



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS

*Síntesis de compuestos nitrogenados de galio a partir del ligante β -dicetiminato $HC[C(Me)N(Ar)]_2H$ (LH); Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃.*

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

DIEGO SOLIS IBARRA

MÉXICO D.F. 2008



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Prof.^a Martha Eva de los Ángeles Rodríguez Pérez

VOCAL: Prof.^a María de las Mercedes Margarita Meijueiro Morosini

SECRETARIO: Prof. Vojtech Jancik

1er. SUPLENTE: Prof. Juventino García Alejandre

2º SUPLENTE: Prof. Jorge Morgado Moreno

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: Laboratorio 1 – 1, Edificio A,
Instituto de Química, UNAM

ASESOR DEL TEMA:



Dr. Vojtech Jancik

SUSTENTANTE:



Diego Solis Ibarra

Ten confianza en ti mismo. En la inteligencia que te permitirá ser mejor de lo que ya eres y en el instinto de tu amor, que te abrirá a merecer la buena compañía.

Fernando Savater

*I no doubt deserved my enemies,
but I don't believe I deserved my friends.*

Walt Whitman

A mis abuelos: Olga, Yolanda, Antonio y Manuel

Agradecimientos

Mis más sinceros agradecimientos al **Dr. Vojtech Jancik** por todo el entusiasmo y conocimientos brindados; no sólo ha sido un gran asesor, sino un amigo y un guía.

A la Dra. Mónica M. Moya por todo el apoyo y la ayuda brindada.

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA-UNAM), por el financiamiento otorgado mediante los proyectos IN209706 y IN205108.

Se agradece a todo el personal del Instituto de Química, en especial a M. en C. Ma. de las Nieves Zavala Segovia por el apoyo en la obtención de los espectros de NMR, a la Q.F.B. Ma. del Rocío Patiño Maya (espectros de IR) y al Dr. Rubén Alfredo Toscano, por su colaboración en la obtención de las estructuras cristalinas por estudios de difracción de rayos-X.

A todos mis compañeros del laboratorio en particular a Paulina por toda su ayuda.

Agradecimientos también para mis compañeros y amigos de carrera que siempre me apoyaron: Ma. Rosa Mendoza, Inés Monte, Sofía Varela y finalmente a Rogelio Hernández.

A todos mis amigos que de lejos o de cerca me acompañaron y apoyaron durante todo el proceso. Son demasiados, sin embargo, no puedo dejar de mencionar a Andrea, Paulina, Carlos Probert, Jonas, Rodrigo y muy en especial a Rocío Castillo.

Finalmente quiero agradecer a mis padres y hermano que siempre me han apoyado con todo su cariño y confianza.

Tabla de contenidos

Abstract	8
Resumen	9
1 Introducción	10
2 Antecedentes	12
2.1 Compuestos nitrogenados de galio.....	12
2.2 Amidas de galio	12
2.3 Ligantes β -dicetiminato	14
2.4 Amidas de galio con Ligantes β -dicetiminato	16
3 Objetivos	17
4 Experimental	18
4.0 Procedimientos Generales.....	18
4.1 Síntesis de $\text{LGa}(\text{NH}\Phi)_2$ [1]	19
4.2 Síntesis de $\text{LGa}(\text{NHEt})_2$ [2]	20
4.3 Síntesis de $\text{LGa}(\text{NH}i\text{Pr})_2$ [3]	21
4.4 Síntesis de $\text{LGa}(\text{NH}n\text{Bu})_2$ [4]	22
4.5 Síntesis de $\text{LGaCl}(\text{NH}t\text{Bu})$ [5]	23
4.6 Síntesis de $\text{LGaCl}(\text{NHEt})$ [6]	23
4.7 Síntesis de $\text{LGa}(\text{OH})_2$	24
4.8 Síntesis de $\text{LGaCl}(\text{OH})$ [7]	25
5 Discusión y resultados	26
5.0 Consideraciones generales.....	26
5.0.1 Métodos de síntesis	26
5.0.2 Caracterización de los compuestos obtenidos	28
5.1 $\text{LGa}(\text{NH}\Phi)_2$ [1].....	30
5.1.1 Síntesis de $\text{LGa}(\text{NH}\Phi)_2$ [1]	30
5.1.2 Caracterización de $\text{LGa}(\text{NH}\Phi)_2$ [1]	31

5.1.3 Estructura molecular de $\text{LGa}(\text{NH}\Phi)_2$ [1 · 0.5 tolueno]	31
5.2 $\text{LGa}(\text{NH}\text{Et})_2$ [2]	33
5.2.1 Síntesis de $\text{LGa}(\text{NH}\text{Et})_2$ [2]	33
5.2.2 Caracterización de $\text{LGa}(\text{NH}\text{Et})_2$ [2]	34
5.2.3 Estructura molecular de $\text{LGa}(\text{NH}\text{Et})_2$ [2]	35
5.3 $\text{LGa}(\text{NH}/\text{Pr})_2$ [3].....	36
5.3.1 Síntesis de $\text{LGa}(\text{NH}/\text{Pr})_2$ [3]	36
5.3.2 Caracterización de $\text{LGa}(\text{NH}/\text{Pr})_2$ [3].....	37
5.3.3 Estructura molecular de $\text{LGa}(\text{NH}/\text{Pr})_2$ [3]	38
5.4 $\text{LGa}(\text{nBu})_2$ [4].....	39
5.4.1 Síntesis de $\text{LGa}(\text{NHnBu})_2$ [4].....	39
5.4.2 Caracterización de $\text{LGa}(\text{NHnBu})_2$ [4].....	40
5.4.3 Estructura molecular de $\text{LGa}(\text{NHnBu})_2$ [4].....	41
5.5 $\text{LGaCl}(\text{NH}t\text{Bu})$ [5].....	43
5.5.1 Síntesis de $\text{LGaCl}(\text{NH}t\text{Bu})$ [5].....	44
5.5.2 Caracterización de $\text{LGaCl}(\text{NH}t\text{Bu})$ [5].....	44
5.5.3 Estructura molecular de $\text{LGaCl}(\text{NH}t\text{Bu})$ [5].....	45
5.6 $\text{LGaCl}(\text{NH}\text{Et})$ [6].....	47
5.6.1 Síntesis de $\text{LGaCl}(\text{NH}\text{Et})$ [6].....	47
5.6.2 Caracterización de $\text{LGaCl}(\text{NH}\text{Et})$ [6].....	48
5.6.3 Estructura molecular de $\text{LGaCl}(\text{NH}\text{Et})$ [6].....	48
5.7 Pruebas de reactividad de los compuestos 1 – 6.....	50
5.7.1 Reactividad de los compuestos 1 – 4.....	50
5.7.2 Reactividad de los compuestos 5 – 6.....	51
5.8 $\text{LGaCl}(\text{OH})$ [7].....	52
5.8.1 Síntesis de $\text{LGaCl}(\text{OH})$ [7].....	52
5.8.2 Caracterización de $\text{LGaCl}(\text{OH})$ [7].....	52
5.8.2 Estructura molecular de $\text{LGaCl}(\text{OH})$ [7].....	53

6 Conclusiones55

7 Referencias.....57

8 Apéndices	61
8.1 Lista de Abreviaturas y Símbolos.....	62
8.2 Lista de compuestos sintetizados	63
8.3 Información cristalográfica	64

Abstract

The monomeric compounds $\text{LGa}(\text{NHR})_2$ ($\text{L} = \text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})]_2^-$; $\text{Ar} = 2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{R} = \text{Ph}$ [1], Et [2], $i\text{Pr}$ [3], $n\text{Bu}$ [4]), $\text{LGaCl}(\text{NHR}')$ ($\text{R}' = t\text{Bu}$ [5], Et [6]) and $\text{LGaCl}(\text{OH})$ [7] have been synthesized.

All seven compounds (1 – 7) were characterized by elemental analysis and common spectroscopic methods: IR, mass spectrometry, NMR and single X-ray structural analysis.

Although two different methods for the preparation of compounds 1 – 6 have been developed, the method starting from LGaCl_2 and lithium salts of the corresponding primary amine, has shown to be more efficient and cleaner than the adaptation of Roesky's method which uses LGaCl_2 , the corresponding amine and Arduengo's carbene as HCl scavenger.

Compounds 1 – 4 can be hydrolyzed in an almost quantitative yield to the previously reported $\text{LGa}(\text{OH})_2$, whereas the hydrolysis of 5 and 6 led to the novel compound $\text{LGaCl}(\text{OH})$ [7].

In a similar fashion, under the elimination of primary amines, compounds 1 – 6 can be used as precursors for novel gallium compounds, as the amide groups work as leaving groups that can be cleanly and easily removed from the reaction matrix.

Compounds 2 – 6 are the first fully characterized examples of monomeric gallium amides bearing the Ga-NH-alkyl moiety. Meanwhile 7 is the first reported example of a monomeric compound with both, an hydroxy and a chloride moiety attached to the same gallium atom.

Resumen

Se sintetizaron siete compuestos monoméricos de galio, cuatro compuestos del tipo $\text{LGa}(\text{NHR})_2$ ($\text{L} = \text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})]_2^-$; $\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{R} = \Phi$ [1], Et [2], $i\text{Pr}$ [3], $n\text{Bu}$ [4]), dos del tipo $\text{LGaCl}(\text{NHR}')$ ($\text{R}' = t\text{Bu}$ [5], Et [6]) y finalmente el compuesto $\text{LGaCl}(\text{OH})$ [7].

Los compuestos **1 – 7**, fueron caracterizados por análisis elemental y las técnicas espectroscópicas comunes: IR, espectrometría de masas (IE), RMN en solución (^1H , ^{13}C) y estudios de difracción de rayos X.

La síntesis de los compuestos **1 – 6** es posible mediante dos métodos diferentes. Sin embargo, el método que parte de LGaCl_2 y las sales de litio de aminas primarias es el que permite la obtención de los productos con mejor rendimiento y pureza en comparación con el método que usa la amina y un carbeno de Arduengo como aceptor de HCl.

Los compuestos **1 – 4** pueden ser hidrolizados de manera casi cuantitativa para producir el compuesto informado previamente, $\text{LGa}(\text{OH})_2$, mientras que **5 y 6** dan lugar al compuesto novedoso $\text{LGaCl}(\text{OH})$ [7].

Los compuestos **2 – 6** son los primeros ejemplos informados de compuestos monoméricos con un fragmento Ga-NH-alkilo terminal, y **7** es el primer compuesto monomérico conocido con los fragmentos OH y Cl en el mismo átomo de galio.

Finalmente la hidrólisis controlada de los compuestos **1 – 6** mostró que éstos pueden ser utilizados como materias primas en la obtención de compuestos novedosos de galio, ya que los grupos amidos pueden funcionar como grupos salientes que se pueden remover del seno de la reacción de manera fácil y limpia.

1 Introducción

La poca estabilidad y la escasez de precursores comerciales adecuados han provocado que los estudios con este metal se encuentren limitados a reacciones con reactivos organometálicos de galio (GaMe_3 y GaEt_3) y halogenuros de galio (GaCl_3 , GaBr_3 , GaI_3).^[18, 47, 48] Además, los productos obtenidos sólo en raras ocasiones han sido utilizados en reacciones posteriores.

Los compuestos nitrogenados de galio, se utilizan para diversas aplicaciones, entre ellas: catálisis,^[1] precursores para sulfitos de galio,^[2] materiales para dispositivos emisores de luz (LEDs),^[3 - 6] y en diversos medicamentos;^[7] por ejemplo en algunos anticancerígenos^[8] y otros para controlar el virus de inmunodeficiencia humana (VIH).^[9, 10]

Sin embargo, actualmente, la razón principal de estudiar compuestos nitrogenados de elementos galio, se debe a su posible uso como precursores de nitruro de galio (GaN).^[2, 11]

El nitruro de galio (GaN) ha mostrado ser un semiconductor con aplicaciones prometedoras en la elaboración de diodos láser emisores de luz UV – azul; y en consecuencia para la elaboración de dispositivos electrónicos de altas temperaturas y sistemas de almacenamiento altamente denso de información.^[12 - 16] Las propiedades de este material dependen entre otros, del tamaño de partícula, su pureza y su arreglo cristalino. Sin embargo, hasta la fecha no se ha logrado obtener un control satisfactorio de las anteriores.^[17 - 19]

Hoy en día, el método principal para obtener nitruro de galio es mediante el depósito organometálico químico en fase vapor, usando como precursores trimetilgalio y amoniaco a temperaturas superiores a los 900°C .^[20, 21] Esta técnica no permite obtener materiales suficientemente

homogéneos, en gran medida, debido a que los precursores que contienen enlaces Ga–C producen nitruro de galio contaminado con restos de carbón. Es por esto que investigaciones recientes se han enfocado en buscar precursores que a través de termólisis o amonólisis, puedan producir nitruro de galio de tamaño, forma y calidad controlable. Los principales candidatos como nuevos precursores, son compuestos que contengan galio enlazado únicamente a nitrógeno, pues probablemente éstos permitan obtener nitruro de galio de mejor calidad, de manera más económica y/o de una forma más ecológica.

A pesar de que los compuestos monoméricos son preferibles dada su volatilidad y la homogeneidad de sus reacciones posteriores; la alta reactividad y la tendencia a oligomerizar de los compuestos de galio ha dificultado la obtención de dichos precursores, por lo que hasta la fecha se han encontrado principalmente de tipo oligoméricos.^[22 – 24]

Recientemente fue informada la primera diamida monomérica de galio, la cual presenta una reactividad selectiva y favorable ante reacciones de protonólisis, lo que la hace un reactivo ideal para el desarrollo de nuevos compuestos con galio. Desafortunadamente, la síntesis de la diamida implica trabajar con amoníaco líquido además del uso de un costoso carbeno, por lo que hasta la fecha no se han investigado reacciones posteriores con este compuesto.^[33]

Es por esto que decidimos sintetizar amidas de galio, usando aminas primarias como precursores, ya que este tipo de compuestos podrían ser utilizados como precursores para el desarrollo de nuevos compuestos con galio.

2 Antecedentes

2.1 Compuestos nitrogenados de galio

Hasta la fecha existen alrededor de 60 compuestos caracterizados estructuralmente, con un átomo de galio enlazado únicamente a nitrógenos. Estos compuestos son en su mayoría compuestos oligoméricos o compuestos de coordinación, principalmente con ligantes del tipo porfirinas o bipyridinas (figura 1).^[59 – 63]

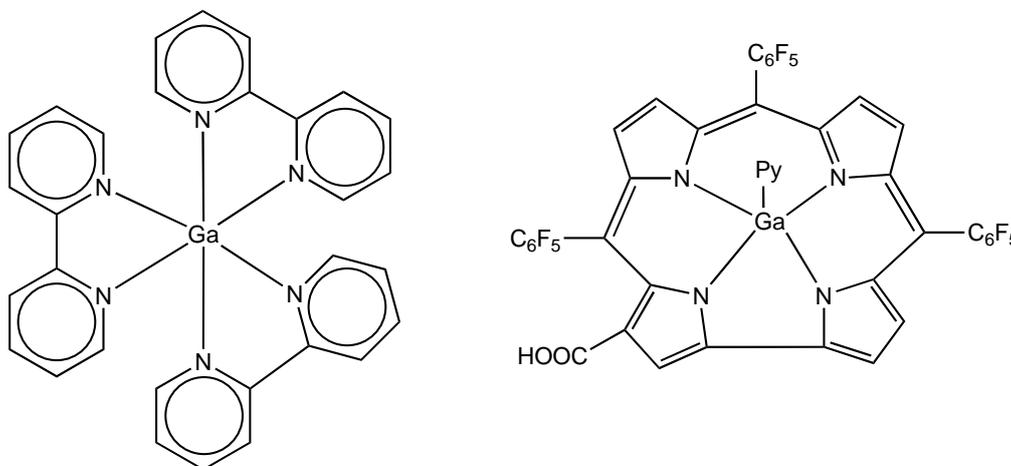


Figura 1. Ejemplos de compuestos de galio enlazado únicamente a nitrógeno.

Además, no han sido informados compuestos de galio enlazados a cuatro nitrógenos que contengan fragmentos NH–alquilo o compuestos con un átomo de cloro y aminas primarias unidos al átomo de galio.

2.2 Amidas de galio

Las amidas de galio son compuestos altamente reactivos, sensibles a la humedad y con una fuerte tendencia a oligomerizarse a través de enlaces Ga–N; por lo que, los intentos por hacer amidas de galio a partir de aminas primarias han llevado principalmente a la obtención de oligómeros, por ejemplo: $[(t\text{BuNH})_2\text{Ga}(\mu\text{-N(H)}t\text{Bu})]_2$ ó $(\Phi\text{Ga})_7(\text{NHMe})_4(\text{NMe})_5$ (figura 2).^[18, 22 – 28]

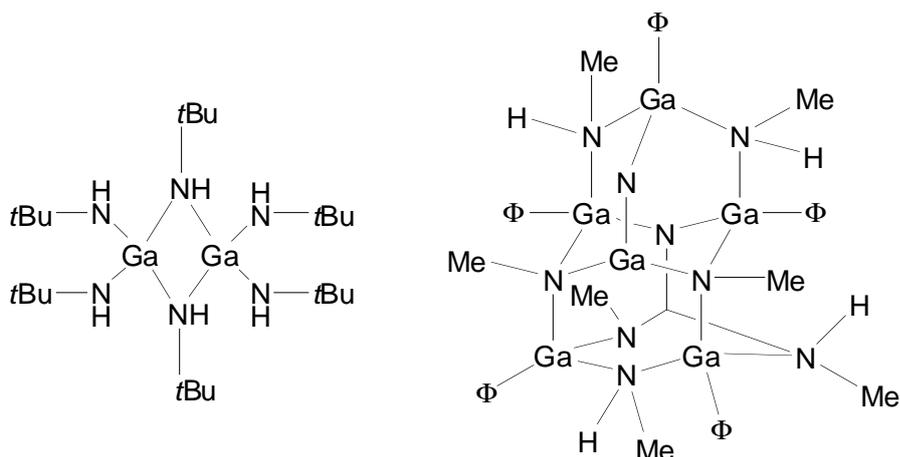


Figura 2. Ejemplos de amidas de galio con aminas primarias

El tamaño de los oligómeros suele ser determinado por el impedimento estérico de los sustituyentes en el átomo de galio, es por esto que los informes existentes de amidas monoméricas de galio son muy escasos y sólo ha sido posible estabilizarlas mediante el uso de sustituyentes voluminosos.^[23, 24]

Hasta la fecha existen informes de no más de 20 amidas monoméricas de galio. De éstas sólo cinco contienen aminas primarias: cuatro son de naturaleza aromática (figura 3) y una de ellas contiene el fragmento trimetilsilil.^[23, 29 - 31] De tal manera que no se conocen ejemplos de amidas primarias monoméricas de galio con el fragmento alquílico.

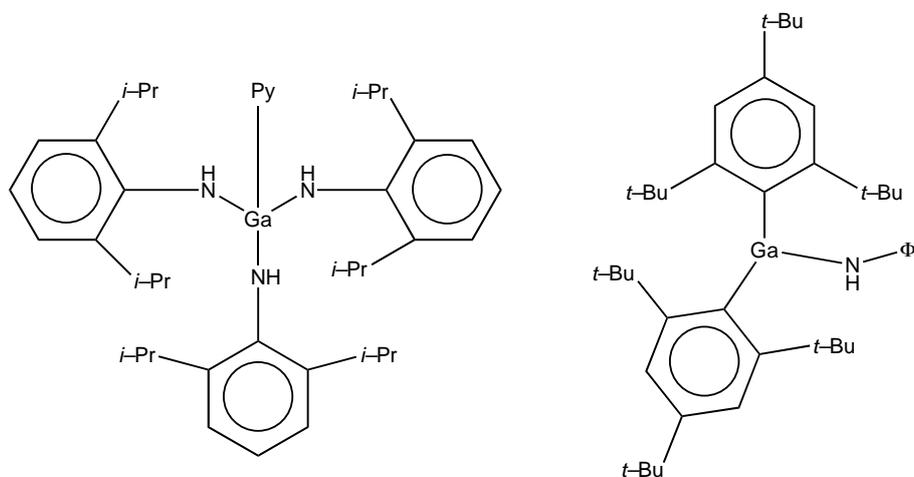


Figura 3. Ejemplos de amidas primarias monoméricas de galio.

2.3 Ligantes β -dicetiminato

Debido a que los compuestos de galio son generalmente lábiles y difíciles de obtener, es necesario utilizar técnicas Schlenk y de caja guantes, además de un ligante con las características adecuadas que permita conferir a los nuevos compuestos estabilidad electrónica y termodinámica; así como cierto impedimento estérico que evite la formación de oligómeros.

Los primeros complejos metálicos con ligantes del tipo β -dicetiminato (Figura 4) fueron informados a finales de los años sesentas,^[34, 35] pero no fue sino hasta mediados de los noventas que fue reconocida su funcionalidad como ligantes auxiliares, debido al enlace fuerte que forman con el metal que coordinan y a su excepcional capacidad de modular los requerimientos electrónicos y estéricos del centro metálico (principalmente mediante la variación de R').^[36 - 43]

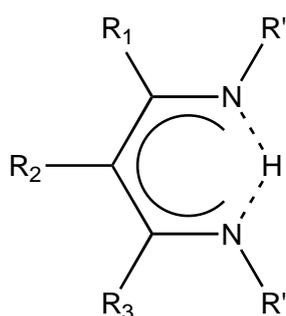


Figura 4

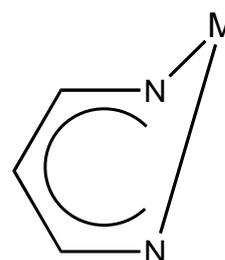


Figura 5

Se conocen diversos modos de coordinación para ligantes β -dicetiminato en complejos metálicos, sin embargo la principal manera es la N,N' quelato, con el metal fuera del plano formado por el anillo NCCCN (Figura 5).

En particular, el ligante β -dicetiminato $\text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})]_2\text{H}$ (LH); Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃ (Figura 6) ha mostrado ser ideal para el tipo de funciones deseadas en este proyecto, ya que tiende a conferir estabilidad termodinámica y electrónica a los centros metálicos que coordina, lo que ha llevado a la obtención de diversos y novedosos compuestos. Entre ellos el primer compuesto monomérico de aluminio en el estado de oxidación +I,^[44]

también uno de los pocos con galio en el mismo estado de oxidación,^[45] así como la primera diamida monomérica de galio,^[46] etc.^[40] Además de todo lo anterior es importante mencionar que este ligante puede ser sintetizado en gran escala, en pocos pasos y, aún mas importante, de manera económica.

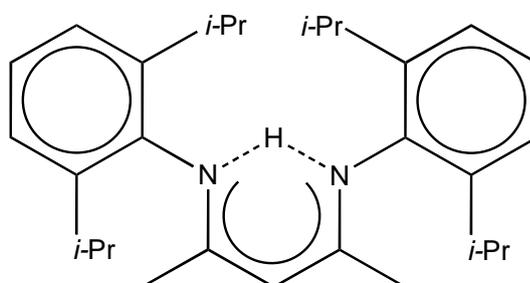
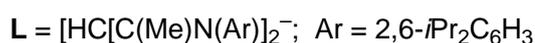
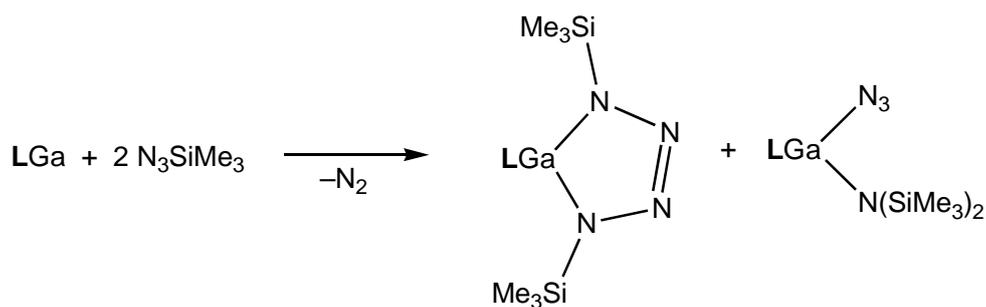


Figura 6

2.4 Amidas de galio con Ligantes β -dicetiminato

Hasta la fecha han sido informadas tres distintas amidas de galio con ligantes β -dicetiminato, todas éstas con el ligante **L**. Los dos primeros fueron obtenidos por Power y colaboradores mediante la reacción de **LGa** (uno de los pocos compuestos monoméricos con galio en estado de oxidación +I) con dos equivalentes de trimetil-silil azida para obtener el tetrazol y la amina/azida correspondientes (esquema 1).^[64]



Esquema 1

Sin embargo esta síntesis presenta el problema de tener que trabajar con **LGa** que es difícil de obtener y además de que la reacción da lugar a ambos productos.

La otra amida con ligantes β -dicetimidato: $\text{LGa}(\text{NH}_2)_2$ es también la única diamida monomérica de galio reportada hasta el momento y fue aislada e informada por Roesky y colaboradores. Dicho compuesto, se obtuvo a través de la reacción de LGaCl_2 con amoníaco líquido, en presencia del carbeno heterocíclico de Arduengo^[32] ($\text{C}[\text{N}(\text{mes})\text{CH}]_2$), como aceptor del HCl desprendido en la reacción.^[33]

La diamida presenta una reactividad selectiva y favorable ante reacciones de protonólisis, lo que la hace un reactivo ideal para el desarrollo de nuevos compuestos con galio. Desafortunadamente la síntesis de la diamida es difícil y costosa, por lo que hasta la fecha no se han investigado reacciones posteriores de este compuesto.^[33]

3 Objetivos

Los objetivos del presente trabajo son los siguientes:

1. Desarrollar estrategias sintéticas dirigidas a la obtención y purificación de compuestos nitrogenados de galio con fórmula general $\text{LGa}(\text{NHR})_2$ y $\text{LGaCl}(\text{NHR})$ a partir de LGaCl_2 y aminas primarias.
2. Probar la reactividad de los compuestos obtenidos, para así corroborar su posible uso como precursores para el desarrollo de compuestos con galio.
3. Caracterizar estructuralmente los compuestos obtenidos mediante técnicas espectroscópicas (RMN, espectrometría de masas, IR y estudios de difracción de rayos-x de monocristal) y físicas (análisis elemental y p.f).

4 Experimental

4.0 Procedimientos Generales

Las materias primas: NH_2R ($\text{R} = \Phi, i\text{Pr}, n\text{Bu}, t\text{Bu}, 2,6-i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$), la solución 2.0 M de EtNH_2 en THF, $n\text{-BuLi}$, MeLi , acetilacetona y GaCl_3 fueron adquiridas en Sigma – Aldrich Co. utilizándose sin purificación adicional, con la excepción de las aminas utilizadas NH_2R ($\text{R} = \Phi, i\text{Pr}, n\text{Bu}, t\text{Bu}$) que fueron secadas y destiladas previo a su uso (CaH_2).

Los precursores LH y LGaCl_2 ($\text{L} = [\text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})]^-_2$; $\text{Ar} = 2,6-i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$), el carbeno heterocíclico de Arduengo ($\text{C}(\text{N}t\text{BuCH})_2$) y la sal de litio de la terbutilamina fueron obtenidos de acuerdo con las técnicas informadas en la literatura.^[32, 46, 53, 55]

Los disolventes utilizados fueron secados y destilados previo a su uso: tolueno, THF y éter etílico (Na/benzofenona), el diclorometano y el hexano fueron previamente desulfurados usando $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{conc})}$, para luego ser secados y destilados (CaH_2 Na/benzofenona respectivamente). El benceno deuterado fue secado usando aleación K_2Na y destilado a presión reducida por diferencia de temperatura a $-179\text{ }^\circ\text{C}$ en una línea corta Swagelok.

Todas las reacciones y el manejo de reactivos fueron hechas bajo atmósfera inerte de nitrógeno o argón, usando técnicas Schlenk o de caja de guantes. Todo el material de vidrio fue secado a $150\text{ }^\circ\text{C}$ por al menos 24 h, ensamblado en caliente y enfriado al vacío antes de su uso.

Los espectros de RMN ^1H (300 MHz) y ^{13}C (75.5 MHz) fueron adquiridos en un equipo JEOL ECLIPSE GX300 a 293 K, usando las señales residuales del disolvente no deuterado como referencia interna. La caracterización de los compuestos por espectroscopía de IR se realizó en un espectrómetro FT IR Bruker Tensor 27 con una ventana de 4000 a 350 cm^{-1} y en forma de pastilla de KBr . Para la caracterización por espectrometría de masas, se

utilizó la técnica de impacto electrónico, en un equipo JMS-AX505HA (70 eV). Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Mel–Temp II, con un termoregistrador digital Fluke 51 K/J.

Los análisis elementales fueron realizados en un analizador elemental marca Exeter Analytical Inc. Modelo CE-440.

Los datos cristalográficos fueron obtenidos usando un difractómetro de tres círculos Bruker, equipado con un detector de área SMART Apex CCD, y radiación monocromática MoK_α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). La resolución primaria fue encontrada usando métodos directos (SHELXS-97),^[57] y los modelos fueron refinados de todos los datos por el método de diagonalización de mínimos cuadrados en F^2 usando SHELXL-97.^[58]

4.1 Síntesis de $\text{LGa}(\text{NH}\Phi)_2$ [1]

0.35 mL (3.84 mmol) de anilina fueron disueltos en THF anhidro (15 mL), se agregó bajo agitación una disolución de *n*BuLi en hexano (2.0 M, 1.9 mL, 3.8 mmol) a -78°C . La solución resultante se dejó alcanzar temperatura ambiente y se continuó con la agitación por media hora. Todo el tiempo el matraz fue conectado a un burbujeador para liberar el butano formado durante la reacción. La disolución obtenida con la sal de litio de la anilina, se agregó por medio de una cánula a una disolución de LGaCl_2 (1.0 g, 1.80 mmol) en THF (15 mL) a -78°C . La mezcla de reacción se dejó alcanzar temperatura ambiente. Después de 12 horas en agitación se obtuvo una solución ligeramente naranja, a la cual se le removieron todos los volátiles. El sólido amarillo resultante fue disuelto en tolueno y filtrado. Entonces se eliminó el tolueno, para luego suspender el producto crudo en hexano frío y filtrarlo. Después de secar al vacío se obtuvo un sólido amarillo palido.

^1H RMN (300 MHz, C_6D_6 , 25°C , TMS) δ 1.03 (d, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz), 1.19 (d, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz), 1.54 (s, 6H, CH_3), 3.32 (sept, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz), 4.98 (s, 1H, $\gamma\text{-CH}$), 6.16 (br, 2H, NH), 6.57 (br s, 2H, $p\text{-}\Phi\text{-H}$) 7.05 – 7.08 ppm (m, 6H, m , $p\text{-Ar-H}$), 7.12–7.15 ppm (m, 8H, o,m

Φ -H).

^{13}C (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS) δ 23.2 (CH_3), 24.3, 24.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 95.9 (γ -CH), 114.9 (p -C of Φ), 116.0 (i -C of Φ), 124.5, 128.3 (o , m -C de Ar), 128.8, 129.0, 140.2 (o , m , p -C de Φ), 144.4 (i -C de Ar), 169.8 ppm (C=N).

Rendimiento: 0.89 g, 74 %

P.f. 218–220 °C.

EI-MS: m/z (%) 670 (6) $[\text{M}]^+$, 578 (100) $[\text{M}-\text{NHC}_6\text{H}_5]^+$, 487 (52) $[\text{M}-(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2]^+$.

IR (pastilla KBr) $\tilde{\nu}$ 3380 cm^{-1} (w, $\tilde{\nu}$ NH).

Análisis elemental: Exp. C: 72.9, H: 7.8, N: 8.0; Teo. C: 73.32; H, 7.95; N, 8.34.

4.2 Síntesis de $\text{LGa}(\text{NHEt})_2$ [2]

Una disolución de MeLi en dimetoxietano (3.0 M, 1.25 mL, 3.7 mmol) fue disuelta en THF (15 mL), luego se añadió lentamente, con agitación y a baja temperatura (-78°C) una disolución de etilamina (5.0 mL, 2.0 M en THF, 10.0 mmol). La mezcla de reacción se dejó alcanzar temperatura ambiente y luego se transfirió a través de una cánula a una disolución fría de LGaCl_2 (1.00 g, 1.80 mmol en 15 mL de THF). Se permitió que la disolución alcanzara temperatura ambiente y luego se dejó agitando por dos horas más. Una vez transcurrido el tiempo se removieron los volátiles, se disolvió el producto en hexano y se filtró a través de celita para eliminar el cloruro de litio. Finalmente se eliminó el hexano para así obtener el producto en forma de un sólido blanco.

^1H RMN (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS) δ -0.27 (t, 2H, NH, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz), 0.95 (t, 3H, NHCH_2CH_3 , $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz), 1.21 (d, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz), 1.42 (d, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz), 1.56 (s, 6H, CH_3), 2.90 (d cuart, 2H, NHCH_2CH_3 , $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz), 3.55 (sept, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz,

$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.71 (s, 1H, γ -CH), 7.05-7.15 ppm (m, 6H, *m*, *p*-Ar-*H*).

^{13}C (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS) δ 21.7 (NHCH₂CH₃), 23.4 (CH₃), 24.7, 25.4 (CH(CH₃)₂), 28.1 ((CH(CH₃)₂), 40.9 (NHCH₂), 95.9 (γ -CH), 124.3, 126.9 (*m*, *p*-C de Ar), 141.9 (*i*-C de Ar), 144.4 (*o*-C de Ar), 169.1 ppm (C=N).

Rendimiento: 0.77 g, 75.3 %

P.f. 156–158 °C.

EI-MS: *m/z* (%) 573 (3) [M-H]⁺, 530 (100) [M-NHEt]⁺.

IR (pastilla KBr) $\tilde{\nu}$ 3381 cm^{-1} (w, $\tilde{\nu}$ NH).

4.3 Síntesis de LGa(NH*i*Pr)₂ [3]

Se utilizó el mismo procedimiento de síntesis y purificación que el utilizado para **2**, usando 1 mL (11.7 mmol) de isopropilamina. Se obtuvo un sólido ligeramente amarillo.

^1H RMN (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS) δ -0.13 (d, 2H, NH, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz), 0.98 (d, 12H, (CH₃)₂CHN, $^3J_{\text{H-H}} = 6.0$ Hz) 1.20 (d, 12H, CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz), 1.40 (d, 12H, CH-(CH₃)₂, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz), 1.52 (s, 6H, CH₃), 3.22 (d sept, 2H, NCH(CH₃)₂, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz), 3.65 (sept, 4H, CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz), 4.79 (s, 1H, γ -CH), 7.05–7.15 ppm (m, 6H, *m*, *p*-Ar-*H*).

^{13}C (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS) δ 23.7 (CH(CH₃)₂), 24.5, 25.4 (CH(CH₃)₂), 27.8 (NCH(CH₃)₂), 28.8 (CH₃), 45.6 (N-CH), 96.8 (γ -CH), 123.6, 124.2, 125.0, 126.6, 144.2 (*i*, *o*, *m*, *p*-C de Ar), 169.1 ppm (C=N).

Rendimiento: 0.69 g, 63.9 %

EI-MS: *m/z* (%) 601 (2) [M-H]⁺, 573 (5) [M-CH₃CH₂]⁺, 544 (100) [M-NH*i*Pr]⁺.

P.f. 152–154 °C.

IR (pastilla KBr) $\tilde{\nu}$ 3371 cm^{-1} (w, $\tilde{\nu}$ NH).

Análisis elemental: Exp. C: 69.0, H: 9.3, N: 9.1; Teo. C: 69.65; H, 9.52; N, 9.28.

4.4 Síntesis de $\text{LGa}(\text{NH}n\text{Bu})_2$ [4]

Se utilizó el mismo procedimiento utilizado para la síntesis y purificación de **2**, partiendo de 0.5 mL (5.1 mmol) de *n*-butilamina.

^1H RMN (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS) δ -0.16 (t, 2H, NH, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz), 0.84 (t, 3H, $\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz), 1.22 (d, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz), 1.43 (d, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz), 1.56 (s, 6H, CH_3), 2.87 (d trip, 2H, NHCH_2CH_3 , $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz), 3.56 (sept, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz), 4.72 (s, 1H, $\gamma\text{-CH}$), 7.05–7.15 ppm (m, 6H, *m*, *p*-Ar-*H*). Las señales de dos de los CH_2 del butilo no fueron observadas.

^{13}C (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS) δ 14.5 ($\text{HN}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 20.6 ($\text{HN}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 23.4 (CH_3), 24.7, 25.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 38.9 ($\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{Et}$), 46.5 (NHCH_2nPr), 96.1 ($\gamma\text{-CH}$), 124.3, 126.9 (*m*, *p*-C de Ar), 142.0 (*i*-C de Ar), 144.3 ($\sigma\text{-C}$ de Ar), 169.2 ppm (C=N).

Rendimiento: 0.65 g, 57.6 %

P.f. 101–102°C.

EI-MS: *m/z* (%) 558 (100) $[\text{M}-\text{NH}n\text{Bu}]^+$, 544 (83) $[\text{M}-\text{H}(\text{NH}n\text{Bu})_2]^+$.

Análisis elemental: Exp. C: 69.0, H: 9.4, N: 8.3; Teo. C: 70.36; H, 9.73; N, 8.87.

IR (pastilla KBr) $\tilde{\nu}$ 3379 cm^{-1} (w, $\tilde{\nu}$ NH).

4.5 Síntesis de $\text{LGaCl}(\text{NH}t\text{Bu})$ [5]

1.00 g (1.80 mmol) de LGaCl_2 y 0.20 g (2.4 mmol) de sal de litio de *ter*butilamina ($\text{LiNHC}(\text{CH}_3)_3$), se disolvieron a -78 °C con 20 mL de THF. La disolución se dejó alcanzar temperatura ambiente y agitar por 12 horas más.

Se eliminaron todos los volátiles y se disolvió el sólido resultante en pentano, se filtró usando celita para así eliminar el LiCl y el exceso de la sal de litio. Finalmente se eliminó el pentano para así obtener el producto como un sólido blanco.

^1H RMN (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS) δ -0.03 (bs, 1H, NH), 0.88 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}$), 1.03 (d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz), 1.19 (d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz), 1.42 (d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz), 1.53 (d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz), 1.55 (s, 6H, CH_3), 3.31 (sept, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz), 3.78 (sept, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz), 4.79 (s, 1H, $\gamma\text{-CH}$), 7.05-7.15 ppm (m, 6H, *m*, *p*-Ar- H).

^{13}C NMR (C_6D_6 , 25 °C, TMS) δ 23.7, 24.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.7, 24.8, 26.6, 28.0, ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.0 (CH_3), 34.2 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 49.9 ($\text{N-C}(\text{CH}_3)_3$), 96.7 ($\gamma\text{-CH}$), 123.9, 125.3, 127.6, 140.3, 143.4, 145.9 (*i*, *o*, *m*, *p*-C de Ar), 169.6 ppm (C=N).

Rendimiento: 0.90 g 82 %

P.f. 225–230 °C.

EI-MS: m/z (%) 595 (9) $[\text{M}]^+$, 580 (10) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 523 (100) $[\text{M}-\text{NHtBu}]^+$.

IR (pastilla KBr) $\tilde{\nu}$ 3338 cm^{-1} (w, $\tilde{\nu}$ NH).

Análisis elemental: Exp. C: 66.5, H: 8.5, N: 6.6; Teo. C: 66.62; H, 8.69; N, 7.06.

4.6 Síntesis de LGaCl(NHEt) [6]

Se utilizó el mismo método que el utilizado para la síntesis y caracterización de **2**, usando 0.6 mL (1.80 mmol) de la disolución 3.0 M de MeLi en dietoximetano y 2.5 mL de disolución 2.0M en THF de etilamina.

^1H RMN (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS) δ -0.02 (t, 1H, NH, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz) 0.60 (t, 3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}$, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz) 1.07 (d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz), 1.21 (d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz), 1.38 (d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz), 1.54

(d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz), 1.55 (s, 6H, CH_3), 2.64 (quint, 2H, NHCH_2CH_3 , $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz), 3.28 (sept, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz), 3.78 (sept, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz), 4.81 (s, 1H, $\gamma\text{-CH}$), 7.05–7.17 ppm (m, 6H, m, p-Ar-H);

^{13}C NMR (C_6D_6 , 25 °C, TMS) δ 23.5, 24.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.5, 24.8, 26.8, 28.1, ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.6 (CH_3), 29.0 (NCH_2CH_3), 39.7 (N- CH_2), 96.8 ($\gamma\text{-CH}$), 123.5, 123.9, 127.7, 140.1, 143.5, 145.7 (i, o, m, p-C de Ar), 170.0 ppm (C=N).

Rendimiento: 0.83 g, 82 %

P.f. 80–82 °C.

El-MS: m/z (%) 567 (6) [M],⁺ 550 (14) [M- CH_3],⁺ 507 (100) [M-NHEt- CH_3].⁺

IR (pastilla KBr) $\tilde{\nu}$ 3335 cm^{-1} (w, $\tilde{\nu}$ NH).

Análisis elemental: Exp. C: 66.1, H: 8.4, N: 7.1; Teo. C: 65.68; H, 8.35; N, 7.41.

4.7 Síntesis de $\text{LGa}(\text{OH})_2$

Se disolvieron 0.5 g (0.87 mmol) del compuesto **2** en 15 mL de hexano, luego se agregó bajo agitación y manteniendo la temperatura a -94 °C una disolución de agua en THF (0.5 M, 3.5 mL, 1.8 mmol). Se dejó agitar por 12 horas, durante las cuales el producto comenzó a precipitar. Luego se redujo el volumen a presión reducida de disolvente, se filtró en frío y se lavó una vez con hexano frío para así obtener el producto $\text{LGa}(\text{OH})_2$ en forma de un sólido blanco.

Rendimiento: 0.39 g, 86 %

Los datos espectroscópicos coinciden con los previamente informados.^[33]

4.8 Síntesis de $\text{LGaCl}(\text{OH})$ [7]

El compuesto **5** (0.45 g, 0.76 mmol), se disolvió en tolueno (15 mL), luego se le agregó bajo agitación y manteniendo la temperatura a -73 °C, una

disolución de agua en THF (1.0 M, 0.7 mL). Se dejó agitar por dos horas y se eliminó el material volátil para así obtener un sólido amarillo pálido como producto.

^1H RMN (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS) δ 0.18 ppm (s, 1H, OH), 1.10 (d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz), 1.14 (d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz), 1.43 (d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz), 1.52 (d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz), 1.56 (s, 6H, CH_3), 3.45 (sept, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz), 3.44 (sept, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz), 4.74 (s, 1H, $\gamma\text{-CH}$), 7.08–7.15 ppm (m, 6H, *m*, *p*-Ar-H).

^{13}C NMR (C_6D_6 , 25 °C, TMS) δ 23.5, 24.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.9, 25.5, 28.6, 28.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.6 (CH_3), 96.2 ($\gamma\text{-CH}$), 124.5, 124.6, 124.8, 124.9, 128.4, 144.8 (*i*, *o*, *m*, *p*-C de Ar), 170.4 ppm (C=N).

Rendimiento: 0.28 g, 70 %

P.f. 194–196 °C.

IR (pastilla KBr) $\tilde{\nu}$ 3367 cm^{-1} ($\tilde{\nu}$ OH).

5 Discusión y resultados

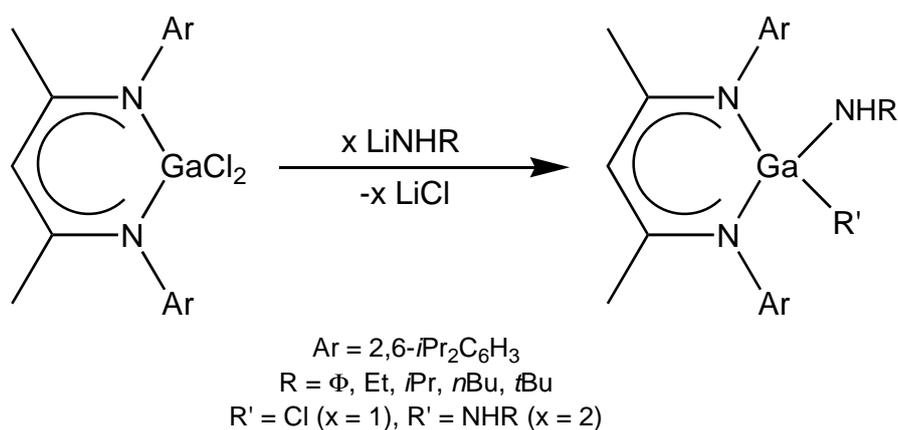
En este trabajo sintetizaron y caracterizaron en total siete nuevos compuestos, de los cuales cuatro son compuestos del tipo $\text{LGa}(\text{NHR})_2$ ($\text{L} = \text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})]_2^-$; $\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{R} = \Phi$ [1], Et [2], $i\text{Pr}$ [3], $n\text{Bu}$ [4]) dos del tipo $\text{LGaCl}(\text{NHR}')$ ($\text{R}' = t\text{Bu}$ [5], Et [6]) y finalmente el compuestos $\text{LGaCl}(\text{OH})$. En las secciones siguientes se discutirá acerca de la síntesis, caracterización y la reactividad de estos compuestos (1 – 7).

5.0 Consideraciones generales

5.0.1 Métodos de síntesis

Durante el desarrollo de este trabajo se encontraron dos métodos para la obtención de los productos 1 – 6, el método de la sal de litio y el método del carbeno.

El método de la sal de litio o metátesis, consiste en la reacción de LGaCl_2 con la sal de litio de la amina correspondiente, para así obtener el producto deseado y cloruro de litio como subproducto (esquema 2).

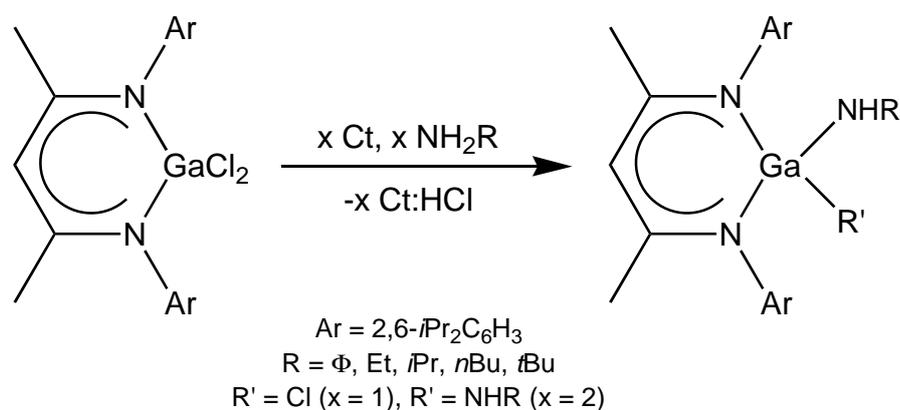


Esquema 2. Método de la sal de litio o metátesis

El principal inconveniente de este método es que la mayoría de las sales de litio de las aminas primarias aquí utilizadas son extremadamente reactivas y

en general no es posible aislarlas, lo que dificulta su cuantificación y manejo.

El segundo método, o método del carbeno, es una modificación del utilizado previamente por Roesky y colaboradores para la síntesis de $\text{LAl}(\text{NH}_2)_2$ ^[49] y que más tarde fue también utilizado para la síntesis de $\text{LGa}(\text{NH}_2)_2$.^[45] Éste consiste en la reacción de LGaCl_2 y la amina primaria, en presencia del carbeno heterocíclico de Arduengo ($\text{Ct} = \text{C}[\text{N}(\text{tBu})\text{CH}]_2$)^[32] como aceptor del HCl generado en la reacción (Esquema 3).



Esquema 3. Método del carbeno

El método anterior tiene el inconveniente de que el carbeno propicia la generación de subproductos tales como $\text{LGa}(\text{OH})_2$ ^[45] ó $\text{LGaCl}(\text{OH})$ (**7**) ante la presencia de trazas de humedad; además de que el carbeno es costoso y difícil obtener y purificar.

Por medio de ambos métodos es posible obtener los compuestos **1** – **6**, sin embargo, el método más apropiado dada la disponibilidad y las propiedades físicas y químicas de las materias primas, el costo (tiempo y dinero) de la síntesis, la calidad final del producto y el rendimiento obtenido, es el método de la sal de litio.

También es importante hacer notar que todos los compuestos aquí sintetizados son sensibles a la humedad, por lo que la totalidad de la síntesis y de la manipulación de éstos, fue realizada bajo una atmósfera anhidra de nitrógeno o argón, usando técnicas Schlenk y de caja de guantes.

5.0.2 Caracterización de los compuestos obtenidos

Los compuestos **1 – 7** fueron caracterizados por medio de análisis elemental y las técnicas espectroscópicas de IR, RMN en disolución (^1H , ^{13}C), espectrometría de masas (IE) y estudios de difracción de rayos-X.

Todos los espectros de RMN ^1H , de los compuestos **1 – 7** presentan las señales características del ligante (**L**). Éstas serán discutidas a continuación de manera general, y así, en las secciones posteriores se discutirá sobre las señales correspondientes a los fragmentos representativos de cada molécula.

A través de los desplazamientos químicos de los protones del ligante en resonancia de ^1H , es posible conocer la naturaleza de los productos obtenidos, es decir, si la materia prima (LGaCl_2) reacciona completamente, cuantos productos de reacción se obtienen, así como el tipo de sustitución del átomo de galio (sustitución simétrica o asimétrica).

Las señales correspondientes al ligante consisten de dos o cuatro dobletes (señal E, figura 6), entre δ 1.19 y 1.42 ppm y uno o dos septupletes (señal C, figura 7), entre δ 3.28 y 3.78 ppm, para los compuestos simétrica y asimétricamente sustituidos respectivamente. Estas señales fueron asignadas a los protones de los grupos isopropilo.

La siguiente señal es un singulete entre δ 1.52 y 1.56 ppm (señal D, figura 7), atribuida a los protones de los grupos metilo que se encuentran unidos al anillo heterocíclico ($\text{Ga-N-C(Me)-CH-C(Me)-N}$).

El protón del *CH* en el heterociclo, generalmente conocido como el protón γ (gama), genera una señal entre δ 4.71 y 4.98 ppm (señal B, figura 7), que suele ser útil para corroborar la pureza del producto.

Finalmente, se observan las señales correspondientes a los protones aromáticos, éstas aparecen entre δ 7.05 y 7.20 ppm (señal A, figura 7) y en general su asignación más precisa es difícil y no contribuye en el análisis

estructural o del grado de pureza.

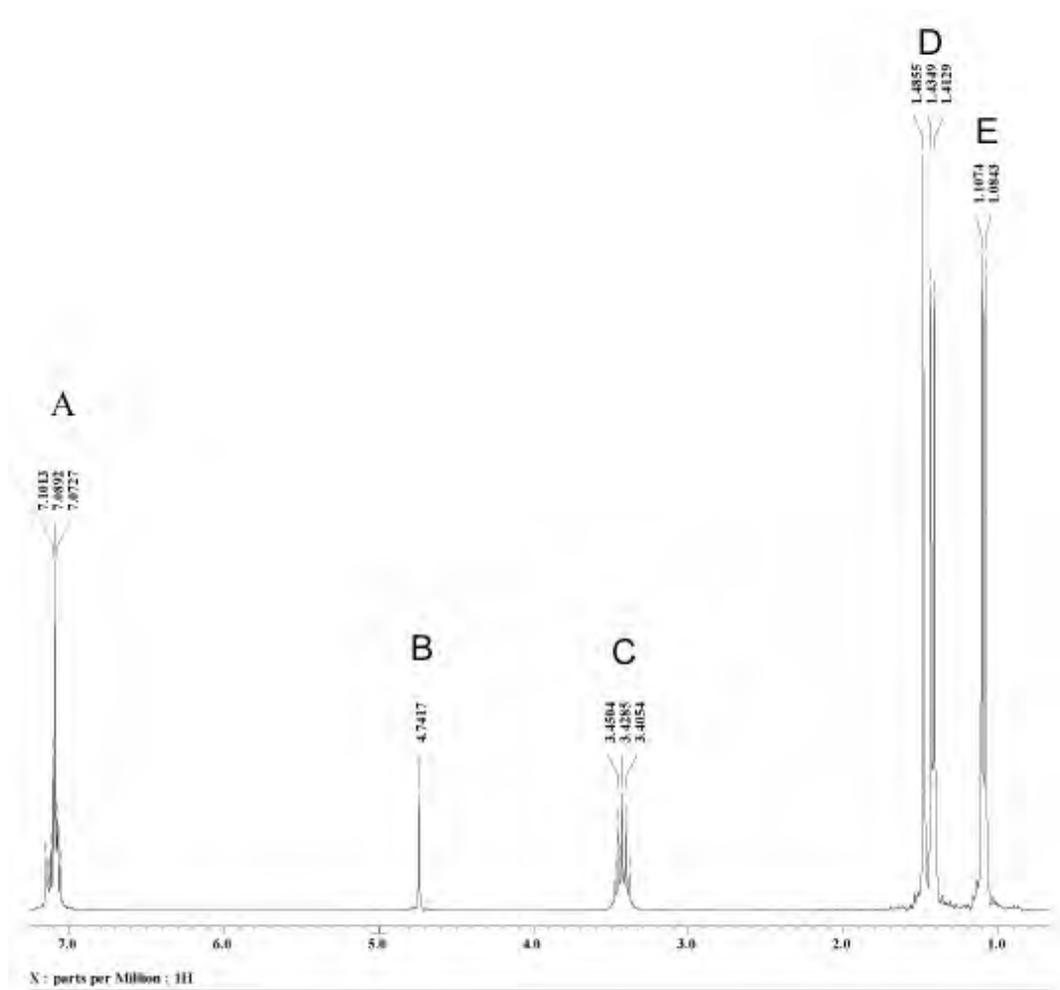
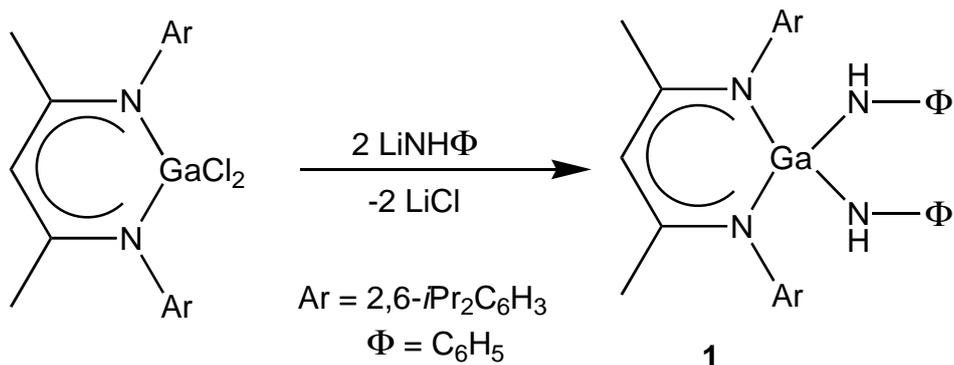


Figura 7. Espectro de ¹H RMN para LGaCl₂

5.1 LGa(NHΦ)₂ [1]

5.1.1 Síntesis de LGa(NHΦ)₂ [1]

El compuesto **1** fue preparado a partir de LGaCl₂ y la sal de litio de la anilina (LiNHC₆H₅). La sal de litio de la anilina es altamente reactiva, incluso se descompone en disolución a temperatura ambiente si no es estabilizada por algún agente coordinante (TMEDA o PMDETA por ejemplo).^[50, 51] Por lo tanto, es necesario prepararla a baja temperatura justo antes de utilizarla para posteriormente agregarla lentamente a una disolución fría de LGaCl₂ (esquema 4).



Esquema 4. Síntesis de **1**

La inestabilidad de la sal de litio de la anilina, aunada a que la acidez de la anilina es mayor que la de las aminas alifáticas, hace necesario, el uso de una base más débil (*n*BuLi en lugar de MeLi) para la obtención de su sal de litio.

El producto puede ser aislado fácilmente con un rendimiento del 74 % y con una buena pureza después de eliminar el cloruro de litio y de lavar en dos ocasiones con hexano frío.

El compuesto **1** es soluble en benceno, THF, diclorometano y éter etílico; pero insoluble en hexano y pentano.

5.1.2 Caracterización de $\text{LGa}(\text{NH}\Phi)_2$ [**1**]

El espectro de RMN ^1H del compuesto **1** en C_6D_6 , muestra los protones unidos a nitrógeno como un singlete ancho en δ 6.16 ppm, lo cual fue confirmado mediante un experimento de correlación $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$ (HETCOR), ya que dichos protones se encuentran a campo notablemente más bajo que los correspondientes en los compuestos **2** – **6** ($\delta < 0$ ppm, tabla 1). A δ 6.57 ppm se encuentran los protones que fueron asignados como los protones en posición *para* del grupo fenilo unido a nitrógeno y finalmente, se observan el resto de las señales aromáticas, tanto del ligante como del fenilo, entre δ 7.10 y 7.15 ppm.

Tabla 1. Desplazamientos químicos (ppm) representativos de ^1H RMN para

los compuestos **1** – **6**.

	1	2	3	4	5	6
NH	6.16	-0.27	-0.13	-0.16	-0.03	-0.02
γ -H	4.98	4.71	4.79	4.72	4.79	4.81

La espectrometría de masas por su parte nos muestra el ión molecular en m/z 670, así como los fragmentos correspondientes a la pérdida de uno (m/z 578) y dos (m/z 486) grupos anilido (HNC_6H_5), siendo la primera pérdida el pico base del espectro.

En IR se puede observar la vibración N–H en $\tilde{\nu}$ 3380 cm^{-1} , número de onda que es comparable con el correspondiente para los compuestos **2** – **4**.

Finalmente, el análisis elemental del compuesto coincide de manera satisfactoria con los valores teóricos esperados para $\text{C}_{41}\text{H}_{53}\text{GaN}_4$.

5.1.3 Estructura molecular de $\text{LGa}(\text{NH}\Phi)_2$ [**1** · 0.5 tolueno]

Se obtuvieron cristales incoloros con calidad suficiente para poder determinar la estructura molecular del compuesto **1** mediante difracción de rayos-X. El compuesto **1** cristalizó de una mezcla de tolueno y hexano, en un sistema ortorrómbico, con grupo espacial *Pcca*, con una molécula de **1** y media molécula de tolueno en la celda asimétrica (figura 8).

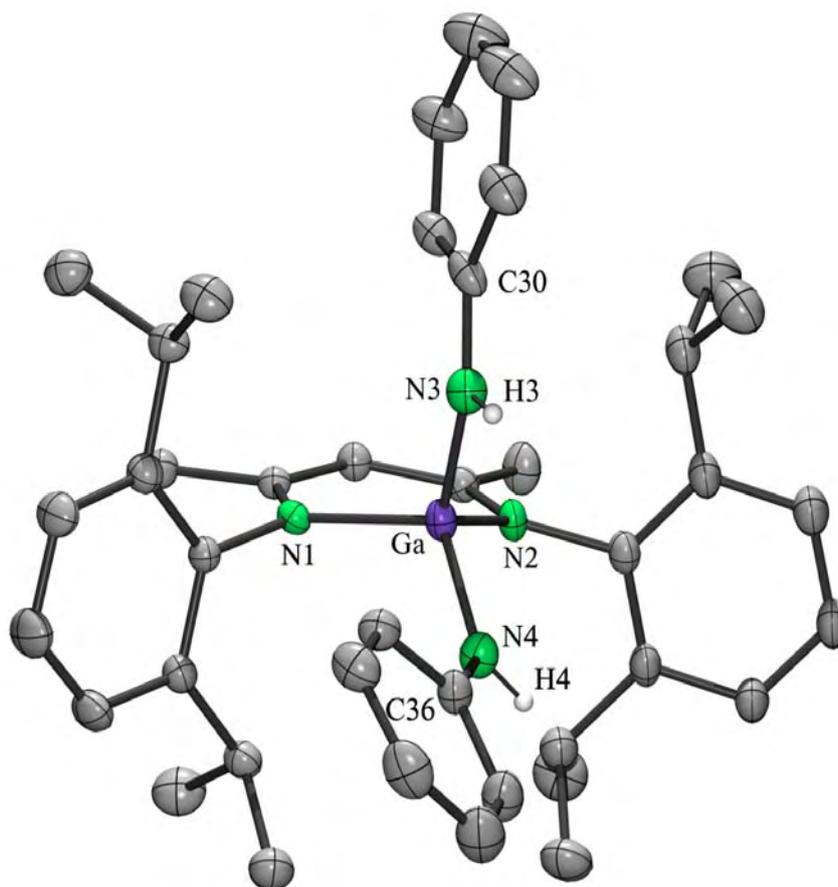


Figura 8. Estructura cristalina de **1** · 0.5 tolueno, mostrando elipsoides térmicos con 30% de probabilidad, por claridad se han omitido los átomos de hidrógeno unidos a carbón. Distancias de enlace [Å] y ángulos [°] seleccionados: N(1)–Ga(1) 1.944(2), N(2)–Ga(1) 1.945(2), N(3)–Ga(1) 1.861(3), N(4)–Ga(1) 1.853(3), N(3)–H(3) 0.86(1), N(4)–H(3) 0.86(1), N(3)–C(30) 1.376(4), N(4)–C(36) 1.394(4), N(2)-Ga(1)-N(1) 96.5(1), N(4)-Ga(1)-N(3) 109.3(1), C(30)-N(3)-Ga(1) 132.4(2), C(36)-N(4)-Ga(1) 130.1(2).

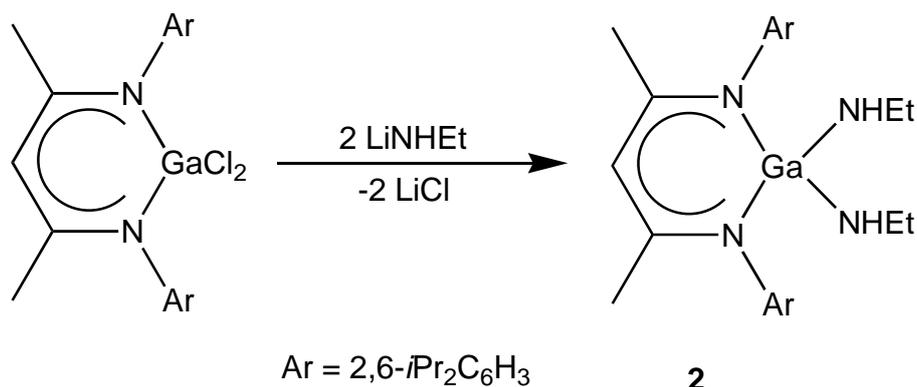
En la estructura cristalina del compuesto **1**, podemos observar que el átomo de galio se encuentra enlazado a cuatro átomos de nitrógeno, con una geometría de tetraedro distorsionado (ángulos N-Ga-N entre 96.5 y 116.3°). La notable diferencia entre las distancias Ga–N exocíclicas (1.853, 1.861 Å) y las endocíclicas (1.944, 1.945 Å), se atribuye al carácter parcialmente donador–aceptor de los enlaces endocíclicos, debido a que el ligante es monovalente pero bidentado; aún así, las distancias endocíclicas Ga–N son comparables con la suma de los radio covalentes de galio y nitrógeno (1.950 Å).^[52]

Las distancias de enlace N–H (0.86 Å) y las distancias N–C exocíclicas (1.385 Å en promedio), son ligeramente más cortas que las previamente reportadas para amidas monoméricas con fragmentos Ga–NH–Ar,^[23, 29, 30] mientras que las distancias Ga–N exocíclicas son de longitud semejante a la de los compuestos antes mencionados.

5.2 LGa(NHEt)₂ [2]

5.2.1 Síntesis de LGa(NHEt)₂ [2]

El compuesto **2** fue obtenido con un rendimiento del 75 % usando el método de la sal de litio (esquema 5). Una vez más la sal de litio de la amina tuvo que ser preparada *in situ*, ya que ésta descompone aún y cuando es almacenada en una caja de guantes con menos de 0.1 ppm de agua y oxígeno.



Esquema 5. Síntesis de **2**.

La preparación de este compuesto presenta algunos retos particulares; el primero es el bajo punto de ebullición de la amina (17°C), además su alta corrosividad obliga a tener cuidados especiales para su almacenamiento y manejo. Finalmente, debido a que el compuesto **2** es muy sensible a cualquier traza de humedad, es necesario extremar las precauciones durante su síntesis y manejo para evitar la formación de LGa(OH)₂ o LGa(OH)(NHEt); pues no nos ha sido posible separar estos productos de **2** una vez formados, ya que las solubilidades de todos estos compuestos son muy parecidas.

El compuesto **2** es soluble en todos los disolventes orgánicos comunes, inclusive en hexano y pentano, lo anterior aunado a que es muy sensible a la humedad hace de la purificación de éste un proceso difícil, ya que en general lleva a rendimientos bajos o a un producto impuro. Por esta razón, para poder obtener un producto con buena pureza y rendimiento, es necesario extremar las precauciones en la manipulación y usar las materias primas tan puras como sea posible.

5.2.2 Caracterización de $\text{LGa}(\text{NHet})_2$ [2]

El espectro de RMN ^1H del compuesto **2** nos permite observar las tres señales esperadas para los grupos HNEt, primero un triplete en $\delta -0.27$ ppm correspondiente a los protones unidos a nitrógeno acoplados con los protones del CH_2 . En $\delta 0.95$ un triplete correspondiente a los metilos terminales y finalmente un doble de cuartetos en $\delta 2.90$ ppm, que fue asignado al CH_2 del etilo, el cual se encuentra acoplado tanto a los protones de los metilos como al protón unido a nitrógeno.

En el espectro de masas de **2**, es posible observar el fragmento M^+-1 , correspondiente a la pérdida de un protón ($m/z 573$), así como la pérdida de un grupo HNEt en $m/z 530$ la cual da lugar al pico base.

El espectro de IR muestra la vibración N–H en $\tilde{\nu} 3381 \text{ cm}^{-1}$ número de onda semejante al de los compuestos **1 – 4**.

La alta reactividad del compuesto **2** no permitió realizar un análisis elemental con resultados satisfactorios.

5.2.3 Estructura molecular de $\text{LGa}(\text{NHet})_2$ [2]

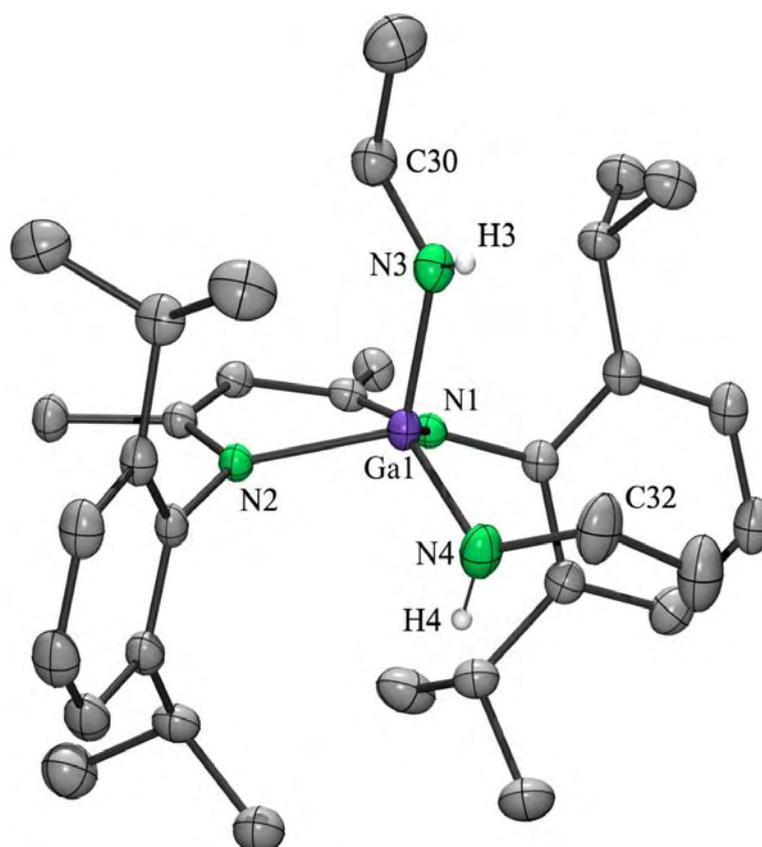
Almacenamiento de un solución saturada de **2** en pentano, por dos días a -30 °C, resultó en la formación de cristales adecuados para el análisis de la estructura molecular del compuesto **2** a través de la difracción de rayos-X.

El compuesto **2** cristalizó en forma de cristales incoloros, en un sistema monoclinico, con grupo espacial $P2_1/n$ y con una molécula de **2** en la celda asimétrica (figura 9).

En la estructura cristalina se observan cuatro átomos de nitrógeno enlazados al átomo de galio, los cuales ocupan los vértices de un tetraedro distorsionado, con ángulos N-Ga-N entre 94.8 y 116.3.º

Las distancias Ga-N exocíclicas (1.843, 1.862 Å) son más cortas que la suma de los radios covalentes (1.950 Å), mientras que los enlaces Ga-N endocíclicos (1.977, 1.964 Å) son ligeramente más grandes que la suma de los radios covalentes, pero, notablemente más largos que los exocíclicos (0.12 Å en promedio), reflejando una vez más, la naturaleza del ligante.

Las distancias de enlace N-H (0.83, 0.84 Å) son comparables a las de los compuestos **1** y **3 – 6**.



rendimiento del 64 % usando el mismo método de purificación utilizado para **2**. Además es también altamente sensible a la humedad.

5.3.2 Caracterización de $\text{LGa}(\text{NH}/\text{Pr})_2$ [**3**]

El espectro de RMN ^1H del compuesto **3**, muestra los protones unidos a nitrógeno acoplados con el protón del CH como un doblete en $\delta -0.13$ ppm. En $\delta 0.98$ ppm se observa un doblete correspondiente a los metilos de los isopropilos unidos a nitrógeno, finalmente un septuplete dobleteado que fue asignado al CH del grupo NH/Pr , el cual se encuentra acoplado tanto a los protones de los metilos como al protón unido a nitrógeno.

Por otra parte, el espectro de masas, es similar al del compuesto **2**. Se puede observar el fragmento m/z 601 correspondiente a $\text{M}^+ - \text{H}$, seguido del fragmento m/z 573 asignado a la pérdida adicional de C_2H_4 de un grupo amido. Mientras que el pico base se encuentra en m/z 544 proveniente de la pérdida de un grupo HN/Pr .

El espectro de IR muestra la vibración $\text{N}-\text{H}$ en $\tilde{\nu} 3371 \text{ cm}^{-1}$, número de onda similar al de los compuesto **1** – **4**.

Finalmente, el análisis elemental del compuesto **3** coincide de manera satisfactoria con los valores teóricos esperados para $\text{C}_{35}\text{H}_{57}\text{GaN}_4$.

5.3.3 Estructura molecular de $\text{LGa}(\text{NH}/\text{Pr})_2$ [**3**]

También para **3** fue posible obtener cristales con calidad suficiente para realizar estudios de difracción de rayos-X de monocristal. El compuesto **3** cristalizó de una disolución saturada de pentano como cristales ligeramente amarillos, en un sistema monoclinico, con grupo espacial $P2_1$ y con una molécula de **3** en la celda asimétrica (figura 11).

En la estructura, podemos observar un átomo de galio tetracoordinado con geometría de tetraedro distorsionado (ángulos $\text{N}-\text{Ga}-\text{N}$ entre 94.2 y

113.3). Como en los casos anteriores, las distancias Ga–N exocíclicas (1.857, 1.837 Å) son en promedio 0.13 Å más cortas que las endocíclicas (1.979, 1.978 Å).

Adicionalmente las distancias N–H (0.88, 0.86 Å) son ligeramente más largas que para **2** (0.83, 0.84 Å) y **4** (0.83, 0.85 Å), lo que probablemente se deba a la diferencia de basicidad de los grupos n-alquilos en comparación con el grupo *i*Pr.

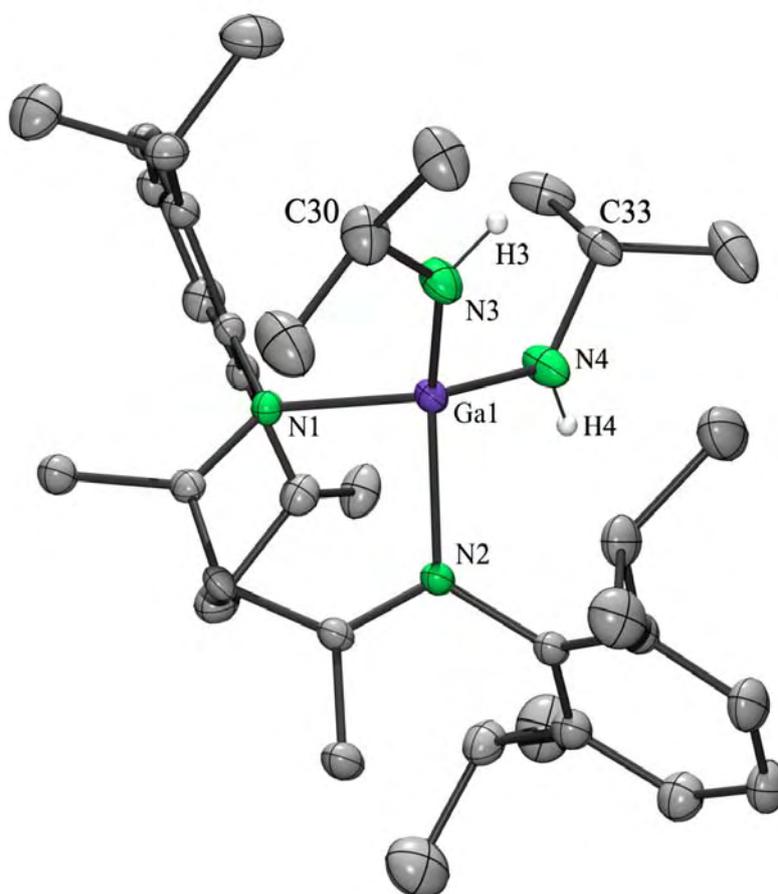


Figura 11. Estructura cristalina de **3** mostrando elipsoides térmicos con 40% de probabilidad, por claridad se han omitido los átomos de hidrógeno unidos a carbono. Distancias de enlace [Å] y ángulos [°] seleccionados: N(1)–Ga(1) 1.979(2), N(2)–Ga(1) 1.978(2), N(3)–Ga(1) 1.857(2), N(4)–Ga(1) 1.837(2), N(3)–H(3) 0.88(1), N(4)–H(3) 0.86(1), N(3)–C(30) 1.447(4), N(4)–C(34) 1.443(4), N(2)–Ga(1)–N(1) 94.2(1), N(4)–Ga(1)–N(3) 109.4(1), C(30)–N(3)–Ga(1) 124.2(2), C(34)–N(4)–Ga(1) 132.4(3).

observa un triplete correspondiente a los metilos terminales y finalmente un triplete dobleteado en δ 2.90 ppm, que fue asignado al CH_2 unido a nitrógeno de los grupos nBu , el cual se encuentra acoplado tanto a los protones de los metilos como al protón unido al átomo de nitrógeno.

Aunque no es posible observar el ión molecular en el espectro de masas (630 m/z), es posible observar la pérdida de un grupo $NHnBu$ (558 m/z), la cual da lugar al pico base seguido de un pico en m/z 487 correspondiente a la pérdida de los dos grupos amidos y un protón ($H[NHnBu]_2$).

De manera similar a los compuestos **1** – **3**, el espectro de IR para **4** muestra la vibración N–H en $\tilde{\nu}$ 3379 cm^{-1} .

Finalmente el análisis elemental del compuesto coincide de manera satisfactoria con los valores teóricos esperados para $C_{37}H_{61}GaN_4$.

5.4.3 Estructura molecular de $LGa(NHnBu)_2$ [**4**]

La estructura molecular de **4** pudo ser determinada usando difracción de rayos X de monocristal. Se obtuvieron cristales de **4** enfriando a $-35^\circ C$ su solución saturada en hexano. El compuesto **4** cristalizó en un sistema monoclinico, con grupo espacial $P2_1/c$ y una molécula de **4** en la celda asimétrica (figura 12).

La estructura del compuesto **4** muestra al átomo de galio tetracoordinado con una geometría de tetraedro distorsionado, con ángulos N-Ga-N entre 95.2 114.5° . De manera similar a los compuestos **1** – **3**, las distancias Ga–N exocíclicas (1.967, 1.977 Å) son más largas (0.12 Å en promedio) que las distancias endocíclicas (1.846, 1.855 Å).

Las distancias N–H (0.85, 0.83 Å) son similares a las encontradas en **2** y **3**.

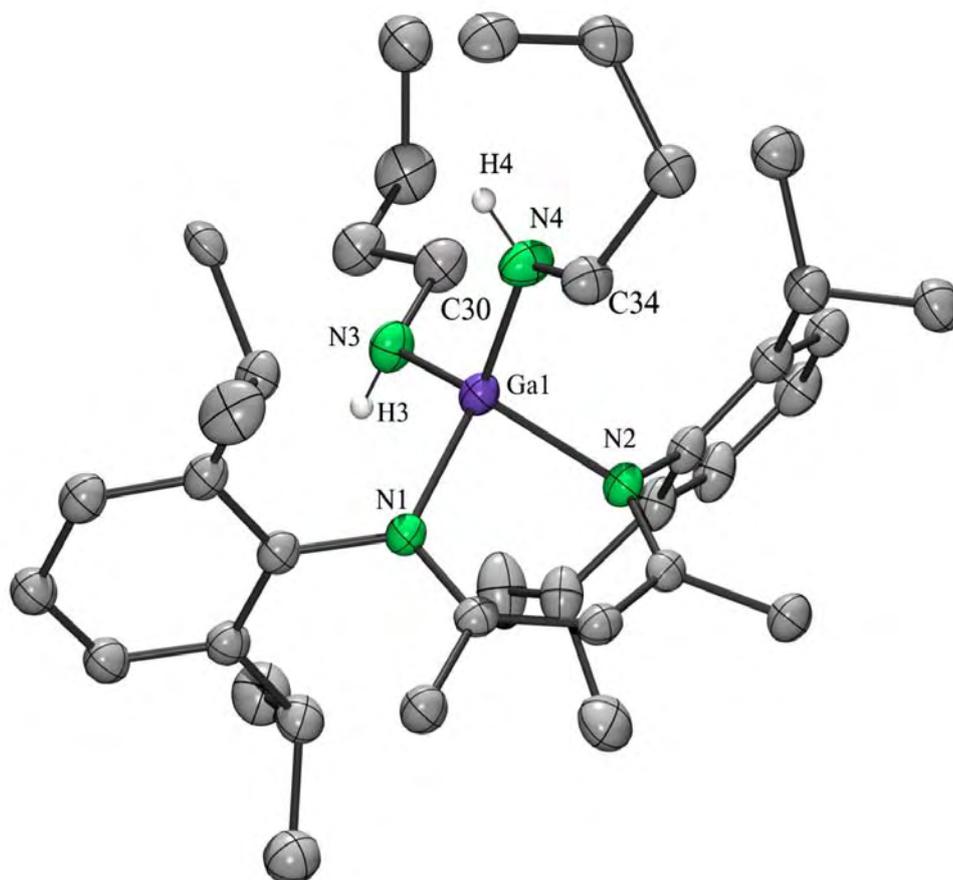


Figura 12. Estructura cristalina de **4** mostrando elipsoides térmicos con 40% de probabilidad, por claridad se han omitido los átomos de hidrógeno unidos a carbón. Distancias de enlace [Å] y ángulos [°] seleccionados: N(1)–Ga(1) 1.967(2), N(2)–Ga(1) 1.977(2), N(3)–Ga(1) 1.846(2), N(4)–Ga(1) 1.855(3), N(3)–H(3) 0.83(3), N(4)–H(3) 0.85(3), N(3)–C(30) 1.470(4), N(4)–C(34) 1.462(4), N(2)–Ga(1)–N(1) 95.2(1), N(4)–Ga(1)–N(3) 114.7(1), C(30)–N(3)–Ga(1) 120.2(2), C(34)–N(4)–Ga(1) 123.7(2).

Tabla 2. Comparación de distancias de enlace [Å] y ángulos [°] selectos para **1** – **4**.

1 · 0.5				
tolueno	2	3	4	

N(1)-Ga(1)	1.944(2)	1.979(1)	1.979(2)	1.967(2)
N(2)-Ga(1)	1.945(2)	1.963(1)	1.978(2)	1.977(2)
Ga(1)-N(3)	1.861(3)	1.843(2)	1.857(2)	1.846(2)
Ga(1)-N(4)	1.853(3)	1.862(2)	1.837(2)	1.855(3)
N(3)-H(3)	0.86 (1)	0.81(1)	0.86(1)	0.85(3)
N(4)-H(4)	0.86 (1)	0.82(1)	0.88(1)	0.83(3)
N(3)-C(30)	1.376(4)	1.444(5)	1.447(4)	1.470(4)
N(4)-C(Z)	1.394(4)	1.472(4)	1.443(4)	1.462(4)
N(1)-Ga(1)-N(2)	96.5(1)	94.7(1)	94.2(1)	95.2(1)
N(1)-Ga(1)-N(3)	110.4(1)	106.5(1)	113.3(1)	111.9(1)
N(1)-Ga(1)-N(4)	115.0(1)	116.4(1)	112.4(1)	112.8(1)
N(2)-Ga(1)-N(3)	116.3(1)	111.7(1)	111.9(1)	114.7(1)
N(2)-Ga(1)-N(4)	109.0(1)	111.5(1)	109.4(1)	106.0(1)
N(4)-Ga(1)-N(3)	109.3(1)	114.4(1)	109.4(1)	114.7(1)
C(30)-N(3)-Ga(1)	132.4(2)	124.5(2)	124.2(2)	120.2(2)
C(Z)-N(4)-Ga(1)	130.1(2)	121.1(3)	132.4(3)	123.7(2)

Z = 36 (1); 32 (2); 33 (3); 34 (4).

5.5 LGaCl(NHtBu) [5]

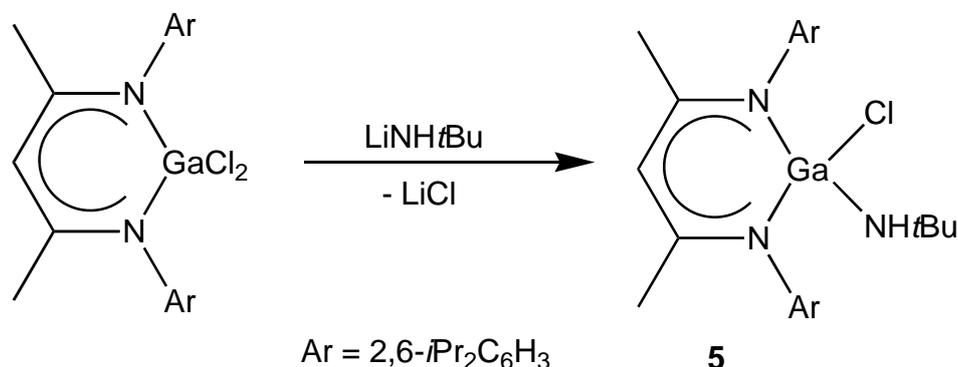
Con la idea de sintetizar un compuesto más estable que **2** ó **3**, pero a su vez más reactivo que **1**, intentamos sintetizar la amida con dos tertbutilaminas (LGa(NHtBu)₂), el cual mediante la protección estérica del centro metálico por los grupos tertbutilos y de el ligante, le brindará al compuesto una mayor estabilidad.

Los intentos fueron infructuosos y ninguno de los métodos (carbeno o sal de litio), nos permitió obtener el producto deseado y el uso de condiciones extremas de reacción, tales como reflujo, o exceso de la sal de litio, sólo nos condujo a la descomposición o transmetalación (a LLi) del compuesto de partida y a pequeñas cantidades de **5**. Por lo tanto, decidimos enfocar nuestro objetivo a la síntesis del compuesto **5**.

5.5.1 Síntesis de LGaCl(NHtBu) [5]

El compuesto **5** fue sintetizado por el método de la sal de litio (esquema 8), con la ventaja de que, a pesar de ser también altamente reactiva, la sal de litio de la tertbutilamina, puede ser aislada y almacenada en una caja de

guantes,^[53] lo que facilita la síntesis y mejora el rendimiento para la obtención de compuesto **5**.



Esquema 8. Síntesis de **5**

El producto puede ser aislado fácilmente con un rendimiento del 83 % y con una pureza adecuada después de eliminar el cloruro de litio y de lavar dos veces con hexano frío.

El compuesto **5**, es soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos comunes (THF, tolueno, benceno y pentano), pero tiene una solubilidad limitada en hexano.

5.5.2 Caracterización de LGaCl(NHtBu) [**5**]

En el espectro de RMN ¹H del compuesto **5**, es posible distinguir, además de las señales correspondientes al ligante asimétricamente sustituido, los fragmentos representativos del grupo alquilamido; primero en $\delta -0.03$ ppm se observa un singulete ancho correspondiente al protón del NH y luego los protones correspondientes a los CH₃ del terbutilo en $\delta 0.88$ ppm.

En espectrometría de masas, es posible observar el ión molecular (m/z 595) así como el pico correspondiente a la pérdida de un metilo (m/z 580) y luego el pico base, el cual fue asignado a la pérdida del grupo terbutilamido (m/z 523).

El espectro de IR muestra la vibración N–H en $\tilde{\nu} 3338 \text{ cm}^{-1}$, número

de onda similar al del compuesto **6**.

El análisis elemental del compuesto **5** coincide de manera satisfactoria con los valores teóricos esperados para $C_{33}H_{51}ClGaN_3$.

5.5.3 Estructura molecular de $LGaCl(NHtBu)$ [5]

El compuesto **5** cristalizó en forma de cristales incoloros después de almacenar una disolución saturada en pentano frío a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. El compuesto **5**, cristalizó en un sistema monoclinico, con grupo espacial $P2_1/m$ y con media molécula de **5** en la celda asimétrica (figura 13).

En la estructura del compuesto **5** se observa al átomo de galio enlazado a tres átomos de nitrógenos y uno de cloro, con una geometría de tetraedro distorsionado (ángulos entre 97.5 y 119.6°).

La distancia de enlace N–H (0.89 \AA) encontrada en **5**, es comparable con las de los compuestos **1** – **4**, y **6**.

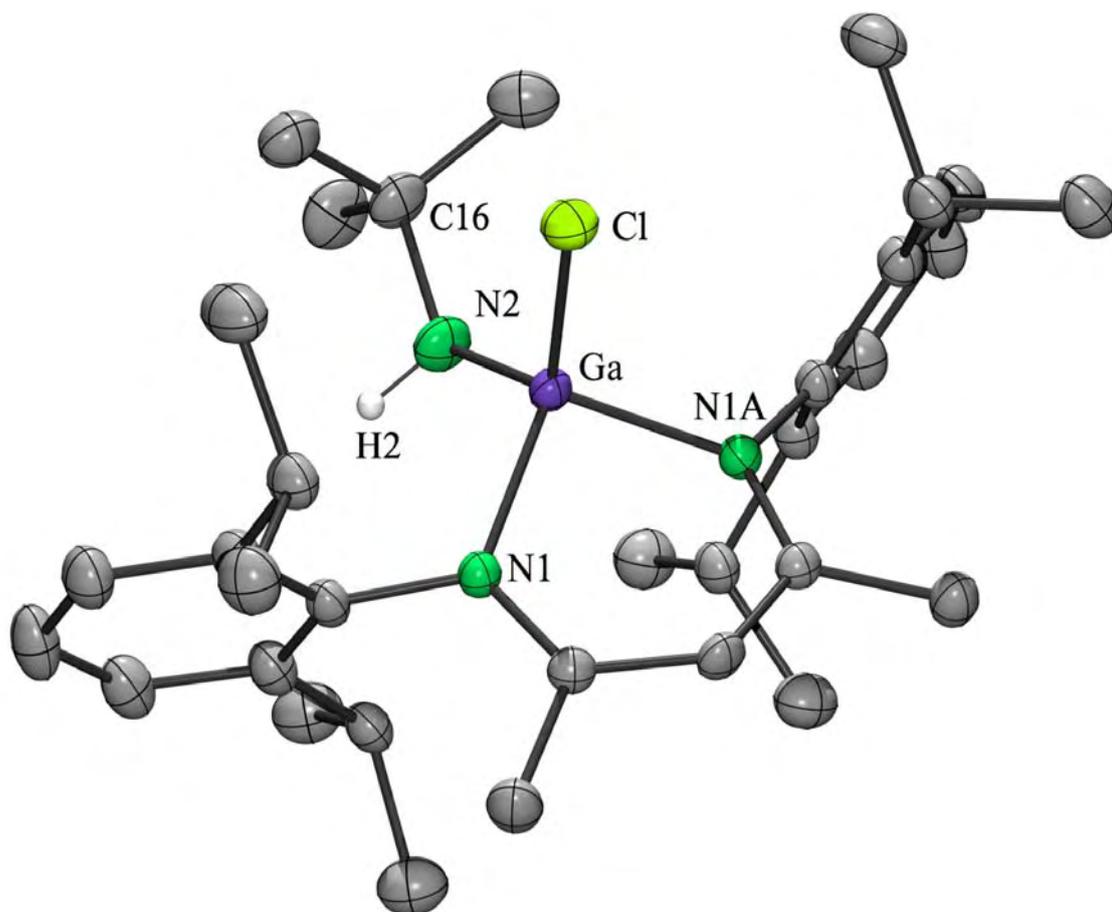


Figura 13. Estructura cristalina de **5** mostrando elipsoides térmicos con 40% de probabilidad, por claridad se han omitido los átomos de hidrógeno unidos a carbón. Distancias de enlace [Å] y ángulos [°] seleccionados: N(1)–Ga(1) 1.939(2), N(2)–Ga(1) 1.850(3), N(2)–H(2) 0.89(2), N(2)–C(16) 1.453(4), Ga(1)–Cl(1) 2.200(1), N(1A)-Ga(1)-N(1) 97.5(1), N(2)-Ga(1)-Cl(1) 119.6(1), C(16)-N(2)-Ga(1) 126.5(5).

La distancia Ga–N exocíclica (1.850 Å) es más corta que la suma de los radios covalentes (1.950 Å). Mientras que los enlaces Ga–N endocíclicos (1.939 Å) son comparables con la suma de los radios covalentes, pero más largas que la distancia exocíclica (0.10 Å), lo que se atribuye a la naturaleza del ligante. Adicionalmente se puede observar que las distancias Ga–N endocíclicas son más cortas que las encontradas para **1** – **4**, lo que probablemente se deba a la electronegatividad del átomo de cloro.

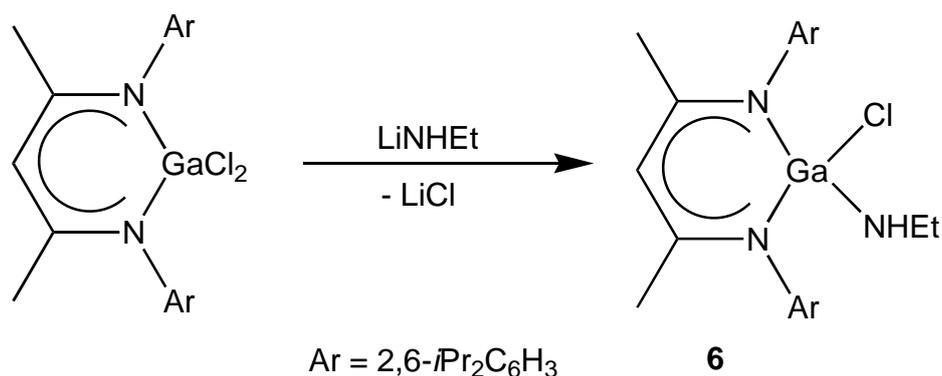
5.6 LGaCl(NHEt) [6]

Compuestos con un halógeno y un grupo amido son también deseables como

precursores, ya que mediante reacciones de metátesis sobre el átomo de cloro, pueden dar lugar a otra variedad de compuestos. Ésto fue mostrado recientemente por Roesky y colaboradores con compuestos de aluminio del tipo $\text{Al}[\text{X}]\text{NR}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{R} = \text{Me}, i\text{Pr}, \text{SiMe}_3$),^[54] donde la unidad NR_2 puede ser fácilmente substituida por el grupo OH y los halógenos pueden ser substituidos por un grupo metilo o por sustituir el átomo de cloro por otros halógenos ($\text{F}, \text{Br}, \text{I}$).

5.6.1 Síntesis de $\text{LGaCl}(\text{NHEt})$ [6]

El compuesto **6** puede ser sintetizado mediante la reacción de la sal de litio de la etilamina y LGaCl_2 en relación equimolar, usando un procedimiento análogo al usado para la obtención del compuesto **2** (esquema 9). Además, **6** se obtiene con un buen rendimiento (82%) y puede ser purificado de igual manera que **2**.



Esquema 9. Síntesis de **6**

El compuesto **6** es soluble en todos los disolventes orgánicos comunes, inclusive en hexano y pentano.

5.6.2 Caracterización de $\text{LGaCl}(\text{NHEt})$ [6]

El espectro de RMN ^1H muestra además de las señales características del un compuesto substituido asimétricamente y las señales correspondientes al grupo etilamido, las cuales consisten de un triplete para el protón unido al

nitrógeno en δ -0.02 ppm, un triplete en δ 0.60 ppm correspondiente a los CH_3 de los grupos amidos y un quintuplete para los CH_2 del mismo grupo en δ 2.64 ppm.

El espectro de IR muestra la vibración N–H en $\tilde{\nu}$ 3335 cm^{-1} , número de onda similar al del compuesto **5**.

El análisis elemental del compuesto **6** coincide de manera satisfactoria con los valores teóricos esperados para $C_{31}H_{47}ClGaN_3$.

5.6.3 Estructura molecular de $LGaCl(NHEt)$ [6]

Cristales incoloros del compuesto **6** se obtuvieron a partir de su solución saturada en pentano a -30 °C. El compuesto cristalizó en el sistema monoclinico, en el grupo espacial $P2_1/c$ y con una molécula de **6** en la unidad asimétrica (figura 14).

Al igual que con los compuestos **1** – **5**, el compuesto **6** muestra cuatro átomos enlazados al átomo de galio (tres átomos de nitrógenos y uno de cloro), con una geometría de tetraedro distorsionado y con ángulos entre 97.5 y 117.9 .^o La distancia Ga–N exocíclica (1.825 Å) es significativamente más corta que la suma de los radios covalentes de los átomos de galio y nitrógeno (1.95 Å), además es la distancia Ga–N más corta de los compuestos aquí reportados (1.825 – 1.979 Å), y es significativamente más corta que la encontrada en **5** (1.850 Å).

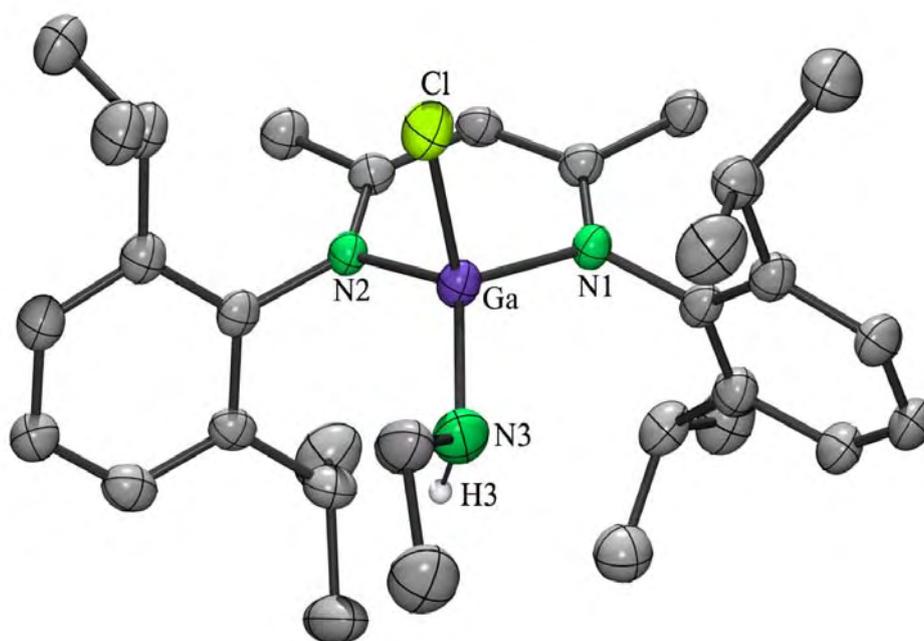


Figura 14. Estructura cristalina de **6** mostrando elipsoides térmicos con 40% de probabilidad, por claridad se han omitido los átomos de hidrógeno unidos a carbón. Distancias de enlace [Å] y ángulos [°] seleccionados: N(1)–Ga(1) 1.916(3), N(2)–Ga(1) 1.947(3), N(3)–Ga(1) 1.825(4), N(3)–H(3) 0.91(1), N(3)–C(30) 1.517(7), Ga(1)–Cl(1) 2.213(1), N(2)–Ga(1)–N(1) 97.5(1), N(3)–Ga(1)–Cl(1) 113.0(1), N(2)–Ga(1)–Cl(1) 103.5(1), C(30)–N(3)–Ga(1) 108.9(4).

Lo anterior se puede explicar de la siguiente manera: en comparación con los compuestos **1** – **4**, el centro metálico es más ácido debido a su unión con un átomo altamente electronegativo (Cl), lo que hace las distancias exocíclicas y endocíclicas más cortas. Por otro lado, la distancia Ga–N, además acortarse por el efecto del cloro sobre el átomo metálico, es más corta a la distancia encontrada para **5**, debido a que a el fragmento NH*t*Bu es más básico y está estéricamente más impedido que el fragmento NHEt.

Contrario a lo observado en los compuestos **1** – **5**, las distancias de los enlaces Ga–N endocíclicos no son iguales. El enlace Ga–N(1) (1.916 Å) es significativamente más corto que el enlace Ga–N(2) (1.947 Å), pero sólo el último es comparable con la suma de los radios covalentes de los átomos de galio y nitrógeno; sin embargo, ambos enlaces son más largos que el enlace

exocíclico Ga–N(3) (1.825 Å). Una vez más la distancia N–H (0.91 Å) es comparable a la de los compuestos **1** – **5**.

Tabla 3. Comparación de distancias de enlace [Å] y ángulos [°] selectos para **5** y **6**.

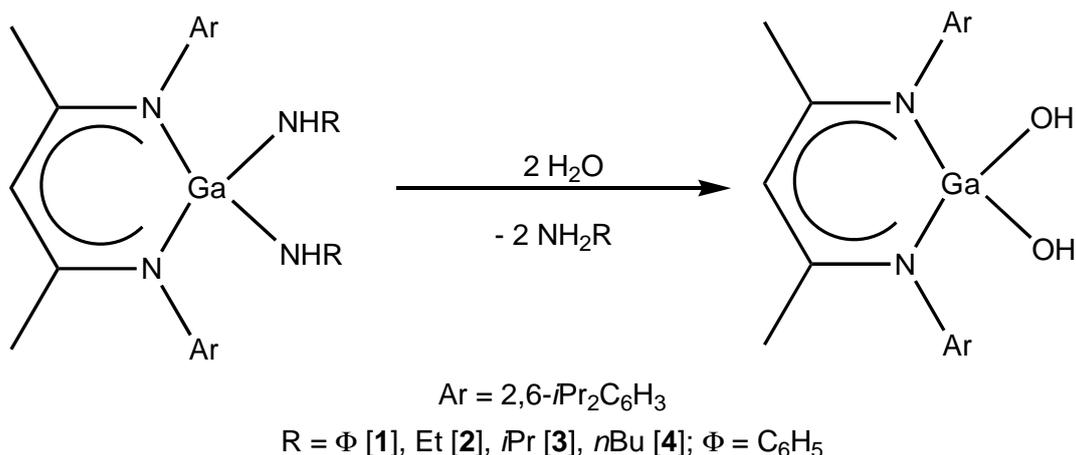
	5	6
N(1)–Ga(1)	1.939(1)	1.916(3)
N(X)–Ga(1)	1.939(1)	1.947(3)
Ga(1)–N(Y)	1.850(3)	1.825(4)
Ga(1)–Cl(1)	2.200(1)	2.213(1)
N(Y)–H(Y)	0.89(2)	0.91(1)
N(3)–C(30)	1.453(4)	1.517(7)
N(1)–Ga(1)–N(X)	97.5(1)	97.5(1)
N(1)–Ga(1)–N(Y)	116.9(3)	114.5(2)
N(1)–Ga(1)–Cl(1)	105.6(1)	108.9(1)
N(X)–Ga(1)–N(Y)	108.9(4)	117.9(2)
N(X)–Ga(1)–Cl(1)	105.6(1)	103.5(1)
N(Y)–Ga(1)–Cl(1)	119.6(1)	113.0(1)
C(Z)–N(3)–Ga(1)	126.5(5)	115.3(4)

X = 1A (**5**), 2 (**6**); Y = 2 (**5**), 3 (**6**); Z = 16 (**5**), 30 (**6**)

5.7 Pruebas de reactividad de los compuestos **1** – **6**

5.7.1 Reactividad de los compuestos **1** – **4**

Para demostrar que los compuestos obtenidos pueden ser usados como precursores para la obtención de otros compuestos con galio, se realizó la hidrólisis controlada de los compuestos **1** – **4**, la cual produjo de manera casi cuantitativa el compuesto LGa(OH)_2 , que fue previamente informado (esquema 10).^[45]



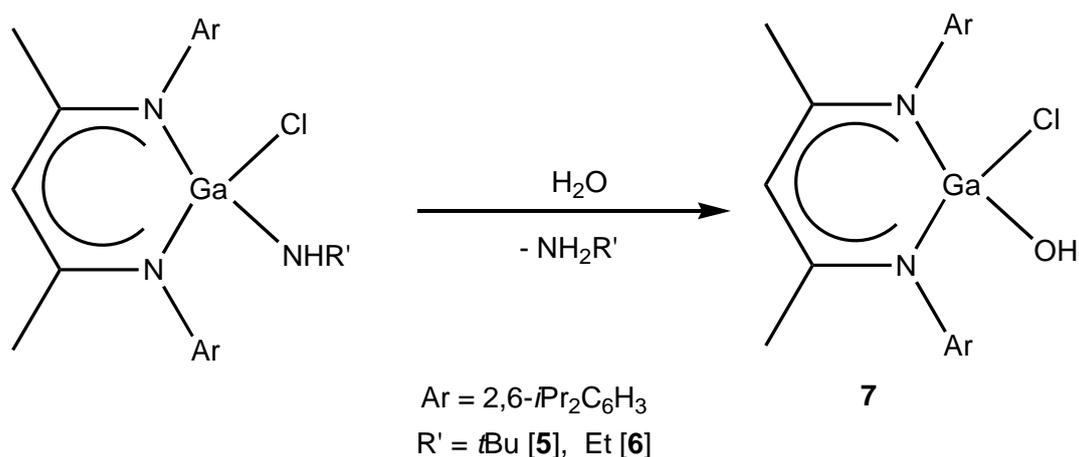
Esquema 10. Hidrólisis de los compuestos **1 – 4**.

Este producto ya ha sido informado por Roesky y colaboradores, en cuyo caso se empleó un carbeno de Arduengo, lo que resulta en un método de síntesis costoso, ya que el carbeno es un compuesto sumamente difícil de obtener y purificar. En cambio, el método de síntesis desarrollado en esta tesis permite obtener mejores rendimientos y una mayor pureza del producto. Lo anterior se debe a que los subproductos de esta reacción (aminas primarias), pueden eliminarse fácilmente de la reacción, lo que es particularmente útil para los compuestos **2** y **3** ya que las aminas liberadas, NH_2Et y NH_2iPr son muy volátiles.

5.7.2 Reactividad de los compuestos **5 – 6**

De manera análoga a las pruebas de hidrólisis descritas en la sección anterior para los compuestos **1 – 4**, se realizaron las hidrólisis controladas de **5** y **6**, las cuales condujeron a la obtención del compuesto **7** (esquema 11).

El compuesto $LGaCl(OH)$ [**7**] representa el primer ejemplo de un compuesto monomérico con grupos Cl y OH terminales unidos a un mismo átomo de galio.



Esquema 11. Hidrólisis de los compuestos **5** – **6**.

5.8 LGaCl(OH) [7]

5.8.1 Síntesis de LGaCl(OH) [7]

Como se mencionó anteriormente, mediante la hidrólisis controlada del compuesto **5** ó **6** se obtiene el compuesto **7** como producto mayoritario (esquema 11). La reacción se puede realizar en tolueno o THF pero es en el primero con el que se obtiene mejor rendimiento y pureza.

5.8.2 Caracterización de LGaCl(OH) [7]

El espectro de ^1H RMN del compuesto **7** muestra las señales características del ligante sustituido asimétricamente, además se puede observar la señal correspondiente al protón del O–H en δ 0.18 ppm.

Mientras tanto la vibración O–H se puede observar en el espectro de IR como una señal delgada en $\tilde{\nu}$ 3667 cm^{-1} .

La forma y el número de onda de la señal nos permite proponer una estructura monomérica para el compuesto **7**, ya que cuando estos compuestos forman puentes de hidrógeno, el número de onda disminuye y las señales tienden a hacerse anchas. Por ejemplo, las vibraciones del grupo OH para los compuestos diméricos $\text{LGa}(\text{OH})_2$ ^[45] y $\text{LAICl}(\text{OH})$ ^[56] se observan como señales anchas en $\tilde{\nu}$ 3465 y 3459 cm^{-1} respectivamente, mientras que

la vibración del enlace OH en $\text{LAlMe}(\text{OH})^{[65]}$ donde no se observan puentes de hidrógeno se encuentra en $\tilde{\nu}$ 3728 cm^{-1} .

No fue posible obtener un análisis elemental o un espectro de masas con resultados satisfactorios debido a impurezas en el producto.

5.8.3 Estructura molecular de $\text{LGaCl}(\text{OH})$ [7]

Se obtuvieron cristales de **7** enfriando una disolución de saturada de este compuesto en una mezcla de tolueno y hexano. El compuesto **7** cristalizó en una celda monoclinica, con un grupo espacial $P2_1/c$ y con una molécula de **7** en la celda asimétrica (figura 15). El refinamiento de la estructura reveló que el cristal contiene 77 % del compuesto **7** y 23 % de LGaCl_2 , que se forma probablemente por una redistribución durante la hidrólisis. Debido a que ambos compuestos son isomorfos, es difícil separarlos mediante una recristalización.

Se corroboró que el compuesto **7** es monomérico. Además exhibe un átomo de galio enlazado a cuatro átomos (dos de nitrógeno, un oxígeno y un cloro) con una geometría de tetraedro distorsionado (ángulos entre 99.8 y 113.7°).

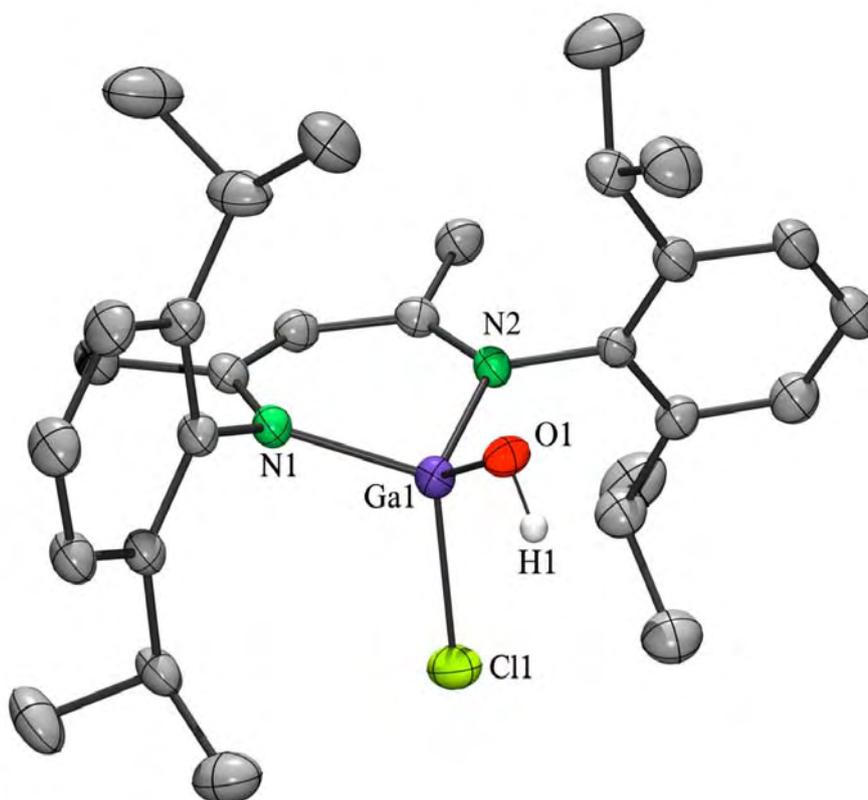


Figura 15. Estructura cristalina de **7**, mostrando elipsoides térmicos con 50% de probabilidad, por claridad se han omitido los átomos de hidrógeno unidos a carbón y el LGaCl_2 cocrystalizado. Distancias de enlace [Å] y ángulos [°] seleccionados: Ga(1)–O(1) 1.804(5), Ga(1)–N(1) 1.908(2), Ga(1)–N(2) 1.926(2), Ga(1)–Cl(1) 2.167(1), O(1)–Ga(1)–N(1) 111.0(2), O(1A)–Ga(1)–N(2) 105.5(4), O(1)–Ga(1)–N(2) 113.7(2), N(1)–Ga(1)–N(2) 99.8(1), O(1)–Ga(1)–Cl(1) 111.2(2), N(1)–Ga(1)–Cl(1) 111.8(1), N(2)–Ga(1)–Cl(1) 108.9(1).

Las distancias Ga–N endocíclicas (1.908 y 1.926 Å) son en promedio más cortas que las encontradas en los compuestos **1** – **6**, lo que se debe a la mayor electronegatividad de los otros átomos unidos al galio (oxígeno y cloro). La distancia Ga–OH (1.804 Å) es similar a la informada para LGa(OH)_2 (1.82 Å).^[45]

Finalmente la distancia Ga–Cl (2.167 Å) es similar a la encontrada para **5** (2.200 Å) y **6** (2.213 Å) así como para LGaCl_2 (2.218 Å).^[46]

6 Conclusiones

Se sintetizaron y caracterizaron siete compuestos monoméricos de galio, cuatro compuestos de fórmula general $\text{LGa}(\text{NHR})_2$ (**1** – **4**), dos compuestos de tipo $\text{LGaCl}(\text{NHR}')$ (**5** – **6**) y finalmente el compuesto $\text{LGaCl}(\text{OH})$ [**7**]. A pesar de diversos intentos, no fue posible obtener el compuesto con dos grupos tertbutilos ($\text{LGa}(\text{NH}t\text{Bu})_2$), probablemente debido al impedimento estérico de los grupos $\text{NH}t\text{Bu}$ y del ligante **L**.

Se desarrollaron dos métodos para la obtención de los productos **1** – **6**: el método de la sal de litio y el método del carbeno.

El método de la sal de litio o metátesis, que parte de LGaCl_2 y la sal de litio de la amina correspondiente es el mejor, ya que permite obtener los compuestos **1** – **6** con una pureza mayor y con rendimientos similares o superiores a los obtenidos mediante el método del carbeno. Además el método de la sal de litio también es superior al método del carbeno, ya que éste usa un reactivo más barato y accesible (MeLi o $n\text{BuLi}$) en lugar de carbeno, que es un reactivo caro y difícil de obtener.

Se realizó la hidrólisis controlada de los compuestos **1** – **4**, la cual produjo de manera casi cuantitativa el compuesto $\text{LGa}(\text{OH})_2$, cuya síntesis fue previamente informada, pero, con un rendimiento menor y usando un carbeno de Arduengo, lo que hace de éste un método costoso.

La reacción de los compuestos **5** y **6** con una cantidad equimolar de agua, llevó a la obtención del desconocido $\text{LGaCl}(\text{OH})$ (**7**) como producto mayoritario.

Las altas purzas y los buenos rendimientos obtenidos en las hidrólisis controladas de los compuestos **1** – **6** sugieren que, dichos compuestos, pueden ser buenos precursores para el desarrollo de compuestos novedosos de galio, ya que mediante la reacción con ácidos de tipo HX ó HZ ($\text{X}, \text{Z} = \text{OH}$,

SH, OSi(OH)(OtBu)₂, OP(OR)₂, OP(O)(OR)₂, [R = arilo, alquilo], etc), podrían dar lugar a compuestos de tipo LGaX₂, LGaXZ ó LGaCl(X); ya que las aminas generadas como subproductos de reacción se pueden eliminar fácilmente gracias a su volatilidad.

Adicionalmente, la presencia de un átomo de cloro en los compuestos **5** – **6** permite que estos compuestos puedan también ser usados en reacciones de metátesis, para así dar lugar a otra gran variedad de posibles reacciones y productos.

Los compuestos **2** – **6** son los primeros ejemplos informados de compuestos monoméricos con el fragmento Ga-NH-alquilo.

Por otro lado **7** es el primer compuesto monomérico conocido con los fragmentos OH y Cl unidos al mismo átomo de galio, además de ser uno de los pocos informados con un fragmento Ga-OH terminal.

7 Referencias

- [1] Dagorne, S.; Guzei, I. A.; Coles, M. P.; Jordan, R. F. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 274.
- [2] Carmalt, C. J. *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, *223*, 217 y referencias incluidas.
- [3] Qiao, J.; Wang, L. D.; Duan, L.; Li, Y.; Zhang, D. Q.; Qiu, Y. *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 5096.
- [4] Qiao, J.; Qiu, Y.; Wang, L.; Duan, L.; Li, Y.; Zhang, D. Q. *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, *81*, 26, 4913.
- [5] Elschner, A.; Heuer, H. W.; Jonas, F.; Kirchmeyer, F.; Whermann, R.; Wussow, K. *Adv. Mater.* **2001**, *23*, 1811.
- [6] Burrows, P. E.; Sapochak, L. S.; McCatty, D. M.; Forrest, S. R.; Thompson M. E. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *20*, 2718.
- [7] Clarke, M. J.; Zhu, F.; Frasca, D. R. *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 2511 y referencias incluidas.
- [8] Shakya, R.; Peng, F.; Liu, J.; Heeg, M. J.; Verani, C. N. *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 6263.
- [9] Sofetis, A.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Zafiropoulos, T. F. *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, *359*, 3389.
- [10] Kratz, F.; Nuber, B.; Weib, J.; Keppler, B. K. *Polyhedron*, **1992**, *11*, 487.
- [11] Kresinski, R. A. *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. A*, **2006**, *102*, 88.
- [12] Ponce, F. A.; Bour, D. P. *Nature*, **1997**, *386*, 351 y referencias incluidas.
- [13] Someya, T.; Werner, R.; Forchel, A.; Catalano, M.; Cingolani, R.; Arakawa, Y. *Science*, **1999**, *285*, 1905.
- [14] Fasol, G. *Science*, **1996**, *272*, 1751.
- [15] Goldberger, J.; He, R. R.; Zhang, Y. F.; Lee, S. K.; Yan, H. Q.; Choi, H.-J.; Yang, P. D. *Nature*, **2003**, *422*, 599.
- [16] Bae, S. Y.; Seo, H. W.; Park, J.; Yang, H.; Kim, H.; Kim, S. *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, *82*, 4564.
- [17] Neumayer, D. A.; Ekerdt, J. G. *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 9.
- [18] Luo, B.; Gladfelter, W. F. *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 590.

- [19] Jancik, V.; *Synthesis, Structural Studies and reactivity of monomeric organo aluminum and gallium amides, hidrogensulfides and hydroxides, Using N-Heterocyclic Carbene: Precursor for Heterobimetallic Systems*, Tesis Doctoral, Göttingen, **2004** y referencias incluidas.
- [20] Amano, H.; Sawaki, N.; Akasaki, I. *Appl. Phys. Lett.*, **1986**, *48*, 353.
- [21] Nakamura, S. *Appl. Phys. Lett.*, **1991**, *58*, 2021.
- [22] Park, H. S.; Waezada, S. D.; Cowley, A. H.; Roesky, H. W. *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 2251.
- [23] Silverman, S. J.; Carmalt, J. C.; Cowley, A. H.; Culp, R. D.; Jones, R. A.; McBurnett, B. G. *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 296.
- [24] Lou, B.; Young Jr. V.; G.; Gladfelter, W. L. *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 1705.
- [25] Lee, B.; Pennington, W. T.; Robinson, G. H. *Inorg. Chim. Acta*, **1991**, *190*, 173.
- [26] Waggoner, K. M.; Power, P. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 3385
- [27] Belgardt, T.; Waezsada, S. D.; Roesky, H. W.; Gornitzka, H.; Häming, L.; Stalke, D. *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 6247 y referencias incluidas.
- [28] Atwood, D. A.; Atwood, V. O.; Cowley, A. H.; Jones, R. A.; Atwood, J. L.; Bott, S. G. *Inor. Chem.*, **1994**, *33*, 3251.
- [29] Waggoner, K. M.; Ruhlandt-Senge, K.; Wehmschulte, R. J.; He, X.; Olmstead, M. M.; Power, P. P. *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 2557.
- [30] Brothers, P. J.; Wehmschulte, R. J.; Olmstead, M. M.; Ruhlandt-Senge, K.; Parkin, S. R.; Power, P. P. *Organometllics*, **1994**, *13*, 2792.
- [31] Pickett, N. P.; Just, O.; VanDerveer, D. G.; Rees Jr., W. S. *Acta Cryst.*, **2000**, *C56*, 560.
- [32] Arduengo III, A. J.; Bock, H.; Chen, H.; Denk, M.; Dixon, D. A.; Green, J. C.; Herrmann, W. A.; Jones, N. L.; Wagner, M.; West, R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 6641.
- [33] Parks, J. E.; Holm, R. H. *Inorg. Chem.*, **1968**, *7*, 1408.
- [34] McGeachin, S. G. *Can. J. Chem.*, **1968**, *46*, 1902.
- [35] Gibson, V. C.; Maddox, P. J.; Newton, C.; Redshaw, C.; Solan, G. A.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Chem. Commun.*, **1998**, 1651.

- [36] Budzelaar, P. H. M.; Gelder, R.; Gal, A. W. *Organometallics*, **1998**, *17*, 4121.
- [37] Kim, W-K.; Fevola M. J.; Liable-Sands, L. M.; Rheingold, A. L.; Theopold, K. H. *Organometallics*, **1998**, *17*, 4541.
- [38] Lee, L. W. M.; Piers, W. E.; Elsegood, M. R. J.; Clegg, W.; Parvez, M. *Organometallics*, **1999**, *18*, 2947.
- [39] Qian, B.; Scanlon, W. J.; Smith, M. R. *Organometallics*, **1998**, *18*, 1693.
- [40] Bourget-Merle, L.; Lappert, M. F.; Severn J. R. *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 3031.
- [41] Rahim, M.; Taylor, N. J.; Xin, S.; Collins, S. *Organometallics*, **1998**, *17*, 1315.
- [42] Kakaliou, L.; Scanlon, W. J.; Qian, B; Baek, S. W.; Smith, M. R. *Inorg Chem.*, **1999**, *38*, 5964.
- [43] Cui, C.; Roesky, H. W.; Schmidt, H. G.; Noltemeyer, M.; Hao, H.; Cimpoesu, F. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 4274.
- [44] Hardman, N. J.; Barrett, E.; Eicheler, B. E.; Power, P. P. *Chem Comm.*, **2000**, 1991.
- [45] Jancik, V.; Pineda, L. W.; Stückl, A. C.; Roesky, H. W.; Herbst-Irmer, R. *Organometallics*, **2005**, *24*, 1510.
- [46] Stender, M.; Eichler, B. E.; Hardman, N. J.; Power, P. P.; Prust, J.; Noltemeyer, M.; Roesky, H. W. *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 2794.
- [47] Elschenbroich, C.; Salzer, A. *Organometallics*, 2° Ed, VCH, Alemania, **1992**.
- [48] Holleman, A. F.; Wiberg, E. *Inorganic Chemistry*, 34° Ed, Academic Press, E.U.A, **2001**.
- [49] Jancik, V.; Pineda, L. W.; Pinkas, J.; Roesky, H. W.; Neculai, D.; Neculai, A. M.; Herbst-Irmer, R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 2142–2145.
- [50] Clegg, W.; Liddle, S. T.; Mulvey, R. E.; Robertson, A. *Chem. Commun.*, **2000**, 221–222.
- [51] Barr, D.; Clegg, W.; Cowton, L.; Horsburg, L.; Mackenzie, F. M.; Mulvey, R. E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 891–892.
- [52] Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. *Química Inorgánica*, 4° Ed, Oxford, México, **1997**.

- [53] Barnett, N. D. R.; Clegg, W.; Horsburgh, L.; Lindsay, D. M.; Liu, Q.; Mackenzie, F. M.; Mulvey, R. E.; Williard, P. G. *Chem. Commun.*, **1996**, 20, 2321.
- [54] Yang, Y.; Schultz, T.; John, M.; Ringe, A.; Roesky, H. W.; Stalke, D.; Magull, J.; Ye, H. *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 2585.
- [55] Stender, M.; Wright, R. J.; Eichler, B. E.; Prust, J.; Olmstead, M. M.; Roesky, H. W., Power, P. P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, **2001**, 3465.
- [56] Zhu, H.; Chai, J.; He, C.; Bai, G.; Roesky, H. W.; Jancik, V.; Schmidt, H.-G.; Noltemeyer, M. *Organometallics*, **2005**, 24, 380.
- [57] Sheldrick, G. M. *SHELXS-97*, Program for Structure Solution. *Acta Crystallogr. Sect. A*, **1990**, 46, 467-473.
- [58] Sheldrick, G. M. *SHELXL-97*, Program for Crystal Structure Refinement; Universitat Gottingen: Gottingen, FRG, **1997**.
- [59] Saltsman, I.; Goldberg, I.; Gross, Z. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 5669.
- [60] Baker, R. J.; Jones, C.; Kloth, M.; Mill, D. P. *New J. Chem.* **2004**, 28, 207.
- [61] Xiaofan R.; Alleyne, B. D.; Djurovich, P. I.; Adachi, C.; Tsyba, I.; Bau, R.; Thompson, M. E. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 1697.
- [62] Baker, R. J.; Jones, C.; Kloth, M.; Platts, J. A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 2660.
- [63] Kenney, A. P.; Glenn, P. A. Y.; Richeson, D. S.; Barry, S. T. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 2926.
- [64] Hardman, N. J.; Power P. P. *Chem. Commun.* **2001**, 13, 1184.
- [65] Bai, G.; Singh, S.; Roesky, H. W.; Noltemeyer, M.; Schmidt, H.-G. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3449.

8 Apéndices

8.1 Lista de Abreviaturas y Símbolos

Å	Angstrom (1 Å = 10 ⁻¹⁰ m)
AE	Análisis elemental
Ar	Grupo aromático
°C	Grados Celsius
d	Doblete en espectros de RMN
<i>d</i>	Deuterado
EI-MS	Espectro de masas por impacto electrónico
Et	Etilo
Exp	Valores obtenidos experimentalmente
g	Gramos
Hz	Hertz
<i>i</i>	Posición ipso
IR	Infrarojo
<i>i</i> Pr	Isopropilo
L	HC[C(Me)N(Ar)] ₂ ⁻ ; Ar = 2,6- <i>i</i> Pr ₂ C ₆ H ₃
M	Molar
m	Señal múltiple en espectros de RMN
<i>m</i>	Posición meta
Me	Metilo
min	Minutos
Min	Mínimo
mL	Mililitros
mm	Milímetros
mmol	Milimol
m/z	Relación masa/carga
MHz	MegaHertz

<i>n</i> Bu	<i>n</i> -butilo
<i>n</i> Pr	<i>n</i> -propilo
^{<i>n</i>} <i>J</i> _{XY}	Constante de acoplamiento entre los átomos XY a <i>n</i> enlaces
<i>o</i>	Posición orto
<i>p</i>	Posición para
p.f.	Punto de fusión
ppm	Partes por millón
PMDETA	Pentametil-dietilen-triamina
Py	Piridina
R	Sustituyente Orgánico
<i>r</i> _{cov}	Radio covalente
<i>r</i> _{vdW}	Radio de van der Waals
RMN	Resonancia magnética nuclear
RMN ¹ H	Resonancia magnética nuclear de ¹ H
RMN ¹³ C	Resonancia magnética nuclear de ¹³ C
sept	Septuplete en espectros de RMN
Teo.	Valores teóricos esperados
THF	Tetrahidrofurano
TMEDA	N,N,N',N'-tetrametilendiamina
trip	Triplete en espectros de RMN
w	Señal débil (weak) en espectros de IR
δ	Desplazamiento químico
Φ	Sustituyente fenilo
$\tilde{\nu}$	Número de onda

8.2 Lista de compuestos sintetizados

Compuesto	Numeración
$\text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})]_2\text{Ga}(\text{NH}\Phi)_2$	1
$\text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})]_2\text{Ga}(\text{NHEt})_2$	2
$\text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})]_2\text{Ga}(\text{NH}i\text{Pr})_2$	3
$\text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})]_2\text{Ga}(\text{NH}n\text{Bu})_2$	4
$\text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})]_2\text{GaCl}(\text{NH}t\text{Bu})$	5
$\text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})]_2\text{GaCl}(\text{NHEt})$	6
$\text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})]_2\text{GaCl}(\text{OH})$	7



8.3 Información cristalográfica

Compuesto	1 · 0.5 tolueno	2	3	4	5	6	7
Fórmula	C _{44.50} H ₅₇ GaN ₄	C ₃₃ H ₅₃ GaN ₄	C ₃₅ H ₅₇ GaN ₄	C ₃₇ H ₆₁ GaN ₄	C ₃₃ H ₅₁ ClGaN ₃	C ₃₁ H ₄₇ ClGaN ₃	C ₂₉ H _{41.73} Cl _{1.27} GaN ₂ O _{0.73}
Peso Molecular	717.66	575.51	603.57	631.62	594.94	566.89	544.75
Sistema Cristalino	Ortorrómbico	Monoclinico	Monoclinico	Monoclinico	Monoclinico	Monoclinico	Monoclinico
Grupo Espacial	<i>Pcca</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/m</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
Temperatura, K	173(2)	173(2)	173(2)	100(2)	173(2)	173(2)	173(2)
λ, Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
a, Å	38.971(6)	12.818(1)	9.875(1)	12.947(2)	9.079(2)	12.746(2)	17.103(2)
b, Å	11.945(2)	16.470(2)	16.478(2)	13.065(2)	20.265(3)	13.538(2)	13.124(1)
c, Å	17.125(3)	16.050(2)	11.561(2)	20.945(3)	9.842(2)	18.782(3)	13.587(2)
β (°)	90	105.70(1)	111.31(2)	91.89(2)	113.05(2)	107.00(2)	108.62(2)
V, Å ³	7972(2)	3262(1)	1753(1)	3541(1)	1666(1)	3100(1)	2890(1)
Z	8	4	2	4	2	4	4
ρ _{calcd.} , g·cm ⁻³	1.196	1.172	1.144	1.185	1.186	1.215	1.252
μ, mm ⁻¹	0.725	0.870	0.812	0.807	0.930	0.997	1.091
F(000)	3064	1240	652	1368	636	1208	1153
Tamaño de cristal, mm ³	0.26 x 0.18 x 0.04	0.39 x 0.21 x 0.15	0.56 x 0.40 x 0.38	0.44 x 0.25 x 0.25	0.34 x 0.31 x 0.24	0.36 x 0.16 x 0.15	0.39 x 0.28 x 0.26
Intervalo θ (°)	1.04 a 25.41	1.81 a 25.37	1.89 a 25.36	1.84 a 25.04	2.01 a 25.36	1.67 a 25.03	2.00 a 25.36
Índices	-46 ≤ h ≤ 46 -14 ≤ k ≤ 14 -20 ≤ l ≤ 20	-15 ≤ h ≤ 15 -19 ≤ k ≤ 19 -19 ≤ l ≤ 19	-11 ≤ h ≤ 11 -19 ≤ k ≤ 19 -9 ≤ l ≤ 13	-15 ≤ h ≤ 15 -15 ≤ k ≤ 15 -24 ≤ l ≤ 24	-10 ≤ h ≤ 10 -23 ≤ k ≤ 24 -11 ≤ l ≤ 11	-14 ≤ h ≤ 15 -16 ≤ k ≤ 15 -22 ≤ l ≤ 22	-20 ≤ h ≤ 20 -15 ≤ k ≤ 15 -16 ≤ l ≤ 16
Reflexiones colectadas	63257	44002	10965	24409	11327	20111	28038
Reflexiones indep. (R _{int})	7322 (0.1062)	5955 (0.0436)	6151 (0.0291)	6187 (0.0518)	3114 (0.0388)	5458 (0.0724)	5285 (0.0392)
No. de datos/ Restricciones/Parámetros	7322 / 627 / 596	5955 / 160 / 404	6151 / 302 / 465	6187 / 429 / 476	3114 / 253 / 272	5458 / 66 / 365	5285 / 11 / 327
GoF on F ²	1.028	0.935	0.900	1.014	1.048	1.000	1.053
R ₁ , ^a wR ₂ ^b (I > 2σ(I))	0.0512, 0.1045	0.0315, 0.0757	0.0305, 0.0570	0.0461, 0.1166	0.0348, 0.0806	0.0543, 0.1184	0.0339, 0.0868
R ₁ , ^a wR ₂ ^b (todos los datos)	0.0827, 0.1170	0.0405, 0.0783	0.0351, 0.0579	0.0568, 0.1224	0.0405, 0.0833	0.0822, 0.1327	0.0395, 0.0900
Dif. Max / Min. (e·Å ⁻³)	0.365 / -0.303	0.399 / -0.239	0.346 / -0.214	1.847 / -0.499	0.592 / -0.222	0.824 / -0.274	0.481 / -0.212
Parámetro de Flack	-	-	-0.009	-	-	-	-

^a $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$. ^b $wR_2 = [\sum w (F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum (F_o^2)^2]^{1/2}$.