a la mitad del enlace Se(2)–Se(2A). La distancia entre el centroide del enlace Se(2)–Se(2A) y este hidrógeno corresponde a 3.221 Å.

Por otra parte, la configuración del segmento PSe<sub>2</sub>P está definida por el ángulo de torsión P(2)–Se(2)–Se(2a)–P(2a) [155.4(1)°]. Este valor difiere considerablemente con los valores de los segmentos P–Se–Se–P para los diselenuros de bis(dietilfosforilo)<sup>[44]</sup> y de bis(5,5-dimetil-2-tioxo-dioxofosforinan-2-ilo).<sup>[45]</sup>

**Tabla 2.6.** Parámetros geométricos selectos para el compuesto 8.

<i>Distancias de enlace [Å]</i>			
P(1)–Se(1)	2.142(1)	P(2)–C(2)	1.817(4)
N(1)–P(2)	1.567(3)	P(2)–C(8)	1.828(4)
N(1)–P(1)	1.622(3)	P(1)–C(3)	1.829(4)
Se(2)–P(2)	2.275(1)	P(1)–C(5)	1.839(3)
Se(2)–Se(2A)	2.468(1)		
<i>Ángulos de enlace [°]</i>			
P(2)–N(1)–P(1)	134.2(2)	N(1)–P(1)–C(3)	107.1(2)
P(2)–Se(2)–Se(2a)	97.8(1)	N(1)–P(1)–C(5)	106.0(1)
P(2)–N(1)–Se(1)	114.89(12)	N(1)–P(2)–Se(2)	112.8(2)
N(1)–P(1)–Se(1)	114.9(1)	N(1)–P(2)–C(8)	107.6(2)
N(1)–P(1)–C(5)	106.0(2)	C(2)–P(2)–C(8)	106.2(2)
C(3)–P(1)–C(5)	106.1(2)	N(1)–P(2)–Se(2)	112.9(1)
C(3)–P(1)–Se(1)	110.7(1)	C(2)–P(2)–Se(2)	107.1(1)
C(5)–P(1)–Se(1)	111.6(1)	C(8)–P(2)–Se(2)	110.0(1)
<i>Ángulos de torsión</i>			
P(2)–Se(2)–Se(2a)–P(2a)	155.4(4)	Se(2a)–P(2a)–N(1)–P(1)	-23.39(3)
Se(2)–Se(2a)–P(2a)–N(1)	-148.6(1)	P(2a)–N(1)–P(1)–Se(1)	-11.02(3)

Adicionalmente, la estructura cristalina de [SeP'Pr<sub>2</sub>NP(Se)'Pr<sub>2</sub>]<sub>2</sub> presenta una asociación dimérica a través de dos puentes de hidrógeno formados por los átomos de

selenio de los grupos P=Se y un átomo de H de los grupos isopropilo de las moléculas vecinas (3.078 y 3.059 Å). Asimismo, también existe un contacto intermolecular a través de la interacción CH $\cdots$ Se entre el átomo de Se(1) y el hidrógeno *orto* del tolueno (3.078 Å).

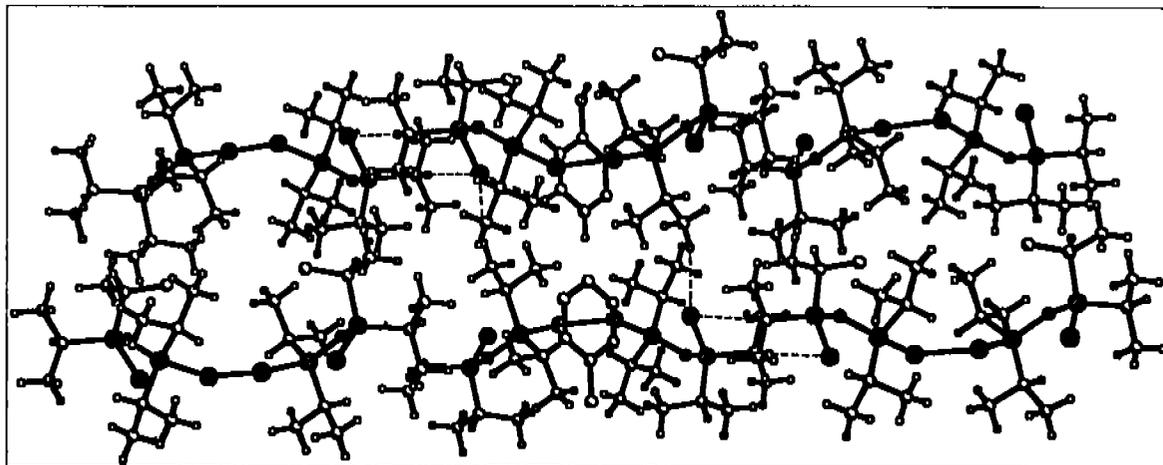
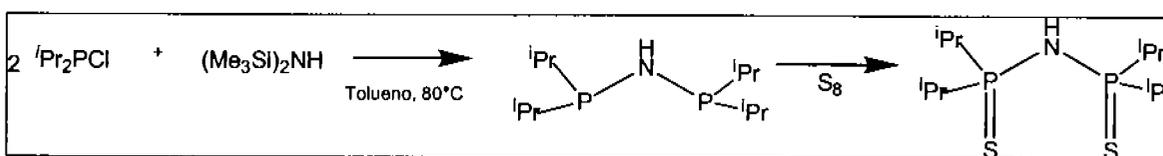


Figura 2.8. Empaquetamiento cristalino del compuesto  $[\text{SeP}'\text{Pr}_2\text{NP}(\text{Se})'\text{Pr}_2]_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ .

**CAPÍTULO 3. Metalociclos de  $[M\{N(SP^iPr_2)_2S,S\}]$ ,  $M = AlCl_2, AlMe_2, AlClMe, GaCl_2, InCl_2$ .**

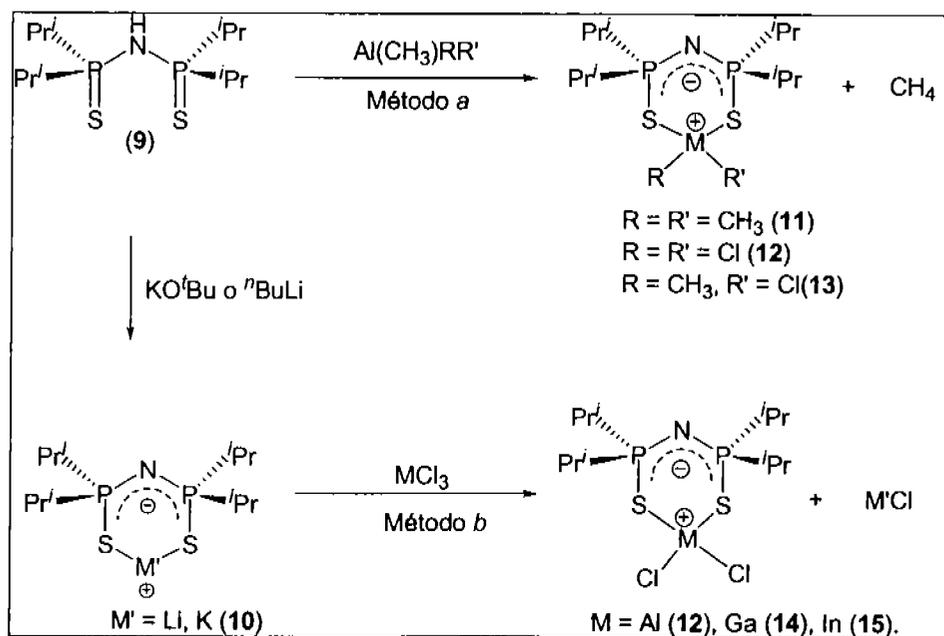
**3.1. PREPARACIÓN DE LOS METALOCICLOS.**

La síntesis del ácido imidotetraisopropilditiodifosfínico  $HN(SP^iPr_2)$  (**9**) se llevó a cabo utilizando una modificación a lo que se informa en la literatura, a partir de la reacción entre trimetilsilazano y clordiisopropilfosfina, seguido de la oxidación con azufre elemental. (Esquema 3.1)<sup>[46]</sup>



**Esquema 3.1.** Reacción de obtención de compuesto  $[HN(SP^iPr_2)_2]$  (**9**)

Los metalociclos  $Me_2Al[N(SP^iPr_2)_2]$  (**11**) y  $MeClAl[N(SP^iPr_2)_2]$  (**13**), se prepararon a través de la reacción de eliminación de metano (método *a*), haciendo reaccionar **9** con  $AlMe_3$  y  $AlMe_2Cl$  para dar los compuestos **11** y **13** respectivamente. Todas las reacciones fueron llevadas a cabo a temperatura ambiente, con técnicas Schlenk en tolueno anhidro (Esquema 3.2).



**Esquema 3.2.** Reacciones generales de obtención para compuestos 10-15.

Por otra parte, los compuestos  $\text{Cl}_2\text{Al}[\text{N}(\text{SP}'\text{Pr}_2)_2]$  (**12**),  $\text{Cl}_2\text{Ga}[\text{N}(\text{SP}'\text{Pr}_2)_2]$  (**14**) y  $\text{Cl}_2\text{In}[\text{N}(\text{SP}'\text{Pr}_2)_2]$  (**15**) fueron preparados a través de reacción de metátesis (método *b*), entre las sales alcalinas del ligante **9** y  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{GaCl}_3$  e  $\text{InCl}_3$ , respectivamente. La preparación de estos tres compuestos se realizó utilizando tanto la sal  $\text{Li}[\text{N}(\text{SP}'\text{Pr}_2)_2]$  – formada *in situ*– como utilizando la sal de potasio **10** resultando en una notable mejora del rendimiento mediante el método *1b* (Tabla 3.1).

El compuesto **12** también se preparó utilizando los tres métodos, pero mostró mejores rendimientos con el método *a* (Tabla 3.1). Cabe señalar que los compuestos **11** y **12** presentaron evidencia de descomposición al permanecer en disolución por periodos prolongados de tiempo. La  $\text{RNM-}^{31}\text{P}$  de tales disoluciones muestra una señal en  $\delta$  91.2 ppm, así como dos señales pequeñas en  $\delta$  68.2 y 66.4 ppm, ( $^2\text{J} = 35.2$  Hz), lo anterior sugiere la existencia del ligante (**9**) y la formación del disulfuros del ligantes.

**Tabla 3.1.** Rendimientos de los compuestos **11-15**.

Compuesto	Método <i>a</i>	Método <i>1b</i> [ <b>16</b> + $^n\text{BuLi}$ ]	Método <i>2b</i> ( <b>9</b> )*
$\text{Me}_2\text{Al}[\text{N}(\text{SP}'\text{Pr}_2)_2\text{-S,S}]$ ( <b>11</b> )	88	–	–
$\text{Cl}_2\text{Al}[\text{N}(\text{SP}'\text{Pr}_2)_2\text{-S,S}]$ ( <b>12</b> )	75	51	45
$\text{MeClAl}[\text{N}(\text{SP}'\text{Pr}_2)_2\text{-S,S}]$ ( <b>13</b> )	92	–	–
$\text{Cl}_2\text{Ga}[\text{N}(\text{SP}'\text{Pr}_2)_2\text{-S,S}]$ ( <b>14</b> )	–	81	70
$\text{Cl}_2\text{In}[\text{N}(\text{SP}'\text{Pr}_2)_2\text{-S,S}]$ ( <b>15</b> )	–	84	60

\*Rendimiento calculado a partir del  $[\text{K}\{\text{N}(\text{SP}'\text{Pr}_2)_2\text{-S,S}\}]$

## 3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS.

### 3.2.1. Espectroscopia de infrarrojo.

Las bandas más relevantes de absorción en la región del infrarrojo correspondientes a los compuestos **9** - **15** se encuentran enlistadas en la tabla 3.2. La asignación de las mismas se realizó por comparación con los valores experimentales de las materias primas así como en relación a los valores informados en la literatura para compuestos semejantes.<sup>[22,29]</sup>

**Tabla 3.2.** Bandas relevantes de IR para compuestos **9** - **15**

Compuesto	$\nu_{as}$ P <sub>2</sub> N	$\nu_{as}$ P <sub>2</sub> NH	$\nu_{as}$ NH	$\nu_{as}$ PS
HN(SP'Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>9</b> )	-	906 <i>f</i>	3244 <i>f</i>	564 <i>d</i>
K[N(SP'Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -S,S'] ( <b>10</b> )	1271 <i>f</i>	-	-	560 <i>d</i>
Me <sub>2</sub> Al[N(SP'Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -S,S'] ( <b>11</b> )	1283 <i>m</i>	-	-	-
Cl <sub>2</sub> Al[N(SP'Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -S,S'] ( <b>12</b> )	1261 <i>d</i>	-	-	-
MeClAl[N(SP'Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -S,S'] ( <b>13</b> )	1247 <i>d</i>	-	-	-
Cl <sub>2</sub> Ga[N(SP'Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -S,S'] ( <b>14</b> )	1232 <i>m</i>	-	-	-
Cl <sub>2</sub> In[N(SP'Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -S,S'] ( <b>15</b> )	1242 <i>d</i>	-	-	-

*m* = medía, *f* = fuerte, *d* = débil

Se observa nuevamente para el caso del ligante libre **9** una banda fuerte en 3244cm<sup>-1</sup>, que corresponde a la vibración de elongación asimétrica NH, que junto con la vibración de flexión NH (1386 cm<sup>-1</sup>), confirman la presencia de un protón unido al nitrógeno del esqueleto P – N – P. Este par de vibraciones se hallan ausentes cuando el ligante se une a los distintos grupos para formar los metalociclos correspondientes (compuestos **10** - **15**). Entre los 950 y 900 cm<sup>-1</sup>, existe la banda clave para la comprensión del orden de enlace en un esqueleto P – N – P. Esta banda es muy fuerte y delgada para el ligante **9**, es decir para el esqueleto protonado, pues es producto de la vibración asimétrica de P<sub>2</sub>NH. Una vez que el ligante se une al centro metálico, es claro que el orden de enlace P-N aumentará, pues los electrones localizados casi exclusivamente sobre los enlaces P=X (X= S, Se) ahora se hallan deslocalizados por todo el metalociclo. Al desaparecer la banda delgada y aguda de 906 cm<sup>-1</sup> de **9**, aparece la banda que corresponde a la vibración de elongación asimétrica P<sub>2</sub>N para los compuestos del **10** - **15**. (Figura 3.1).

Resulta interesante que para metalociclos conteniendo metales de transición tales como  $[\text{Co}\{\text{N}(\text{SP}'\text{Pr}_2)_2\} - \text{S}, \text{S}']$  ( $\nu_{\text{as}} \text{P}_2\text{N}$  1213) y  $[\text{Co}\{(\text{SP}\Phi_2)_2\text{N}\} - \text{S}, \text{S}']$  ( $\nu_{\text{as}} \text{P}_2\text{N}$  1228) la posición de esta banda varíe muy poco.<sup>[47]</sup>

Con relación a los compuestos de aluminio  $[\text{M}\{\text{N}(\text{SP}'\text{Pr}_2)_2 - \text{S}, \text{S}']$  [ $\text{M} = \text{AlMe}_2$  (11),  $\text{AlCl}_2$ (12),  $\text{AlMeCl}$  (13)], parece existir sólo un ligero incremento en el orden de enlace del fragmento  $\text{P}_2\text{N}$  en estos metalociclos, ya que la banda ( $\nu_{\text{as}} \text{P}_2\text{N}$ ) se observa a menor número de onda comparada con la misma banda del compuesto  $\text{Cl}_2\text{Ga}\{\text{N}(\text{SP}'\text{Pr}_2)_2 - \text{S}, \text{S}']$  (14). En este sentido, el compuesto 14 presenta la banda de absorción  $\nu_{\text{as}} \text{P}_2\text{N}$  correspondiente al mayor orden de enlace para los compuestos hasta ahora estudiados. Esto pone de manifiesto la fuerte afinidad del galio por el azufre, lo que se traduce a metalociclos muy estables.

### 3.2.2. Espectroscopia de resonancia nuclear magnética

#### Resonancia nuclear magnética de $^1\text{H}$

La resonancia magnética protónica para moléculas como las aquí discutidas no es una herramienta útil, pues para todas ellas existen señales múltiples en aproximadamente 1.24 y 2.54 ppm correspondientes a los grupos metilos y metinos, respectivamente, del ligante. El ligante 9, además de las señales mencionadas, posee una señal ancha, aunque de baja intensidad, en  $\delta$  2.85 ppm correspondiente al protón del N-H.

Los compuestos organometálicos 11 y 13 presentan señales adicionales a las de comunes en aproximadamente  $\delta$  1.24 y 2.54 ppm.<sup>§</sup> Las señales sencillas a frecuencias bajas corresponden los metilos unidos al aluminio en 0.02 y -0.1 ppm, para 11 y 13 respectivamente (Figura 3.2). Estos valores son comparables con los compuestos análogos de selenio 3 y 5.

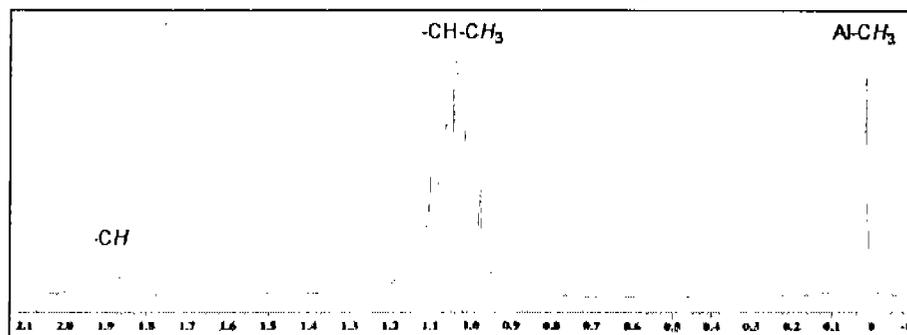


Figura 3.2. RNM de  $^1\text{H}$  del  $\text{Me}_2\text{Al}[\text{N}(\text{SP}'\text{Pr}_2)_2 - \text{S}, \text{S}']$  (11). RNM ( $\text{C}_8\text{D}_6$ ).

<sup>§</sup> Valor promedio correspondiente a los grupos isopropilo de los compuestos 9 – 15.

### Resonancia nuclear magnética de $^{31}\text{P}$

Es importante señalar que al perder el ligante (9) un protón ácido aumenta el orden de enlace de del fragmento P-N-P y disminuye el orden de enlace del P=X (X= Se, S), esto se traduce en señales de RNM de  $^{31}\text{P}$  con desplazamientos químicos a frecuencias más bajas.<sup>[48]</sup> Así, los valores de desplazamiento químico de  $^{31}\text{P}$  exhibidos en la tabla 3.3 para los metalociclos 11 – 15 corresponden a valores entre  $\delta$  61.5 - 65.9 ppm. De tal manera, que los átomos de  $^{31}\text{P}$  de los metalociclos exhiben un aumento en su riqueza electrónica comparados con los correspondientes al ligante libre (9), que presenta una señal sencilla en  $\delta$  91.2 ppm. (Figura 3.3)

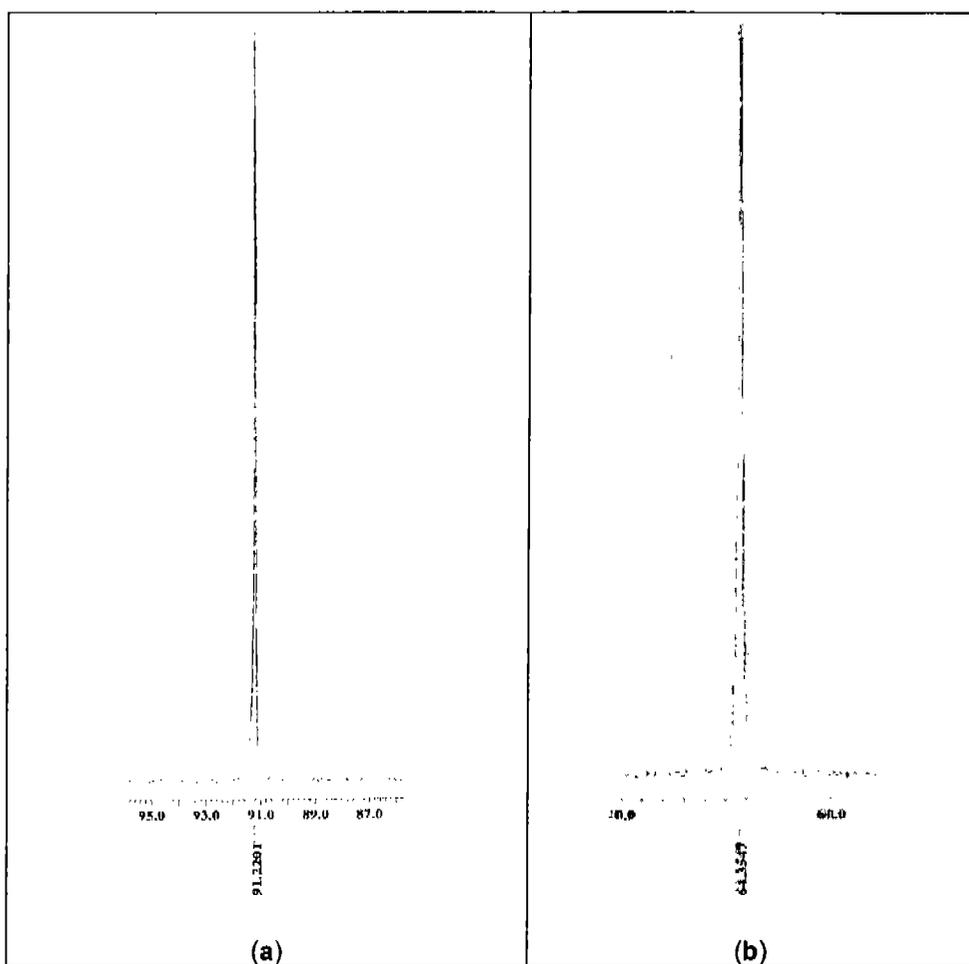


Figura 3.3. (a) RNM- $^{31}\text{P}$  de  $\text{HN}(\text{SP}^i\text{Pr}_2)_2$  (9). RNM ( $\text{CDCl}_3$ ). (b) RNM- $^{31}\text{P}$  de  $\text{Cl}_2\text{In}\{\text{N}(\text{SP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-S,S}\}$  (10) RNM ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

Por otra parte, la sal de potasio  $\text{K}\{\text{N}(\text{SP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-S,S}\}$  (10) exhibe el valor de  $\delta$  en frecuencias bajas ( $\Delta$  de  $\sim 30$  ppm con relación a 9) lo cual se le adjudica al fuerte carácter aniónico del ligante en este compuesto.

En este sentido, en los metalociclos  $[\text{Cl}_2\text{M}\{\text{N}(\text{SP}^i\text{Pr}_2)_2\}]$  ( $\text{M}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ ) los átomos de fósforo se encuentran más protegidos electrónicamente en función del tamaño del centro metálico ( $\text{In} > \text{Ga} > \text{Al}$ ) (Tabla 3.3). Esta misma tendencia se encuentra presente en los metalociclos que contienen selenio (capítulo anterior).

**Tabla 3.3.** Valores de  $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos 9-15.

Compuesto	P=S	$\Delta$ (ppm)
	$\delta$ (ppm)	
$\text{HN}(\text{SP}^i\text{Pr}_2)_2$ (9)	91.2	
$\text{K}\{\text{N}(\text{SP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-S,S}\}$ (10)	61.5	29.7
$\text{Me}_2\text{Al}\{\text{N}(\text{SP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-S,S}\}$ (11)	65.8	25.4
$\text{Cl}_2\text{Al}\{\text{N}(\text{SP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-S,S}\}$ (12)	65.9	25.3
$\text{MeClAl}\{\text{N}(\text{SP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-S,S}\}$ (13)	64.2	27.0
$\text{Cl}_2\text{Ga}\{\text{N}(\text{SP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-S,S}\}$ (14)	65.4	25.8
$\text{Cl}_2\text{In}\{\text{N}(\text{SP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-S,S}\}$ (15)	64.3	26.9

Comparando los valores de  $\delta$  de  $^{31}\text{P}$  de los metalociclos conteniendo azufre con aquellos que contienen selenio con sus respectivos ligantes libres (Tablas 2.3 y 3.3) se observan algunas tendencias interesantes con relación al enlace metal-calcógeno.

- Los átomos de fósforo se encuentran más protegidos de acuerdo con el tamaño del radio iónico del metal que forma el metalociclo, independientemente del calcógeno presente.
- La  $\Delta$  muestra que los átomos de fósforo de los metalociclos conteniendo enlaces M-Se ( $\text{M} = \text{In}$  ó  $\text{Ga}$ ) están más protegidos que aquellos que contienen enlaces M-S ( $\text{M} = \text{In}$  ó  $\text{Ga}$ ).

Por último, es conveniente comentar este tipo de ligante con otros metales. Los compuestos como  $\text{InCl}[\text{N}(\text{SP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-S,S}]_2$ <sup>[30]</sup> (64.7 ppm) y  $\text{Te}[\text{N}(\text{SP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-S,S}]_2$ <sup>[49]</sup> (58.7 ppm) tienen desplazamientos similares, mientras que los compuestos paramagnéticos  $\text{Co}[\text{N}(\text{SP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-S,S}]$ <sup>[47]</sup> (-150.6 ppm) y su análogo con fenilos  $\text{Co}[\text{N}(\text{SP}^i\text{Ph}_2)_2\text{-S,S}]$ <sup>[47]</sup> (-34.9 ppm) presentan desplazamientos muy distintos.

### Resonancia nuclear magnética de $^{27}\text{Al}$ $\{^1\text{H}\}$ .

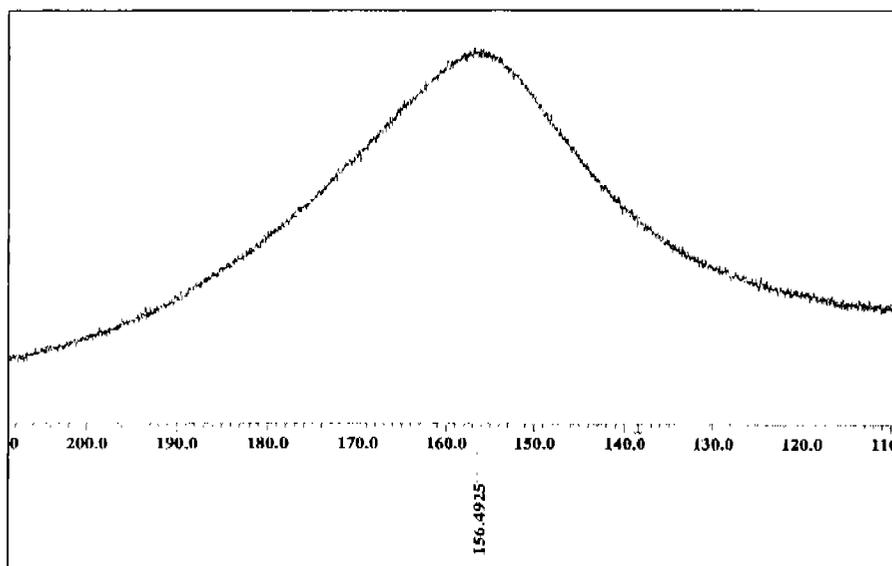
Los metalociclos de aluminio 12 y 13 presentan señales de  $^{27}\text{Al}$  entre 60 y 110 ppm y el compuesto 12 entre 140 y 180 ppm (Tabla 3.4.). De lo anterior, se sabe que se tratan los tres casos de especies tetracoordinadas con estado de oxidación +3.<sup>[38]</sup>

Se conoce que la diferencia en los desplazamientos es producto de la influencia de los sustituyentes sobre el núcleo de aluminio. Además, las señales producto de esta

resonancia son por lo regular muy anchas, como en el caso de **11** ( $\omega_{1/2}$  2998 Hz). (Figura 3.4).

**Tabla 3.4.** Resonancia de  $^{27}\text{Al}$   $\{^1\text{H}\}$  para compuestos **11-13**

Compuesto	$\delta$ $^{27}\text{Al}$	$\omega_{1/2}$ (Hz)
$\text{Me}_2\text{Al}[\text{N}(\text{SP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-S,S}]$ ( <b>11</b> )	156.5	2999
$\text{Cl}_2\text{Al}[\text{N}(\text{SP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-S,S}]$ ( <b>12</b> )	119.7	138
$\text{MeClAl}[\text{N}(\text{SP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-S,S}]$ ( <b>13</b> )	119.5	68



**Figura 3.4.** Espectro de RNM  $^{27}\text{Al}$  del compuesto  $\text{Cl}_2\text{Al}[\text{N}(\text{SP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-S,S}]$  (**11**). RNM ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

Los compuestos tetracoordinados de aluminio que contienen átomos de cloro en su esfera de coordinación, exhiben señales de RNM  $^{27}\text{Al}$  entre 60 y 110 ppm, lo que confirma la existencia de  $-\text{Cl}$  unidos al núcleo de aluminio en **12** y **13**. (Figura 3.5).

Los compuestos **12** ( $\omega_{1/2}$  138 Hz) y **13** ( $\omega_{1/2}$  68 Hz) exhiben señales muy delgadas, lo que podría estar parcialmente relacionado con la simetría que tales compuestos guarden en disolución. Sin embargo al analizar la estructura del compuesto **13**, está claro que estas señales delgadas están relacionadas con la presencia de los átomos de cloro unidos a aluminio.

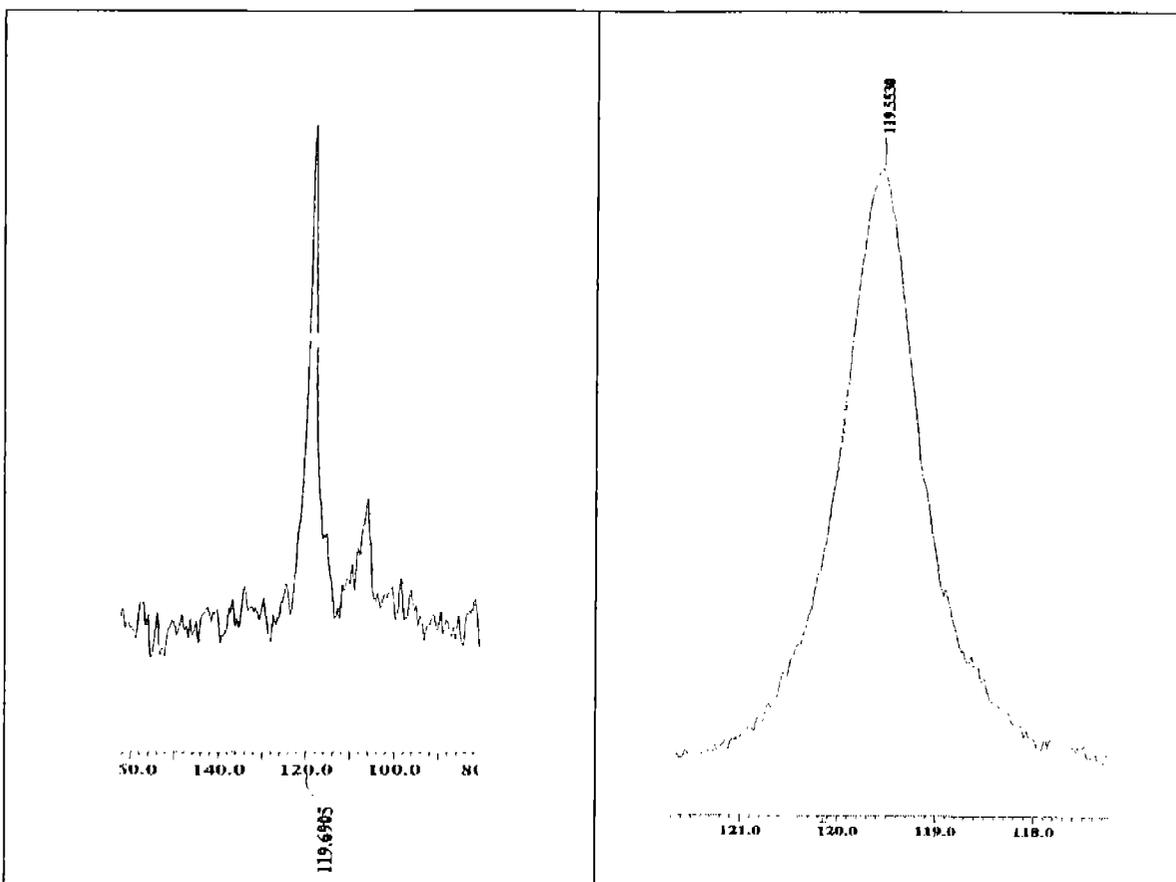


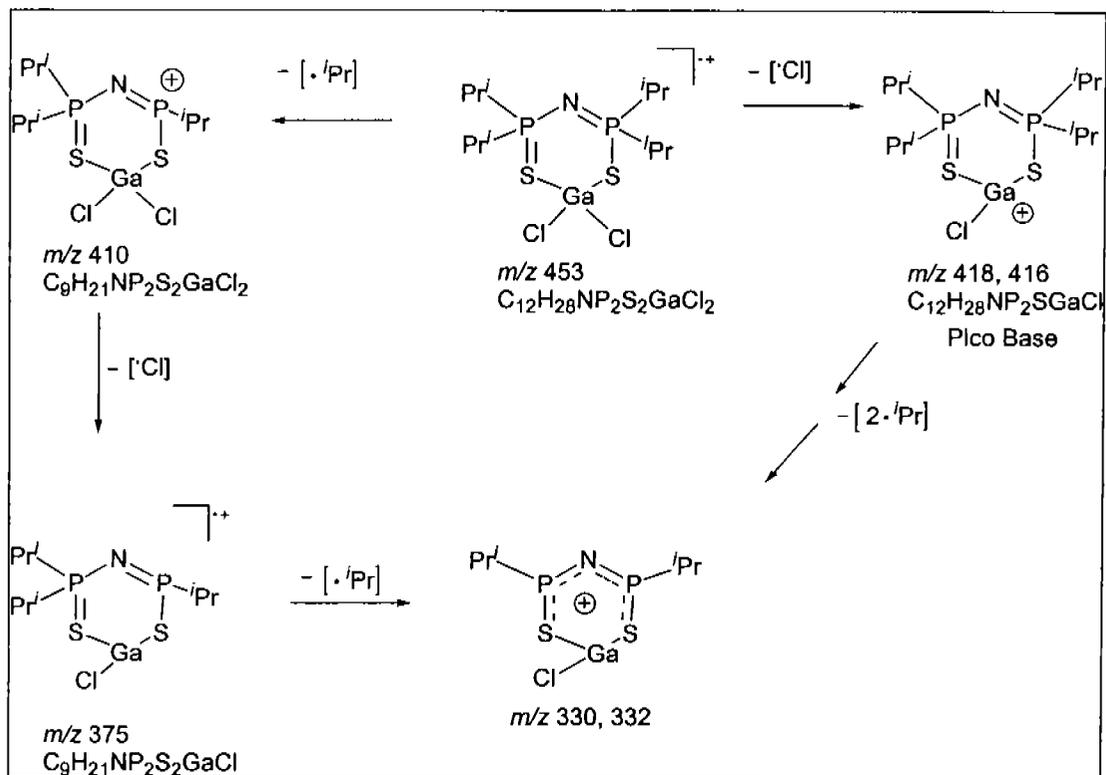
Figura 3.5. Espectros de RNM  $^{27}\text{Al}$  de compuestos  $\text{Cl}_2\text{Al}[\text{N}(\text{SP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-S,S}^i]$  (12) (izquierda) y  $\text{MeClAl}[\text{N}(\text{SP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-S,S}^i]$  (13) (derecha). RNM ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

### 3.2.3. Espectrometría de masas.

Los espectros de masas de los compuestos que se obtuvieron mediante la técnica de ionización por impacto electrónico permiten conocer el comportamiento de los compuestos en estado gaseoso. Existen –al igual que para los metalociclos con selenio–, algunas tendencias comunes sobre el comportamiento de los compuestos.

Tabla 3.5. Fragmentos característicos de los compuestos 9-15.

Compuesto	Técnica ionización	Ión molecular $m/z$	Pico base $m/z$
$\text{HN}(\text{SP}^i\text{Pr}_2)_2$ (9)	$\text{FAB}^+$	314 $[(\text{M}^+)+1]$	314 $[(\text{M}^+)+1]$
$\text{K}[\text{N}(\text{SP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-S,S}^i]$ (10)	$\text{FAB}^+$	352 $[(\text{M}^+)+1]$	313
$\text{Me}_2\text{Al}[\text{N}(\text{SP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-S,S}^i]$ (11)	$\text{EI}^+$	No se observa	228
$\text{Cl}_2\text{Al}[\text{N}(\text{SP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-S,S}^i]$ (12)	$\text{EI}^+$	410	228
$\text{MeClAl}[\text{N}(\text{SP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-S,S}^i]$ (13)	$\text{EI}^+$	No se observa	228
$\text{Cl}_2\text{Ga}[\text{N}(\text{SP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-S,S}^i]$ (14)	$\text{EI}^+$	453	418, 416
$\text{Cl}_2\text{In}[\text{N}(\text{SP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-S,S}^i]$ (15)	$\text{EI}^+$	498	455



**Esquema 3.3.** Mecanismo de fragmentación para  $Cl_2Ga\{N(SP^iPr)_2-S,S'\}$  (**14**).

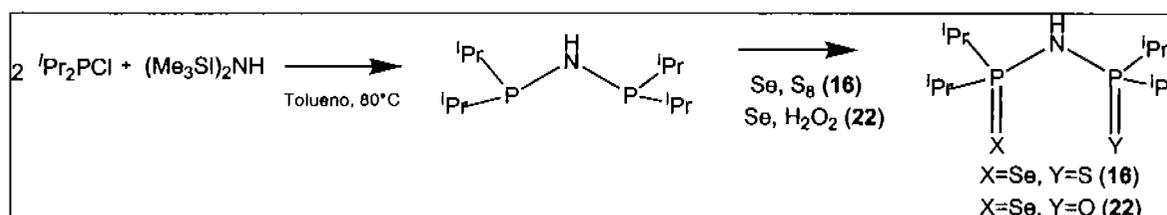
Los metalociclos de galio e indio, **14** y **15** respectivamente, presentan el mismo tipo de patrón de fragmentación (Esquema 3.3). La única diferencia consiste en el pico base, que para **14** corresponde a  $[(M^+) - Cl]$ , mientras que para **15** corresponde a  $[(M^+) - iPr]$ . En estos dos compuestos el enlace M-S se conserva intacto en los principales fragmentos de sus respectivos patrones de fragmentación.

En el caso de los metalociclos de aluminio, el compuesto  $Me_2Al\{N(SP^iPr)_2-S,S'\}$  (**11**) es el único que exhibe su ión molecular, mientras que los compuestos **12** y **13** sólo presentan los fragmentos característicos correspondientes a  $[(M^+) - CH_3]$ . Sin embargo los tres metalociclos de aluminio exhiben el mismo pico base en  $m/z$  228 correspondiente a un fragmento del ligante.

**CAPÍTULO 4. Metalociclos de  $[M\{N(SP^iPr_2)(SeP^iPr_2) - S, Se\}]$ ,  $M = AlCl_2$ ,  $AlMe_2$ ,  $AlCIME$ ,  $GaCl_2$ ,  $InCl_2$ , y  $[M\{N(OP^iPr_2)(SP^iPr_2) - O, S\}_2]$ ,  $M = InCl_2$ ,  $GaCl_2$**

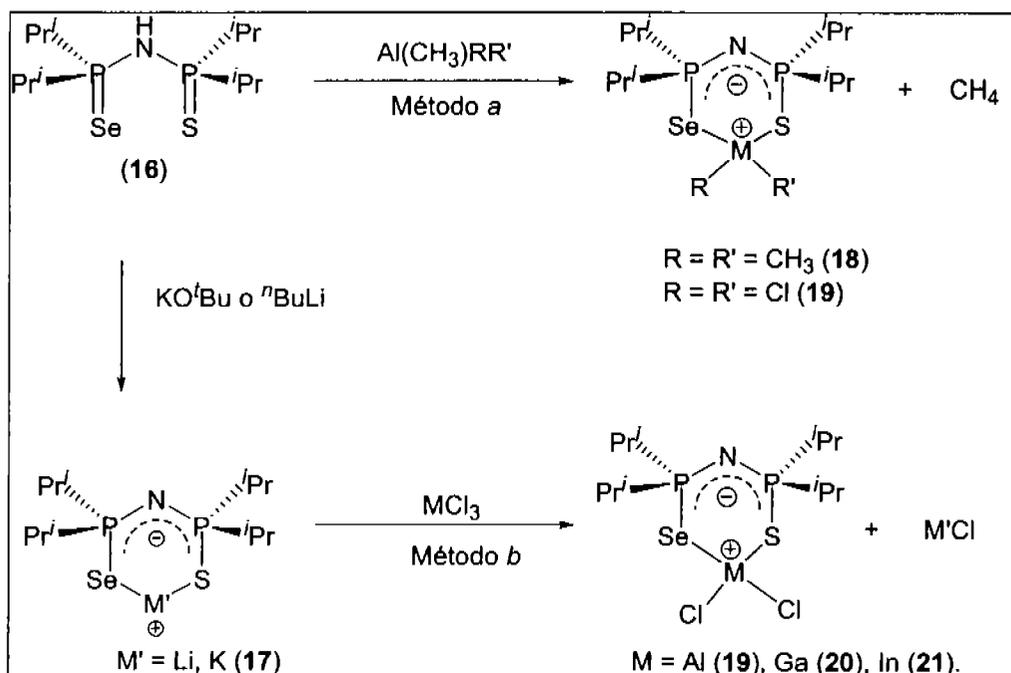
**4.1. PREPARACIÓN DE LOS METALOCICLOS.**

La síntesis de los ácidos imidotetraisopropilselenotiodifosfínico  $^iPr_2P(S)NHP(Se)^iPr_2$  (**16**) y de imidotetraisopropiltioxadifosfínico  $^iPr_2P(O)NHP(S)^iPr_2$  (**22**), utilizando los métodos informados en la literatura a partir de la reacción entre trimetilsilazano y clordiisopropilfosfina, seguido de las oxidaciones sucesivas con selenio y azufre elemental (**16**) o selenio y peróxido de hidrógeno (**22**), según el caso. (Esquema 4.1).<sup>[36]</sup>



**Esquema 4.1.** Reacción de obtención de compuestos **16** y **22**.

Los metalociclos **17** – **21** fueron obtenidos con **16** utilizando los métodos ya mencionados en los capítulos anteriores (Esquema 4.2).



**Esquema 4.2.** Reacciones generales para compuestos **17** - **21**.

Los metalociclos  $\text{Me}_2\text{Al}[\text{N}(\text{SP}'\text{Pr}_2)(\text{SeP}'\text{Pr}_2)\text{-S-Se}]$  (**18**) y  $\text{Cl}_2\text{Al}[\text{N}(\text{SP}'\text{Pr}_2)(\text{SeP}'\text{Pr}_2)\text{-S,Se}]$  (**19**) fueron preparados a través de la reacción de eliminación de metano (método a), haciendo reaccionar **16** con  $\text{AlMe}_3$ , y con  $\text{AlMeCl}_2$ , respectivamente.

Asimismo, los compuestos  $\text{Cl}_2\text{Al}[\text{N}(\text{SP}'\text{Pr}_2)(\text{SeP}'\text{Pr}_2)\text{-S,Se}]$  (**19**),  $\text{Cl}_2\text{Ga}[\text{N}(\text{SP}'\text{Pr}_2)(\text{SeP}'\text{Pr}_2)_2\text{-S,Se}]$  (**20**) y  $\text{Cl}_2\text{In}[\text{N}(\text{SP}'\text{Pr}_2)(\text{SeP}'\text{Pr}_2)\text{-S,Se}]$  (**21**) fueron preparados a través de la reacción de metátesis (método 1b), entre la sal  $\text{Li}\{\text{N}(\text{SP}'\text{Pr}_2)(\text{SeP}'\text{Pr}_2)\}$  –obtenida con **16** y  ${}^n\text{BuLi}$ – y  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{GaCl}_3$  y el  $\text{InCl}_3$ , respectivamente. Adicionalmente, con fines comparativos se preparó **21** a partir de la sal de potasio  $\text{K}\{\text{N}(\text{SP}'\text{Pr}_2)(\text{SeP}'\text{Pr}_2)\}$  (**18**) y el  $\text{InCl}_3$ . Los rendimientos obtenidos para cada caso se encuentran enlistados en la Tabla 4.1.

**Tabla 4.1.** Rendimientos (%) de los compuestos **18-21**.

Compuesto	Método a	Método 1b [16 + ${}^n\text{BuLi}$ ]	Método 2b (17) *
$\text{Me}_2\text{Al}\{\text{N}(\text{SP}'\text{Pr}_2)(\text{SeP}'\text{Pr}_2)\text{-S,Se}\}$ ( <b>18</b> )	86	–	--
$\text{Cl}_2\text{Al}\{\text{N}(\text{SeP}'\text{Pr}_2)(\text{SeP}'\text{Pr}_2)\text{-S,Se}\}$ ( <b>19</b> )	79	51	--
$\text{Cl}_2\text{Ga}\{\text{N}(\text{SeP}'\text{Pr}_2)(\text{SeP}'\text{Pr}_2)\text{-S,Se}\}$ ( <b>20</b> )	--	69	--
$\text{Cl}_2\text{In}\{\text{N}(\text{SeP}'\text{Pr}_2)(\text{SeP}'\text{Pr}_2)\text{-S,Se}\}$ ( <b>21</b> )	--	60	62

\*Rendimiento calculado a partir del  $[\text{K}\{\text{N}(\text{SP}'\text{Pr}_2)(\text{SeP}'\text{Pr}_2)_2\text{-S,Se}\}]$  (**17**).

Por otro lado, las reacciones del ligante **22** con los reactivos de aluminio –  $\text{AlMe}_3$  y  $\text{AlMeCl}_2$ – generaron sólo productos de descomposición no identificables. Esto mismo ocurrió al hacer reaccionar tanto la sal de potasio  $\text{K}\{\text{N}(\text{OP}'\text{Pr}_2)(\text{SP}'\text{Pr}_2)\}$ , como la sal de litio  $\text{Li}\{\text{N}(\text{OP}'\text{Pr}_2)(\text{SP}'\text{Pr}_2)\}$  con el  $\text{AlCl}_3$ .

Por otra parte, la reacción entre la sal de litio  $\text{Li}\{\text{N}(\text{OP}'\text{Pr}_2)(\text{SP}'\text{Pr}_2)\}$  con  $\text{GaCl}_3$  produjo el metalociclo  $\text{Cl}_2\text{Ga}\{\text{N}(\text{OP}'\text{Pr}_2)(\text{SP}'\text{Pr}_2)\text{-O,S}\}$  (**23**) con un rendimiento del 74 %. Sin embargo, la misma reacción con el  $\text{InCl}_3$ , produjo el  $\text{Cl}_2\text{In}\{\text{N}(\text{OP}'\text{Pr}_2)(\text{SP}'\text{Pr}_2)\text{-O,S}\}$  sólo como un intermediario no aislable, éste aparentemente sufre una reacción de redistribución de ligantes generando el correspondiente bisquelato (ver capítulo 5).

## 4.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS.

### 4.2.1. Espectroscopia de Infrarrojo

Las bandas más relevantes de absorción en la región del infrarrojo, correspondientes a los compuestos **16** - **23** se encuentran enlistadas en la tabla 4.2. La

asignación de las mismas se realizó por comparación con los valores experimentales de las materias primas y los valores informados en la literatura para compuestos semejantes. [22,29]

**Tabla 4.2.** Bandas de absorción relevantes en la región del IR de los compuestos **16 – 23**.

Banda	$\nu_{as}$ P <sub>2</sub> N	$\nu_{as}$ P <sub>2</sub> NH	$\nu_{as}$ NH	$\nu_{as}$ PSe	$\nu_{as}$ PS	$\nu_{as}$ PO
HN(SP'Pr <sub>2</sub> )(SePr'Pr <sub>2</sub> ) ( <b>16</b> )	-	902 <i>d</i>	3233 <i>f</i>	482 <i>d</i>	548 <i>d</i>	-
K(N(SP'Pr <sub>2</sub> )(SePr'Pr <sub>2</sub> )-S,Se) ( <b>17</b> )	1268 <i>f</i>	-	-	485 <i>d</i>	-	-
Me <sub>2</sub> Al(N(SP'Pr <sub>2</sub> )(SePr'Pr <sub>2</sub> )-S,Se) ( <b>18</b> )	1161 <i>d</i>	-	-	-	-	-
Cl <sub>2</sub> Al(N(SP'Pr <sub>2</sub> )(SePr'Pr <sub>2</sub> )-S,Se) ( <b>19</b> )	1161 <i>m</i>	-	-	-	-	-
Cl <sub>2</sub> Ga(N(SP'Pr <sub>2</sub> )(SePr'Pr <sub>2</sub> )-S,Se) ( <b>20</b> )	1296 <i>f</i>	-	-	-	-	-
Cl <sub>2</sub> In(N(SP'Pr <sub>2</sub> )(SePr'Pr <sub>2</sub> )-S,Se) ( <b>21</b> )	1234 <i>m</i>	-	-	-	-	-
HN(OP'Pr <sub>2</sub> )(SP'Pr <sub>2</sub> ) ( <b>22</b> )	-	965 <i>f</i>	2970 <i>f</i>	-	561 <i>d</i>	1038 <i>d</i>
Cl <sub>2</sub> Ga(N(OP'Pr <sub>2</sub> )(SP'Pr <sub>2</sub> )-O,S) ( <b>23</b> )	1232 <i>m</i>	-	-	-	-	-

*f* = fuerte, *m* = mediana, *d* = débil

Se observa para caso de los ligantes **16** y **22**, las bandas fuertes que corresponden a la vibración de elongación simétrica del enlace NH ( $\nu_{as}$  3233 y 2970 cm<sup>-1</sup>), que junto con la vibración de elongación asimétrica del P<sub>2</sub>NH ( $\nu_{as}$  902 y 965 cm<sup>-1</sup>, respectivamente), confirman la presencia de un protón unido al nitrógeno del esqueleto P-N-P. Ambas vibraciones se hallan ausentes cuando los ácidos se unen a los distintos grupos para formar los metalociclos correspondientes (**17 - 21, 23**).

La banda situada entre los 1250 y los 1200 cm<sup>-1</sup> corresponde a la vibración de elongación asimétrica para P<sub>2</sub>N. La aparición de esta banda se adjudica a un incremento en el orden de enlace del esqueleto P-N-P.

Es notable que el número de onda de las bandas  $\nu_{as}$ P<sub>2</sub>N para los compuestos de aluminio (**18** y **19**) sea menor que las bandas correspondientes de los metalociclos de galio (**20, 23**) e indio (**21**). Esto es coherente con un orden de enlace reducido Al-X con relación a los metales más pesados del mismo grupo. Este comportamiento también se observa cuando se emplean los ligantes simétricos de azufre y de selenio.

#### 4.2.2. Espectroscopia de resonancia nuclear magnética.

##### Resonancia nuclear magnética de <sup>1</sup>H

Como se mencionó anteriormente, la RNM-<sup>1</sup>H es de poca utilidad en la caracterización de los metalociclos inorgánicos del tipo expuesto. Para estos compuestos,

se utilizó como un herramienta en la comprobación de la pureza de los productos obtenidos, y en la confirmación de la presencia de metilos unidos a aluminio en **18**.

El protón unido al N en el P-N-P, para el caso de los ligantes libres ( $\delta$  en aproximadamente 2.8 – 3 ppm), desaparece al desprotonarse el esqueleto, siendo en cierta medida símbolo de la formación de los metalociclos correspondientes. Este protón en el caso de **16** pudo observarse ( $\delta$  2.9 ppm), pero para **22** no, debido al disolvente empleado para la realización del análisis ( $C_6D_6$ ).

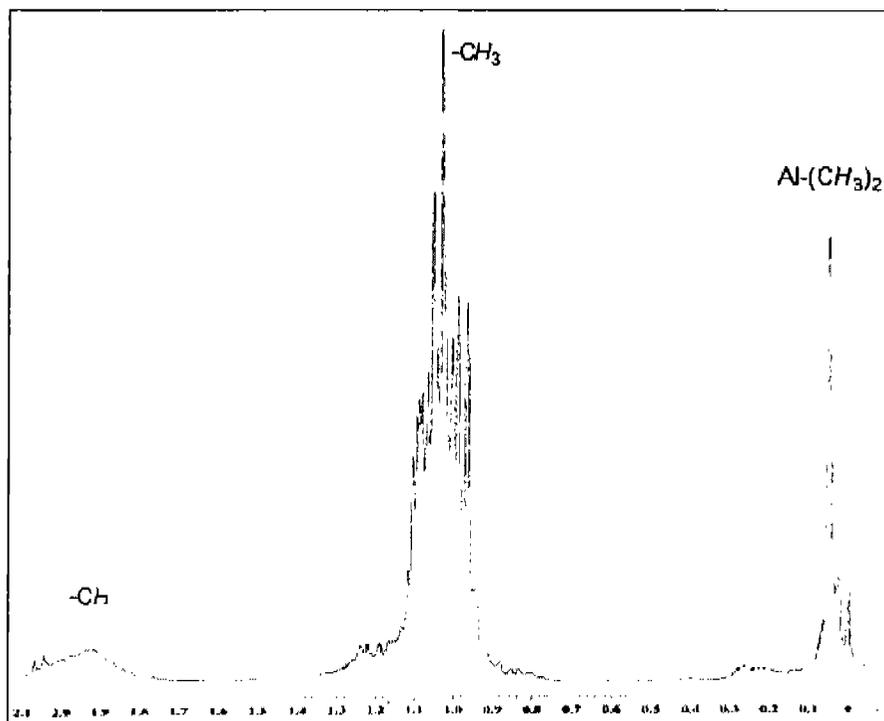


Figura 4.1. Espectro de RNM<sup>1</sup>H del compuesto  $Me_2Al[N(SP'Pr_2)(SeP'Pr_2)-S, Se]$  (**18**). RNM ( $C_6D_6$ ).

En todos los casos (**16 – 23**), se distinguen dos señales múltiples que en promedio están en torno a 1.2 y 2.5 ppm, y corresponden a los grupos metilos ( $CH_3-$ ) y metinos ( $CH-$ ), respectivamente. Adicional a estos desplazamientos, el compuesto **18** presenta una señal simple en 0.05 ppm, correspondiente a los metilos unidos al aluminio (Figura 4.1).

#### Resonancia nuclear magnética de $^{31}P$ { $^1H$ }

Los valores de desplazamiento químico y constantes de acoplamiento obtenidos a través de la resonancia nuclear magnética de  $^{31}P$  se hallan concentrados en la tabla 4.2. La naturaleza asimétrica de los ligantes estudiados hace que los espectros de resonancia

de  $^{31}\text{P}$  sean más complejos que en los casos anteriores. El ligante libre  $\text{HN}(\text{SP}'\text{Pr}_2)(\text{SeP}'\text{Pr}_2)$  (**16**), exhibe un espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  consistente de dos señales dobles en  $\delta$  92.8 (P=S) y en 89.7 (P=Se), mientras que  $\text{HN}(\text{OP}'\text{Pr}_2)(\text{SP}'\text{Pr}_2)$  (**22**) presenta dos señales dobles en  $\delta$  91.4 y 55.1 correspondientes a los átomos de fósforo P=S y P=O, respectivamente.

**Tabla 4.3.** Valores de  $\delta$   $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos 16 - 23.

Compuesto	$\delta$ (ppm)		$^2J^{31}\text{P}-^{31}\text{P}$	$\Delta$ (ppm)	
	P=S	P=Se		P=S	P=Se
$\text{HN}(\text{SP}'\text{Pr}_2)(\text{SeP}'\text{Pr}_2)$ ( <b>16</b> )	92.8 d	89.7 d	34 Hz		
$\text{K}\{\text{N}(\text{SP}'\text{Pr}_2)(\text{SeP}'\text{Pr}_2)\}$ ( <b>17</b> )	62.5	54.2	--	30.3	35.5
$\text{Me}_2\text{Al}\{\text{N}(\text{SP}'\text{Pr}_2)(\text{SeP}'\text{Pr}_2)-\text{S,Se}\}$ ( <b>18</b> )	66.0	58.3	--	26.8	31.4
$\text{Cl}_2\text{Al}\{\text{N}(\text{SeP}'\text{Pr}_2)(\text{SP}'\text{Pr}_2)-\text{S,Se}\}$ ( <b>19</b> )	64.5 d	62.9	31 Hz	28.0	31.6
$\text{Cl}_2\text{Ga}\{\text{N}(\text{SeP}'\text{Pr}_2)(\text{SP}'\text{Pr}_2)-\text{S,Se}\}$ ( <b>20</b> )	65.4 d	60.3	36 Hz	27.4	29.4
$\text{Cl}_2\text{In}\{\text{N}(\text{SeP}'\text{Pr}_2)(\text{SP}'\text{Pr}_2)-\text{S,Se}\}$ ( <b>21</b> )	67.3 d	58.0 d	29 Hz	25.5	31.7
		P=O			P=O
$\text{HN}(\text{OP}'\text{Pr}_2)(\text{SP}'\text{Pr}_2)$ ( <b>22</b> )	91.4 d	69.3 d	21Hz		
$\text{Cl}_2\text{Ga}\{\text{N}(\text{OP}'\text{Pr}_2)(\text{SP}'\text{Pr}_2)-\text{O,S}\}$ ( <b>23</b> )	65.3 d	55.1 d	31Hz	31.4	15.8

La formación de los metalociclos **18** – **21** se pone en evidencia por los cambios en los valores de desplazamiento químico ( $\Delta$  ppm) que experimentan los dos tipos de átomos de fósforo presentes en estos compuestos. La comparación entre los valores de  $\Delta$  ppm de los distintos metalociclos no muestra una tendencia clara con relación al metal contenido en el ciclo. Resulta interesante que los metalociclos **19** (figura 4.2), **20** y **21** presenten valores de desplazamientos químicos muy similares, dada la diferencia de los centros metálicos. Sin embargo, la comparación de éstos con el resto de los metalociclos de la tabla 4.3, sugiere que en los casos de **19** – **21** el valor del desplazamiento químico está fuertemente determinado por el carácter electronegativo de los átomos de cloro. Por otra parte, la naturaleza iónica del compuesto **17** genera un entorno electrónico más protegido para los núcleos de fósforo, lo que queda de manifiesto en los valores de  $\delta$  de este compuesto.

El hecho de que los desplazamientos químicos de P–Se se encuentren a frecuencias más bajas con relación a la del P–S sugiere una distribución ligeramente más favorable en términos electrónicos para el núcleo de fósforo en el caso del selenio. Lo que pudiera resultar contrastante si se compara con los valores para P–O, donde éstos aparecen a frecuencias más bajas que en el caso de unión con cualquier otro calcógeno (S,Se).

Para el caso de este tipo de ligantes asimétricos se conoce sólo un número moderado de informes en la literatura con otros centros metálicos.<sup>[32]</sup> Los valores de  $\delta$  informados son consistentes con los valores encontrados para los compuestos aquí estudiados.<sup>[36]</sup> Así, el compuesto  $\text{Zn}[\text{N}(\text{SP}'\text{Pr}_2)(\text{SeP}'\text{Pr}_2)]_2$  presenta un  $\delta$  en 65.7 ppm, (P-S) y 56.6 ppm, (P-Se) con una constante de acoplamiento  ${}^2J^{31}\text{P}-{}^{31}\text{P} = 22$  Hz.

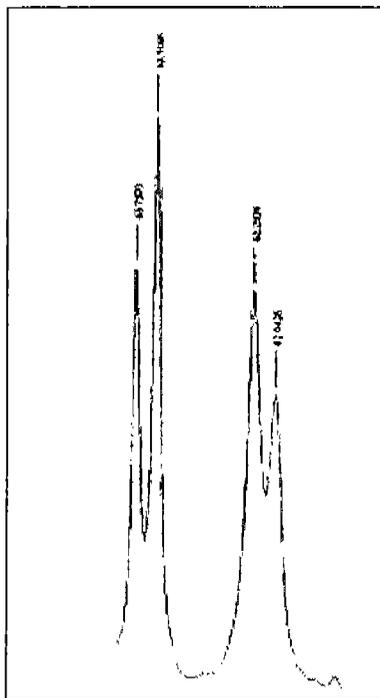


Figura 4.2. Espectro de RNM  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del compuesto  $\text{Cl}_2\text{Al}[\text{N}(\text{SeP}'\text{Pr}_2)(\text{SP}'\text{Pr}_2)\text{-S,Se}]$  (**19**).RNM ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

#### Resonancia nuclear magnética de ${}^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ .

El compuesto  $\text{Me}_2\text{Al}[\text{N}(\text{SeP}'\text{Pr}_2)(\text{SP}'\text{Pr}_2)]$  (**18**) fue el único observable mediante esta espectroscopia. El compuesto **18** exhibe una señal ancha con un  $\delta$  159 ppm, ( $\omega_{\%} = 3700$  Hz) correspondiente a especies organometálicas tetracoordinadas (Figura 4.3). Estos valores son consistentes con los ejemplos previamente estudiados  $\text{Me}_2\text{Al}\{\text{N}(\text{SP}'\text{Pr}_2)_2\text{-S,S}\}$  (**11**) ( $\delta$  159 ppm,  $\omega_{\%} = 3700$  Hz) y  $\text{Me}_2\text{Al}\{\text{N}(\text{SeP}'\text{Pr}_2)_2\text{-Se,Se}\}$  (**3**) ( $\delta$  166.5 ppm,  $\omega_{\%} = 3250$  Hz).

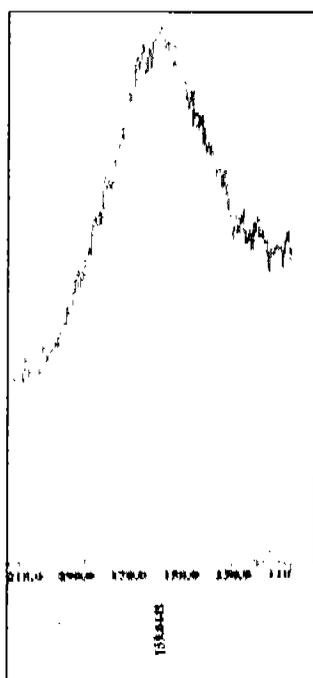


Figura 4.3. Espectro de RNM<sup>27</sup>Al del compuesto Me<sub>2</sub>Al{N(SP'Pr<sub>2</sub>)(SeP'Pr<sub>2</sub>)-S,Se} (18). RNM (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>).

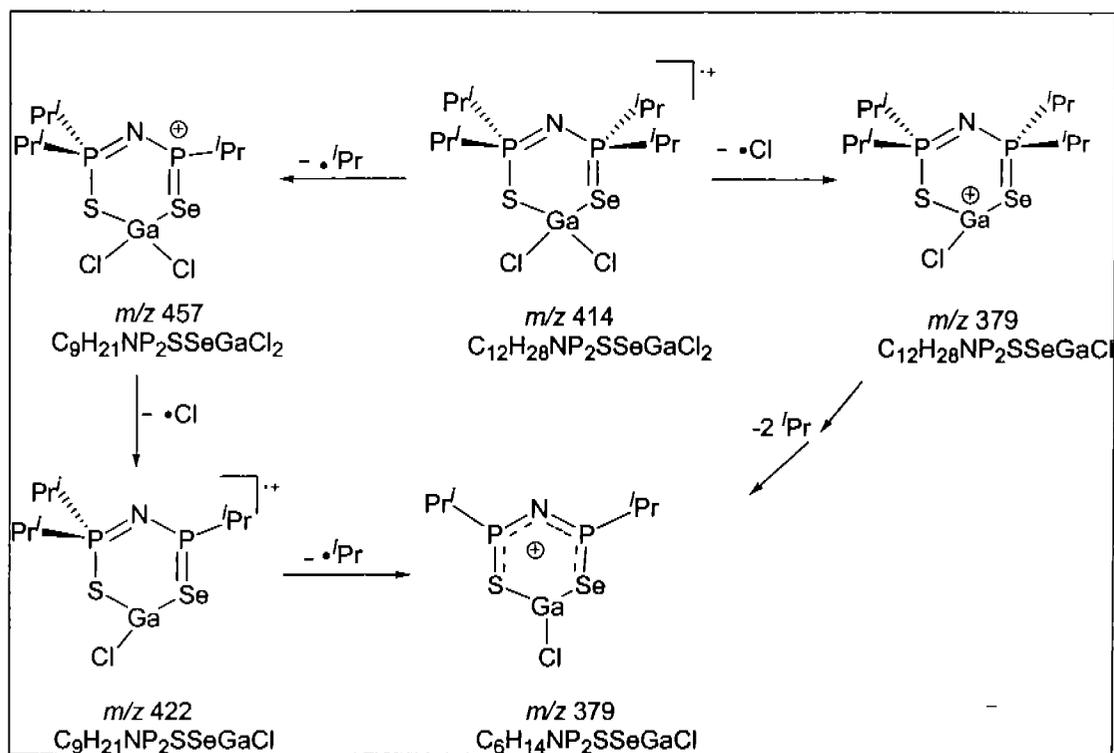
#### 4.2.3. Espectrometría de masas.

Con la excepción de los espectros adquiridos utilizando la técnica de FAB<sup>+</sup> (16, 17 y 22), los fragmentos correspondientes a los iones moleculares son de muy baja abundancia (1-5%) o no son observables (Tabla 4.4).

Tabla 4.4. Fragmentos característicos de los compuestos 16-23.

Compuesto	Técnica ionización	Ión molecular <i>m/z</i>	Pico base <i>m/z</i>
HN(SP'Pr <sub>2</sub> )(SeP'Pr <sub>2</sub> ) (16)	FAB <sup>+</sup>	361[(M <sup>+</sup> )+1]	361[(M <sup>+</sup> )+1]
K{N(SP'Pr <sub>2</sub> )(SeP'Pr <sub>2</sub> )} (17)	FAB <sup>+</sup>	399 [(M <sup>+</sup> )+1]	399 [(M <sup>+</sup> )+1]
Me <sub>2</sub> Al{N(SP'Pr <sub>2</sub> )(SeP'Pr <sub>2</sub> )-S,Se} (18)	EI <sup>+</sup>	No se observa	359
Cl <sub>2</sub> Al{N(SeP'Pr <sub>2</sub> )(SP'Pr <sub>2</sub> )-S,Se} (19)	EI <sup>+</sup>	No se observa	359
Cl <sub>2</sub> Ga{N(SeP'Pr <sub>2</sub> )(SP'Pr <sub>2</sub> )-S,Se} (20)	EI <sup>+</sup>	500	359
Cl <sub>2</sub> In{N(SeP'Pr <sub>2</sub> )(SP'Pr <sub>2</sub> )-S,Se} (21)	EI <sup>+</sup>	545	359
HN(OP'Pr <sub>2</sub> )(SP'Pr <sub>2</sub> ) (22)	FAB <sup>+</sup>	298[(M <sup>+</sup> )+1]	298[(M <sup>+</sup> )+1]
Cl <sub>2</sub> Ga{N(OP'Pr <sub>2</sub> )(SP'Pr <sub>2</sub> )-O,S} (23)	EI <sup>+</sup>	437	296

En estos casos, el pico base corresponde al ligante desprotonado, además de existir fragmentos correspondientes a las pérdidas de los grupos isopropilo del esqueleto del ligante. Sin embargo también son observables fragmentos importantes que confirman la naturaleza estructural de estos metalociclos (Esquema 4.3).



**Esquema 4.3.** Mecanismo de fragmentación para **20**.

En lo que respecta a las series de compuestos  $Me_2Al\{(SP^iPr_2)(SeP^iPr_2)-S,Se\}$  (**18**) y  $Cl_2M\{(SP^iPr_2)(SeP^iPr_2)-S,Se\}$  [ $M = Al$  (**19**),  $Ga$  (**20**),  $In$  (**21**)], se observa de manera muy clara pérdidas iniciales correspondientes a grupos metilo y cloro, respectivamente. Esto muestra la debilidad del enlace entre los metales del grupo 13 y tales grupos en estado gaseoso. De tal forma, que en el compuesto  $[Cl_2Al\{(SP^iPr_2)(SeP^iPr_2)-S,Se\}]$  (**19**) el ión molecular no es observable ( $m/z$  456), pero sí el fragmento  $[ClAl\{(SP^iPr_2)(SeP^iPr_2)-S,Se\}]^+$ , es decir el fragmento correspondiente a la primera pérdida  $[M^+ - Cl]$  ( $m/z$  421) (Figura 4.4).

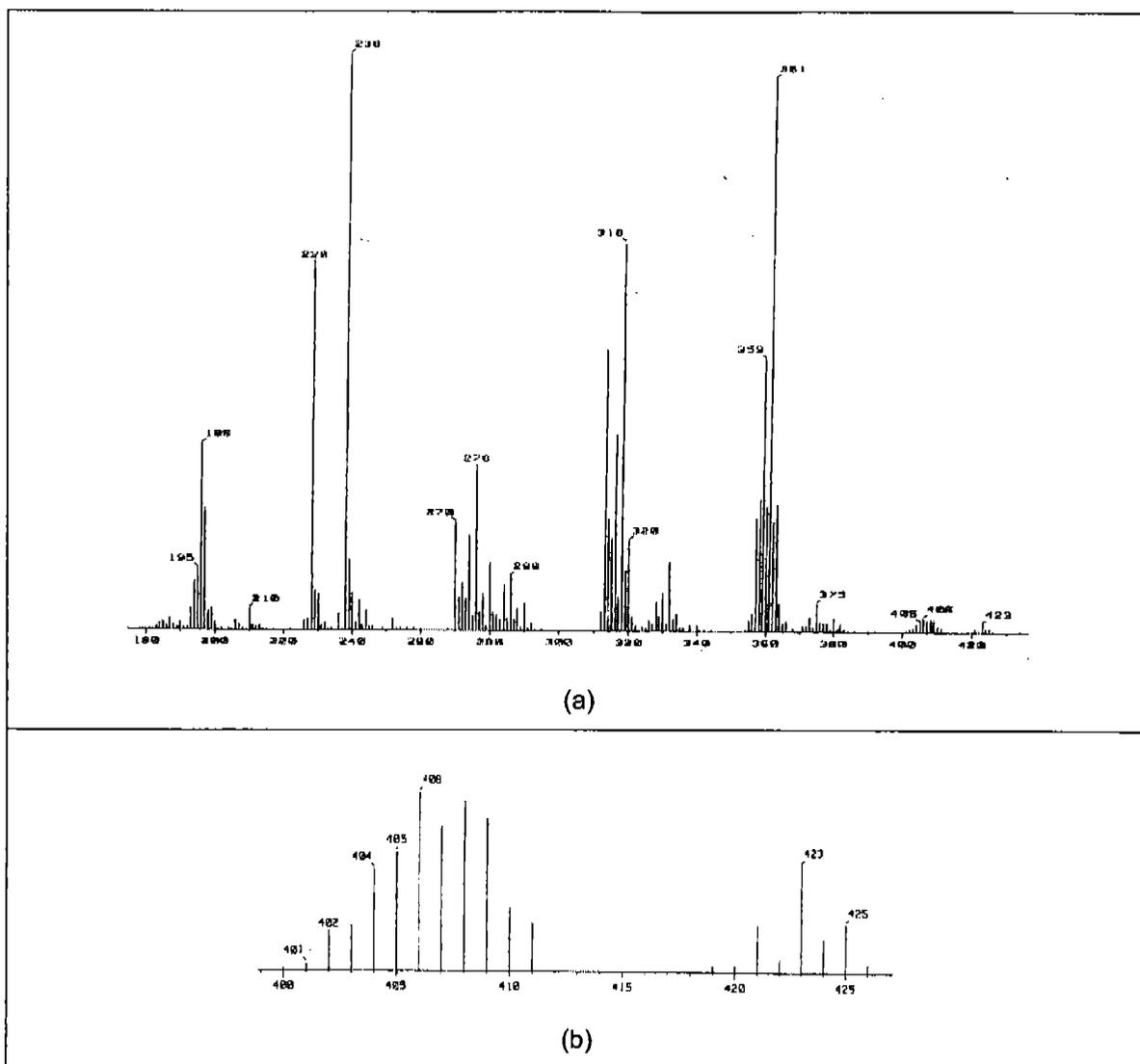
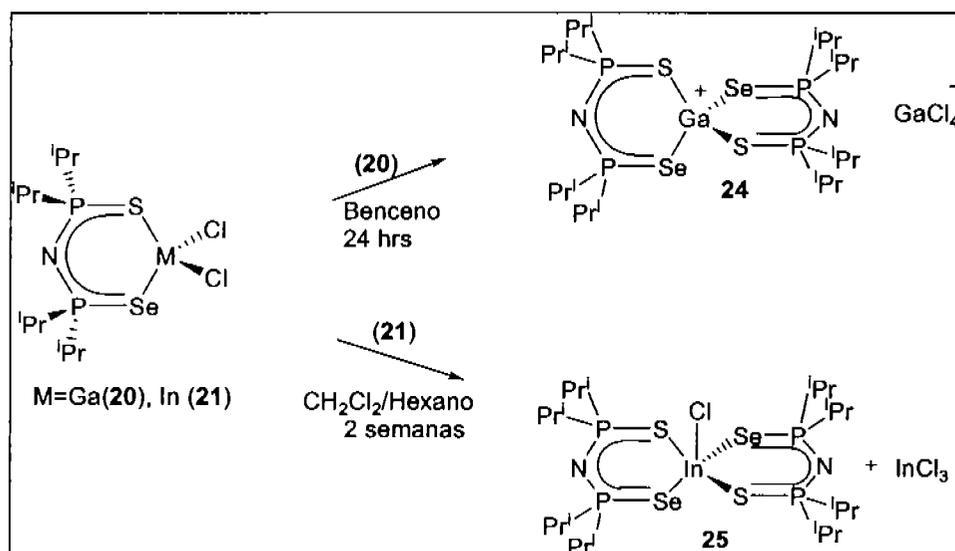


Figura 4.4. (a) Espectro de masas por impacto electrónico del compuesto  $\text{Me}_2\text{Al}[\text{N}(\text{SP}'\text{Pr}_2)(\text{SeP}'\text{Pr}_2)\text{-S, Se}]$  (18). (b) Expansión de la zona entorno a  $m/z$  400.

## CAPÍTULO 5. REACCIONES DE INTERCAMBIO DE LIGANTES. FORMACIÓN DE BISQUELATOS CON LIGANTES ASIMÉTRICOS.

Como se comentó en el capítulo anterior, la reacción entre la sal de litio  $[\text{Li}\{\text{N}(\text{SP}^i\text{Pr}_2)(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)\}]$  con el  $\text{GaCl}_3$  y el  $\text{InCl}_3$  genera los metalociclos  $[\text{Cl}_2\text{M}\{\text{N}(\text{SP}^i\text{Pr}_2)(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)\text{-S,Se}\}]$  (**20**,  $\text{M} = \text{Ga}$ , **21**,  $\text{M} = \text{In}$ ), respectivamente. Sin embargo, al intentar obtener monocristales del metalociclo **20** de una solución concentrada de benceno, se obtuvo el par iónico  $[\text{Ga}\{\text{N}(\text{SP}^i\text{Pr}_2)\text{-SeP}^i\text{Pr}_2\text{-S,Se}\}_2]^+ [\text{GaCl}_4]^-$  (**24**). El compuesto iónico **24** se obtuvo a través de lo que se puede considerar como una *reacción de intercambio de ligantes*, con un rendimiento del 82%. De manera similar, se obtuvo el compuesto molecular  $[\text{ClIn}\{\text{N}(\text{SP}^i\text{Pr}_2)(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)\text{-S,Se}\}_2]$  (**25**) e  $\text{InCl}_3$ , al permanecer el metalociclo **21** en una mezcla de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -hexano por un periodo de dos semanas (Esquema 5.1). El rendimiento de **25** fue del 95%, sin que se lograra aislar otros productos de la reacción.



**Esquema 5.1.** Esquema de reacciones de obtención de los compuestos  $[\text{Ga}\{\text{N}(\text{SP}^i\text{Pr}_2)\text{-SeP}^i\text{Pr}_2\text{-S,Se}\}_2]^+ [\text{GaCl}_4]^-$  (**24**) y  $[\text{ClIn}\{\text{N}(\text{SP}^i\text{Pr}_2)(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)\text{-S,Se}\}_2]$  (**25**).

El compuesto iónico **24** es insoluble en todos los hidrocarburos salvo en THF, además de ser sensible al aire y a la humedad. Por otra parte, el compuesto **25** es soluble en benceno, tolueno,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , THF, pero insoluble en hexano, y no muestra señales de descomposición al ser expuesto al aire o a la humedad.

Los compuestos **24** y **25** fueron caracterizados plenamente a través de las espectroscopías de IR, RNM- $^1\text{H}$ , RNM- $^{31}\text{P}$ , y espectrometría de masas con ionización por

impacto electrónico. La preparación de compuestos del tipo bisquelato de indio ya es conocida. De manera particular, la preparación de bisquelatos con ligantes imidodicalcogenofosfínico conteniendo calcógenos simétricos. En este sentido, los productos se obtuvieron al utilizar una relación estequiométrica apropiada (2:1) del ligante y del halogenuro metálico.<sup>[50]</sup> Sin embargo, el único informe sobre un bisquelato con calcógenos asimétricos corresponde al compuesto  $[\text{ClIn}\{\text{N}(\text{SeP}\Phi_2)(\text{SP}\Phi_2)\text{-S,Se}\}_2]$ , el cual se obtuvo al utilizar una relación estequiométrica de 3:1 de  $\text{K}[\text{N}(\text{SeP}\Phi_2)(\text{SP}\Phi_2)]$  y de  $\text{InCl}_3$ , por lo que puede ser considerado como el producto cinético en este tipo de reacciones.

Los compuestos **24** y **25** presentaron bandas intensas de absorción en la región del infrarrojo correspondientes a las vibraciones de elongación asimétrica ( $\nu_{\text{as}}\text{P}_2\text{N}$ ) en 1240 y 1235  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

Por otra parte, el espectro de RNM de  $^{31}\text{P}$  del compuesto **24** presenta dos señales dobles en  $\delta$  67.7 (P-S) y 60.4 ppm (P-Se) con una  $^2J(^{31}\text{P}\text{-}^{31}\text{P})$  de 33.8 Hz. Asimismo, el espectro de RNM de  $^{31}\text{P}$  del compuesto **25** presenta dos señales dobles en  $\delta$  67.3 (P-S) y 58.0 (P-Se). Resulta importante señalar que la única diferencia entre los espectros de RNM  $^{31}\text{P}$  de los compuestos de indio **21** y **25** corresponde a una disminución en el valor de la constante  $^2J(^{31}\text{P}\text{-}^{31}\text{P})$  (29.5 Hz para **21** y 26.5 Hz para **25**). Esto es comprensible, si consideramos que disminuyó el carácter "s" del centro de indio al pasar de un número de coordinación de cuatro a cinco en los compuestos **21**→**25**. Además, los cuatro átomos de fósforo presentan sólo dos señales dobles (correspondientes a un átomo de  $^{31}\text{P}$  unido a distinto calcógeno) para las dos unidades del ligante unidos a los centros metálicos de los compuestos **24** y **25**. Cabe señalar que tampoco se observan las señales satélites correspondientes a  $^{77}\text{Se}$ . Lo anterior sugiere que existe un intercambio rápido en la posición de los ligantes a temperatura ambiente, esta situación prevaleció aún a temperaturas de  $-40$  °C.

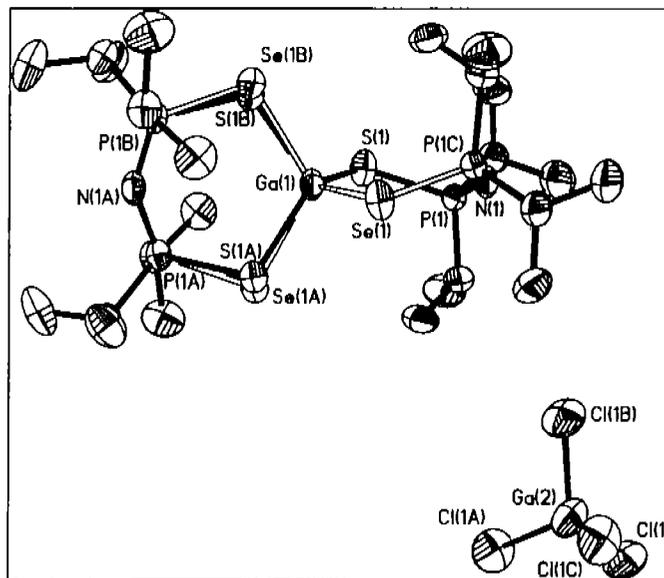
En el espectro de masas del compuesto **24**, el pico base con  $m/z$  789, corresponde al catión molecular  $[\text{Ga}\{\text{N}(\text{SP}'\text{Pr}_2)(\text{SeP}'\text{Pr}_2)\text{-S,Se}\}_2]^+$ . Mientras que para el compuesto **25**, el ion molecular está ausente, pero se observa el fragmento con  $m/z$  835  $[\text{M}^+\text{-Cl}]$  correspondiente a la pérdida de un átomo de cloro, presentando una contribución isotópica coherente.

Los monocristales del compuesto **24** obtenidos a partir de una solución sobresaturada en benceno, presentaron un sistema cristalino tetragonal con un grupo espacial  $P4_2/nbc$  con un cuarto de la molécula en la unidad asimétrica. La estructura

cristalina de este compuesto revela un par iónico discreto, formado por el bisquelato catiónico de galio y el tetracloruro de galio como anión. La alta simetría de la estructura ocasiona que los átomos de azufre y selenio se encuentren situados en la misma posición (desorden) exhibiendo un *factor de ocupación* de 0.5 (Figura 5.1). Sus parámetros geométricos selectos están en la tabla 5.1.

**Tabla 5.1.** Parámetros geométricos selectos para  $[\text{Ga}\{\text{N}(\text{SP}^i\text{Pr}_2)(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)\text{-S,Se}\}_2]^+ [\text{GaCl}_4]^-$  (**24**)

<i>Distancias de enlace, [Å]</i>			
P(1)–Se(1)	2.17(1)	N(1)–P(1)	1.569(2)
S(1)–Ga(1)	2.25(2)	Ga(2)–Cl(1)	2.167(7)
P(1)–S(1)	2.11(3)	Ga(2)–Cl(1A)	2.179(8)
Se(1)–Ga(1)	2.428(8)	Ga(2)–Cl(1B)	2.181(4)
<i>Ángulos de enlace, [°]</i>			
S(1)–Ga(1)–S(1A)	117.7(12)	S(1A)–Ga(1)–Se(1)	97.9(5)
Se(1)–Ga(1)–Se(1B)	112.5(4)	S(1)–Ga(1)–Se(1B)	97.9(5)
S(1)–Ga(1)–Se(1)	115.9(4)	P(1)–N(1)–P(1C)	144.4(3)
S(1A)–Ga(1)–Se(1B)	115.9(4)	P(1A)–N(1A)–P(1B)	144.4(3)



**Figura 5.1.** Proyección ORTEP del compuesto  $[\text{Ga}\{\text{N}(\text{SP}^i\text{Pr}_2)(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)\text{-S,Se}\}_2]^+ [\text{GaCl}_4]^-$  (**24**).

La geometría del centro metálico del catión se puede describir como un *tetraedro distorsionado*, coordinado enteramente por calcógenos. El átomo de galio del  $[\text{GaCl}_4]^-$  es también un tetraedro distorsionado, exhibiendo características semejantes a otros aniones de  $\text{GaX}_4^-$ .<sup>[51]</sup> Así, aunque no existe precedente alguno sobre las distancias de enlace Ga-

Se en compuestos catiónicos, la distancia Ga–Se [2.428 (1)] es más corta que aquellas presentes en los compuestos  $[\text{Me}_2\text{Ga}\{\text{N}(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-Se,Se}\}]^{[29]}$  [promedio 2.497(1) Å] y  $[\text{Et}_2\text{Ga}\{\text{N}(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2\text{-Se,Se}\}]^{[25]}$  [promedio 2.524(2) Å].

La distancia Ga–S [2.27(2) Å] se encuentra dentro de los intervalos de aquellas observadas en el complejo iónico  $[\text{Cl}_2\text{Ga}(\mu\text{-S})_2\text{Pt}_2(\text{P}\Phi_3)_4]^+[\text{GaCl}_4]^-$  [promedio 2.294(2) Å].<sup>[62]</sup> La disminución en las distancias de los enlaces Ga–Se y Ga–S, sugiere un aumento en la donación de los calcógenos  $\text{X}\rightarrow\text{Ga}$  como consecuencia de la ruptura heterolítica del enlace Ga–Cl. Debido al desorden posicional de los calcógenos en la unidad asimétrica, tal afirmación no puede sustentarse exclusivamente en los datos cristalográficos. Sin embargo, estas observaciones se ven apoyadas por la información proporcionada por las espectroscopías de IR y de RNM  $^{31}\text{P}$ , por la disminución en el número de onda de  $\nu_{\text{P}_2\text{N}}$  respecto al monoquelato, y la señal de  $^{31}\text{P}$  a menor frecuencia en relación también al monoquelato, respectivamente. El empaquetamiento cristalino del compuesto **24** no presente ningún tipo de interacción secundaria, de manera tal que los iones de **24** existen como entidades discretas (Figura 5.2).

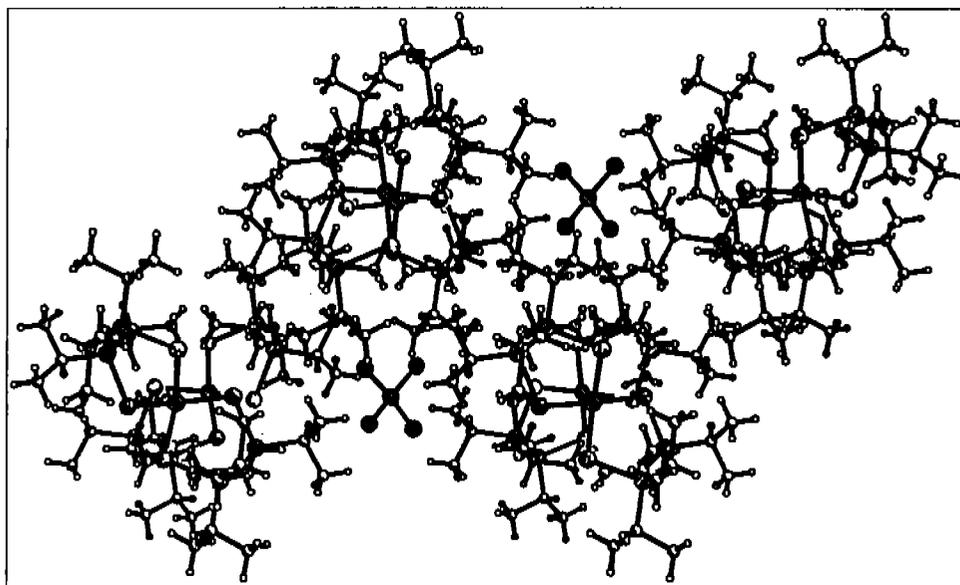


Figura 5.2. Empaquetamiento cristalino del compuesto **24**.

Por otra parte, el compuesto **25** cristalizó en un sistema cristalino monoclinico con un grupo espacial  $C2/c$ , con la mitad de la molécula en la unidad asimétrica (Figura 5.3). Los principales parámetros geométricos de este compuesto se encuentran enlistados en la tabla 5.1.

La geometría alrededor del centro metálico de indio revela una bipirámide trigonal (BPT) donde los átomos Se(1), Se(1A) y Cl(1) ocupan las posiciones ecuatoriales, mientras que los átomos S(1) y S(1A) ocupan las posiciones axiales. El ángulo axial S(1)–In(1)–S(1A) es de 179.5(1)°, mientras que los ángulos ecuatoriales corresponden a 113.7(2)° y 132.6(1)° para Se(1)–In(1)–Se(1A) y Se(1)–In(1)–Cl(1), respectivamente. El ángulo exocíclico [100.2(3)°] genera una distancia Se···S de 4.047(3) Å. La distancia In–S [2.657(1) Å] es mayor a la distancia In–Se [2.618(1) Å]. Estos valores son congruentes con el hecho de que las distancias de enlace axiales de un centro metálico sean mayores que las ecuatoriales en un geometría bipirámide trigonal. Así, estas distancias de enlace son semejantes a aquellas informadas para los compuestos  $\text{ClIn}[\text{N}(\text{SP}\Phi_2)(\text{SeP}\Phi_2)]_2$  [promedio 2.576(2)Å para In–S y 2.667(2)Å para In–Se],  $\text{ClIn}[\text{N}(\text{SeP}'\text{Pr}_2)]_2$  [2.645(3) Å] y  $\text{ClIn}[\text{N}(\text{SP}'\text{Pr}_2)]_2$  [2.616(1) Å].<sup>[30]</sup> Asimismo, la distancia de enlace In–Cl es comparable con aquella presente en los compuestos  $[\text{ClIn}(\text{N}(\text{XP}'\text{Pr}_2)_2)]$  [X= S, 2.410(2) Å; X= Se, 2.428(1)Å],<sup>[32]</sup> y  $[\text{ClIn}(\text{N}(\text{SP}\Phi_2)(\text{SeP}\Phi_2)_2)]$  [2.422(3) Å].<sup>[32]</sup>

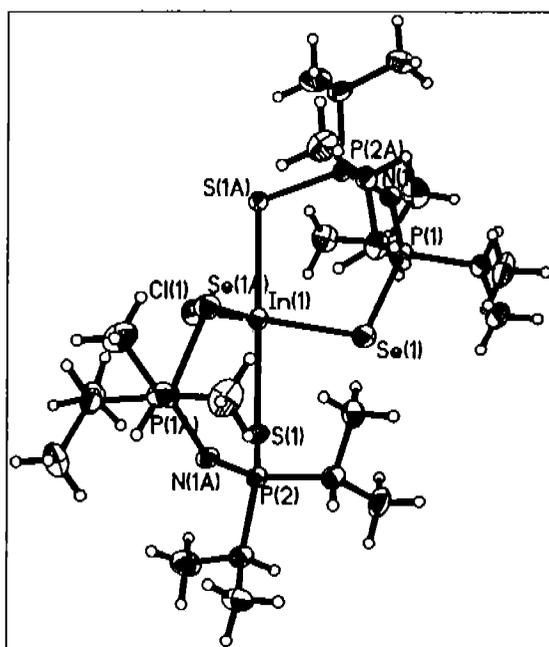


Figura 5.3. Proyección ORTEP de  $\text{ClIn}[\text{N}(\text{SeP}'\text{Pr}_2)(\text{SP}'\text{Pr}_2)\text{-S,Se}]_2$  (25).

Tabla 5.2. Parámetros geométricos selectos para  $\text{ClIn}[\text{N}(\text{SeP}'\text{Pr}_2)(\text{SP}'\text{Pr}_2)\text{-S,Se}]_2$  (25).

Distancias de enlace, [Å]			
P(1)–Se(1)	2.185(1)	In(1)–Se(1)	2.618(1)
S(1)–P(2)	2.048(1)	In(1)–S(1)	2.657(1)
N(1)–P(2)	1.592(4)	P(2)–C(11)	1.820(1)
N(1)–P(1)	1.583(4)	P(2)–C(8)	1.828(1)

In(1)-Cl(1) 2.404(2)

Ángulos de enlace, [°]

Cl(1)-In(1)-Se(1)	113.7(1)	S-(1)-In(1)-S(1)	179.5(1)
Se(1)-In(1)-Se(1)	132.6(1)	P(2)-S(1)-In(1)	109.6(1)
Cl(1)-In(1)-S(1)	89.7(1)	P(2)-N(1)-P(1)	138.7(3)
Se(1)-In(1)-S(1)	80.0(1)	N(1)-P(1)-Se(1)	119.1(1)
Se(1)-In(1)S(1A)	100.2(1)		

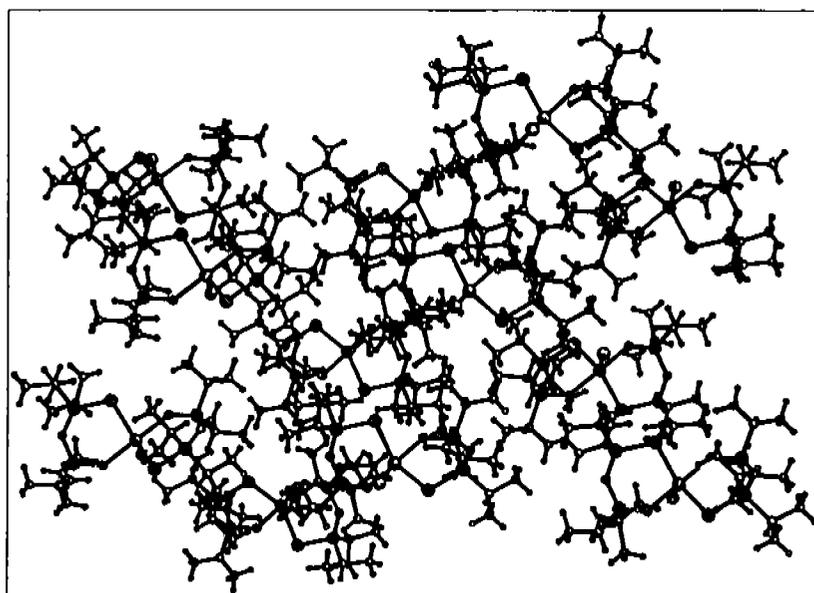
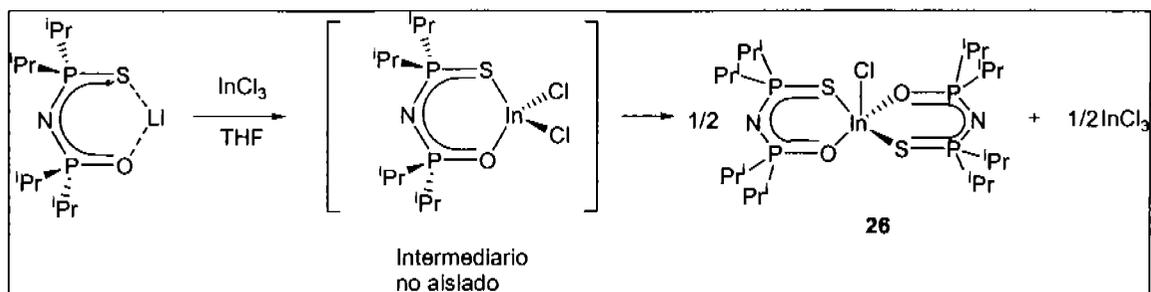


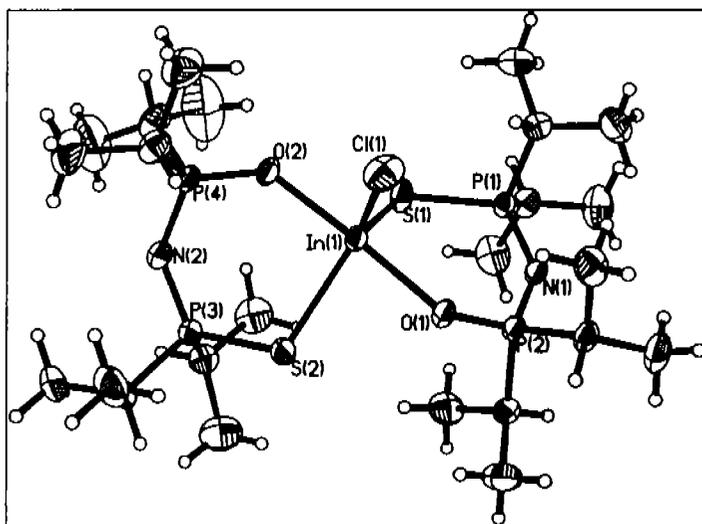
Figura 5.4. Empaquetamiento cristalino del compuesto **25**.

Por otra parte, el bisquelato  $\text{ClIn}[\text{N}(\text{OP}^i\text{Pr}_2)(\text{SP}^i\text{Pr}_2)\text{-O,S}]_2$  (**26**) se obtuvo con un rendimiento del 84% como producto único de la reacción del  $\text{Li}[\text{N}(\text{OP}^i\text{Pr}_2)(\text{SP}^i\text{Pr}_2)]_2$  con el  $\text{InCl}_3$  (Esquema 5.2). Al analizar los intermedios  $[\text{Cl}_2\text{M}\{\text{N}(\text{SP}^i\text{Pr}_2)(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)\text{-S,Se}\}]$  (**20**,  $\text{M} = \text{Ga}$ , **21**,  $\text{M} = \text{In}$ ), que dan lugar a los compuestos **24** y **25** respectivamente, suponemos que el mecanismo de formación de **26** involucra la formación del intermedio  $[\text{Cl}_2\text{In}\{\text{N}(\text{OP}^i\text{Pr}_2)(\text{SP}^i\text{Pr}_2)\text{-O,S}\}]$  como primer paso. El segundo paso involucra una reacción de redistribución de ligantes similar a los casos de **24** y **25**, dando lugar al bisquelato **26** junto con  $\text{InCl}_3$ .



**Esquema 5.2** Esquema de reacción para la formación del  $\text{ClIn}[\text{N}(\text{OP}^i\text{Pr}_2)(\text{SP}^i\text{Pr}_2)\text{-O,S}]_2$  (**26**).

El compuesto **26** fue plenamente caracterizado utilizando las espectroscopías de IR, RNM de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  y espectrometría de masas, además de difracción de rayos-X. El espectro de IR muestra una señal intensa en  $1228\text{ cm}^{-1}$ , característica del  $\nu_{\text{as}}$  (PNP). Asimismo, el espectro de masas adquirido por impacto electrónico exhibe al ión molecular con  $m/z$  de 742 con una abundancia relativa del 5%. El pico base correspondiente al fragmento  $m/z$  699 corresponde a la pérdida de un grupo isopropilo  $[(M^+) - ^i\text{Pr}]$ . La RNM de  $^{31}\text{P}$  revela dos señales dobles en  $\delta$  60.0 (P-S) y 53.5 (P-O) con una constante de acoplamiento  $^2J^{31}\text{P-}^{31}\text{P}$  de 21 Hz.



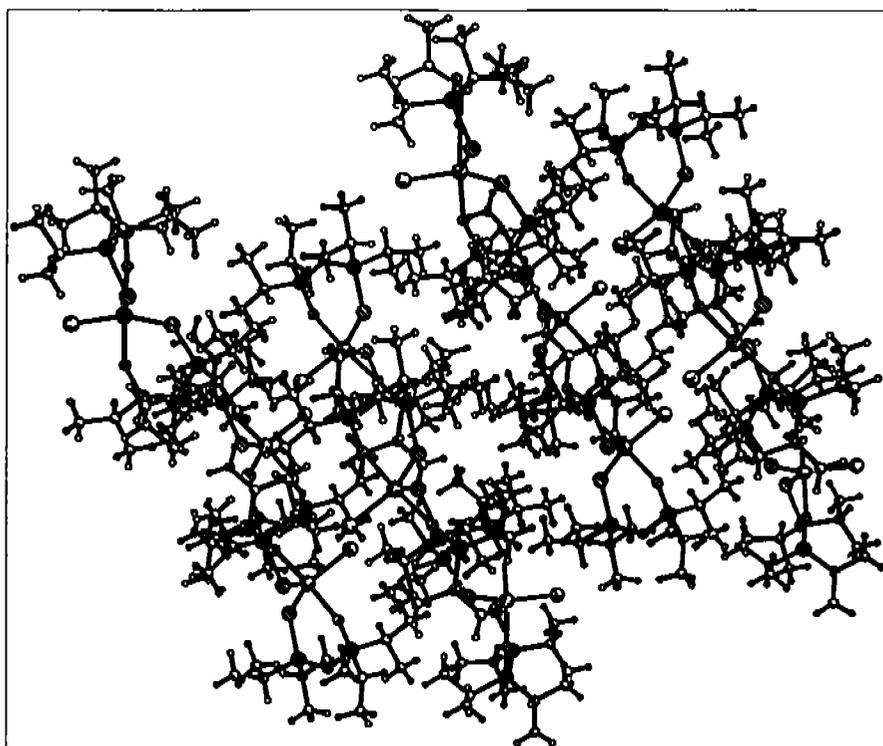
**Figura 5.5.** Proyección ORTEP de  $\text{ClIn}[\text{N}(\text{OP}^i\text{Pr}_2)(\text{SP}^i\text{Pr}_2)\text{-O,S}]_2$  (**26**).

Monocristales de características adecuadas fueron obtenidos para los estudios de difracción de rayos-X de una solución sobresaturada de **26** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexano. El compuesto **26** cristalizó en un sistema monoclinico con un grupo espacial  $P2_1/n$  (Figura 5.5).

En la tabla 5.2 se muestran algunos parámetros geométricos selectos del bisquelato  $\text{ClIn}[\text{N}(\text{OP}^i\text{Pr}_2)(\text{SP}^i\text{Pr}_2)\text{-O,S}]_2$  (**26**). El átomo de indio posee un arreglo de bipirámide trigonal distorsionada, donde las posiciones axiales están ocupadas por los átomos de oxígeno. Las posiciones ecuatoriales están ocupadas por dos átomos de azufre y un átomo de cloro. El ángulo axial corresponde a  $175.8(1)^\circ$ , mientras que los ángulos ecuatoriales corresponden a  $119.9(1)$ ,  $114.5(1)$  y  $125.5(3)$  para  $\text{S}(1)\text{-In}(1)\text{-Cl}(1)$ ,  $\text{S}(2)\text{-In}(1)\text{-Cl}(1)$  y  $\text{S}(1)\text{-In}(1)\text{-S}(2)$ , respectivamente. En la literatura se encontró que el comportamiento del ligante análogo de fenilos en la misma reacción da el producto hexacoordinado  $\text{In}[\text{N}(\text{OP}\Phi_2)(\text{SP}\Phi_2)\text{-O,S}]_3$ .<sup>[32]</sup> Los valores de los ángulos  $\text{P}(1)\text{-N}(1)\text{-P}(2)$  [ $135.0(2)$ ] y  $\text{P}(3)\text{-N}(2)\text{-P}(4)$  [ $135.2(2)$ ] son comparables con aquellos presentes en el trisquelato  $\text{In}[\text{N}(\text{OP}\Phi_2)(\text{SP}\Phi_2)\text{-O,S}]_3$  [ $133.6(4)^\circ$  y  $128.8(3)^\circ$ ] y en el bisquelato  $[\text{ClIn}(\text{N}(\text{SP}\Phi_2)(\text{SeP}\Phi_2))_2]$  [ $127.6(6)^\circ$ ,  $130.9(6)^\circ$ ]. Las distancias ecuatoriales de enlace  $\text{In-S}$  son similares [ $2.488(1)$  y  $2.498(1)$ ] son similares a las de los ejemplos anteriores. Asimismo, las longitudes de los enlaces axiales  $\text{In-O}$  [ $2.158(2)$  y  $2.151(2)$ ] son semejantes a los valores informados para  $\text{In}[\text{N}(\text{OP}\Phi_2)(\text{SP}\Phi_2)\text{-O,S}]_3$  [ $2.121(4)$ ,  $2.144(4)$  y  $2.125(4)$ ].

**Tabla 5.3.** Parámetros geométricos selectos para  $\text{ClIn}[\text{N}(\text{OP}^i\text{Pr}_2)(\text{SP}^i\text{Pr}_2)\text{-O,S}]_2$  (**26**).

<i>Distancias de enlace, [Å]</i>			
$\text{In}(1)\text{-O}(1)$	2.158(2)	$\text{P}(3)\text{-S}(2)$	2.042(1)
$\text{In}(1)\text{-S}(1)$	2.488(1)	$\text{P}(4)\text{-O}(2)$	1.519(2)
$\text{In}(1)\text{-O}(2)$	2.151(2)	$\text{N}(1)\text{-P}(2)$	1.593(2)
$\text{In}(1)\text{-S}(2)$	2.498(1)	$\text{N}(2)\text{-P}(4)$	1.573(3)
$\text{P}(1)\text{-S}(1)$	2.053(1)	$\text{P}(2)\text{-O}(1)$	1.517(2)
<i>Ángulos de enlace, [°]</i>			
$\text{O}(2)\text{-In}(1)\text{-O}(1)$	175.8(1)	$\text{O}(1)\text{-In}(1)\text{-S}(1)$	94.6(1)
$\text{Cl}(1)\text{-In}(1)\text{-S}(1)$	119.9(1)	$\text{O}(1)\text{-In}(1)\text{-S}(2)$	100.2(1)
$\text{Cl}(1)\text{-In}(1)\text{-S}(2)$	114.5(1)	$\text{O}(2)\text{-In}(1)\text{-S}(1)$	84.4(1)
$\text{S}(1)\text{-In}(1)\text{-S}(2)$	125.5(3)	$\text{O}(2)\text{-In}(1)\text{-S}(2)$	82.1(1)
$\text{Cl}(1)\text{-In}(1)\text{-O}(1)$	91.2(1)	$\text{P}(1)\text{-N}(1)\text{-P}(2)$	135.0(2)
$\text{Cl}(1)\text{-In}(1)\text{-O}(2)$	92.8(2)	$\text{P}(3)\text{-N}(2)\text{-P}(4)$	135.3(2)



**Figura 5.4.** Empaquetamiento cristalino del compuesto **26**.

Finalmente, el empaquetamiento cristalino de **26** revela la existencia de moléculas donde no hay interacciones intermoleculares (Figura 5.4).

## CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

De los compuestos sintetizados se permiten destacar las siguientes observaciones:

- De manera general los enlaces In – Se y Ga – S resultan sumamente estables, incluso en condiciones drásticas, como fue en el estudio de espectrometría de masas (IE), lo que sugiere que estos compuestos son candidatos adecuados para precursores moleculares en procesos CVD, con las resevas pertinentes, dado lo energético de IE respecto a CVD.
- Los compuestos de aluminio presentaron muy poca estabilidad en disolución, mostrando una serie de reacciones de descomposición. Destacan de las anteriores, las reacciones de dimerización (producto de oxidación) de los ligantes, donde se propone al aluminio como auto-catalizador. Este comportamiento fue más evidente para el caso de los metalociclos conteniendo selenio y azufre. Las observaciones anteriores podrían explicar la razón por la cual hasta la fecha no existe informe alguno en la literatura sobre una estructura cristalina de aluminio tetra o pentacoordinada conteniendo ligantes PNP. La imposibilidad de “proteger” al enlace Al-calcógeno a través de la modificación del impedimento estérico en este tipo de compuestos limita su aplicación para procesos CVD.
- Se identificó la ruta probable de formación de bisquelatos de indio y galio –con ligantes conteniendo calcógenos asimétricos– a través una reacción de intercambio de ligantes de los metalociclos monoquelatos correspondientes.
- Se describió el primer caso de una la estructura cristalina de un catión tetracoordinado de Ga(III) soportado enteramente por calcógenos “blandos”. Lo anterior permite contemplar el uso de este tipo de métodos para la obtención de sistemas catiónicos novedosos con metales del grupo 13 conteniendo calcógenos pesados.

## CAPITULO 7. PARTE EXPERIMENTAL

### Materiales y reactivos.

Las materias primas fueron adquiridas en Sigma - Aldrich Chemical Co. y en Strem Chemicals Co. utilizándose sin purificación adicional, con excepción del  $\text{AlCl}_3$ , el cual se purificó por sublimación antes de ser utilizado. Los disolventes se secaron y destilaron antes de usarse: tolueno, hexano, pentano, THF ( $\text{Na}^0$ /benzofenona) y  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{CaCl}_2$ ). Los disolventes deuterados  $\text{C}_6\text{D}_6$  ( $\text{LiAlH}_4$ ) y  $\text{CDCl}_3$  ( $\text{CaCl}_2$ ) se secaron a través de evaporación y condensación por diferencia de temperatura a  $-196^\circ\text{C}$  en línea de alto vacío. Todas las operaciones se llevaron a cabo bajo atmósfera de argón utilizando líneas de alto vacío y técnicas de Schlenk.

### Métodos Analíticos.

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato MEL-TEMP II con un termopar Fluke 51 KJ y no están corregidos. Los espectros de Infrarrojo se obtuvieron en un Espectrofotómetro Braker Tensor 750 adquiridos en un intervalo de  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ , utilizando pastillas de KBr para los ligantes y sales de potasio, y una suspensión de nujol en celda de NaCl para los compuestos de Al, Ga e In.

Los espectros de masas fueron adquiridos utilizando el método de ionización por impacto electrónico en capilar cerrado para los compuestos de Al, Ga e In (JEOL JMS - AX505HA, operado a 70 eV). Los espectros de masas para ligantes y sus sales de potasio se adquirieron con la técnica de ionización por bombardeo de átomos rápidos con detector positivo ( $\text{FAB}^+$ ) en un equipo JEOL JMS-SX102A (operado a un voltaje de 10KV, con átomos de Xe a 6 KeV).

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz),  $^{27}\text{Al}$  (78.3 MHz), y  $^{31}\text{P}$  (121.65 MHz) fueron adquiridos en un equipo JEOL ECLIPSE GX300 a 293 K, utilizando TMS ( $^1\text{H}$ ) como referencia interna y  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  ( $^{27}\text{Al}$ ) en  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $^{31}\text{P}$ ) al 85% en  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$  como referencias externas.

### 7.1 Preparación de los ligantes

La síntesis de ligantes se llevó a cabo con una modificación a las técnicas reportadas.

[14,15,24,35].

### 7.1.1. Síntesis del ácido imidotetraisopropildiselenodifosfínico ${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NHP}(\text{Se}){}^i\text{Pr}_2$ (1)

Una solución de 16 mmoles (2.5 mL) de clordiisopropilfosfina en 20 mL de tolueno se agregó gota a gota (durante 20 minutos) a una solución de 8 mmoles (1.7 mL) de hexametildisilazano en 10 mL de tolueno a 80 °C. Esta mezcla permaneció a temperatura constante durante tres horas, tras lo cual se enfrió a temperatura ambiente. Una vez a temperatura ambiente se agregaron también en agitación constante 16 mmoles (1.3 g) de selenio elemental. Se continuó la reacción a reflujo durante seis horas, tras lo que se filtró en caliente, y se evaporó el disolvente al vacío. El producto crudo se recristalizó utilizando una mezcla de diclorometano/hexano obteniéndose 2.2 g de cristales blanco rosáceos (rendimiento 50%), p.f. 172-173°C. IR (KBr): 3213 ( $\nu_{\text{as}}$  NH), 1386 ( $\delta_{\text{as}}$  NH), 904 ( $\nu_{\text{as}}$  PNP), 480  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}$  PSe); RMN( $\text{CDCl}_3$ )  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  89.5 ppm (PSe)  ${}^1J(\text{PSe}) -753$  Hz,  ${}^2J(\text{PSeP}^{77}\text{Se})$  34 Hz. Masas (FAB<sup>+</sup>):  $m/z$  408 [(M<sup>+</sup>)+1].

### 7.1.2. Síntesis del ácido imidotetraisopropilditlodifosfínico ${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{S}){}^i\text{Pr}_2$ (9).

Una solución de 64 mmoles (10 mL) de clordiisopropilfosfina en 50 mL de tolueno se agregó gota a gota (durante 60 minutos), a una solución de 32 mmoles (6.8 mL) de hexametildisilazano en 30 mL de tolueno a 80 °C. Esta mezcla de reacción permaneció a temperatura constante por tres horas, tras lo cual se enfrió a temperatura ambiente. Una vez a temperatura ambiente se agregaron 62.5 mmoles (2.0 g) de azufre elemental. La reacción continuó en agitación bajo atmósfera de argón y a temperatura ambiente durante 12 hrs. Posteriormente, el disolvente se eliminó al vacío y el producto se recristalizó de una mezcla de diclorometano/hexano. Se obtuvieron 4.16 g de cristales blancos. (rendimiento 61%), p.f. 155-160°C. IR (KBr): 3244 ( $\nu_{\text{as}}$  NH), 1386 ( $\delta_{\text{as}}$  NH), 906 ( $\nu_{\text{as}}$  PNP), 563  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}$  PS);  ${}^{31}\text{P}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  91.2 ppm (PS). Masas (FAB<sup>+</sup>):  $m/z$  314 [(M<sup>+</sup>)+1].

### 7.1.3. Síntesis del ácido imidotetraisopropilselenotlodifosfínico ${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{Se}){}^i\text{Pr}_2$ (16).

Una solución de 32 mmoles (2.5 mL) de clordiisopropilfosfina en 20 mL de tolueno se agregó gota a gota (durante 20 minutos), a una solución de 16 mmoles (1.7 mL) de hexametildisilazano en 10 mL de tolueno a 80 °C. La mezcla permaneció a temperatura constante por tres horas. Posteriormente, a temperatura ambiente se le agregaron en agitación constante 16 mmoles (1.27 g) de selenio elemental, dejándolo

reaccionar 12 horas a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo se agregaron 15 mmoles (0.48g) de azufre elemental y se agitó durante 6 horas a temperatura ambiente. El exceso de disolvente se eliminó al vacío y el producto se recristalizó en hexano/diclorometano. Se obtuvieron 2.0 g de cristales blancos (rendimiento 35%), p.f. 164-167°C. IR (KBr) 907( $\nu_{as}P_2NH$ ) 1392 ( $\delta_{as}NH$ ), 548 ( $\nu_{as}PS$ ), 482  $cm^{-1}$ ( $\nu_{as}PSe$ ). RMN( $CDCl_3$ )  $^{31}P\{^1H\}$ :  $\delta$  89.7 ppm (PS),  $^2J(PP)$  34 Hz; 92.8 ppm (PSe),  $^2J(PP)$  34 Hz. Masas (FAB $^+$ ):  $m/z$  362 [(M $^+$ )+1].

#### 7.1.4. Síntesis del ácido imidotetraisopropiltiaoxadifosfínico $^iPr_2P(S)NHP(O)^iPr_2$ (22).

Una solución de 16 mmoles (2.5 mL) de clordiisopropilfosfina en 20 mL de tolueno se agregó gota a gota (durante 20 minutos) a una solución de 8 mmoles (1.7 mL) de hexametildisilazano en 10 mL de tolueno a 80 °C. La mezcla de reacción permaneció en agitación a temperatura constante durante tres horas. Se enfrió a temperatura ambiente y se adicionaron 8 mmoles (0.50 g) de azufre en agitación, la agitación se continuó a temperatura ambiente por 12 hrs más. Transcurrido este tiempo, se enfrió la mezcla de reacción a 0°C, y se agregaron 8 mmoles (0.3 mL) de peróxido de hidrógeno al 50% en 10mL de tetrahidrofurano. La adición se llevó a cabo gota a gota sin permitir que la temperatura de reacción fuera mayor a los 5°C. Terminada la adición se dejó en agitación durante 12 hrs y el disolvente se retiró al vacío. El sólido aislado se recristalizó de una mezcla hexano/diclorometano, obteniéndose un semisólido amarillo, que se filtró y lavó tres veces con hexano caliente hasta obtener 0.47 g de un sólido blanco (rendimiento 20%), p.f. 180-184°C, desc. IR (KBr): 3434 ( $\nu_{as}NH$ ), 1383 ( $\delta_{as}NH$ ) 965 ( $\nu_{as}P_2NH$ ), 1038 ( $\nu_{as}PO$ ), 561  $cm^{-1}$  ( $\nu_{as} PS$ ). RMN( $CDCl_3$ )  $^{31}P\{^1H\}$ :  $\delta$ 91.4 ppm (PS),  $^2J(PP)$  21 Hz; 69.3 ppm (PO),  $^2J(PP)$  21 Hz. Masas (FAB $^+$ ):  $m/z$  298 [(M $^+$ )+1].

#### 7.2 Preparación de las sales de potasio de los ligantes.

Las sales de potasio derivadas de los ligantes imidotetraisopropildicalcogenodifosfínicos se sintetizaron utilizando terbutóxido de potasio y el ligante en cuestión de acuerdo con el siguiente método:

A una suspensión 2.4 mmoles (1.0 g) del ligante en 30mL de tolueno se le agregaron 2.4 mmoles (0.27 g) de terbutóxido de potasio. La mezcla de reacción se calentó a reflujo por un periodo de tres horas. Al cabo de este tiempo, la suspensión se filtró en caliente aislándose un sólido blanco opaco, el cual se lavó con dos porciones de hexano de 10 mL cada una.

### 7.2.1. Síntesis de imidotetraisopropildiselenodifosfato de potasio [ $K\{N(SeP^iPr_2)_2-Se,Se^j\}$ ] (2).

Rendimiento: 92% (1.2 g), p.f. 253 °C con descomposición. IR(KBr): 928, 884 ( $\nu_{PNP}$ ), 474  $cm^{-1}$  ( $\nu_{as}PSe$ ). RMN( $CDCl_3$ )  $^{31}P\{^1H\}$ :  $\delta$  55.4 ppm,  $^1J(PSe)$  -631 Hz,  $^2J(PSeP^{77}Se)$  26 Hz. Masas (FAB $^+$ ):  $m/z$  446 [( $M^+$ )+1].

### 7.2.2. Síntesis de imidotetraisopropilditlodifosfato de potasio [ $K\{N(SP^iPr_2)_2-S,S^j\}$ ] (10).

Rendimiento: 91% (0.96 g), p.f. 229-232°C con descomposición. IR (KBr): 1271 ( $\nu_{as}P_2N$ ), 560 ( $\nu_{as}PS$ )  $cm^{-1}$ . RMN( $CDCl_3$ )  $^{31}P\{^1H\}$ :  $\delta$  61.5 ppm,  $^2J(PP)$  21 Hz. Masas (FAB $^+$ ):  $m/z$  352 [( $M^+$ )+1].

### 7.2.3. Síntesis de imidotetraisopropilselenotlodifosfato de potasio [ $K\{N(SP^iPr_2)(SeP^iPr_2)-S,Se^j\}$ ] (17).

Rendimiento: 83 % (1.0 g), p.f. 227°C con descomposición. IR (KBr): 1268 ( $\nu_{as}P_2N$ ), 537  $cm^{-1}$  ( $\nu_{as}PS$ ). 485  $cm^{-1}$ , ( $\nu_{as}PSe$ ). RMN( $CDCl_3$ )  $^{31}P\{^1H\}$ :  $\delta$  62.5 ppm (PS),  $\delta$  54.2 ppm (PSe),. Masas (FAB $^+$ ):  $m/z$  398 [( $M^+$ )+1].

## 7.3. Preparación de los metalociclos de aluminio.

Para la síntesis de los metalociclos de aluminio se utilizaron dos métodos de preparación. El **método a**, que involucra la eliminación de metano a través de la reacción de un reactivo organometálico de aluminio con el ligante libre; y el **método b**, que involucra la formación de los metalociclos al hacer reaccionar las sales alcalinas del ligante con  $AlCl_3$ . Cuando se utiliza la sal de litio de los ligantes, la formación de la misma se hace *in situ* (**método 1b**). Asimismo, cuando se utilizó la sal de potasio de los ligantes, la reacción se llevó a cabo utilizando una sal ya aislada y previamente caracterizada (**método 2b**).

### 7.3.1. Síntesis de imidotetraisopropildiselenodifosfato de dimetil aluminio [ $Me_2Al\{N(SeP^iPr_2)_2-Se,Se^j\}$ ] (3).

#### Método a.

A una solución de 0.87 mmoles (0.357 g) del ácido imidotetraisopropildiselenodifosfínico (1) en 15 mL de tolueno, se le agregaron 1.4 mmoles de una solución 2M en hexano de  $AlMe_3$  (0.7 mL), inmediatamente se observó un burbujeo que cesó a los 5 minutos. La

agitación se continuó durante dos horas más, al cabo de este tiempo la mezcla de reacción se filtró para eliminar el material insoluble y la solución se evaporó al vacío obteniéndose 0.25 g de un sólido blanco extremadamente sensible a la humedad. (rendimiento 61%), p.f. 195 °C. IR (nujol): 1160  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}\text{P}_2\text{N}$ ); RMN( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $^1\text{H}$ :  $\delta$  -0.12 ppm [s, 6H,  $\text{Al}(\text{CH}_3)_2$ ],  $\delta$  2.15 ppm [s, 4H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ];  $\delta$  0.7-0.9 ppm [m ancho, 24H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ];  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  60.8 ppm;  $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  166.5 ppm,  $\omega_{\%}$  = 3.25 KHz. Masas (IE)  $m/z$  448 [ $(\text{M}^+)-\text{CH}_3$ ].

### 7.3.2. Síntesis de imidotetraisopropildiselenodifosfinato de dicloro aluminio [ $\text{Cl}_2\text{Al}\{\text{N}(\text{SeP}^i\text{Pr}_2-\text{Se},\text{Se}^j)\}$ ] (4).

#### Método a

A una solución de 0.61 mmoles (0.25 g) del ácido imidotetraisopropildiselenodifosfínico (1) en 15 mL de tolueno, se le agregaron 0.8 mmoles de una solución 1M en hexano de  $\text{AlMeCl}_2$  (0.8 mL), al cabo de 30 minutos se observó un burbujeo. La agitación se continuó durante seis horas más hasta que cesó el desprendimiento de gas. La mezcla de reacción se filtró para eliminar el material insoluble y la solución se evaporó al vacío obteniéndose 0.27 g de un sólido blanco extremadamente sensible a la humedad. Rendimiento: 90%, p.f. 163 °C. IR (nujol): 1161  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}\text{P}_2\text{N}$ ); RMN( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  62.1 ppm;  $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  110.5 ppm,  $\omega_{\%}$  3.25 KHz. Masas (IE)  $m/z$  448 [ $(\text{M}^+)-\text{CH}_3$ ].

#### Método 1b

A una solución de 0.60 mmoles (0.25 g) de ácido imidotetraisopropildiselenodifosfínico (1) en 10 mL de THF a 0°C, se le agregó 0.8 mmoles (0.5 mL) de una solución 2.5 M de  $^t\text{BuLi}$  en hexano. La mezcla de reacción se deja alcanzar la temperatura ambiente y se continúa la reacción por una hora. A esta solución se le agregó gota a gota (vía cánula) una suspensión de 0.60 mmoles (0.08 g) de  $\text{AlCl}_3$  recién sublimado en 10 mL de tolueno. La agitación se continuó por dos horas más, al cabo de este tiempo, la mezcla de reacción se filtró para eliminar material insoluble y el disolvente se evaporó al vacío. Se aislaron 0.209 g de un sólido blanco (rendimiento 45 %).

#### Método 2b

A una suspensión de 0.56 mmoles (0.25g) de imidotetraisopropildiselenofosfinato de potasio (2) en 20 mL de tolueno se le agregó una suspensión de 0.56 mmoles (0.074 g)  $\text{AlCl}_3$  en 15 mL de tolueno. La reacción se mantuvo en agitación vigorosa durante dos horas hasta que la mayoría del sólido se disolvió. La mezcla de reacción se filtró y el disolvente se evaporó al vacío, obteniéndose 0.127 g de un sólido blanco (rendimiento 55%).

### 7.3.3 Síntesis de Imidotetraisopropildiselenodifosfinato de cloro metil aluminio [MeClAl{N(SeP'Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Se,Se'}] (5).

#### Método a

A una solución de 0.74 mmoles (0.3 g) del ácido imidotetraisopropildiselenodifosfínico (1) en 15 mL de tolueno, se le agregaron 0.9 mmoles de una solución 1M en hexano de AlMe<sub>2</sub>Cl (0.8 mL), al cabo de 30 minutos se observó un burbujeo. La agitación se continuó durante cuatro horas más hasta que cesó el desprendimiento de gas. La mezcla de reacción se filtró para eliminar el material insoluble y la solución se evaporó al vacío obteniéndose 0.286 g de un sólido blanco (rendimiento 80%), p.f. 138-141 °C. IR (nujol): 1162 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>as</sub>P<sub>2</sub>N). RMN(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}: δ 61.6 ppm. Masas (IE) m/z 483 (M<sup>+</sup>).

### 7.3.4 Síntesis de Imidotetraisopropilditiodifosfinato de dimetil aluminio [Me<sub>2</sub>Al{N(SP'Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S,S'}] (11).

#### Método a

A una solución de 1.6 mmoles (0.50 g) del ácido imidotetraisopropilditiodifosfínico (9) en 15 mL de tolueno, se le agregaron 2.1 mmoles (1.1 mL) de una solución 2M en hexano de AlMe<sub>3</sub>. Inmediatamente se observó un burbujeo que cesó a los 5 minutos. La agitación se continuó durante una hora más, al cabo de este tiempo la mezcla de reacción se filtró para eliminar el material insoluble y la solución se evaporó al vacío obteniéndose 0.53 g de un sólido blanco extremadamente sensible a la humedad (rendimiento: 86%), p.f. 159 °C IR (nujol): 1163 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>as</sub>P<sub>2</sub>N); RMN(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) <sup>1</sup>H: δ 0.02 ppm [s, 6H, Al(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], δ 1.92 ppm [s, 4H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; δ 1.04 ppm [m, 24H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}: δ 63.8 ppm; <sup>27</sup>Al{<sup>1</sup>H}: δ 156.5 ppm, ω<sub>z</sub> = 2998 Hz. Masas (IE) m/z 354 [(M<sup>+</sup>)-CH<sub>3</sub>].

### 7.3.5 Síntesis de Imidotetraisopropilditiodifosfinato de dicloro aluminio [Cl<sub>2</sub>Al{N(SP'Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S,S'}] (12).

#### Método a

A una solución de 0.80 mmoles (0.25 g) del ácido imidotetraisopropilditiodifosfínico (9) en 15 mL de tolueno, se le agregaron 0.8 mmoles (0.8 mL) de una solución 1M de AlMeCl<sub>2</sub> en hexano. Al cabo de 30 minutos se observó un burbujeo. La agitación se continuó durante seis horas más hasta que cesó el desprendimiento de gas. La mezcla de reacción se filtró para eliminar el material insoluble y la solución se evaporó al vacío obteniéndose 0.53g de un sólido blanco extremadamente sensible a la humedad (rendimiento: 75%),

p.f. 177-179 °C. IR (nujol): 1162 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>as</sub>P<sub>2</sub>N); RMN(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}: δ 65.9 ppm; <sup>27</sup>Al{<sup>1</sup>H}: δ 119.7 ppm, ω<sub>1/2</sub>= 137.6 Hz. Masas (IE) *m/z* 410 (M<sup>+</sup>).

#### **Método 1b**

A una solución de 0.96 mmoles (0.30 g) de ácido imidotetraisopropilditiodifosfónico (**9**) en 10 mL de THF a 0 °C se le agregó 1.25 mmoles (0.50 mL) de una solución 2.5 M de <sup>n</sup>BuLi en hexano. La mezcla de reacción se deja a temperatura ambiente durante una hora. Posteriormente, la solución se agrega gota a gota a una suspensión de 1.0 mmoles (0.13 g) AlCl<sub>3</sub> en 10 mL de tolueno. La agitación se continuó por dos horas al cabo de las cuales se filtró la mezcla de reacción y la solución se evaporó al vacío. Se obtuvieron 0.20 g de un sólido blanco (rendimiento: 51 %).

#### **Método 2b**

A una suspensión de 1.2 mmoles (0.38g) de imidotetraisopropilditiofosfínato de potasio (**10**) en 20 mL de tolueno se le agregó una suspensión de 1.2 mmoles (0.16 g) AlCl<sub>3</sub> en 15 mL de tolueno manteniendo una agitación vigorosa. La agitación continúa durante doce horas, posteriormente la mezcla se filtró y el disolvente se evaporó al vacío, aislándose 0.196 g de un sólido blanco (rendimiento: 45 %).

### **7.3.6 Síntesis de imidotetraisopropilditiodifosfínato de cloro metil aluminio [MeClAl{N(SP'Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S,S'}] (**13**).**

#### **Método a**

A una solución 1.6 mmoles (0.50 g) del ácido imidotetraisopropilditiodifosfínico (**9**) en 15 mL de tolueno, se le agregaron 1.8 mmoles (1.8 mL) de una solución 1M de AlMe<sub>2</sub>Cl en hexano. Transcurridos 20 minutos se observó desprendimiento de gas, y la mezcla de reacción se dejó en agitación por cinco horas más. Posteriormente la mezcla de reacción se filtró para eliminar el material insoluble, después se evaporó el disolvente aislándose un sólido aceitoso. El crudo de reacción se lavó con hexano y se obtuvieron 0.357g de un sólido blanco (rendimiento: 92%) p.f. 172-176°C, IR (nujol): 1163 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>as</sub>PNP). RMN(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) <sup>1</sup>H: δ -0.13 ppm [s, 3H, AlCH<sub>3</sub>], δ 1.78, 1.49 ppm [m, 4H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; δ 0.76 ppm [m, 24H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}: δ 64.2 ppm; <sup>27</sup>Al{<sup>1</sup>H}: δ 119.5 ppm, ω<sub>1/2</sub>= 68 Hz. Masas (IE) *m/z* 389 (M<sup>+</sup>).

### **7.3.7 Síntesis de imidotetraisopropilselenotiodifosfínato de dimetil aluminio [Me<sub>2</sub>Al{N(SP'Pr<sub>2</sub>)(SeP'Pr<sub>2</sub>)-S,Se}] (**18**).**

### Método a

A una solución 1.4 mmoles (0.50 g) del ácido imidotetraisopropilselenotodifosfínico (**16**) en 15 mL de tolueno, se le agregaron 1.6 mmoles (0.8 mL) de una solución 2M de  $\text{AlMe}_3$  en hexano. Inmediatamente se observó el desprendimiento de gas, y la mezcla de reacción se dejó en agitación constante durante dos horas más. Posteriormente, la mezcla de reacción se filtró para eliminar el material insoluble y el disolvente se evaporó al vacío obteniéndose 0.32 g de un sólido blanco (rendimiento 51 %) p.f. 215-218°C. IR (nujol):  $1161\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}\text{PNP}$ ). RMN( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $^1\text{H}$ :  $\delta$  0.05 ppm [s, 6H,  $\text{AlCH}_3$ ],  $\delta$  1.92 ppm [m, 4H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ];  $\delta$  1.02 ppm [m, 24H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ];  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  66.0 ppm (PS),  $\delta$  58.3 ppm (PSe);  $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  159 ppm,  $\omega_{1/2} = 3700$  Hz. Masas (IE)  $m/z$  401 ( $\text{M}^+ - 15$ ).

### 7.3.8 Síntesis de Imidotetraisopropilselenotodifosfínato de dicloro aluminio [ $\text{Cl}_2\text{Al}\{\text{N}(\text{SP}'\text{Pr}_2)(\text{SeP}'\text{Pr}_2) - \text{S, Se}\}$ ] (**19**).

#### Método a

A una solución 0.83 mmoles (0.30 g) del ácido imidotetraisopropilselenotodifosfínico (**16**) en 15 mL de tolueno, se le agregaron 1.6 mmoles (0.8 mL) de una solución 2M de  $\text{AlMeCl}_2$  en hexano. Inmediatamente se observó el desprendimiento de gas, y la mezcla de reacción se dejó en agitación constante durante dos horas más. Posteriormente, la mezcla de reacción se filtró para eliminar el material insoluble y el disolvente se evaporó al vacío obteniéndose 0.32 g de un sólido blanco (rendimiento: 51 %) p.f. 210-212°C. Con descomposición. IR (nujol):  $1161\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}\text{PNP}$ ). RMN( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  64.8 ppm (PS),  $\delta$  58.1 ppm (Pse). Masas (IE)  $m/z$  421 ( $\text{M}^+ - 35$ ).

#### Método 2b

A una suspensión de 0.83 mmoles (0.30 g) de imidotetraisopropilselenotodifosfínato de potasio (**17**) en 20 mL de tolueno seco se le agregó una suspensión de 0.9 mmoles (0.12 g) de  $\text{AlCl}_3$  en 15 mL de tolueno bajo agitación vigorosa. La agitación se continuó durante dos horas, al cabo de las cuales la mezcla se filtró y el disolvente se evaporó al vacío. Se obtuvieron 0.30 g de un sólido blanco (rendimiento 79 %) p.f. 150–151 °C.

### 7.4. Preparación de metalociclos de galio.

Para la síntesis de los metalociclos de galio se utilizó sólo un método de preparación. El **método b**, que involucra la formación de los metalociclos al hacer reaccionar las sales alcalinas del ligante con  $\text{GaCl}_3$ . Cuando se utiliza la sal de litio de los ligantes, la formación de la misma se hace *in situ* (**método 1b**). Asimismo, cuando se utilizó la sal de

potasio de los ligantes, la reacción se llevó a cabo utilizando una sal ya aislada y previamente caracterizada (**método 2b**).

#### 7.4.1. Síntesis de imidotetraisopropildiselenodifosfinato de dicloro gallo $[\text{Cl}_2\text{Ga}\{\text{N}(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2 - \text{Se,Se}\}]$ (6).

##### Método 1b.

A una solución de 0.49 mmol (0.2 g) de ácido imidotetraisopropilselenotiodifosfínico (1) en 5 mL de THF a 0°C se le agregó una mezcla de 0.6 mmol (0.4 mL) de <sup>n</sup>BuLi 2.5 M en hexano en 15 mL de tolueno seco en agitación constante. La mezcla de reacción se deja alcanzar temperatura ambiente y se continúa la reacción durante una hora. A esta solución se le agregó gota a gota (vía cánula) una suspensión de GaCl<sub>3</sub> (0.49 mmol, 0.09 g,) en 10 mL de tolueno. La agitación continuó por dos horas más. Al cabo de este tiempo se filtró para eliminar el material insoluble. El exceso de disolvente se retiró al vacío.

Se aislaron 0.214 g de sólido blanco (rendimiento: 80%) p.f. 146 - 150 °C. IR (nujol): 1233 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>as</sub>PNP). RMN(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}: δ 62.8ppm. Masas (IE) *m/z* 546 (M<sup>+</sup>).

##### Método 2b

A una suspensión de 0.56 mmol (0.25 g) de imidotetraisopropildiselenodifosfinato de potasio (2) en 10 mL de tolueno seco se le agregó una mezcla de 0.56 mmol (0.098 g) GaCl<sub>3</sub> en 15 mL de tolueno seco en agitación constante. La agitación continúa durante dos horas, al cabo de lo que la mezcla se filtró para eliminar el material insoluble. El exceso de disolvente se retira al vacío. Se aislaron 0.168 g de sólido blanco (rendimiento: 55%).

#### 7.4.2. Síntesis de imidotetraisopropilditiodifosfinato de dicloro gallo $[\text{Cl}_2\text{Ga}\{\text{N}(\text{SP}^i\text{Pr}_2)_2 - \text{S,S}\}]$ (14).

##### Método 1b

A una solución de 0.57 mmol (0.18 g) de ácido imidotetraisopropilselenotiodifosfínico (9) en 5 mL de THF a 0°C se le agregó una mezcla de 0.8 mmol (0.5 mL) de <sup>n</sup>BuLi 2.5 M en hexano en 15 mL de tolueno en agitación constante. La mezcla se permite alcanzar temperatura ambiente. La agitación continúa durante una hora. A esta mezcla se le agregó gota a gota (vía cánula) una suspensión de GaCl<sub>3</sub> (0.57 mmol, 0.11 g) en 10 mL de tolueno. La agitación continuó por dos horas al cabo de lo cual se filtró para eliminar el material insoluble y enfrió a temperatura ambiente. El exceso de disolvente se retiró al vacío. Se aislaron 0.212 g de sólido blanco (rendimiento: 81%). p.f. 84°C. IR (nujol): 1233 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>as</sub>PNP). RMN(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}: δ 62.8ppm. Masas (IE) *m/z* 546 (M<sup>+</sup>).

### Método 2b

A una suspensión de 0.56 mmol (0.2g) de imidotetraisopropilselenotiodifosfinato de potasio (17) en 10 mL de tolueno se le agregó una suspensión de 0.56 mmol (0.1 g) GaCl<sub>3</sub> en 15 mL de tolueno seco en agitación constante. La agitación continúa durante dos horas, al cabo de lo que la mezcla se filtró para eliminar el material insoluble. El exceso de disolvente se retira al vacío. Se aislaron 0.178 g de sólido blanco (rendimiento: 70%).

### 7.4.3. Síntesis de imidotetraisopropilselenotiodifosfinato de dicloro galio [Cl<sub>2</sub>Ga{N(SP<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)(SeP<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>) - S,Se}] (20).

#### Método 1b

A una solución de 1.6 mmol (0.59 g) de ácido imidotetraisopropilselenotiodifosfínico (9) en 5 mL de THF a 0°C se le agregó una mezcla de 2 mmol (0.8 mL) de <sup>n</sup>BuLi 2.5 M en hexano en 20 mL de THF en agitación constante. La mezcla se permite alcanzar temperatura ambiente. La agitación continúa durante una hora. A esta mezcla se le agregó gota a gota (vía cánula) una suspensión de GaCl<sub>3</sub> (1.64 mmol, 0.287 g) en 10 mL de tolueno. La agitación continuó por dos horas al cabo de lo cual se filtró para eliminar el material insoluble y enfrió a temperatura ambiente. El exceso de disolvente se retiró al vacío. Se aislaron 0.57 g de sólido amarillento (rendimiento: 69%). p.f. 92-94°C. IR (nujol): 1296 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>as</sub>PNP). RMN(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}: δ (P=S) 65.4ppm (<sup>2</sup>J<sup>31</sup>P<sup>31</sup>P 36Hz), δ (P=Se) 60.5ppm, d. Masas (IE) m/z 557 (M<sup>+</sup>-Pr).

### 7.5. Preparación de los metalociclos de Indio.

Para la síntesis de los metalociclos de indio se utilizó sólo un método de preparación. El **método b**, que involucra la formación de los metalociclos al hacer reaccionar las sales alcalinas del ligante con InCl<sub>3</sub>. Cuando se utiliza la sal de litio de los ligantes, la formación de la misma se hace *in situ* (**método 1b**). Asimismo, cuando se utilizó la sal de potasio de los ligantes, la reacción se llevó a cabo utilizando una sal ya aislada y previamente caracterizada (**método 2b**).

### 7.5.1. Síntesis de Imidotetraisopropildiselenodifosfnato de dicloro Indio $[\text{Cl}_2\text{In}\{\text{N}(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2 - \text{Se,Se}\}]$ (7).

#### Método 1b.

A una solución de 0.6 mmol (0.25 g) de ácido imidotetraisopropildiselenodifosfínico (1) en 5 mL de THF a 0°C se le agregó una mezcla de 0.8 mmol (0.5 mL) de  $^n\text{BuLi}$  2.5 M en hexano en 15 mL de tolueno en agitación constante. La mezcla de reacción se deja alcanzar temperatura ambiente. La agitación continúa durante una hora. A esta mezcla se le agregó gota a gota (vía cánula) una mezcla de  $\text{InCl}_3$  (0.6 mmol, 0.133 g) en 10 mL de tolueno. La agitación continuó por dos horas al cabo de lo cual se filtró para eliminar el material insoluble. El exceso de disolvente se retiró al vacío.

Se aislaron 0.312 g de sólido blanco (rendimiento: 88%) p.f. 166 - 167 °C. IR (nujol): 1232  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}\text{PNP}$ ). RMN( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  61.1 ppm,  $^2\text{J}(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$  29 Hz,  $^1\text{J}(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})$  -515 Hz. Masas (IE)  $m/z$  591 ( $\text{M}^+$ ).

#### Método 2b.

A una mezcla de 0.56 mmol (0.25g) de imidotetraisopropildiselenodifosfnato de potasio (2) en 10 mL de tolueno se le agregó una mezcla de 0.56 mmol (0.125 g) de  $\text{InCl}_3$  en 15 mL de tolueno en agitación constante. La agitación continúa durante dos horas, al cabo de lo que la mezcla se filtró para eliminar material insoluble. El exceso de disolvente se removió al vacío. Se aislaron 0.125 g de un sólido blanco (rendimiento: 91%).

### 7.5.2. Síntesis de Imidotetraisopropilditiodifosfnato de dicloro Indio

#### $[\text{Cl}_2\text{In}\{\text{N}(\text{SP}^i\text{Pr}_2)_2 - \text{S,S}\}]$ (15).

#### Método 1b.

A una solución de 0.63 mmol (0.2 g) de ácido imidotetraisopropilditiodifosfínico (9) en 5 mL de THF a 0°C se le agregó una mezcla de 0.8 mmol (0.5 mL) de  $^n\text{BuLi}$  2.5 M en hexano en 15 mL de tolueno en agitación constante. La mezcla de reacción se deja alcanzar temperatura ambiente. La agitación continúa durante una hora. A esta mezcla se le agregó gota a gota (vía cánula) una suspensión de  $\text{InCl}_3$  (0.6 mmol, 0.133 g,) en 10 mL de tolueno. La agitación continuó por dos horas más al cabo de lo cual se filtró para eliminar la materia insoluble. El exceso de disolvente se retiró al vacío.

Se aislaron 0.190 g de sólido blanco (rendimiento aproximado: 84%), p.f. 134 °C con descomposición, IR (nujol): 1242  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}\text{PNP}$ ). RMN( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  64.3ppm. Masas (IE)  $m/z$  497 ( $\text{M}^+$ ).

#### **Método 2b.**

A una suspensión de 0.64 mmol (0.2g) de imidotetraisopropilditiodifosfinato de potasio (**10**) en 10 mL de tolueno se le agregó una suspensión de 0.11 g (0.49 mmol)  $\text{InCl}_3$  en 15 mL de tolueno en agitación constante. La agitación continúa durante dos horas, al cabo de lo que la mezcla se filtró para eliminar la materia insoluble. El exceso de disolvente se retiró al vacío. Se aislaron 0.17 g de un sólido blanco (rendimiento: 60%).

#### **7.5.3. Síntesis de imidotetraisopropilselenotlodifosfinato de dicloro indio $[\text{Cl}_2\text{In}\{\text{N}(\text{SP}^i\text{Pr}_2)(\text{SeP}^i\text{Pr}_2) - \text{S,Se}^i\}]$ (**21**).**

##### **Método 1b.**

A una solución de 1.3 mmol (0.5 g) de ácido imidotetraisopropilselenotlodifosfínico (**16**) en 5 mL de THF a 0°C se le agregó una mezcla de 2 mmol (0.8 mL) de  $^t\text{BuLi}$  2.5 M en hexano en 15 mL de tolueno en agitación vigorosa. La mezcla se deja alcanzar temperatura ambiente. La agitación continúa durante una hora. A esta solución se le agregó (vía cánula) una mezcla de  $\text{InCl}_3$  (6.4 mmol, 0.735 g) en 10 mL de tolueno. La agitación continuó por dos horas al cabo de lo cual se filtró para eliminar el material insoluble. El exceso de disolvente se retiró al vacío. Se aislaron 0.190 g de sólido blanco (rendimiento: 60%) p.f. 138-140°C, IR (nujol): 1235  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}\text{PNP}$ ). RMN( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  (P=S) 67.3 (d) ppm,  $^2\text{J}(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$  29 Hz,  $\delta$  (P=Se) 58 (d) ppm. Masas (IE)  $m/z$  544 ( $\text{M}^+$ ).

##### **Método 2b.**

A una suspensión de 0.75 mmol (0.3g) de imidotetraisopropilselenotlodifosfinato de potasio (**17**) en 10 mL de tolueno se le agregó una suspensión de 0.65 mmol (0.146 g)  $\text{InCl}_3$  en 15 mL de tolueno seco en agitación vigorosa. La agitación continúa durante dos horas, al cabo de lo que la mezcla se filtró para eliminar la materia insoluble. El exceso de disolvente se retira al vacío. Se aislaron 0.246 g de sólido blanco (rendimiento: 60%).

#### **7.5.4. Síntesis de bisimidotetraisopropiltioxodifosfinato de cloro indio $[\text{ClIn}\{\text{N}(\text{OP}^i\text{Pr}_2)(\text{SP}^i\text{Pr}_2) - \text{O,Se}^i\}_2]$ (**22**).**

##### **Método 1b.**

A una solución de 0.67 mmol (0.2 g) de ácido imidotetraisopropiltioxodifosfínico (**22**) en 5 mL de THF se le agregó una mezcla de 0.8 mmol (0.5 mL) de  $^t\text{BuLi}$  2.5 M en hexano en 15 mL de tolueno en agitación constante y vigorosa. La mezcla de reacción se deja alcanzar temperatura ambiente. La agitación continúa durante una hora. A esta solución se le agregó gota a gota (vía cánula) una mezcla de  $\text{InCl}_3$  (3.3 mmol, 0.737 g) en 10 mL

de tolueno. La agitación continuó por dos horas más, al cabo de lo cual se filtró para eliminar la materia insoluble. El exceso de disolvente se retiró al vacío. Se aislaron 0.198 g de sólido blanco (rendimiento: 79%) p.f. 112 - 114°C , IR (nujol): 1229 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>as</sub>PNP). RMN(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}: δ (P=S) 60 (d) ppm, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P-<sup>31</sup>P) 21 Hz, δ (P=O) 53.5 (d) ppm. Masas (IE) m/z 742 (M<sup>+</sup>).

## REFERENCIAS

- [1] O'Brein, P.; Haggata, S.; *Adv. Mat. Opt. Electron*, **1995**, 5, 117.
- [2] Nomura, R.; Fujii, S.; Kanaya, K.; Matsuda, H., *Polyhedron*, **1990**, 19, 361.
- [3] de Mel, V.S. J. ; Oliver, J. ; Kumar R. *Organometallics*, **1989**, 8, 2488.
- [4] de Mel, V.S. J. ; Kumar R.; Oliver, J. *Organometallics*, **1990**, 9,1303.
- [5] Boardman, A.; Small, R.W.H.; Worall, I. J. *Inorg. Chim. Acta*, **1986**, 120, L23.
- [6] Ruhlandt-Senge, K.; Power P.P. *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2633.
- [7] Wehmschulte, R.J. Power, P. *J. Amer. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8387.
- [8] Wehmschulte, R.J. Power, P. *J. Amer. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9566-67
- [9] Cui C.; Roesky H.W.; Noltemeyer M.; Schmidt H.G. *Organometallics*, **1999**, 18, [10] 5120.
- [10] Grisby, W. J. ; Raston, C. L.; Talhurst V.A.; Skelton B.W, White A.H. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 2549
- [11] Schulz, S.; Roesky, H.W.; Koch, H.G. Sheldrick, G. M.; Stalke, D. Kuhn, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1729.
- [12] Zheng, W.; Mosch-Zanetti N.; Roesky, H.W.; Noltemeyer, M.; Hewitt M.; Schmidt, H.G.; Schnieder, T.R. A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, 39, 4276.
- [13] O'Brein P. ; Otway D.J ; Walsh J.R. *Thin solid Films*, **1998**, 315, 57.
- [14] R. Kumar, Dick, D.G.; Ghazi, S.U.; Taghiof, M.; Geeg, M.J. Oliver, J.P. *Organometallics*, **1995**, 14, 1601-1607.
- [15] Shulz, S.; Gillan, E.G.; Ross, J.L.; Rogers, L.M.; Rogers, R.D.; Barron, A.R. *Organometallics*, **1996**, 15, 4880.
- [16] Rahbarnoohi, H.; Wells, R.L. *Organometallics*, **1997**, 16, 3959.
- [17] Andrews, P.C.; Lawrence, S.M.; Raston C.L; Skelton B.W.; Tohurst V.A.; White A.H. *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 300-302, 56.
- [18] Frigo D. M., O.F. Khan Z. O'Brein, P., *J. Cryst. Growth*, **1989**, 96, 989.
- [19] Jain, V.K., *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 135/136, 809.
- [20] Silvestru, C.; Haiduc, I. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 147, 117.
- [21] Haiduc, I. *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 158, 325.
- [22] Silvestru, C.; Drake, *Chem. Rev.* **2001**, 223, 117.
- [23] Nöth, H. *Z. Naturforsch. Teil B*, **1981**, 37, 1491.
- [24] Jirhan, B. ; Hildebrandt, H.; Heller, G. *Z. Naturforsch. Teil B*, **1997**, 52, 95.
- [25] Muñoz, M.A.; Singer, A.; Atwood, D.A.; Cea-Olivares, R.; *J. Organomet. Chem.* **1998**, 571, 15.

- [26] García-Montalvo, V.; Cea-Olivares, R.; Williams, D. J.; Espinosa-Pérez, G.; *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3948.
- [27] Cea-Olivares, R.; García-Montalvo, V.; Novosad, J.; Toscano, R. A.; Espinosa-Pérez G., *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 919.
- [28] Montiel-Palma, V.; Huttrion-Rattinger, E.; Cortés-LLamas, S.; Muñoz-Hernández, M.A.; García-Montalvo, V.; Honorato, E.; Silvestru, C. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 3743.
- [29] Afzaal, M.; Crouch, D.; Malik, A.; Motevalli, M.; O'Brien, P.; Park, J-H.; *J. Mater. Chem.*; **2003**, *13*, 639.
- [30] Darwin K.; Gilby, L.M.; Hodge, P.R. Piggott, B. *Polyhedron*, **1999**, *18*, 3729.
- [31] Toscano R.A., Carreon, G.; Valdés-Martínez J. *Monatsh. Chem.* **1992**, *123*, 391.
- [32] Cea-Olivares R.; Toscano, R.A.; Hernández-Ortega, S.; Novosad J.; García-Montalvo V.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1613.
- [33] Rees, W.S. Jr (Editor), *CVD of nonmetals*, VCH Publishers, Inc. N.Y. (USA), **1996**, 424 pp.
- [34] Nomura, R.; Fujii, S.; Kanaya, K.; Matsuda, H., *Polyhedron*, **1990**, *19*, 361.
- [35] Geizes, A.N. *Chem. Vap. Deposition*, **2000**, *6*, 155.
- [36] Cupertino, D.; Birdsall D.J.; Slawin A.M.Z.; Woollings J.D., *Inorganica Chimica Acta* **1999**, *290*, 1.
- [37] Gilby, L.M.; Piggott, B.; *Polyhedron*, **1999**, *18*, 1077.
- [38] Socrates, G; *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*; 3rd ed. ; John Wiley & Sons; UK; **2001**.
- [39] Moya, M; Resultados sin publicar.
- [40] Depulech, J.J.; *NMR of New Accessible Nuclei II*, Academic Press, N. Y. **1983**, 153.
- [41] Husebye, S., *Acta Chem. Scand.* **1966**, *20*, 51-56.
- [42] Tattershall, B.W., E. L. Sandham y W. Clegg, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 81-87.
- [43] Béreau, V. y J.A. Ibers, *Acta Crysta. Crystal Struct. Comm.* **2000**, *C56*, 584-586.
- [44] Portrezebowski, M. J., Blaszerzyk, J., Wieezorek, M.W. y Klinowski, J., *J. Phys Chem. A*, **1997**, *101*, 8077-8084.
- [45] Portrezebowski, M. J., Grossman, G., Blaszerzyk, J., Wieezorek, M.W., Sieler, J., Knopik, P. Y Komber, H., *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 4688 - 4695.

- [46] Cupertino, D.; Keyte R.; Slawin A.M.Z.; Williams D.J.; Woollings J.D., *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2695.
- [47] Gilby, L.M.; Piggott, B.; *Polyhedron*, **1999**, 18, 1077.
- [48] Emsley, J; Hall D., *Chemistry of phosphorous*, Harpe & Row Ltd., U.K., **1976**, Capt. 3.
- [49] Birdsall, D.J., J. Novosad, A.M.Z. Slawin. J.D. Woollings, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **2000**, 438.
- [50] Andras, M.T.; Duraj, S.S.; Hepp, A.F.; Fanwick P.E.; Bodmar, M.M. *J.Am.Chem. Soc.* **1992**, 114.786-787.
- [51] Sigil, M.; Schier, A.; Schimdtbauer, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 203-210.
- [52] Zhou, M., Xu, Y., Lam C-F., Leung, P-H., Koh, L-L. y Andy, H., *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 1572 – 1574.