



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**ESTUDIO ESTRUCTURAL Y DE REACTIVIDAD DE GALOXANOS MOLECULARES
FUNCIONALIZADOS**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTORA EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. ERANDI BERNABÉ PABLO

**DRA. MÓNICA MERCEDES MOYA CABRERA
INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM**

**COMITÉ TUTOR
DRA. ERIKA MARTIN ARRIETA (FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM)
DRA. MARÍA DE JESÚS ROSALES HOZ (CINVESTAV, IPN)**

Ciudad de México, diciembre de 2016



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.

Mónica M. Moya

Asesora: Dra. Mónica M. Moya Cabrera



Sustentante: Erandi Bernabé Pablo

JURADO ASIGNADO

Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens

Presidente

Facultad de Química, UNAM

Dra. María de Jesús Rosales Hoz

Vocal

CINVESTAV, IPN

Dra. Silvia Elena Castillo Blum

Vocal

Facultad de Química, UNAM

Dr. Noé Zúñiga Villarreal

Vocal

Instituto de Química, UNAM

Dr. Matthew Joseph Asay

Secretario

Instituto de Química, UNAM

DECLARATORIA

Este trabajo se realizó en el Laboratorio de Química Inorgánica 2 del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS) UAEM-UNAM en la ciudad de Toluca, Estado de México, bajo la asesoría de la **Dra. Mónica Mercedes Moya Cabrera** y los experimentos utilizando amoníaco líquido en el Laboratorio 121 del Institut für Anorganische Chemie de Georg-August-Universität-Göttingen en Göttingen, Alemania en el grupo de investigación del **Prof. Dr. Dietmar Stalke**.

Los resultados se expusieron en la modalidad de Presentación Oral en el *QuimiUNAM*, UNAM (2013), en el *5th EuCheMS Chemistry Congress* en Estambul, Turquía (2014), en el *Simposio Interno del CCIQS* (2014) y en el *51° Congreso de la Sociedad Química de México* en Pachuca de Soto (2016). En modalidad de Cartel Científico en el *Simposio Interno del CCIQS* (2011, 2012, 2016), en el *Simposio Interno del Instituto de Química*, UNAM (2012, 2014, 2015), en el *6° Encuentro de Química Inorgánica* en Puebla de Zaragoza (2013) y en el *Simposio “Impacto de la Química de Coordinación en 100 años”* en la Facultad de Química de la UNAM (2013).

El contenido de esta tesis es original y parte de los resultados obtenidos se encuentran publicados en el artículo científico **“A Synthetic Route to a Molecular Galloxane Dihydroxide and Its Group 4 Heterobimetallic Compounds.”** E. Bernabé-Pablo, V. Jancik, M. Moya-Cabrera, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 6944–6950. DOI: 10.1021/ic4010054.

AGRADECIMIENTOS

El primer agradecimiento es para mi *alma máter*, la **Universidad Nacional Autónoma de México**, por mostrarme que la formación intelectual y humana de cada uno de nosotros, sus hijos, es su prioridad. “Por mi raza hablará el espíritu”.

Agradezco al **Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS) UAEM-UNAM** por haberme proporcionado la infraestructura necesaria para desarrollar mi proyecto doctoral.

Mi más sincero agradecimiento para mi tutora, la **Doctora Mónica M. Moya Cabrera**, por toda su guía durante el desarrollo de este proyecto de investigación, por el tiempo invertido en mi formación académica y por el gran apoyo incondicional brindado. Con mucho respeto y una gran admiración. Eres una gran persona y siempre estaré agradecida Moni.

Un agradecimiento muy especial al **Dr. Vojtech Jancik** por el refinamiento de las estructuras de difracción rayos X y por todas las lecciones de cristalografía e invaluable sugerencias aportadas a mi proyecto de investigación. Quedo en deuda Beto por haberme compartido tus conocimientos y por todo el apoyo proporcionado.

Al **Prof. Dr. Dietmar Stalke**, por haberme dado la oportunidad de realizar mi estancia de investigación en la prestigiosa Georg-August-Universität-Göttingen de la que forma parte. Thank you Professor Stalke for hosting me during my research visit to your research group and for your great human quality.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología** por el financiamiento otorgado a través del proyecto **CB2013/220625**, por la beca otorgada para los estudios de posgrado (Num. Becario **227105**), por la **beca mixta** para la realización de la estancia de investigación en Georg-August-Universität-Göttingen de Alemania y el financiamiento otorgado a través del Programa de Fortalecimiento Académico Para Indígenas, **Apoyo Complementario para Mujeres Indígenas Becarias CONACyT 2014** (apoyo Tipo 2).

A la **Coordinación de Estudios de Posgrado** de la **UNAM** por el apoyo financiero otorgado a través del **Programa de Apoyo a los Estudios de Posgrado (PAEP)** para asistir al 5th EuCheMS Chemistry Congress celebrado Estambul, Turquía, así como el apoyo otorgado a través del **Programa de Movilidad Internacional de Estudiantes** para la realización de la estancia de investigación en Georg-August-Universität-Göttingen, Alemania.

Agradezco enormemente a mi comité tutor, a la **Dra. Ma. de Jesús Rosales Hoz** (CINVESTAV-IPN) y a la **Dra. Erika Martin Arrieta** (Facultad de Química UNAM), por todas las discusiones y sugerencias durante las reuniones semestrales y por compartirme su invaluable experiencia para el enriquecimiento del proyecto. Muchas gracias.

Agradezco al jurado asignado para el examen de grado por sus revisiones y sugerencias para el enriquecimiento del trabajo escrito.

Al personal técnico académico del CCIQS UAEM-UNAM por su apoyo en los servicios analíticos. Mi agradecimiento al Dr. Diego Martínez Otero por la determinación de las estructuras cristalinas, a la M. en C. Alejandra Núñez Pineda por la determinación de los análisis elementales, a la M. en C. María de las Nieves Zavala Segovia por los experimentos de RMN, a la M. en C. Lizbeth Triana Cruz por los experimentos de espectrometría de masas y a la L.I.A Citlálit Martínez Soto por su apoyo en cómputo.

Al personal administrativo de la **Coordinación del Posgrado en Ciencias Químicas** de la **UNAM**, en particular a la Q.F.B. Josefina Tenopala García, por todo el apoyo otorgado durante mi permanencia en el programa.

A mis compañeros y amigos con los cuales comparto el gusto por la química y porque me han apoyado, orientado e inspirado. A la Dra. Olivia Hernández Cruz, al Dr. Elías Martínez Hernández, al Dr. Pablo Andrés Cisneros Pérez, al Dr. Roman Neufeld y a la Dra. Sandra Gonzáles Gallardo.

A los estudiantes con los que compartí todos los días reactivos y material y que colaboraron incondicionalmente en el mantenimiento y funcionamiento del **Laboratorio de Química Inorgánica 2** del CCIQS.

DEDICATORIA

A mi madre **María Lourdes Pablo González**

por tu ejemplo de lucha incansable en el rescate de nuestra herencia cultural y por seguir enseñándonos a conquistar nuestros ideales.

Tu vida es inspiradora madre querida y te lo agradezco.

A mis hermanos Ire Tikatame, Yuriria y Janikua,
a mis sobrinos Pablo, Kurikaveri, Carlos, Xarhini, Paolina y Nathanael,
por sus sonrisas y por brindarme felicidad.





“Cada vez que intentamos hacer prosperar el conocimiento y la sabiduría de los seres humanos, nos topamos con la resistencia de la época, que se parece a una carga que tuviéramos que levantar y que nos aplasta contra el suelo a pesar de nuestros mayores empeños. Entonces debe consolarnos la certeza de que a pesar de que los prejuicios estén en contra nuestra, tenemos la verdad de nuestro lado, la cual, si recibe el apoyo de su aliado, el tiempo, saldrá vencedora, si no hoy, mañana”.

[Arthur Schopenhauer](#), El Arte de Insultar

“Me doy por satisfecho con el misterio de la eternidad de la vida y con la conciencia de un vislumbre de la estructura maravillosa del mundo real, junto con el esfuerzo decidido por abarcar una parte, aunque sea muy pequeña, de la Razón que se manifiesta en la naturaleza”.

[Albert Einstein](#), El Mundo Tal Como Yo lo Veo



SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

α	Ángulo alfa
β	Ángulo beta
γ	Ángulo gama
δ	desplazamiento químico
Δ	desviación promedio del plano
λ	longitud de onda
κ	designación de los átomos enlazados en un ligante polidentado
η	hapticidad
μ	punte
$\tilde{\nu}$	número de onda
τ	índice de trigonalidad
Ar	arilo
°C	grados Celsius
calc	calculado
d	doblete
desc	descomposición
EM	Espectrometría de Masas
enc	encontrado
Et	etilo
Hz	Hertz
ⁱ Pr	isopropilo
g	gramos
IE	Impacto Electrónico
IR	Infrarrojo
K	Kelvin
L	ligante
M	metal

<i>m</i> -	sustitución en posición <i>meta</i> - en un anillo aromático
m	multiplete
m/z	relación masa/carga
[M] ⁺	ión molecular
Me	metilo
min	minutos
ⁿ Bu	butilo alifático
<i>o</i> -	sustitución en posición <i>orto</i> - en un anillo aromático
<i>p</i> -	sustitución en posición <i>para</i> - en un anillo aromático
P.f.	Punto de fusión
ppm	partes por millón
R	sustituyente orgánico
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	singulete
^t Bu	terbutilo
THF	tetrahidrofurano
Z	número de moléculas en la celda unitaria

CONTENIDO

	Página
LISTA DE FIGURAS	1
LISTA DE ESQUEMAS	3
LISTA DE TABLAS	5
LISTA DE COMPUESTOS	6
RESUMEN	8
SUMMARY	11
ESQUEMA GENERAL DE REACCIONES	14
1. INTRODUCCIÓN	15
2. ANTECEDENTES	16
2.1. LIGANTES β -DICETIMINATO	16
2.2. HIDRUROS DE GALIO	18
2.3. HIDRÓXIDOS DE GALIO	20
2.4. SULFUROS DE GALIO	21
2.5. GALOXANOS MOLECULARES	23
2.6. COMPUESTOS MOLECULARES HETEROBIMETÁLICOS DE GALIO	25
2.7. ANTECEDENTES DIRECTOS	26
3. HIPÓTESIS	29
4. OBJETIVOS	30
5. RESULTADOS	31
5.1. PREPARACIÓN DE LOS GALOXANOS $[\{\text{MeLGa(X)}\}_2(\mu\text{-O})]$ [X = OH(2), Cl(3)] Y DEL DIHIDRURO DE GALIO MeLGaH_2 (4)	31
5.1.1. Caracterización estructural de los compuestos 1–4	34
5.1.2. Comparación estructural entre $[\{\text{MeLGa(OH)}\}_2(\mu\text{-O})]$ (2) y su análogo de aluminio $[\{\text{MeLAl(OH)}\}_2(\mu\text{-O})]$ (I)	40

5.2. ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE $^{\text{Me}}\text{LGaH}_2$ (4) Y PREPARACIÓN DE $^{\text{Me}}\text{LGaF}_2$ (5)	42
5.2.1. Caracterización estructural de $^{\text{Me}}\text{LGaF}_2$ (5)	44
5.3. OBTENCIÓN DE $[\{^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})]$ (6), $[\{(^{\text{Me}}\text{LGa})_2(\mu\text{-O})\}(\mu\text{-O})_2\{\text{SiMe}_2\}]$ (7) Y $[\{^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{F})\}_2(\mu\text{-O})]$ (8)	45
5.3.1. Caracterización estructural de compuesto $[\{^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})]$ (6)	52
5.3.2. Caracterización estructural de $[\{(^{\text{Me}}\text{LGa})_2(\mu\text{-O})\}(\mu\text{-O})_2\{\text{SiMe}_2\}]$ (7)	54
5.4. PRUEBAS DE REACTIVIDAD DE $[\{^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$ (2) CON METALES ALCALINOS Y CON EL DERIVADO ORGANOMETÁLICO $^n\text{BuLi}$	56
5.4.1. Caracterización del compuesto $^{\text{Me}}\text{LGa}^n\text{Bu}_2$ (9)	57
5.5. PREPARACIÓN DE LOS GALOXANOS HETEROBIMETÁLICOS $[\{(^{\text{Me}}\text{LGa})_2(\mu\text{-O})\}(\mu\text{-O})_2\{\text{M}(\text{NR}_2)_2\}]$ [M = Ti, R = Me(10); M = Zr(11), Hf(12), R = Et]	59
5.5.1. Caracterización estructural de los compuestos 10–12	60
5.6. PRUEBAS DE REACTIVIDAD DEL GALOXANO $[\{^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$ (2), Y DE SU ANÁLOGO DE ALUMINIO, CON BORANOS	63
5.6.1. Pruebas de reactividad de $[\{^{\text{Me}}\text{LM}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$ (M = Al, Ga) con $\text{BH}_3\cdot\text{D}$ (D = THF, NMe_3 , SMe_2)	64
5.6.2. Caracterización espectroscópica de los compuestos 14–16	69
5.6.3. Estructuras cristalinas de los compuestos 13–16	70
5.6.4. Obtención de $[\{^{\text{Me}}\text{LAl}(\text{[Pin]BO})(\mu\text{-OH})\}_2]$ (17) y de $[\{^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{[Pin]BO})\}_2(\mu\text{-O})]$ (18)	76
5.6.5. Caracterización de los compuestos 17 y 18	79
5.6.6. Estructura molecular del compuesto $[\{^{\text{Me}}\text{LAl}(\text{[Pin]BO})(\mu\text{-OH})\}_2]$ (17)	81
5.7. PREPARACIÓN DE $^{\text{Me}}\text{LGaMe}_2$ (19) Y OBTENCIÓN DE $[\text{Me}^{\text{Me}}\text{LGa}]_2$ (20)	84
5.7.1. Caracterización estructural del compuesto $[\text{Me}^{\text{Me}}\text{LGa}]_2$ (20)	87
5.8. PRUEBAS DE REACTIVIDAD DE $[\{^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})]$ (6) Y $^{\text{Me}}\text{LGaCl}_2$ (1) CON Na° Y S_8 EN AMONIACO LÍQUIDO	89
5.8.1. Preparación de $[\{^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-S})]$ (21) e identificación del sulfuro de galio mixto $[\{^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{H})\}(\mu\text{-S})\{^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{OH})\}]$ (22)	89
5.8.2. Caracterización estructural del compuesto $[\{^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-S})]$ (21)	93

5.8.3. Caracterización estructural del compuesto $[\{\text{MeLGa(H)}\}_2(\mu\text{-S})\{\text{MeLGa(OH)}\}]$ (22)	94
5.8.4. Obtención del sulfuro de digalio $[\{\text{MeLGa(NH}_2)\}_2(\mu\text{-S})]$ (23) y de los sulfuros anulares 24 y 25	96
5.8.5. Caracterización estructural de los compuestos 24 y 25	100
5.9. PRUEBAS DE REACTIVIDAD DE LOS SULFUROS DE DIGALIO $[\{\text{MeLGa(OH)}\}_2(\mu\text{-S})]$ (21) Y $[\{\text{MeLGa(NH}_2)\}_2(\mu\text{-S})]$ (23)	102
5.9.1. Pruebas de reactividad de $[\{\text{MeLGa(NH}_2)\}_2(\mu\text{-S})]$ (23) con los boranos $\text{BH}_3\cdot\text{D}$ (D = THF, SMe_2)	102
5.9.2. Caracterización estructural del borato $[\{\text{MeLGa}_2(\mu\text{-S})\}(\mu\text{-O})_2\{\text{BO}^n\text{Bu}\}]$ (26)	105
5.9.3. Pruebas de reactividad de $[\{\text{MeLGa(OH)}\}_2(\mu\text{-S})]$ (21) con los boranos $\text{BH}_3\cdot\text{D}$ (D = THF, SMe_2)	107
5.9.4. Pruebas de reactividad de $[\{\text{MeLGa(OH)}\}_2(\mu\text{-S})]$ (21) con los amiduros del grupo 4 $\text{M}(\text{NR}_2)_4$ (M = Ti, R = Me; M = Zr, Hf, R = Et) y $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_2\text{Cl}_2$	108
5.9.5. Caracterización estructural del compuesto $[\{\text{MeLGa}_2(\mu\text{-S})\}(\mu\text{-O})_2\{\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2\}]$ (28)	111
5.9.6. Pruebas de reactividad de $[\{\text{MeLGa(OH)}\}_2(\mu\text{-S})]$ (21) con $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_2\text{Cl}_2\cdot 2\text{THF}$ y $\text{TiCl}_4\cdot 2\text{THF}$	113
5.9.7. Caracterización estructural del compuesto $[\{\text{MeLGa(Cl)}\}_2(\mu\text{-S})]$ (34)	115
6. CONCLUSIONES	117
7. SECCIÓN EXPERIMENTAL	119
7.1. PROCEDIMIENTOS GENERALES	119
7.2. MATERIAS PRIMAS	120
7.3. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS	120
7.3.1. Preparación de MeLGaCl_2 (1)	120
7.3.2. Preparación de $[\{\text{MeLGa(OH)}\}_2(\mu\text{-O})]$ (2)	120
7.3.3. Preparación de $[\{\text{MeLGa(Cl)}\}_2(\mu\text{-O})]$ (3)	121
7.3.4. Preparación de MeLGaH_2 (4)	121
7.3.5. Preparación de MeLGaF_2 (5)	122
7.3.6. Preparación de $[\{\text{MeLGa(H)}\}_2(\mu\text{-O})]$ (6)	122

7.3.7. Aislamiento de $[\{\text{}^{\text{Me}}\text{LGa}\}_2(\mu\text{-O})\}\{\mu\text{-O}\}_2\{\text{SiMe}_2\}]$ (7)	123
7.3.8. Preparación de $[\{\text{}^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{F})\}_2(\mu\text{-O})]$ (8)	123
7.3.9. Preparación de $\text{}^{\text{Me}}\text{LGa}^{\text{n}}\text{Bu}_2$ (9)	123
7.3.10. Preparación de $[\{\text{}^{\text{Me}}\text{LGa}\}_2(\mu\text{-O})\}\{\mu\text{-O}\}_2\{\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2\}]$ (10)	124
7.3.11. Preparación de $[\{\text{}^{\text{Me}}\text{LGa}\}_2(\mu\text{-O})\}\{\mu\text{-O}\}_2\{\text{Zr}(\text{NEt}_2)_2\}]$ (11)	124
7.3.12. Preparación de $[\{\text{}^{\text{Me}}\text{LGa}\}_2(\mu\text{-O})\}\{\mu\text{-O}\}_2\{\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2\}]$ (12)	124
7.3.13. Preparación de $[\{\text{}^{\text{Me}}\text{LAl}(\mu\text{-O})(\text{}^{\text{n}}\text{BuOB})(\mu\text{-O})\}_2]$ (13)	125
7.3.14. Preparación de $[\{\text{}^{\text{Me}}\text{LGa}\}_2(\mu\text{-O})\}\{\mu\text{-O}\}_2\{\text{B}(\text{O}^{\text{n}}\text{Bu})\}]$ (14)	125
7.3.15. Preparación de $[\{\text{}^{\text{Me}}\text{LGa}\}\{\mu\text{-O}\}_2\{\text{B}(\text{O}^{\text{n}}\text{Bu})_2(\mu\text{-O})\}]$ (15)	126
7.3.16. Preparación de $[\{\text{}^{\text{Me}}\text{LAl}(\mu\text{-O})(\text{BH})(\mu\text{-O})\}_2]$ (16)	126
7.3.17. Preparación de $[\{\text{}^{\text{Me}}\text{LAl}([\text{(Me)}_4\text{C}_2\text{O}_2]\text{BO})(\mu\text{-OH})\}_2]$ (17)	126
7.3.18. Preparación de $[\{\text{}^{\text{Me}}\text{LGa}([\text{(Me)}_4\text{C}_2\text{O}_2]\text{BO})\}_2(\mu\text{-O})]$ (18)	127
7.3.19. Preparación de $\text{}^{\text{Me}}\text{LGaMe}_2$ (19)	127
7.3.20. Preparación de $[\text{}^{\text{Me}}\text{LGal}]_2$ (20)	128
7.3.21. Preparación de $[\{\text{}^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-S})]$ (21)	128
7.3.22. Preparación de $[\{\text{}^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{H})\}\{\mu\text{-S}\}\{\text{}^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{OH})\}]$ (22)	129
7.3.23. Preparación de $[\{\text{}^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{NH}_2)\}_2(\mu\text{-S})]$ (23)	129
7.3.24. Preparación de $[\{\text{}^{\text{Me}}\text{LGa}\}_2(\mu\text{-S})\}\{\mu\text{-O}\}_2\{\text{B}(\text{O}^{\text{n}}\text{Bu})\}]$ (26)	129
7.3.25. Preparación de $[\{\text{}^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{H})\}_2(\mu\text{-S})]$ (27)	130
7.3.26. Preparación de $[\{\text{}^{\text{Me}}\text{LGa}\}_2(\mu\text{-S})\}\{\mu\text{-O}\}_2\{\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2\}]$ (28)	130
7.3.27. Preparación de $[\{\text{}^{\text{Me}}\text{LGa}\}_2(\mu\text{-S})\}\{\mu\text{-O}\}_2\{\text{Zr}(\text{NEt}_2)_2\}]$ (29)	131
7.3.28. Preparación de $[\{\text{}^{\text{Me}}\text{LGa}\}_2(\mu\text{-S})\}\{\mu\text{-O}\}_2\{\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2\}]$ (30)	131
7.3.29. Preparación de $[\{\text{}^{\text{Me}}\text{LGa}\}_2(\mu\text{-S})\}\{\mu\text{-O}\}_2\text{Zr}$ (31)	131
7.3.30. Preparación de $[\{\text{}^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{OH})\}\{\mu\text{-S}\}\{\text{}^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{Cl})\}]$ (33)	131
7.3.31. Preparación de $[\{\text{}^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{Cl})\}_2(\mu\text{-S})]$ (34)	132

8. APÉNDICE	133
8.1. TABLAS DE DATOS CRISTALOGRAFICOS	133
8.2. ARTÍCULO PUBLICADO	142
9. REFERENCIAS	150

LISTA DE FIGURAS

Número	Título	Página
1	Estructura de los ligantes β -dicetiminato L, ^{iPr}L y ^{Me}L .	17
2	Asignación de las señales de RMN de 1H del ligante ^{Me}LH .	18
3	Hidróxidos monoméricos de galio estabilizados por el ligante ^{iPr}L .	21
4	Sulfuros de galio de menor grado de asociación informados en la literatura.	23
5	Compuestos discretos que contiene la unidad galoxano.	24
6	Compuestos moleculares que contienen unidades Ga-O-M.	25
7	Espectro de RMN de 1H de $[\{^{Me}LGa(OH)\}_2(\mu-O)]$ (2) en C_6D_6 .	35
8	Espectro de RMN de 1H de $^{Me}LGaH_2$ (4) en C_6D_6 .	36
9	Estructuras moleculares de $^{Me}LGaCl_2$ (1) y $^{Me}LGaH_2$ (4).	37
10	Estructura molecular de $[\{^{Me}LGa(OH)\}_2(\mu-O)]$ (2).	38
11	Estructura molecular de $[\{^{Me}LGa(Cl)\}_2(\mu-O)]$ (3).	39
12	Sobreposición de las estructuras moleculares de 1 y 2 .	41
13	Estructura molecular del fluoruro de galio $^{Me}LGaF_2$ (5).	44
14	Espectro de RMN de 1H de $[\{^{Me}LGa(H)\}_2(\mu-O)]$ (6) en C_6D_6 .	47
15	Monitoreo de la formación de $[\{^{Me}LGa(H)\}_2(\mu-O)]$ (6).	48
16	Modelo de conectividad de $[\{^{Me}LGa(F)\}_2(\mu-O)]$ (8).	52
17	Estructura molecular de $[\{^{Me}LGa(H)\}_2(\mu-O)]$ (6).	53
18	Estructura molecular de $[\{^{Me}LGa\}_2(\mu-O)\{\mu-O\}_2\{SiMe_2\}]$ (7).	55
19	Galosiloxano con el menor grado de asociación informado.	55
20	Estructura molecular de $^{Me}LGa^nBu_2$ (9).	58
21	Estructura molecular del los compuestos 10–12 .	61
22	Estructura molecular de $[\{^{Me}LAl(\mu-O)\{BO^nBu\}(\mu-O)\}_2]$ (13).	71
23	Estructura molecular de $[\{^{Me}LAl(\mu-O)(BH)(\mu-O)\}_2]$ (16).	72
24	Estructura molecular de $[\{^{Me}LGa\}_2(\mu-O)\{\mu-O\}_2\{BO^nBu\}]$ (14).	74
25	Estructura molecular de $[\{^{Me}LGa\}(\mu-O)_2\{(BO^nBu)_2(\mu-O)\}]$ (15).	75
26	Espectro de RMN de 1H de 17 y 17b en $CDCl_3$.	79
27	Asignación de las señales de RMN de 1H para el monómero 17a .	80
28	Asignación de las señales de RMN de 1H para el dímero 17 .	80
29	Estructura molecular de $[\{^{Me}LAl\{[(Me)_4C_2O_2]BO\}(\mu-OH)\}_2]$ (17).	82

30	Arreglo geométrico de los átomos de Al en 17 y sus ángulos α y β .	82
31	Estructura molecular de $[\text{MeLGa}]_2$ (20).	88
32	Espectro de RMN de ^1H de $[\{\text{MeLGa}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-S})]$ (21) en C_6D_6 .	91
33	Estructura molecular de $[\{\text{MeLGa}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-S})]$ (21).	94
34	Estructura molecular de $[\{\text{MeLGaH}\}(\mu\text{-S})\{\text{MeLGaOH}\}]$ (22).	95
35	Espectro de RMN de ^1H de $[\{\text{MeLGa}(\text{NH}_2)\}_2(\mu\text{-S})]$ (23) en C_6D_6 .	99
36	Estructuras moleculares de 24/25 .	101
37	Espectro de RMN de ^1H de $[\{\text{MeLGa}(\text{H})\}_2(\mu\text{-S})]$ (27) en C_6D_6 .	103
38	Modelo de conectividad de $[\{\text{MeLGa}(\text{H})\}_2(\mu\text{-S})]$ (27).	105
39	Estructura molecular de $[\{\{\text{MeLGa}\}_2(\mu\text{-S})\}(\mu\text{-O})_2\{\text{BO}^n\text{Bu}\}]$ (26).	106
40	Modelo de conectividad de $[\{\{\text{MeLGa}\}_2(\mu\text{-S})\}(\mu\text{-O})_2]_2\text{Zr}$ (31).	110
41	Modelo de conectividad de $[\{\{\text{MeLGa}\}_2(\mu\text{-S})\}_2(\mu\text{-O})_3(\mu\text{-OH})_2]_2\text{Zr}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (32).	111
42	Estructura molecular de $[\{\{\text{MeLGa}\}_2(\mu\text{-S})\}(\mu\text{-O})_2\{\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2\}]$ (28).	112
43	Espectro de RMN de ^1H de $[\{\text{MeLGa}(\text{OH})\}(\mu\text{-S})\{\text{MeLGa}(\text{Cl})\}]$ (33).	114
44	Asignación de las señales de RMN de ^1H para 33 .	115
45	Estructura molecular de $[\{\text{MeLGa}(\text{Cl})\}_2(\mu\text{-S})]$ (34).	116

LISTA DE ESQUEMAS

Número	Título	Página
1	Esquema general de las reacciones llevadas a cabo durante el desarrollo del proyecto.	14
2	Ruta de síntesis del ligante β -dicetiminato $^{\text{Me}}\text{LH}$.	18
3	Síntesis de alumoxanos moleculares funcionalizados.	26
4	Preparación de alumoxanos heterobimetálicos con amiduros del grupo 4.	27
5	Síntesis de alumosiloxanos moleculares a partir de $^{\text{Me}}\text{LAlH}_2$ y II .	27
6	Síntesis de los compuestos $^{\text{Me}}\text{LGaCl}_2$ (1), $[\{^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$ (2), $[\{^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{Cl})\}_2(\mu\text{-O})]$ (2) y $^{\text{Me}}\text{LGaH}_2$ (4).	32
7	Pruebas de reactividad de 4 y síntesis de $^{\text{Me}}\text{LGaF}_2$ (5).	43
8	Síntesis de los compuestos $[\{^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})]$ (6) y $[\{(^{\text{Me}}\text{LGa})_2(\mu\text{-O})\}(\mu\text{-O})_2\{\text{SiMe}_2\}]$ (7).	46
9	Pruebas de reactividad de $[\{^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})]$ (6).	51
10	Síntesis del compuesto $^{\text{Me}}\text{LGa}^n\text{Bu}_2$ (9).	57
11	Síntesis de los galoxanos heterobimetálicos $[\{(^{\text{Me}}\text{LGa})_2(\mu\text{-O})\}(\mu\text{-O})_2\{\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2\}]$ (10), $[\{(^{\text{Me}}\text{LGa})_2(\mu\text{-O})\}(\mu\text{-O})_2\{\text{Zr}(\text{NEt}_2)_2\}]$ (11) y $[\{(^{\text{Me}}\text{LGa})_2(\mu\text{-O})\}(\mu\text{-O})_2\{\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2\}]$ (12).	59
12	Reacciones ácido base entre los metaloxanos (I y 2) y los aductos de borano.	64
13	Síntesis de los metaloboratos moleculares $[\{^{\text{Me}}\text{LAl}(\mu\text{-O})(\text{BO}^n\text{Bu})(\mu\text{-O})\}_2]$ (13), $[\{(^{\text{Me}}\text{LGa})_2(\mu\text{-O})\}(\mu\text{-O})_2\{\text{BO}^n\text{Bu}\}]$ (14), $[\{^{\text{Me}}\text{LGa}\}(\mu\text{-O})_2\{(\text{BO}^n\text{Bu})_2(\mu\text{-O})\}]$ (15) y $[\{^{\text{Me}}\text{LAl}(\mu\text{-O})(\text{BH})(\mu\text{-O})\}_2]$ (16).	65
14	Mecanismo propuesto para la formación de 13 .	66
15	Mecanismo propuesto para la formación de los galoboratos anulares 14 y 15 .	68
16	Obtención de sistemas pinacol metaloxanoboratos.	76
17	Mecanismo propuesto para la formación del compuesto 17a y 17 .	77
18	Síntesis de $[\{^{\text{Me}}\text{LGa}[(\text{Me})_4\text{C}_2\text{O}_2]\text{BO}\}_2(\mu\text{-O})]$ (18) a partir de 4 .	78
19	Pruebas para la preparación de 2 a partir de $^{\text{Me}}\text{LGaMe}_2$ (19).	85
20	Síntesis del subyoduro de galio ^(III) $[\text{Me}^{\text{Me}}\text{LGal}]_2$ (20) y su reactividad.	86
21	Reacción entre S_8 y NH_3 (1).	89

22	Obtención del sulfuro de digalio [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-S})$] (21).	90
23	Mecanismo propuesto para la formación del sulfuro de digalio 21 .	92
24	Síntesis de 21 y 23 a partir de 1 .	96
25	Formación de Na_2S y NaNH_2 en NH_3 (l).	97
26	Mecanismo propuesto para la formación de 21 y 23 a partir de 1 .	98
27	Síntesis de [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}\}_2(\mu\text{-S})\}\{\mu\text{-O}\}_2\{\text{BO}^n\text{Bu}\}$] (26) y [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{GaOH}\}_2(\mu\text{-S})$] (27).	103
28	Síntesis de los sistemas heterobimetálicos 28–31 .	109
29	Preparación de los cloruros 33 y 34 .	113

LISTA DE TABLAS

<i>Número</i>	<i>Título</i>	<i>Página</i>
1	Distancias y ángulos de enlace selectos para los compuestos 1 y 4	37
2	Distancias y ángulos de enlace selectos para los galoxanos 2 y 3	40
3	Distancias y ángulos de enlace selectos para los compuestos 5	45
4	Distancias y ángulos de enlace selectos para el compuesto 6	53
5	Distancias y ángulos de enlace selectos para el compuesto 7	54
6	Distancias y ángulos de enlace selectos para el compuesto 9	58
7	Distancias y ángulos de enlace selectos para los galoxanos 10 , 11 y 12	62
8	Distancias y ángulos de enlace selectos para el compuesto 13	72
9	Distancias y ángulos de enlace selectos para el compuesto 16	73
10	Distancias y ángulos de enlace selectos para el compuesto 14 ·CH ₂ Cl ₂	74
11	Distancias y ángulos de enlace selectos para el compuesto 15	75
12	Distancias y ángulos de enlace selectos para el compuesto 17	84
13	Distancias y ángulos de enlace selectos para el compuesto 20	88
14	Distancias y ángulos de enlace selectos para el compuesto 21	93
15	Distancias y ángulos de enlace selectos para el compuesto 22	95
16	Distancias y ángulos de enlace selectos para los sulfuros 24/25	101
17	Distancias y ángulos de enlace selectos para el compuesto 26 ·tolueno	107
18	Distancias y ángulos de enlace selectos para el compuesto 28	112
19	Distancias y ángulos de enlace selectos para el compuesto 34	116

LISTA DE COMPUESTOS

<i>Fórmula del compuesto</i>	<i>Numeración</i>
${}^{\text{Me}}\text{LGaCl}_2$	1
$[\{ {}^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$	2
$[\{ {}^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{Cl})\}_2(\mu\text{-O})]$	3
${}^{\text{Me}}\text{LGaH}_2$	4
${}^{\text{Me}}\text{LGaF}_2$	5
$[\{ {}^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})]$	6
$[\{ ({}^{\text{Me}}\text{LGa})_2(\mu\text{-O})\}(\mu\text{-O})_2\{\text{SiMe}_2\}]$	7
$[\{ {}^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{F})\}_2(\mu\text{-O})]$	8
${}^{\text{Me}}\text{LGa}^n\text{Bu}_2$	9
$[\{ ({}^{\text{Me}}\text{LGa})_2(\mu\text{-O})\}(\mu\text{-O})_2\{\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2\}]$	10
$[\{ ({}^{\text{Me}}\text{LGa})_2(\mu\text{-O})\}(\mu\text{-O})_2\{\text{Zr}(\text{NEt}_2)_2\}]$	11
$[\{ ({}^{\text{Me}}\text{LGa})_2(\mu\text{-O})\}(\mu\text{-O})_2\{\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2\}]$	12
$[\{ {}^{\text{Me}}\text{LAl}(\mu\text{-O})(^n\text{BuOB})(\mu\text{-O})\}_2]$	13
$[\{ ({}^{\text{Me}}\text{LGa})_2(\mu\text{-O})\}(\mu\text{-O})_2\{\text{BO}^n\text{Bu}\}]$	14
$[\{ {}^{\text{Me}}\text{LGa}\}(\mu\text{-O})_2\{(\text{BO}^n\text{Bu})_2(\mu\text{-O})\}]$	15
$[\{ {}^{\text{Me}}\text{LAl}(\mu\text{-O})(\text{BH})(\mu\text{-O})\}_2]$	16
$[\{ {}^{\text{Me}}\text{LAl}([(\text{Me})_4\text{C}_2\text{O}_2]\text{BO})(\mu\text{-OH})\}_2]$	17
$[\{ {}^{\text{Me}}\text{LGa}([(\text{Me})_4\text{C}_2\text{O}_2]\text{BO})\}_2(\mu\text{-O})]$	18
${}^{\text{Me}}\text{LGaMe}_2$	19
$[{}^{\text{Me}}\text{LGa}]_2$	20
$[\{ {}^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-S})]$	21
$[\{ {}^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{H})\}(\mu\text{-S})\{ {}^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{OH})\}]$	22
$[\{ {}^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{NH}_2)\}_2(\mu\text{-S})]$	23
$[\{ {}^{\text{Me}}\text{LGa}(\mu\text{-S})(\mu\text{-O})\text{Ga}^{\text{Me}}\text{L}\}]$	24

$[\{\text{MeLGa}\}(\mu\text{-S})]_2$	25
$[\{\{\text{MeLGa}\}_2(\mu\text{-S})\}(\mu\text{-O})_2\{\text{BO}^n\text{Bu}\}]$	26
$[\{\{\text{MeLGa}(\text{H})\}_2(\mu\text{-S})\}]$	27
$[\{\{\text{MeLGa}\}_2(\mu\text{-S})\}(\mu\text{-O})_2\{\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2\}]$	28
$[\{\{\text{MeLGa}\}_2(\mu\text{-S})\}(\mu\text{-O})_2\{\text{Zr}(\text{NEt}_2)_2\}]$	29
$[\{\{\text{MeLGa}\}_2(\mu\text{-S})\}(\mu\text{-O})_2\{\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2\}]$	30
$[\{\{\text{MeLGa}\}_2(\mu\text{-S})\}(\mu\text{-O})_2]_2\text{Zr}$	31
$[\{\{\text{MeLGa}\}_2(\mu\text{-S})\}_2(\mu\text{-O})_3(\mu\text{-OH})_2]\text{Zr}\cdot\text{H}_2\text{O}$	32
$[\{\{\text{MeLGa}(\text{OH})\}(\mu\text{-S})\}\{\text{MeLGa}(\text{Cl})\}]$	33
$[\{\{\text{MeLGa}(\text{Cl})\}_2(\mu\text{-S})\}]$	34

RESUMEN

Se sintetizó el galoxano molecular funcionalizado [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})$] (**2**) ($\text{Me}^{\text{L}} = \text{CH}[\text{CMe}(\text{NAr})]_2^-$; Ar = 2,4,6-Me₃C₆H₂) a partir de la hidrólisis de $\text{Me}^{\text{L}}\text{GaCl}_2$ (**1**) en presencia de un carbeno de Arduengo como aceptor del HCl generado *in situ*. El compuesto **1** también se utilizó como precursor para la obtención del cloruro de galoxano [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{Cl})\}_2(\mu\text{-O})$] (**3**) a partir de su reacción de intercambio con Ag₂O. Con la preparación del compuesto **3** fue posible la síntesis del dihidruro monometálico $\text{Me}^{\text{L}}\text{GaH}_2$ (**4**) por su reacción con el complejo AlH₃·NMe₃.

Por otro lado, el uso de la sal Li[N(SiHMe₂)₂] permitió la formación del hidruro de galoxano [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})$] (**6**) vía la eliminación del hidrógeno β del amiduro.

Se estudió la reactividad de los enlaces Ga–H de los compuestos **4** y **6** en reacciones de hidrólisis controlada, inserción de calcógeno (S₈/ⁿBu₃P, Te) y en reacciones ácido base con silanoles (R₂Si(OH)₂, R = Ph, O^tBu), pero en la mayoría de los casos no se observó reactividad. A diferencia de lo anterior, la reacción de intercambio H/F de los compuestos **4** y **6** con el fluoruro de Me₃SnF generó $\text{Me}^{\text{L}}\text{GaF}_2$ (**5**) y [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{F})\}_2(\mu\text{-O})$] (**8**), respectivamente.

Adicionalmente, durante la síntesis de **6** fue posible el aislamiento y la caracterización del galosiloxano [$\{(\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga})_2(\mu\text{-O})\}(\mu\text{-O})_2\{\text{SiMe}_2\}$] (**7**). Con base en este resultado, se estudió la síntesis directa del compuesto **7** a partir de las reacciones ácido base entre **2** y los silanos Si[(NMe₂)₂Me₂] y H₂SiPh₂ observándose una reactividad nula.

Se sintetizaron los compuestos $\text{Me}^{\text{L}}\text{GaMe}_2$ (**19**) y [$\text{Me}^{\text{L}}\text{GaI}$]₂ (**20**) y se exploró la reactividad de ambos frente a la hidrólisis a fin de establecer métodos alternos para la síntesis de **2**. Además de la hidrólisis, se investigó la activación del enlace Ga–Ga en **20** con diversos reactivos. Sin embargo, las pruebas anteriores mostraron que tanto **19** como **20** son estables bajo las condiciones de reacción utilizadas. No obstante, al llevar a cabo la reacción entre [$\text{Me}^{\text{L}}\text{GaI}$]₂ (**20**) y dos equivalentes de Me₃SnF se identificó el producto del intercambio I/F el cual resultó extremadamente sensible a la humedad formando [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{F})\}_2(\mu\text{-O})$] (**8**).

En otro sentido, se intentó la formación de la sal de litio del compuesto $\text{Me}^{\text{L}}\text{GaCl}_2$ (**1**) utilizando ⁿBuLi. El producto aislado de esta reacción fue el derivado alquilo galio $\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}^n\text{Bu}_2$ (**9**).

Continuando con las pruebas de reactividad de $[\{\text{Me}^e\text{LGa}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**6**), se exploró la reacción de inserción de S_8 en los enlaces Ga–H utilizando como medio de reacción el sistema bifásico amoníaco líquido/tolueno. Como resultado se logró la identificación del sulfuro de digalio asimétrico intermediario $[\{\text{Me}^e\text{LGa}(\text{H})\}(\mu\text{-S})\{\text{Me}^e\text{LGa}(\text{OH})\}]$ (**22**) y el aislamiento y caracterización de su producto de hidrólisis $[\{\text{Me}^e\text{LGa}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-S})]$ (**21**). Con lo anterior se pudo concluir que el compuesto **6** participó en una reacción de intercambio del oxígeno (Ga–O–Ga) por azufre (Ga–S–Ga).

En virtud de la relevancia del compuesto **21**, análogo estructural de **2**, se diseñó su síntesis directa partiendo de $\text{Me}^e\text{LGaCl}_2$ (**1**), Na_2S , NaNH_2 (preparados *in situ* en amoníaco líquido) y H_2O , utilizando nuevamente el medio de reacción bifásico. Utilizando esta ruta, fue posible el aislamiento del intermediario $[\{\text{Me}^e\text{LGa}(\text{NH}_2)\}_2(\mu\text{-S})]$ (**23**) cuando la reacción de hidrólisis no se lleva a cabo. El compuesto **23** resultó extremadamente reactivo y en presencia de la mínima cantidad de agua o azufre reacciona formando los sistemas anulares de cuatro miembros $[\{\text{Me}^e\text{LGa}\}(\mu\text{-S})(\mu\text{-O})\{\text{Ga}^{\text{Me}}\text{L}\}]$ (**24**) o $[\{\text{Me}^e\text{LGa}\}(\mu\text{-S})(\mu\text{-S})\{\text{Ga}^{\text{Me}}\text{L}\}]$ (**25**). Además, se observó que el compuesto **23** en presencia de una fuente de hidruros como el borano $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$, genera el hidruro $[\{\text{Me}^e\text{LGa}(\text{H})\}_2(\mu\text{-S})]$ (**27**), análogo estructural del galoxano $[\{\text{Me}^e\text{LGa}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**6**).

Por otro lado, dada la acidez de Brønsted de los protones GaO–H en **2** y **21**, ambos compuestos se visualizaron como precursores adecuados para la síntesis de sistemas heterobimetálicos. Así, se obtuvieron los sistemas anulares de seis miembros GaEGaOMO (**10–12**, **28–31**) (E = O, S) por medio de reacciones ácido base con amiduros del grupo 4.

Se llevaron a cabo además pruebas de reactividad de **2** y **21** con el complejo borano $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ con el fin de sintetizar monómeros anulares tipo metaloborano. Como resultado se obtuvieron los galoboratos $[\{\{\text{Me}^e\text{LGa}\}_2(\mu\text{-E})\}(\mu\text{-O})_2\{\text{BO}^n\text{Bu}\}]$ [E = **O**(**14**), **S**(**26**)], y al colocar un exceso de $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ respecto a **2** fue posible la obtención del boroxano de galio $[\{\text{Me}^e\text{LGa}\}(\mu\text{-O})_2\{\text{BO}^n\text{Bu}\}_2(\mu\text{-O})]$ (**15**).

Para la formación de los boratos **14**, **15** y **26**, se observó que el THF coordinado al átomo de boro presenta una reacción de apertura reductiva para formar los grupos O^nBu y, en el caso de **16**, se observó la pérdida de la unidad Ga–O–Ga de **2** y la formación de la unidad B–O–B.

Con fines comparativos, se estudió la reactividad de $[\{\text{Me}^e\text{LAl}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**I**) (análogo del compuesto **2**) con $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$. Los resultados mostraron el mismo patrón de reactividad

de **I** respecto a **2** y **21**, pero diferente conectividad entre los productos obtenidos. Es decir, cuando se utiliza **I** se observa siempre la pérdida de la unidad Al-O-Al para formar el alumoborato anular de ocho miembros $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\mu\text{-O})(\text{O}^n\text{Bu})(\mu\text{-O})\}_2]$ (**13**) independientemente de la relación estequiométrica. De manera paralela, se probó la reactividad de **I**, **2** y **21** con $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ dando como resultado la formación de $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\mu\text{-O})(\text{H})(\mu\text{-O})\}_2]$ (**16**), $\text{Me}^{\text{L}}\text{GaH}_2$ (**4**) y $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{H})\}_2(\mu\text{-S})]$ (**27**), respectivamente.

Por otro lado, cuando se hizo reaccionar **I** con el borano $\text{HB}[\text{Pin}]$ se observó la formación del alumoborato dimérico $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}([\text{Pin}]\text{BO})(\mu\text{-OH})\}_2]$ ($\text{Pin} = \text{O}_2\text{C}_2(\text{Me})_4^{2-}$) (**17**) mientras que con **2** se obtuvo el galoxanoborato $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}([\text{Pin}]\text{BO})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**18**).

Como última prueba de reactividad, se investigó la reacción de $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-S})]$ (**21**) con el complejo mixto de zirconio $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_2\text{Cl}_2\cdot 2\text{THF}$ para así acceder al derivado heterobimetálico diclorado. Sin embargo, esta reacción dio como resultado la formación del sulfuro de digalio mixto $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{OH})\}(\mu\text{-S})\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{Cl})\}]$ (**33**). Por otro lado, cuando se utilizó el complejo $\text{TiCl}_4\cdot 2\text{THF}$ se obtuvo la formación del producto de intercambio $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{Cl})\}_2(\mu\text{-S})]$ (**34**), análogo estructural del cloruro de galoxano $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{Cl})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**3**).

SUMMARY

The molecular functionalized galloxane [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})$] (**2**) ($\text{Me}^{\text{L}} = \text{CH}[\text{CMe}(\text{NAr})_2]^-$; Ar = 2,4,6-Me₃C₆H₂) was prepared from the controlled hydrolysis of $\text{Me}^{\text{L}}\text{GaCl}_2$ (**1**) using a N-heterocyclic carbene as HCl scavenger agent. Compound **1** was also useful to synthesize [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{Cl})\}_2(\mu\text{-O})$] (**3**) by its reaction with Ag₂O. The reaction of **3** with the hydride AlH₃·NMe₃ resulted in the isolation of the monometallic dihydride $\text{Me}^{\text{L}}\text{GaH}_2$ (**4**) as the unique product.

By the other hand, the attempts to carry out the deprotonation of **2** using Li[N(SiHMe₂)₂] resulted in the unexpected formation of [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})$] (**6**) via β-hydrogen elimination.

The reactivity of the Ga–H bonds in compound **4** and **6** was studied in reactions of controlled hydrolysis, chalcogen insertion (S₈/ⁿBu₃P, Te) and acid-base reactions with silanediols (R₂Si(OH)₂, R = Ph, O^tBu), but in almost all cases no reaction was observed. This behavior contrast with that for $\text{Me}^{\text{L}}\text{AlH}_2$ and [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})$] (**I**) previously informed by our group. However, the hydride exchange reaction of compounds **4** and **6** with Me₃SnF led the monomeric metallic fluorides $\text{Me}^{\text{L}}\text{GaF}_2$ (**5**) and [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{F})\}_2(\mu\text{-O})$] (**8**), respectively.

Additionally, during the synthesis of **6**, the isolation and characterization of the galosiloxane [$\{\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}\}_2(\mu\text{-O})\}(\mu\text{-O})_2\{\text{SiMe}_2\}$] (**7**) was possible. Based on that information, the acid-base reaction between **2** and the silicon derivatives Si[(NMe₂)₂Me₂] and H₂SiPh₂ was investigated without successful results.

Compounds $\text{Me}^{\text{L}}\text{GaMe}_2$ (**19**) and [$\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}$]₂ (**20**) were sensitized and their reactivity were tested in controlled hydrolysis reactions in order to find an alternative synthetic route for **2**. Also the activation of Ga–Ga bond of **20** was probed with different reactants. Nevertheless, all compounds were stable under those conditions and the starting materials were recovered. However, the reaction test between [$\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}$]₂ (**20**) and two equivalents Me₃SnF led to the I/F exchange product identification which is extremely sensitive to moisture and reacts to form [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{F})\}_2(\mu\text{-O})$] (**8**).

The reaction between $\text{Me}^{\text{L}}\text{GaCl}_2$ and ⁿBuLi was tested and as result, the formation of $\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}^n\text{Bu}_2$ (**9**) was observed, showing that compound **1** is an adequate precursor for the preparation of gallium alkyl derivatives.

Continuing the searching of a methodology for the preparation of galloxanes with SH terminal groups, the insertion reaction of S₈ in the Ga–H bonds of **6** was tested using a biphasic liquid ammonia/toluene media. The first results derived from this study were the identification of the asymmetric digallium sulfide intermediate [^{Me}LGa(H)](μ-S)[^{Me}LGa(OH)] (22) and the isolation and characterization of its hydrolysis product [^{Me}LGa(OH)]₂(μ-S) (21). An important observation derived from the last results was the fact that compound **6** had a participation in a chalcogen exchange reaction of the oxygen (Ga-O-Ga) by sulfur (Ga-S-Ga).

Due the relevance of compound **21** (structural analogue of compound **2**), a direct synthesis from ^{Me}LGaCl₂ (**1**), Na₂S, NaNH₂ (prepared *in situ* in Liquid ammonia) and H₂O was designed using the biphasic media liquid ammonia/toluene. The use of this synthetic route allowed the isolation of the amine intermediate [^{Me}LGa(NH₂)]₂(μ-S) (23) formed before the hydrolysis step. Compound **23** is extremely sensitive and under the minimum amount of water or of residual reactive sulfur species from the synthetic process, **23** evolved to the four-membered annular systems [^{Me}LGa](μ-S)(μ-O)[Ga^{Me}L] (24) and [^{Me}LGa](μ-S)(μ-S)[Ga^{Me}L] (25), respectively. Furthermore, compound **23** reacted with the borane complex BH₃·SMe₂ to form the hydride [^{Me}LGa(H)]₂(μ-S) (27), the structural analogue of the galloxane hydride [^{Me}LGa(H)]₂(μ-O) (**6**).

By the other hand, due the apparent Brønsted acidity of the GaO–H protons in compounds **2** and **21**, the use of both compounds as starting material for the synthesis of heterobimetallic systems was devised. From the acid-base reactions of **2** and **21** with group 4 amide complexes, series of six-membered inorganic rings were synthesized (**10–12**, **28–31**) (E = O, S).

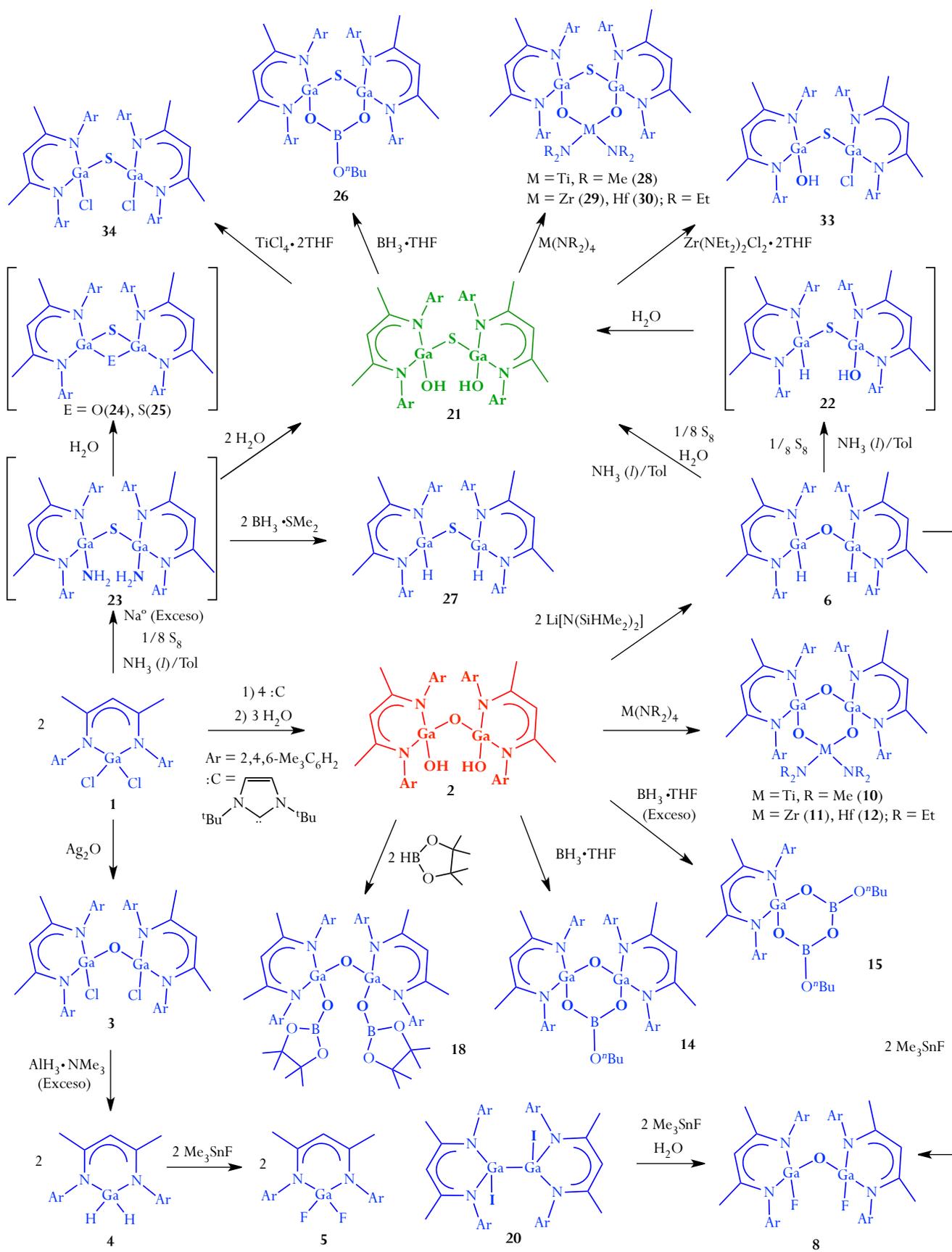
Additionally, reactivity tests of **2** and **21** were performed with the borane complex BH₃·THF. The isolated products correspond to the galloborates [^{Me}LGa]₂(μ-E)](μ-O)₂[BOⁿBu] [E = O(**14**), S(**26**)], and when an excess of BH₃·THF was added, it was possible to isolate the boroxane of gallium [^{Me}LGa](μ-O)₂[(BOⁿBu)₂(μ-O)] (**15**). During the formation of the borates **14**, **15** and **26**, the reductive aperture of the THF coordinated to the Lewis acid was observed forming OⁿBu groups and, in the case of **16**, the lost of the Ga-O-Ga unit and the formation of the B-O-B unit was observed.

For comparative purposes, the reaction between [^{Me}LAl(OH)]₂(μ-O) (**I**) (analogue of compound **2**) and BH₃·THF was studied. The resulted compounds showed a similar reactivity

pattern for **2**, **21**, and **I**, but different connectivity in the borates isolated. In other words, when **I** is used, the loss of the alumoxane unit is always observed and the products formed corresponds to the annular alumoborate $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\mu\text{-O})(\text{O}^n\text{Bu})(\mu\text{-O})\}_2]$ (**13**) whatever the molar ratio of reactants was used. In parallel, compounds **I**, **2** and **21** were tested in reactions with $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ resulting into the compounds $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\mu\text{-O})(\text{H})(\mu\text{-O})\}_2]$ (**16**), $\text{Me}^{\text{L}}\text{GaH}_2$ (**4**) and $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{H})\}_2(\mu\text{-S})]$ (**27**), respectively.

In another sense, when the alumoxane **I** reacted with pinacol borane $\text{HB}[\text{Pin}]$, a dimeric specie $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}([\text{Pin}]\text{BO})(\mu\text{-OH})\}_2]$ ($\text{Pin} = \text{O}_2\text{C}_2(\text{Me})_4^{2-}$) (**17**) was observed in solid state, while galloxane **2** with the same borane derived in the borate $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}([\text{Pin}]\text{BO})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**18**).

Finally, the reaction of the digallium sulfide $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{GaOH}\}_2(\mu\text{-S})]$ (**21**) with the zirconium mixed complex $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_2\text{Cl}_2\cdot 2\text{THF}$ was studied in order to achieve the dichloride heterobimetallic galloxane. Nevertheless, the reaction led to the asymmetric digallium sulfide $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{OH})\}(\mu\text{-S})\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{Cl})\}]$ (**33**). When $\text{TiCl}_4\cdot 2\text{THF}$ was used instead of $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_2\text{Cl}_2\cdot 2\text{THF}$, the product isolated was $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{Cl})\}_2(\mu\text{-S})]$ (**34**), which constitutes the structural analogue of the galloxane $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{Cl})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**3**).



Esquema 1. Esquema general de las reacciones llevadas a cabo durante el desarrollo del proyecto.

1. INTRODUCCIÓN

Existe una amplia variedad de compuestos del grupo 13 con enlaces M–O (hidróxidos, alcóxidos, óxidos). El interés en la química de los compuestos de aluminio y galio de este tipo, se debe en gran medida a su uso potencial como catalizadores, cocatalizadores, precursores de materiales, etc. En este sentido, los alumoxanos son cocatalizadores altamente activos en la polimerización de una gran variedad de monómeros orgánicos.¹ Adicionalmente, los alcóxidos de galio se han utilizado como reactivos alquilantes en reacciones de acoplamiento cruzado de ariltriflatos y halogenuros de arilo,^{2,3} mientras que los alcóxidos homolépticos de galio son precursores en la formación de materiales heterometálicos.⁴ Los óxidos de galio han sido ampliamente estudiados debido a sus aplicaciones en películas delgadas.⁵ Sin embargo, los ejemplos de compuestos discretos conteniendo la unidad Ga-O-Ga, denominados galoxanos, son escasos.^{6–8}

Recientemente, nuestro grupo de investigación informó sobre la preparación de alumoxanos moleculares funcionalizados [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})$], y [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\text{EH})\}_2(\mu\text{-O})$] (E = O, S) ($\text{Me}^{\text{L}} = \text{CH}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})]_2^-$, Ar = 2,4,6-Me₃C₆H₂) mediante la hidrólisis controlada del hidruro de aluminio $\text{Me}^{\text{L}}\text{AlH}_2$.⁹ En contraste con los alumoxanos, la reactividad y las aplicaciones de los galoxanos han sido poco estudiados. Esto se debe en gran medida a que la preparación de galoxanos representa un reto sintético ya que las materias primas de galio son limitadas. Además, a diferencia de sus análogos de aluminio, los hidruros de galio son térmicamente inestables y de difícil obtención, por lo que no representan una materia prima viable para la preparación de galoxanos.

El principal objetivo de este proyecto fue diseñar rutas sintéticas novedosas que permitieran la obtención de los galoxanos funcionalizados de fórmula general [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{EH})\}_2(\mu\text{-O})$] (E = O, S; $\text{Me}^{\text{L}} = \text{CH}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})]_2^-$, Ar = 2,4,6-Me₃C₆H₂) análogos a los de aluminio, y utilizarlos para la preparación de sistemas multimetálicos con metales selectos de los bloques *s*, *p* y *d* vía la formación de unidades Ga-O-M y Ga-S-M.

2. ANTECEDENTES

2.1. LIGANTES β -DICETIMINATO

Los β -dicetiminato (L) de fórmula general $CR[CR'(NHR'')]_2$ (Figura 1) son un grupo de ligantes que ha sido utilizado ampliamente para la estabilización de complejos con centros metálicos electrodeficientes. Entre las características más sobresalientes de estos ligantes conjugados se encuentra su relación isoelectrónica con el anión ciclopentadienilo (Cp^-), y la flexibilidad en la variación de los grupos sustituyentes para modular sus propiedades estéricas y electrónicas. La modificación de los grupos R' y R'' afecta directamente la demanda estérica sobre los sitios de coordinación mientras que la variación del sustituyente R influye predominantemente en las propiedades electrónicas.^{10, 11}

Análogamente al ligante Cp , los ligantes β -dicetiminato forman enlaces $M-L$ fuertes por lo cual L es comúnmente utilizado como ligante espectador. Otra particularidad de estos ligantes es la variedad en sus modos de coordinación.^{10a} Generalmente quelatan a los centros metálicos a través de los átomos de nitrógeno formando anillos de seis miembros, aunque también se ha observado su coordinación asimétrica a través de uno de los átomos de nitrógeno,¹² a través del carbono γ ¹³ ó de ambos,^{13d, 13g, 14} pero además pueden formar enlaces η^4 y η^5 entre el metal y el sistema conjugado π NCCCN.^{15, 16}

De este grupo de ligantes sobresale el ligante ${}^{iPr}L$ (Figura 1), el cual ha sido ampliamente utilizado para la preparación de una gran diversidad de complejos monometálicos de los bloques s , p , d y f .

Es importante mencionar que dada la alta acidez de Lewis de los metales del grupo 13, sus compuestos tienden a formar agregados oligoméricos y poliméricos por lo que la preparación de derivados moleculares representa un reto sintético. En este sentido, el ligante ${}^{iPr}L$ ha resultado de gran utilidad para la estabilización de compuestos monoméricos con estos metales en virtud de sus características electrónicas y estéricas particulares. Así, en 1998 se publicaron los primeros complejos monometálicos de aluminio, los compuestos ${}^{iPr}LAlR_2$ ($R = Me, Et$)¹⁷ y partir de entonces la cantidad de informes concernientes a la coordinación de ${}^{iPr}L$ a metales de grupo 13 ha aumentado

exponencialmente, lo que ha significado un avance importante en el estudio de la química de esta familia a nivel molecular.

De hecho, este ligante confiere una estabilidad termodinámica tal que ha sido posible la síntesis de compuestos en donde los centros metálicos poseen un estado de oxidación 1^+ . En el año 2000, N. J. Hardman y P. P. Power¹⁸ informaron la estabilización del complejo de galio^(I) ^{iPr}LGa y en el mismo año H. W. Roesky *et al.*¹⁹ publicaron la síntesis de ^{iPr}LAl . Posteriormente se informó la obtención de los complejos análogos con sus congéneres más pesados In y Tl.^{20, 21}

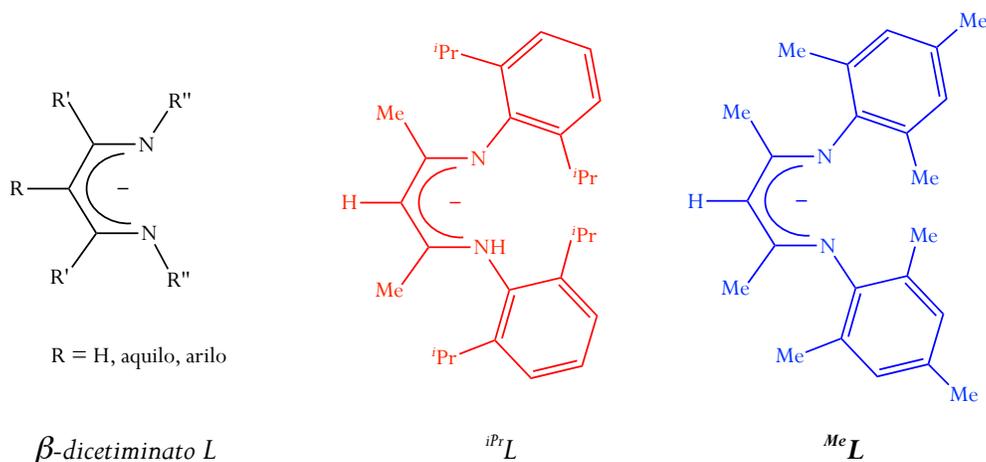
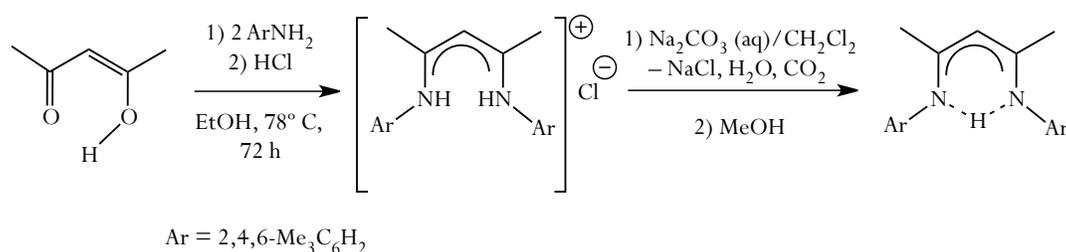


Figura 1. Estructura de los ligantes β -dicetiminato L, ^{iPr}L y ^{Me}L .

Otro factor que ha favorecido el uso de los ligantes β -dicetiminato es la facilidad de su síntesis y la accesibilidad a las materias primas requeridas. Las metodologías sintéticas informadas para su obtención son diversas, siendo la más común la reacción de condensación entre una amina primaria y una β -dicetona^{13f, 22} o 1,1,3,3-tetraetoxipropano.²³

En el presente trabajo se utilizó el ligante β -dicetiminato ^{Me}L ($CH[CMe(NAr)]_2^-$; Ar = 2,4,6-Me₃C₆H₂) (Figura 1) el cual posee una ligera modificación estérica sobre los grupos arilo respecto a ^{iPr}LH . En el Esquema 1 se presenta la síntesis de ^{Me}LH la cual consiste en la condensación de un equivalente de 2,4-pentanodiona y dos de 2,4,6-trimetilanilina en presencia de HCl bajo condiciones de reflujo de EtOH por 72 h. Posteriormente se lleva a cabo la neutralización del clorohidrato para obtener el ligante libre.^{17a, 24} Esta reacción es escalable y el rendimiento es del 64 %.



Esquema 2. Ruta de síntesis del ligante β -dicetiminato ^{Me}LH.

Es importante mencionar que la espectroscopía de RMN de ¹H es de gran utilidad cuando se utiliza este ligante ya que de acuerdo al corrimiento de la señal correspondiente al átomo de hidrógeno γ -H hacia campo alto o bajo ($\delta \approx 5$ ppm) y la presencia o ausencia del grupo N-H se puede monitorear la reacción, conocer el modo de coordinación y verificar la pureza del producto obtenido. En la Figura 2 se presentan los valores de desplazamiento químico para los átomos de hidrógeno presentes en el ligante ^{Me}LH en C₆D₆.

Fragmento	δ (ppm)
CH ₃ (a)	1.60 (6H)
<i>o</i> -Ar-CH ₃ (b)	2.16 (12H)
<i>p</i> -Ar-CH ₃ (c)	2.18 (6H)
γ -H	4.86 (1H)
<i>m</i> -Ar-H (d)	6.81 (4H)
-NH (e)	12.25 (1H)

Figura 2. Asignación de las señales de RMN de ¹H del ligante ^{Me}LH en C₆D₆ (300 MHz, 25 °C).

2.2. HIDRUROS DE GALIO

La búsqueda de metodologías dirigidas hacia la síntesis de compuestos moleculares de galio que contengan enlaces Ga-N y Ga-H se ha incrementado en virtud de su utilidad como precursores de materiales de nitruro de galio (GaN). La reactividad térmica de estos enlaces ha permitido el uso de la técnica de Depósito Químico en fase Vapor (CVD, por sus siglas en inglés) a

temperaturas bajas para la formación de los materiales de GaN.²⁵ Sin embargo, la misma labilidad de los enlaces Ga–H hace que los precursores conocidos hasta el momento presenten cierta inestabilidad y reaccionen de forma no controlada previamente a su uso, lo cual repercute directamente en la calidad de los productos de GaN. Por lo anterior, surge la necesidad de sintetizar nuevos compuestos amiduros de galio con enlaces Ga–H estables bajo condiciones normales. Otra de las áreas interesada en la preparación de hidruros de galio moleculares estables y bien definidos es aquella en donde se llevan a cabo estudios sobre la activación catalítica del enlace Ga–H con el fin de ser utilizados para el almacenamiento de hidrógeno y en reacciones de transferencia de hidrógeno,²⁶ un campo en el cual los aductos amino de boranos como H_3BNH_3 y $\text{H}_3\text{BNR}_2\text{H}$ (R = alquil) poseen una relevancia importante.²⁷

Usualmente, los hidruros de galio de bajo peso molecular se encuentran fuertemente asociados, tal como se ejemplifica con los compuestos diméricos $[\text{Me}_2\text{Ga}(\mu\text{-H})_2]^{28}$ y $[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-NMe}_2)]_2^{29}$ derivados del galano $[\text{GaH}_3]_n^{30}$ e identificados en estado gaseoso. En este sentido, el método para la estabilización de galanos monoméricos sencillos es utilizar bases de Lewis que coordinen al centro de galio eficientemente, como sucede cuando se forma el aducto $\text{GaH}_3\cdot\text{NMe}_3$ por lo cual fue posible su aislamiento y caracterización.²⁸ Sin embargo, este aducto de galano sólo es estable a baja temperatura, de lo contrario presenta reacciones de descomposición. Otros ejemplos de hidruros de galio sustituidos que poseen bajo estado de agregación son las especies en fase gaseosa $\text{Ga}(\text{BH}_4)_2\text{H}^{31}$, $\text{Me}_2\text{Ga}(\mu\text{-H})_2\text{GaMe}_2^{32}$, $\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-H})_2\text{BH}_2^{29}$ y $[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-NMe}_2)]_2^{30}$, las cuales constituyen los primeros galanos que fueron caracterizados estructuralmente de forma inequívoca.

Con los avances en la estabilización de halogenuros de galio no asociados se ha contribuido indirectamente al desarrollo de la química de los hidruros de galio moleculares ya que una de las rutas de síntesis comunes de enlaces Ga–H es la reducción de derivados cloruro con un agente reductor adecuado.^{33–38} Los reductores más utilizados son LiGaH_4 y $\text{LiH}\cdot\text{BEt}_3$. Es importante mencionar que cuando se utiliza el agente reductor LiAlH_4 como fuente de hidruros se observa la formación exclusiva del producto de transmetalación.

Otras rutas de síntesis menos convencionales son la reacción de los halogenuros con organosilanos y la reacción de redistribución entre tricloruros y trihidruros de galio.³⁹

2.3. HIDRÓXIDOS DE GALIO

El interés en la química de los compuestos oxo e hidro(oxo) de Al y Ga se debe en parte a su uso potencial como catalizadores en diversas reacciones de polimerización conocidas desde los años 60.^{1a, 1b, 40} La investigación llevada a cabo por Kaminsky y Sinn⁴¹ sobre el uso de metilalumoxano (MAO) como cocatalizador de los metallocenos del grupo 4 en la polimerización de olefinas en 1980 abrió nuevamente el interés en esta área.⁴² Aunque se conoce el papel del MAO en la activación de los metallocenos, el mecanismos de reacción y las especies activas que toman parte en el proceso de polimerización es aún desconocido.^{1e, 43} Así, con el fin de investigar los alumoxanos intermediarios activos de este proceso, diversos grupos de investigación han llevado a cabo la estabilización de productos de hidrólisis de compuestos organoaluminio sustituyendo los grupos metilo por ligantes estéricamente demandantes.⁴⁴

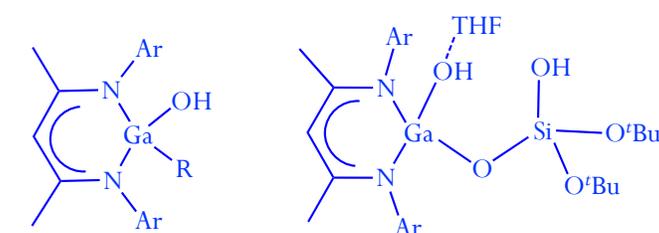
Hasta la fecha, se han sintetizado y caracterizado un gran número de hidróxidos terminales de aluminio monoméricos y poliméricos. En contraste, solo una pequeña cantidad de hidróxidos de galio conteniendo grupos OH terminales ha sido descrita.^{33, 45-51} En 1990 se publicó la síntesis del primer hidróxido de galio monomérico [(OH)MeGapz₂BMe₂] (pz = pirazolil, N₂C₃H₃), el cual fue identificado como un subproducto de la reacción entre Na[Me₂BPz₂] y Me₂GaCl·OEt₂ y la presencia de trazas de agua en el disolvente utilizado.⁴⁵ Otro compuesto cuyo grupo funcional OH proviene de factores experimentales no predichos es el heterociclo monomérico [{Ga(OH)(Br)}(κ²-C,N){2-SiMe₃C(SiMe₃)₂-C₃H₄N}].⁴⁶

El factor clave que ha determinado la obtención exitosa de derivados monoméricos de galio con grupos OH terminales es la selección adecuada del ligante y una estrategia sintética que permita la formación del producto de una manera racional y predecible.

Así, Atwood *et al.* informaron la preparación del complejo de galio con dos grupos terminales OH a partir de la reacción de hidrólisis controlada del correspondiente hidruro estabilizado por un ligante voluminoso tipo pinza.³³ La estabilidad de este primer dihidróxido de galio fue demostrada por la presencia de diez equivalentes de agua en su red cristalina. Posteriormente se informó sobre el aislamiento del aducto acuoso [{(Me₃Si)₃CGaMe(μ-OH)MeGaC(SiMe₃)₃}·H₂O·thf], a partir de la reacción de hidrólisis de [(Me₃Si)₃CGaMe₂·thf] con dos equivalentes de H₂O.⁷ También

se ha descrito la caracterización estructural del hidróxido de tetrafenilporfiringalio obtenido a partir de la hidrólisis tanto del peróxido (TTP)Ga(OO^tBu) como de su derivado (TTP)Ga(O^tBu).⁴⁷

De igual forma, el uso del ligante β-dicetiminato ⁱPrL ha permitido la estabilización de los hidróxidos de galio ⁱPrLGa(OH)Me⁴⁸ y ⁱPrLGa(OH)₂⁴⁹ los cuales fueron sintetizados a partir de la hidrólisis de los cloruros de galio correspondientes en presencia del carbeno de Arduengo [CN(^tBu)C₂H₂N(^tBu)]⁵⁰ como aceptor del HCl (Figura 3). Finalmente, fue también posible la obtención del primer ejemplo del galosilicato molecular bifuncional [ⁱPrLGa(OH)THF](μ-O)Si(OH)(O^tBu)₂] cuyo grupo hidroxilo es generado por la hidrólisis de un enlace Ga–N (Figura 3).⁵¹



R = Me, OH

Ar = 2,4-ⁱPr₂C₆H₂

Figura 3. Hidróxidos monoméricos de galio estabilizados por el ligante β-dicetiminato ⁱPrL.^{48, 49, 51}

2.4. SULFUROS DE GALIO

El compuesto GaS constituye una materia prima importante para la fabricación de materiales funcionales los cuales presentan propiedades eléctricas, ópticas, magnéticas y mecánicas excepcionales.⁵² Consecuentemente, el sulfuro de galio ha atraído considerable atención y se han explorado diversas técnicas para la síntesis de materiales de sulfuro de galio desde el Depósito Químico en Vapor (CVD), el Deposito Físico en fase Vapor (PVD) y el Deposito Atómico en Capa (ALD). Una de las formas más comunes en que se utiliza el GaS en estos materiales es como película delgada, cuya técnica de manufactura preferida es la de pirólisis por rocío ya que permite el uso de presiones y temperaturas bajas. Para hacer uso de esta técnica, ó de la técnica de CVD, se requieren derivados solubles y bien definidos para obtener un alto control estequiométrico y una mínima cantidad de impurezas en la estructura del material.⁵³

En este sentido, a pesar de que la química del estado sólido de calcogenuros de galio ha sido objeto de estudio desde décadas pasadas, la química de sus compuestos moleculares de composición conocida y solubles no ha sido extensamente explorada.

Las rutas de síntesis informadas para los derivados organometalosulfuros de tipo $(\text{R Ga S})_n$ ($\text{R} = \text{Alquil, aril o grupos relacionados}$) son la reacción directa de un precursor de $\text{Ga}^{(I)}$ o $\text{Ga}^{(II)}$ con S_8 ^{8, 54, 55} y la reacción de derivados alquilmetálicos ya sea con H_2S ⁵⁶ o con ligantes que contengan grupos SH .⁵⁷ Al igual que los compuestos binarios de galio mencionados anteriormente, la característica de los derivados sulfuro es la formación de productos oligoméricos multimetálicos complejos. En estos sistemas el átomo de azufre puede actuar como puente κ^2 o κ^3 dependiendo de la demanda estérica de los sustituyentes sobre el galio.

En la literatura sólo existe informado un ejemplo de un sulfuro de galio monomérico estabilizado por el ligante voluminoso tridentado pirazolilborano, el compuesto $[(\text{Ga}=\text{S})\{\mu\text{-N,N-(2,5-}^t\text{Bu-C}_3\text{N}_2\text{H)}\}_3\text{BH}]$ en el cual el enlace galio azufre posee un carácter doble (Figura 4).⁵⁸

Por otro lado, se conocen cuatro ejemplos de complejos que contienen un puente sulfuro entre los átomo de galio y que corresponden a los compuestos $[(\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2\text{Ga})_2(\mu\text{-S})]$,^{54a} $[(\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2\text{Ga})_2(\mu\text{-S})(\mu\text{-OCMeO})_2]$,^{54b} $[\{\text{Tm}^t\text{Bu}\}\text{GaSGaCl}_3]$ [$\text{Tm}^t\text{Bu} = \text{BH}(2\text{-mercapto-1-}^t\text{Bu-imidazolilo})_3$]⁵⁵ y $[\text{Ga}\{\text{PPh}(2\text{-SC}_6\text{H}_4)_2\text{-}\kappa^3\text{S,S',P}\}_2(\mu\text{-S})]$ (Figura 4).⁵⁷ De los compuestos con $n = 2$ ($n = \text{número de agregación oligomérica}$) únicamente se ha caracterizado el dímero neutro $[\{\text{}^i\text{PrL Ga}\}(\mu\text{-S})_2]$ ($\text{}^i\text{PrL} = \text{CH}[\text{CMe}(\text{NAr})_2]^-$; $\text{Ar} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$)⁸ y la sal de amonio $[\text{N}(\text{Et})_4]^+[\{\text{(PhS)}_2\text{Ga}\}(\mu\text{-S})_2]^-$,⁵⁹ mientras que con $n = 3$ se conocen los sulfuros $[\{\text{(Py)(X)Ga}\}(\mu\text{-S})_3]$ ($\text{X} = \text{Me, Et,}^{60} \text{}^t\text{Bu,}^{61} \text{Cl,}^{54c} \text{Br}^{62}$), $[\{\text{(3,5-Me}_2\text{-Py)(Cl)Ga}\}(\mu\text{-S})_3]$ ^{54d} y $[\{\text{(4-}^t\text{Bu-Py)(Br)Ga}\}(\mu\text{-S})_3]$.^{54d} Con $n = 4$ solamente se ha caracterizado estructuralmente el tetrámero $[\{\text{(Me)}_2\text{Ga}\}\{\mu\text{-S-(2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}]_4$.⁶³

Otro tipo de compuestos que contienen enlaces Ga-S son los derivados de la reacción entre compuestos organotiolato y derivados organogalio. La cantidad de compuestos binarios formados a partir de estos reactivos es superior a los sulfuros enlistados anteriormente. Así, en la literatura existen informes sobre los tiolatos de galio diméricos de fórmula molecular $[\{\text{(R)}_2\text{Ga}\}(\mu\text{-S-R}')_2]$ ($\text{R} = \text{Me, R}' = \text{C}_6\text{F}_5$;⁶⁴ $\text{R} = \text{Et, R}' = \text{SiPh}_3$;⁶⁵ $\text{R} = \text{}^t\text{Bu, R}' = \text{H,}^{56} \text{Ph}$;⁶⁶ $\text{R} = \text{Ph, R}' = \text{Et,}^{67} \text{SnPh}_3$;⁶⁸ $\text{R} = \text{PhCH}_2$,⁶⁹ $\text{}^t\text{BuS,}^{70} \text{R}' = \text{}^t\text{Bu}$; $\text{R} = \text{}^i\text{PrS, R}' = \text{}^i\text{Pr}$;⁷⁰ $\text{R} = \text{I, R}' = \text{}^i\text{Pr}$).⁷¹

El este trabajo se presenta una estrategia para la obtención de sulfuros de digalio moleculares utilizando Na_2S y S_8 como fuentes de azufre en un sistema bifásico NH_3 /tolueno como medio de reacción.

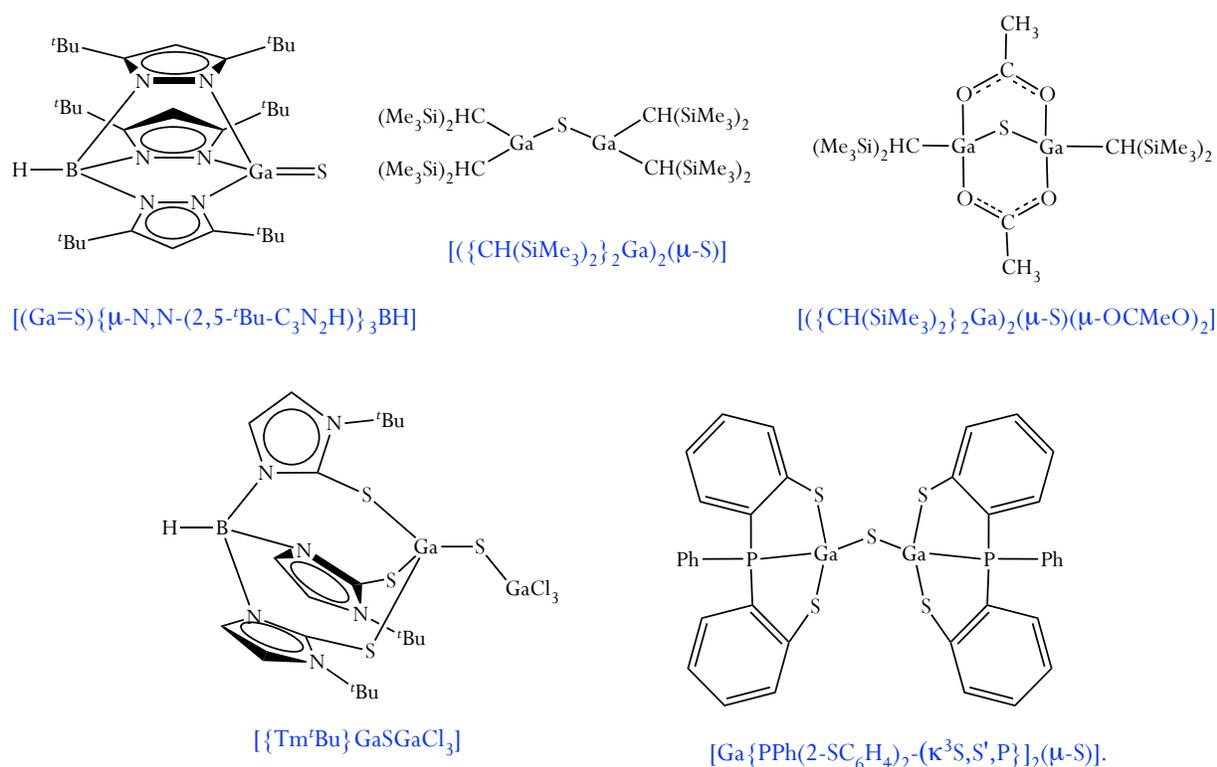


Figura 4. Sulfuros de galio de menor grado de asociación informados en la literatura.

2.5. GALOXANOS MOLECULARES

El método comúnmente utilizado para la preparación de organogaloxanos $[\text{RGaO}]_n$ involucra la hidrólisis de compuestos trialquilgalio GaR_3 . Así, los galoxanos pueden considerarse intermediarios de la hidrólisis de compuestos de organogalio a hidróxidos de galio. Una característica en estos últimos es que tienden a ser oligoméricos con número de asociación que pueden ir desde dos hasta ocho, por lo que, al igual que para la estabilización de hidruros, hidróxidos, siloxanos, amiduros y sulfuros de galio moleculares es necesario el uso de ligantes voluminosos. En la literatura existen un

número limitado de ejemplos de galoxanos discretos que han sido caracterizados estructuralmente (Figura 5).⁷²

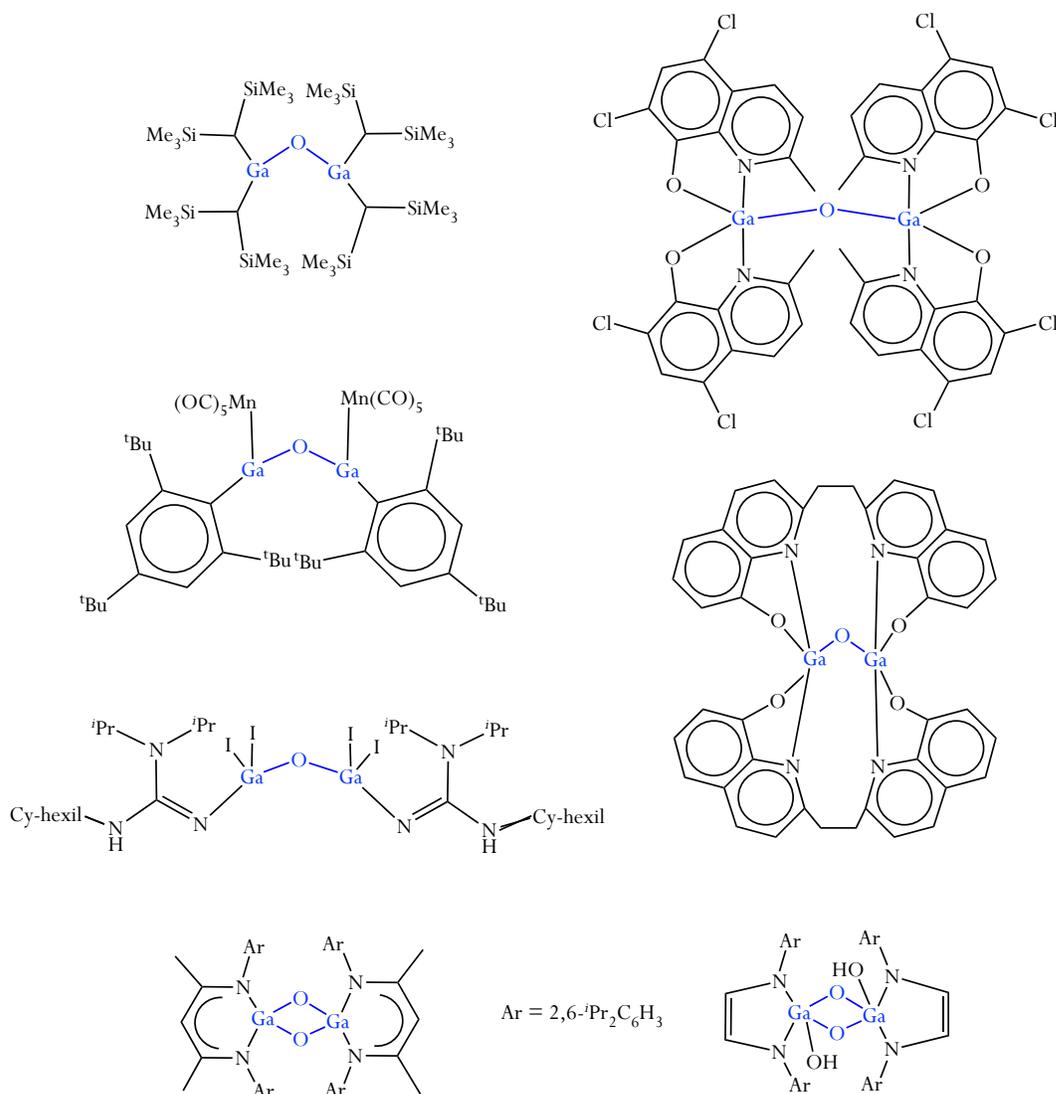


Figura 5. Compuestos discretos que contiene la unidad galoxano.

2.6. COMPUESTOS MOLECULARES HETEROBIMETÁLICOS DE GALIO

La unión de un metal a la unidad Ga–O ha sido sustancialmente menos estudiado que para los análogos de aluminio. Sin embargo, nuevas áreas de investigación en este tema involucran la formación de sistemas del tipo $[\text{}^i\text{PrLGa}(\text{Me})(\mu\text{-O})\text{Zr}(\text{Me})\text{Cp}_2]$,⁴⁸ $[\text{}^i\text{PrLGa}(\text{Me})(\mu\text{-O})\{\text{M}(\text{NR}_2)_2\}(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2]$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{R} = \text{Me}, \text{Et}; \text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{R} = \text{Et}$),⁵¹ $[\text{}^i\text{PrLGa}(\text{Me})(\mu\text{-OH})\text{LnCp}_3]$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Yb}$)⁷³ y $[\text{GaMe}_2(\mu\text{-OMe})(\mu\text{-1,2-aryl})\text{ZrCp}_2]$ (aryl = 3-metoxifenilo)⁷⁴ (${}^i\text{PrL} = \text{CH}[\text{CMe}(\text{NAr})]_2^-$; $\text{Ar} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3$), los cuales son ejemplos relevantes de sistemas heterometálicos que pueden presentar nuevos patrones de reactividad (Figura 6).

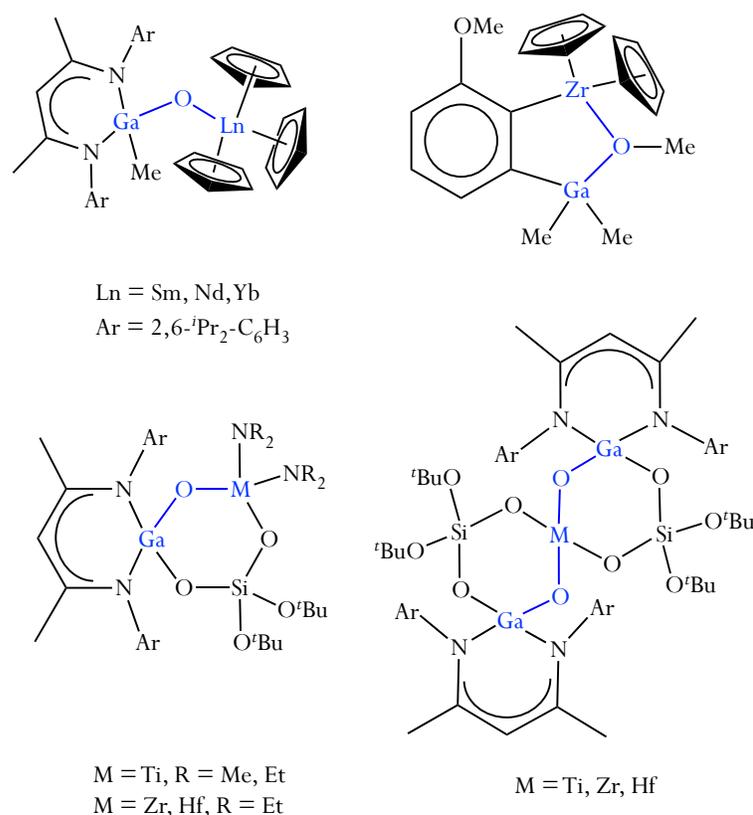
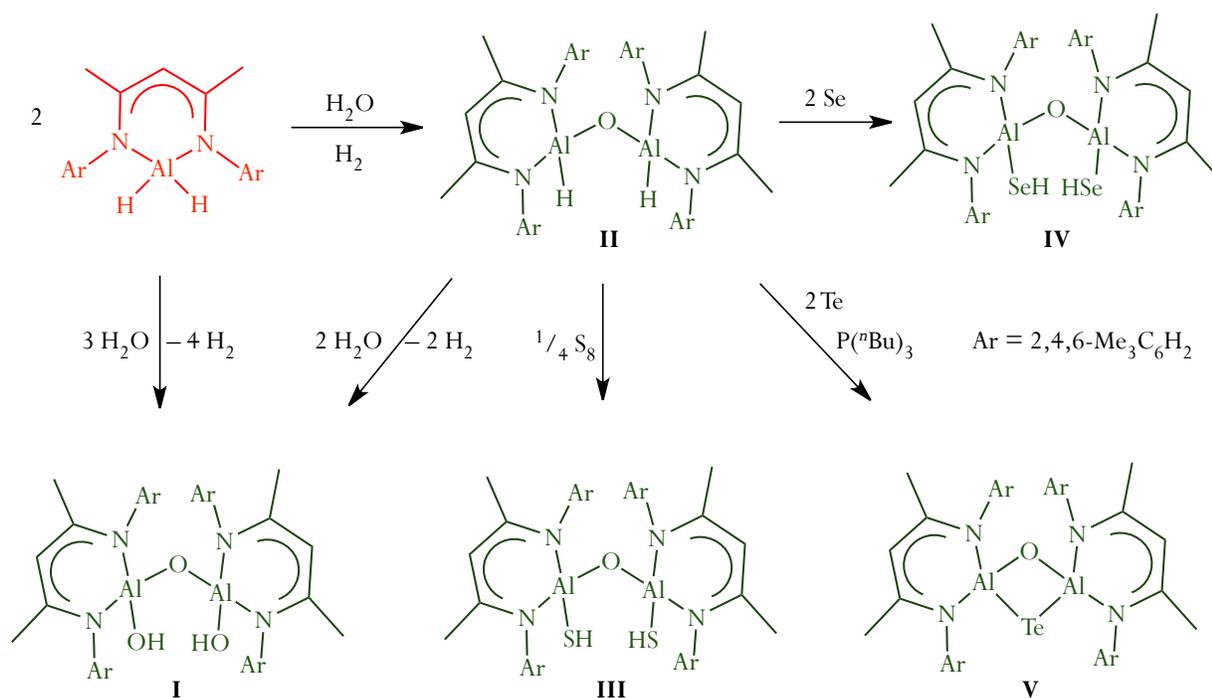


Figura 6. Compuestos moleculares que contienen la unidad Ga-O-M.

2.7. ANTECEDENTES DIRECTOS

La preparación exitosa de los primeros ejemplos de alumoxanos monoméricos funcionalizados informados por nuestro grupo (Esquema 3), sentó la base para el desarrollo del proyecto de investigación descrito en este trabajo.

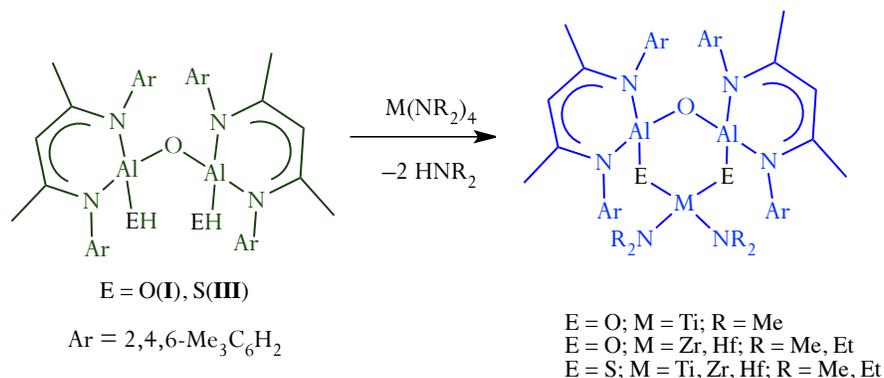
A continuación se muestra la metodología sintética utilizada para la obtención de los alumoxanos [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})$] (**I**) y [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})$] (**II**), a partir del precursor de aluminio $\text{Me}^{\text{L}}\text{AlH}_2$ estabilizado por el ligante β -dicetiminato $\text{Me}^{\text{L}}\text{L}$ ($\text{CH}[\text{CMe}(\text{NAr})]_2^-$; $\text{Ar} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$), así como la obtención de [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\text{SH})\}_2(\mu\text{-O})$] (**III**), [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\text{SeH})\}_2(\mu\text{-O})$] (**IV**) y [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}\}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-Te})$] (**V**) sintetizados a partir de **II**.^{9,75}



Esquema 3. Síntesis de alumoxanos moleculares funcionalizados.

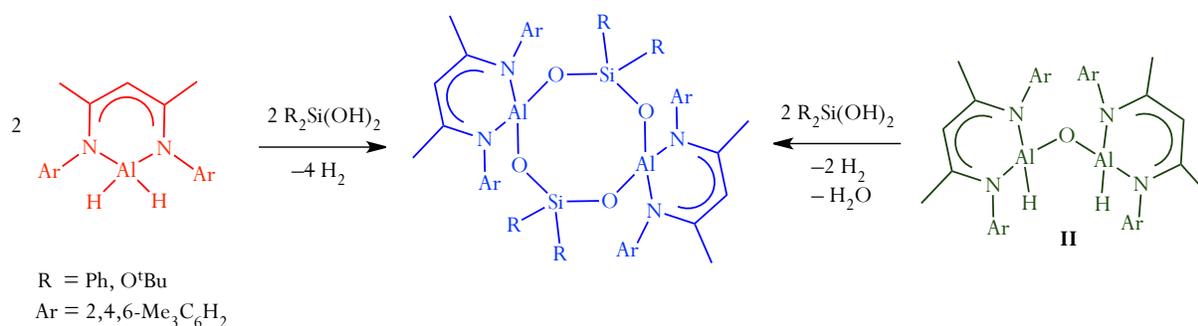
En virtud de las características químicas y conformacionales de los grupos terminales en los compuestos **I**, **III** y **IV**, se estudió su uso como metaloligantes para la preparación de compuestos multimetálicos a través de la formación de puentes Al-E-M por medio de reacciones ácido base. Así, la reacción ácido base entre los compuestos [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})$] (**I**) o [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\text{SH})\}_2(\mu\text{-O})$]

O)] (**III**) con los amiduros del grupo cuatro $M(NR_2)_4$ resultó en la formación de los primeros ejemplos de alumoxanos heterobimetálicos informados (Esquema 4).⁷⁶



Esquema 4. Preparación de sistemas alumoxanos heterobimetálicos con amiduros del grupo 4 $M(NR_2)_4$.

Por otro lado, las pruebas de reactividad de los hidruros $[\{^{\text{Me}}\text{LAl}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**II**) y $^{\text{Me}}\text{LAlH}_2$ con los silanodiolos $R_2\text{Si}(\text{OH})_2$ ($R = \text{Ph, O}^t\text{Bu}$) dieron como resultado la formación de los alumosiloxanos cíclicos $[\{^{\text{Me}}\text{LAl}(\mu\text{-O})(R_2\text{Si})(\mu\text{-O})\}_2]$ cuya obtención a partir del compuesto **II**, requiere de la pérdida de la unidad Al-O-Al (Esquema 5).⁷⁷



Esquema 5. Síntesis de alumosiloxanos moleculares a partir de $^{\text{Me}}\text{LAlH}_2$ y **II**.

Con base en estos antecedentes, se determinó la importancia de investigar rutas sintéticas de galoxanos funcionalizados análogos a los alumoxanos descritos anteriormente, y generar la posibilidad de llevar a cabo pruebas de reactividad con fines comparativos. Además, se ponderó la

contribución al área de compuestos moleculares de galio de este tipo en virtud de la escasez de ejemplos descritos en la literatura, generando conocimiento independiente para este metal para evitar extrapolaciones a partir de la química de su congénere más estudiado, el aluminio.

3. HIPÓTESIS

El ligante β -dicetiminato $^{\text{Me}}\mathbf{L}$ ($^{\text{Me}}\mathbf{L} = \text{CH}[\text{CMe}(\text{NAr})]_2^-$; Ar = 2,4,6-Me₃C₆H₂) será útil para la preparación de los galoxanos moleculares funcionalizados [$\{^{\text{Me}}\mathbf{L}\text{Ga}(\text{EH})\}_2(\mu\text{-O})$] (E = O, S) en virtud sus propiedades electrónicas y su demanda estérica es capaz de brindar a centros metálicos ácidos, evitando reacciones de condensación intra o intermoleculares. La labilidad de los grupos funcionales permitirá la preparación de sistemas anulares inorgánicos al llevar a cabo reacciones ácido base con compuestos de elementos afines a los átomos de oxígeno y azufre.

4. OBJETIVOS

4.1. OBJETIVO GENERAL

- Diseñar estrategias sintéticas que permitan la preparación de galoxanos moleculares de fórmula general $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{EH})\}_2(\mu\text{-O})]$ ($\text{Me}^{\text{L}} = \text{CH}[\text{CMe}(\text{NAr})]_2^-$; Ar = 2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$; E = O, S) y estudiar su reactividad en la formación de sistemas anulares inorgánicos.

4.2. OBJETIVOS PARTICULARES

- Sintetizar el galoxano molecular funcionalizado $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$ y analizar las diferencia y similitudes estructurales con su análogo de aluminio.
- Estudiar la reactividad de $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$ en la formación de sistemas heterobimetálicos con metales del grupo 4 y metales alcalinos.
- Estudiar la reactividad de $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$ con hidruros de boro y silanos para la obtención de galoboratos y galosilicatos anulares monoméricos.
- Sintetizar el galoxano molecular $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{Cl})\}_2(\mu\text{-O})]$ y probar su reactividad para la obtención del galoxano $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{SH})\}_2(\mu\text{-O})]$.
- Estudiar la reactividad del derivado de azufre obtenido y compararla con el galoxano $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$.
- Analizar el comportamiento estructural y comparar los patrones de reactividad de los compuestos de galio sintetizados y sus análogos de aluminio.

5. RESULTADOS

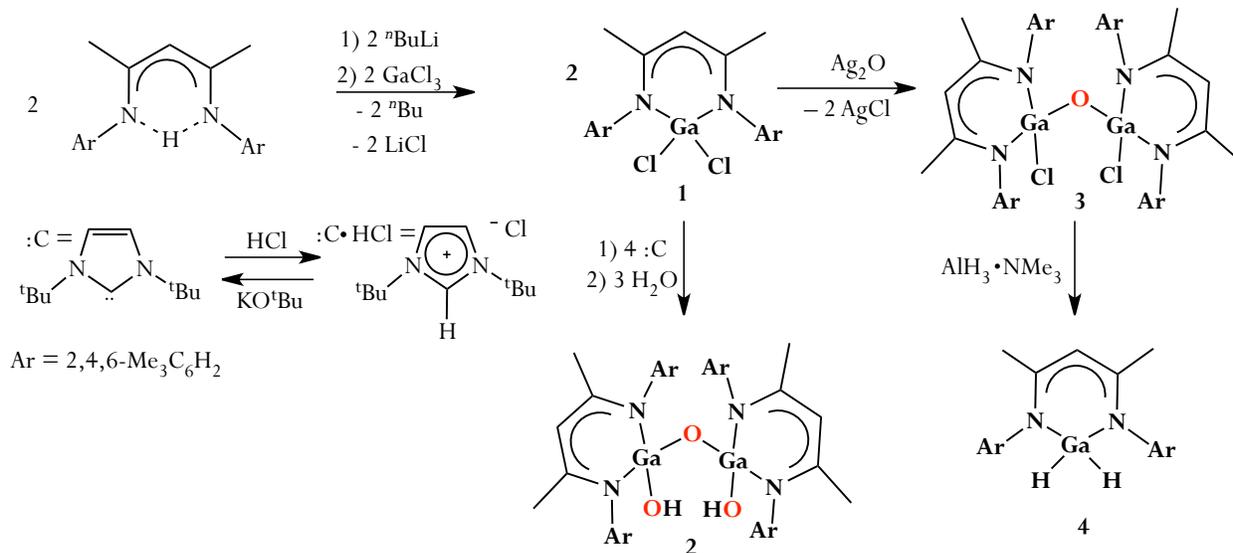
5.1. PREPARACIÓN DE LOS GALOXANOS [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{X})\}_2(\mu\text{-O})$] ($\text{X} = \text{OH}(2)$, $\text{Cl}(3)$) Y DEL DIHIDRURO DE GALIO $\text{Me}^{\text{L}}\text{GaH}_2$ (4)

La ruta de síntesis de los alumoxanos moleculares funcionalizados informada por nuestro grupo⁹ resultaba inadecuada para la preparación de los galoxanos análogos en virtud de que los precursores hidruro de galio similares eran virtualmente desconocidos y se predecía que serían térmicamente inestables. Por otro lado, precursores como cloruros de galio habían mostrado ser inadecuados para llevar a cabo reacciones de hidrólisis controlada debido a que el subproducto HCl reacciona tanto con los reactivos como con los productos. Por ello, y dadas las limitaciones en reactivos, era importante idear un método que permitiera atrapar de una forma efectiva el HCl generado en el seno de la reacción. Ya se había demostrado que los carbenos de Arduengo⁵⁰ eran capaces de atrapar el HCl de forma irreversible, permitiendo la preparación de diversos hidróxidos de metales representativos [$^{\text{iPr}}\text{L}\text{Ga}(\text{OH})_2$],⁴⁹ [$^{\text{iPr}}\text{L}_2\text{AlCl}(\mu\text{-OH})_2$]⁷⁸ y [$^{\text{iPr}}\text{L}_2\text{GaMe}(\text{OH})$]⁴⁸ cuando se utiliza H_2O como fuente de grupos OH. Conociendo lo anterior, se planteó la obtención del galoxano funcionalizado [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})$] ($\text{Me}^{\text{L}} = \text{CH}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})]_2^-$, $\text{Ar} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$), a partir de la reacción de hidrólisis controlada del precursor cloruro correspondiente en presencia del carbeno de Arduengo.

Así, se sintetizó el precursor dicloruro de galio $\text{Me}^{\text{L}}\text{GaCl}_2$ (**1**) a partir de la reacción de metátesis entre la sal de litio del ligante β -dicetiminato $\text{Me}^{\text{L}}\text{LH}$, preparada *in situ*, y GaCl_3 en éter etílico con un rendimiento del 84 % (Esquema 6). El compuesto **1** es soluble en THF y cloroformo y parcialmente soluble en tolueno y éter etílico, e insoluble en hexano y pentano. Su espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 muestra las señales pertenecientes al ligante β -dicetiminato desprotonado, con un desplazamiento para el átomo de hidrógeno γ en δ 5.21 ppm.

Posteriormente se llevó a cabo la reacción de hidrólisis controlada de $\text{Me}^{\text{L}}\text{GaCl}_2$ (**1**) con tres equivalentes de H_2O en presencia del carbeno de Arduengo [$\text{CN}(\text{tBu})\text{C}_2\text{H}_2\text{N}(\text{tBu})$],⁵⁰ una base fuerte, como aceptor del HCl que es generado durante la reacción. El resultado fue la formación del

primer ejemplo de galoxano molecular funcionalizado con grupos hidroxilo [$\{\text{Me}^e\text{LGa}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})$] (**2**) con un rendimiento del 85 % (Esquema 6).⁷⁹



Esquema 6. Síntesis de los compuestos $\text{Me}^e\text{LGaCl}_2$ (**1**), [$\{\text{Me}^e\text{LGa}(\text{X})\}_2(\mu\text{-O})$]

[X = OH(**2**), Cl(**3**)] y $\text{Me}^e\text{LGaCl}_2$ (**1**).

Durante la síntesis de **2** se observó la precipitación del cloruro de imidazolio [CHN(^tBu)C₂H₂N(^tBu)]Cl que es insoluble en tolueno que se utilizó como disolvente, lo cual facilitó su separación contribuyendo al aislamiento del compuesto **2** con una alta pureza. Es importante mencionar que el cloruro de imidazolonio aislado pudo ser reutilizado para regenerar el carbeno de Arduengo⁵⁰ a partir de su reacción con la base fuerte ^tBuOK. El galoxano **2** es sensible al aire y altamente soluble en hidrocarburos aromáticos pero insoluble en pentano y hexano.

Se exploró una ruta alterna para la síntesis del galoxano **2** ya que la síntesis descrita en el Esquema 6 involucra numerosos pasos para la síntesis del carbeno de Arduengo. Así, se probó la reacción de hidrólisis controlada de $\text{Me}^e\text{LGaCl}_2$ (**1**) utilizando NMe₃ y N,N,N',N'-tetrametil-1,8-naftalendiamina (Proton-Sponge®) como aceptores del HCl. Sin embargo, los resultados de estas pruebas mostraron que el cloruro **1** no se hidroliza bajo estas condiciones, haciendo imprescindible el uso del carbeno de Arduengo para acceder al compuesto **2**. El resultado anterior puede explicarse con base en la estabilidad

de los productos derivados de la reacción entre los nucleófilos y el HCl. Cuando $[\text{CN}(\text{tBu})\text{C}_2\text{H}_2\text{N}(\text{tBu})]$ ($\text{pK}_a = 23.0$ en THF)⁸⁰ reacciona con el HCl se genera la sal $[\text{CHN}(\text{tBu})\text{C}_2\text{H}_2\text{N}(\text{tBu})]\text{Cl}$ termodinámicamente favorecida por la formación de un enlace covalente C–H (540 kJmol^{-1}). Cuando se utiliza la base de Lewis NMe_3 ($\text{pK}_a = 9.8$ en H_2O), ésta se encuentra en equilibrio con su clorhidrato, por lo cual el HCl siempre está presente en el seno de la reacción ocasionando reacciones de descomposición de los productos formados en caso de que la hidrólisis proceda. Para el caso de la esponja de protones, aunque es un compuesto con una basicidad relativamente alta ($\text{pK}_a = 12.3$ en H_2O),⁸¹ resultó ser una base no efectivo para esta reacción.

Por otro lado, se visualizó la posibilidad de aislar el cloruro de galoxano intermediario $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{Cl})\}_2(\mu\text{-O})]^{82}$ a partir de la reacción de **1** con un equivalente de H_2O y dos equivalentes de carbeno $[\text{CN}(\text{tBu})\text{C}_2\text{H}_2\text{N}(\text{tBu})]$. Sin embargo, el único producto formado corresponde al galoxano **2**. Adaptando la metodología informada por N. Kuhn⁸³ para la síntesis de $[\{\text{LAl}(\text{Cl})\}_2(\mu\text{-O})]$ ($\text{L} = \text{HC}[(\text{CMe})\text{N}(\text{Me})_2]^-$), se probó la reacción de intercambio entre el compuesto $\text{Me}^{\text{L}}\text{GaCl}_2$ (**1**) y Ag_2O logrando así el aislamiento del galoxano $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{Cl})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**3**) con un rendimiento del 77 % (Esquema 6).⁷⁹

Con el acceso al compuesto **3** se abrió la posibilidad de probar su reactividad con el alano $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ y obtener el dihidruro de galoxano $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})]$, análogo al compuesto $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**II**) el cuál se utilizó para la preparación de los alumoxanos funcionalizados $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\text{EH})\}_2(\mu\text{-O})]$ [$\text{E} = \text{O}$ (**I**), S (**III**), Se (**IV**)] (Esquema 3, p. 26). Así, se realizaron diversas pruebas variando las relaciones molares entre los reactivos, y en todos los casos se observó la formación exclusiva del dihidruro monometálico de galio $\text{Me}^{\text{L}}\text{GaH}_2$ (**4**) (Esquema 6).⁷⁹ Como ruta alterna para la síntesis del compuesto **4** recién obtenido, se probó la reacción de reducción directa de $\text{Me}^{\text{L}}\text{GaCl}_2$ (**1**) con $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ y aunque se obtuvo el dihidruro esperado, el rendimiento obtenido fue inferior al 10 %. Con el mismo fin, se probó la reacción de **1** tanto con LiAlH_4 como con NaH , pero en ninguno de estos casos se observó reactividad lo cual manifiesta la naturaleza de base fuerte de estos hidruros sobre su nucleofilicidad.

5.1.1. Caracterización estructural de los compuestos 1–4.

Los compuestos **1–4** fueron caracterizados inequívocamente utilizando métodos espectroscópicos y espectrométricos, así como también por medio de estudios de difracción de rayos X de monocristal. Los compuestos **2** y **4** son altamente solubles en disolventes orgánicos comunes (tolueno, THF, CH₂Cl₂) e insolubles en hexano y pentano mientras que los cloruros **1** y **3** son solubles en CH₂Cl₂ y THF pero parcialmente solubles en tolueno e insolubles en hidrocarburos alifáticos.

Los espectros de RMN de ¹H de **2** (Figura 7) y de **3** muestran un patrón de baja simetría tanto para los átomos de hidrógeno de los grupos *o*-Me como para los átomos de hidrógeno *m*-Ar del ligante β-dicetiminato, lo cual se evidencia por el desdoblamiento de sus señales y es consistente con la presencia del puente Ga-O-Ga. Este desdoblamiento no se observa para los complejos monometálicos **1** y **4**. La asignación inequívoca de la señales en los espectros de **2** y **3** se realizó mediante experimentos bidimensionales NOESY.

En el espectro de **2** se observa además una señal sencilla en δ -1.09 ppm atribuida a los grupos funcionales OH, la cual se encuentra desplazada a campo alto respecto al grupo hidroxilo en el alumoxano análogo [^{Me}LAl(OH)₂(μ-O)] (**I**) (δ -0.64 ppm) pero su patrón de reactividad corresponde a la de un ácido de Brønsted.⁹ Es importante resaltar el hecho de que aunque los grupos OH están enlazados a centros ácidos M³⁺ tanto en **2** como en **I**, el desplazamiento químico de los átomos de hidrógeno se encuentra a campo alto. El mismo fenómeno también se observa para los desplazamientos químicos de los grupos terminales M-OH en los compuestos [^{iPr}LAl(OH)₂] (δ 0.22 ppm),⁸⁴ [^{iPr}LGa(OH)₂] (δ -0.27 ppm)⁴⁹ y [^{iPr}LAl(OH)₂(μ-O)] (^{iPr}L = CH[CMe(NAr)]₂⁻; Ar = 2,6-ⁱPr₂C₆H₃) (δ -0.30 ppm).⁸⁴ Lo anterior se puede explicar con base en los estudios teóricos llevados a cabo para [^{iPr}LAl(OH)₂(μ-O)] por Roesky, *et al.*,⁸⁴ con lo cuales se determinó que los hidrógenos de los grupos OH están inusualmente apantallados por la alta densidad electrónica π que los rodea perteneciente a los anillos aromáticos del ligante β-dicetiminato, lo que causa el desplazamiento del OH a campo alto en RMN de ¹H.⁸⁴

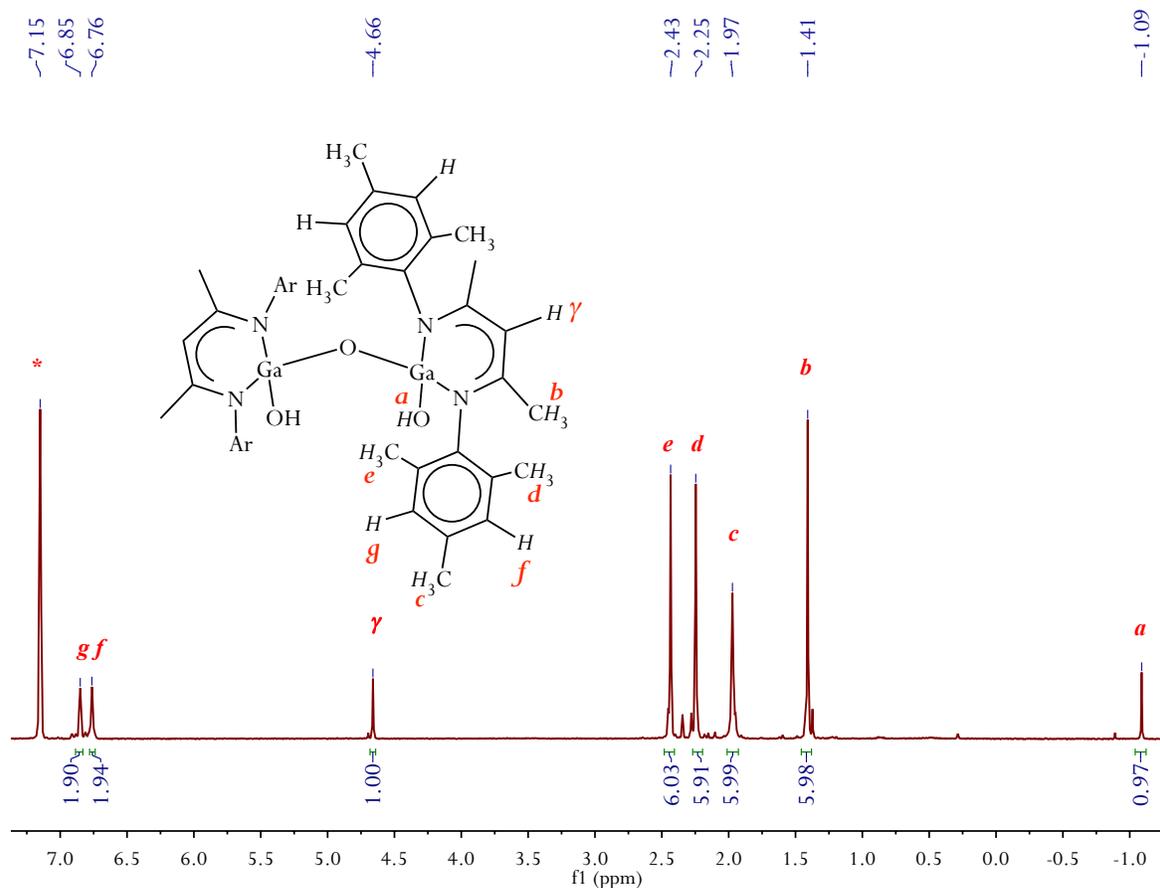


Figura 7. Espectro de RMN de ^1H de $[\{\text{MeLGa}(\text{OH})_2(\mu\text{-O})\}]$ (**2**) en C_6D_6 (300 MHz, 25 °C).

*Hidrógenos residuales de C_6D_6 .

Por otro lado, el espectro de RMN de ^1H de MeLGaH_2 (**4**) presenta una señal ancha en δ 5.26 ppm correspondiente a los átomos de hidrógeno del grupo GaH_2 (Figura 8) la cual está desplazada a campo bajo respecto a $^i\text{PrLGaH}_2$ (δ 4.58 ppm)⁸⁵ lo cual se puede explicar con base en la diferencia de la interacción de este grupo con de la nube π del arilo sustituyente en el ligante β -dicetiminato como se explicó anteriormente. Por otro lado, el grupo GaH en el complejo $[\{\text{}^i\text{PrLGaH}\}(\mu\text{-H})\{\text{MnCp}'(\text{CO})_2\}]$ ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}$) (δ 6.9 ppm)⁸⁶ se observa desplazado hacia campo bajo respecto a los mismos grupos en los compuestos anteriores ya que éste último se encuentra afectado por la presencia de otro centro metálico ácido de Lewis en la molécula.

El espectro de masas EM-IE de $[\{\text{MeLGa}(\text{OH})_2(\mu\text{-O})\}]$ (**2**) exhibe un pico en 855 m/z correspondiente a la pérdida de un átomo de hidrógeno del ión molecular mientras que el pico más

intenso aparece en $838 m/z$ y se debe al fragmento $[M-H_2O]^+$. Para el compuesto **4**, se observa un pico en $403 m/z$ debido a la pérdida de un átomo de hidrógeno por el ión molecular. Por otro lado, el espectro de masas EM-IE de **3** muestra un pico en $545 m/z$ correspondiente al patrón isotópico del fragmento bimetálico $[C_{22}H_{27}Cl_2Ga_2O]^+$. El espectro de IR de **2** muestra una banda fina en $\tilde{\nu} 3623 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la frecuencia de estiramiento de los grupos O-H, mientras que el espectro de IR de $^{Me}L\text{GaH}_2$ (**4**) muestra un conjunto de dos bandas delgadas ($\tilde{\nu} 1836$ y 1876 cm^{-1}) correspondientes al estiramiento simétrico y asimétrico del grupo GaH_2 .

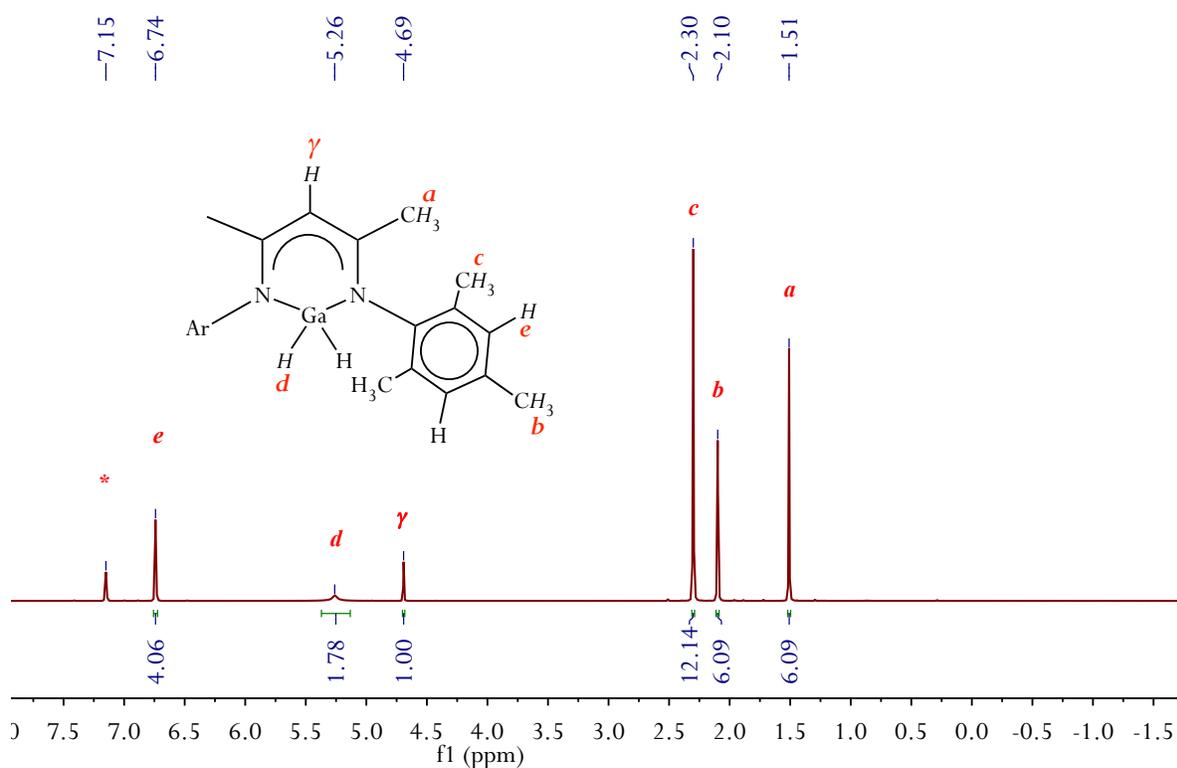


Figura 8. Espectro de RMN de ^1H de $^{Me}L\text{GaH}_2$ (**4**) en C_6D_6 (300 MHz, 25°C).

*Hidrógenos residuales de C_6D_6 .

Se obtuvieron monocristales de los compuestos **1–4** a partir de sus soluciones saturadas en THF (**1** y **3**⁸²) y tolueno (**2** y **4**) de calidad adecuada para la realización de estudios de difracción de rayos X. Los compuestos **1** y **4** cristalizan en el sistema ortorrómbico $P2_12_12_1$ y monoclinico $P2_1/n$, respectivamente, con una molécula del complejo en la unidad asimétrica (Figura 9), mientras que los

compuestos **2** y **3**⁸² cristalizan en el sistema ortorrómbico *Fdd2* con una mitad de la molécula correspondiente en la unidad asimétrica (Figuras 10 y 11).

Las estructuras moleculares de los compuestos **1–4** muestran una geometría tetraédrica para el átomo de galio. En **1** y **4**, el átomo de galio se encuentra coordinado a dos átomos de nitrógeno del ligante β -dicetiminato y completa su esfera de coordinación con dos átomos de cloro o de hidrógeno, según corresponde. En el caso de los compuestos **2** y **3**, los átomos de galio, además de encontrarse quelatados por el ligante β -dicetiminato, se encuentran coordinados a un átomo de oxígeno y al grupo terminal correspondiente. En la Tabla 1 se presentan algunas distancias y ángulos de enlace seleccionados correspondientes a los compuestos **1** y **4**.

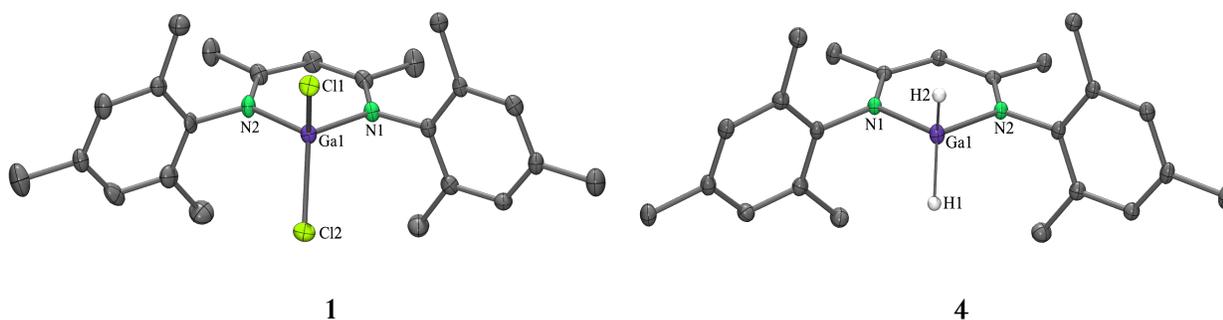


Figura 9. Estructuras moleculares de MeLGaCl_2 (**1**) y MeLGaH_2 (**4**); los átomos de hidrógeno (excepto los hidruros para **4**) fueron omitidos para efectos de claridad.

Los elipsoides térmicos se encuentran al 50% de probabilidad.

Tabla 1. Distancias (Å) y ángulos de enlace ($^\circ$) selectos para los compuestos **1** y **4**.

	MeLGaCl_2 (1)	MeLGaH_2 (4)
Ga–X	2.168(1), 2.172(1)	1.473(2), 1.505(2)
Ga–N	1.903(3), 1.909(3)	1.948(1), 1.954(1)
N1–Ga1–N2	100.4(1)	95.5(1)
X1–Ga1–X2	107.7(1)	116.1(1)

[X = Cl (**1**), H (**4**)]

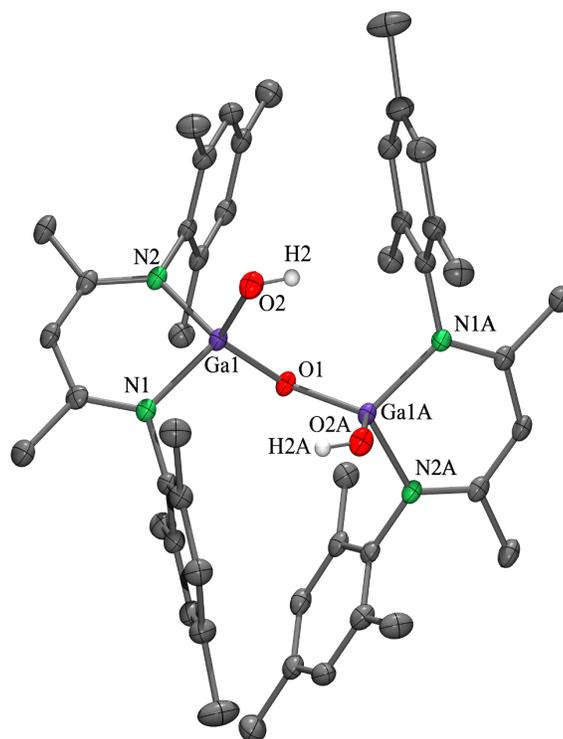


Figura 10. Estructura molecular de $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{OH})_2\}_2(\mu\text{-O})]$ (**2**); los átomos de hidrógeno (excepto los OH) fueron omitidos para efectos de claridad. Los elipsoides térmicos se encuentran al 50% de probabilidad.

La distancia de enlace Ga–O(H) [1.845(1) Å] en **2** es mayor que las distancias en los hidróxidos de galio [(2,6-Mes₂C₆H₃)₂GaOH] (Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂) [1.783(2) Å],⁸⁷ [ⁱPrLGa(OH)₂] [1.777(1)–1.820(1) Å]⁴⁹ y [ⁱPrLGa(Me)OH] [1.831(1) Å].⁴⁸ De igual manera, el enlace Ga–Cl en **3** [2.197(1) Å] se encuentra más elongado que aquéllos presentes en las especies [$\{(2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Ga}(\text{Cl})(\mu\text{-OH})\}_2$] [2.166(1) y 2.176(1) Å]⁸⁷ y [$\{(2,6\text{-Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Ga}(\text{Cl})(\mu\text{-OH})\}_2$] (Trip = 2,6-ⁱPr₂C₆H₃) [2.146(2) Å].⁸⁸

Las distancias Ga-(μ -O) en **2** [1.794(1) Å] y **3** [1.783(1) Å] son similares a las distancias en $\{[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2\text{Ga}\}(\mu\text{-O})$ [1.795(2), 1.787(2) Å],⁶ mientras que los ángulos Ga-O-Ga [121.6(1)° para **2** y 124.6(1)° para **3**] son menores comparados con los observados en $\{(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_2\text{Ga}\}(\mu\text{-O})$ [141.4(1)°]⁶ y $\{(\text{Mn}(\text{CO})_5)\text{ArGa}\}(\mu\text{-O})$ (Ar = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂) [150.2(5)°] en donde los ligandos son más voluminosos.^{72a}

Además, se observa que los grupos terminales tanto en **2** como en **3** presentan una conformación *syn* con un valor para el ángulo diedro definido por los planos X-Ga(1)-O(1) y O(1)-Ga(1A)-Y de 50.6° para **2** [X = O(2), Y = O(2A)] y de 56.3° para **3** [X = Cl(1), Y = Cl(1A)]. Las distancias y ángulos de enlace discutidos anteriormente se presentan en la Tabla 2.

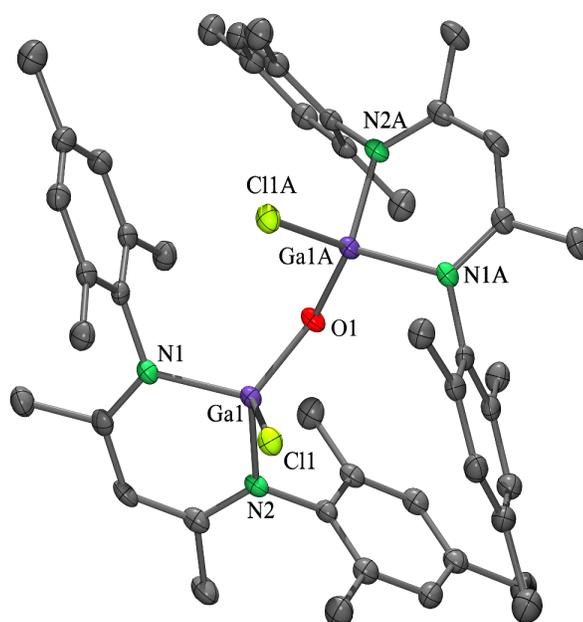


Figura 11. Estructura molecular de $[\{\text{Me}^c\text{LGa}(\text{Cl})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**3**);⁸² los átomos de hidrógeno fueron omitidos para efectos de claridad. Los elipsoides térmicos se encuentran al 50% de probabilidad.

Tabla 2. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) selectos para los galoxanos **2** y **3**.

	$[\{\text{MeLGa}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$ (2)	$[\{\text{MeLGa}(\text{Cl})\}_2(\mu\text{-O})]$ (3)
Ga1–O1	1.794(1)	1.783(1)
Ga1–X	1.845(1)	2.197(1)
Ga1–N1	1.946(1)	1.933(2)
Ga1–N2	1.936(1)	1.925(2)
Ga1–O1–Ga1A	121.6(1)	124.2(1)
N1–Ga1–N2	96.7(1)	98.0(1)
O1–Ga1–X	114.1(1)	111.6(1)
N1–Ga1–X	109.1(1)	110.9(1)

(X = OH (**2**), Cl (**3**)).

5.1.2. Comparación estructural entre $[\{\text{MeLGa}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**2**) y su análogo de aluminio $[\{\text{MeAl}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**1**)

Como primera aproximación para concluir sobre las implicaciones de modificar el centro metálico de la unidad M–O–M de Al por Ga, se llevó a cabo un análisis estructural comparativo entre los valores de las distancias y los ángulos de enlace de las estructuras de $[\{\text{MeAl}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**I**) y $[\{\text{MeLGa}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**2**). Es importante mencionar que los radios covalentes de los átomos de Al (1.21 Å) y Ga (1.22 Å) son esencialmente iguales.⁸⁹ Así, se observa que la distancia del enlace M–O(H) en $[\{\text{MeLGa}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**2**) [1.845(1) Å] es mayor que en el alumoxano $[\{\text{MeAl}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**I**) [1.707(2), 1.710(2) Å].⁹ Lo mismo se observa para las distancias de enlace M–(μ–O), siendo aquéllas en **2** [1.794(1) Å] mayores que las correspondientes en **I** [1.691(2), 1.701(2) Å]. Al analizar estas distancias se concluye que en ambos casos éstas son menores a la suma de sus radios covalentes [$\sum_{\text{rcov}}(\text{Ga}, \text{O}) = 1.88$ Å; $\sum_{\text{rcov}}(\text{Al}, \text{O}) = 1.87$ Å].⁸⁹ Sin embargo, en el caso del alumoxano **I** esta diferencia es más marcada y podría explicarse con base a una mayor contribución de tipo iónica en el enlace Al–O. Los valores de electronegatividad de Pauling para los centros metálicos son $\chi_{\text{Al}} = 1.61$; $\chi_{\text{Ga}} = 1.81$; $\chi_{\text{O}} = 3.44$.⁹⁰ Por otro lado, el ángulo M–O–M para **I** es más lineal [136.8(1)°] que aquél en **2** [121.6(1)°]. Esta diferencia de linealidad entre los puentes M–O–M (M = Al, Ga) ya ha sido observada en las estructuras de

los metaloboratos inorgánicos ternarios $\text{MAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)⁹¹ y $\text{MGa}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$).⁹² Se ha investigado a nivel teórico la relación que existe entre la disminución de la distancia de enlace $\text{M}-\text{O}$ y el incremento en el ángulo $\text{M}-\text{O}-\text{C}$ en arilóxidos de aluminio y de galio.⁹³ Así, se planteó la existencia de carácter π en el enlace $\text{M}-\text{O}$ a partir del traslape del orbital p del átomo de oxígeno con hibridación sp^2 , ocupado por un par electrónico, y el orbital p vacío del metal en posición perpendicular al primero. De acuerdo a ese estudio, una distancia de enlace $\text{M}-\text{O}$ corta favorece la interacción π y en ángulo $\text{M}-\text{O}-\text{C}$. En la Figura 12 se muestra la superposición con fines comparativos de las estructuras moleculares de ambos metaloxanos (**2** y **I**). Cuando se compara el ángulo diedro $\text{O}(2)-\text{Ga}(1)-\text{O}(1)$ y $\text{O}(1)-\text{Ga}(1\text{A})-\text{O}(2\text{A})$ con valor de 50.6° , se observa que éste es menor que el correspondiente de aluminio [$\text{O}(1)-\text{Al}(1)-\text{O}(2)$ y $\text{O}(2)-\text{Al}(2)-\text{O}(3)$]⁹ con un valor de 72° lo cual se puede verificar también de forma cualitativa en la Figura 12.

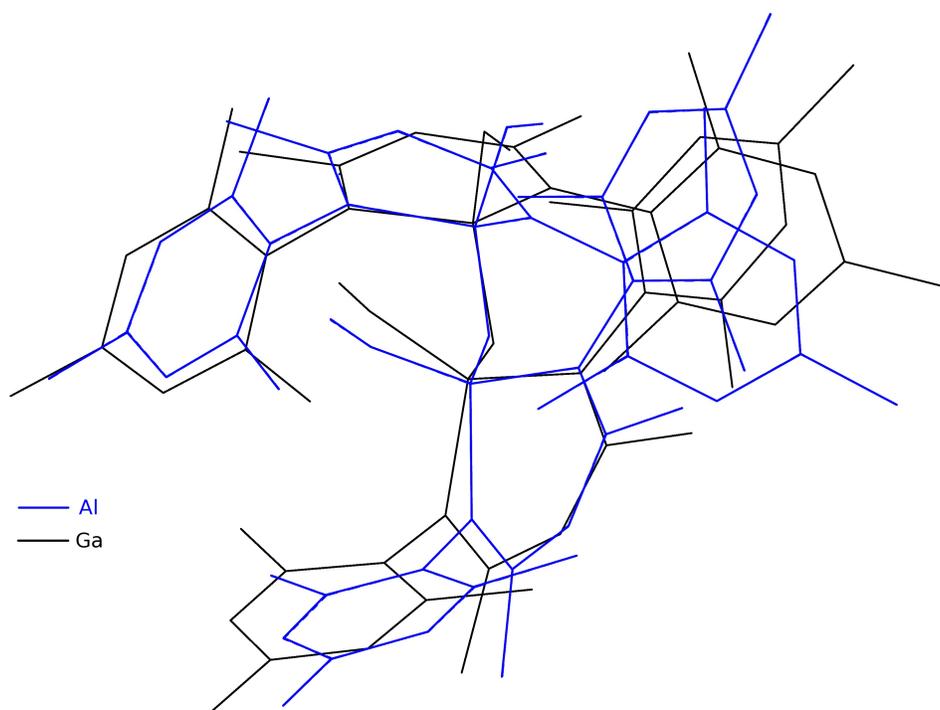


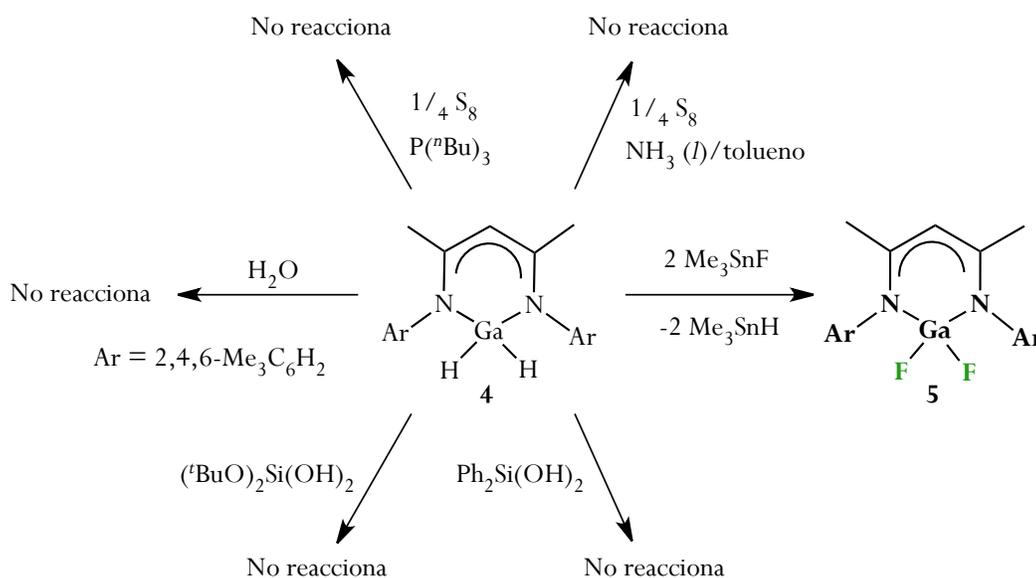
Figura 12. Sobreposición de las estructuras moleculares de $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**I**) (azul) y $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**2**) (negro).

5.2. ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE $^{\text{Me}}\text{LGaH}_2$ (4) Y PREPARACIÓN DE $^{\text{Me}}\text{LGaF}_2$ (5)

Con el fin de explorar la reactividad del compuesto $^{\text{Me}}\text{LGaH}_2$ (4), se diseñaron diversos experimentos de forma que los resultados fueran comparables con los resultados obtenidos para el análogo de aluminio $^{\text{Me}}\text{LAlH}_2$ (Esquema 3, p. 26).⁹ Sin embargo, en la mayoría de los casos se recuperaron las materias primas, contrario a lo observado para el dihidruro de aluminio con el que se pudo acceder a los alumoxanos moleculares [$\{^{\text{Me}}\text{LAl}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})$] (I), [$\{^{\text{Me}}\text{LAl}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})$] (II) (Esquema 3, p. 26)⁹ y a los alumosiloxanos anulares [$\{^{\text{Me}}\text{LAl}(\mu\text{-O})(\text{R}_2\text{Si})(\mu\text{-O})\}_2$] (R = Ph, O^tBu) (Esquema 5, p. 27).⁹⁴ La diferencia en reactividad entre hidruros de aluminio y de galio cuando poseen el mismo entorno químico se ha estudiado anteriormente para diversos sistemas utilizando métodos teóricos *ab initio*. En uno de los estudios se determinó que la electronegatividad, más que el tamaño o el acceso a los orbitales *d* vacíos, es el principal factor que distingue al aluminio de sus vecinos del grupo 13, mostrando que el enlace Al–H posee un mayor carácter iónico que el enlace Ga–H.⁹⁵

Por otro lado, con el fin de activar los enlaces hidruro del compuesto $^{\text{Me}}\text{LGaH}_2$ (4), se probó su reactividad con S_8 utilizando como disolvente el sistema bifásico amoníaco líquido/tolueno con la posibilidad de obtener el derivado monometálico con grupos SH terminales. Sin embargo, no se observó reactividad de 4 bajo estas condiciones de reacción (Esquema 7).

Así mismo, se probó la reacción entre 4 y Me_3SnF , lo cual dio como resultado la obtención del difluoruro de galio $^{\text{Me}}\text{LGaF}_2$ (5) (Esquema 7). Es importante mencionar que el Me_3SnF ha sido utilizado exitosamente como agente fluorante para la obtención de diversos fluoruros del grupo 13.⁹⁶



Esquema 7. Pruebas de reactividad de **4** y síntesis de Me^eLGaF_2 (**5**).

El fluoruro **5** representa un excelente ejemplo de fluoruro metálico monomérico y soluble, ya que usualmente los compuestos neutros de este tipo presentan una tendencia a formar cadenas poliméricas a través de puentes ($\mu\text{-F}$) generando sistemas de baja solubilidad. En este sentido, hasta la fecha sólo han sido caracterizados estructuralmente los fluoruros moleculares de galio ${}^{i\text{Pr}}\text{LGaF}_2$ (${}^{i\text{Pr}}\text{L} = \text{CH}[\text{CMe}(\text{NAr})]_2^-$; $\text{Ar} = 2,6\text{-}{}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) y LGaF_3 [$\text{L} = 1,4,7\text{-tris}(2\text{-amino-3,5-diterbutilbenzil})\text{-1,4,7-triazaciclononano}$].^{97, 98}

Cabe mencionar que el estudio de la formación de enlaces M-F es de gran interés ya que el flúor puede modificar sustancialmente la acidez de Lewis del centro metálico al que se encuentra enlazado dada su alta electronegatividad ($\chi_{\text{F}} = 3.98$),⁹⁰ lo cual hace que algunos derivados fluorados presenten propiedades catalíticas. En el caso del grupo 13, los únicos fluoruros que han sido estudiados con éste propósito son los de aluminio. Estos son catalizadores altamente activos en reacciones de alquilación aromática, acilación de Friedel-Crafts e intercambio de halógeno en CFCs y HFCs.⁹⁹ La sustitución del centro de aluminio por galio podría ser útil en la modulación de las propiedades catalíticas de este tipo de compuestos pero esta área aún no ha sido explorada en virtud de la dificultad en la síntesis

de precursores de galio adecuados para la obtención de fluoruros, por lo cual la síntesis del compuesto **5** podría ser relevante.

5.2.1. Caracterización estructural de $^{\text{Me}}\text{LGaF}_2$ (**5**)

La caracterización del compuesto **5** se llevó a cabo utilizando espectroscopía de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F , IR, y estudios de difracción de rayos X de monocristal. El compuesto **5** cristaliza en el sistema monoclinico $P2_1/n$ con una ocupación mixta en la posición del sustituyente H:F con una relación 0.88:1.12 (Figura 13). En la Tabla 3 se muestran las distancias y ángulos selectos para el compuesto **5**. Los enlaces Ga–F [1.770(1) y 1.771(1) Å] son comparables con aquéllos en $^{\text{iPr}}\text{LGaF}_2$ ($^{\text{iPr}}\text{L} = \text{CH}[\text{CMe}(\text{NAr})]_2^-$; Ar = 2,6- $^{\text{iPr}}\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) [1.773(2) y 1.755(2) Å],⁴⁸ pero menores a los informados para $[\text{LGaF}_3](\text{MeOH})_{6/2} \cdot (\text{MeOH})_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ [L = 1,4,7-tris(2-amino-3,5-diterbutilbenzil)-1,4,7-triazaciclonoanano] [1.849(2) Å].⁹⁸ El ángulo F–Ga–F [112.3(6)°] es mayor que aquél en $^{\text{iPr}}\text{LGaF}_2$ [103.7(1)°] haciendo notar la diferencia en demanda estérica entre los ligantes monoaniónicos β -dicetiminato $^{\text{iPr}}\text{L}$ y $^{\text{Me}}\text{L}$. El mismo ángulo en $[\text{LGaF}_3](\text{MeOH})_{6/2} \cdot (\text{MeOH})_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ [94.1(1)°] es también menor que el correspondiente en **5**.

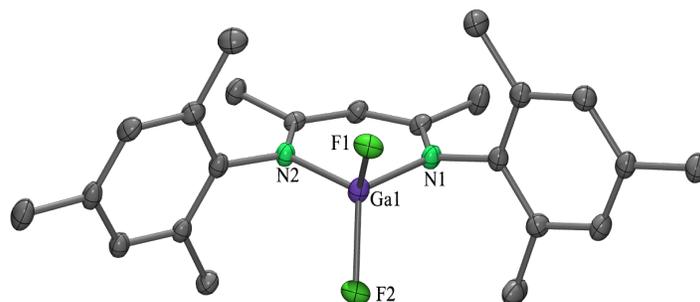


Figura 13. Estructura molecular del fluoruro de galio $^{\text{Me}}\text{LGaF}_2$ (**5**) con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad.

Tabla 3. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) selectos para el compuesto **5**.

Ga–F	1.750(9), 1.774(3)
Ga–N	1.932(2), 1.921(2)
F1–Ga1–F2	116.3(4)
N1–Ga1–N2	97.4(1)

Por otro lado, cuando se comparan las distancias Ga–N observadas en el precursor dihidruro $^{\text{Me}}\text{LGaH}_2$ (**4**) [1.948(1) y 1.954(1) Å] con las correspondientes en su derivado fluorado $^{\text{Me}}\text{LGaF}_2$ (**5**) [1.932(2) y 1.921(2) Å], se observa un ligero acortamiento de estas distancias en **5**, lo cual es consistente con la introducción de un grupo electroattractor.

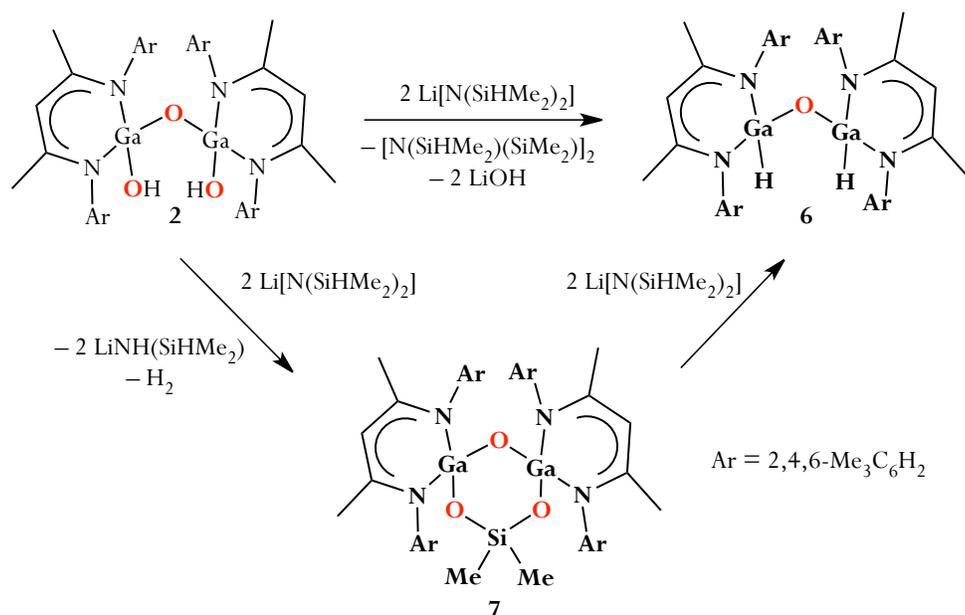
5.3. OBTENCIÓN DE $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**6**), $[\{\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}\}_2(\mu\text{-O})\}(\mu\text{-O})_2\{\text{SiMe}_2\}]$ (**7**) Y $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{F})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**8**)

Continuando con la exploración de la reactividad del galoxano $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**2**), se probó la desprotonación de los grupos OH terminales con compuestos organometálicos y bases fuertes como MH (M = Li, Na, K). Sin embargo, sólo se recuperaron las materias primas.

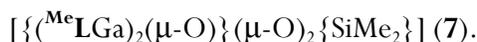
Por otro lado, en pruebas recientes de reactividad entre $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\text{SH})\}_2(\mu\text{-O})]^9$ y $\text{LiPr}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_4]$ llevadas a cabo en nuestro grupo de investigación, se aisló el compuesto $[\{\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}\}_2(\mu\text{-O})\}\{\text{Li}(\text{THF})(\mu\text{-S})_2\}_2\text{Pr}]^+[\text{Pr}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_4\}_4]^-$ cuya formación involucra la desprotonación del grupo terminal SH por la sal de praseodimio $\text{LiPr}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_4]^{100}$.

Conociendo la información anterior, se visualizó la posibilidad de extrapolar este resultado hacia la formación de la sal de litio del galoxano **2**. Con este incentivo, se probó la reacción de $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**2**) con el amiduro de litio $\text{Li}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]$ de acuerdo al Esquema 8. Como resultado de esta reacción se logró el aislamiento fortuito del dihidruro de galoxano $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**6**) el cual se forma vía eliminación del hidrógeno β de $\text{Li}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]$ (Esquema 8). Cabe mencionar que anteriormente no se había encontrado un precursor adecuado que pudiese llevar a la obtención del galoxano **6** lo cual se había buscado en virtud de su relevancia por su analogía con el alumoxano $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**II**).⁹

El compuesto **6** se aisló de forma cristalina y con un rendimiento de 87 % (Esquema 8). Su espectro de IR (ATR) muestra las vibraciones del grupo Ga–H en $\tilde{\nu}$ 1872 cm^{-1} mientras que su espectro de masas (EM-IE) muestra el pico más alto en 823 m/z correspondiente a la especie $[\text{M-H}]^+$.



Esquema 8. Síntesis de los compuestos $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**6**) y



Es importante mencionar que la obtención de hidruros de galio a partir de la eliminación de hidrógenos β no es un modo de reacción común. Los primeros informes sobre la obtención de hidruros de galio por este proceso corresponden a la obtención de $\text{Mes}^* \text{GaH}$ ($\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$), $[(\text{Trip}_2\text{Ga})_2(\mu\text{-H})_2]$ ($\text{Trip} = 1,4,6\text{-Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$)²⁸ y $[^t\text{Bu}(\text{H})\text{Ga}(\mu\text{-NEt}_2)]_2$ ²⁹ aislados a partir de la reacción entre $^t\text{BuLi}$ y el cloruro de galio correspondiente. Aunque aún se desconoce el mecanismo que se sigue para la formación de estos hidruros, se ha sugerido la participación de un estado de transición de cuatro centros que involucra tanto al átomo de Ga, como a los átomos $\alpha\text{-C}$, $\beta\text{-C}$ y $\beta\text{-H}$ del grupo ^tBu .

Otros ejemplos en la literatura que involucran la obtención de hidruros metálicos a partir de un proceso de eliminación del hidrógeno β es la reacción entre Cp_2MCl_2 ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$), $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{NR}_2)(\text{NRR}')$, $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{NR}_2)\text{OTf}$ o $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{NRR}')\text{X}$ [$\text{R} = \text{SiHMe}_2$, $\text{R}' = ^t\text{Bu}$; $\text{X} = \text{I}, \text{OTf}$] y dos

equivalentes de $\text{Li}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)(^t\text{Bu})]$ o $\text{Li}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]$ formando los respectivos monohidruros. El aislamiento de estos hidruros metálicos constituye el antecedente directo del uso de los hidrosilil amiduros de litio como agentes de transferencia de hidrógenos β hacia centros metálicos ácidos de Lewis. Para estas reacciones, los autores encontraron que la formación de los hidruros vía eliminación del hidrógeno β se lleva a cabo por la transferencia directa del hidrógeno del silano al centro ácido, eliminando la silanamina dimérica $[\text{Me}_2\text{HSiN}-\text{SiMe}_2]_2$ y LiX .¹⁰¹

Con la intención de determinar el mecanismo de reacción que tiene lugar para la formación del galoxano **6**, se monitoreó la reacción entre **2** y $\text{Li}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]$ por medio de RMN de ^1H (tolueno- d_8) a diferentes intervalos de tiempo durante 48 h. En la Figura 14 se muestra el espectro de RMN de ^1H de $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**6**) en benceno y en la Figura 15 se presentan los espectros de RMN de ^1H representativos obtenidos durante el monitoreo de la reacción.

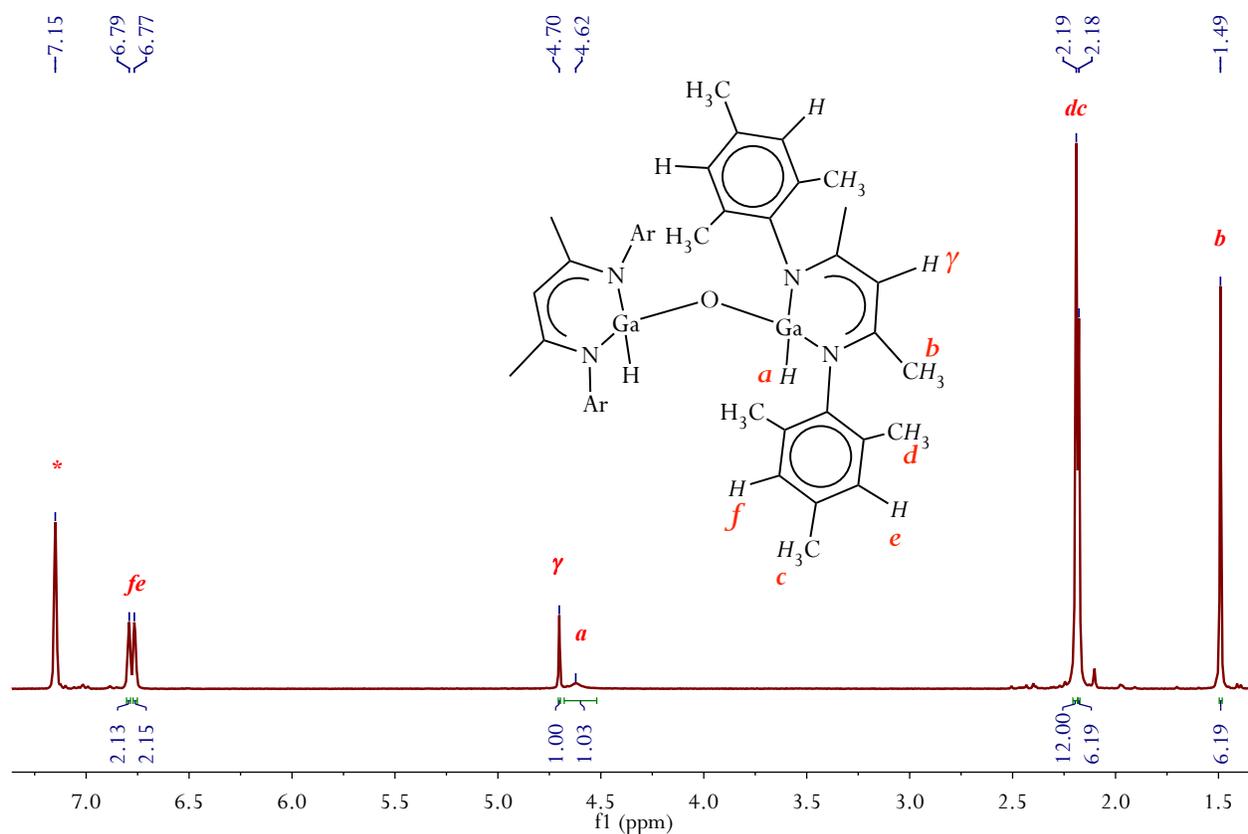


Figura 14. Espectro de RMN de ^1H de $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**6**) en C_6D_6 (300 MHz, 25 °C).

*Hidrógenos residuales de C_6D_6 .

La primera observación derivada de este estudio es que a $t = 0$ el espectro de RMN muestra la ausencia de las señales correspondientes a los átomos de hidrógeno de los grupos terminales OH de $2 \left[\left\{ \text{Me}^{\text{L}}\text{GaOH} \right\}_2 (\mu\text{-O}) \right]$ ($\delta -1.09$ ppm, C_6D_6). Al mismo tiempo existe la presencia de las señales correspondientes al galoxano $\left[\left\{ \text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{H}) \right\}_2 (\mu\text{-O}) \right]$ (**6**) ($\delta 4.50$ ppm, Tolueno- d_8), así como también de una pequeña cantidad del dihidruro de galio $\text{Me}^{\text{L}}\text{GaH}_2$ (**4**) ($\delta 5.09$ ppm, Tolueno- d_8) el cual permanece invariable durante el monitoreo. Simultáneamente, se observó la formación de una pequeña cantidad del galosiloxano $\left[\left\{ (\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga})_2 (\mu\text{-O}) \right\} (\mu\text{-O})_2 \left\{ \text{SiMe}_2 \right\} \right]$ (**7**) (Figura 15) con un desplazamiento para los grupos metilo en $\delta -0.30$ ppm (Tolueno- d_8) que disminuye hasta desaparecer tras 18 horas de reacción, lo cual indica que se trata de un subproducto que finalmente reacciona con el exceso de $\text{Li}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]$ para formar el galoxano **6**.

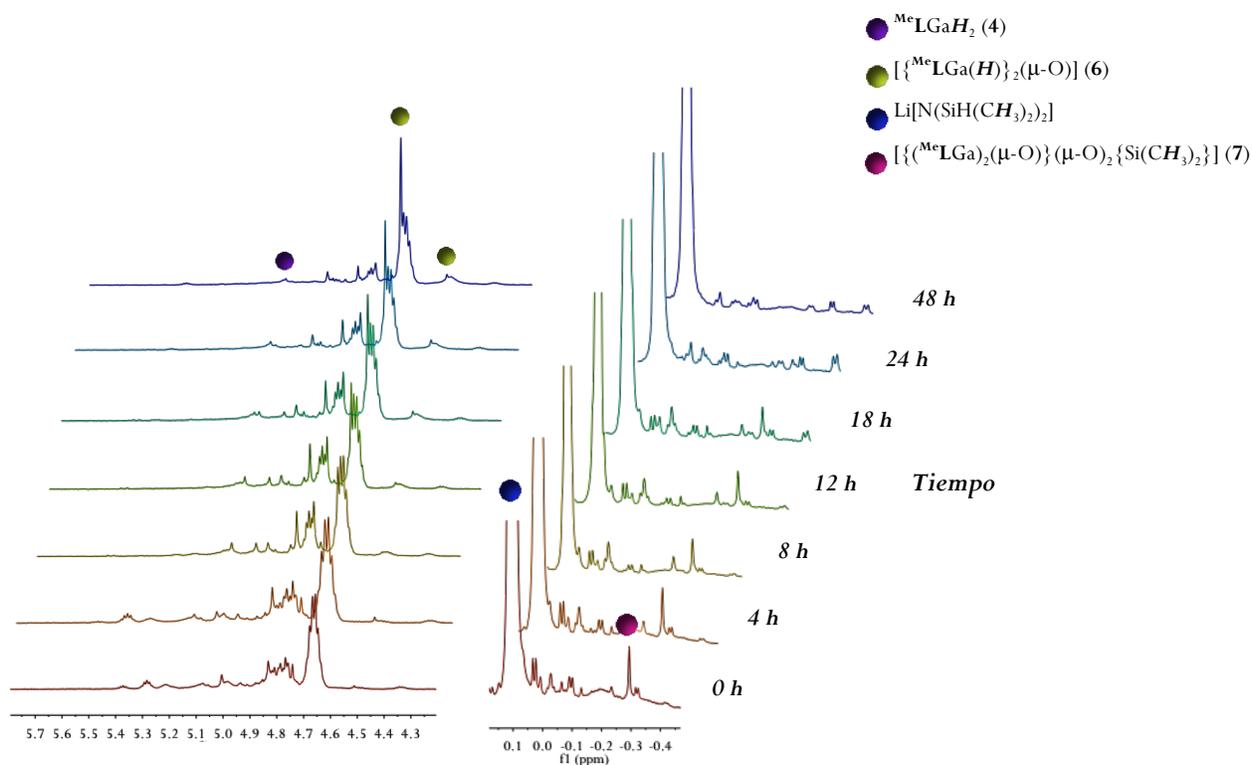


Figura 15. Monitoreo de la formación de $\left[\left\{ \text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{H}) \right\}_2 (\mu\text{-O}) \right]$ (**6**) a partir de **2** por medio de RMN de ^1H (Tolueno- d_8 , 25 °C, 300 MHz).

La relación inicial observada entre los compuestos **6** y **7** (Figura 15) y su evolución respecto al avance de la reacción refleja una mayor nucleofilicidad del hidrógeno β de $\text{Li}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]$ sobre la del oxígeno de $\text{Si}-(\mu\text{-O})$ en el galosiloxano **7** la cual probablemente este influenciada por el impedimento estérico presente en el siloxano.

La formación de $[\{(\text{Me}\text{L}\text{Ga})_2(\mu\text{-O})\}(\mu\text{-O})_2\{\text{SiMe}_2\}]$ (**7**) (Esquema 8) como un subproducto de la síntesis de **6** fue confirmada por medio de estudios de difracción de rayos X de monocristales aislados del seno de reacción pertenecientes a **7**. Es importante mencionar que el compuesto **7** representa el primer ejemplo de un siloxano de digalio y puede servir como modelo de enlace y reactividad para galosiloxanos más complejos. Lo primero que resalta del análisis estructural de **7** es la formación del anillo galoxano de seis miembros GaOGaOSiO , hecho que contrasta con los resultados obtenidos para la reacción del alumoxano $[\{\text{Me}\text{L}\text{Al}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**II**) con los silanodiolos $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ ($\text{R} = \text{fenilo}, \text{tBu}$), en donde se pierde la unidad M-O-M para formar anillos de ocho miembros AlOSiOAlOSiO .⁹⁴

El interés generado por el aislamiento del galosiloxano **7** llevó a plantear su obtención a partir de la reacción ácido base entre $[\{\text{Me}\text{L}\text{Ga}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**2**) y $\text{Si}[(\text{NMe}_2)_2\text{Me}_2]$. Sin embargo, no se observó reactividad entre ellos aún variando las condiciones de reacción, recuperándose las materias primas. También se utilizó difenilsilano como fuente de silicio pero de igual manera no se observó reactividad con **2**. Al respecto, aunque la formación de enlaces Si-O sea energéticamente favorable (energía de enlace de 798 kJmol^{-1}),¹⁰² es muy probable que el impedimento estérico entre los reactivos haya determinado el resultado de estas pruebas.

Regresando al análisis del experimento de la Figura 15, el hecho de no observarse desde el inicio de la reacción las señales correspondientes a los grupos OH sembró la probabilidad de la formación de la sal $[\{\text{Me}\text{L}\text{GaOLi}\}_2(\mu\text{-O})]$ como un posible intermediario entre **2** y **6**.

A fin de comprobar la formación de esta sal, se adicionó TiCpCl_3 a la mezcla de **2** y $\text{Li}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]$ con la intención de atrapar a la especie $[\{\text{Me}\text{L}\text{GaOLi}\}_2(\mu\text{-O})]$ a través de una reacción de metátesis en caso de encontrarse presente. Sin embargo, el único compuesto aislado de esta prueba fue el producto de intercambio $[\{\text{Me}\text{L}\text{Ga}(\text{Cl})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**3**), además de otros subproductos insolubles no identificados. Con base en este resultado se pudo afirmar que la sal de litio de **2** no se forma durante la reacción y por lo tanto la formación de **6** involucra la transferencia directa del hidrógeno β del amiduro

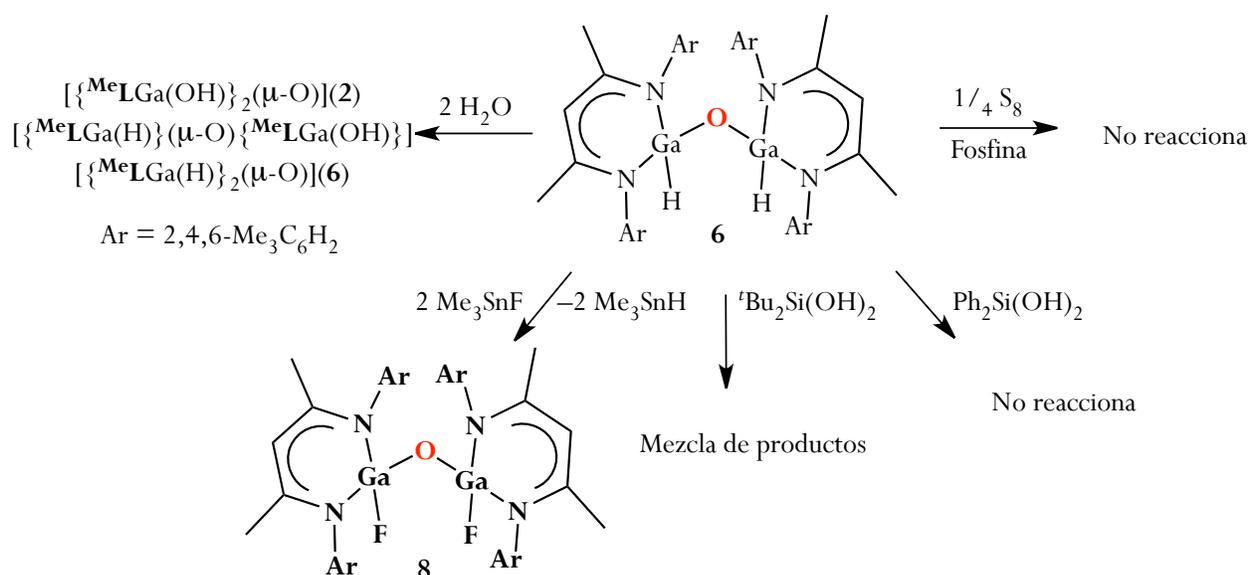
al centro metálico inmediatamente después de mezclar los reactivos. Otro resultado obtenido que sustenta la conclusión anterior es la no reactividad observada entre **2** y $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (que carece de hidrógenos β), y cuyo resultado exitoso conduciría a la formación de la sal de litio de **2**.

Finalmente, y para verificar la importancia de la naturaleza electrofílica del metal alcalino en el proceso de eliminación del hidrógeno β , se realizaron experimentos con $\text{Na}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]$ y $\text{K}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]$ pero no se observó reactividad. Con ello, se pudo concluir además acerca de las propiedades particulares de $\text{Li}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]$ como fuente de hidruros.

Una vez obtenido el compuesto **6**, el siguiente paso fue explorar su reactividad. Así, se probó la reacción de **6** tanto con H_2O como con ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ lo cual dio como resultado una mezcla inseparable de productos mientras que con $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ no hubo reactividad. De igual forma, se probó la reacción de inserción de calcógeno ($\text{E} = \text{S}, \text{Te}$) en el enlace $\text{Ga}-\text{H}$ con el propósito de formar el galoxano con grupos EH terminales. Sin embargo, la reacción no procede en ningún caso aún en presencia de ${}^n\text{Bu}_3\text{P}$ (Esquema 9).

Estos resultados de reactividad para **6** contrastan con lo observado para su análogo $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**II**) a partir del cual fue posible la obtención de una serie de alumoxanos con una variedad de átomos de calcógeno así como también el acceso a los primeros ejemplos de alumosiloxanos moleculares, como se mencionó anteriormente (Esquema 3, p. 26).^{9, 75, 77}

Por otro lado, la reacción de **6** con el agente fluorante Me_3SnF dio como resultado la formación del difluoruro de galoxano $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{F})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**8**) (Esquema 9). Un resultado análogo a lo obtenido para la reactividad de **6** hacia el intercambio H/F es el observado para el alumoxano **II** a partir del cual se logró la síntesis de la alúmina fluorada $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\text{F})\}_2(\mu\text{-O})]$.⁹⁷



Esquema 9. Pruebas de reactividad de $[\{\text{MeLGa(H)}\}_2(\mu\text{-O})]$ (**6**).

Por otro lado, al analizar el espectro de RMN de ^1H perteneciente al compuesto **8**, se observa que el átomo de hidrógeno $\gamma\text{-H}$ del ligante β -dicetiminato se encuentra en 5.69 ppm desplazado a campo bajo respecto al mismo átomo en el precursor **6** el cual aparece en 4.70 ppm (Figura 14, p. 47). Este desplazamiento muestra de manera cualitativa el efecto en el ligante al sustituir un átomo de hidrógeno por un átomo de flúor sobre el centro de galio.

Fue posible la identificación del compuesto **8** también por medio de estudios de difracción de rayos X de monocristal. Sin embargo, los datos de las reflexiones obtenidas resultaron no ser útiles para la determinación de los parámetros geométricos de este compuesto, por lo que solamente se obtuvo el modelo de conectividad en **8** el cual se muestra en la Figura 16.

Con los resultados mostrados en el Esquema 7 (p. 43) y en el Esquema 9 (*vide supra*), se puede concluir sobre la diferencia en reactividad entre el monohidruro MeLGaH_2 (**4**) y la observada para el dihidruro $[\{\text{MeLGa(H)}\}_2(\mu\text{-O})]$ (**6**) con base en la ausencia o presencia del puente *oxo* (grupo electrodonador). Así, en el compuesto **6** es probable que la unidad Ga-O-Ga contribuya a la disminución del carácter ácido de los átomos de galio y consecuentemente, esto incrementa el carácter hidruro de los átomos de hidrógeno Ga-H, haciéndolos más reactivos respecto a aquéllos presentes en el compuesto **4**. Lo anterior es consistente con el corrimiento de la señal del átomo de hidrógeno en RMN (^1H) para el

grupo Ga–H desde δ 4.62 ppm observado para **6** hasta δ 5.26 ppm correspondiente a **4**. En otras palabras, la presencia del puente *oxo* favorece el carácter de hidruro de los hidrógenos unidos al centro metálico de galio y, por lo tanto, su labilidad. Es importante mencionar que, de forma análoga a lo observado para los hidrógenos del grupo OH de **2** (-1.09 ppm), el desplazamiento de los hidruros en los espectros de ^1H no puede ser utilizado como referencia inequívoca para describir su reactividad.

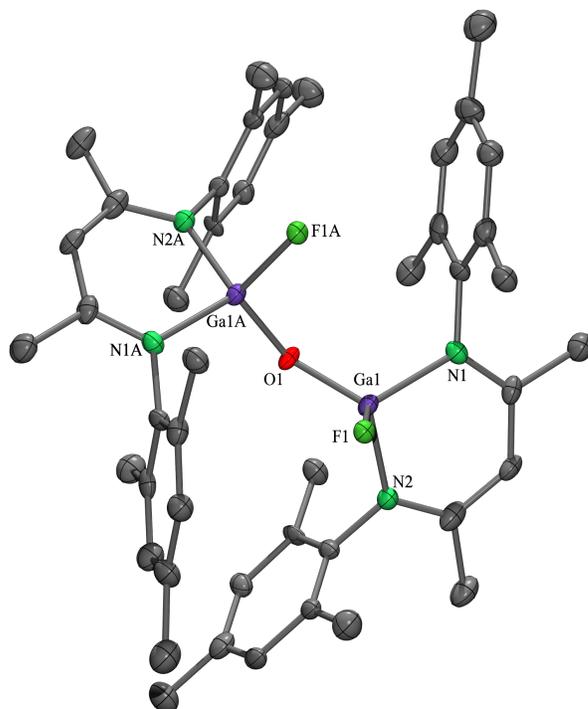


Figura 16. Modelo de conectividad del fluoruro de galoxano [$\{\text{MeLGa}(\text{F})_2(\mu\text{-O})\}$] (**8**).

5.3.1. Caracterización estructural de compuesto [$\{\text{MeLGa}(\text{H})_2(\mu\text{-O})\}$] (**6**)

Se logró el aislamiento de monocristales de **6** a temperatura ambiente a partir de su solución de tolueno saturada. Los estudios de difracción de rayos X mostraron que **6** cristaliza en el sistema monoclinico $P2_1/n$ con una molécula del complejo de galio en la unidad asimétrica (Figura 17). En la Tabla 4 se presentan las distancias y ángulos selectos para el compuesto **6**. El centro metálico exhibe una geometría tetraédrica distorsionada. El ángulo Ga-O-Ga [$122.8(1)^\circ$] es ligeramente mayor que aquéllos en los galoxanos [$\{\text{MeLGa}(\text{X})_2(\mu\text{-O})\}$] {X = OH(**2**) [$121.6(1)^\circ$], Cl(**3**) [$124.2(1)^\circ$]}. Las

distancias de los enlaces Ga–(μ -O) [1.793(2), 1.796(2) Å] en **6** son comparables con aquellas en **2** [1.794(1) Å] y **3** [1.783(1)Å] (Sección 5.1). La distancia de enlace Ga–H [1.49(2) Å] es comparable con las distancias de enlace presentes en ^{Me}LGaH₂ (**4**) [1.47(2) y 1.50(2) Å].

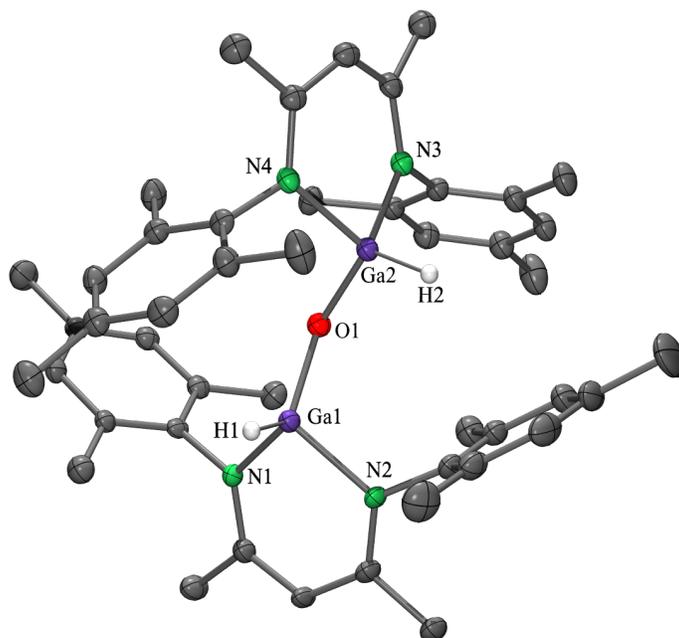


Figura 17. Estructura molecular de $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**6**); los átomos de hidrógeno (excepto los hidruros) fueron omitidos para efectos de claridad. Los elipsoides térmicos se encuentran al 50% de probabilidad.

Tabla 4. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) selectos para el compuesto **6**.

Ga–H	1.49(2)	Ga1–O1–Ga2	122.8(1)
Ga1–O1	1.793(2)	H1–Ga1–O1	122.5(1)
Ga2–O1	1.796(2)	H2–Ga2–O1	119.7(1)
Ga1–N	1.962(2)	N1–Ga1–N2	94.1(1)
Ga2–N	1.965(2)	N3–Ga2–N4	94.0(1)

5.3.2. Caracterización estructural de $[\{(MeLGa)_2(\mu-O)\}(\mu-O)_2\{SiMe_2\}]$ (7)

El compuesto **7** cristaliza en el sistema monoclinico $P-1$ con una molécula del galosiloxano en la unidad asimétrica (Figura 18). En esta estructura, tanto los átomos de galio como el átomo de silicio se encuentran en un ambiente tetraédrico distorsionado, todos enlazados a dos átomos de oxígeno puente y completando su esfera de coordinación se encuentran átomos de nitrógeno o grupos metilo, respectivamente. El anillo inorgánico de seis miembros GaOGaOSiO exhibe un arreglo planar con $\Delta = 0.08$ Å mientras que los anillos GaN₂C₃ poseen un valor de desviación promedio de la planaridad $\Delta = 0.17$ Å y 0.07 Å.

Las distancias de enlace Ga–(μ -O) [1.786(1), 1.809(1) Å] son mucho menores en comparación con las distancias κ^3 -Ga–(μ -O) [1.960(2) Å] y ligeramente menores que las distancias κ^2 -Ga–(μ -O) [1.824(2) Å] correspondientes al galosiloxano más simple informado en la literatura (Figura 19).¹⁰³ Lo mismo se observa al comparar las distancias de enlace Si–(μ -O) de **7** [1.626(1), 1.628(1) Å] siendo menores a las distancias κ^3 -Si–(μ -O) [1.671(2)] Å pero ligeramente mayores a las distancias κ^2 -Si–(μ -O) [1.599(2)°] del mismo compuesto. Los ángulos Ga-O-Ga y O-Si-O tienen un valor similar de 119.3(1)° y 111.3(1)°, respectivamente. Algunas distancias y ángulos para el compuesto **7** se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) selectos para el compuesto **7**.

Ga1–O1	1.786(1)	Ga1-O1-Ga2	119.6(1)
Ga1–O2	1.825(1)	O1-Ga1-O2	114.5(1)
Ga2–O1	1.809(1)	O1-Ga2-O3	111.7(1)
Ga2–O3	1.822(1)	O2-Si1-O3	111.3(1)
Si1–O2	1.626(1)	N1-Ga1-N2	95.8(1)
Si1–O3	1.629(1)	N3-Ga2-N4	96.2(1)
Si1–C	1.866(2), 1.869(2)		

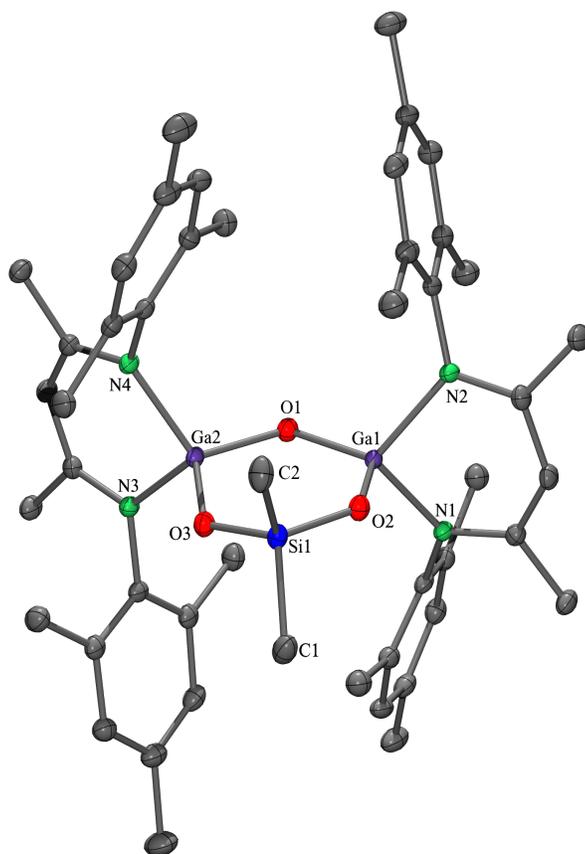


Figura 18. Estructura molecular del galosiloxano $[\{(\text{MeL Ga})_2(\mu\text{-O})\}(\mu\text{-O})_2\{\text{SiMe}_2\}]$ (7) con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad.

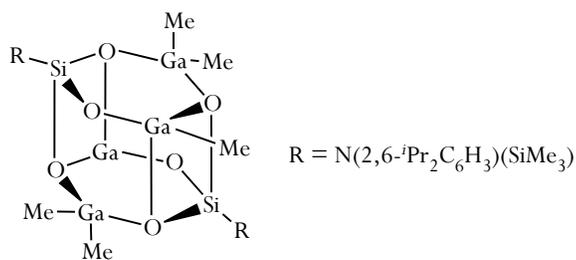


Figura 19. Galosiloxano molecular con el menor grado de asociación informado.¹⁰³

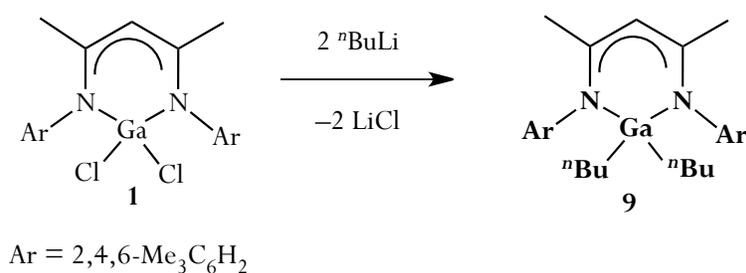
5.4. PRUEBAS DE REACTIVIDAD DE $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**2**) CON METALES ALCALINOS Y CON EL DERIVADO ORGANOMETÁLICO ${}^n\text{BuLi}$

Se exploró la desprotonación de los grupos OH de $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**2**) utilizando metales alcalinos disueltos en NH_3 (*l*) ($-50\text{ }^\circ\text{C}$) con la posibilidad de utilizar las sales obtenidas en reacciones de metátesis con derivados halogenados selectos y generar compuestos heterobimetálicos.

El aceite aislado de estas pruebas de reactividad fue caracterizado utilizando espectroscopia de RMN de ${}^1\text{H}$ y los espectros mostraron el patrón correspondiente al ligante $\text{Me}^{\text{L}}\text{H}$ que constituye el producto de hidrólisis de **2**. Este resultado puede atribuirse a la presencia de pequeñas cantidades de agua en el amoníaco condensado, lo cual no pudo evitarse debido a las condiciones experimentales y a la pureza del amoníaco utilizado.

Con el mismo objetivo, se realizaron pruebas de reactividad de **2** también con ${}^n\text{BuLi}$ lográndose la identificación, por medio de RMN de ${}^1\text{H}$, del derivado organometálico de galio $\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}{}^n\text{Bu}_2$ (**9**). Se diseñó entonces una ruta de síntesis directa de **9** a partir de la reacción de metátesis entre el precursor $\text{Me}^{\text{L}}\text{GaCl}_2$ (**1**) y ${}^n\text{BuLi}$ utilizando THF como disolvente (Esquema 10).

El compuesto **9** representa el primer derivado organometálico de galio con grupos ${}^n\text{Bu}$ que ha sido obtenido a partir de la reacción directa entre un cloruro de galio y ${}^n\text{BuLi}$. En la literatura existen ejemplos limitados de derivados con grupos ${}^n\text{Bu}$ terminales de galio moleculares, lo cual refleja la complejidad involucrada en la estabilización de especies con bajo estado de agregación. Estos ejemplos incluyen al compuesto iónico de galio ${}^n\text{Bu}_2\text{Ga}[\text{NH}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})^{104}$ y al dímero $[{}^n\text{Bu}_2\text{Ga}(\text{SiMe}_3)_2]_2$,¹⁰⁵ obtenidos a partir de la reacción entre el cloruro de galio ${}^n\text{Bu}_2\text{GaCl}$ y el amiduro $\text{Li}[\text{NH}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]$ o $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$, respectivamente. También se encuentran informados la síntesis del compuesto heterobimetálico $[({}^i\text{Pr}_3\text{PCu})_2(\text{Ga}{}^n\text{Bu}_2)(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]^{106}$ y del compuesto binario $[\text{Ga}{}^n\text{Bu}(\mu\text{-P}{}^f\text{Bu}_2)]$.¹⁰⁷



Esquema 10. Síntesis del compuesto ^{Me}LGaⁿBu₂ (**9**).

Por otro lado, existen referencias que documentan la obtención de los hidruros Mes^{*}₂GaH y [Trip₂GaH]₂ (Mes^{*} = 2,4,6-^tBu₃C₆H₂, Trip = 2,4,6-ⁱPr₃C₆H₂) a partir de derivados clorados de galio estéricamente impedidos y ^tBuLi. En estas reacciones, se identificó la eliminación del alqueno en lugar del derivado alquílico correspondiente.^{31a} Para el caso de la formación del compuesto **9**, aunque en éste se tiene un ligante β-dicetiminato estéricamente demandante, no se observó la formación de derivados hidruro.

5.4.1. Caracterización del compuesto ^{Me}LGaⁿBu₂ (**9**)

El espectro de RMN de ¹H de **9** muestra las señales características pertenecientes a los grupos metilo y metileno de ⁿBu. También se observan las señales de los átomos de hidrógeno correspondientes al esqueleto del ligante β-dicetiminato.

Se logró el aislamiento de monocristales a partir de la solución saturada de **9** en THF por lo cual fue posible su caracterización por medio de difracción de rayos X. Este compuesto cristalizó en el sistema monoclinico con grupo espacial *P2*₁/*c* con una molécula de **9** en la unidad asimétrica. En la Figura 20 se presenta la estructura molecular de ^{Me}LGaⁿBu₂ (**9**) y en la Tabla 6 los valores de las distancias de enlace y ángulos para este compuesto.

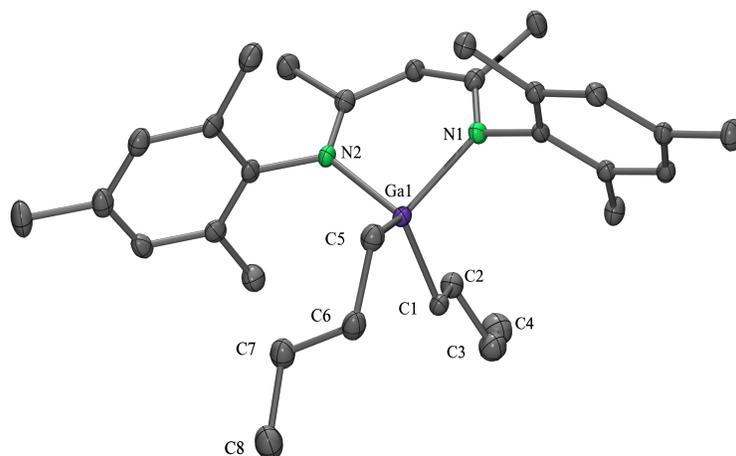


Figura 20. Estructura molecular de $^{\text{Me}}\text{LGa}^n\text{Bu}_2$ (**9**); los átomos de hidrógeno fueron omitidos para efectos de claridad. Los elipsoides térmicos se encuentran al 50% de probabilidad.

Tabla 6. Distancias (Å) y ángulos de enlace ($^\circ$) selectos para el compuesto **9**.

Ga–C28	1.994(2)
Ga–C24	1.997(2)
Ga–N	1.990(2), 2.000(2)
C–Ga–C	112.3(1)
N–Ga–N	94.1(1)
N–Ga–C	112.1(1), 111.7(1)

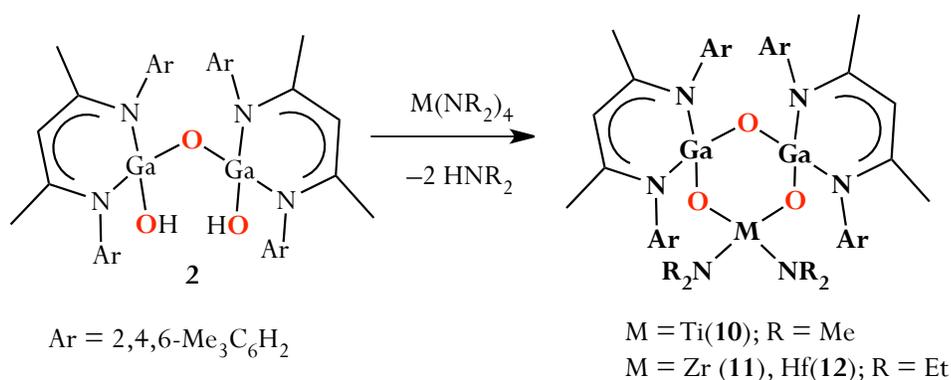
El centro de galio en **9** presentan una estructura tetraédrica y está coordinado a dos átomos de nitrógeno del ligante y a dos grupos ^nBu . Las distancias de enlace Ga–C [1.994(2), 1.997(2) Å] son comparables con aquéllas en $^n\text{Bu}_2\text{Ga}[\text{NH}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})$ [2.002(9), 1.985(1) Å], $[^n\text{Bu}_2\text{Ga}(\text{SiMe}_3)_2]^{104}$ [1.99(1), 2.00(1) Å] y $[(^i\text{Pr}_3\text{PCu})_2(\text{Ga}^n\text{Bu}_2)_2(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]^{106}$ [1.977(3), 1.984(4) Å] pero ligeramente inferiores que aquéllas en el compuesto $[\text{Ga}^n\text{Bu}(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)]^{106}$ [2.019(2), 2.031(2) Å]. El ángulo C–Ga–C [112.3(1) $^\circ$] es muy similar al informado para $^n\text{Bu}_2\text{Ga}[\text{NH}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})^{104}$ [112.0(5) $^\circ$] y $[^n\text{Bu}_2\text{Ga}(\text{SiMe}_3)_2]^{104}$ [116.5(4) $^\circ$] pero mayor que el informado para el dímero $[\text{Ga}^n\text{Bu}(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)]^{107}$ [107.0(6) $^\circ$] pero inferior que $[(^i\text{Pr}_3\text{PCu})_2(\text{Ga}^n\text{Bu}_2)_2(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]^{106}$ [121.4(2) $^\circ$].

5.5. PREPARACIÓN DE LOS GALOXANOS HETEROBIMETÁLICOS

$[\{({}^{\text{Me}}\text{LGa})_2(\mu\text{-O})\}(\mu\text{-O})_2\{\text{M}(\text{NR}_2)_2\}]$ [$\text{M} = \text{Ti}$, $\text{R} = \text{Me}$ (**10**); $\text{M} = \text{Zr}$ (**11**), Hf (**12**), $\text{R} = \text{Et}$]

Dada la aparente acidez de Brønsted de los protones GaO–H dado su entorno químico, se visualizó al galoxano **2** como el precursor adecuado para la síntesis de sistemas heterometálicos. De las pruebas de reactividad de **2** con los compuestos organometálicos RLi ($\text{R} = {}^n\text{Bu}$, ${}^t\text{Bu}$, Me), MMe_3 ($\text{M} = \text{Al}$, Ga , In), y $\text{Me}_2\text{M}'\text{Cp}_2$ ($\text{M}' = \text{Ti}$, Zr , Hf) no se observó reactividad. Esto podría atribuirse al impedimento estérico entre los grupos sustituyentes voluminosos ($\text{Me}_2\text{M}'\text{Cp}_2$) y el ligante β -dicetiminato o debido a la oligomerización de los derivados organometálicos disminuyendo su reactividad (RLi, NMe_3). En contraste al resultado anterior, el galoxano **2** reacciona bajo condiciones suaves con los amiduros del grupo 4 $\text{M}(\text{NR}_2)_4$ ($\text{M} = \text{Ti}$, $\text{R} = \text{Me}$; $\text{M} = \text{Zr}$, Hf , $\text{R} = \text{Et}$) en tolueno para generar los primeros ejemplos de galoxanos moleculares heterobimetálicos $[\{({}^{\text{Me}}\text{LGa})_2(\mu\text{-O})\}(\mu\text{-O})_2\{\text{M}(\text{NR}_2)_2\}]$ [$\text{M} = \text{Ti}$, $\text{R} = \text{Me}$ (**10**); $\text{M} = \text{Zr}$ (**11**), Hf (**12**), $\text{R} = \text{Et}$] (Esquema 11).⁷⁹

Los compuestos heterobimetálicos **10–12** son extremadamente sensibles al aire y a la humedad, y muestran una alta solubilidad en disolventes orgánicos comunes, incluyendo hidrocarburos alifáticos.



Esquema 11. Síntesis de los galoxanos heterobimetálicos (**10–12**).

La solubilidad de **10–12** contrasta con lo observado para los alumoxanos heterobimetálicos análogos $[\{({}^{\text{Me}}\text{LAl})_2(\mu\text{-O})\}(\mu\text{-O})_2\{\text{M}(\text{NR}_2)_2\}]$ [$\text{M} = \text{Ti}$, $\text{R} = \text{Me}$; $\text{M} = \text{Zr}$, Hf , $\text{R} =$

Me, Et], los cuales presentan una solubilidad limitada en disolventes clorados y descomponen después de varias horas, formando el producto de hidrólisis [$\{({}^{\text{Me}}\text{LAlCl}_2)\}(\mu\text{-OH})_2$]. Lo anterior ha impedido la colección de datos cristalográficos para tales sistemas.⁷⁶

5.5.1. Caracterización estructural de los compuestos 10–12.

En los espectros IR de **10–12** se observa la ausencia de la banda de estiramiento del grupo GaO–H, confirmando la desprotonación de los grupos hidroxilos. Los espectros de RMN de ^1H de **10–12** muestran las señales correspondientes al esqueleto del metaloligante desprotonado. Además, también se observan las señales correspondientes a las unidades NR_2 (δ 3.13 ppm para **10**, δ 1.31 y 3.18 ppm para **11**, y δ 1.32 y 3.21 ppm para **12**). Los espectros de masas (EM-IE) de **10–12** muestran picos con los patrones isotópicos correspondientes en 990 m/z $[\text{M-H}]^+$, 1017 m/z $[\text{M-NEt}_2]^+$ y 1032 m/z $[\text{M-2NEt}_2]^+$, respectivamente.

Se obtuvieron monocristales de los compuestos **10–12** a partir de sus soluciones en tolueno a temperatura ambiente los cuales se caracterizaron por medio de estudios de difracción de rayos X. El compuesto **10** cristaliza en el sistema triclínico *P* con una molécula en la unidad asimétrica. Los compuestos **11** y **12** son isomorfos y cristalizan en el sistema triclínico *P*-1 con una molécula del compuesto heterobimetálico y una molécula de tolueno en la unidad asimétrica (Figura 21). En los tres complejos, el metal del grupo 4 presenta una geometría tetraédrica distorsionada y se encuentra coordinado a dos átomos de oxígeno y dos de nitrógeno de los grupos dialquil amiduro.

Los anillos inorgánicos de seis miembros MOGaOGaO exhiben una conformación plana, con una desviación promedio del plano Δ de 0.04 Å (**10** y **11**) y 0.05 Å (**12**). Las distancias y ángulos de enlace selectos para los compuestos **10–12** se muestran en la Tabla 7. Las distancias de enlace M–O en **11** [1.927(2) y 1.945(2) Å] y **12** [1.920(2) y 1.935(1) Å] son comparables la presente en [$\{({}^{\text{iPr}}\text{LGaMe})(\text{Cp}_2\text{ZrMe})\}(\mu\text{-O})$] [1.926(1) Å]⁵¹ pero mayores a las correspondientes en **10** [1.783(3) y 1.812(3) Å] y en los sistemas anulares galosilicato [$\{({}^{\text{iPr}}\text{LGa}(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2)\}(\mu\text{-O})_2\{\text{M}(\text{NEt}_2)_2\}$] [M = Zr(1.812(1) Å); M = Hf(1.818(3) Å)].⁵¹

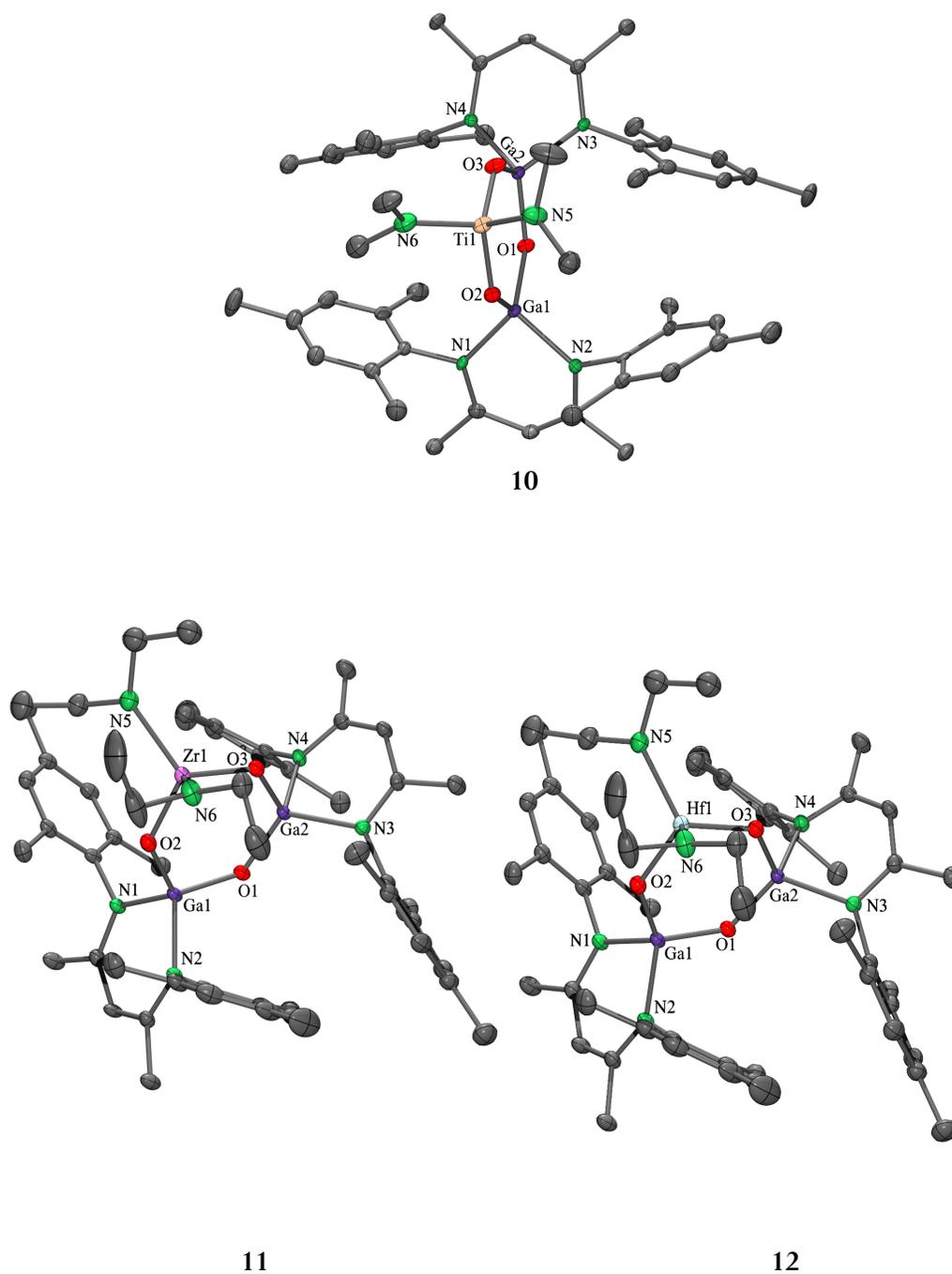


Figura 21. Estructura molecular del los compuestos 10–12 con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad.

Tabla 7. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) selectos para los galoxanos **10**, **11** y **12**.

	10	11 ·tolueno	12 ·tolueno
Ga1–O1	1.802(3)	1.808(2)	1.808(1)
Ga1–O2	1.833(3)	1.825(2)	1.822(1)
Ga2–O1	1.792(3)	1.788(1)	1.790(1)
Ga2–O3	1.822(3)	1.834(2)	1.831(1)
M–O2	1.783(3)	1.927(2)	1.919(1)
M–O3	1.812(3)	1.946(2)	1.935(1)
M–N	1.898(4)	2.062(2)	2.071(2)
	1.931(5)	2.093(2)	2.050(2)
Ga1–N	1.937(3)	1.937(2)	1.940(2)
		1.943(2)	1.936(2)
Ga2–N	1.948(3)	1.959(2)	1.963(2)
	1.959(3)	1.962(2)	1.958(2)
Ga1–O1–Ga2	123.9(2)	126.4(1)	126.4(1)
O1–Ga1–O2	112.3(1)	111.9(1)	112.2(1)
O1–Ga2–O3	115.1(1)	116.1(1)	116.0(1)
O2–M–O3	107.4(1)	103.4(1)	104.1(1)
N5–M–N6	108.4(5)	108.4(1)	108.7(1)
N–Ga–N	96.2(1)	96.3(1)	96.2(1)
	94.9(1)	94.9(1)	96.9(1)

(M = Ti (**10**), Zr (**11**), Hf (**12**)).

Los ángulos Ga–O–M en **10–12** [$\{132.1(1)^\circ, 129.0(1)^\circ\}$, $\{133.1(1)^\circ, 128.5(1)^\circ\}$ y $\{132.5(1)^\circ, 128.3(1)^\circ\}$, respectivamente] son menores que aquél informado para $[\{(iPr)LGaMe)(Cp_2ZrMe)\}(\mu-O)]$ [$146.7(1)^\circ$] y mayores que aquéllos en $[\{(iPr)LGa(\mu-O)Si(O^tBu)_2\}(\mu-O)_2\{M(NEt_2)_2\}]$ [M = Zr($127.6(1)^\circ$); M = Hf ($127.1(1)^\circ$)] y en los compuestos espirocíclicos $[\{(iPr)LGa(\mu-O)Si(O^tBu)_2\}(\mu-O)_2\}_2M]$ [M = Zr($127.9(1)^\circ, 127.0(1)^\circ$) ; M = Hf ($127.5(1)^\circ, 126.7(1)^\circ$)].⁵¹ Los ángulos O–M–O [$107.4(1)^\circ$ para **10**, $103.4(1)^\circ$ para **11** y $104.1(1)^\circ$ para **12**] son

mayores comparados con los ángulos endocíclicos en $[\{^{iPr}LGa(\mu-O)Si(O^tBu)_2\}(\mu-O)_2\{M(NEt_2)_2\}]$ $\{M = Zr [101.1(1)^\circ]; M = Hf [102.(1)^\circ]\}$ y $[\{^{iPr}LGa(\mu-O)Si(O^tBu)_2\}(\mu-O)_2\}_2M]$ $\{M = Zr [99.5(1)^\circ, 100.0(1)^\circ]; M = Hf [100.6(1)^\circ, 100.5(1)^\circ]\}$.

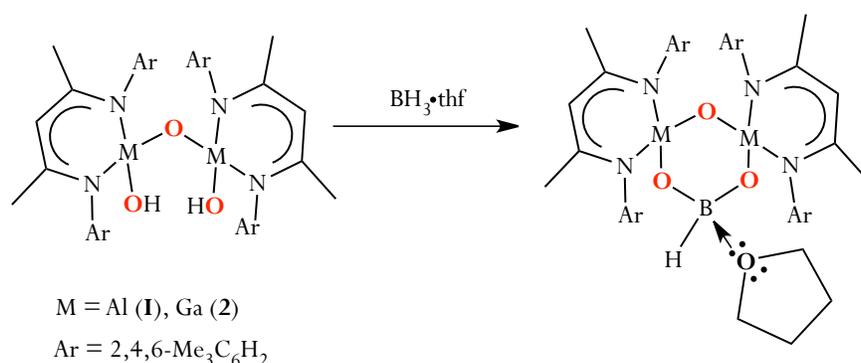
5.6. PRUEBAS DE REACTIVIDAD DEL GALOXANO $[\{^{Me}LGa(OH)\}_2(\mu-O)]$ (2), Y DE SU ANÁLOGO DE ALUMINIO, CON BORANOS

Los galoboratos son interesantes ya que han demostrado ser útiles para la elaboración de materiales tipo zeolita¹⁰⁸ y huntita,¹⁰⁹ además poseen propiedades ópticas y luminiscentes.¹¹⁰ Sin embargo, el estudio estructural y de reactividad de los galoboratos a nivel molecular ha estado limitado debido a la dificultad de estabilizar unidades monoméricas que contengan la unidad Ga-O-B.

En la literatura se encuentra descrita la caracterización total de sólo un borato de galio monomérico, el compuesto $GaB_5O_8(OH)_2(en)_2 \cdot H_2O$ ($en =$ etilenediamina), sintetizado utilizando métodos solvotermales e hidrotermales.¹¹¹ Así mismo, se ha descrito la síntesis de dos borolóxidos de galio $[(\mu-MesB(OH)O)GaMe_2]_2$ y $[R_2GaOB(o-CH_2O)(C_6H_4)]_2$ ($R = Me, ^tBu$), donde el boro posee al menos a un grupo orgánico R sustituyente, cuya síntesis exitosa radicó en el uso de ligantes voluminosos que evitaron su oligomerización.¹¹²

Por otro lado, el grupo de Roesky¹¹³ en el año 2006 informó la preparación del borolóxido monomérico de aluminio $^{iPr}LAl[(OBPh)_2O]$ ($^{iPr}L = CH[CMe(NAr)]_2^-$; $Ar = 2,6-^{iPr}_2-C_6H_3$) en donde el ligante β -dicetiminato es capaz de estabilizar un anillo inorgánico AlOBOBO. Este compuesto puede ser obtenido mediante la reacción redox entre ^{iPr}LAl y $PhB(OH)_2$ ó a partir de una reacción ácido base entre el dihidruro de aluminio $^{iPr}LAlH_2$ y el mismo ácido fenil borónico, utilizando condiciones suaves de reacción.¹¹⁴

Lo anterior llamó la atención y llevó a plantear la posibilidad de sintetizar sistemas monoméricos anulares de seis miembros metaloborano utilizando tanto el alumoxano $[\{^{Me}LAl(OH)\}_2(\mu-O)]$ (**1**) ($^{Me}L = HC[(CMe)N(2,4,6-Me_3C_6H_2)]_2^-$)⁹ (estudio comparativo) y el galoxano **2** en reacciones ácido base con diferentes boranos. La ecuación general de las reacciones planteadas puede ser visualizado en el Esquema 12.



Esquema 12. Reacciones ácido base entre los metaloxanos (**I**, **2**)
y los aductos de borano.

5.6.1. Pruebas de reactividad de $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{LM}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$ ($M = \text{Al, Ga}$) con $\text{BH}_3 \cdot \text{D}$ ($\text{D} = \text{THF, NMe}_3, \text{SMe}_2$)

Obtención de $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{LAl}(\mu\text{-O})(X)(\mu\text{-O})\}_2]$ [$X = \text{BO}^n\text{Bu}$ (**13**), BH (**16**)], $[\{\{\text{Me}^{\text{L}}\text{LGa}\}_2(\mu\text{-O})\}(\mu\text{-O})_2\{\text{BO}^n\text{Bu}\}]$ (**14**) y $[\{\{\text{Me}^{\text{L}}\text{LGa}\}(\mu\text{-O})_2\{(\text{BO}^n\text{Bu})_2(\mu\text{-O})\}]$ (**15**)

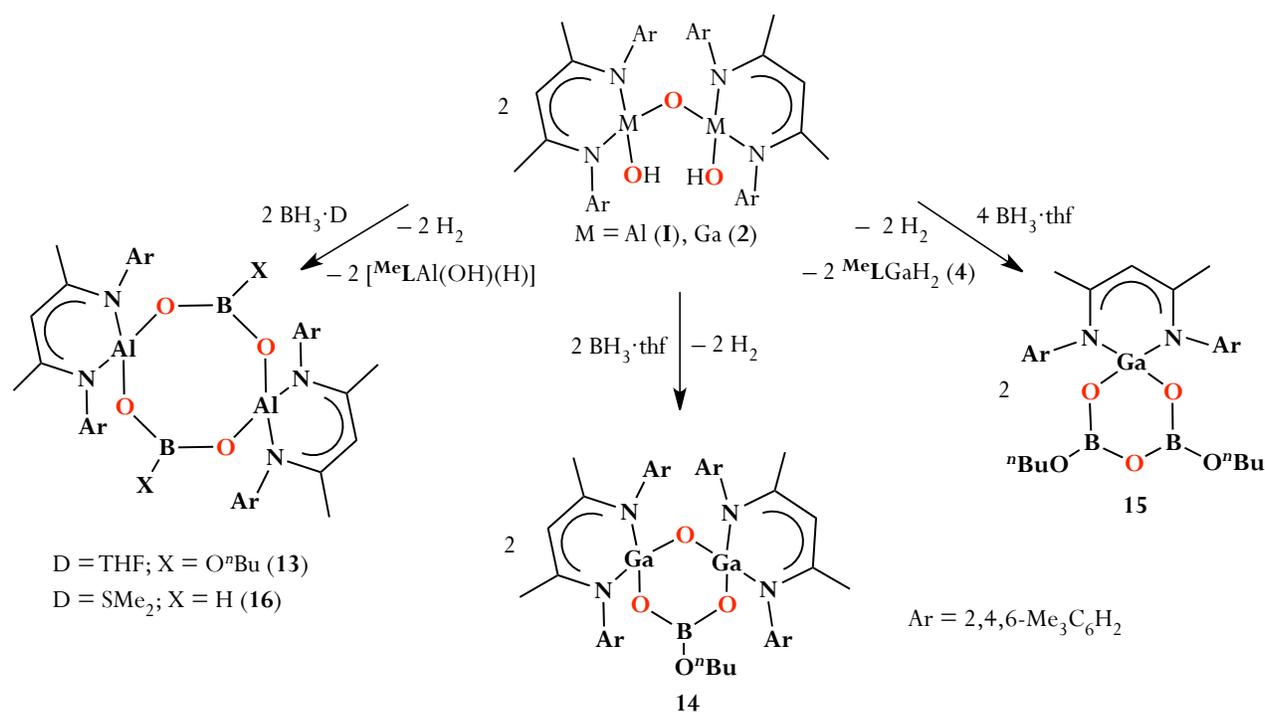
En primer lugar, se probó la reacción entre el alumoxano $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{LAl}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**I**) y $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ utilizando condiciones de reacción suaves, observando como resultado la formación del alumoborato anular de ocho miembros $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{LAl}(\mu\text{-O})\{(\text{BO}^n\text{Bu})\}(\mu\text{-O})\}_2]$ (**13**) (Esquema 13) cuya estructura es esencialmente diferente al alumoxanoborano $[\{\{\text{Me}^{\text{L}}\text{LAl}\}_2(\mu\text{-O})\}(\mu\text{-O})_2\{\text{BO}^n\text{Bu}\}]$ planteado en el Esquema 12. Cabe resaltar que **13** aislado y caracterizado previamente por nuestro grupo de investigación a partir de $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{LAl}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**II**) y $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ por lo cual su caracterización espectroscópica no se discute en este trabajo.¹¹⁵

Del análisis estructural del compuesto **13** se desprende la observación del reemplazo de la unidad Al-O-Al por puentes borato entre los centros metálicos. Resalta también el hecho de que durante el proceso de formación de **13** sucede la apertura reductiva de dos moléculas de THF para formar los grupos O^nBu sustituyentes sobre el átomo de boro.

Respecto a la ruptura del puente Al-O-Al, ya se había informado por nuestro grupo de investigación la existente dificultad de preservar esta unidad ya que al estudiar la reactividad de **I** con

$R_2Si(OH)_2$ ($R = Ph, O^tBu$) se obtuvieron los compuestos $[\{^{Me}LAl(\mu-O)\{Ph_2Si\}(\mu-O)\}_2]$ y $[\{^{Me}LAl(\mu-O)\{^tBuO_2Si\}(\mu-O)\}_2]$, respectivamente, en donde ya no existe el puente alumoxano.²¹

Es posible explicar la formación del aluminoborato $[\{^{Me}LAl(\mu-O)\{BO^tBu\}(\mu-O)\}_2]$ (13) como consecuencia de la formación de cuatro enlaces B–O (806 kJmol^{-1}) del anillo inorgánico lo cual compensa el costo energético de la ruptura de dos enlaces Al–O (512 kJmol^{-1}).¹⁰²

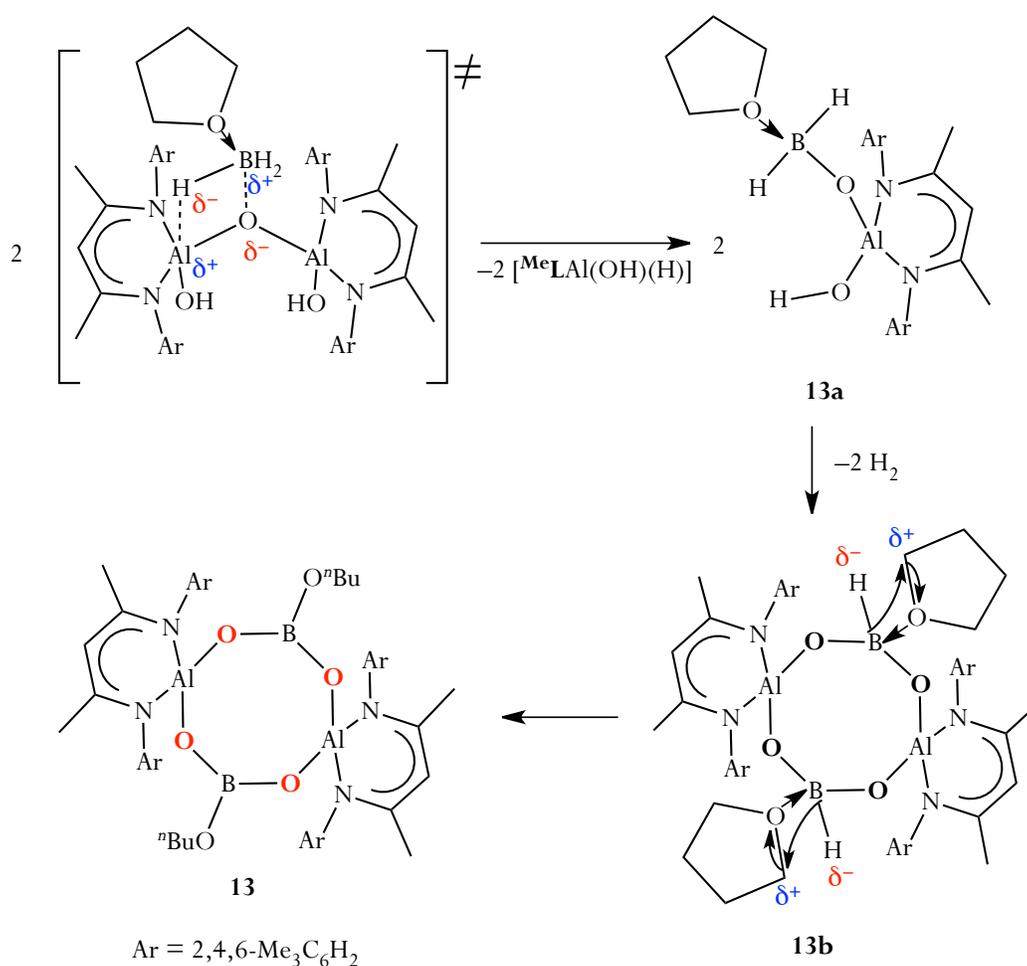


Esquema 13. Síntesis de los metaloboratos moleculares 13–16.

En relación a la apertura reductiva del THF, es bien conocido que cuando se utiliza éste como disolvente puede presentar este tipo de reacciones en presencia de BH_3 a una temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 64 h. Lo mismo ocurre cuando se utilizan mezclas de hidruros de aluminio y boro $B_2H_6/LiAlH_4$ y $Et_3B/LiAlH(O^tBu)_3$.⁸⁵ Es importante mencionar que cada uno de estos hidruros por separado no presentan reactividad hacia el THF, lo cual permite la preparación de sus soluciones en este disolvente. De acuerdo a la información anterior, el borano puede utilizarse para activar por sí solo el THF siempre y cuando se considere una inversión energética importante, o el uso de un segundo ácido de Lewis. Por el

contrario, para la reacción entre **I** y $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ se lleva a cabo el mismo proceso pero bajo condiciones de reacción suaves.

Fue posible plantear un mecanismo de reacción para la formación de **13** que incluye al subproducto de la reacción $[\text{MeLAl}(\text{OH})(\text{H})]$ identificado durante este trabajo por RMN de ^1H (Esquema 14). El primer paso es la adición del $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ al alumoxano **I** a través de un estado de transición de cuatro centros para posteriormente formarse el producto anti-Markovnikov $[\text{MeLAl}(\text{OH})(\text{H})]$ y el intermediario **13a** por medio de una reacción concertada. A continuación, dos moléculas del intermediario **13a** se condensan generando dos moléculas de hidrógeno y el intermediario **13b**.



Esquema 14. Mecanismo propuesto para la formación de



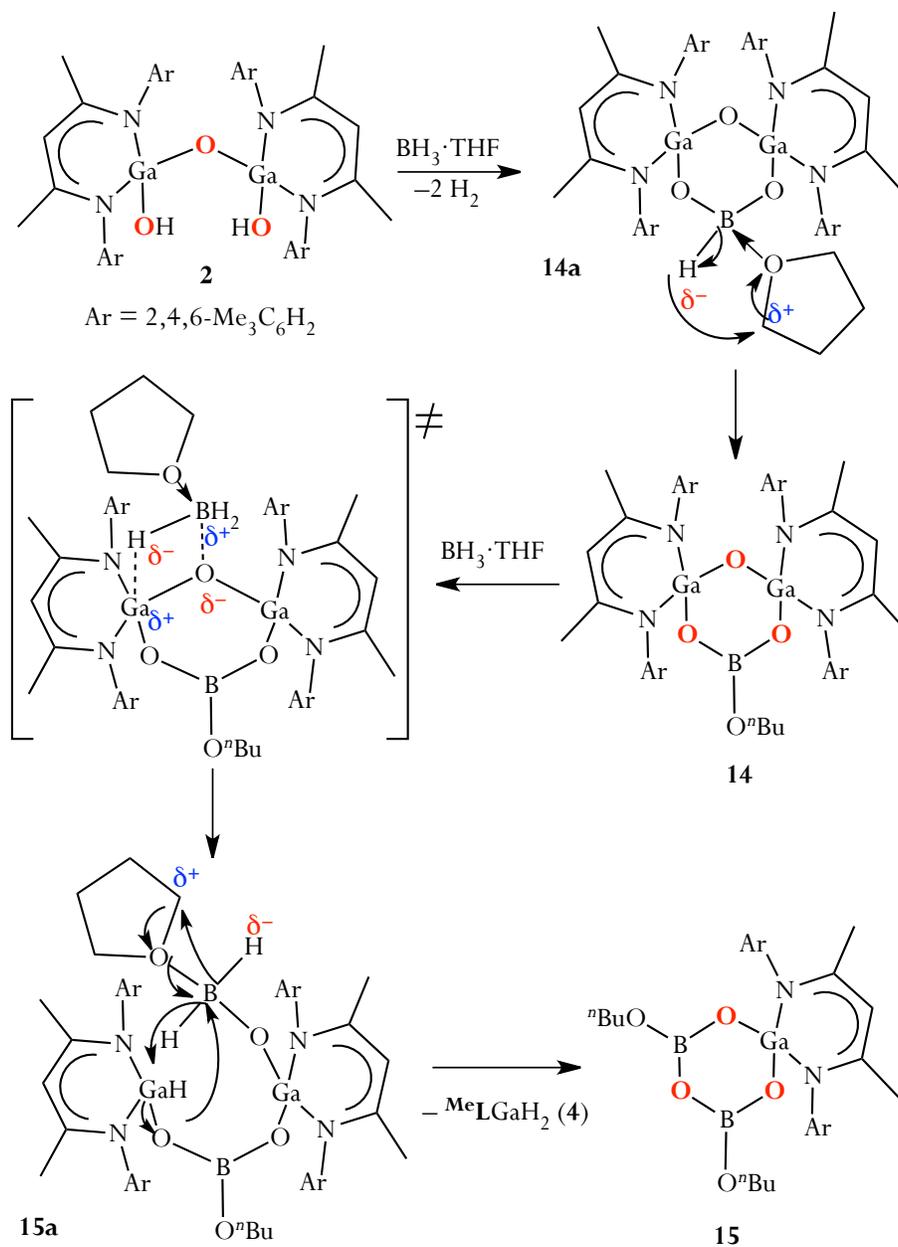
En el intermediario **13b**, la polaridad en los grupos coordinados al boro favorece la apertura reductiva del THF por la transferencia del hidruro B–H hacia el carbono α . Es importante mencionar que todos los intermediarios fueron propuestos con base en el producto **13** y el subproducto identificado [$^{\text{Me}}\text{LAl}(\text{OH})(\text{H})$], así como también con base en la naturaleza de adición del $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$.

Por otro lado, al llevar a cabo la reacción del galoxano [$\{^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})$] (**2**) con $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$, manteniendo las condiciones de reacción anteriores, se observa el mismo patrón de reactividad pero diferente modo de conectividad. Es decir, se forman grupos BO_3 y se observa la apertura reductiva del THF, pero no se forma el producto anular de ocho miembros. Así, al utilizar cantidades equimolares de ambos reactivos, se observó la formación del primer ejemplo de galoxanoborato molecular [$\{(^{\text{Me}}\text{LGa})_2(\mu\text{-O})\}(\mu\text{-O})_2\{\text{BO}^n\text{Bu}\}$] (**14**) cuya estructura revela la conservación de la unidad Ga–O–Ga, a diferencia de lo ocurrido con el análogo de aluminio, lo cual indica una menor reactividad del enlace Ga–($\mu\text{-O}$) respecto al enlace Al–($\mu\text{-O}$) presentes en los metaloxanos precursores.

Se planteó la posibilidad de favorecer la formación de galoborato anular de ocho miembros análogo al alumoborato **13** adicionando un exceso de $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ respecto a **2**. El resultado obtenido fue la formación del boroxano de galio cíclico de seis miembros [$\{^{\text{Me}}\text{LGa}\}(\mu\text{-O})_2\{(\text{BO}^n\text{Bu})_2(\mu\text{-O})\}$] (**15**) como único producto (Esquema 13). La presencia de **15** se identificó al adicionar un exceso de borano del 100 %, pero su formación exclusiva se optimizó al utilizar un exceso cuatro veces mayor respecto a **2**.

Uno de los subproductos de reacción en la formación de **15** fue identificado como el dihidruro $^{\text{Me}}\text{LGaH}_2$ (**4**) con lo cual se pudo completar un posible mecanismo para la formación tanto de **14** como de **15** (Esquema 15). En el primer paso, se llevan a cabo las reacciones ácido base entre los grupos funcionales de [$\{^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})$] (**2**) y $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ para formar el intermediario **14a**. Posteriormente se forma el galoxanoborato **14** por la migración del grupo hidruro remanente enlazado al boro hacia el carbono α del THF polarizado. Cuando existe un exceso de borano en el medio, éste se adiciona al puente galoxano a través de un estado de transición de cuatro centros para formar el producto intermediario anti-Markovnikov **15a** en donde ya no existe el puente Ga–O–Ga. Finalmente, un hidruro B–H se transfiere al átomo de galio que anteriormente formaba el puente galoxano y se rompe de manera

concertada el enlace Ga–O para dar lugar a la formación de una molécula de $^{\text{Me}}\text{LGaH}_2$ (4) y el galoborato 15.



Esquema 15. Mecanismo propuesto para la formación de los galoboratos anulares $[\{(^{\text{Me}}\text{LGa})_2(\mu\text{-O})\}(\mu\text{-O})_2\{\text{BO}^n\text{Bu}\}]$ (**14**) y $[\{(^{\text{Me}}\text{LGa})\}(\mu\text{-O})_2\{\text{BO}^n\text{Bu}\}_2(\mu\text{-O})]$ (**15**).

Con el fin de identificar si la fuente de THF que presenta la apertura reductiva en los compuestos **13–15** proviene de $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ o del disolvente en el que se encuentra el complejo, se llevaron a cabo pruebas de reactividad utilizando el complejo dimetil sulfuro borano $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ en THF (2.0 M). Así, a una solución de tolueno del metaloxano correspondiente se le adicionó un equivalente de $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ a -79 °C. Después de 12 h de reacción a temperatura ambiente se aislaron los productos respectivos. En el caso de la reacción con $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**I**), el producto obtenido corresponde a $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\mu\text{-O})(\text{BH})(\mu\text{-O})\}_2]$ (**16**) que constituye el primer ejemplo de alumoborano bimetalico anular conocido. Cuando se probó el borano $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ con **2** bajo las mismas condiciones, el único producto aislado corresponde al dihidruro de galio $\text{Me}^{\text{L}}\text{GaH}_2$ (**4**), el cual ya se había identificado también como subproducto en la formación de **15** (*vide supra*). Con base en los resultados anteriores, se pudo concluir que el THF que forma el aducto con el borano es el que sufre la apertura reductiva y que al intercambiarse la base del complejo borano por SMe_2 , el BH_3 reacciona de diferente forma dependiendo del metaloxano utilizado (**I** o **2**).

En virtud de la alta reactividad de los hidruros del borano $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ observada, se decidió probar la reacción de **2** con el borano $\text{BH}_3 \cdot \text{NMe}_3$, sabiendo que la base de Lewis NMe_3 es capaz de estabilizar de mejor manera a la unidad BH_3 dadas sus propiedades como donador fuerte σ y pobre aceptor π , disminuyendo la reactividad de los hidruros (Energía de disociación de los aductos borano $\Delta H_{\text{N-B}} = 152 \text{ kJmol}^{-1}$, $\Delta H_{\text{S-B}} = 97 \text{ kJmol}^{-1}$).^{116–119} Estas pruebas de reactividad se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones experimentales que aquéllas utilizadas con $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$. Las relaciones molares investigadas fueron 1:1, 2:1 y 4:1 ($\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$:compuesto **2**) y en todos los casos sólo se recuperaron las materias primas. Lo mismo sucede cuando se utiliza este borano con el alumoxano **I**.

5.6.2. Caracterización espectroscópica de los compuestos 14–16.

Los metaloboratos **14–16** se obtuvieron con un rendimiento moderado (50 % aprox.) y una alta pureza, y fueron caracterizados por métodos espectroscópicos y espectrométricos.

Los espectros de RMN de ^1H de **15** y **16** presentan señales simétricas para el ligante β -dicetiminato, consistente con la pérdida del puente metaloxano, mientras que el espectro de RMN ^1H de **14** exhibe el patrón correspondiente a la presencia de especies de tipo $[\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}_2(\mu\text{-O})]$, mostrando dos señales para los átomos de hidrógeno de los grupos metilos en posición *orto* y dos señales para los

protones aromáticos en posición *meta*. Adicionalmente, los espectros de **14** y **15** presentan señales correspondientes a los grupos metilo y metileno de los sustituyentes *n*-butóxido. El hidruro del grupo B–H presente en **16** no se observa en el espectro de RMN de ^1H lo cual es normal para los boranos de este tipo. En los espectros de RMN de ^{11}B de los compuestos **14–16** se observa una sola señal en δ 23.2, 20.2 y 30.3 ppm, respectivamente, lo cual es consistente con los desplazamientos químicos observados para los grupos $\text{B}(\text{OR})_3$. Sus espectros de masas (EM-IE) muestran picos con los patrones isotópicos característicos en $938\ m/z$ $[\text{M}-\text{H}]^+$ (**14**), $618\ m/z$ $[\text{M}-\text{Me}]^+$ (**15**) y $807\ m/z$ $[\text{M}-\text{H}]^+$ (**16**). Para el caso de **16**, su espectro de IR muestra claramente la vibración de elongación B–H en $\tilde{\nu}$ $2393\ \text{cm}^{-1}$ la cual se encuentra en el intervalo informado para complejos metálicos que contienen grupos B–H terminales ($\tilde{\nu}$ entre 2485 y $2280\ \text{cm}^{-1}$).¹¹⁷

5.6.3. Estructuras cristalinas de los compuestos 13–16

Durante el desarrollo del trabajo de investigación realizado por nuestro grupo de investigación para el aislamiento de **13**, también se obtuvo una estructura polimórfica de este compuesto.

Se obtuvieron monocristales de **13**, **15** y **16** a partir de una solución saturada de tolueno y para **14** se obtuvieron cristales a partir de una solución de CH_2Cl_2 . Los metaloboratos **13** y **14** cristalizan en el sistema triclinico *P*-1, mientras que **15** y **16** cristalizan en el sistema monoclinico $P2_1/n$ con una molécula del metaloborato en la unidad asimétrica para **13**, **15** y **16**, y una molécula del galoboroxano y una de CH_2Cl_2 para **14**. Las estructuras moleculares de los compuestos **13–16** se presentan en las Figuras 22–25.

Las estructuras moleculares de **13** y **16** muestran sistemas espirocíclicos de tres anillos que comparten los átomos de aluminio. En el caso de **13**, el anillo bimetálico de ocho miembros $\text{Al}_2\text{O}_4\text{B}_2$ exhibe una conformación casi plana con $\Delta = 0.07\ \text{Å}$, mientras que **16** tiene un valor $\Delta = 0.10\ \text{Å}$. Los anillos AlN_2C_3 muestran un valor $\Delta = 0.09\ \text{Å}$ para **13** y $\Delta = 0.11\ \text{Å}$ para **16**. El ángulo diedro entre el anillo de seis y el de ocho miembros es de 89.2° para **13** y de 93.6° para **16**.

En ambas estructuras el centro metálico de aluminio muestra una geometría tetraédrica distorsionada y está coordinado a dos átomos de nitrógeno del ligante y a dos oxígenos de las unidades borato puente. El átomo de boro exhibe una geometría trigonal distorsionada ocupando los sitios de

coordinación dos átomos de oxígeno puente y un grupo OⁿBu (13) ó un átomo de hidrógeno (16). En las Tablas 8 y 9 se muestran los valores de las distancias y ángulos seleccionados para 13 y 16.

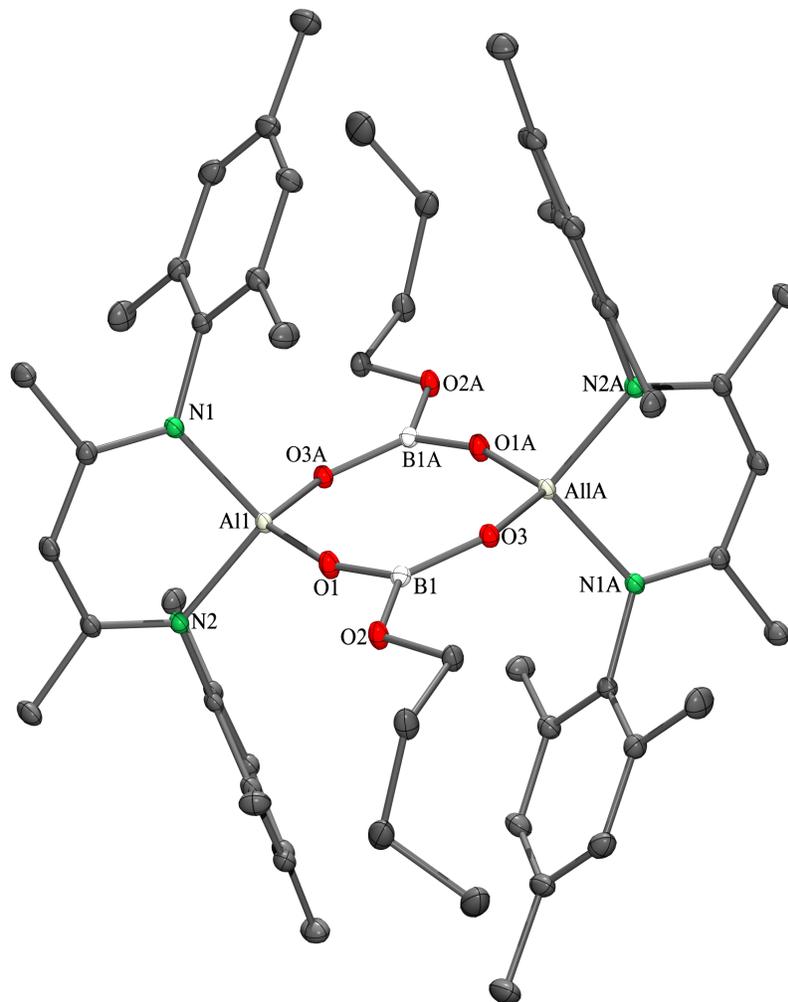


Figura 22. Estructura molecular de [^{Me}LAl(μ-O){BOⁿBu}(μ-O)₂] (13). Los átomos de hidrógeno fueron omitidos para efectos de claridad. Los elipsoides térmicos se encuentran al 50 % de probabilidad.

Tabla 8. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) selectos para el compuesto **13**

Al1–O1	1.695(2)	Al1–O1–B1	154.8(2)
O1–B1	1.340(3)	O1–B1–O2	124.0(2)
B1–O2	1.357(3)	O1–Al1–O2a	116.3(1)
O2–Al1a	1.724(2)		

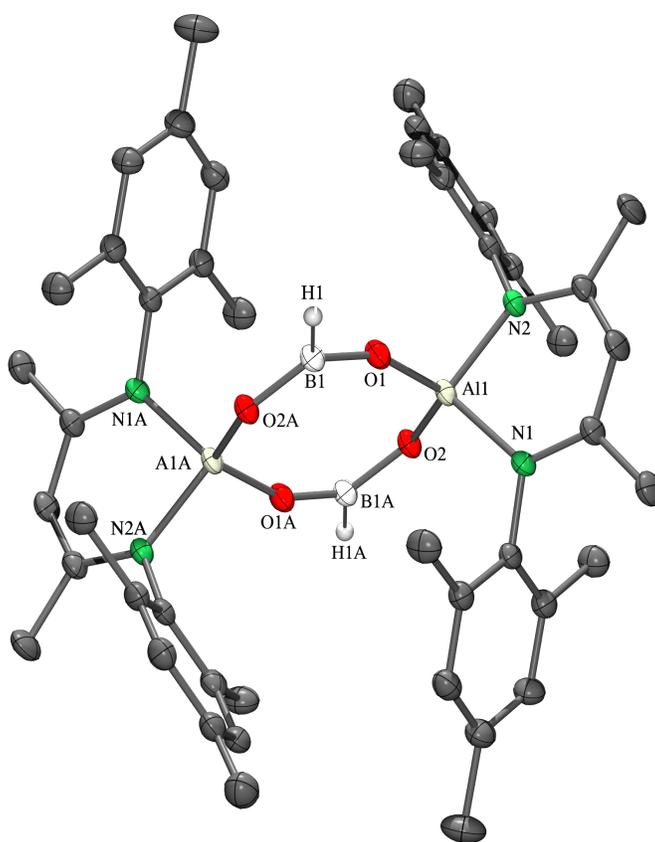


Figura 23. Estructura molecular de $[\{\text{MeLAl}(\mu\text{-O})(\text{BH})(\mu\text{-O})\}_2]$ (**16**); Los átomos de hidrógeno fueron omitidos para efectos de claridad. Los elipsoides térmicos se encuentran al 50 % de probabilidad.

Tabla 9. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) selectos para el compuesto **16**

Al1–O1	1.709(1)	Al1-O1-B1	156.1(1)
Al1–O2	1.727(1)	O1-B1-O2A	124.7(2)
O1–B1	1.342(2)	O1-Al1-O2	118.6(1)
Al1–N1	1.877(1)	N1-Al1-N2	97.8(1)

Las distancias de enlace Al–(μ -O) en **13** [1.695(2), 1.724(2) Å] y en **16** [1.709(1), 1.727(1) Å] son menores que aquéllas en la alumoboroxina cíclica [$\{^t\text{Bu}_2\text{Al}(\text{O})\text{BAr}(\text{OLi})\}_2$] [1.744(2), 1.821(2) Å]¹²⁰ y comparables con aquéllas en [$\{^i\text{Pr}\text{LaIO}_2\text{B}(3\text{-OHCH}_2\text{CH}_6\text{H}_4)\}_2$] [1.700(3), 1.726(3) Å]^{114b} y [$\{^t\text{Bu}_2\text{AlOB}(o\text{-CH}_2\text{O})(\text{C}_6\text{H}_4)\}_2$] [1.727(1) Å].^{112b} Las distancias B–(μ -O) [1.340(3), 1.357(3) Å] (**13**) y [1.342(2), 1.349(2) Å] (**16**) son similares a aquéllas en [$\{^t\text{Bu}_2\text{Al}(\text{O})\text{BAr}(\text{OLi})\}_2$] [1.319(3) Å],¹²⁰ [$\{^i\text{Pr}\text{LaIO}_2\text{B}(3\text{-OHCH}_2\text{CH}_6\text{H}_4)\}_2$] [1.347(6), 1.359(6) Å]^{114b} y [$\{^t\text{Bu}_2\text{AlOB}(o\text{-CH}_2\text{O})(\text{C}_6\text{H}_4)\}_2$] [1.444(2) Å].^{112b} Los ángulos O–Al–O en **13** [116.3(1)°] y **16** [118.3(1)°] se encuentran en el mismo intervalo que aquéllos presentes en [$\{^t\text{Bu}_2\text{Al}(\text{O})\text{BAr}(\text{OLi})\}_2$] [116.2(1)°]¹²⁰ y en [$\{^i\text{Pr}\text{LaIO}_2\text{B}(3\text{-OHCH}_2\text{CH}_6\text{H}_4)\}_2$] [115.0(1)°],^{114b} al igual que el ángulo O–B–O de los anillos [123.7(2)°] (**13**) y [124.7(2)°] (**16**) en comparación con [$\{^t\text{Bu}_2\text{Al}(\text{O})\text{BAr}(\text{OLi})\}_2$] [123.7(2)°]¹²⁰ y [$\{^i\text{Pr}\text{LaIO}_2\text{B}(3\text{-OHCH}_2\text{CH}_6\text{H}_4)\}_2$] [124.0(5)°].^{114b}

En las estructuras moleculares de los galoboratos **14** y **15**, los centros de Ga presentan una geometría tetraédrica y los átomos de boro una geometría trigonal distorsionada. Ambos anillos inorgánicos Ga₂O₃B y GaO₃B₂ poseen un $\Delta = 0.04$ Å. En las Tablas 10 y 11 se muestran algunos valores de distancias y ángulos de enlace seleccionados para **14** y **15**.

Las distancias de enlace Ga–(μ -O) en **14** [1.827(2), 1.834(2) Å] y en **15** [1.829(1), 1.832(1) Å] son comparables con aquéllas en los galoxanos heterobimetálicos [$\{(^{\text{Me}}\text{LGa})_2(\mu\text{-O})\}(\mu\text{-O})_2\{M(\text{NR}_2)_2\}$] (M = Ti, R = Me (**10**); M = Zr(**11**), Hf(**12**), R = Et) [1.825(2), 1.833(2) Å] (Sección 5.4) pero menores que en el galoborato [GaB₅O₈(OH)₂(en)₂·(H₂O)] (en = etilendiamina) [1.924(1)-1.941(1) Å]¹²¹ en donde el átomo de galio tiene un número de coordinación mayor. El ángulo O–B–O en **13** [125.6(3)°] es mayor que los ángulos O–M–O en [$\{(^{\text{Me}}\text{LGa})_2(\mu\text{-O})\}(\mu\text{-O})_2\{M(\text{NR}_2)_2\}$] (**10–12**) (*vide supra*) debido a la diferencia en tamaño entre el átomo de boro y los metales del grupo 4. Las distancias

B-(μ -O) en la unidad Ga-O-B en **14** [1.359(4)] y **15** [1.346(2) Å] son menores que las distancia B-OⁿBu (valor promedio de 1.376 Å).

Tabla 10. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) selectos para el compuesto **14**·CH₂Cl₂.

Ga1–O1	1.792(2)	Ga1–O1–Ga2	115.6(1)
Ga1–O2	1.827(2)	O1–Ga1–O2	112.4(1)
Ga2–O1	1.805(2)	O1–Ga2–O3	111.9(1)
Ga2–O3	1.824(2)	O2–B1–O3	125.6(2)
B1–O2	1.359(4)	Ga1–O2–B1	126.6(2)
B1–O3	1.359(4)	Ga2–O3–B1	126.9(2)

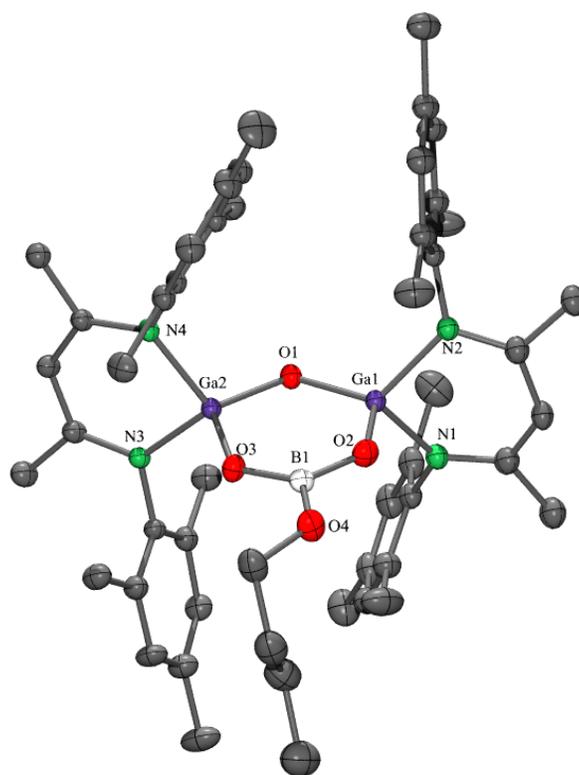
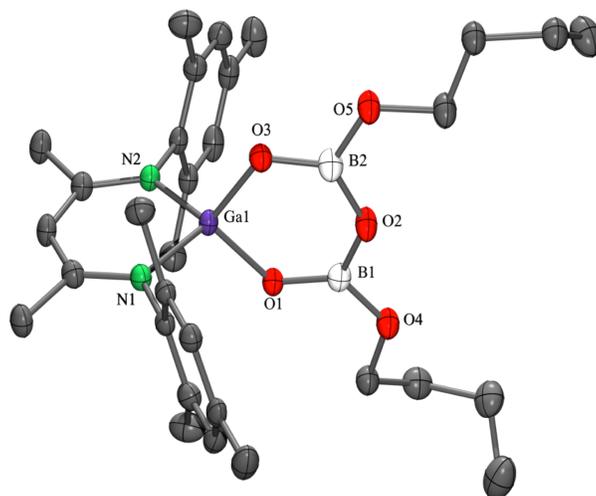


Figura 24. Estructura molecular del galoxanoborato [$\{(\text{Me}^c\text{LGa})_2(\mu\text{-O})\}(\mu\text{-O})_2\{\text{BO}^n\text{Bu}\}$] (**14**).

Los átomos de hidrógeno fueron omitidos para efectos de claridad. Los elipsoides térmicos se encuentran al 50 % de probabilidad.

Tabla 11. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) selectos para el compuesto **15**.

Ga1–O1	1.832(1)	O1–Ga1–O3	103.3(1)
Ga1–O3	1.829(1)	Ga1–O1–B1	119.9(1)
B1–O1	1.346(2)	O1–B1–O2	124.4(2)
B1–O2	1.391(2)	O2–B2–O3	124.5(2)
B2–O2	1.387(2)	B1–O2–B2	127.0(1)
B2–O3	1.346(2)		

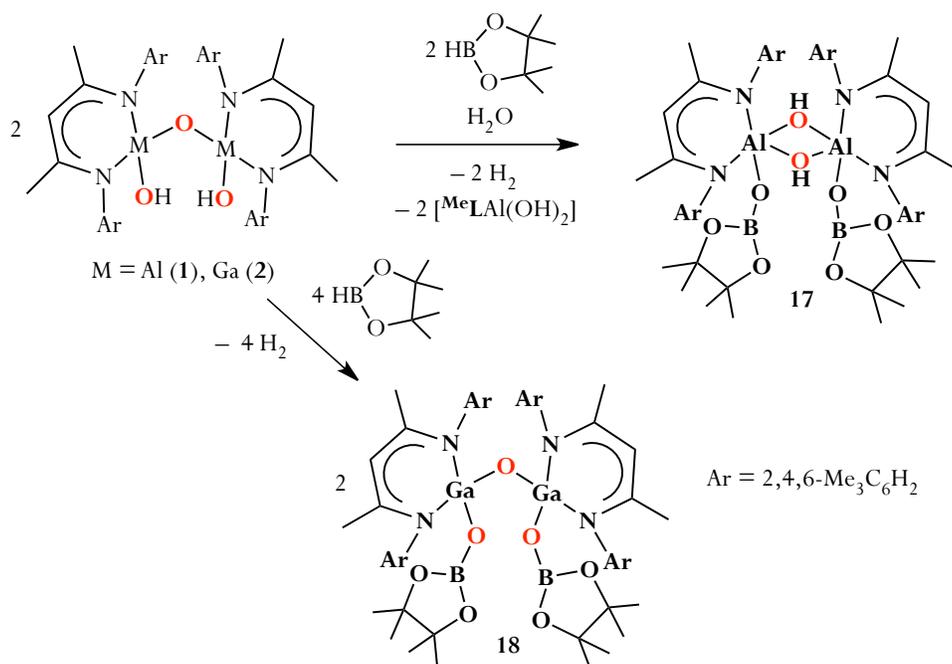
**Figura 25.** Estructura molecular del galoxanoborato [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}\}(\mu\text{-O})_2\{(\text{BO}^n\text{Bu})_2(\mu\text{-O})\}$] (**15**).

Los átomos de hidrógeno fueron omitidos para efectos de claridad. Los elipsoides térmicos se encuentran al 50 % de probabilidad.

5.6.4. Obtención de $[\{^{\text{Me}}\text{LAl}([\text{Pin}]\text{BO})(\mu\text{-OH})\}_2]$ (17) y $[\{^{\text{Me}}\text{LGa}([\text{Pin}]\text{BO})\}_2(\mu\text{-O})]$ (18)

Con el objeto de preparar sistemas metaloborato en donde se pudiera conservar el puente M-O-M (M = Al, Ga) se planteó llevar a cabo pruebas de reactividad de los metaloxanos **1** y **2** con pinacol borano HB[Pin] (Pin = O₂C₂(Me)₄²⁻).

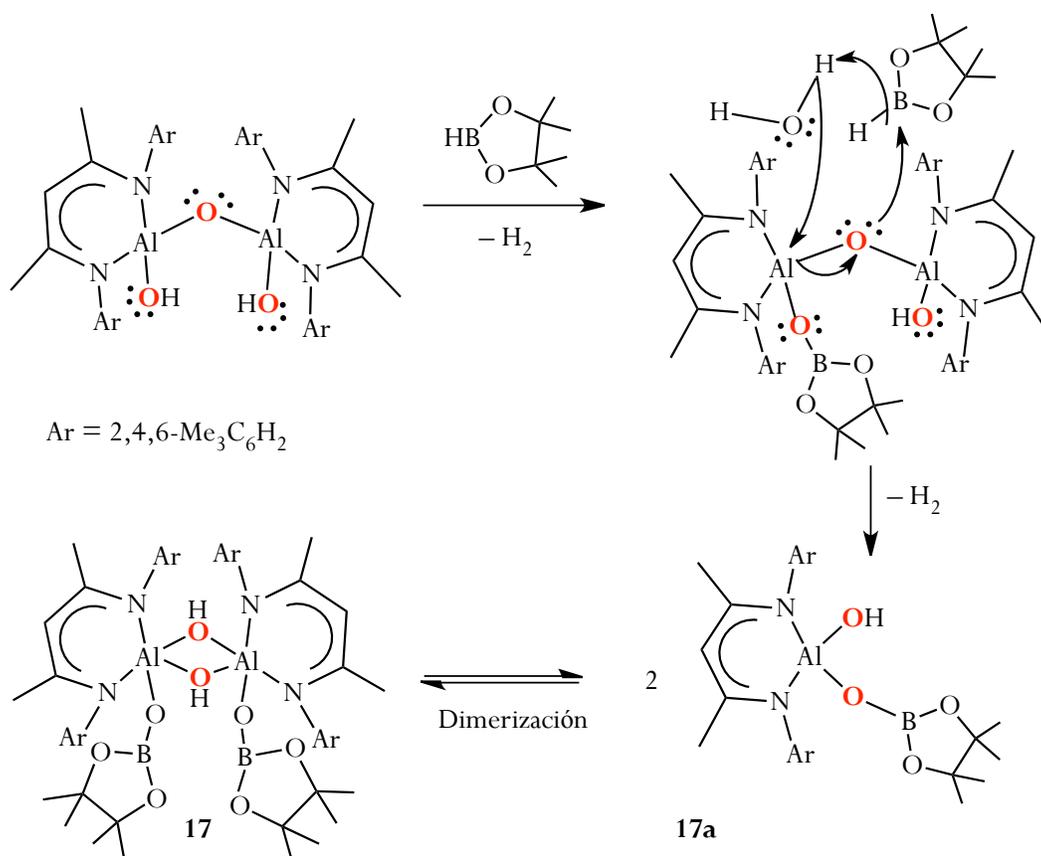
Primeramente se probó la reacción entre el alumoxano **1** y HB[Pin]. La reacción se llevó a cabo en tolueno y después de 16 horas bajo agitación se observó la formación de un sólido blanco el cual fue aislado y caracterizado por medio de espectroscopía de RMN. El producto obtenido corresponde al hidróxido de aluminio [^{Me}LAl(OH)(OB[Pin])] el cual dimeriza para formar el complejo μ-OH $[\{^{\text{Me}}\text{LAl}([\text{Pin}]\text{BO})(\mu\text{-OH})\}_2]$ (17) (Esquema 16) y además, análogamente a lo observado en la estructura de los alumoboratos $[\{^{\text{Me}}\text{LAl}(\mu\text{-O})(\text{X})(\mu\text{-O})\}_2]$ [X = BOⁿBu(**13**), BH(**16**)], el compuesto **17** carece del puente Al-O-Al.



Esquema 16. Obtención de sistemas pinacol metaloxanoboratos.

La tendencia de los compuestos de aluminio hacia la formación de dímeros en donde el centro metálico posee una geometría pentacoordinada se observa usualmente cuando los ligantes son donadores σ fuertes o por los efectos que tiene la dimerización sobre el empaquetamiento cristalino.¹²²

Dado que durante los experimentos para la síntesis de **17** se logró el aislamiento del monómero **17a**, producto de hidrólisis parcial de **17**, se planteó la presencia de H_2O durante la reacción debido probablemente al uso del reactivo de boro sin tratamiento de secado previo. Con base en esta premisa, se realizó la misma reacción añadiendo un equivalente de H_2O (en THF, 0.5 M). Con esta modificación experimental se obtuvo el compuesto **17** con un rendimiento del 74 % y se pudo plantear un posible mecanismo para esta reacción (Esquema 17).

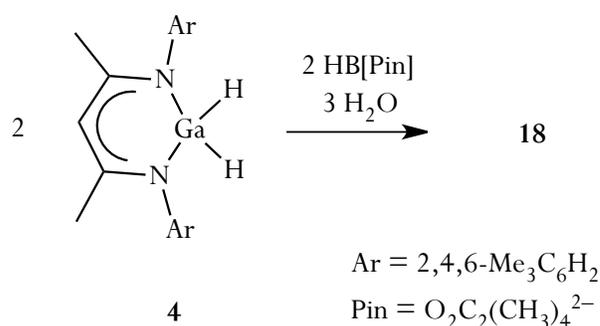


Esquema 17. Mecanismo propuesto para la formación de **17a** y **17**.

Por otro lado, se probó la reacción entre el HB[Pin] y el galoxano **2** utilizando las mismas condiciones de reacción que las descritas para **I** con una relación molar 2:1 HB[Pin]/**2**. Debido a la alta

solubilidad observada tanto en hexano como en pentano frío del aceite obtenido, se llevó a cabo la caracterización directamente del crudo de reacción utilizando espectroscopía de RMN de ^1H . En el espectro se observan las señales correspondientes al complejo pinacol galoxanoborato [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}([\text{Pin}]\text{BO})\}_2(\mu\text{-O})$] (**18**) (Esquema 16, p. 76) y además, se identificó la presencia de $\text{Me}^{\text{L}}\text{GaH}_2$ (**4**) y $\text{HB}[\text{Pin}]$ libre. La misma muestra se caracterizó por RMN de ^1H nuevamente tres semanas posteriores a su preparación. El nuevo espectro muestra únicamente la presencia de las señales correspondientes al compuesto **18**. Con lo anterior se planteó la hipótesis de que el subproducto $\text{Me}^{\text{L}}\text{GaH}_2$ (**4**) identificado inicialmente reacciona con las trazas de agua y $\text{HB}[\text{Pin}]$ existentes en el medio para formar finalmente [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}([\text{Pin}]\text{BO})\}_2(\mu\text{-O})$] (**18**).

A fin de verificar lo mencionado anteriormente, se llevó a cabo la siguiente reacción:



Esquema 18. Síntesis de [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}([\text{Pin}]\text{BO})\}_2(\mu\text{-O})$] (**18**) a partir de $\text{Me}^{\text{L}}\text{GaH}_2$ (**4**).

Con este resultado se comprobó que la hidrólisis del compuesto **4** es posible siempre cuando está presente el borano $\text{HB}[\text{Pin}]$, con lo cual se descarta la premisa acerca del uso infructuoso de $\text{Me}^{\text{L}}\text{GaH}_2$ (**4**) como precursor de galoxanos (Sección 5.1). En este sentido, en la literatura existen estudios teóricos y experimentales que apoyan el hecho de que $\text{HB}[\text{Pin}]$ puede activar enlaces de este tipo por medio de la formación de puentes de tres centros dos electrones entre B-H-M.¹²³

Ambos metaloboratos resultan interesantes por su posible uso como catalizadores ya que recientemente se informó sobre el uso de $(\text{IPr})\text{Cu}(\text{B}[\text{Pin}])$ [$\text{IPr} = \text{CN}(\text{Ar})\text{C}_2\text{H}_2\text{N}(\text{Ar})$; $\text{Ar} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$] para la reducción del CO_2 a CO . En estos estudios, los autores encontraron que el CO_2 reacciona con el complejo de cobre para formar la especie borato $(\text{IPr})\text{CuOB}[\text{Pin}]$ y posteriormente, utilizando el dímero B_2Pin_2 , es posible regenerar el catalizador de cobre.¹²⁴

5.6.5. Caracterización de los compuestos 17 y 18

El espectro de RMN de ^1H de $[\{\text{MeLAl}([\text{Pin}]\text{BO})(\mu\text{-OH})\}_2]$ (**17**) en CDCl_3 permitió detectar el equilibrio existente en solución entre su forma disociada **17a** y su forma dimérica **17**, lo cual refleja la naturaleza débil del puente $\mu\text{-OH}$ presente en el dímero (Figura 26).

Para **17a** se observan señales simétricas pertenecientes al ligante β -dicetiminato y el átomo de hidrógeno del grupo OH terminal aparece en δ 0.65 ppm. En la Figura 27 se presenta la asignación de las señales observadas en el espectro de RMN de ^1H para **17a**.

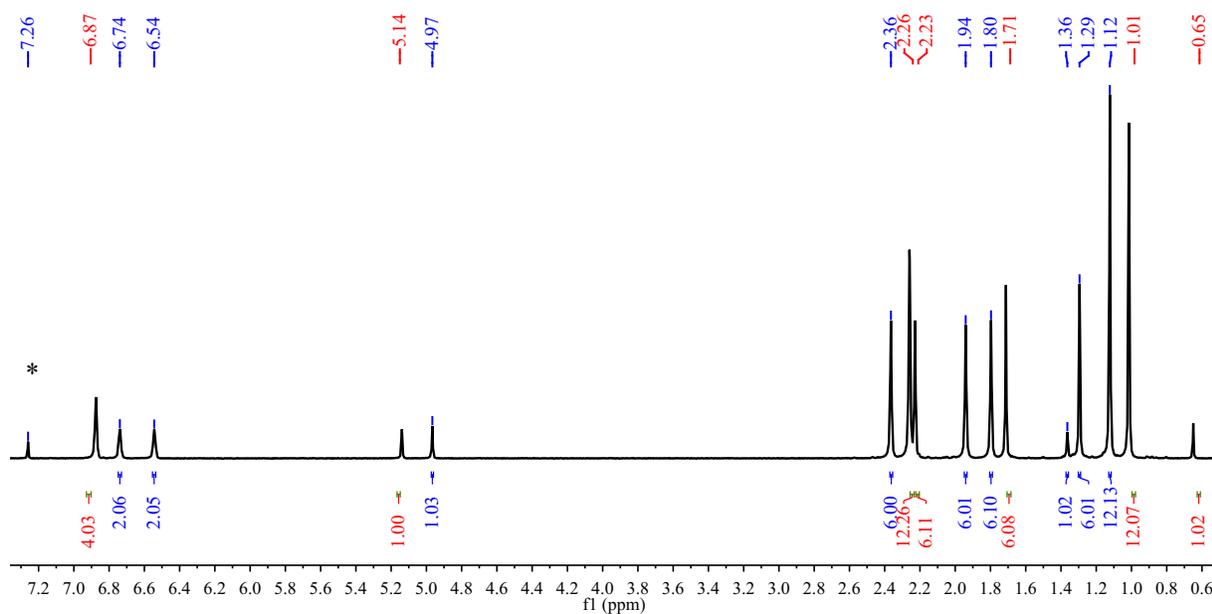
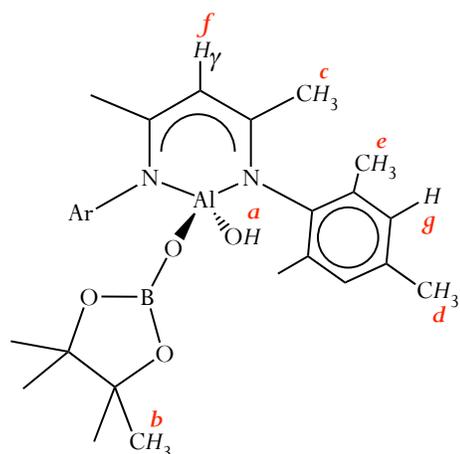


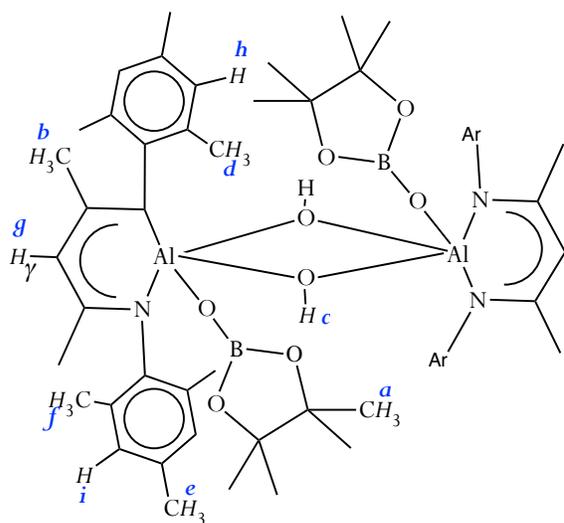
Figura 26. Espectro de RMN de ^1H de $[\{\text{MeLAl}([\text{Pin}]\text{BO})(\mu\text{-OH})\}_2]$ (**17**) y $[\{\text{MeLAl}(\text{OH})(\text{BO}[\text{Pin}])\}]$ (**17a**) en CDCl_3 (300 MHz, 25 °C). *Hidrógenos residuales de CDCl_3 .



Fragmento	δ (ppm)
$-\text{OH}$ (a)	0.65 (1H)
CH_3 (b)	1.01 (12H)
CH_3 (c)	1.71 (6H)
$p\text{-Ar-CH}_3$ (d)	2.23 (6H)
$o\text{-Ar-CH}_3$ (e)	2.26 (12H)
$\gamma\text{-H}$ (f)	5.14 (1H)
$m\text{-Ar-H}$ (g)	6.87 (4H)

Figura 27. Asignación de las señales de RMN de ^1H en CDCl_3 para el monómero **17a**.

La formación de puentes OH en **17** genera asimetría en el ligante, observándose así dos señales para los átomos de hidrógeno de los grupos metilo aromáticos en posición *orto* y dos señales para los átomos de hidrógeno en posición *meta*, mientras que el átomo de hidrógeno $\mu\text{-OH}$ aparece desplazado a campo bajo en δ 1.36 ppm. En la Figura 28 se presenta la asignación de las señales observadas en el espectro de RMN de ^1H para **17**.



Fragmento	δ (ppm)
CH_3 (a)	1.12 (12H)
CH_3 (b)	1.29 (6H)
$\mu\text{-OH}$ (c)	1.36 (1H)
$o\text{-Ar-CH}_3$ (d, f)	1.79 (6H), 2.36 (6H)
$p\text{-Ar-CH}_3$ (e)	1.94 (2H)
$\gamma\text{-H}$ (g)	4.96 (1H)
$m\text{-Ar-H}$ (h, i)	6.54 (2H), 6.74 (2H)

Figura 28. Asignación de las señales de RMN de ^1H en CDCl_3 para el dímero **17**.

Por otro lado, el espectro de RMN de ^1H en C_6D_6 del compuesto **18** muestra las señales asimétricas para el ligante β -dicetiminato por la presencia del puente Ga-O-Ga. En el espectro de RMN de ^{11}B se observa una sola señal en δ 19.7 y 21.8 ppm para los compuestos **17** y **18**, respectivamente. El espectro de masas (EM-IE) de **17** muestra los picos correspondientes a los patrones isotópicos característicos en $1023\ m/z$ $[\text{M}-\text{OH}]^+$ y su espectro IR muestra la banda de elongación del enlace O-H en $\tilde{\nu}$ $1941\ \text{cm}^{-1}$.

5.6.6. Estructura molecular del compuesto $[\{^{\text{Me}}\text{LAl}([\text{Pin}]\text{BO})(\mu\text{-OH})\}_2]$ (**17**)

Debido a su alta solubilidad en disolventes orgánicos comunes, no fue posible la obtención de monocristales del galoborato **18** para estudios de difracción de rayos X de monocristal. Por otro lado, se aislaron monocristales del alumoborato **17** a partir de su solución saturada en tolueno por lo cual fue posible llevar a cabo estudios de difracción de rayos X de monocristal. El compuesto **17** cristaliza en el sistema monoclinico $P2_1/c$ con una molécula en la unidad asimétrica. Su estructura molecular se muestra en la Figura 29.

En la estructura de **17**, los átomos de aluminio se encuentran pentacoordinados y su geometría corresponde a una pirámide de base cuadrada en la cual los sitios basales están ocupados por dos átomos de nitrógeno y dos oxígenos puente, y la posición apical se encuentra ocupada por el oxígeno del grupo pinacol borato.¹²⁵

Se cuantificó la distorsión de la geometría pentacoordinada alrededor de los centros de aluminio en **17** calculando el valor del parámetro geométrico τ definido como el *índice de trigonalidad* propuesto por Addison *et al.*¹²⁶ y cuya fórmula es $\tau = (\alpha - \beta)/60$. Si se supone una molécula con una geometría ideal de pirámide de base cuadrada, los ángulos α y β tienen un valor de 180° . Si se sustituyen estos valores en la fórmula anterior, entonces $\tau = 0$. Por otro lado, si una molécula posee una geometría ideal de bipirámide trigonal, los ángulos α y β poseen los valores de 180° y 120° , respectivamente, por lo tanto $\tau = 1$. Para el caso de Al(1) en **17**, el ángulo α , que se define por los átomos O(2)-Al(1)-N(1), es igual a $153.9(1)^\circ$, mientras que el ángulo β es aquél formado por los átomos O(1)-Al(1)-N(2) y tiene un valor de $146.3(1)^\circ$ (Figura 30 **A**). Para el caso de Al(2) $\alpha = 155.5(1)^\circ$ y está definido por los átomos O(1)-Al(2)-N(4) mientras que $\beta = 144.7(1)^\circ$ corresponde al ángulo formado por los átomos O(1)-Al(2)-N(3) (Figura 30 **B**). Con estos datos, $\tau = 0.12$ para Al(1) y $\tau = 0.18$ para Al(2), lo cual indica que la

geometría en ambos átomos de Al en $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\text{[Pin]BO})(\mu\text{-OH})\}_2]$ (**17**) es de pirámide de base cuadrada distorsionada (PC).

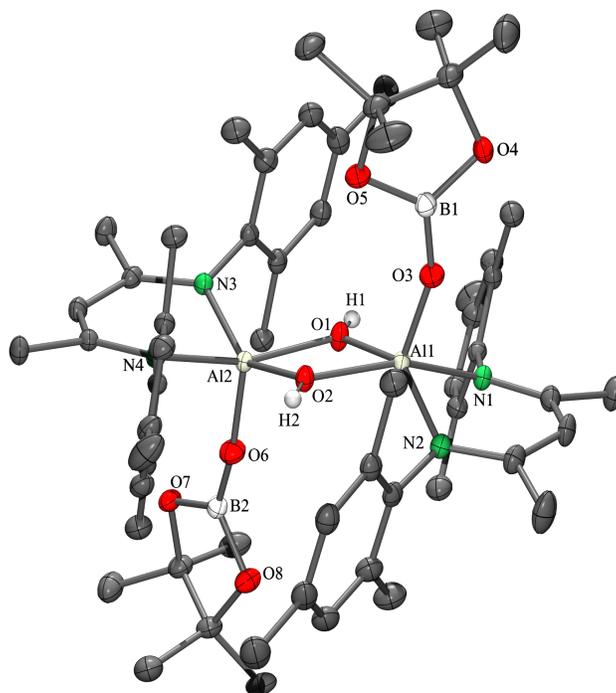


Figura 29. Estructura molecular del alumoborato $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\text{[Pin]BO})(\mu\text{-OH})\}_2]$ (**17**). Los átomos de hidrógeno fueron omitidos para efectos de claridad. Los elipsoides térmicos se encuentran al 50 % de probabilidad.

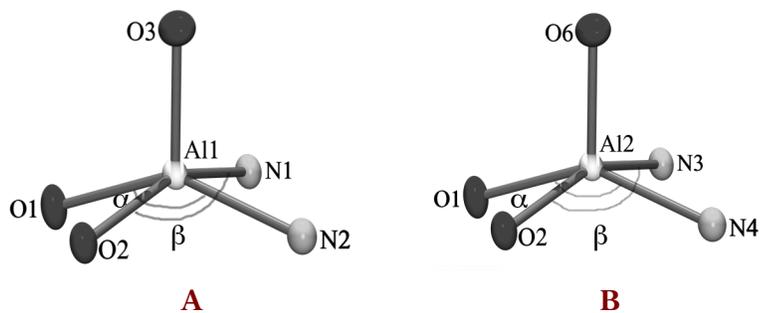


Figura 30. Arreglo geométrico de los átomos de Al en **17** y los ángulos α y β que definen τ .

El anillo $\text{Al}(\mu\text{-OH})_2\text{Al}$ tiene un desvío promedio del plano de 0.04 \AA y los grupos borato se encuentran casi perpendiculares a este (81.8°) con una conformación *anti* entre ellos. Los ángulos diedros entre el anillo Al_2O_2 y los anillos AlN_2C_3 corresponden a 22° y 18° , lo cual resulta en una conformación de silla para el sistema espirocíclico. Finalmente, ambos anillos AlN_2C_3 se encuentran desviados de la planaridad con un valor relativamente alto de $\Delta = 0.15 \text{ \AA}$. En la Tabla 12 se muestran las distancias y ángulos de enlace para **17**.

Los ángulos A-O-Al en **17** [$105.7(1)^\circ$] son comparables con aquéllos presentes en los dímeros $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\text{F})(\mu\text{-OH})\}_2]^{97}$ [$106.6(1)^\circ$], $[\{\text{iPr}^{\text{L}}\text{Al}(\text{Cl})(\mu\text{-OH})\}_2]^{78}$ [107.5°] y en $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\text{Ph})(\mu\text{-OH})\}_2]^{127}$ [$107.2(1)^\circ$] y mayores en comparación con el dímero $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\text{Cl})(\mu\text{-OH})\}_2]^{76}$ [$159.2(2)^\circ$]. La distancia $\text{Al}\cdots\text{Al}$ [$2.960(1) \text{ \AA}$] es comparable con aquéllas distancia observadas en $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\text{F})(\mu\text{-OH})\}_2]^{97}$ [$2.963(1) \text{ \AA}$] y en $[\{\text{iPr}^{\text{L}}\text{Al}(\text{Cl})(\mu\text{-OH})\}_2]^{78}$ [3.034 \AA] pero superior a la observada para $[\{2,6\text{-Trip}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{Al}(\text{Cl})_{0.68}(\text{H})_{0.32}(\mu\text{-OH})\}_2]^{128}$ [$2.788(2) \text{ \AA}$]. Sin embargo, aunque esta distancia entre los átomos de aluminio en **17** es superior a la suma de los radios covalentes para este átomo [$\Sigma_{\text{rcov}}(\text{Al}, \text{Al}) = 2.42 \text{ \AA}$],⁸⁹ se encuentra por debajo de la suma sus radios de *van der Waals* [$\Sigma_{\text{rW}}(\text{Al}, \text{Al}) = 4.22 \text{ \AA}$],¹²⁶ por lo que se podría hablar de una posible interacción $\text{Al}\cdots\text{Al}$ pero no un enlace. Las distancias Al-OH [$1.840(1)$, $1.873(1) \text{ \AA}$] en **17** son comparables a las observadas en $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\text{F})(\mu\text{-OH})\}_2]^{97}$ [$1.846(2)$, $1.849(2) \text{ \AA}$], $[\{\text{iPr}^{\text{L}}\text{Al}(\text{Cl})(\mu\text{-OH})\}_2]^{78}$ [1.875 , 1.886 \AA], $[\{2,6\text{-Trip}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{Al}(\text{Cl})_{0.68}(\text{H})_{0.32}(\mu\text{-OH})\}_2]^{128}$ [$1.817(2) \text{ \AA}$], $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\text{Ph})(\mu\text{-OH})\}_2]^{127}$ [$1.882(1)$, $1.858(1) \text{ \AA}$] y mayores que aquélla en $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\text{Cl})(\mu\text{-OH})\}_2]^{76}$ [$1.685(1) \text{ \AA}$]. Por otro lado, las longitudes del enlace Al-OB[Pin] [$1.732(1)$, $1.734(1) \text{ \AA}$] son ligeramente menores que aquéllas presentes en el complejo pinacol borato de cobre (I) catalíticamente activo $[(\text{IPr})\text{Cu}(\text{OB}[\text{Pin}])]^{124}$ [IPr = $\text{CN}(\text{Ar})\text{C}_2\text{H}_2\text{N}(\text{Ar})$; Ar = $2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$] [$1.810(2) \text{ \AA}$] y $[(\text{IDiip})\text{Cu}(\text{OB}[\text{Pin}])]^{130}$ [IDiip = $\text{CN}(\text{iPr})\text{C}_2\text{H}_2\text{N}(\text{iPr})$] [$1.825(2) \text{ \AA}$], pero significativamente inferiores a las distancias M-OB[Pin] presentes en los complejos $[(\text{PPh}_3)_2(\text{O})(\text{I})\text{Re}(\text{H})(\text{OB}[\text{Pin}])]^{131}$ [$1.958(5) \text{ \AA}$], $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{OB}[\text{Pin}])\text{(OB}[\text{dbad}])]^{132}$ [dbab = $1,2\text{-}\{\text{N}(\text{Ar})\}_2\text{C}_6\text{H}_4^{2-}$; Ar = C_6H_5] [$2.050(3) \text{ \AA}$] y $[\text{RhH}(\text{OB}[\text{Pin}])\text{(4-C}_3\text{F}_4\text{N})(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{PEt}_3)_2]^{133}$ [$2.086(5) \text{ \AA}$].

Tabla 12. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) selectos para el compuesto **17**.

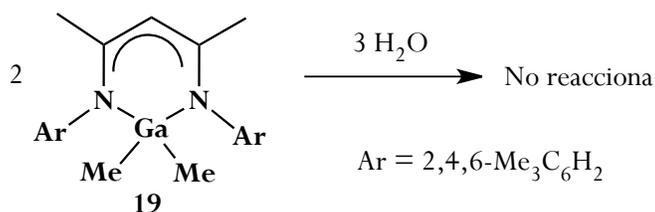
Al1–O1	1.840(1)	O1-Al1-O2	74.1(1)
Al1–O2	1.874(1)	O1-Al2-O2	74.1(1)
Al1–O3	1.732(1)	Al1-O3-B1	156.9(1)
Al2–O1	1.873(1)	Al2-O6-B2	164.8(1)
Al2–O2	1.841(1)	N1-Al1-N2	90.7(1)
Al2–O6	1.734(1)	N3-Al2-N4	90.9(1)
B1–O3	1.308(2)		
B2–O6	1.310(2)		
Al1–Al2	2.960(1)		

La longitud del enlace O–B[Pin] en el alumoborato **17** [1.308(2), 1.310(2) Å] es comparable con aquélla en el catalizador [(IPr)Cu(OB[Pin])] [1.306(3) Å] y menor que las encontradas para [(IDiip)Cu(OB[Pin])] ¹³⁰ [1.320(3) Å], [(PPh₃)₂(O)(I)Re(H)(OB[Pin])] ¹³¹ [1.337(9) Å], [(PPh₃)₂Pt(OB[Pin])(OB[dbad])] ¹³² [1.319(6) Å] y [RhH(OB[Pin])(4-C₅F₄N)(CN^tBu)(PEt₃)₂] ¹³³ [1.328(1) Å]. Los ángulos Al–O–B [156.9(1), 164.8(1)°] son mayores que aquéllos en [(IPr)Cu(OB[Pin])] ¹²⁴ [133.6(2)°], [(IDiip)Cu(OB[Pin])] ¹³⁰ [122.3(2)°], [(PPh₃)₂(O)(I)Re(H)(OB[Pin])] ¹³¹ [144.6(5)°] y [RhH(OB[Pin])(4-C₅F₄N)(CN^tBu)(PEt₃)₂] ¹³³ [124.3(5)°], esto debido probablemente al impedimento estérico entre el ligante β-dicetiminato y los grupos pinacolato en **17**.

5.7. PREPARACIÓN DE ^{Me}LGaMe₂ (**19**) Y OBTENCIÓN DE [^{Me}LGaI]₂ (**20**)

Con la intención de disminuir el tiempo de preparación del galoxano [^{Me}LGa(OH)]₂(μ-O) (**2**), se plantearon algunas otras rutas alternas para su síntesis las cuales se describen a continuación.

Primeramente, se preparó el derivado dimetil galio ^{Me}LGaMe₂ (**19**) a partir de la reacción entre GaMe₃ y ^{Me}LH. Se llevó a cabo la prueba de hidrólisis controlada de ^{Me}LGaMe₂ (**19**) en un tubo de RMN utilizando 0.06 mmol y se monitoreó la reacción por espectroscopía de RMN de ¹H. También se probó esta reacción a mayor escala bajo condiciones de reflujo de tolueno. Los resultados obtenidos mostraron que el compuesto **19** es estable bajo condiciones de hidrólisis (Esquema 19).



Esquema 19. Pruebas para la preparación de $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**2**) a partir de **19**.

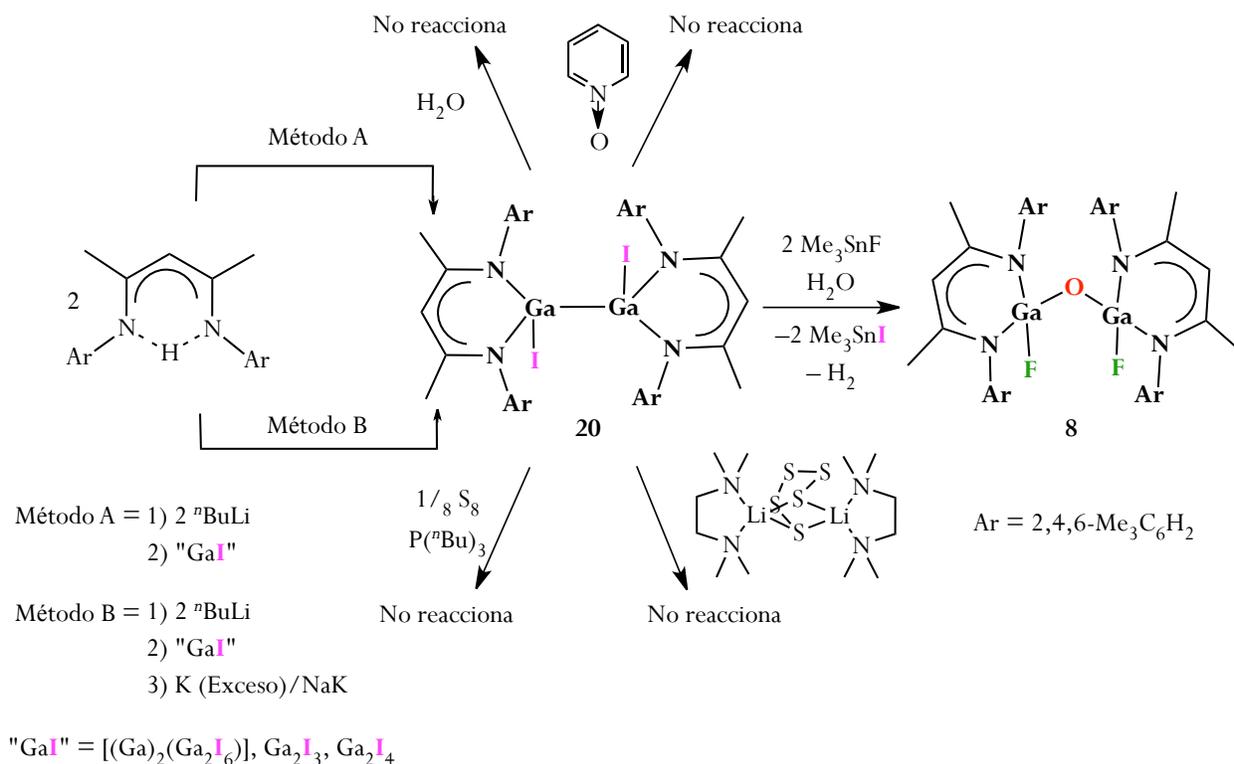
Con el mismo objeto, se intentó la obtención del precursor de galio en bajo estado de oxidación $\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}^{(\text{I})}$ para ser utilizado también en la preparación de **2** a partir de su reacción de adición oxidativa a enlaces O–H. Este tipo de reacciones han sido estudiadas para el compuesto ${}^{i\text{Pr}}\text{LGa}^{(\text{I})}$ (${}^{i\text{Pr}}\text{L} = \text{HC}[(\text{CMe})\text{N}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2^-$) a partir del cual se han obtenido una variedad de complejos de galio funcionalizados de fórmula general $[{}^{i\text{Pr}}\text{LGa}(\text{X})\text{H}]$ ($\text{X} = \text{SnPh}_3, \text{OEt}, \text{NEt}_2, \text{PPh}_2, \text{H}, \text{OH}$).¹³⁴

Para las pruebas de síntesis de $\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}^{(\text{I})}$ se siguió la metodología informada por Hardman,¹⁸ donde se lleva a cabo una reacción de metátesis entre el subyoduro de galio “Gal”¹³⁵ y la sal de litio del ligante β -dicetiminato correspondiente. Posteriormente, el LGaI_2 formado se somete a condiciones reductoras utilizando potasio en exceso para generar el complejo de galio^(I). Siguiendo lo descrito, una vez sintetizado el subyoduro de galio “Gal”, éste se hizo reaccionar con $\text{Me}^{\text{L}}\text{Li}$ ($\text{Me}^{\text{L}} = \text{HC}[(\text{CMe})\text{N}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)]_2^-$) dando como resultado la formación exclusiva de la especie subyoduro de Ga^(II) $[\text{Me}^{\text{L}}\text{LGaI}]_2$ (**20**) (Esquema 20) en lugar del compuesto $\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}^{(\text{I})}$. La formación de **20** se puede explicar con base en la existencia de una reacción de desproporción entre el $\text{Me}^{\text{L}}\text{LGaI}_2$ recién formado y el “Gal” presente en exceso en el seno de la reacción. Esta reacción de dismutación ya se ha observado anteriormente para otros compuesto de galio.¹³⁶ Desafortunadamente, pese a haber llevado a cabo diferentes intentos de reducción de **20** buscando la formación de $\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}^{(\text{I})}$ (Esquema 20), éste fue recuperado invariablemente del seno de la reacción lo cual constituyó un primer indicio de su estabilidad relativa.

A pesar de que $[\text{Me}^{\text{L}}\text{LGaI}]_2$ (**20**) no resultó ser un precursor útil para la preparación del derivado de galio^(I), los ejemplos de compuestos que contienen galio^(II) son escasos en la literatura por lo que se ponderó probar su reactividad. Así, el compuesto **20** se sometió a pruebas de reacción de hidrólisis

controlada, de metátesis con sales de azufre, de inserción de azufre y de inserción oxígeno en el enlace Ga–Ga. Sin embargo, en todos los casos mencionados se observó una reactividad nula (Esquema 20).

Los resultados anteriores demuestran que aún teniendo grupos sustituibles, como son los yoduros, el subhalogenuro de galio [$^{\text{Me}}\text{LGaI}$]₂ (**20**) se encuentra altamente estabilizado tanto estérica como electrónicamente por el ligante β -dicetiminato $^{\text{Me}}\text{L}$. Por lo anterior, se descartó la posible utilidad de **20** como materia prima para la síntesis del galoxano **2** o de derivados calcogenuros de galio.



Esquema 20. Síntesis del subyoduro de galio^(II) [$^{\text{Me}}\text{LGaI}$]₂ (**20**) y sus pruebas de reactividad.

Por otro lado, se probó también la reacción de intercambio I/F entre **20** y el agente fluorante Me_3SnF con el fin de obtener el compuesto [$^{\text{Me}}\text{LGaF}$]₂. De acuerdo al espectro de RMN de ^1H el producto aislado corresponde al fluoruro de digalio^(II) planteado.

De la solución saturada en tolueno de [$^{\text{Me}}\text{LGaF}$]₂ se logró el aislamiento de cristales con los cuales se llevaron a cabo estudios de difracción de rayos X de monocristal. Desafortunadamente los

datos obtenidos no resultaron de la calidad adecuada para definir los parámetros geométricos y estructurales pero sí para determinar que los cristales corresponden al fluoruro de galoxano molecular [$\{\text{Me}^e\text{LGa}(\text{F})\}_2(\mu\text{-O})$] (**8**), el cual se preparó anteriormente a partir de la reacción entre [$\{\text{Me}^e\text{LGa}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})$] (**6**) y Me_3SnF (Sección 5.3).

Este resultado es importante ya que proporciona información sobre la activación del enlace Ga–Ga de [Me^eLGal]₂ (**20**) poco reactivo. Así, al intercambiar los grupos yoduro por grupos de una mayor electronegatividad como lo son los fluoruros ($\chi_{\text{F}} = 3.98$, $\chi_{\text{I}} = 2.66$)⁹⁰ se genera un aumento en la acidez de Lewis del átomo de Ga, lo que causa que en presencia de la mínima cantidad de H_2O en el medio se lleve a cabo la ruptura del enlace covalente Ga–Ga formando el puente Ga–O–Ga.

5.7.1. Caracterización estructural del compuesto [Me^eLGal]₂ (**20**)

El compuesto [Me^eLGal]₂ (**20**) fue caracterizado por métodos espectroscópicos y espectrométricos. Su espectro de RMN de ^1H muestra un entorno químico diferente para los átomos de hidrógeno CH_3 en posición *orto* y los átomos de hidrógeno en posición *meta* del mesitilo del ligante, similar a lo que se observa para **2**, **3** y **6**, en donde existe el puente Ga–O–Ga. En el caso de **20**, la pérdida de simetría para átomos sustituyentes se debe a la posición *anti* de los yoduros enlazados al puente Ga–Ga. Por otro lado, el espectro de masas MS-IE muestra un pico en 529 m/z que corresponde a la especie [$\frac{1}{2}\text{M-H}$]⁺.

Se obtuvieron cristales de [Me^eLGal]₂ (**20**) con la calidad adecuada para llevar a cabo estudios de difracción de rayos X de monocristal. Este compuesto cristaliza en el sistema monoclinico $P2_1/c$ con una molécula de **20** en la unidad asimétrica. En la estructura se observa que el centro metálico posee una geometría tetraédrica distorsionada y los cuatro sitios de coordinación están ocupados por dos átomos de nitrógeno, un átomo de yodo y el segundo átomo de galio (Figura 31). En la Tabla 13 se muestran las distancias y ángulos selectos para el compuesto **20**.

La distancia del enlace bimetálico Ga–Ga [2.453(4) Å] en **20** es ligeramente mayor a aquélla en el subyoduro de galio^(II) [RGal]₂ [$\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$] [2.401(1) Å]¹³⁷ y la de sus derivados carboxilato $\text{Ga}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{C-C}_6\text{H}_5)_2$ [2.399(1) Å] y $\text{Ga}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{C-3,5-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$ [2.401(1) Å],¹³⁸ al igual que aquélla en [$(^i\text{Pr}_2\text{N})\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2\text{Gal}$]₂ [2.395(1) Å],¹³⁹ pero menor a la distancia medida para $\text{Ga}_2[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_4$ [2.541(1) Å].¹⁴⁰ Las distancias de los enlaces Ga–I [2.629(3) Å] en **20** son comparables

con aquéllas en $\text{Ga}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{C-C}_6\text{H}_5)_2$ [2.678(2) Å] y $\text{Ga}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{C-3,5-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$ [2.632(1) Å] pero relativamente mayores a aquéllas en los yoduros $[\text{RGaI}]_2$ [2.587(1) Å] y $[(^i\text{Pr}_2\text{N})\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2\text{GaI}]_2$ [2.567(1) Å].

Tabla 13. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) selectos para el compuesto **20**.

Ga1–Ga1A	2.453(4)	Ga1–I1–Ga1A	110.1(1)
Ga1–I1	2.630(3)	N1–Ga1–N2	95.1(1)
Ga1–N1	1.960(2)		
Ga1–N2	1.970(2)		

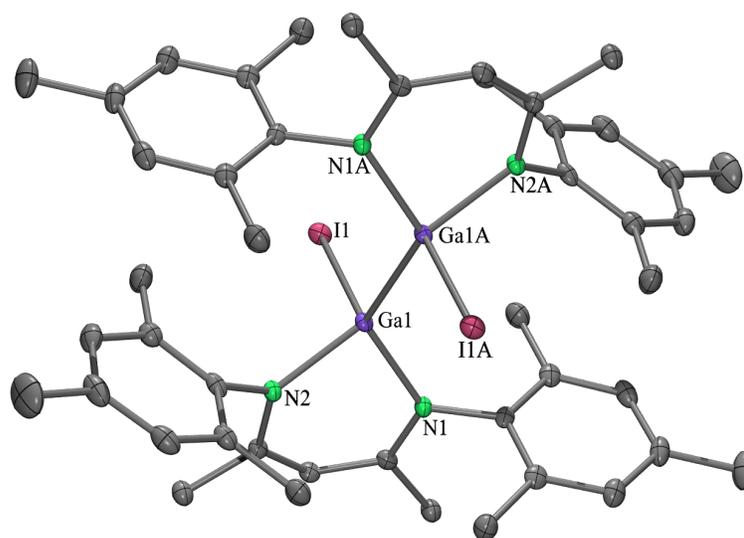


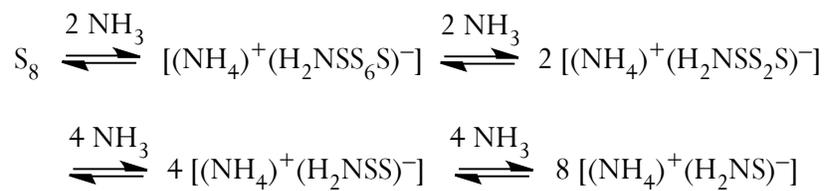
Figura 31. Estructura molecular del yoduro de galio $[\text{Me}^i\text{LGaI}]_2$ (**20**) con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad.

5.8. PRUEBAS DE REACTIVIDAD DE $[\{\text{MeLGa(H)}\}_2(\mu\text{-O})]$ (6) Y MeLGaCl_2 (1) CON Na° Y S_8 EN AMONIACO LÍQUIDO

5.8.1. Preparación de $[\{\text{MeLGa(OH)}\}_2(\mu\text{-S})]$ (21) e identificación del sulfuro de galio mixto $[\{\text{MeLGa(H)}\}(\mu\text{-S})\{\text{MeLGa(OH)}\}]$ (22)

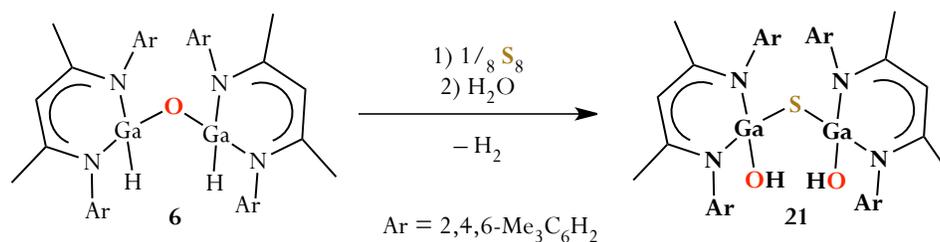
Anteriormente, se probó la reacción de inserción de azufre $[\text{S}_8/\text{P}(\text{nBu})_3]$ en los enlaces Ga–H presentes en el galoxano $[\{\text{MeLGa(H)}\}_2(\mu\text{-O})]$ (6) con el fin de generar grupos SH sobre el centro de galio. Sin embargo, los resultados mostraron una nula reactividad del compuesto **6** bajo las condiciones de reacción utilizadas (Sección 5.3).

Por otro lado, es bien conocido que al disolver azufre en amoniaco líquido se forman especies capaces de reaccionar con los precursores metálicos adecuados y generar los sulfuros respectivos. Aunque hasta el momento no ha sido posible el aislamiento y caracterización inequívoca de los productos de S_8 con NH_3 (l), se han identificado diversas especies reactivas las cuales se muestran en el Esquema 21.



Esquema 21. Reacción entre S_8 y NH_3 (l).^{141, 142}

Conociendo lo anterior, se decidió aprovechar la activación del azufre en amoniaco líquido y probar su reactividad en la inserción en el enlace Ga–H de $[\{\text{MeLGa(H)}\}_2(\mu\text{-O})]$ (6). Cabe mencionar que durante el experimento se siguieron los lineamientos de seguridad establecidos para el manejo adecuado de gases condensados. Así, se disolvió el azufre elemental en NH_3 (l) y se agregó el galoxano **6** disuelto en tolueno. El producto obtenido fue el compuesto $[\{\text{MeLGa(OH)}\}_2(\mu\text{-S})]$ (21) el cual constituye el primer ejemplo de un sulfuro de digalio molecular funcionalizado con grupos OH (Esquema 22).



Esquema 22. Obtención del sulfuro de digalio [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-S})$] (**21**).

La formación del compuesto **21** puede racionalizarse en términos de un proceso de inserción del calcógeno al enlace Ga–H seguida por la hidrólisis del segundo grupo hidruro presente en **6**. Para formar el puente Ga–S–Ga, existe un paso intermedio que involucra el intercambio del átomo de oxígeno Ga–O–Ga por el átomo de azufre como se explicará más adelante. El proceso anterior constituye un resultado importante ya que no se había observado anteriormente el intercambio de un átomo de oxígeno por uno de galio a nivel molecular. Es importante recalcar que no existe una diferencia significativa de las energías de disociación Ga–E (E = O, S), $\Delta H_{298}^{\text{f}} \text{Ga–O}^{102} = 285 \text{ kJmol}^{-1}$ vs. $\Delta H_{298}^{\text{f}} \text{Ga–S}^{143} = 263 \text{ kJmol}^{-1}$, por lo que la estabilización del puente sulfuro debe estar favorecido por el mayor grado de covalencia de cada enlace Ga–S del puente (polarizabilidad del átomo de azufre). Este tipo de intercambio está documentado en la literatura para compuestos moleculares de aluminio en donde la reacción ocurre en la dirección opuesta formando unidades Al–O–Al a partir de unidades Al–S–Al. El ejemplo es la reacción del compuesto [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\text{SH})\}_2(\mu\text{-S})$] con un equivalente de H₂O para formar el alumoxano [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\text{SH})\}_2(\mu\text{-O})$].⁹ En este último caso, la unidad alumoxano está favorecida termodinámicamente y ello la preferencia hacia la formación del puente Al–O–Al ($\Delta H_{298}^{\text{f}} \text{Al–O} = 512 \text{ kJmol}^{-1}$ vs. $\Delta H_{298}^{\text{f}} \text{Al–S} = 374 \text{ kJmol}^{-1}$).¹⁰²

El compuesto **21** fue caracterizado por espectroscopía de RMN de ¹H y ¹³C, EM-IE, análisis elemental y estudios de difracción de rayos X de monocristal. Su espectro de RMN de ¹H muestra un patrón similar al observado para [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})$] (**2**). Los grupos funcionales OH de **21** aparecen en $\delta -0.46$ ppm (Figura 32) desplazados hacia campo bajo comparados con los mismos grupos en **2** que se encuentran en $\delta -1.09$ ppm (Figura 7, p. 35).

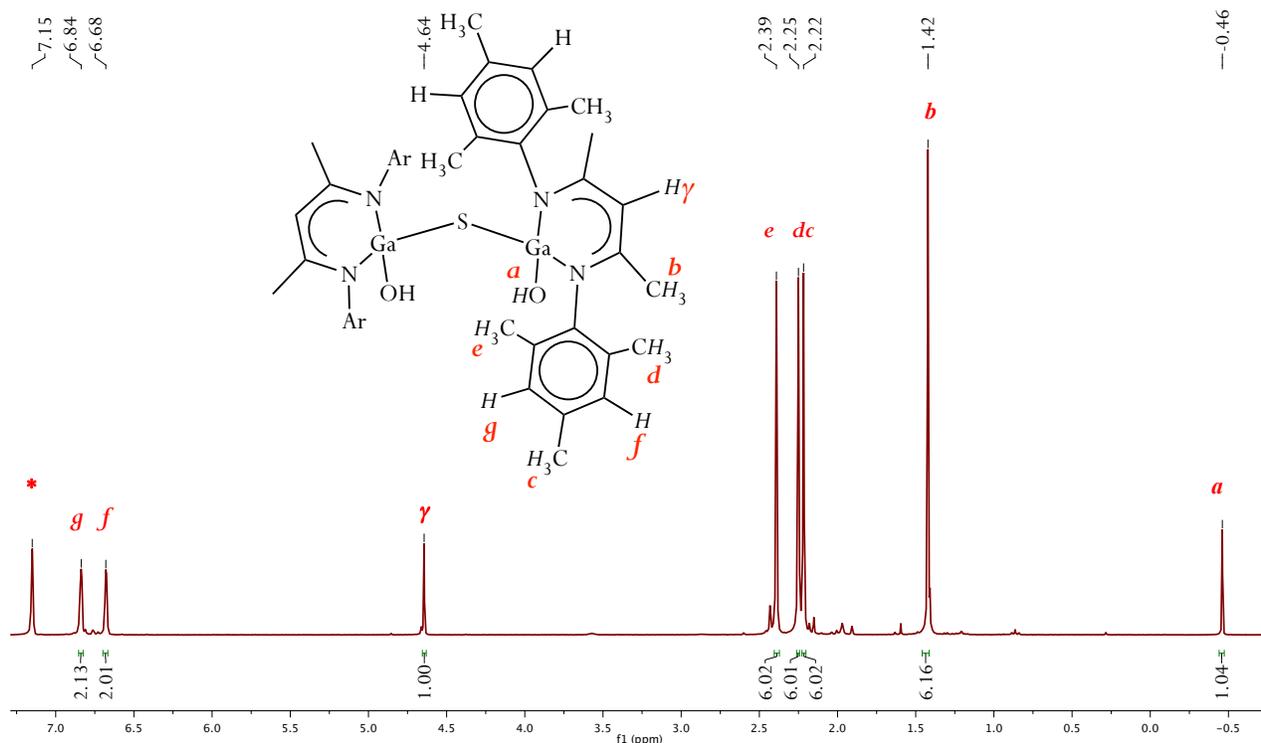


Figura 32. Espectro de RMN de ^1H de $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-S})]$ (**21**) en C_6D_6 (300 MHz, 25 °C).

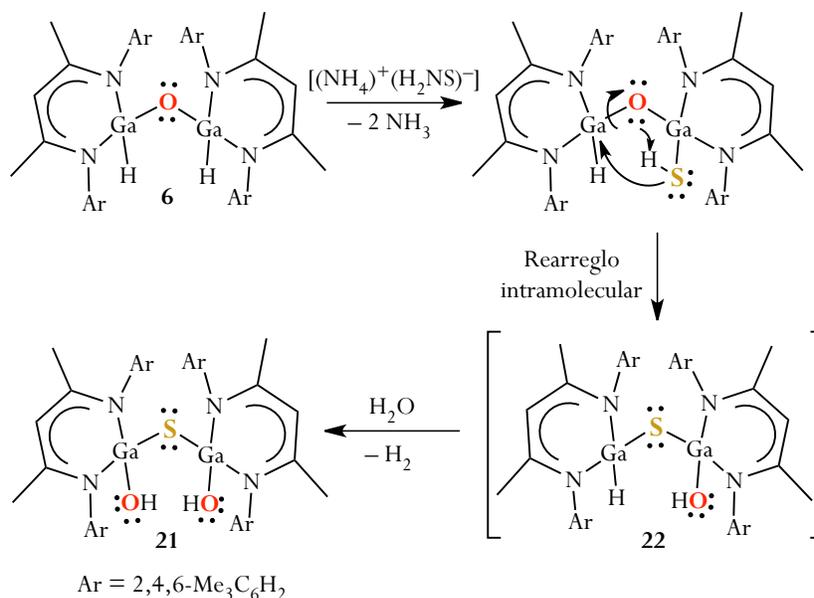
*Hidrógenos residuales de C_6D_6 .

No es posible concluir sobre una diferencia en reactividad de los grupos terminales en **2** y **21** de manera inequívoca a partir de estos valores de desplazamiento, por lo que resultó necesario el diseño de estudios de reactividad encaminados hacia este fin (*vide infra*).

Por otro lado, durante los experimentos se logró identificar el sulfuro de digalio asimétrico intermediario $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{H})\}(\mu\text{-S})\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{OH})\}]$ (**22**) el cual apoya la hipótesis sobre la existencia de la reacción de intercambio O/S durante la formación de **21**. Este compuesto intermediario cocrystalizó con el compuesto **21** lo cual hizo posible su caracterización por medio de estudios de difracción de rayos X y de espectroscopía de RMN de ^1H . El espectro de RMN de ^1H de los cristales de la mezcla muestra tanto el patrón de señales pertenecientes al compuesto **21** como las señales que corresponden al compuesto **22**. El átomo de hidrógeno del único grupo OH presente en $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{H})\}(\mu\text{-S})\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{OH})\}]$ (**22**) se encuentra en $\delta -1.08$ ppm, lo cual indica un corrimiento hacia

campo alto respecto a los grupos OH presentes en $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-S})]$ (**21**) ($\delta -0.46$ ppm) (Figura 32). Es importante mencionar que la señal correspondiente al átomo de hidrógeno Ga-H de **22** no se observa en el espectro.

Gracias a este resultado se pudo plantear un mecanismo de reacción para la formación de **21** a partir de **6** el cual se muestra en el Esquema 23.



Esquema 23. Mecanismo propuesto para la formación de **21**.

En el primer paso, la especie activa de azufre $[(\text{NH}_4)^+(\text{H}_2\text{NS})^-]$ se inserta en el enlace Ga-H presente en $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**6**). A continuación, se lleva a cabo una transposición intramolecular con la consecuente pérdida del puente Ga-O-Ga y la formación del puente Ga-S-Ga (intermediario **22**). En el último paso, las trazas de agua presentes en el medio de reacción hidrolizan el enlace Ga-H restante para formar el compuesto **21**.

5.8.2. Caracterización estructural del compuesto $[\{\text{MeLGa}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-S})]$ (**21**)

El compuesto $[\{\text{MeLGa}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-S})]$ (**21**) cristaliza en el sistema triclinico $P-1$ con una molécula en la unidad asimétrica. Los grupos terminales OH se encuentran en una conformación *syn* (Figura 33) la cual resulta adecuada para llevar a cabo pruebas de reactividad de **21** en la formación de sulfuros de galio anulares heterobimetálicos. En la Tabla 14 se muestran las distancias y ángulos de enlace selectos para el compuesto **21**.

En esta estructura, el átomo metálico presenta una geometría tetraédrica y se encuentra coordinado a dos átomos de nitrógeno del ligante β -dicetiminato, al átomo de azufre puente y al átomo de oxígeno perteneciente al grupo terminal. La distancia de enlace Ga–O(H) en **21** [1.814(2) Å] es ligeramente menor a la observada en **2** [1.845(1) Å] mientras que las distancias Ga–(μ -S) [2.216(1) y 2.223(1) Å] son comparables con las distancias en los sulfuros de alquil galio $[\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2\text{Ga}\}(\mu\text{-S})]^{54a}$ y $[(\text{RGa})_2(\mu\text{-OOCCH}_3)_2(\mu\text{-S})]$ [R = CH(SiMe₃)₂] [2.220(1) Å]^{54b} y menores a las encontradas en el sulfuro dimérico $[(^i\text{PrLGa})_2(\mu\text{-S})_2]$ [2.251(1) y 2.274(1) Å]⁸ y en el sulfuro trimérico $[(^t\text{BuGaPy})_3(\mu\text{-S})_3]$ [2.235(3), 2.249(3) y 2.247(3) Å].⁶¹ El ángulo Ga-S-Ga [101.8(1)°] para **21** es menor en comparación con los encontrados en $[\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2\text{Ga}\}(\mu\text{-S})]$ [117.0(1)°] y $[(^t\text{BuGaPy})_3(\mu\text{-S})_3]$ [112.6(1), 107.9(1) y 107.3(1)°, respectivamente] que tienen grupos altamente voluminosos, y mayor comparado con los observados en $[(\text{RGa})_2(\mu\text{-OOCCH}_3)_2(\mu\text{-S})]$ [89.2(5)°] y en el dímero $[(^i\text{PrLGa})_2(\mu\text{-S})_2]$ [83.5(1)°].

Tabla 14. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) selectos para el compuesto **21**.

Ga1–S1	2.216(1)	Ga1-S1-Ga2	101.8(2)
Ga2–S1	2.223(1)	O1-Ga1-S1	117.8(1)
Ga1–O1	1.815(1)	O2-Ga2-S1	116.3(1)
Ga2–O2	1.814(1)	N-Ga-N	96.0(1), 97.7(1)
O1–H1	0.794(2)		
O2–H2	0.805(2)		
Ga1–N	1.944(2), 1.955(2)		
Ga2–N	1.947(2), 1.944(1)		

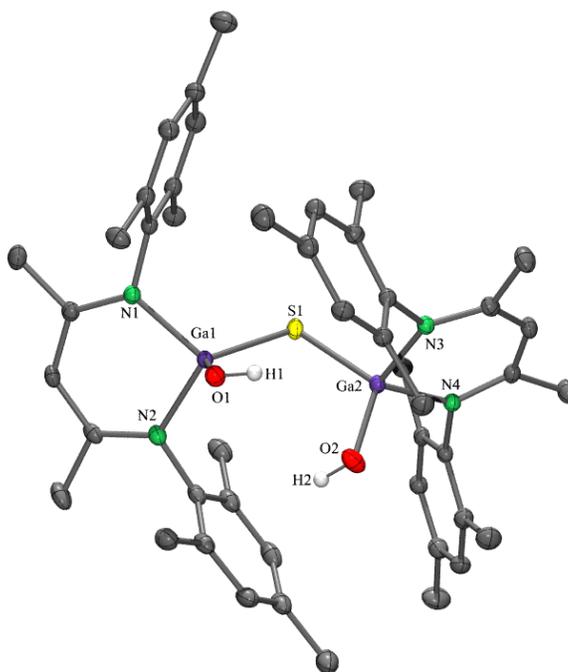


Figura 33. Estructura molecular de $[\{^{Me}LGa(OH)\}_2(\mu-S)]$ (**21**); los átomos de hidrógeno (excepto los OH) fueron omitidos para efectos de claridad. Los elipsoides térmicos se encuentran al 50% de probabilidad.

5.8.3. Caracterización estructural de $[\{^{Me}LGa(H)\}(\mu-S)\{^{Me}LGa(OH)\}]$ (**22**)

El compuesto **22** cristaliza en el sistema triclínico *P*-1 con una ocupación mixta en la posición del sustituyente OH:H en una relación 0.64:0.36. En la Figura 34 se muestra la estructura molecular de **22** y en la Tabla 15 se muestran las distancias y ángulos selectos para el compuesto **22**.

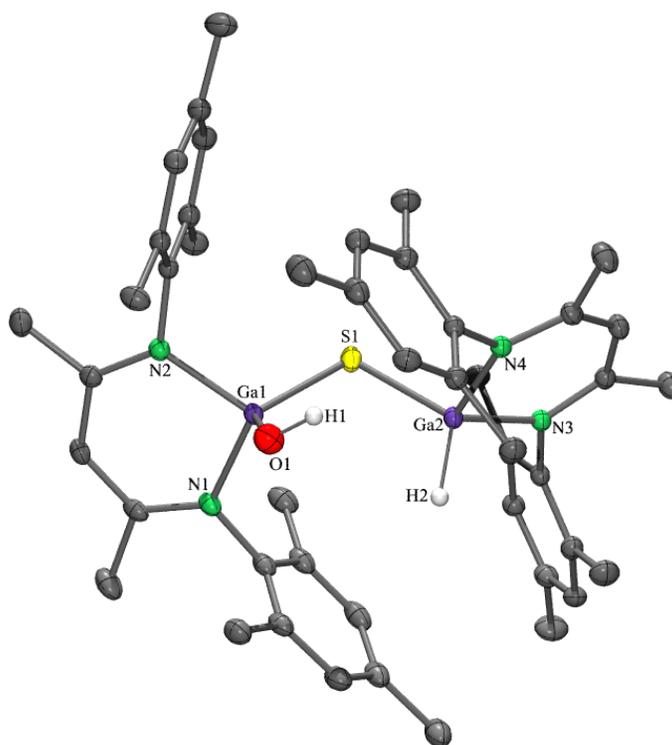


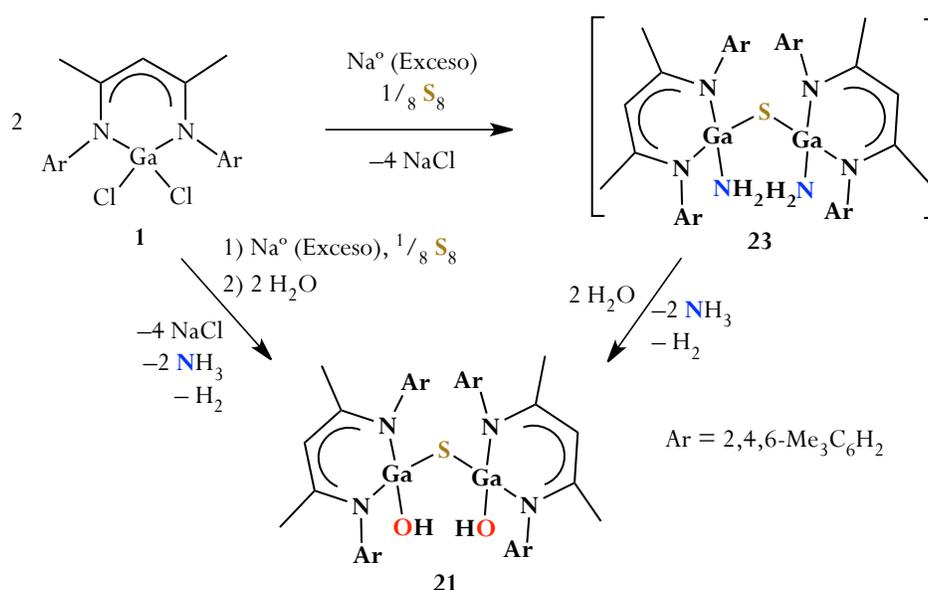
Figura 34. Estructura molecular de $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{H})\}(\mu\text{-S})\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{OH})\}]$ (**22**); los átomos de hidrógeno (excepto los grupos OH y H) fueron omitidos para efectos de claridad. Los elipsoides térmicos se encuentran al 50% de probabilidad.

Tabla 15. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) selectos para el compuesto **22**.

Ga1–O1	1.800(1)	Ga1–S1–Ga2	100.4(1)
Ga1–S1	2.212(1)	O1–Ga1–S1	117.7(1)
Ga2–O2	1.772(2)	O2–Ga2–S1	118.1(1)
Ga2–S1	2.225(1)	N–Ga–N	95.9(1), 97.1(1)
Ga1–N	1.955(1), 1.948(1)		
Ga2–N	1.951(1), 1.955(1)		

5.8.4. Obtención del sulfuro de digalio [$\{\text{Me}^e\text{LGa}(\text{NH}_2)\}_2(\mu\text{-S})$] (23) y de los sulfuros anulares 24 y 25

En virtud de la relevancia del compuesto [$\{\text{Me}^e\text{LGa}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-S})$] (21), análogo estructural del galoxano [$\{\text{Me}^e\text{LGa}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})$] (2), se planteó su síntesis directa utilizando materias primas más accesibles. De este modo, se ideó una metodología partiendo del cloruro de galio $\text{Me}^e\text{LGaCl}_2$ (1), Na_2S , NaNH_2 (preparados *in situ*) y H_2O , de acuerdo al Esquema 24.



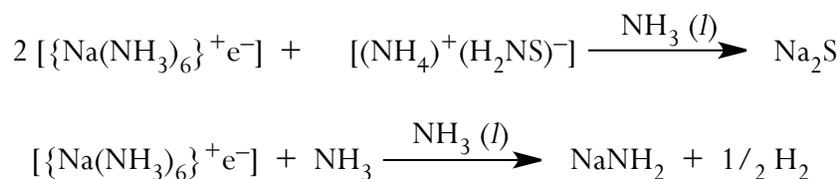
Esquema 24. Síntesis de los sulfuros de digalio 21 y 23 a partir de 1.

Así, al disolver S_8 y Na° en NH_3 (l) se llevaron a cabo las reacciones de formación tanto de Na_2S como de NaNH_2 de acuerdo a las ecuaciones del Esquema 25.

Cuando la presencia de sodio metálico o de azufre elemental es visiblemente nula y la mezcla de reacción mantiene un color azul intenso característico del electriduro (solución de electrones solvatados [$\{\text{Na}(\text{NH}_3)_6\}^+e^-$] formada al disolver Na° en NH_3), entonces se adiciona la solución de $\text{Me}^e\text{LGaCl}_2$ (1) seguida de dos equivalentes de H_2O . De esta forma se logró el aislamiento del producto correspondiente al compuesto [$\{\text{Me}^e\text{LGa}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-S})$] (21) con un rendimiento del 42 %. Es importante mencionar que este rendimiento no pudo ser superado en virtud de la formación independiente de

especies de azufre no identificadas, las cuales precipitan en el seno de la reacción y presentan baja solubilidad en disolventes orgánicos comunes (tolueno, THF, CH₂Cl₂).

Cuando la reacción de hidrólisis no se lleva a cabo, el producto aislado corresponde al sulfuro de digalio con grupos NH₂ terminales, [^{Me}LGa(NH₂)₂]₂(μ-S) (**23**) que constituye el intermediario de reacción hacia la formación del sulfuro **21** a partir de ^{Me}LGaCl₂ (**1**) (Esquema 24).



Esquema 25. Formación de Na₂S y NaNH₂ en NH₃ (l).

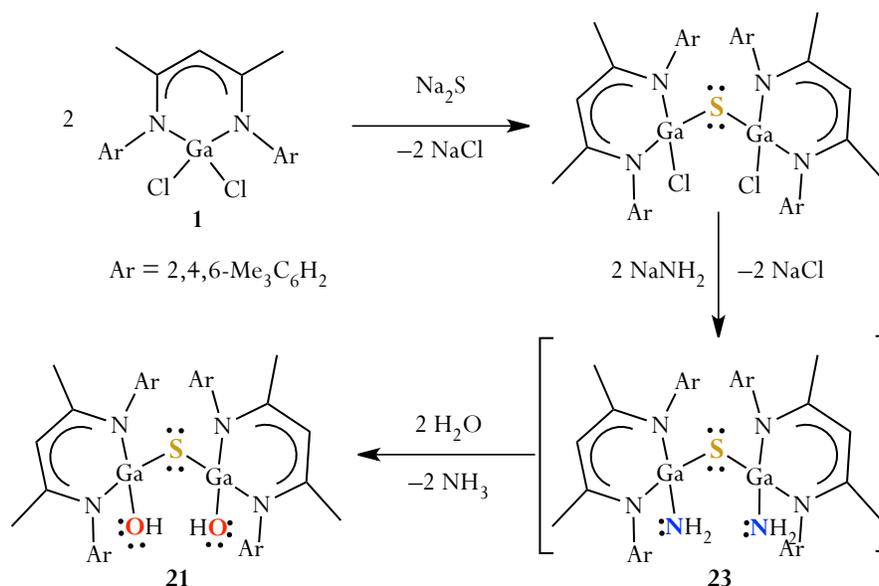
En este punto cabe mencionar que la síntesis de compuestos con enlaces Ga–N es de gran interés en virtud de su uso como precursores para la elaboración de películas delgadas y nanopartículas de nitruro de galio GaN, utilizadas para aplicaciones electrónicas y optoelectrónicas.^{144–147} Sin embargo, existe una dificultad para obtener amidos de galio con bajo estado de agregación debido a la acidez del centro metálico, lo cual hace también al enlace Ga–N altamente reactivo. Esto se ve reflejado en la escasez de ejemplos de amidos monoméricos caracterizados estructuralmente, los cuales corresponden a los compuestos Ga–NHR (R = Et, ⁱPr, ^tBu, Ph),^{51, 148} GaNMe₂,¹³⁴ GaNEt₂¹⁴⁹ e incluyen solo un ejemplo con grupos Ga–NH₂, el compuesto ⁱPrLGa(NH₂)₂.⁴⁹

Dada la labilidad característica de los amino, estos grupos son fácilmente sustituibles por grupos nucleofílicos fuertes haciéndolos candidatos precursores importantes para la obtención de una diversidad de derivados de galio. Para poner en perspectiva la reactividad de estos grupos, se ha documentado la reacción de hidrólisis del compuesto ⁱPrLGa(NH₂)₂ cuando se expone a cantidades de H₂O incluso inferiores a 0.1 ppm dando lugar a la formación del derivado dihidróxido ⁱPrLGaOH₂.⁴⁹

Respecto al compuesto [^{Me}LGa(NH₂)₂]₂(μ-S) (**23**), este resultó también extremadamente reactivo ya que bajo la presencia de la mínima cantidad de H₂O, o de alguna especie de azufre remanente del proceso de su síntesis, se observa la ruptura de los enlaces Ga–N formando los compuestos anulares de cuatro miembros [^{Me}LGa}(μ-S)(μ-O){Ga^{Me}L}] (**24**) y [^{Me}LGa}(μ-S)]₂ (**25**), respectivamente. Los sulfuros diméricos **24** y **25** se identificaron por medio de estudios de difracción de

rayos X de los monocristales aislados a partir de la solución saturada de **23**. Una de las características de estos cristales es que una vez formados, su solubilidad disminuye considerablemente en disolventes orgánicos comunes (tolueno, THF, CH_2Cl_2) por lo que no fue posible su purificación y caracterización total.

Con el aislamiento del amiduro de galio intermediario $[\{\text{Me}^e\text{LGa}(\text{NH}_2)\}_2(\mu\text{-S})]$ (**23**) se pudo completar el mecanismo de reacción para la formación de $[\{\text{Me}^e\text{LGa}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-S})]$ (**21**) a partir del dicloruro de galio $\text{Me}^e\text{LGaCl}_2$ (**1**) el cual se muestra en el Esquema 26.



Esquema 26. Mecanismo de reacción propuesto para la formación de los sulfuros de digalio **21** y **23** a partir de $\text{Me}^e\text{LGaCl}_2$ (**1**), Na_2S y NaNH_2 en $\text{NH}_3(l)$.

Así, la primera reacción que sucede entre el compuesto **1** y dos equivalentes de Na_2S da lugar a la formación de la especie $[\{\text{Me}^e\text{LGa}(\text{Cl})\}_2(\mu\text{-S})]$. Posteriormente, la sodamida presente formada a partir del exceso de Na° y $\text{NH}_3(l)$ reacciona con la especie $[\{\text{Me}^e\text{LGa}(\text{Cl})\}_2(\mu\text{-S})]$ para generar el compuesto intermediario $[\{\text{Me}^e\text{LGa}(\text{NH}_2)\}_2(\mu\text{-S})]$ (**23**). La formación de **21** se completa al llevarse a cabo la hidrólisis de **23** con dos equivalentes de H_2O .

El espectro de RMN de ^1H de **23** muestra un patrón consistente con la presencia del puente $(\mu\text{-S})$, en donde los átomos de hidrógeno de los grupos *o*-Me y los átomos de hidrógeno *m*-Ar del

ligante β -dicetiminato presentan el desdoblamiento de sus señales (Figura 35) al igual que lo observado para el compuesto $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-S})]$ (**21**) (Figura 32, p. 91).

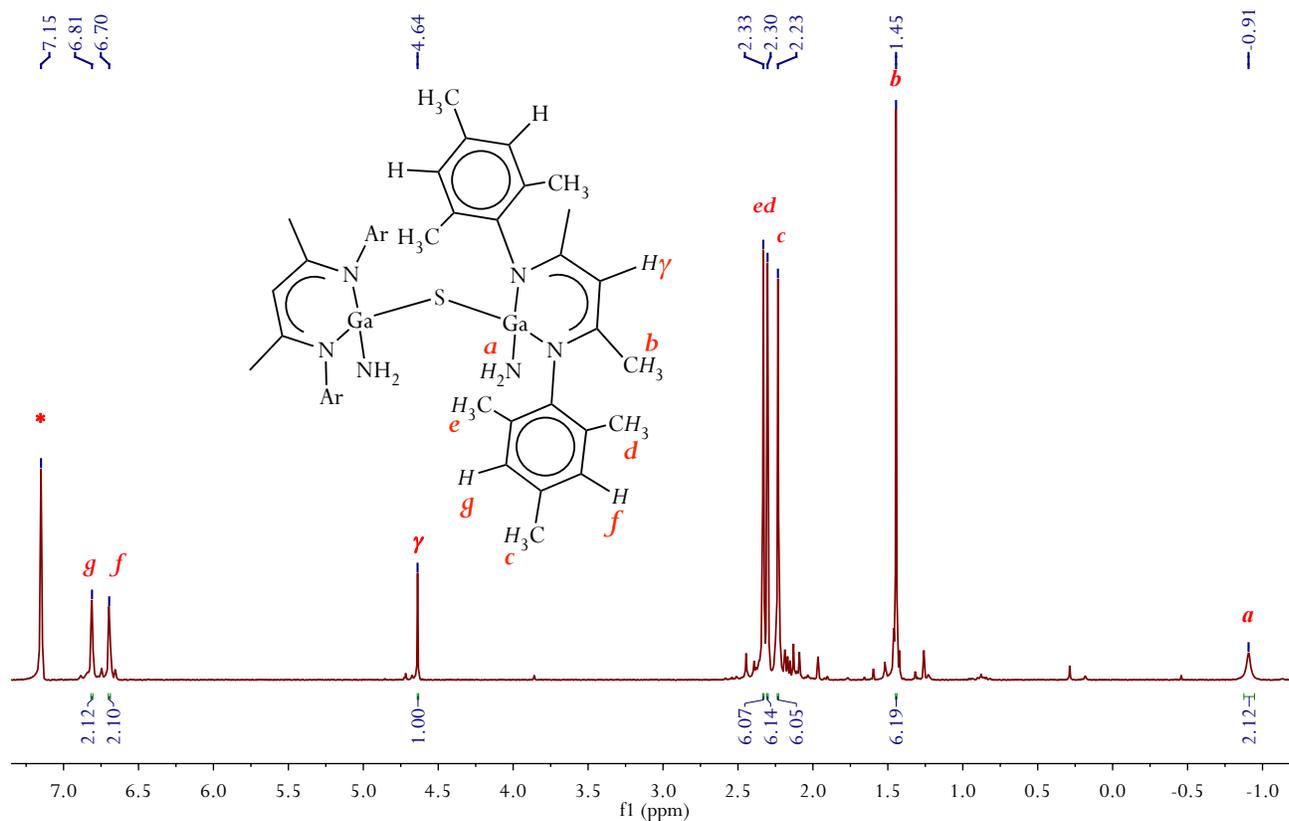


Figura 35. Espectro de RMN de ^1H de $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{NH}_2)_2\}_2(\mu\text{-O})]$ (**21**) en C_6D_6 (300 MHz, 25 $^\circ\text{C}$).

*Hidrógenos residuales de C_6D_6 .

Los átomos de hidrógeno de los grupos NH_2 presentan una banda ancha en $\delta -0.91$ ppm lo cual es consistente con los desplazamientos para los átomos de hidrógeno análogos presentes en la especie monomérica $[\text{iPr}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{NH}_2)_2]$ ($\delta -0.55$ ppm).⁵⁵ El espectro de IR (KBr) de **23** muestra bandas de elongación asimétrica y simétrica de NH_2 en $\tilde{\nu}$ 3409 y 3323 cm^{-1} lo cual coincide con las bandas observadas para $[\text{iPr}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{NH}_2)_2]$ en $\tilde{\nu}$ 3468 y 3396 cm^{-1} .⁵⁵ Además, el espectro de masas (EM-IE) de **23** muestra un pico en 870 m/z correspondiente a la especie $[\text{M-H}]^+$.

5.8.5. Caracterización estructural de los compuestos 24 y 25.

Los compuestos **24/25** cristalizan en el sistema triclinico con grupo espacial *P*-1 con una molécula en la unidad asimétrica y una ocupación de O/S en una relación 0.17:0.83.

En la Figura 36 se muestran las estructuras moleculares de **24/25**. La distancia entre los átomos de galio [2.882(1) Å] es mayor a la suma de sus radios covalentes [Σ_{rcov} (Ga, Ga) = 2.44 Å]⁸⁹ y menor a la suma de los radios de *van der Waals* [Σ_{rW} (Ga, Ga) = 3.74 Å].¹²⁹ Es importante mencionar que esta distancia entre los centros de galio se encuentra impuesta por la geometría molecular y es menor a la observada para [Et₄Ni₂[Ga₂S₂(SPh)]⁵⁹ [2.943(1) Å] y para [{HC(MeCDippN)₂}GaS]₂⁸ [3.0127(6) Å], en donde se tienen también unidades anulares Ga₂S₂.

Las distancias Ga–S en **24** [2.245(1), 2.269(1) Å] son similares a aquéllas presentes en [Et₄Ni₂[Ga₂S₂(SPh)]⁵⁹ [2.264(1) Å] y en [{HC(MeCDippN)₂}GaS]₂⁸ [2.2511(7) , 2.2736(7) Å]. Los ángulos Ga-S-Ga y S-Ga-S [79.4(1)° y 100.6(1)°, respectivamente] tienen valores similares a aquéllos encontrados en [Et₄Ni₂[Ga₂S₂(SPh)] [80.9(1)°, 99.1(1)°] y [{HC(MeCDippN)₂}GaS]₂ [83.49(2)°, 96.51(2)°]. Por otro lado, la distancia Ga–(μ-O) en **25** [1.72(3) Å] es mucho menor que la correspondiente al galoxano dimérico [{HC(MeCDippN)₂}GaO]₂⁸ [1.8536(9), 1.8485(9) Å], mientras que el ángulo Ga-O-Ga en **25** [114(3)°] es mayor que aquél en [{HC(MeCDippN)₂}GaO]₂ [88.18(4)°] debido probablemente a la presencia del átomo de azufre en el sistema anular GaOGaS de **25**. En la Tabla 16 se presentan las distancias y ángulos de enlace selectos para **24/25**.

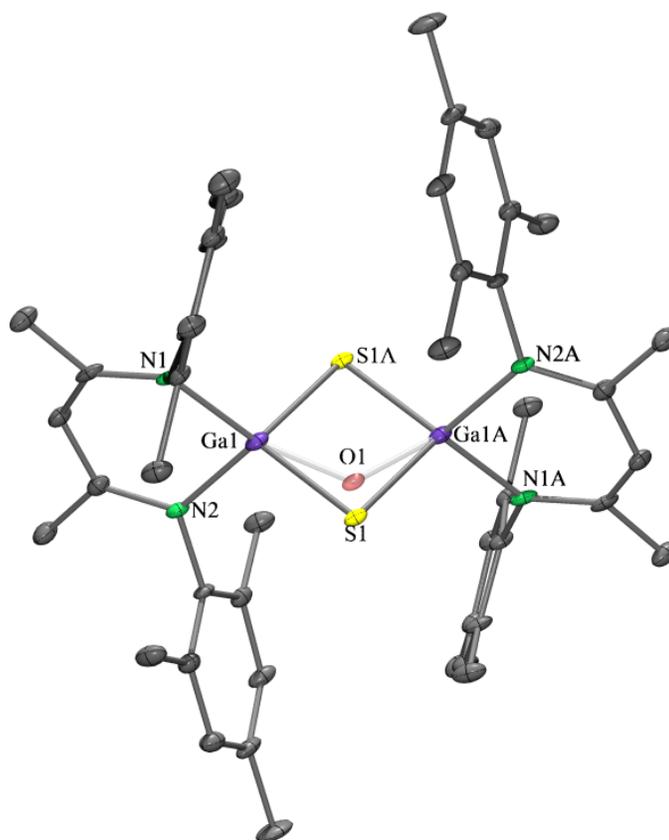


Figura 36. Estructura molecular de [$\{\text{MeLGa}\}(\mu\text{-S})(\mu\text{-O})\{\text{Ga}^{\text{Me}}\text{L}\}$] (**24**)/ [$\{\text{MeLGa}\}(\mu\text{-S})_2$] (**25**); los átomos de hidrógeno fueron omitidos para efectos de claridad. Los elipsoides térmicos se encuentran al 50% de probabilidad.

Tabla 16. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) selectos para los sulfuros **24/25**.

Ga1–S1	2.245(1), 2.269(1)
Ga1–O1	1.72(3)
Ga–Ga	2.882(1)
Ga1–N	1.952(3), 1.945(3)
Ga1-S1-Ga1A	79.4(1)
Ga1-O1-Ga1A	114(3)
S1-Ga1-S1A	100.6(1)

5.9. PRUEBAS DE REACTIVIDAD DE LOS SULFUROS DE DIGALIO



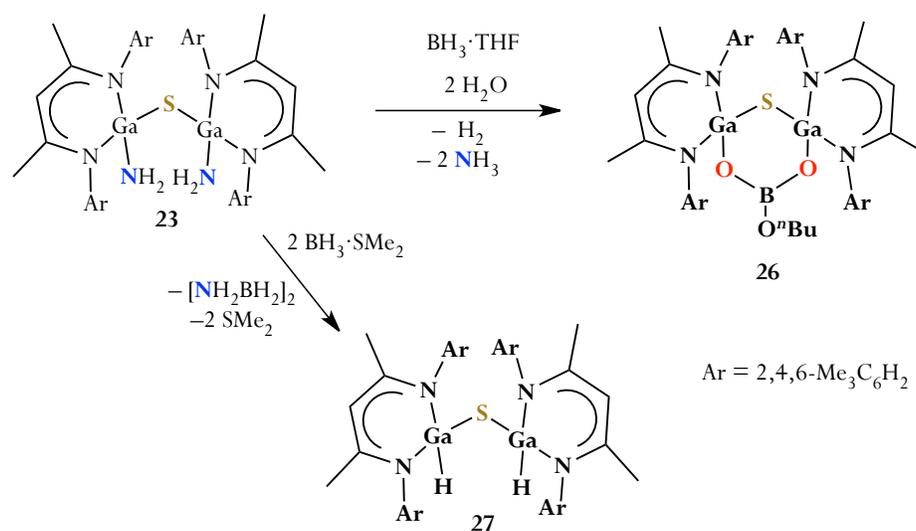
5.9.1. Pruebas de reactividad de $[\{\text{MeLGa}(\text{NH}_2)\}_2(\mu\text{-S})] \text{ (23)}$ con los boranos $\text{BH}_3 \cdot \text{D}$ ($\text{D} = \text{THF}, \text{SMe}_2$)

Sabiendo que la formación de enlaces B–N (389 kJmol^{-1})¹⁰² se encuentra termodinámicamente favorecida respecto a los enlaces B–H (330 kJmol^{-1}),¹⁰² se visualizó la posibilidad de preparar los complejos aminoborano $[\{\text{MeLGa}\}_2(\mu\text{-S})\{\mu\text{-NH}\}_2(\text{BH} \cdot \text{D})]$ a partir de la reacción del sulfuro de digalio $[\{\text{MeLGa}(\text{NH}_2)\}_2(\mu\text{-S})] \text{ (23)}$ recién obtenido y $\text{BH}_3 \cdot \text{D}$ ($\text{D} = \text{THF}, \text{SMe}_2$).

Así, a una solución de **23** en tolueno se le adicionaron dos equivalentes de $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ en solución de THF. El sólido aislado corresponde a una mezcla de al menos cinco productos, de acuerdo al espectro de RMN de ^1H obtenido. Se logró la identificación del producto mayoritario presente en la mezcla el cual corresponde al galoborato molecular $[\{\text{MeLGa}\}_2(\mu\text{-S})\{\mu\text{-O}\}_2\{\text{BO}^n\text{Bu}\}] \text{ (26)}$ (Esquema 27). Dado que el precursor **23** no contiene átomos de oxígeno en su estructura, los puentes *oxo* que conforman las unidades Ga–O–B en **26** provienen probablemente de las trazas de humedad que pudo contener el disolvente utilizado.

De manera paralela, se probó la reacción de **23** con dos equivalente del complejo $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$. Como resultado se obtuvo la formación del derivado hidruro $[\{\text{MeLGa}(\text{H})\}_2(\mu\text{-S})] \text{ (27)}$ (Esquema 27), análogo estructural del galoxano $[\{\text{MeLGa}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})] \text{ (6)}$ (Sección 5.3). Este resultado muestra la utilidad del amiduro **23** como precursor para la síntesis de derivados moleculares de galio a partir de su reacción con compuestos nucleófilos fuertes, en este caso los hidruros de boro.

El espectro de RMN de ^1H de **27** muestra el patrón correspondiente al esqueleto del ligante β -dicetiminato con una pérdida de la simetría para los grupos *o*-, *m*-Ar por la presencia del puente Ga–S–Ga. Los átomo de hidrógeno de la unidad Ga–H se encuentran en δ 4.69 ppm (Figura 37) y están ligeramente desplazados hacia campo bajo respecto a los correspondientes para $[\{\text{MeLGa}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})] \text{ (6)}$ (δ 4.62 ppm).



Esquema 27. Síntesis de [$\{({}^{\text{Me}}\text{LGa})_2(\mu\text{-S})\}(\mu\text{-O})_2\{\text{BO}^n\text{Bu}\}$] (26) y [$\{({}^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{H}))_2(\mu\text{-S})\}$] (27).

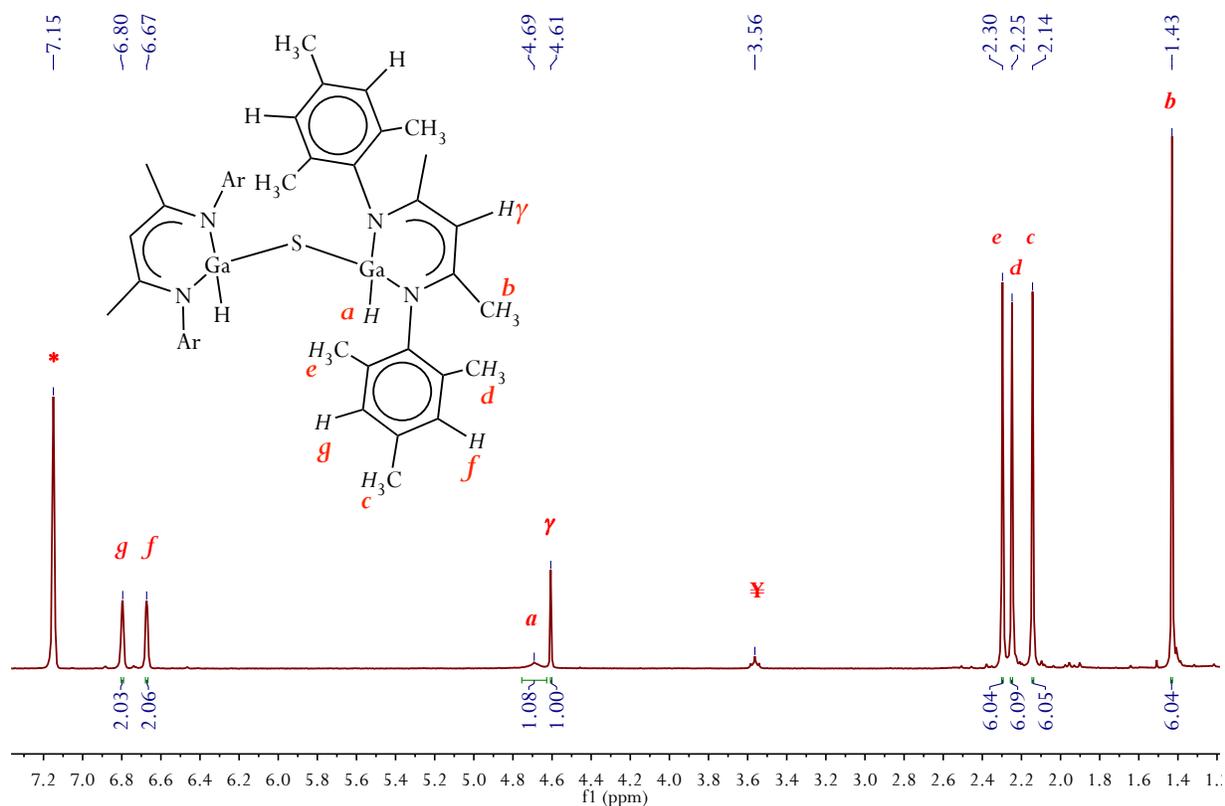


Figura 37. Espectro de RMN de ¹H de [$\{({}^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{H}))_2(\mu\text{-S})\}$] (27) en C₆D₆ (300 MHz, 25 °C).

*Hidrógenos residuales de C₆D₆. †THF residual.

Por otro lado, el espectro de IR (ATR) del [$\{\text{Me}^{\text{e}}\text{LGa}(\text{H})\}_2(\mu\text{-S})$] (**27**), muestra una banda delgada para los grupos Ga–H en $\tilde{\nu}$ 1872 cm^{-1} , la cual coincide con la banda observada para los mismos grupos en **6**. El espectro de masas (EM-IE) de **27** muestra el pico más alto en 838 m/z correspondiente a la especie $[\text{M}-2\text{H}]^+$.

En virtud de que la diferencia entre los desplazamientos de los grupos Ga–H en su análogo oxigenado [$\{\text{Me}^{\text{e}}\text{LGa}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})$] (**6**) y [$\{\text{Me}^{\text{e}}\text{LGa}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})$] (**27**) no es significativa, se supuso una reactividad similar para los hidruros de ambos compuestos. Para verificar esta premisa y considerando los resultados obtenidos anteriormente para [$\{\text{Me}^{\text{e}}\text{LGa}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})$] (**6**) (Sección 5.3), se decidió explorar directamente la reacción de intercambio hidruro/fluoruro entre [$\{\text{Me}^{\text{e}}\text{LGa}(\text{H})\}_2(\mu\text{-S})$] (**27**) y el agente fluorante Me_3SnF . El resultado de esta prueba reveló que el compuesto **27** no participa en la reacción de intercambio con Me_3SnF . Lo anteriormente observado podría explicarse con base en la presencia del puente Ga–S–Ga ya que el átomo de azufre posee una mayor polarizabilidad en comparación con el átomo de oxígeno del puente Ga–O–Ga de **2**, lo cual conduce a que en **27** los enlaces Ga–H presenten mayor carácter covalente y disminuyan su carácter hidruro.

Por otro lado, se logró la identificación del compuesto **27** por medio de estudios de difracción de rayos X de monocristal. Sin embargo, los datos de las reflexiones obtenidas no poseen la calidad adecuada para determinar los parámetros geométricos de la molécula. Sin embargo, se obtuvo el modelo de conectividad existente en el compuesto **27** el cual se muestra en la Figura 38.

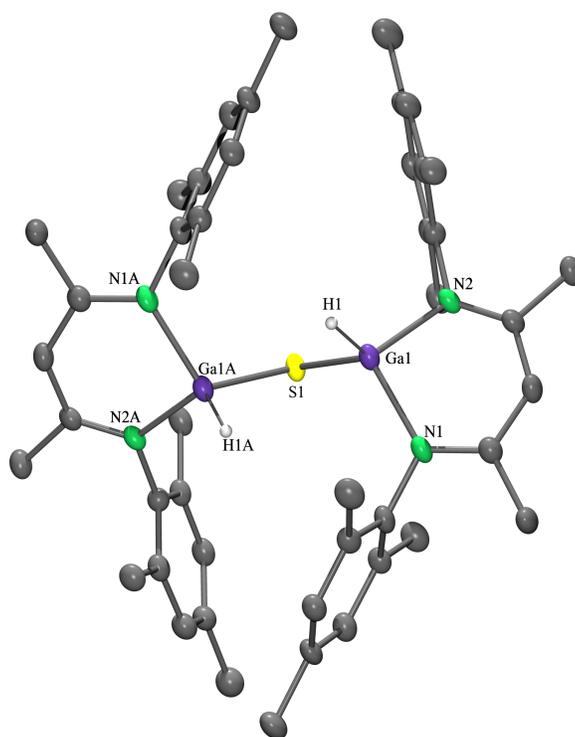


Figura 38. Modelo de conectividad de [$\{\text{MeLGa(H)}\}_2(\mu\text{-S})$] (**27**).

5.9.2. Caracterización estructural del borato [$\{\text{MeLGa}\}_2(\mu\text{-S})\}(\mu\text{-O})_2\{\text{BO}^n\text{Bu}\}$] (**26**)

Con el aislamiento de monocristales del galoborato de **26** a partir de una solución saturada en benceno fue posible determinar su estructura molecular por medio de estudios de difracción de rayos X. El compuesto **26** cristaliza en el sistema triclínico *P*-1 con una molécula del galoborato en la unidad asimétrica y una molécula de benceno (Figura 39).

En la estructura molecular de **26**, los centros metálicos de Ga presentan una geometría tetraédrica mientras que los átomos de boro poseen una geometría trigonal distorsionada. El anillo GaSGaOBO tienen una $\Delta = 0.04$ Å. En la Tabla 17 se muestran algunos valores de distancias y ángulos de enlace seleccionados para **26**.

Las distancias de enlace Ga-($\mu\text{-S}$) [2.192(1) y 2.227(1) Å] son menores que aquéllas presentes **21** [2.216(1) y 2.223(1) Å]. De igual forma, el ángulo Ga-S-Ga en **26** [96.7(1)°] es menor que

el correspondiente en el sulfuro **21** [101.8(1)°], pero mayor en comparación con aquéllos presentes en el dímero **24** [79.4(1)°]. Por otro lado, el ángulo O-B-O en **26** [126.5(2)°] es ligeramente mayor que el correspondiente a su análogo estructural $[\{(\text{Me}^e\text{LGa})_2(\mu\text{-O})\}(\mu\text{-O})_2\{\text{BO}^n\text{Bu}\}]$ (**14**) [125.6(3)°]. Finalmente, las distancias B-($\mu\text{-O}$) en la unidad Ga-O-B en **26** [1.351(3) y 1.354(3) Å] son comparables con aquéllas en **14** [1.359(4)Å].

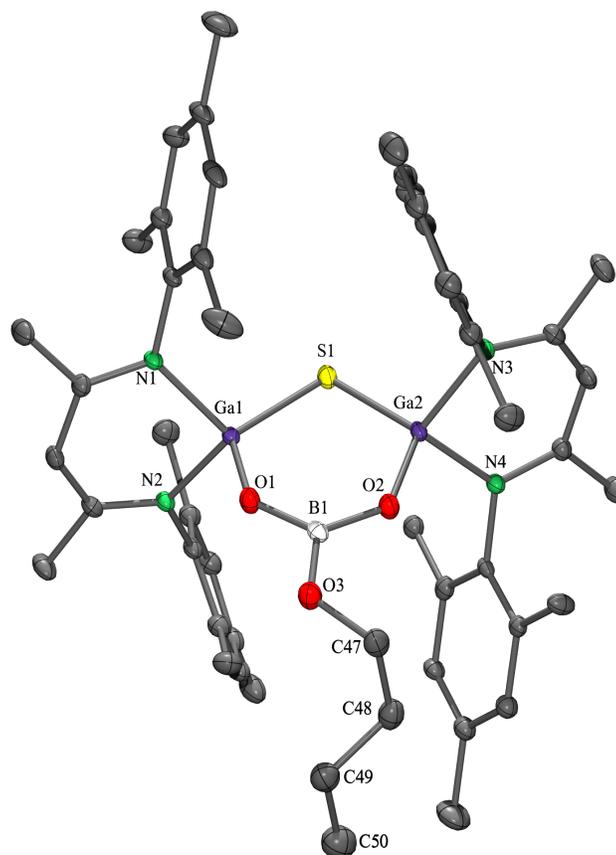


Figura 39. Estructura molecular de $[\{(\text{Me}^e\text{LGa})_2(\mu\text{-S})\}(\mu\text{-O})_2\{\text{BO}^n\text{Bu}\}]$ (**26**); los átomos de hidrógeno fueron omitidos para efectos de claridad. Los elipsoides térmicos se encuentran al 50% de probabilidad.

Tabla 17. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) selectos para el compuesto **26**·Tolueno.

Ga1–S1	2.194(1)	Ga1-S1-Ga2	96.7(1)
Ga1–O1	1.817(1)	S1-Ga1-O1	118.1(1)
Ga2–S1	2.227(1)	S1-Ga2-O2	116.5(1)
Ga2–O2	1.824(1)	Ga1-O1-B1	129.5(1)
B1–O1	1.351(3)	Ga2-O2-B1	131.1(1)
B1–O2	1.354(3)	O1-B1-O2	126.5(2)
B1–O3	1.393(3)		

5.9.3. Pruebas de reactividad de [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-S})$] (**21**) con los boranos $\text{BH}_3 \cdot \text{D}$ ($\text{D} = \text{THF}, \text{SMe}_2$)

Con el fin de llevar a cabo un estudio comparativo de reactividad entre el sulfuro de digalio [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-S})$] (**21**) y el galoxano [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})$] (**2**), se llevaron a cabo diversas pruebas.

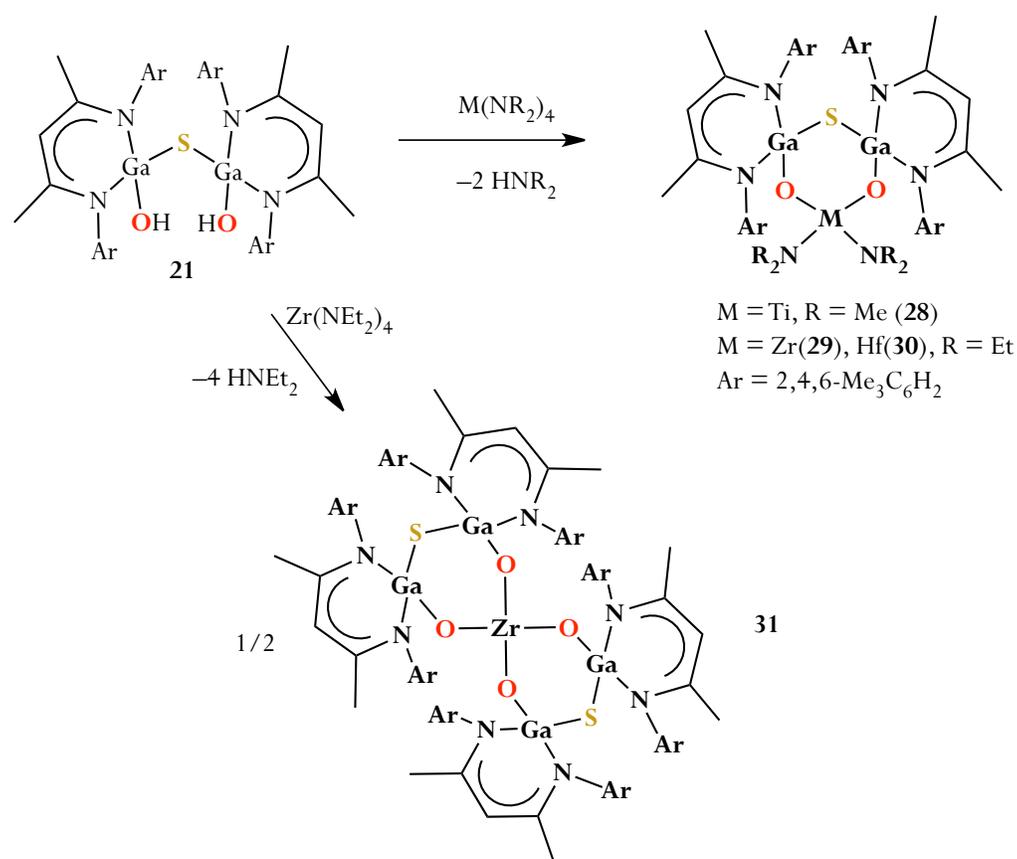
En primer lugar, se exploró la síntesis del sistema galoborato [$\{\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}\}_2(\mu\text{-S})\}(\mu\text{-O})_2\{\text{BO}^n\text{Bu}\}$] (**26**) (Esquema 27) de forma directa a partir la reacción ácido base entre **21** y $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$. Inicialmente se utilizaron cantidades equimolares de los reactivos y el sólido aislado fue caracterizado utilizando espectroscopía de RMN de ^1H . El espectro obtenido mostró las señales correspondientes al complejo galoborato **26** así como también las señales pertenecientes al metaloligante **21** que aparentemente quedó sin reaccionar. Al analizar los residuos de los lavados con pentano se determinó la presencia de ligante β -dicetiminato libre $\text{Me}^{\text{L}}\text{LH}$, además de otros productos que no fueron identificados, lo cual indica la existencia de reacciones colaterales durante la formación de **26**. Cuando la reacción se lleva a cabo utilizando una relación molar 4:1 del borano respecto al metaloligante **21**, se obtiene la formación exclusiva del borato **26**. Es importante mencionar que a diferencia de lo observado para la reacción de **2** con un exceso de $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ donde se forma [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}\}(\mu\text{-O})_2\{\text{BO}^n\text{Bu}\}_2(\mu\text{-O})\}$] (**15**) (Esquema 13, p. 65), el compuesto **21** no sufre la ruptura del puente Ga-S-Ga, lo cual indica la estabilidad del puente sulfuro sobre el puente *oxo* bajo estas condiciones.

Así mismo, se llevaron a cabo pruebas de reactividad de **21** con $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$. El resultado fue la formación del sulfuro de digalio con grupos hidruro terminales [$\{\text{MeLGa(H)}\}_2(\mu\text{-S})$] (**27**) como el producto principal, además de MeLGaH_2 (**4**) y otros subproductos. Este resultado es esencialmente diferente a lo obtenido a partir de la reacción del galoxano [$\{\text{MeLGa(OH)}\}_2(\mu\text{-O})$] (**2**) y el mismo complejo de borano en donde se observó la ruptura del puente Ga-O-Ga para formar exclusivamente MeLGaH_2 (**4**). Lo anterior apoya el argumento sobre la estabilidad superior de la unidad Ga-S-Ga sobre la unidad Ga-O-Ga.

5.9.4. Pruebas de reactividad de [$\{\text{MeLGa(OH)}\}_2(\mu\text{-S})$] (**21**) con los amiduros del grupo 4 $\text{M}(\text{NR}_2)_4$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{R} = \text{Me}; \text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{R} = \text{Et}$) y $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_2\text{Cl}_2$

Con la posibilidad de preparar sistemas anulares heterobimetálicos similares a los compuestos **10–12**, se probó la reactividad de **21** en reacciones ácido base con los amiduros del grupo 4 $\text{M}(\text{NR}_2)_4$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{R} = \text{Me}; \text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{R} = \text{Et}$). Las reacciones entre **21** y los amiduros se llevaron a cabo bajo condiciones suaves de reacción utilizando tolueno como disolvente. El resultado de estas pruebas fue la formación de los primeros ejemplos de sistemas sulfuro de digalio heterobimetálicos [$\{\text{MeLGa}_2(\mu\text{-S})\}(\mu\text{-O})_2\{\text{M}(\text{NR}_2)_2\}$] [$\text{M} = \text{Ti}, \text{R} = \text{Me}$ (**28**); $\text{M} = \text{Zr}$ (**29**), Hf (**30**), $\text{R} = \text{Et}$] que contienen anillos de seis miembros GaSGaOMO (Esquema 28). El patrón de reactividad que presentó **21** con los compuestos $\text{M}(\text{NR}_2)_4$ es similar a lo observado para el galoxano **2**.

Por otro lado, a partir del análisis de los desplazamientos químicos en RMN de ^1H de los átomos de hidrógeno O–H en **21** no fue posible concluir acerca del aumento de la acidez respecto a aquéllos presentes en **2** (Sección 5.9.1). Sin embargo, durante las pruebas de reactividad de **21** se observó una diferencia respecto a **2** ya que a partir del sulfuro de digalio fue posible la formación del primer complejo molecular espirocíclico de zirconio el cual contiene dos anillos inorgánicos GaSGaOZrO [$\{\text{MeLGa}_2(\mu\text{-S})\}(\mu\text{-O})_2\}_2\text{Zr}$ (**31**) (Esquema 28). La formación de **31** se observó cuando se llevó a cabo la adición de la solución de $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$ a la solución del metaloligante **21**, ya que de manera inversa se obtiene el compuesto **29**. Los estudios de obtención de derivados espirocíclicos que contengan titanio se encuentran en desarrollo por nuestro grupo de investigación.



Esquema 28. Síntesis de los sistemas heterobimetálicos 28–31.

Desafortunadamente no fue posible el aislamiento de monocristales de calidad suficiente para llevar a cabo estudios de difracción de rayos X para los compuestos 29–31. Sin embargo, se lograron obtener datos cristalográficos para acceder a un modelo de conectividad para el compuesto espirocíclico 31 (Figura 40), el cual coincide con la estructura del Esquema 28. Además, el compuesto 31 cocristalizó con su derivado acuoso producto de la hidrólisis parcial $[\{(\text{MeLGa})_2(\mu\text{-S})\}_2(\mu\text{-O})_3(\mu\text{-OH})_2]\text{Zr}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (32) formado a partir de su reacción con dos equivalentes de H₂O en donde el átomo de zirconio presenta una geometría octaédrica (Figura 41).

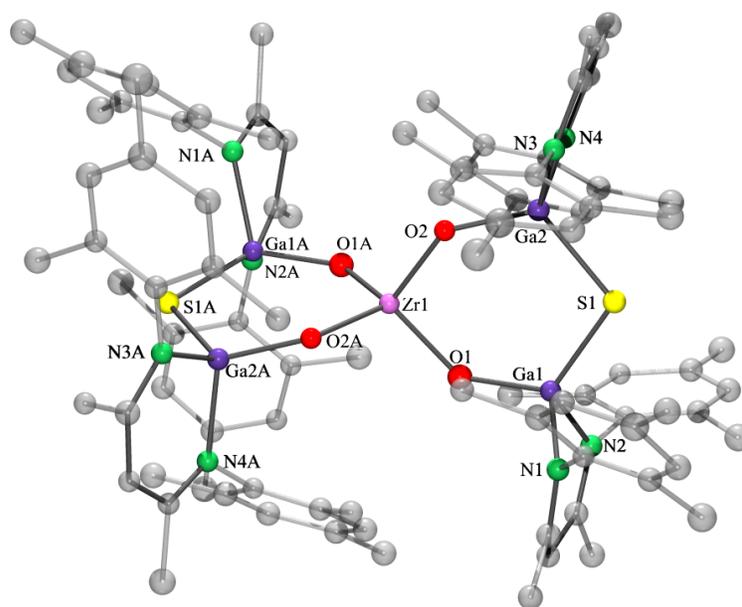


Figura 40. Modelo de conectividad del compuesto $[\{(\text{MeLGa})_2(\mu\text{-S})\}(\mu\text{-O})_2]_2\text{Zr}$ (**31**).

Los compuestos **28–31** fueron caracterizados por medio de RMN de ^1H y ^{13}C . En el caso de **28–30**, su espectro muestra el patrón correspondiente al ligante β -dicetiminato con un ambiente químico no equivalente característico de la presencia del puente Ga-S-Ga. Además, el espectro de ^1H de **28** muestra una señal singlete correspondiente a los grupos CH_3 del amiduro en δ 2.97 ppm, mientras que los espectros de **29** y **30** muestran una señal triplete para los grupos CH_3 en δ 1.23 ppm y una señal cuadruplete en δ 3.10 ppm para los grupos CH_2 de la unidad NEt . En el caso del derivado espirocíclico $[\{(\text{MeLGa})_2(\mu\text{-S})\}(\mu\text{-O})_2]_2\text{Zr}$ (**31**), su espectro de RMN de ^1H no muestra la presencia de los grupos NEt_2 . Sin embargo, las señales correspondientes al ligante β -dicetiminato presentan el mismo patrón de desdoblamiento observado en los compuestos **28–30**. Por otro lado, solamente el espectro de EM-IE del compuesto **28** proporcionó información útil para su caracterización exhibiendo un pico en 1006 m/z correspondiente al fragmento $[\text{M}-\text{H}]^+$. Los espectros de EM-IE de **29–31** no proporcionaron información relevante para su caracterización estructural ya que el equipo utilizado se limita a un valor de m/z máximo de 1090 y el peso molecular de estos complejos es superior a este valor. Finalmente, los espectros de IR-ATR de **28–31** carecen de la banda característica del grupo OH presente en el precursor $[\{(\text{MeLGa}(\text{OH}))_2(\mu\text{-S})\}]$ (**21**).

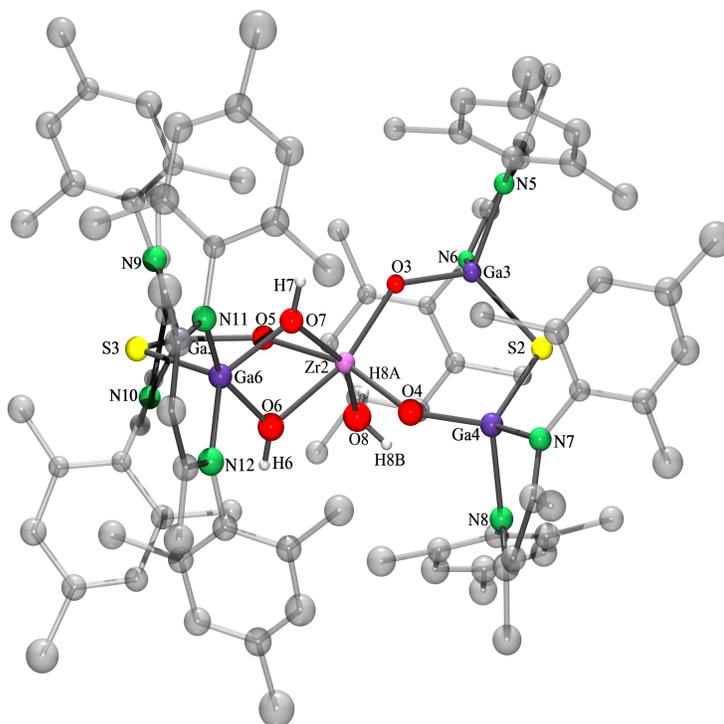


Figura 41. Modelo de conectividad de $[\{({}^{\text{Me}}\text{LGa})_2(\mu\text{-S})\}_2(\mu\text{-O})_3(\mu\text{-OH})_2]\text{Zr}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (32).

5.9.5. Caracterización estructural del compuesto $[\{({}^{\text{Me}}\text{LGa})_2(\mu\text{-S})\}(\mu\text{-O})_2\{\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2\}]$ (28)

Se obtuvieron monocristales del compuesto **28** a partir de su solución saturada de tolueno a temperatura ambiente los cuales se caracterizaron por medio de estudios de difracción de rayos X. Este compuesto cristaliza en el sistema triclínico *P*-1 con una molécula del compuesto heterobimetálico en la unidad asimétrica (Figura 42). En esta estructura el átomo de titanio presenta una geometría tetraédrica distorsionada y se encuentra coordinado a dos átomos de oxígeno y dos de nitrógeno de los grupos amiduro.

El anillo inorgánico de seis miembros TiOGaSGaO exhibe un arreglo plano con una desviación promedio del plano (Δ) de 0.012 Å, mientras que los anillos GaNC₃N poseen una $\Delta = 0.13$ Å. Las distancias y ángulos de enlace selectos para el compuesto **28** se muestra en la Tabla 18. Las

distancias de enlace Ti–O en **28** [1.784(1), 1.808(2) Å] son comparables con aquellas en [$\{(\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga})_2(\mu\text{-O})\}(\mu\text{-O})_2\{\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2\}$] (**10**) [1.783(3), 1.812(3) Å]. Los ángulos Ga–O–Ti [136.0(1)° y 134.5(1)°] en **28** son mayores que los correspondientes en **10** [132.1(1)° y 129.0(1)°]. Finalmente, el ángulo O–Ti–O [109.3(1)°] es ligeramente mayor en **28** que aquél en **10** [107.4(1)°].

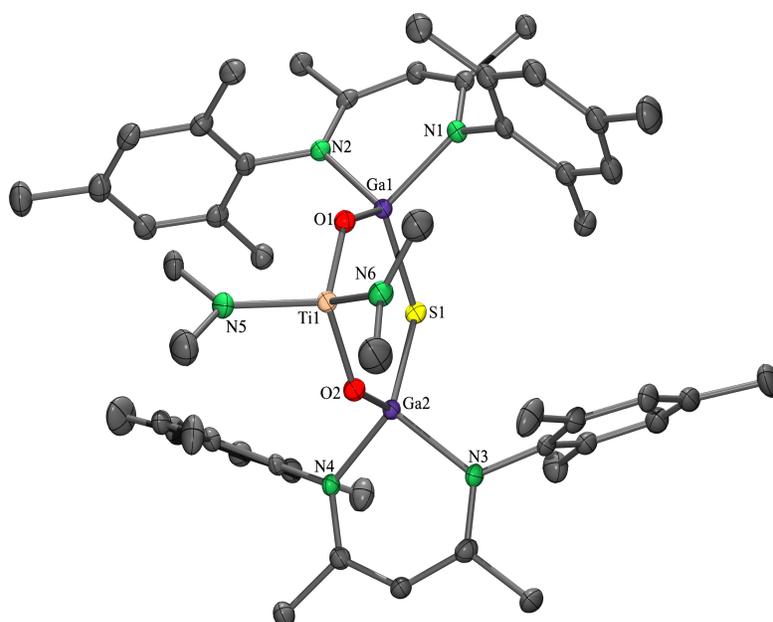


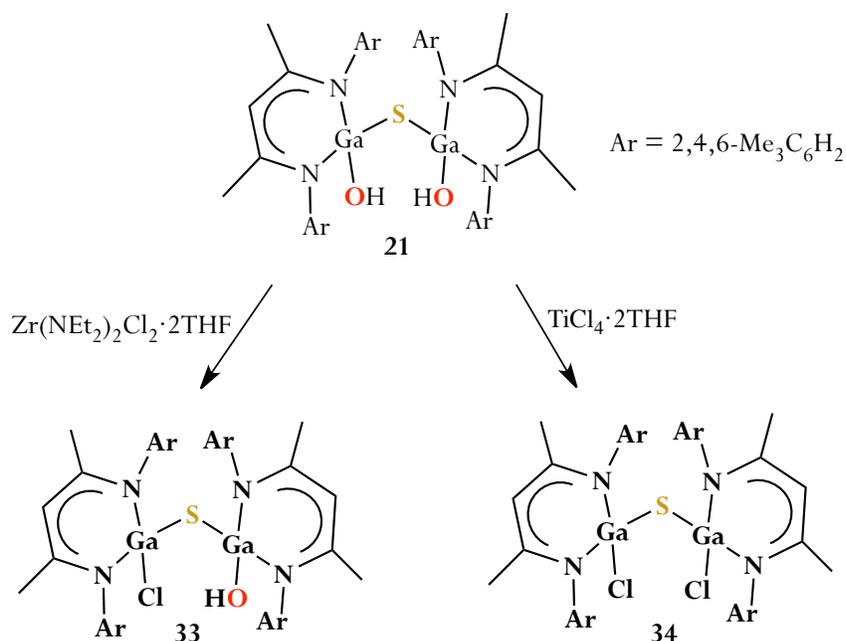
Figura 42. Estructura molecular de [$\{(\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga})_2(\mu\text{-S})\}(\mu\text{-O})_2\{\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2\}$] (**28**). Los átomos de hidrógeno fueron omitidos para efectos de claridad. Los elipsoides térmicos se encuentran al 50 % de probabilidad.

Tabla 18. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) selectos para el compuesto **28**.

Ga1–S1	2.234(1)	Ga1–S1–Ga2	105.9(1)
Ga1–O1	1.814(1)	S1–Ga1–O1	116.5(1)
Ga2–S1	2.213(1)	S1–Ga2–O2	117.8(1)
Ga2–O2	1.812(1)	O1–Ti1–O2	109.2(1)
Ti1–O1	1.784(1)	N1–Ga1–N2	96.0(1)
Ti1–O2	1.808(1)	N3–Ga2–N4	96.0(1)
Ti1–N	1.921(1), 1.913(2)	N5–Ti1–N6	111.3(1)

5.9.6. Pruebas de reactividad de $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-S})]$ (21) con $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{THF}$ y $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$

En virtud de lo observado para el amiduro de zirconio, se decidió probar la reacción entre **21** y el amiduro mixto $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{THF}$ con la finalidad de sintetizar el compuesto $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}\}_2(\mu\text{-S})](\mu\text{-O})_2(\text{ZrCl}_2)]$. Sin embargo, en lugar de observarse la formación del complejo cloruro de zirconio, se obtuvo el producto de intercambio parcial $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{OH})\}(\mu\text{-S})\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{Cl})\}]$ (**33**) (Esquema 29). Por otro lado, al llevar a cabo la reacción entre **21** y el complejo $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ se obtuvo el producto clorado $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{Cl})\}_2(\mu\text{-S})]$ (**34**) (Esquema 29). Es importante mencionar que dada la insolubilidad de los compuestos oxigenados residuales que contienen a los metales de transición, no fue posible su caracterización.



Esquema 29. Preparación de los cloruros **33** y **34**.

El patrón de reactividad mostrado en el esquema anterior ya había sido observado anteriormente cuando se probó la reactividad de $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**2**) con $\text{Li}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]$ y $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$, aislándose el dicloruro de galoxano $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{Cl})\}_2(\mu\text{-O})]$ (**3**) (Sección 5.3), el cual es el

análogo estructural del sulfuro de digalio **34**. En estos casos, la formación de los productos de intercambio se encuentra favorecida por la generación de los enlaces altamente energéticos Ga–Cl (481 kJmol⁻¹) ($\Delta H_f^{\circ} \text{Ga-O} = 285 \text{ kJmol}^{-1}$).¹⁰²

La diferencia en uno de los sustituyentes sobre los átomos de galio en **33** afecta la simetría de la molécula. Esto se reflejó en su espectro de RMN de ¹H en donde existen dos señales para los átomos de hidrógeno en la posición γ del ligante β -dicetiminato (δ 4.67, 4.64 ppm), además de la asimetría generada *per se* por la presencia del puente Ga-S-Ga sobre los sustituyentes *o*-, *m*-Ar del ligante (Figura 43). El átomo de hidrógeno del grupo OH se observa en δ -0.08 ppm, desplazado hacia campo bajo respecto a los grupos OH presentes en **21** (δ -0.46 ppm).

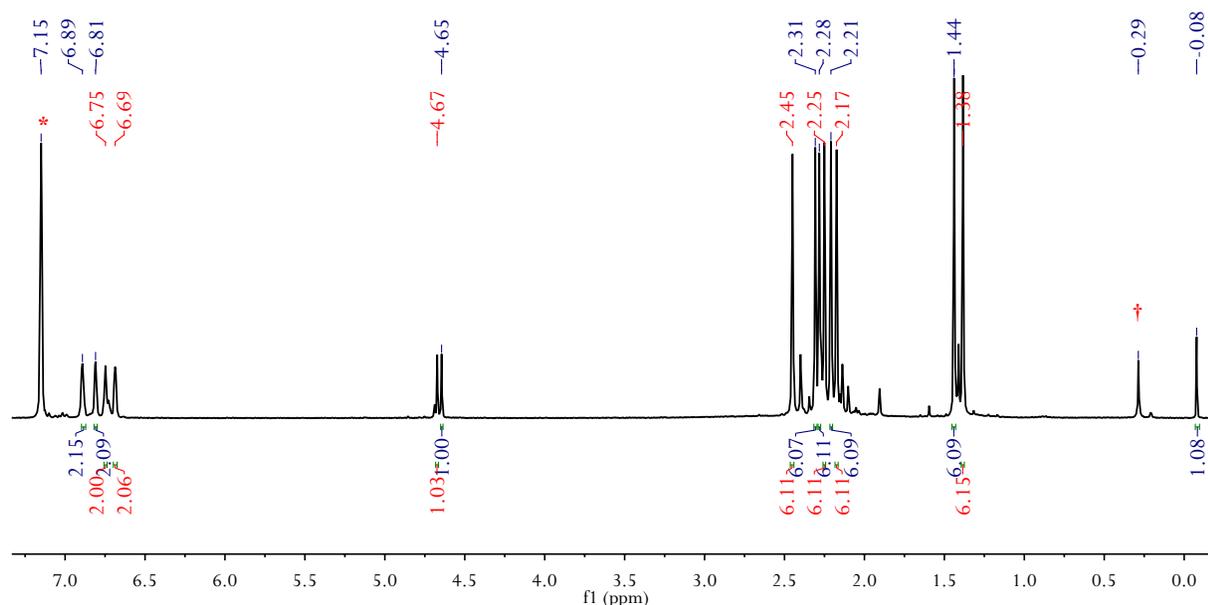
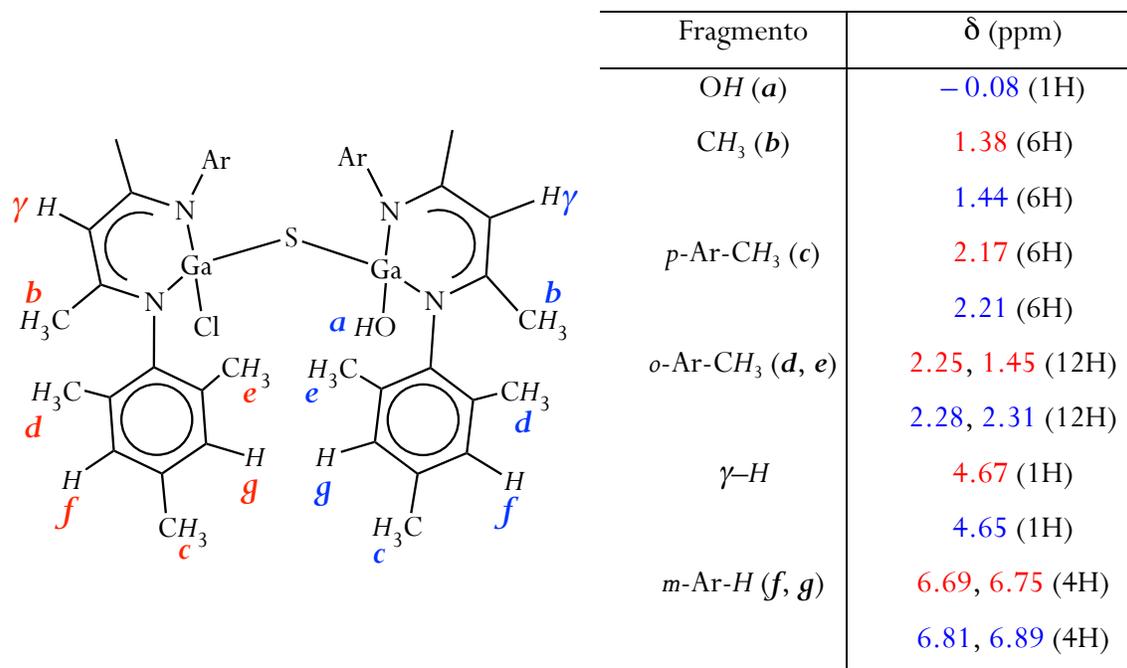


Figura 43. Espectro de RMN de ¹H de [^{Me}LGa(OH)](μ-S){^{Me}LGa(Cl)} (**33**) en C₆D₆ (300 MHz, 25 °C). *Hidrógenos residuales de C₆D₆. †Grasa de silicona.

Lo anterior es coherente con la introducción de un sustituyente electroattractor sobre uno de los dos átomos de galio, aumentando la acidez del OH enlazado al segundo centro metálico. Por otro lado, el espectro de IR (ATR) de **33** muestra una señal en $\tilde{\nu}$ 3627 cm⁻¹ lo cual confirmó la presencia del grupo funcional OH. En la Figura 44 se muestra la asignación de las señales para los átomos de hidrógeno presentes en el compuesto **33**.



Fragmento	δ (ppm)
OH (<i>a</i>)	-0.08 (1H)
CH ₃ (<i>b</i>)	1.38 (6H) 1.44 (6H)
<i>p</i> -Ar-CH ₃ (<i>c</i>)	2.17 (6H) 2.21 (6H)
<i>o</i> -Ar-CH ₃ (<i>d, e</i>)	2.25, 1.45 (12H) 2.28, 2.31 (12H)
γ -H	4.67 (1H) 4.65 (1H)
<i>m</i> -Ar-H (<i>f, g</i>)	6.69, 6.75 (4H) 6.81, 6.89 (4H)

Figura 44. Asignación de las señales de RMN de ^1H en C_6D_6 para **33**.

5.9.7. Caracterización estructural del compuesto [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{Cl})\}_2(\mu\text{-S})$] (**34**)

A partir de la solución saturada del compuesto **34** en THF se obtuvieron monocristales de calidad adecuada para la realización de estudios de difracción de rayos X. Los resultados de estos estudios mostraron que la estructura posee una ocupación mixta OH/Cl en una relación 0.13:0.87 en una de las posiciones del átomo de cloro. El compuesto **34** cristaliza en el sistema monoclinico $\text{C2}/c$ con una molécula en la unidad asimétrica (Figura 45).

Su estructura molecular muestra una geometría tetraédrica para los átomos de galio, en donde estos se encuentra coordinados a dos átomos de nitrógeno del ligante β -dicetiminato y completa su esfera de coordinación los átomos de cloro. En la Tabla 19 se presentan las distancias y ángulos de enlace seleccionados. La distancia Ga-Cl en **34** [2.185(1) Å] es comparable con aquéllas en [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{Cl})\}_2(\mu\text{-O})$] (**3**) [2.197(1) Å]. Además, al igual que para **3**, los grupos terminales en este compuesto presentan una conformación *syn* con un valor para el ángulo diedro definido por los planos Cl(1)-Ga(1)-S(1) y S(1)-Ga1A-Cl1A de 50.7° el cual es menor al ángulo diedro análogo en **3** (56.3°).

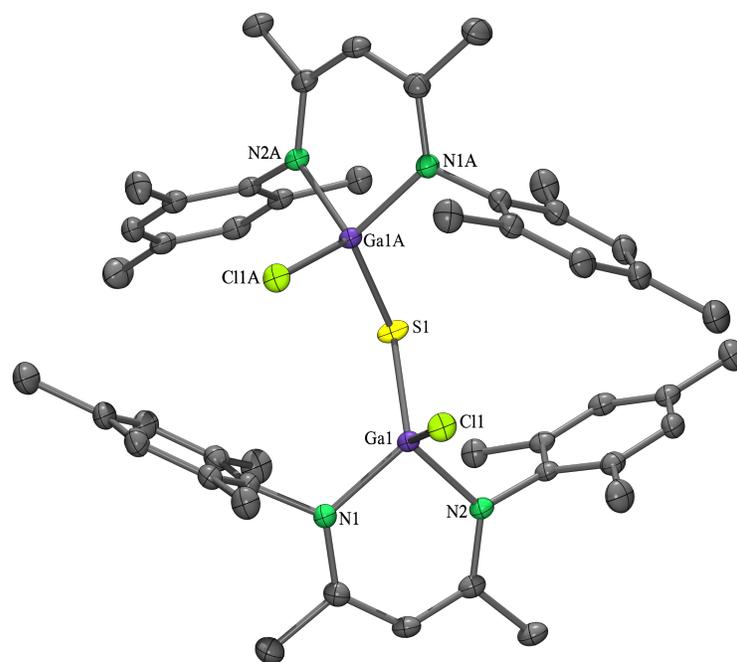


Figura 45. Estructura molecular de $[\{\text{MeLGa}(\text{Cl})\}_2(\mu\text{-S})]$ (**34**). Los átomos de hidrógeno fueron omitidos para efectos de claridad. Los elipsoides térmicos se encuentran al 50% de probabilidad.

Tabla 19. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) selectos para **34**.

Ga1–Cl1	2.185(1)
Ga1–N1	1.931(1)
Ga1–N2	1.938(1)
Ga1–S1–Ga1A	107.2(1)
N1–Ga1–N2	97.0(1)
S1–Ga1–Cl1	116.3(1)
N1–Ga1–Cl1	108.5(1)

6. CONCLUSIONES

El entorno estérico y electrónico que ofrece el ligante β -dicetiminato $^{\text{Me}}\text{L}$ resultó adecuado para la estabilización de compuestos moleculares conteniendo la entidad Ga-O-Ga (unidad galoxano), con la nula presencia de algún producto de oligomerización como sucede con la mayoría de los derivados *oxo* de galio. Además, este ligante permitió la estabilización de los grupos terminales H, OH, F y Cl sobre el galoxano, así como también en derivados monometálicos de fórmula general $^{\text{Me}}\text{LGaX}_2$ (excepto para OH), conservando ciertos grupos la labilidad para estudiar su reactividad. De igual manera, el uso de $^{\text{Me}}\text{L}$ permitió la estabilización de sulfuros de digalio monoméricos [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{X})\}_2(\mu\text{-S})$] funcionalizados con grupos H, NH_2 , OH, y Cl, así como también la estabilización de un grupo H (o Cl) y un OH en la misma molécula.

En general, no existe una diferencia estructural relevante entre los galoxanos y los alumoxanos análogos informados por nuestro grupo de investigación. Las diferencias más significativas se observaron en términos de su reactividad, lo cual está ligado directamente a la acidez del centro metálico. Se observó que la acidez de Brønsted del hidrógeno O-H en el galoxano [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})$] (**2**) permite su participación en reacciones ácido base con amiduros del grupo 4, mientras que el mismo grupo presente en el alumoxano [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})$] (**I**) muestra cierto carácter de tipo básico. También se observó que los enlaces M-H tanto en $^{\text{Me}}\text{LGaH}_2$ (**4**) como en [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})$] (**6**) muestran un carácter más covalente limitando su reactividad y contrastando con la reactividad de los hidruros de aluminio $^{\text{Me}}\text{LAlH}_2$ y [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})$] (**II**). Finalmente, la reacción con complejos de borano permitió concluir acerca de la estabilidad superior del puente Ga-O-Ga en relación al puente Al-O-Al, además se observó la preferencia hacia la formación de anillos de seis miembros para Ga y de ocho miembros para Al.

Cuando se tiene el mismo centro metálico y la diferencia es la presencia del puente *oxo* entre los centros se observa la activación de los grupos funcionales unidos a estos metales. En este sentido, se determinó un incremento de reactividad en el enlace Ga-H presente en el galoxano **6** respecto a aquéllos en **4**. De hecho, se concluyó que el compuesto $^{\text{Me}}\text{LGaH}_2$ (**4**) constituye un subproducto termodinámico de las reacciones en donde hubo la presencia de alguna fuente de hidruros.

Respecto a la síntesis no exitosa del galoxano con grupos terminales hidrógeno sulfuro [$\{\text{MeLGa(SH)}\}_2(\mu\text{-O})$], se concluye que el átomo de galio posee una marcada preferencia hacia la formación del puente sulfuro sobre la conservación del grupo funcional SH, e incluso sobre el puente Ga-O-Ga, lo cual nuevamente contrasta con lo observado cuando se trata de aluminio. La persistencia del puente Ga-S-Ga sobre el Ga-O-Ga observado en la reactividad con boranos puede racionalizarse en términos de la mayor polarizabilidad del átomo de azufre comparado con el oxígeno, lo cual conduce a enlaces Ga-E (E =O, S) con mayor carácter covalente. Como consecuencia de lo anterior se observó también un aumento en la acidez del hidrógeno de los grupos terminales OH.

Finalmente, el presente trabajo mostró que existe una complejidad sintética superior para acceder a sistemas moleculares funcionalizados de galio análogos a los correspondientes para su congénere más ligero, el aluminio. Con estos resultados se hace una contribución concerniente a estrategias de síntesis de galoxanos y compuestos moleculares de galio y su uso como metaloligantes quelatantes.

7. PARTE EXPERIMENTAL

7.1. Procedimientos generales

Todos los compuestos fueron sintetizados y manipulados bajo una atmósfera libre de oxígeno y humedad (N_2), utilizando técnicas Schlenk y caja de guantes. Los disolventes utilizados se secaron utilizando el Sistema de Purificación de Disolventes MBraun. Para secar el C_6D_6 se utilizó una aleación Na/K (1:2) y posteriormente se destiló bajo vacío utilizando una línea Swagelok. Para secar el $CDCl_3$ se utilizó P_2O_5 .

Los espectros de RMN se obtuvieron utilizando un espectrómetro Bruker Avance III 300 MHz. Los desplazamientos químicos para los núcleos 1H se encuentran referenciados a los hidrógenos residuales en el disolvente deuterado, mientras que para ^{11}B y ^{19}F se encuentran referenciados a C_6F_6 y $Et_2O \cdot BF_3$, respectivamente. Los espectros de IR se obtuvieron utilizando un espectrómetro Bruker Alpha FT-IR (ATR, diamante) en una caja de guantes en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} . Los espectros de masas (IE) se obtuvieron utilizando un equipo Shimadzu GCMS-QP2010 Plus. Los análisis elementales (C, H, N, S) fueron realizados con un analizador Elementar MicroVARI0 Cube. Los puntos de fusión fueron determinados en capilares sellados utilizando un aparato Büchi B-540 Melting Point.

Los estudios cristalográficos para los compuestos **1–7**, **9–17**, **19–22**, **24**, **25**, **26**, **28** y **34** se realizaron utilizando un difractómetro Bruker SMART APEX DUO de tres ciclos equipado con un detector Apex CCD utilizando la fuente de radiación $MoK\alpha$ (Microfuente de tubo sellado con monocromador de grafito) a 173 K. Los datos fueron colectados por medio de barridos omega, integrados utilizando el programa SAINT y se les aplicó una corrección por absorción semiempírica (SADABS).¹⁵⁰ Las estructuras fueron resueltas por métodos directos (SHELXS), y refinados utilizando una matriz completa de mínimos cuadrados sobre F^2 con SHELXL-97¹⁵¹ utilizando el programa SHELEXLE GUI.¹⁵² Los factores R y R_w , así como los indicadores GoF están basados en F^2 . Todos los átomos diferentes a hidrógeno se refinaron anisotrópicamente. Los átomos de hidrógeno fueron colocados en las posiciones geométricas idealizadas y refinadas con U_{iso} , mientras que los átomos de hidrógeno de los grupos H, OH y SH fueron localizados a partir de la diferencia en el mapa de

densidad electrónica y refinados isotrópicamente. Los datos cristalográficos y los detalles del refinamiento para los compuestos 1–7, 9–17, 19–22, 24, 25, 26, 28 y 34 se encuentran tabulados en la Sección 8.1.

7.2. Reactivos utilizados

El ligante ${}^{\text{Me}}\text{LH}$,¹⁵³ 1,3-di-terbutylimidazol-2-ilideno,⁵⁰ $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$,¹⁵⁴ AlH_3NMe_3 ,¹⁵⁵ Me_3SnF ,¹⁵⁶ [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Al}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})$] (**1**),⁶ $\text{Li}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]$ ¹⁵⁷ y “GaI”¹³⁵ fueron sintetizados de acuerdo a los procedimientos informados en la literatura. Los demás reactivos fueron adquiridos en Sigma-Aldrich y se utilizaron si previa purificación.

7.3. Síntesis de los compuestos

7.3.1. Preparación de ${}^{\text{Me}}\text{LGaCl}_2$ (1**).** A una solución de ${}^{\text{Me}}\text{LH}$ (2.00 g, 5.94 mmol) en dietil éter (20 mL) a -79°C se le adicionó gota a gota una solución de ${}^n\text{BuLi}$ (2.5 M en hexanos, 2.39 mL, 5.98 mmol). Después de 1 h bajo agitación a temperatura ambiente, se le adicionó a la mezcla de reacción una solución de GaCl_3 (1.05g, 5.9 mmol) en dietil éter (20 mL) a -79°C , y se mantuvo en agitación por 2 h a temperatura ambiente. La solución resultante se filtró utilizando celita, y se removió el disolvente usando vacío. El sólido amarillo se lavó con hexano (3 X 3 mL). Rendimiento 84 % (2.36 g). P.f. 219°C . RMN ${}^1\text{H}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm, 25°C): δ 1.82 (s, 6H, CH_3), 2.27 (s, 6H, $p\text{-Ar-CH}_3$), 2.28 (s, 12H, $o\text{-Ar-CH}_3$), 5.21 (s, 1H, $\gamma\text{-CH}$), 6.92 ppm (s, 4H, $m\text{-Ar-H}$). RMN ${}^{13}\text{C}$ (75.58 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 18.9 (CH_3), 21.0 ($p\text{-Ar-CH}_3$), 23.4 ($o\text{-Ar-CH}_3$), 96.6 ($\gamma\text{-CH}$), 129.7 ($o\text{-Ar-C}$), 133.6 ($p\text{-Ar-C}$), 136.7 ($m\text{-Ar-C}$), 138.3 ($i\text{-Ar-C}$), 171.4 ppm (C=N). IR(ATR) $\tilde{\nu}$ 1538 cm^{-1} (C=N). EM-IE (70 eV) m/z : 474 [M^+]. Análisis elemental (%) calc para $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{Ga}_2\text{N}_2$ (472.12): C, 58.27 H 6.17, N 5.91; enc: C 70.1, H 7.3, N 6.3.

7.3.2. Preparación de [$\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})$] (2**).** En un matraz Schlenk se colocó el compuesto **1** (0.5 g, 1.05 mmol), 1,3-di-terbutylimidazol-2-ilideno (0.42 g, 2.37 mmol) y tolueno (20 mL). Se adicionó lentamente a -79°C una solución de agua (1.0 M, 1.84 mmol) en THF. Se dejó que la

mezcla de reacción alcanzará la temperatura ambiente y se mantuvo bajo agitación durante 4 h, después de este tiempo, el material insoluble se filtró y los disolvente se evaporaron utilizando vacío. El sólido blanco obtenido se lavó con hexano frío (2 X 5 mL) y se secó al vacío. Rendimiento 85 % (0.38 g). P.f. 279 °C. RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ -1.09 (s, 1H, OH), 1.41 (s, 6H, CH_3), 1.97 (s, 6H, $p\text{-Ar-CH}_3$), 2.25, 2.43 (s, 12H, $o\text{-Ar-CH}_3$), 4.66 (s, 1H, $\gamma\text{-CH}$), 6.76, 6.85 ppm (s, 4H, $m\text{-Ar-H}$). RMN ^{13}C (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 18.3 (CH_3), 19.0 ($p\text{-Ar-CH}_3$), 21.0 22.4 ($o\text{-Ar-CH}_3$), 94.4 ($\gamma\text{-CH}$), 129.3, 129.6 ($m\text{-Ar-C}$), 134.4, 134.6 ($o\text{-Ar-C}$), 135.2 ($p\text{-Ar-C}$), 141.6 ($i\text{-Ar-C}$), 168.5 ppm (C=N). IR(ATR) $\tilde{\nu}$ 3623 cm^{-1} (GaO-H). EM-IE (70 eV) m/z : 855 [$\text{M}^+\text{-H}$]. Análisis elemental (%) calc para $\text{C}_{46}\text{H}_{60}\text{Ga}_2\text{N}_4\text{O}_3$ (856.42): C 64.51, H 7.06, N 6.54; enc: C 64.53, H 6.97, N 6.52.

7.3.3. Preparación de [$\{\text{MeLGa(Cl)}\}_2(\mu\text{-O})$] (3). Se utilizó una modificación del procedimiento informado para la síntesis de [$\{\text{LAl(Cl)}\}_2(\mu\text{-O})$] (L = $\text{HC}[(\text{CMe})\text{N}(\text{Me})_2]^-$).⁸³ A una solución de **1** (1.0 g, 2.1 mmol) en THF (30 mL) se le adicionó Ag_2O (0.24 g, 1.05 mmol) a temperatura ambiente. Se mantuvo la mezcla de reacción a reflujo por 48 h, y posteriormente la solución amarilla se filtró utilizando celita. Se evaporó el disolvente al vacío y el sólido blanco residual se lavó con hexano (2 X 5 mL). Rendimiento 77 % (0.73 g). P.f. 345 °C (desc). RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 1.58 (s, 6H, CH_3), 1.67 (s, 6H, $p\text{-Ar-CH}_3$), 2.15, 2.31 (s, 12H, $o\text{-Ar-CH}_3$), 4.91 (s, 1H, $\gamma\text{-CH}$), 6.64, 6.88 ppm (s, 4H, $m\text{-Ar-H}$). RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 18.1 (CH_3), 19.0 ($p\text{-Ar-CH}_3$), 20.9, 22.9 ($o\text{-Ar-CH}_3$), 95.8 ($\gamma\text{-CH}$), 128.7, 129.3 ($m\text{-Ar-C}$), 133.5, 134.2 ($o\text{-Ar-C}$), 135.0 ($p\text{-Ar-C}$), 140.2 ($i\text{-Ar-C}$), 169.0 ppm (C=N). IR(ATR) $\tilde{\nu}$ 1534 cm^{-1} (C=N). EM-IE (70 eV) m/z : 545 [$\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{Ga}_2\text{O}$] $^+$. Análisis elemental (%) calc para $\text{C}_{46}\text{H}_{58}\text{Cl}_2\text{Ga}_2\text{N}_2\text{O}$ (893.33): C, 61.85 H 6.54, N 6.27; enc: C 61.63, H 6.38, N 6.16.

7.3.4. Preparación de $^{\text{Me}}\text{LGaH}_2$ (4). Una solución 0.7 M de $\text{AlH}_3\cdot\text{NMe}_3$ (5.6 mL, 3.9 mmol) en tolueno fue adicionada a una suspensión de **3** (1.0 g, 1.12 mmol) en tolueno a -79 °C. La solución se mantuvo bajo agitación durante 12 h y después se filtró. Los materiales volátiles fueron removidos bajo vacío, y el residuo oleoso se lavó con pentano frío (2 X 3 mL) quedando un sólido incoloro microcristalino. Rendimiento 70 % (0.63 g). P.f. 149 °C (desc). RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , ppm, 25

°C): δ 1.51 (s, 6H, CH₃), 2.10 (s, 6H, *p*-Ar-CH₃), 2.30 (s, 12H, *o*-Ar-CH₃), 4.69 (s, 1H, γ -CH), 5.26 (s, 2H, Ga-H), 6.74 ppm (s, 4H, *m*-Ar-H). RMN ¹³C (75 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 16.1 (CH₃), 18.7 (*p*-Ar-CH₃), 20.0 (*o*-Ar-CH₃), 91.8 (γ -CH), 127.6 (*o*-Ar-C), 130.8 (*p*-Ar-C), 133.1 (*m*-Ar-C), 139.5 (*i*-Ar-C), 165.4 ppm (C=N). IR(ATR) $\tilde{\nu}$ 1836, 1876 cm⁻¹ (Ga-H₂). EM-IE (70 eV) *m/z*: 403 [M⁺-H]. Análisis elemental (%) calc para C₂₃H₃₁Ga₂N₂ (405.23): C, 68.17, H 7.71, N 6.91; enc: C 68.17, H 7.74, N 6.90.

7.3.5. Preparación de ^{Me}LGaF₂ (5). En un Schlenk de 100 mL se colocó el Me₃SnF (0.135 g, 0.73 mmol) y el compuesto 4 (0.1 g, 0.24 mmol). El sistema se introdujo en un baño de nitrógeno líquido y se adicionaron 20 mL de tolueno. Una vez congelado el disolvente, se retiró el baño frío y se dejó que la reacción alcanzara la temperatura ambiente bajo flujo de nitrógeno. La mezcla de reacción se mantuvo bajo agitación durante 16 h después de las cuales se filtró la solución y se evaporó el disolvente utilizando vacío. El sólido residual blanco se lavó con hexano (3 X 3 mL). Rendimiento 59 % (0.062 g). P.f. 168 °C. RMN ¹H (300 MHz, C₆D₆, ppm, 25 °C): δ 1.49 (s, 6H, CH₃), 2.09 (s, 6H, *p*-Ar-CH₃), 2.49 (s, 12H, *o*-Ar-CH₃), 4.81 (s, 1H, γ -CH), 6.74 ppm (s, 4H, *m*-Ar-H). RMN ¹³C (75 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 18.2 (CH₃), 20.8 (*p*-Ar-CH₃), 22.2 (*o*-Ar-CH₃), 95.6 (γ -CH), 129.4 (*o*-Ar-C), 131.7 (*p*-Ar-C), 135.8 (*m*-Ar-C), 140.7 (*i*-Ar-C), 168.9 ppm (C=N).

7.3.6. Preparación de [^{Me}LGa(H)]₂(μ -O) (6). Una mezcla del compuesto 2 (0.25 g, 0.29 mmol) y la sal Li[N(SiHMe₂)₂] (0.10 g, 0.71 mmol) se colocó en un baño de nitrógeno líquido y se adicionaron 20 mL de tolueno. Una vez congelado el disolvente, se retiró el baño frío y se dejó que la mezcla de reacción alcanzara la temperatura ambiente bajo flujo de nitrógeno. La reacción se mantuvo en agitación durante 16 h, se filtró y todos los compuestos volátiles se removieron bajo vacío. El residuo amarillo se lavó con pentano frío (3 X 1 mL), dando como resultado un sólido blanco microcristalino. Rendimiento 87 % (0.21 g). P.f. °C. RMN ¹H (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 1.49 (s, 6H, CH₃), 2.18 (s, 6H, *p*-Ar-CH₃), 2.19 (s, 12H, *o*-Ar-CH₃), 4.62 (s, 1H, Ga-H), 4.70 (s, 1H, γ -CH), 6.76, 6.79 ppm (s, 4H, *m*-Ar-H). RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 18.4 (CH₃), 18.6 (*p*-Ar-CH₃), 20.8, 22.3 (*o*-Ar-CH₃), 93.9 (γ -CH), 128.9, 129.4 (*m*-Ar-C), 132.3, 134.3 (*o*-Ar-C),

134.8 (*p*-Ar-C), 142.1 (*i*-Ar-C), 166.7 ppm (C=N). IR(ATR) $\tilde{\nu}$ 1872 cm⁻¹ (Ga-H). EM-IE (70 eV) m/z : 823 [M⁺-H].

7.3.7. Aislamiento de [$\{^{\text{Me}}\text{LGa}\}_2(\mu\text{-O})\}\{\mu\text{-O}\}_2\{\text{SiMe}_2\}$] (7). Se aislaron cristales de las paredes del filtro durante de la purificación del compuesto **6** (*vide supra*) después de las 16 h de reacción. Se caracterizó el compuesto por medio de estudios de difracción de rayos X de monocristal y RMN de ¹H. P.f. 205 °C. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 0.41 (s, 3H, Si-(CH₃)₂), 1.41 (s, 6H, CH₃), 1.76, 2.39 (s, 12H, *o*-Ar-CH₃), 1.96 (s, 6H, *p*-Ar-CH₃), 4.91 (s, 1H, γ -CH), 6.67, 6.78 ppm (s, 4H, *m*-Ar-H).

7.3.8. Preparación de [$\{^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{F})\}_2(\mu\text{-O})$] (8). En un Schlenk de 100 mL se colocó el Me₃SnF (0.05 g, 0.27 mmol) y el compuesto **6** (0.1 g, 0.12 mmol). El sistema se introdujo en un baño de nitrógeno líquido. Se adicionaron 20 mL de tolueno, y una vez congelado el disolvente, se retiró el baño frío y se dejó que la reacción alcanzara la temperatura ambiente bajo flujo de nitrógeno. La mezcla de reacción se mantuvo bajo agitación durante 16 h después de las cuales se filtró y posteriormente se llevó a sequedad bajo vacío. El residuo se lavó con pentano (2 X 3 mL) dando un sólido blanco. Rendimiento 52 % (0.054 g). P.f. 280 °C. RMN ¹H (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 1.39 (s, 6H, CH₃), 1.90 (s, 6H, *p*-Ar-CH₃), 2.27, 2.40 (s, 12H, *o*-Ar-CH₃), 5.69 (s, 1H, γ -CH), 6.76, 6.90 ppm (s, 4H, *m*-Ar-H).

7.3.9. Preparación de $^{\text{Me}}\text{LGa}^n\text{Bu}_2$ (9). A una solución de $^{\text{Me}}\text{LGaCl}_2$ (**1**) (0.25 g, 0.53 mmol) en 20 mL de THF a -79 °C, se le adicionó gota a gota la solución de ⁿBuLi (2.5 M en hexanos, 1.05 mmol, 0.42 mL). Después de la adición, se retiró el baño frío y la reacción se mantuvo bajo agitación durante 16 h a 25 °C. Se filtro la solución, se llevó a sequedad. Se obtuvo un sólido amarillo claro extremadamente soluble en hexano y pentano. RMN ¹H (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 1.11 [t, 6H, Ga-(CH₂)₃CH₃], 1.59 [m, 4H, Ga-(CH₂)₂CH₂CH₃], 1.63 (s, 6H, CH₃), 1.78 (q, 4H, Ga-CH₂CH₂CH₂CH₃), 2.0 (s, 12H, *o*-Ar-CH₃), 2.29 (s, 6H, *p*-Ar-CH₃), 3.92 [m, 4H, Ga-CH₂(CH₂)₂CH₃], 4.60 (s, 1H, γ -CH), 6.90 ppm (s, 4H, *m*-Ar-H).

7.3.10. Preparación de $[\{({}^{\text{Me}}\text{LGa})_2(\mu\text{-O})\}(\mu\text{-O})_2\{\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2\}]$ (10). A una solución de $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ (0.08 g, 0.35 mmol) en tolueno (10 mL) se le agregó gota a gota a una solución de **2** (0.25 g, 0.29 mmol) en tolueno (10 mL) a -79 °C. Se dejó que la mezcla de reacción alcanzara la temperatura ambiente y después de permanecer bajo agitación por 2 h, se filtró y se llevó a sequedad al vacío. El residuo blanco se lavó con pentano frío (2 X 5 mL) y se secó utilizando vacío. Rendimiento 64 % (0.18 g). P.f. 253 °C. RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 1.29 (s, 6H, CH_3), 1.95, 2.31 (s, 12H, *o*-Ar- CH_3), 2.30 (s, 6H, *p*-Ar- CH_3), 3.13 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 4.77 (s, 1H, $\gamma\text{-CH}$), 6.70, 6.83 ppm (s, 4H, *m*-Ar- H). RMN ^{13}C (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 18.5 (CH_3), 19.1, 22.9 (*o*-Ar- CH_3), 21.1 (*p*-Ar- CH_3), 45.9 [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 96.9 ($\gamma\text{-CH}$), 129.4, 130.1 (*m*-Ar-C), 133.7, 134.3 (*o*-Ar-C), 134.4 (*p*-Ar-C), 142.5 (*i*-Ar-C), 169.5 ppm (C=N). EM-IE (70 eV) m/z : 990 [$\text{M}^+\text{-H}$]. Análisis elemental (%) calc para $\text{C}_{50}\text{H}_{70}\text{Ga}_2\text{N}_6\text{O}_3\text{Ti}$ (990.44): C 60.63, H 7.12, N 8.49; enc: C 60.61, H 7.07, N 8.41.

7.3.11. Preparación de $[\{({}^{\text{Me}}\text{LGa})_2(\mu\text{-O})\}(\mu\text{-O})_2\{\text{Zr}(\text{NEt}_2)_2\}]$ (11). El compuesto **10** se sintetizó utilizando el mismo procedimiento experimental descrito anteriormente para **9**, a partir de $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$ (0.13 g, 0.35 mmol) y **2** (0.25 g, 0.29 mmol). Rendimiento 55 % (0.17 g). P.f. 217 °C. RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 1.30 [t, 6H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 1.31 (s, 6H, CH_3) 1.97, 2.32 (s, 12H, *o*-Ar- CH_3), 2.31 (s, 6H, *p*-Ar- CH_3), 3.18 [q, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 4.76 (s, 1H, $\gamma\text{-CH}$), 6.73, 6.87 ppm (s, 4H, *m*-Ar- H). RMN ^{13}C (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 16.6 [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 18.6 (CH_3), 19.1, 23.0 (*o*-Ar- CH_3), 21.2 (*p*-Ar- CH_3), 46.1 [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 97.0 ($\gamma\text{-CH}$), 129.4, 130.1 (*m*-Ar-C), 133.9, 134.2 (*o*-Ar-C), 134.3 (*p*-Ar-C), 142.6 (*i*-Ar-C), 169.4 ppm (C=N). EM-IE (70 eV) m/z : 1017 [$\text{M}^+\text{-NEt}_2$]. Análisis elemental (%) calc para $\text{C}_{54}\text{H}_{78}\text{Ga}_2\text{N}_6\text{O}_3\text{Zr}$ (1089.91): C 59.51, H 7.21, N 7.71; enc: C 60.05, H 7.19, N 7.63.

7.3.12. Preparación de $[\{({}^{\text{Me}}\text{LGa})_2(\mu\text{-O})\}(\mu\text{-O})_2\{\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2\}]$ (12). El compuesto **11** fue sintetizado utilizando el mismo procedimiento descrito anteriormente para **9**, a partir de $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ (0.16 g, 0.35 mmol) y **2** (0.25 g, 0.29 mmol). Rendimiento 62 % (0.21 g). P.f. 261 °C. RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 1.31 [t, 6H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 1.32 (s, 6H, CH_3) 1.97, 2.32 (s, 12H, *o*-Ar- CH_3), 2.31 (s, 6H, *p*-Ar- CH_3), 3.20 [q, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 4.77 (s, 1H, $\gamma\text{-CH}$), 6.73, 6.87 ppm (s,

4H, *m*-Ar-*H*). RMN ^{13}C (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 16.7 [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 18.6 (CH_3), 19.2, 23.0 (*o*-Ar- CH_3), 21.2 (*p*-Ar- CH_3), 47.0 [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 97.0 (γ -CH), 129.4, 130.0 (*m*-Ar-C), 133.9, 134.2 (*o*-Ar-C), 134.3 (*p*-Ar-C), 142.7 (*i*-Ar-C), 169.4 ppm ($\text{C}=\text{N}$). EM-IE (70 eV) m/z : 1032 [$\text{M}^+ - 2\text{NEt}_2$]. Análisis elemental (%) calc para $\text{C}_{54}\text{H}_{78}\text{Ga}_2\text{N}_6\text{O}_3\text{Hf}$ (1177.17): C 55.10, H 6.68, N 7.14; enc: C 55.26, H 6.46, N 6.97.

7.3.13. Preparación de [$\{\text{}^{\text{Me}}\text{LAl}(\mu\text{-O})(\text{}^n\text{BuOB})(\mu\text{-O})\}_2$] (13). La solución del complejo $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ (1 M en THF, 0.32 mL, 0.32 mmol) se adicionó a una solución de **I** (0.25 g, 0.32 mmol) en tolueno (20 mL) a -79 °C. Se dejó que la mezcla de reacción alcanzara la temperatura ambiente y se mantuvo en agitación durante 16 h. Después de este tiempo, la solución se filtró y se llevó a sequedad utilizando vacío. El residuo blanco obtenido se lavó con pentano frío (3 \times 2 mL). Rendimiento 52 % (0.080 g). P.f. 249 °C. RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 0.98 [t, 3H, B-O(CH_2) $_3$ CH $_3$], 1.44 (s, 6H, CH $_3$), 1.47 (m, 2H, B-OCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ CH $_3$), 2.23 (s, 12H, *o*-Ar-CH $_3$), 2.32 (s, 6H, *p*-Ar-CH $_3$), 3.77 [t, 1H, B-OCH $_2$ (CH $_2$) $_2$ CH $_3$], 4.84 (s, 1H, γ -CH), 6.84 ppm (s, 4H, *m*-Ar-*H*). RMN ^{13}C (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 14.3 [B-O(CH_2) $_3$ CH $_3$], 18.4 (CH $_3$), 21.6 (*o*-Ar-CH $_3$), 19.6 (*p*-Ar-CH $_3$), 22.1 [B-O(CH $_2$) $_2$ CH $_2$ CH $_3$], 34.8 (B-OCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ CH $_3$), 62.5 [B-OCH $_2$ (CH $_2$) $_2$ CH $_3$], 96.8 (γ -CH $_3$), 129.2 (*m*-Ar-C), 133.8 (*o*-Ar-C), 134.4 (*p*-Ar-C), 140.2 (*i*-Ar-C), 169.5 ppm ($\text{C}=\text{N}$). RMN ^{11}B (C_6D_6 , 25 °C): δ 17.5 ppm. EM-IE (70 eV) m/z : 952 [M^+]. Análisis elemental (%) calc para $\text{C}_{54}\text{H}_{76}\text{Al}_2\text{B}_2\text{N}_4\text{O}_6$ (952.79): C 68.07, H 8.04, N 5.88; enc: C 68.01, H 8.07, N 5.78.

7.3.14. Preparación de [$\{\text{}^{\text{Me}}\text{LGa}(\mu\text{-O})\}_2\{\text{BO}^n\text{Bu}\}$] (14). El compuesto **13** se sintetizó utilizando el mismo procedimiento experimental descrito para el compuesto **12**, partiendo de $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ (1 M en THF, 0.29 mL, 0.29 mmol) y **2** (0.25 g, 0.29 mmol). Rendimiento 44 % (0.12 g). P.f. 242.7 °C. RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 1.05 [t, 3H, B-O(CH_2) $_3$ CH $_3$], 1.29 (s, 6H, CH $_3$), 1.58 [m, 1H, B-O(CH $_2$) $_2$ CH $_2$ CH $_3$], 1.72 (q, 1H, B-OCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ CH $_3$), 2.06, 2.29 (s, 12H, *o*-Ar-CH $_3$), 2.24 (s, 6H, *p*-Ar-CH $_3$), 3.96 [t, 1H, B-OCH $_2$ (CH $_2$) $_2$ CH $_3$], 4.71 (s, 1H, γ -CH), 6.62, 6.83 ppm (s, 4H, *m*-Ar-*H*). RMN ^{13}C (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 14.3 [B-O(CH_2) $_3$ CH $_3$], 18.0 (CH $_3$), 18.1, 22.4 (*o*-Ar-CH $_3$), 20.9 (*p*-Ar-CH $_3$), 22.1 [B-O(CH $_2$) $_2$ CH $_2$ CH $_3$], 35.0 (B-OCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ CH $_3$),

62.6 [B–OCH₂(CH₂)₂CH₃], 95.6 (γ -CH₃), 129.1, 129.6 (*m*-Ar–C), 133.3, 134.1 (*o*-Ar–C), 133.8 (*p*-Ar–C), 141.4 (*i*-Ar–C), 169.3 ppm (C=N). RMN ¹¹B (C₆D₆, 25 °C): δ 23.2 ppm. EM-IE (70 eV) *m/z*: 938 [*M*⁺–H]. Análisis Elemental (%) calc para C₅₀H₆₇BGa₂N₄O₄ (938.35): C 64.00, H 7.20, N 5.97; enc: C 64.09, H 7.21, N 5.82.

7.3.15. Preparación de [^{Me}LGa}{ μ -O}₂{(BOⁿBu)₂(μ -O)}] (15). El compuesto **14** fue sintetizado utilizando el mismo procedimiento experimental descrito anteriormente para **12** y **13**, partiendo de BH₃·THF (1 M en THF, 2.33 mL, 2.33 mmol) y **2** (0.25 g, 0.29 mmol). Rendimiento 54 % (0.097 g). P.f. 127 °C. RMN ¹H (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 0.83 [t, 3H, B–O(CH₂)₃CH₃] 1.30 [m, 1H, B–O(CH₂)₂CH₂CH₃], 1.43 (s, 6H, CH₃), 1.48 (q, 1H, B–OCH₂CH₂CH₂CH₃), 2.02 (s, 12H, *o*-Ar–CH₃), 2.33 (s, 6H, *p*-Ar–CH₃), 3.87 [t, 1H, B–OCH₂(CH₂)₂CH₃], 4.75 (s, 1H, γ -CH), 6.72 ppm (s, 4H, *m*-Ar–H). RMN ¹³C (75 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 14.1 [B–O(CH₂)₃CH₃], 18.3 (CH₃), 20.8 (*o*-Ar–CH₃), 19.5 (*p*-Ar–CH₃), 22.3 [B–OCH₂)₂CH₂CH₃], 34.4 (B–OCH₂CH₂CH₂CH₃), 62.7 [B–OCH₂(CH₂)₂CH₃], 95.6 (γ -CH₃), 129.8 (*m*-Ar–C), 133.4 (*o*-Ar–C), 136.5 (*p*-Ar–C), 139.0 (*i*-Ar–C), 171.3 ppm (C=N). RMN ¹¹B (C₆D₆, 25 °C): δ 20.2 ppm. EM-IE (70 eV) *m/z*: 618 [*M*⁺–CH₃]. Análisis elemental (%) calc para C₃₂H₅₀B₂GaN₂O₅ (634.09): C 60.61, H 7.95, N 4.42; enc: C 60.00, H 7.73, N 4.38.

7.3.16. Preparación de [^{Me}LAl(μ -O)(BH)(μ -O)}₂] (16). A una solución de **I** (0.25 g, 0.32 mmol) en tolueno (20 mL) a –79 °C se le adicionó una solución del aducto de borano BH₃·SMe₂ (2 M en THF, 0.64 mL, 1.29 mmol). Para el aislamiento del compuesto **15**, se utilizó el mismo procedimiento experimental descrito para **12**. Rendimiento 48 % (0.062 g). P.f. 368 °C. RMN ¹H (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 1.41 (s, 6H, CH₃), 2.20 (s, 12H, *o*-Ar–CH₃), 2.31 (s, 6H, *p*-Ar–CH₃), 4.83 (s, 1H, γ -CH), 6.79 ppm (s, 4H, *m*-Ar–H). RMN ¹³C (75 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 18.2 (CH₃), 21.0 (*o*-Ar–CH₃), 22.1 (*p*-Ar–CH₃), 96.7 (γ -CH₃), 129.3 (*m*-Ar–C), 133.8 (*o*-Ar–C), 134.5 (*p*-Ar–C), 139.9 (*i*-Ar–C), 169.7 ppm (C=N). RMN ¹¹B (C₆D₆, 25 °C): δ 30.2 ppm. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 2393 (B–H) cm⁻¹. EM-IE (70 eV) *m/z*: 807 [*M*⁺–H].

7.3.17. Preparación de $[\{^{\text{Me}}\text{LAl}([\text{(Me)}_4\text{C}_2\text{O}_2]\text{BO})(\mu\text{-OH})\}_2]$ (17). A una solución del alumoxano **I** (0.25 g, 0.32 mmol) en 20 mL de tolueno se le adicionó el borano HB[Pin] (0.046 mL, 0.32 mmol) utilizando un baño frío de -79 °C. Después de la adición se dejó que la mezcla de reacción alcanzara la temperatura ambiente y se mantuvo en agitación por 16 h. Se observó la formación de un sólido blanco insoluble en el seno de la reacción que se aisló y se lavó con hexano (3 X 5 mL). Todos los disolventes se evaporaron utilizando vacío. Rendimiento 33 % (0.056 g). P.f. 207 °C. RMN ^1H Monómero (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 0.65 (s, 1H, OH), 1.01 (s, 12H, $\text{C}_2\text{O}_2(\text{CH}_3)_4$), 1.71 (s, 6H, CH_3), 2.23 (s, 6H, *p*-Ar- CH_3), 2.26 (s, 12H, *o*-Ar- CH_3), 5.14 (s, 1H, γ -CH), 6.87 (s, 4H, *m*-Ar-H). RMN ^1H Dímero (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 1.12 (s, 12H, $\text{C}_2\text{O}_2(\text{CH}_3)_4$), 1.29 (s, 6H, CH_3), 1.36 (s, 1H, *m*-OH), 1.79, 2.36 (s, 12H, *o*-Ar- CH_3), 1.94 (s, 6H, *p*-Ar- CH_3), 4.96 (s, 1H, γ -CH), 6.54, 6.74 (s, 4H, *m*-Ar-H). NMR ^{11}B (C_6D_6 , 25 °C): δ 19.7 ppm. EM-IE (70 eV) m/z : 1023 [M^+ -OH]. Análisis elemental (%) calc para $\text{C}_{58}\text{H}_{84}\text{Al}_2\text{B}_2\text{N}_4\text{O}_8$ (1040.89): C 66.93, H 8.13, N 5.38; enc: C 67.05, H 7.97, N 5.24.

7.3.18. Preparación de $[\{^{\text{Me}}\text{LGa}([\text{(Me)}_4\text{C}_2\text{O}_2]\text{BO})\}_2(\mu\text{-O})]$ (18). Se adicionó borano HB[Pin] (0.033 mL, 0.22 mmol) a una solución del galoxano **2** (0.1 g, 0.11 mmol) en tolueno (20 mL) a -79 °C. Se dejó que la mezcla de reacción alcanzara la temperatura ambiente y se mantuvo bajo agitación por 16 h. La solución se filtró y se llevó a sequedad utilizando vacío. El sólido residual transparente resultó altamente soluble en hexano y pentano frío. Rendimiento 81 % (0.11 g). P.f. 58 °C. NMR ^1H (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 0.96 (s, 12H, $\text{C}_2\text{O}_2(\text{CH}_3)_4$), 1.48 (s, 6H, CH_3), 2.10, 2.46 (s, 12H, *o*-Ar- CH_3), 2.14 (s, 6H, *p*-Ar- CH_3), 4.77 (s, 1H, γ -CH), 6.70, 6.76 (s, 4H, *m*-Ar-H). NMR ^{13}C (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 17.0 (CH), 17.5, 21.0 (*o*-Ar- CH_3), 19.5 (*p*-Ar- CH_3), 23.6 [$\text{C}_2\text{O}_2(\text{CH}_3)_4$], 78.8 [$\text{C}_2\text{O}_2(\text{CH}_3)_4$], 93.7 (γ - CH_3), 128.1, 128.6 (*m*-Ar-C), 130.7, 133.3 (*o*-Ar-C), 134.1 (*p*-Ar-C), 139.5 (*i*-Ar-C), 167.1 ppm (C=N). NMR ^{11}B (C_6D_6 , 25 °C): δ 21.8 ppm.

7.3.19. Preparación de $^{\text{Me}}\text{LGaMe}_2$ (19). Se adicionó una solución de GaMe_3 (1.0 M en tolueno, 6.0 mL, 6 mmol) a una solución de $^{\text{Me}}\text{LH}$ (2.0 g, 6.0 mmol) en tolueno (10 mL) a temperatura ambiente. Después de terminar el desprendimiento de metano, la solución se mantuvo en agitación por 2 h. Se filtró la solución amarilla obtenida y todos los disolventes se evaporaron utilizando vacío.

Después de lavar el residuo con pentano (2 X 3 mL) se obtuvo un sólido blanco. Rendimiento 89 % (2.31 g). P.f. 97 °C. RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , ppm, 25 °C): δ -0.67 (s, 6H, GaCH_3), 1.68 (s, 6H, CH_3), 2.20 (s, 6H, *p*-Ar- CH_3), 2.28 (s, 12H, *o*-Ar- CH_3), 4.85 (s, 1H, γ -CH), 6.89 ppm (s, 4H, *m*-Ar-H). RMN ^{13}C (75 MHz, C_6C_6 , 25 °C): δ -6.90 (GaCH_3), 18.5 (CH_3), 20.8 (*p*-Ar- CH_3), 22.8 (*o*-Ar- CH_3), 94.0 (γ -CH), 129.4 (*m*-Ar-C), 132.9 (*o*-Ar-C), 134.4 (*p*-Ar-C), 141.9 (*i*-Ar-C), 171.4 ppm (C=N). EM-IE (70 eV) *m/z*: 417 [M^+ - CH_3]. Análisis elemental (%) calc para $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{Ga}_2\text{N}_2$ (432.21): C, 69.30 H 8.14, N 6.47; enc: C 69.21, H 8.12, N 6.39.

7.3.20. Preparación de $[\text{Me}^{\text{L}}\text{GaI}]_2$ (20). A una solución de $\text{Me}^{\text{L}}\text{H}$ (1.88 g, 5.65 mmol) en hexano (30 mL) se le adicionó $^n\text{BuLi}$ (2.5 M en hexanos, 2.26 mL, 5.65 mmol) gota a gota a -79 °C. La reacción se mantuvo bajo agitación durante 4 h. Después de ese tiempo, la solución se agregó a una suspensión de “GaI” (2 g, 10 mmol) en tolueno (20 mL). La mezcla de reacción se mantuvo en agitación por 16 h. La reacción se filtró con celita y se llevó a sequedad. El sólido amarillo residual se lavó con hexano (3 X 5 mL) y se removió el disolvente utilizando vacío. Rendimiento 82 % (2.44 g). P.f. 233 °C. RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 1.31 (s, 6H, CH_3), 1.67 (s, 6H, *p*-Ar- CH_3), 2.22, 2.47 (s, 12H, *o*-Ar- CH_3), 5.15 (s, 1H, γ -CH), 6.74, 6.81 ppm (s, 4H, *m*-Ar-H). RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 19.7 (CH_3), 20.8 (*p*-Ar- CH_3), 22.9, 23.9 (*o*-Ar- CH_3), 100.1 (γ -CH), 129.1, 130.9 (*m*-Ar-C), 132.9, 135.3 (*o*-Ar-C), 136.3 (*p*-Ar-C), 143.0 (*i*-Ar-C), 168.4 ppm (C=N). EM-IE (70 eV) *m/z*: 529 [$\frac{1}{2}\text{M}$] $^+$. Análisis elemental (%) calc para $\text{C}_{46}\text{H}_{58}\text{Ga}_2\text{I}_2\text{N}_4$ (1060.23): C 52.11, H 5.51, N 5.28; enc: C 52.90, H 5.57, N 5.06.

7.3.21. Preparación de $[\{\text{Me}^{\text{L}}\text{Ga}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-S})]$ (21). En un Schlenk de 100 mL se pesó Na° (0.048 g, 0.26 mmol) y S_8 (0.033 g, 0.01 mmol). El Schlenk se colocó en un baño frío (-79 °C) y se condensaron 3 mL de NH_3 anhidro (aproximadamente). Se dejó que la formación de Na_2S se llevara a cabo (5 min) y posteriormente se agregó una solución del compuesto **1** (0.25 g, 0.52 mmol) en THF (20 mL). Se retiró el baño frío, con las debidas precauciones de seguridad, y la mezcla de reacción se mantuvo bajo agitación durante 16 h. Se filtró y a la solución se le agregaron 2.1 mL de H_2O en THF (0.5 M) a -79 °C. Después de 16 h bajo agitación, la solución se filtró utilizando celita y se llevó a sequedad. El sólido obtenido se lavó con pentano (3 X 3 mL). Rendimiento 42 % (0.10 g). RMN ^1H

(300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ -0.46 (s, 1H, OH), 1.42 (s, 6H, CH₃), 2.22, 2.39 (s, 12H, *o*-Ar-CH₃), 2.25 (s, 6H, *p*-Ar-CH₃), 4.65 (s, 1H, γ -CH), 6.68, 6.84 ppm (s, 4H, *m*-Ar-H). RMN ¹H (300 MHz, Tolueno-d₈, 25 °C): δ -0.60 (s, 1H, OH), 1.42 (s, 6H, CH₃), 2.15, 2.32 (s, 12H, *o*-Ar-CH₃), 2.26 (s, 6H, *p*-Ar-CH₃), 4.63 (s, 1H, γ -CH), 6.63, 6.80 ppm (s, 4H, *m*-Ar-H). RMN ¹³C (75 MHz, Tolueno-d₈, 25 °C): δ 19.5 (CH₃), 19.7 (*p*-Ar-CH₃), 21.4, 23.0 (*o*-Ar-CH₃), 94.8 (γ -CH), 129.7, 129.9 (*m*-Ar-C), 134.5, 135.1 (*o*-Ar-C), 135.3 (*p*-Ar-C), 141.2 (*i*-Ar-C), 168.6 ppm (C=N). IR(ATR) $\tilde{\nu}$ 3612 cm⁻¹ (GaO-H).

7.3.22. Preparación de [^{Me}LGa(H)](μ -S)[^{Me}LGa(OH)] (22). En un Schlenk de 100 mL se colocaron 0.019 g de S₈ (0.060 mmol). Se colocó el Schlenk en un baño frío (-79 °C) y se condensaron 5 mL de NH₃ anhidro (aproximadamente). Una vez disuelto el azufre, se agregó una solución del compuesto **6** (0.25 g, 0.30 mmol) en tolueno (20 mL). Se retiró el baño frío y la mezcla de reacción se mantuvo bajo agitación durante 16 h. Se filtró la solución y se evaporaron los disolventes. El sólido blanco obtenido se lavó con pentano (3 X 2) y se llevó a sequedad. RMN ¹H (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ -1.08 (s, 1H, OH), 1.40 (s, 6H, CH₃), 2.10 (s, 6H, *p*-Ar-CH₃), 2.25, 2.45 (s, 12H, *o*-Ar-CH₃), 4.58 (s, 1H, γ -CH), 6.64, 6.80 ppm (s, 4H, *m*-Ar-H). $\tilde{\nu}$ 3623 cm⁻¹ (GaO-H). EM-IE (70 eV) *m/z*: 870 [M⁺-H].

7.3.23. Preparación de [^{Me}LGa(NH₂)₂]₂(μ -S)] (23). El compuesto **23** se sintetizó utilizando la misma metodología que la descrita para el compuesto **21**, descartando la adición de H₂O. La solución obtenida se filtró y se colocó a -5 °C de donde se aisló un sólido blanco microcristalino. Rendimiento 32 % (0.040 g). P.f. 248 °C (desc). RMN ¹H (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ -0.91 (s, 2H, NH₂), 1.42 (s, 6H, CH₃), 2.23, 2.33 (s, 12H, *o*-Ar-CH₃), 2.30 (s, 6H, *p*-Ar-CH₃), 4.64 (s, 1H, γ -CH), 6.69, 6.81 ppm (s, 4H, *m*-Ar-H). RMN ¹³C (75 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 19.1 (CH₃), 19.9 (*p*-Ar-CH₃), 21.0, 22.9 (*o*-Ar-CH₃), 94.3 (γ -CH), 129.3, 129.6 (*m*-Ar-C), 133.9, 134.6 (*o*-Ar-C), 134.8 (*p*-Ar-C), 141.7 (*i*-Ar-C), 167.7 ppm (C=N). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 3409 y 3323 cm⁻¹. EM-IE (70 eV) *m/z*: 870 [M⁺-H].

7.3.24. Preparación de $[\{\text{MeLGa}\}_2(\mu\text{-S})\{\mu\text{-O}\}_2\{\text{BO}^n\text{Bu}\}]$ (26). En un Schlenk de 100 mL se colocaron 0.01 g del compuesto **21** (0.011 mmol) y se le adicionaron 10 mL de tolueno. El sistema se colocó en un baño frío a $-79\text{ }^\circ\text{C}$ y se le adicionó lentamente la solución de $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ (1 M en THF, 0.45 mL, 0.44 mmol). La reacción se mantuvo bajo agitación durante 16 h, se filtró y se llevó a sequedad. El sólido blanco aislado se lavó con pentano frío (3 X 3 mL). Rendimiento 56 % (0.06 g). P.f. $311.0\text{ }^\circ\text{C}$. RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ 1.03 [t, 3H, B–O(CH₂)₃CH₃], 1.36 (s, 6H, CH₃), 1.54 [m, 1H, B–O(CH₂)₂CH₂CH₃], 1.59 (q, 1H, B–OCH₂CH₂CH₂CH₃), 2.12, 2.33 (s, 12H, *o*-Ar–CH₃), 2.26 (s, 6H, *p*-Ar–CH₃), 3.93 [t, 1H, B–OCH₂(CH₂)₂CH₃], 4.70 (s, 1H, γ -CH), 6.74, 6.83 ppm (s, 4H, *m*-Ar–H). RMN ^{13}C (75 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ 14.3 [B–O(CH₂)₃CH₃], 18.9 (CH₃), 19.5, 21.6 (*o*-Ar–CH₃), 20.3 (*p*-Ar–CH₃), 23.3 [B–O(CH₂)₂CH₂CH₃], 35.6 (B–OCH₂CH₂CH₂CH₃), 62.8 [B–OCH₂(CH₂)₂CH₃], 96.4 (γ -CH₃), 129.8, 130.2 (*m*-Ar–C), 133.3, 134.1 (*o*-Ar–C), 133.8 (*p*-Ar–C), 141.5 (*i*-Ar–C), 169.3 ppm (C=N). RMN ^{11}B (C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ 18.4 ppm.

7.3.25. Preparación de $[\{\text{MeLGa(H)}\}_2(\mu\text{-S})]$ (27). En un Schlenk de 100 mL se colocaron 0.25 g de el compuesto **23** (0.28 mmol) y se le adicionaron 25 mL de THF. El sistema se colocó en un baño frío de acetona ($-79\text{ }^\circ\text{C}$) y se le adicionó el complejo $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ (2 M en THF, 0.43 mL, 0.86 mmol). La reacción se mantuvo bajo agitación durante 16 h, se evaporó el disolvente y el sólido residual se lavó con pentano (3 X 3 mL). Rendimiento 76 % (0.17 g). P.f. $266\text{ }^\circ\text{C}$ (desc). RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ 1.43 (s, 6H, CH₃), 2.14, 2.29 (s, 12H, *o*-Ar–CH₃), 2.24 (s, 6H, *p*-Ar–CH₃), 4.60 (s, 1H, γ -CH), 4.69 (s, 1H, Ga–H), 6.67, 6.79 ppm (s, 4H, *m*-Ar–H). RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ 18.6 (CH₃), 19.7 (*p*-Ar–CH₃), 21.1, 22.6 (*o*-Ar–CH₃), 94.1 (γ -CH), 129.2, 129.8 (*m*-Ar–C), 132.5, 134.5 (*o*-Ar–C), 134.8 (*p*-Ar–C), 141.7 (*i*-Ar–C), 167.2 ppm (C=N). IR(ATR) $\tilde{\nu}$ 1872 cm^{-1} (Ga–H). EM–IE (70 eV) m/z : 838 [$\text{M}^+ - 2\text{H}$].

7.3.26. Preparación de $[\{\text{MeLGa}\}_2(\mu\text{-S})\{\mu\text{-O}\}_2\{\text{Ti(NMe}_2)_2\}]$ (28). En un Schlenk de 50 mL se colocaron 0.14 g de **21** (0.16 mmol) y se le adicionaron 10 mL de tolueno. El sistema se colocó en un baño frío a $-79\text{ }^\circ\text{C}$ y se le adicionó el $\text{Ti(NMe}_2)_4$ (0.046 g, 0.20 mmol) disuelto en 10 mL de tolueno a través de una cánula. La reacción se mantuvo en agitación durante 16 h y posteriormente se evaporó el disolvente. El producto blanco microcristalino se lavó con pentano frío (3 X 3 mL).

Rendimiento 68 % (0.11 g). P.f. 323 °C. RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 1.38 (s, 6H, CH_3), 2.16, 2.34 (s, 12H, $o\text{-Ar-CH}_3$), 2.30 (s, 6H, $p\text{-Ar-CH}_3$), 2.97 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 4.74 (s, 1H, $\gamma\text{-CH}$), 6.78, 6.80 ppm (s, 4H, $m\text{-Ar-H}$). EM-IE (70 eV) m/z : 918 [$\text{M}^+ - 2\text{NMe}_2$].

7.3.27. Preparación de $[\{({}^{\text{Me}}\text{LGa})_2(\mu\text{-S})\}(\mu\text{-O})_2\{\text{Zr}(\text{NEt}_2)_2\}]$ (29). El compuesto **29** se sintetizó utilizando las mismas condiciones experimentales descritas anteriormente para **28**, con la modificación de la adición del ligante **21** (0.10 g, 0.11 mmol) a la solución de $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$ (0.021 g, 0.055 mmol). Rendimiento 50 % (0.06 g). RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 1.22 [t, 6H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 1.38 (s, 6H, CH_3), 2.18, 2.35 (s, 12H, $o\text{-Ar-CH}_3$), 2.31 (s, 6H, $p\text{-Ar-CH}_3$), 3.05 [q, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 4.74 (s, 1H, $\gamma\text{-CH}$), 6.78, 6.83 ppm (s, 4H, $m\text{-Ar-H}$).

7.3.28. Preparación de $[\{({}^{\text{Me}}\text{LGa})_2(\mu\text{-S})\}(\mu\text{-O})_2\{\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2\}]$ (30). El compuesto **30** se sintetizó utilizando el mismo procedimiento experimental descrito anteriormente para **28**, a partir de $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ (0.096 g, 0.20 mmol) y **21** (0.14 g, 0.16 mmol). Rendimiento 63 % (0.12 g). P.f. 270 °C. RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 1.23 [t, 6H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 1.39 (s, 6H, CH_3), 2.19, 2.35 (s, 12H, $o\text{-Ar-CH}_3$), 2.31 (s, 6H, $p\text{-Ar-CH}_3$), 3.05 [q, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 4.74 (s, 1H, $\gamma\text{-CH}$), 6.78, 6.83 ppm (s, 4H, $m\text{-Ar-H}$).

7.3.29. Preparación de $[\{({}^{\text{Me}}\text{LGa})_2(\mu\text{-S})\}(\mu\text{-O})_2]_2\text{Zr}$ (31). El compuesto **31** se sintetizó utilizando el mismo procedimiento experimental descrito anteriormente para **28**, a partir de $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$ (0.021 g, 0.055 mmol) y **21** (0.10 g, 0.11 mmol). Rendimiento 60 % (0.06 g). P.f. 270 °C. RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 1.51 (s, 6H, CH_3), 2.10, 2.52 (s, 12H, $o\text{-Ar-CH}_3$), 2.46 (s, 6H, $p\text{-Ar-CH}_3$), 4.92 (s, 1H, $\gamma\text{-CH}$), 6.83, 7.01 ppm (s, 4H, $m\text{-Ar-H}$).

7.3.30. Preparación de $[\{({}^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{OH}))(\mu\text{-S})\}({}^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{Cl}))]$ (33). En un Schlenk de 100 mL se colocaron 0.10 g de **21** (0.11 mmol) y se le adicionaron 10 mL de tolueno. El sistema se colocó a -79 °C y se le adicionó la solución de $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{THF}$ (0.062 g, 0.13 mmol) en 10 mL de tolueno. Se dejó que la reacción alcanzara la temperatura ambiente y se dejó bajo agitación por 16 h. Posteriormente la reacción se filtró y se llevó a sequedad. El sólido aislado se lavo con pentano frío (3

X 3 mL). Rendimiento 61 % (0.06 g). P.f. 266 °C. RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C) para el fragmento que contiene al grupo terminal OH: δ -0.08 (s, 1H, OH), 1.44 (s, 6H, CH_3), 2.21 (s, 6H, $p\text{-Ar-CH}_3$), 2.28, 2.31 (s, 12H, $o\text{-Ar-CH}_3$), 4.65 (s, 1H, $\gamma\text{-CH}$), 6.81, 6.89 ppm (s, 4H, $m\text{-Ar-H}$). Para el fragmento que contiene al grupo Cl: δ 1.38 (s, 6H, CH_3), 2.17 (s, 6H, $p\text{-Ar-CH}_3$), 2.25, 2.45 (s, 12H, $o\text{-Ar-CH}_3$), 4.67 (s, 1H, $\gamma\text{-CH}$), 6.69, 6.75 ppm (s, 4H, $m\text{-Ar-H}$).

7.3.31. Preparación de $[\{\text{MeLGa}(\text{Cl})\}_2(\mu\text{-S})]$ (34). En un Schlenk de 100 mL se colocaron 0.14 g del compuesto **21** (0.11 mmol) y se le adicionaron 10 mL de THF. En un segundo Schlenk se colocó el complejo $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ (0.09 g, 0.27 mmol) y se le adicionaron 10 mL de THF. La solución del metaloligante **21** se le adicionó al cloruro de titanio (-79 °C) a través de una cánula. La reacción se mantuvo bajo agitación durante 16 h a temperatura ambiente. Se filtró y se llevó a sequedad. El sólido se lavó con pentano frío (3 X 3 mL). Rendimiento 45 % (0.045 g). RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 1.41 (s, 6H, CH_3), 2.27 (s, 6H, $p\text{-Ar-CH}_3$), 2.13, 2.40 (s, 12H, $o\text{-Ar-CH}_3$), 4.69 (s, 1H, $\gamma\text{-CH}$), 6.72, 6.88 ppm (s, 4H, $m\text{-Ar-H}$).

8. APÉNDICE

8.1. TABLAS DE DATOS CRISTALOGRÁFICOS Y DE REFINAMIENTO

8.1. Tabla DC1. Datos cristalográficos para los compuestos 1–3.

Compuesto	1	2	3
Fórmula	C ₂₃ H ₂₉ Cl ₂ GaN ₂	C ₄₆ H ₆₀ Ga ₂ N ₄ O ₃	C ₄₆ H ₅₈ Cl ₂ Ga ₂ N ₄ O
Peso molecular	474.10	856.42	893.30
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Ortorrómbico	Ortorrómbico
Grupo especial	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>Fdd</i> 2	<i>Fdd</i> 2
Temperatura, K	100(2)	100(2)	100(2)
λ , Å	0.71073	0.71073	0.71073
<i>a</i> , Å	13.9151(4)	20.1713(7)	20.5493(9)
<i>b</i> , Å	17.1445(4)	48.0892(16)	47.1728(19)
<i>c</i> , Å	19.6996(5)	8.9712(3)	9.3408(4)
α , °	90	90	90
β , °	90	90	90
γ , °	90	90	90
<i>V</i> , Å ³	4699.7(2)	8702.3(5)	9054.7(7)
<i>Z</i>	8	8	8
ρ , g·cm ⁻³	1.340	1.307	1.311
μ , mm ⁻¹	1.409	1.282	1.346
<i>F</i> (000)	1968	3600	3728
Tamaño del cristal, mm ³	0.125 x 0.124 x 0.092	0.21 x 0.25 x 0.31	0.227 x 0.184 x 0.153
Intervalo θ , °	1.792 a 25.358	2.19 a 25.03	2.162 a 25.284
Índices	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16 -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-24 ≤ <i>h</i> ≤ 24 -56 ≤ <i>k</i> ≤ 56 -10 ≤ <i>l</i> ≤ 10	-24 ≤ <i>h</i> ≤ 24 -56 ≤ <i>k</i> ≤ 56 -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11
Reflexiones colectadas	29089	36164	33087
Reflexiones independientes (<i>R</i> _{int})	8621 (0.0479)	3827(0.0181)	4099(0.0228)
No. de datos / Restricciones /	8621 / 0 / 521	3827 / 2 / 261	4099 / 1 / 257
Parámetros			
GoF on <i>F</i> ²	0.986	1.050	1.072
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0303, 0.0600	0.0153, 0.0415	0.0151, 0.0400
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (Todos los datos)	0.0363, 0.0621	0.0155, 0.0416	0.0156, 0.0402
Mayor diferencia Máx / Mín, e·Å ⁻³	0.303 / -0.254	0.346 / -0.145	0.223 / -0.137

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

8.2. Tabla DC2. Datos cristalográficos para los compuestos 4–6.

Compuesto	4	5	6
Fórmula	C ₂₃ H ₃₁ GaN ₂	C ₂₃ H _{29.88} F _{1.12} GaN ₂	C ₄₆ H ₆₀ Ga ₂ N ₄ O
Peso molecular	405.22	425.37	824.42
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo especial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Temperatura, K	100(2)	100(2)	100(2)
λ , Å	0.71073	0.71073	0.71073
<i>a</i> , Å	7.2645(2)	7.2704(2)	11.1450(4)
<i>b</i> , Å	24.2830(6)4)	24.2879(7)	21.2075(8)
<i>c</i> , Å	12.0775(3)	12.1372(4)	18.2352(6)
α , °	90	90	90
β , °	95.821(1)	95.434(1)	90
γ , °	90	90	90
<i>V</i> , Å ³	2119.53(9)	2133.59(11)	4305.5(3)
<i>Z</i>	4	4	4
ρ , g·cm ⁻³	1.270	1.324	1.272
μ , mm ⁻¹	1.307	1.309	1.289
<i>F</i> (000)	856	892	1736
Tamaño del cristal, mm ³	0.240 x 0.220 x 0.111	0.184 x 0.127 x 0.123	0.224 x 0.099 x 0.067
Intervalo θ , °	1.677 a 25.361	1.677 a 25.357	1.921 a 25.252
Índices	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8 -29 ≤ <i>k</i> ≤ 29 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8 -28 ≤ <i>k</i> ≤ 29 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -25 ≤ <i>k</i> ≤ 25 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Reflexiones colectadas	19325	19276	35612
Reflexiones independientes (<i>R</i> _{int})	3890 (0.0249)	3917 (0.0295)	7806 (0.0620)
No. de datos / Restricciones /	3890 / 0 / 249	3917 / 41 / 280	7806 / 1 / 500
Parámetros			
GoF on <i>F</i> ²	1.055	1.091	1.036
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0236, 0.0614	0.0310, 0.0684	0.0369, 0.0803
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (Todos los datos)	0.0263, 0.0627	0.0350, 0.0699	0.0519, 0.0868
Mayor diferencia Máx / Mín, e·Å ⁻³	0.277 / -0.210	0.284 / -0.351	0.453 / -0.298

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

8.3. Tabla DC3. Datos cristalográficos para los compuestos 7, 9, 10.

Compuesto	7	9	10
Fórmula	C ₄₈ H ₆₄ Ga ₂ N ₄ O ₃ Si	C ₃₁ H ₄₇ GaN ₂	C ₅₀ H ₇₀ Ga ₂ N ₆ O ₃ Ti
Peso molecular	912.56	517.42	990.46
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo especial	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
Temperatura, K	100(2)	100(2)	100(2)
λ , Å	1.54178	0.71073	0.71073
a , Å	10.33080(10)	9.8655(12)	10.4784(5)
b , Å	13.2584(2)	16.5069(19)	13.3321(7)
c , Å	19.3848(2)	18.465(2)	19.3834(10)
α , °	70.4717(4)	90	83.717(1)
β , °	75.9841(5)	102.4147(19)	89.238(1)
γ , °	69.2408(5)	90	68.408(1)
V , Å ³	2316.77(5)	2936.7(6)	2501.6(2)
Z	2	4	2
ρ , g·cm ⁻³	1.308	1.170	1.315
μ , mm ⁻¹	2.012	0.957	1.271
$F(000)$	960	1112	1040
Tamaño del cristal, mm ³	0.213 x 0.121 x 0.028	0.382 x 0.227 x 0.217	0.123 x 0.095 x 0.029
Intervalo θ , °	2.443 a 70.289	1.672 a 25.348	1.860 a 25.253
Índices	-12 ≤ h ≤ 12 -16 ≤ k ≤ 16 -23 ≤ l ≤ 23	-11 ≤ h ≤ 11 -19 ≤ k ≤ 19 -21 ≤ l ≤ 21	-12 ≤ h ≤ 12 -15 ≤ k ≤ 15 -23 ≤ l ≤ 23
Reflexiones colectadas	39996	22459	30023
Reflexiones independientes (R_{int})	8559 (0.0212)	5362 (0.0499)	9078 (0.0776)
No. de datos / Restricciones /	8559 / 0 / 541	5362 / 0 / 315	9078 / 86 / 609
Parámetros			
GoF on F^2	1.047	1.019	1.024
$R_1, {}^a wR_2^b$ ($I > 2\sigma(I)$)	0.0300, 0.0807	0.0403, 0.1055	0.0477, 0.1028
$R_1, {}^a wR_2^b$ (Todos los datos)	0.0314, 0.0819	0.0504, 0.1125	0.0791, 0.1154
Mayor diferencia Máx / Mín, e·Å ⁻³	1.203 / -0.337	1.281 / -0.604	0.783 / -0.471

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

8.4. Tabla DC4. Datos cristalográficos para los compuestos 11–13.

Compuesto	11	12	13
Fórmula	$C_{54}H_{78}Ga_2N_6O_3Zr, 0.5(C_7H_8)$	$C_{57.50}H_{82}Ga_2HfN_6O_3$	$C_{57}H_{76}Al_2B_2N_4O_6$
Peso molecular	1135.95	1223.22	952.77
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo especial	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Temperatura, K	100(2)	100(2)	100(2)
λ , Å	0.71073	0.71073	0.71073
a , Å	10.4374(4)	10.4382(3)	10.347(2)
b , Å	13.5148(5)	13.4996(4)	11.884(2)
c , Å	21.8467(8)	21.7611(7)	13.196(3)
α , °	95.605(1)	95.8000(10)	74.81(2)
β , °	90.835(1)	90.4520(10)	68.17(3)
γ , °	112.228(1)	112.2750(10)	65.70(2)
V , Å ³	2834.6(2)	2819.48(15)	1361.4(6)
Z	2	2	2
ρ , g·cm ⁻³	1.331	1.441	1.162
μ , mm ⁻¹	1.171	2.832	0.104
$F(000)$	1190	1254	512
Tamaño del cristal, mm ³	0.41 x 0.21 x 0.09	0.06 x 0.20 x 0.29	0.39 x 0.18 x 0.13
Intervalo θ , °	1.64 a 25.05	0.94 a 25.05	1.68 a 25.05
Índices	$-12 \leq h \leq 12$ $-16 \leq k \leq 16$ $-26 \leq l \leq 26$	$-12 \leq h \leq 12$ $-16 \leq k \leq 16$ $-25 \leq l \leq 25$	$-12 \leq h \leq 12$ $-14 \leq k \leq 14$ $-15 \leq l \leq 15$
Reflexiones colectadas	33440	85263	14505
Reflexiones independientes (R_{int})	10029 (0.0314)	9973(0.0252)	4778(0.0422)
No. de datos / Restricciones / Parámetros	10029 / 98 / 698	9973 / 98 / 698	4778 / 346 / 393
GoF on F^2	1.022	1.057	1.041
$R_1, {}^a wR_2^b (I > 2\sigma(I))$	0.0277, 0.0656	0.0162, 0.0404	0.0604, 0.1451
$R_1, {}^a wR_2^b$ (Todos los datos)	0.0347, 0.0685	0.0174, 0.0410	0.0779, 0.1571
Mayor diferencia Máx / Mín, e·Å ⁻³	0.698 / -0.413	0.564 / -0.373	0.549 / -0.463

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

8.5. Tabla DC5. Datos cristalográficos para los compuestos 14–16.

Compuesto	14	15	16
Fórmula	C ₅₀ H ₆₇ BGa ₂ N ₄ O ₄ , CH ₂ Cl ₂	C ₃₁ H ₄₇ B ₂ GaN ₂ O ₅	C ₄₆ H ₆₀ Al ₂ B ₂ N ₄ O ₄
Peso molecular	1023.25	619.04	808.56
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo especial	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
Temperatura, K	100(2)	100(2)	100(2)
λ , Å	1.54178	1.54178	0.71073
a , Å	12.0610(2)	10.2227(3)	11.6705(6)
b , Å	13.4194(2)	17.1285(5)	11.0006(6)
c , Å	17.3269(3)	18.3962(5)	18.0376(9)
α , °	106.827(1)	90	90
β , °	93.500(1)	97.4277(12)	98.53(1)
γ , °	103.106(1)	90	90
V , Å ³	2590.13(8)	3194.14(16)	2290.1(2)
Z	2	4	2
ρ , g·cm ⁻³	1.312	1.287	1.173
μ , mm ⁻¹	2.582	1.497	0.109
$F(000)$	1072	1312	864
Tamaño del cristal, mm ³	0.241 x 0.211 x 0.084	0.446 x 0.286 x 0.074	0.11 x 0.09 x 0.071
Intervalo θ , °	2.689 a 68.343	3.540 a 68.237	1.954 a 27.493
Índices	-14 ≤ h ≤ 14 -16 ≤ k ≤ 16 -20 ≤ l ≤ 20	-12 ≤ h ≤ 12 -20 ≤ k ≤ 20 -22 ≤ l ≤ 22	-15 ≤ h ≤ 15 -14 ≤ k ≤ 14 -23 ≤ l ≤ 23
Reflexiones colectadas	9465	81413	31541
Reflexiones independientes (R_{int})	9465	5837 (0.0265)	5231 (0.0387)
No. de datos / Restricciones / Parámetros	9465 / 130 / 648	5837 / 394 / 502	5231 / 1 / 276
GoF on F^2	1.048	1.031	1.060
R_1 , ^a wR_2 ^b ($I > 2\sigma(I)$)	0.0418, 0.1059	0.0308, 0.0849	0.0422, 0.1131
R_1 , ^a wR_2 ^b (Todos los datos)	0.0506, 0.1120	0.0320, 0.0861	0.0548, 0.1216
Mayor diferencia Máx / Mín, e·Å ⁻³	0.876 / -0.484	0.398 / -0.262	0.307 / -0.291

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

8.6. Tabla DC6. Datos cristalográficos para los compuestos 17, 20, 21.

Compuesto	17	20	21
Fórmula	C ₅₈ H ₈₄ Al ₂ B ₂ N ₄ O ₈	C ₄₆ H ₅₈ Ga ₂ I ₂ N ₄	C ₄₆ H ₆₀ Ga ₂ N ₄ O ₂ S
Peso molecular	1040.87	1060.20	872.48
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo especial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Temperatura, K	100(2)	100(2)	100(2)
λ , Å	0.71073	1.54178	0.71073
<i>a</i> , Å	20.6579(6)	12.2694(4)	11.3897(3)
<i>b</i> , Å	21.2971(6)	10.6145(3)	12.5050(3)
<i>c</i> , Å	13.9347(4)	17.9390(5)	16.7599(5)
α , °	90	90	76.8498(13)
β , °	103.3111(6)	106.930(1)	72.4877(13)
γ , °	90	90	86.8925(13)
<i>V</i> , Å ³	5965.9(3)	2235.01(12)	2216.5(1)
<i>Z</i>	4	2	2
ρ , g·cm ⁻³	1.159	1.575	1.307
μ , mm ⁻¹	0.103	2.622	1.303
<i>F</i> (000)	2240	1060	916
Tamaño del cristal, mm ³	0.23 x 0.21 x 0.19	0.115 x 0.111 x 0.051	0.217 x 0.082 x 0.070
Intervalo θ , °	1.39 a 26.37	2.256 a 25.355	1.307 a 26.372
Índices	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 25 -26 ≤ <i>k</i> ≤ 26 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Reflexiones colectadas	93253	16699	90159
Reflexiones independientes (<i>R</i> _{int})	12150(0.0275)	4101 (0.0270)	9067 (0.0357)
No. de datos / Restricciones /	12150 / 1610 /	4101 / 0 / 252	9067 / 2 / 517
Parámetros	1009		
GoF on <i>F</i> ²	1.032	1.041	1.040
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0389, 0.1062	0.0207, 0.0526	0.0261, 0.0658
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (Todos los datos)	0.0446, 0.1107	0.0239, 0.0545	0.0310, 0.0685
Mayor diferencia Máx / Mín, <i>e</i> ·Å ⁻³	0.303 / -0.278	0.906 / -0.384	0.948 / -0.318

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

8.7. Tabla DC7. Datos cristalográficos para los compuestos 22, 24/25, 26.

Compuesto	22	24/25	26
Fórmula	C ₄₆ H ₆₀ Ga ₂ N ₄ O _{1.62} S	C ₄₆ H ₅₈ Ga ₂ N ₄ O _{0.17} S _{1.83}	C ₅₆ H ₇₃ BGa ₂ N ₄ O ₃ S
Peso molecular	866.40	867.74	1032.49
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo especial	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Temperatura, K	100(2)	100(2)	100(2)
λ , Å	0.71073	0.71073	0.71073
a , Å	11.3729(4)	8.5391(7)	10.3084(2)
b , Å	12.5216(4)	10.0160(8)	13.3707(3)
c , Å	16.7391(6)	13.4610(11)	20.9209(5)
α , °	76.6357(14)	70.894(2)	81.7476(7)
β , °	72.4724(14)	82.099(2)	84.0801(7)
γ , °	86.9908(14)	79.629(2)	69.7542(7)
V , Å ³	2211.2(1)	1066.27(15)	2672.93(10)
Z	2	1	2
ρ , g·cm ⁻³	1.301	1.351	1.283
μ , mm ⁻¹	1.305	1.390	1.093
$F(000)$	910	455	1088
Tamaño del cristal, mm ³	—	0.137 x 0.060 x 0.026	0.307 x 0.249 x 0.056
Intervalo θ , °	1.31 a 26.37	2.175 a 25.249	1.808 a 26.372
Índices	-14 ≤ h ≤ 14 -15 ≤ k ≤ 15 -20 ≤ l ≤ 20	-10 ≤ h ≤ 10 -11 ≤ k ≤ 11 -16 ≤ l ≤ 16	-12 ≤ h ≤ 12 -16 ≤ k ≤ 16 -22 ≤ l ≤ 22
Reflexiones colectadas	95526	3852	54819
Reflexiones independientes (R_{int})	9041(0.0320)	3852 (0.1149)	10925 (0.0344)
No. de datos / Restricciones / Parámetros	9041 / 5 / 522	3852 / 1 / 256	10925 / 538 / 706
GoF on F^2	1.046	0.976	1.067
R_1 , ^a wR_2 ^b ($I > 2\sigma(I)$)	0.0258, 0.0647	0.0521, 0.1261	0.0326, 0.0781
R_1 , ^a wR_2 ^b (Todos los datos)	0.0299, 0.0668	0.0681, 0.1341	0.0380, 0.0805
Mayor diferencia Máx / Mín, e·Å ⁻³	0.606 / -0.413	1.221 / -0.701	0.872 / -0.340

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

8.8. Tabla DC8. Datos cristalográficos para los compuestos 28 y 34.

Compuesto	28	34
Fórmula	C ₅₀ H ₇₀ Ga ₂ N ₆ O ₂ STi	C ₅₂ H _{64.13} Cl _{1.87} Ga ₂ N ₄ O _{0.13} S
Peso molecular	1006.52	985.05
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico
Grupo especial	$P\bar{1}$	$C2/c$
Temperatura, K	100(2)	100(2)
λ , Å	0.71073	0.71073
a , Å	11.0598(3)	22.0782(5)
b , Å	13.3930(3)	9.2277(2)
c , Å	18.5593(5)	24.7772(5)
α , °	70.0071(11)	90
β , °	81.7509(12)	97.7686(4)
γ , °	77.0519(12)	90
V , Å ³	2511.00(11)	5001.55(19)
Z	2	4
ρ , g·cm ⁻³	1.331	1.308
μ , mm ⁻¹	1.306	1.257
$F(000)$	1056	2060
Tamaño del cristal, mm ³	0.224 x 0.198 x 0.052	0.368 x 0.279 x 0.165
Intervalo θ , °	1.171 a 26.022	1.862 a 26.387
Índices	-13 ≤ h ≤ 13 -16 ≤ k ≤ 16 -22 ≤ l ≤ 22	-27 ≤ h ≤ 27 -10 ≤ k ≤ 10 -30 ≤ l ≤ 30
Reflexiones colectadas	64949	20349
Reflexiones independientes (R_{int})	9888 (0.0327)	5107 (0.0210)
No. de datos / Restricciones / Parámetros	9888 / 173 / 630	5107 / 105 / 318
GoF on F^2	1.063	1.043
R_1 , ^a wR_2 ^b ($I > 2\sigma(I)$)	0.0282, 0.0709	0.0242, 0.0629
R_1 , ^a wR_2 ^b (Todos los datos)	0.0338, 0.0735	0.0264, 0.0639
Mayor diferencia Máx / Mín, e·Å ⁻³	0.572 / -0.288	0.333 / -0.227

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

8.2. ARTÍCULO PUBLICADO

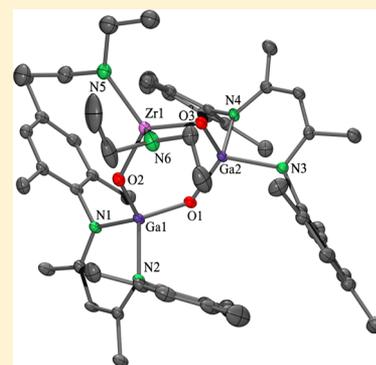
A Synthetic Route to a Molecular Galloxane Dihydroxide and Its Group 4 Heterobimetallic Compounds

Erandi Bernabé-Pablo, Vojtech Jancik,[†] and Mónica Moya-Cabrera*^{*,†}

Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UAEM-UNAM, Carr. Toluca-Atlaconulco Km 14.5, 50200 Toluca, Estado de México, Mexico

Supporting Information

ABSTRACT: Controlled hydrolysis of $^{\text{Me}}\text{LGaCl}_2$ ($^{\text{Me}}\text{L} = \text{HC}[(\text{CMe})\text{N}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2]^-$) (**1**) in the presence of a *N*-heterocyclic carbene, as a HCl acceptor, led to the unprecedented molecular galloxane dihydroxide [$\{^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{OH})_2(\mu\text{-O})\}$] (**2**) in high yield. Compound **2** was used in the assembly of the heterobimetallic galloxanes with group 4 metals [$\{^{\text{Me}}\text{LGa}\}_2(\mu\text{-O})\}\{\mu\text{-O}\}_2\{\text{M}(\text{NR}_2)_2\}$] ($\text{M} = \text{Ti}$, $\text{R} = \text{Me}$ (**6**); $\text{M} = \text{Zr}$ (**7**), Hf (**8**), $\text{R} = \text{Et}$).



INTRODUCTION

The controlled hydrolysis of compounds with group 13 metals has been a topic of extensive study. The major interest in this issue has focused on the aluminum derivatives due to their potential application as cocatalysts in the polymerization of a wide range of organic monomers.¹ A long-lasting problem of alumoxanes is the difficulty to stabilize them in low aggregation and crystalline forms.² In this regard, our research group has been interested in the synthesis of functionalized molecular alumoxanes and their heterobimetallic derivatives.^{3,4} In contrast to alumoxanes, structural information concerning soluble molecular galloxanes is limited to a handful of examples,^{5–8} none of which contain potentially useful functional groups or can be isolated in suitable yields.⁹ Furthermore, the task of assembling compounds with Ga–O–Ga moieties is also hampered by the limited availability of appropriate starting materials for gallium compared to those used for aluminum. Nonetheless, functionalized galloxanes can be used as starting materials for the construction of heterobimetallic species. In fact, heterobimetallic systems containing M–O–M' frameworks are particularly important because they bring the metals into close proximity with each other allowing pronounced chemical communication between them.¹⁰ However, compounds bearing Ga–O–M moieties^{11–13} remain scarce, while heterobimetallic galloxanes are virtually unknown. An interesting strategy used for the preparation of molecular gallium hydroxides was achieved by using a strong nucleophilic reagent, a *N*-heterocyclic carbene, as an HCl acceptor for the controlled hydrolysis of gallium halides.^{11,14} Consequently, we focused this strategy on the assembly of functionalized dinuclear gallium species, particularly molecular galloxane dihydroxides, based on

the reactivity patterns observed previously for the alumoxane dihydroxide [$\{^{\text{Me}}\text{LAl}(\text{OH})_2(\mu\text{-O})\}$].^{3a}

Herein, we report on the preparation of the unprecedented molecular galloxane containing two terminal OH groups [$\{^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{OH})_2(\mu\text{-O})\}$] ($^{\text{Me}}\text{L} = \text{HC}[(\text{CMe})\text{N}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2]^-$) (**2**) obtained from the controlled hydrolysis of [$^{\text{Me}}\text{LGaCl}_2$] using 1,3-di-*tert*-butylimidazol-2-ylidene as a hydrogen chloride acceptor,¹⁵ along with the synthesis of its group 4 heterobimetallic derivatives [$\{(\text{LGa})_2(\mu\text{-O})\}\{\mu\text{-O}\}_2\{\text{M}(\text{NR}_2)_2\}$] ($\text{M} = \text{Ti}$, $\text{R} = \text{Me}$ (**6**); $\text{M} = \text{Zr}$ (**7**), Hf (**8**), $\text{R} = \text{Et}$).

EXPERIMENTAL SECTION

General Procedures. All manipulations were performed under a dry and oxygen-free atmosphere (N_2) using Schlenk-line and glovebox techniques. The solvents were dried using a MBraun Solvent Purification System. Commercially available chemicals were purchased from Sigma-Aldrich and used without further purification. $\text{Zr}(\text{NET}_2)_4$ was prepared according to the literature procedure.¹⁶ C_6D_6 was dried with a Na/K alloy and distilled through vacuum transfer (-196°C) using a Swagelok system, while a similar procedure was used for CDCl_3 using P_2O_5 . NMR spectra were recorded on a Bruker Avance III 300 MHz, and ^1H chemical shifts were reported with reference to the residual protons of the deuterated solvent unless otherwise stated. IR spectra were recorded on a Bruker Alpha FT-IR spectrometer with an ATR measurement setup (diamond) under inert atmosphere in a glovebox in the $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ range. Mass spectra were obtained on a Shimadzu GCMS-QP2010 Plus using the electron impact (EI) ionization technique. Elemental analyses (C, H, N) were performed on an Elementar MicroVARI0 Cube analyzer. Melting points were measured in sealed glass tubes on a Büchi B-540 melting point apparatus. Crystallographic data for compounds **2**, **3**, **5**, **7**, and **8** were

Received: January 28, 2013

Published: May 31, 2013



Table 1. Crystallographic Data for the Structural Analyses of Compounds 2, 3, 5, 7, and 8

	2	3	5	7-toluene	8-toluene
chemical formula	C ₄₆ H ₆₀ Ga ₂ N ₄ O ₃	C ₄₆ H ₅₈ Cl ₂ Ga ₂ N ₄ O	C ₂₅ H ₃₅ GaN ₂	C _{57.5} H ₈₂ Ga ₂ N ₆ O ₃ Zr	C _{57.5} H ₈₂ Ga ₂ N ₆ O ₃ Hf
formula weight	856.42	893.30	433.27	1135.95	1223.22
space group	<i>Fdd2</i>	<i>Fdd2</i>	<i>P2₁2₁2₁</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , Å	20.1713(7)	20.539(3)	13.966(2)	10.4374(4)	10.4382(3)
<i>b</i> , Å	48.0892(16)	47.199(5)	17.174(2)	13.5148(5)	13.4996(4)
<i>c</i> , Å	8.9712(3)	9.343(2)	19.935(3)	21.8467(8)	21.7611(7)
α , deg	90	90	90	95.605(1)	95.8000(10)
β , deg	90	90	90	90.835(1)	90.4520(10)
γ , deg	90	90	90	112.228(2)	112.2750(10)
<i>V</i> , Å ³	8702.3(5)	9057(3)	4781.5(11)	2834.6(2)	2819.48(15)
<i>Z</i>	8	8	8	2	2
temp, K	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
λ , Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
μ , mm ⁻¹	1.282	1.345	1.163	1.171	2.832
ρ_{calc} /g cm ⁻³	1.307	1.310	1.204	1.331	1.441
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)) ^a	0.0153, 0.0415	0.0252, 0.0548	0.0548, 0.1055	0.0277, 0.0685	0.0162, 0.0404
w <i>R</i> ₂ (all data) ^b	0.0155, 0.0416	0.0268, 0.0553	0.0684, 0.1100	0.0347, 0.0685	0.0174, 0.0410

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

Table 2. Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) for Compounds 2 and 3

	2 ^a	3 ^b		2 ^a	3 ^b
Ga(1)–O(1)	1.794(1)	1.783(1)	Ga(1)–O(1)–Ga(1A)	121.6(1)	124.2(1)
Ga(1)–X	1.845(1)	2.197(1)	N(1)–Ga(1)–N(2)	96.7(1)	98.0(1)
Ga(1)–N(1)	1.946(1)	1.933(2)	O(1)–Ga(1)–X	114.1(1)	111.6(1)
Ga(1)–N(2)	1.936(1)	1.925(2)	N(1)–Ga(1)–X	109.1(1)	110.9(1)

^aX = O(2). ^bX = Cl(1).

Table 3. Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) for Compounds 7 and 8

	7-toluene ^a	8-toluene ^b		7-toluene ^a	8-toluene ^b
Ga(1)–O(1)	1.808(2)	1.808(2)	Ga(1)–O(1)–Ga(2)	126.4(1)	112.2(1)
Ga(1)–O(2)	1.825(2)	1.825(2)	N(1)–Ga(1)–N(2)	96.3(1)	96.2(1)
Ga(2)–O(1)	1.788(2)	1.788(2)	N(3)–Ga(1)–N(4)	94.9(1)	94.9(1)
Ga(2)–O(3)	1.833(2)	1.833(2)	O(1)–Ga(1)–O(2)	111.9(1)	111.9(1)
Ga(1)–N(1)	1.942(2)	1.942(2)	O(1)–Ga(2)–O(3)	116.1(1)	116.0(1)
Ga(1)–N(2)	1.937(2)	1.937(2)	O(2)–M(1)–O(3)	103.4(1)	104.1(1)
Ga(2)–N(3)	1.962(2)	1.962(2)	Ga(1)–O(2)–M(1)	133.1(1)	132.5(1)
Ga(2)–N(4)	1.959(2)	1.959(2)	Ga(2)–O(3)–M(1)	128.5(1)	128.3(1)
M(1)–O(2)	1.927(2)	1.920(1)	N(5)–M(1)–N(6)	108.4(1)	108.7(1)
M(1)–O(3)	1.945(2)	1.935(1)			

^aM = Zr. ^bM = Hf.

collected on a Bruker SMART APEX DUO three-circle diffractometer equipped with an Apex II CCD detector using MoK α (Microfocus sealed tube with a graphite monochromator). The crystals were coated with a hydrocarbon oil, picked up with a nylon loop, and immediately mounted in the cold nitrogen stream (–173 °C) of the diffractometer. Frames were collected by omega scans, integrated using SAINT program, and semiempirical absorption correction (SADABS) was applied.¹⁷ The structures were solved by direct methods (SHELXS), and refined by the full-matrix least-squares on *F*² with SHELXL-97¹⁸ using the SHELXLE GUI.¹⁹ Weighted *R* factors, *R*_w, and all goodness of fit indicators are based on *F*². All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atoms were placed in idealized geometrical positions and refined with *U*_{iso} tied to the parent atom with the riding model, whereas the hydrogen atoms of the OH moieties in **2** were localized from the difference electron-density map and refined isotropically. The crystallographic data and refinement details for compounds **2**, **3**, **5**, **7**, and **8** are given in Table 1. Selected interatomic distances and angles are provided in Tables 2 and 3.

Preparation of [t^{Me}LGaCl₂] (1). A solution of ⁿBuLi (2.5 M in hexanes, 2.39 mL, 5.98 mmol) was added dropwise to a diethylether solution (20 mL) of ^{Me}LH (2.00 g, 5.94 mmol) at –79 °C. After 1 h under stirring at ambient temperature, the reaction mixture was added to a solution of GaCl₃ (1.05 g, 5.9 mmol) in diethylether (20 mL) at –79 °C, and the reaction mixture was stirred for 2 h at ambient temperature. The resulting solution was then filtered through Celite, and all of the volatiles were removed under vacuum and the remaining yellow solid was washed with hexane (3 × 3 mL). Yield 84% (2.36 g). Mp 219 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 1.82 (s, 6H, CH₃), 2.27 (s, 6H, *p*-Ar-CH₃), 2.28 (s, 12H, *o*-Ar-CH₃), 5.21 (s, 1H, γ -CH), 6.92 (s, 4H, *m*-Ar-H). ¹³C NMR (75.58 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 18.9 (CH₃), 21.0 (*p*-Ar-CH₃), 23.4 (*o*-Ar-CH₃), 96.6 (γ -CH), 129.7 (*o*-Ar-C), 133.6 (*p*-Ar-C), 136.7 (*m*-Ar-C), 138.3 (*i*-Ar-C), 171.4 ppm (C=N). IR: $\tilde{\nu}$ 1538 cm⁻¹ (C=N). MS–EI (70 eV) *m/z*: 474 [M⁺]. Anal. Calcd for C₂₃H₂₉Cl₂Ga₂N₂ (474.12): C, 58.27; H, 6.17; N, 5.91. Found: C, 58.19; H, 6.12; N, 5.59.

Preparation of [t^{Me}LGa(OH)]₂(μ -O)] (2). **1** (0.5 g, 1.05 mmol), 1,3-di-*tert*-butylimidazol-2-ilydene (0.42 g, 2.37 mmol), and toluene (20

mL) were placed in a Schlenk flask. A solution of H₂O (1.0 M, 1.84 mmol) in THF was slowly added at -79°C . The reaction mixture was allowed to warm to ambient temperature and stirred for 4 h; after this time, the insoluble material was filtered off and the volatiles were removed under vacuum. The white solid obtained was washed with cold hexane (2×5 mL) and dried under vacuum. Yield 85% (0.38 g). Mp 279°C . ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 $^{\circ}\text{C}$): δ -1.38 (s, 1H, OH), 1.41 (s, 6H, CH₃), 1.97, 2.43 (s, 12H, *o*-Ar-CH₃), 2.24 (s, 6H, *p*-Ar-CH₃), 4.66 (s, 1H, γ -CH), 6.76, 6.85 ppm (s, 4H, *m*-Ar-H). ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆, 25 $^{\circ}\text{C}$): δ 18.3 (CH₃), 19.0 (*p*-Ar-CH₃), 21.0, 22.4 (*o*-Ar-CH₃), 94.4 (γ -CH₃), 129.3, 129.6 (*m*-Ar-C), 134.4, 134.6 (*o*-Ar-C), 135.2 (*p*-Ar-C), 141.6 (*i*-Ar-C), 168.5 ppm (C=N). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 3623 cm⁻¹ (Ga-O-H). MS-EI (70 eV) *m/z*: 855 [*M*⁺ - H], 838 [*M*⁺ - H₂O]. Anal. Calcd for C₄₆H₆₀Ga₂N₄O₃ (856.42): C, 64.51; H, 7.06; N, 6.54. Found: C, 64.53; H, 6.97; N, 6.52.

Preparation of [(^{Me}LGaCl)₂(μ -O)] (3). A modification to the reported procedure for the synthesis of [(LAlCl)₂(μ -O)] (L = HC[(CMe)N(Me)]₂) was used.²⁰ To a solution of **1** (1.0 g, 2.1 mmol) in THF (30 mL) was added Ag₂O (0.24 g, 1.05 mmol) at ambient temperature. The reaction mixture was refluxed for 48 h, and the yellow solution was filtered. The volatiles were removed under vacuum, and the resulting white solid was rinsed with hexane (2×5 mL). Yield 77% (0.73 g). Mp 345°C (dec). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 $^{\circ}\text{C}$): δ 1.58 (s, 6H, CH₃), 1.67, 2.31 (s, 12H, *o*-Ar-CH₃), 2.15 (s, 6H, *p*-Ar-CH₃), 4.91 (s, 1H, γ -CH), 6.64, 6.88 (br s, 4H, *m*-Ar-H). ¹³C NMR (75.58 MHz, CDCl₃, 25 $^{\circ}\text{C}$): δ 18.1 (CH₃), 19.0, 22.9 (*o*-Ar-CH₃), 20.9 (*p*-Ar-CH₃), 95.8 (γ -CH), 128.7 (*m*-Ar-CH), 129.3 (*m*-Ar-CH), 133.5, 134.2 (*o*-Ar-C), 135.0 (*p*-Ar-C), 140.2 (*p*-Ar-C), 169.0 ppm (C=N). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 1534 cm⁻¹. MS-EI (70 eV) *m/z*: 545 [C₂₂H₂₇Cl₂Ga₂O]⁺. Anal. Calcd for C₄₆H₅₈Cl₂Ga₂N₄O (893.33): C, 61.85; H, 6.54; N, 6.27. Found: C, 61.63; H, 6.38; N, 6.16.

Preparation of [(^{Me}LGaH₂)] (4). A 0.7 M solution of AlH₃-NMe₃ (5.6 mL, 3.9 mmol) in toluene was added to a suspension of **3** (1.0 g, 1.12 mmol) in toluene at -79°C . The solution was stirred for 12 h and then filtered. The volatile materials were removed under vacuum, and the remaining residue was washed with pentane (2×3 mL) giving a white solid. Yield 70% (0.63 g). Mp 149°C (dec). ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 $^{\circ}\text{C}$): δ 1.51 (s, 6H, CH₃), 2.10 (s, 6H, *p*-Ar-CH₃), 2.30 (s, 12H, *o*-Ar-CH₃), 4.69 (s, 1H, γ -CH), 5.26 (s, 2H, Ga-H), 6.74 (br s, 4H, *m*-Ar-H). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 1836, 1876 cm⁻¹ (GaH₂). MS-EI (70 eV) *m/z*: 403 [*M*⁺ - H]. Anal. Calcd for C₂₃H₃₁Ga₂N₂ (405.23): C, 68.17; H, 7.71; N, 6.91. Found: C, 68.17; H, 7.74; N, 6.90.

Preparation of [(^{Me}LGaMe₂)] (5). A solution of GaMe₃ (1.0 M in toluene, 6.0 mL, 6 mmol) was added to a solution of ^{Me}LH (2.0 g, 6.0 mmol) in toluene (10 mL) at ambient temperature. After the evolution of methane ceased, the solution was stirred for 2 h. The resulting yellow solution was filtered, the volatiles were removed under vacuum, and the residue was washed with pentane (2×3 mL) after which a white solid was obtained. Yield 89% (2.31 g). Mp 97.2°C . ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 $^{\circ}\text{C}$): δ -0.67 (s, 6H, GaCH₃), 1.68 (s, 6H, CH₃), 2.20 (s, 6H, *p*-Ar-CH₃), 2.28 (s, 6H, *o*-Ar-CH₃), 4.85 (s, 1H, γ -CH), 6.89 (s, 4H, *m*-Ar-H). ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆, 25 $^{\circ}\text{C}$): δ -6.90 (GaCH₃), 18.5 (CH₃), 20.8 (*o*-Ar-CH₃), 22.8 (*p*-Ar-CH₃), 94.0 (γ -CH₃), 129.4 (*m*-Ar-C), 132.9 (*o*-Ar-C), 134.4 (*p*-Ar-C), 141.9 (*i*-Ar-C), 166.9 ppm (C=N). MS-EI (70 eV) *m/z* (%): 417 [*M*⁺ - CH₃]. Anal. Calcd for C₂₅H₃₅Ga₂N₂ (432.21): C, 69.30; H, 8.14; N, 6.47. Found: C, 69.21; H, 8.12; N, 6.39.

Hydrolysis Studies for 4 and 5. A 0.5 M solution of H₂O in THF (6.0 mL, 3.0 mmol) was added to a solution of **4** (or **8**) (2.0 mmol) in toluene (20 mL) at either -30°C or ambient temperature. The reactions were stirred at ambient temperature for 48 h or refluxed for the same amount of time. The solvent was removed under vacuum, and the white solid was washed (3×3 mL) with hexane. The products from these reactions were identified as the starting materials by ¹H NMR analysis.

Preparation of [(^{Me}LGa)₂(μ -O)](μ -O)₂[Ti(NMe₂)₂] (6). A solution of Ti(NMe₂)₄ (0.08 g, 0.35 mmol) in toluene (10 mL) was added dropwise to a solution of **2** (0.25 g, 0.29 mmol) in toluene (10 mL) at

-79°C . The reaction mixture was allowed to warm to ambient temperature and stirred for 2 h after which the solution was filtered. All volatiles were removed under vacuum leaving a white residue, which was treated with cold pentane (2×5 mL). After filtration and drying under vacuum, **3** was obtained as a white powder. Yield 64% (0.18 g). Mp 253°C . ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 $^{\circ}\text{C}$): δ 1.29 (s, 6H, CH₃), 1.95, 2.31 (s, 12H, *o*-Ar-CH₃), 2.30 (s, 6H, *p*-Ar-CH₃), 3.13 [s, 6H, N(CH₃)₂], 4.77 (s, 1H, γ -CH), 6.70, 6.83 ppm (s, 4H, *m*-Ar-H). ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆, 25 $^{\circ}\text{C}$): δ = 18.5 (CH₃), 19.1, 22.9 (*o*-Ar-CH₃), 21.1 (*p*-Ar-CH₃), 45.9 [N(CH₃)₂], 96.9 (γ -CH₃), 129.4, 130.1 (*m*-Ar-C), 133.7, 134.3 (*o*-Ar-C), 134.4 (*p*-Ar-C), 142.51 (*i*-Ar-C), 169.5 ppm (C=N). MS-EI (70 eV) *m/z*: 990 [*M*⁺ - H], 902 [*M*⁺ - 2NMe₂]. Anal. Calcd for C₅₀H₇₀Ga₂N₆O₃Ti (990.44): C, 60.63; H, 7.12; N, 8.49. Found: C, 60.61; H, 7.07; N, 8.41.

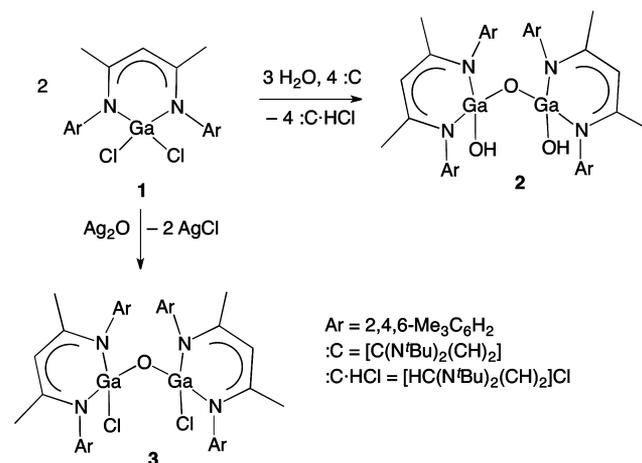
Preparation of [(^{Me}LGa)₂(μ -O)](μ -O)₂[Zr(NEt₂)₂] (7). Compound **7** was synthesized using the same procedure outlined above for **6** starting from Zr(NEt₂)₄ (0.13 g, 0.35 mmol) and **2** (0.25 g, 0.29 mmol). Yield 55% (0.17 g). Mp 217°C . ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 $^{\circ}\text{C}$): δ 1.30 [t, 6H, N(CH₂CH₃)₂], 1.31 (s, 6H, CH₃), 1.97, 2.32 (s, 12H, *o*-Ar-CH₃), 2.31 (s, 6H, *o*-Ar-CH₃), 3.18 [q, 4H, N(CH₂CH₃)₂], 4.76 (s, 1H, γ -CH), 6.73, 6.87 ppm (s, 4H, *m*-Ar-H). ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆, 25 $^{\circ}\text{C}$): δ 16.6 [N(CH₂CH₃)₂], 18.6 (CH₃), 19.1, 23.0 (*p*-Ar-CH₃), 21.2 (*p*-Ar-CH₃), 46.1 [N(CH₂CH₃)₂], 97.0 (γ -CH₃), 129.4, 130.1 (*m*-Ar-C), 133.9, 134.2 (*o*-Ar-C), 134.3 (*p*-Ar-C), 142.6 (*i*-Ar-C), 169.4 ppm (C=N). MS-EI (70 eV) *m/z*: 1017 [*M*⁺ - NEt₂], 944 [*M*⁺ - 2NEt₂]. Anal. Calcd for C₅₄H₇₈Ga₂N₆O₃Zr (1089.91): C, 59.51; H, 7.21; N, 7.71. Found: C, 60.05; H, 7.19; N, 7.63.

Preparation of [(^{Me}LGa)₂(μ -O)](μ -O)₂[Hf(NEt₂)₂] (8). Compound **8** was synthesized using the same procedure outlined above for **6** and **7**, starting from Hf(NEt₂)₄ (0.16 g, 0.35 mmol) and **2** (0.25 g, 0.29 mmol). Yield 62% (0.21 g). Mp 261°C . ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 $^{\circ}\text{C}$): δ 1.31 [t, 6H, N(CH₂CH₃)₂], 1.32 (s, 6H, CH₃), 1.97, 2.32 (s, 12H, *o*-Ar-CH₃), 2.31 (s, 6H, *p*-Ar-CH₃), 3.20 [q, 4H, N(CH₂CH₃)₂], 4.77 (s, 1H, γ -CH), 6.73, 6.87 ppm (s, 4H, *m*-Ar-H). ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆, 25 $^{\circ}\text{C}$): δ 16.7 [N(CH₂CH₃)₂], 18.6 (CH₃), 19.2, 23.0 (*o*-Ar-CH₃), 21.2 (*p*-Ar-CH₃), 47.0 [N(CH₂CH₃)₂], 97.0 (γ -CH₃), 129.4, 130.0 (*m*-Ar-C), 133.9, 134.2 (*o*-Ar-C), 134.3 (*p*-Ar-C), 142.67 (*i*-Ar-C), 169.38 ppm (C=N). MS-EI (70 eV) *m/z*: 1032 [*M*⁺ - 2NEt₂]. Anal. Calcd for C₅₄H₇₈Ga₂N₆O₃Hf (1177.17): C, 55.10; H, 6.68; N, 7.14. Found: C, 55.26; H, 6.46; N, 6.97.

RESULTS AND DISCUSSION

Treatment of [^{Me}LGaCl₂] (**1**) (^{Me}L = HC[(CMe)N(2,4,6-Me₃C₆H₂)₂]₂) with a stoichiometric amount of water in the presence of 1,3-di-*tert*-butylimidazol-2-ylidene results in the formation of **2** in 85% yield (Scheme 1). The 1,3-di-*tert*-

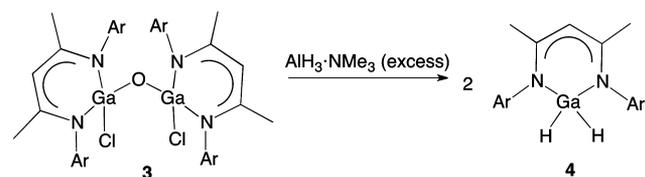
Scheme 1. Synthesis of the Molecular Galloxanes **2** and **3**



butylimidazolium chloride formed can be easily separated due to its insolubility in toluene, and thus **2** can be isolated in high purity. Furthermore, attempts to prepare the intermediate galloxane dichloride [$\{\text{Me}^{\text{c}}\text{LGa}(\text{Cl})\}_2(\mu\text{-O})\]$ (**3**) starting from **2** equiv of **1**, 1 equiv of H_2O , and 2 equiv of the *N*-heterocyclic carbene failed leading exclusively to **2**. However, an alternative approach for the preparation of **3** was achieved by treating **1** with Ag_2O in THF at ambient temperature (Scheme 1).

Compound **3** was treated with an excess (3 equiv) of $\text{AlH}_3\cdot\text{NMe}_3$ as an endeavor to prepare the galloxane dihydride [$\{\text{Me}^{\text{c}}\text{LGa}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})\]$. Instead, the monometallic dihydride gallium complex **4** was obtained in 80% yield (Scheme 2). Similar results, albeit with lower yields, were obtained with a 1:1 molar ratio of **2** and $\text{AlH}_3\cdot\text{NMe}_3$ or with LiAlH_4 .

Scheme 2. Synthesis of Compound 4



Compounds **1–4** were unambiguously characterized by means of spectroscopic, spectrometric, and, in the case of **2** and **3**, also by X-ray diffraction techniques. Compounds **2** and **4** are highly soluble in common organic solvents (toluene, THF, CH_2Cl_2) but insoluble in hexane and pentane, whereas **3** is soluble in CH_2Cl_2 and THF. The EI mass spectrum of **2** exhibited a peak at m/z 855 corresponding to the loss of a hydrogen atom from the molecular ion, while the most intense peak appeared at m/z 838 due to the fragment $[\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}]$. Similarly, a peak at m/z 403 in **4** is due to the loss of a hydrogen atom from the molecular ion. On the other hand, a peak at m/z 545 in **3** corresponds to the isotopic pattern of the bimetallic fragment $[\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{Ga}_2\text{O}]^+$. The IR spectrum of **2** displays a sharp band at $\tilde{\nu}$ 3623 cm^{-1} due to the stretching frequency of the hydroxides groups, while the IR spectrum of **4** shows a set of two sharp bands ($\tilde{\nu}$ 1836 and 1876 cm^{-1}) corresponding to the symmetric and asymmetric stretching of the GaH_2 group.

The ^1H NMR spectra of **2** and **3** exhibit a different pattern for the ligand backbone as compared to that in **1** and **4**, showing two signals for the protons from the methyl group in the ortho position and two signals for the aromatic protons in the meta position. This behavior is consistent with the lower symmetry observed in the bimetallic compounds **2** and **3**, as compared to that in the monometallic complexes **1** and **4**. Furthermore, **2** shows a single signal at δ -1.38 ppm ascribed to the OH groups, which is shifted upfield relative to the OH groups in the alumoxane analogue [$\{\text{Me}^{\text{c}}\text{LAl}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})\]$ (δ -0.64 ppm).^{3a} On the other hand, the ^1H NMR spectrum of **4** exhibits a broad signal at δ 5.26 ppm corresponding to the protons from the GaH_2 group.

Suitable X-ray single crystals of **2** and **3** were grown at ambient temperature within several days from a toluene and a toluene/THF solution, respectively. Compounds **2** and **3** crystallize in the orthorhombic space group *Fdd2* with one-half of the corresponding molecule in the asymmetric unit.

In compounds **2** and **3**, the gallium center exhibits a distorted tetrahedral geometry with coordination to two nitrogen atoms from the β -diketiminate ligand, one oxygen atom, and to the

corresponding terminal group (Figures 1 and 2). The Ga–O(H) bond length [1.845(1) Å] in **2** is longer than those in the

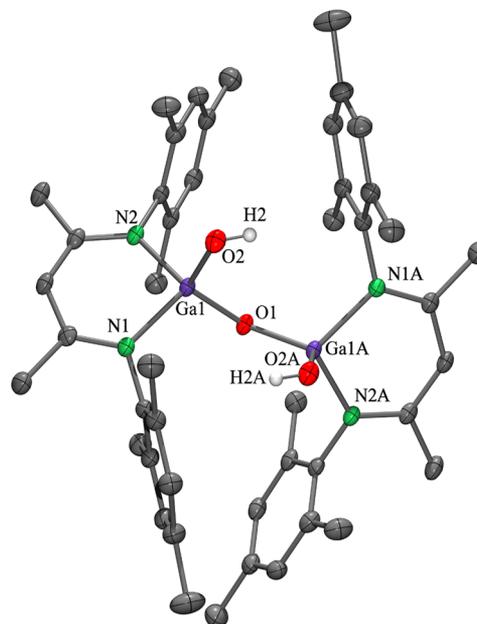


Figure 1. Molecular structure of **2**; hydrogen atoms (except OH) are omitted for clarity. Thermal ellipsoids are set at 50% probability level.

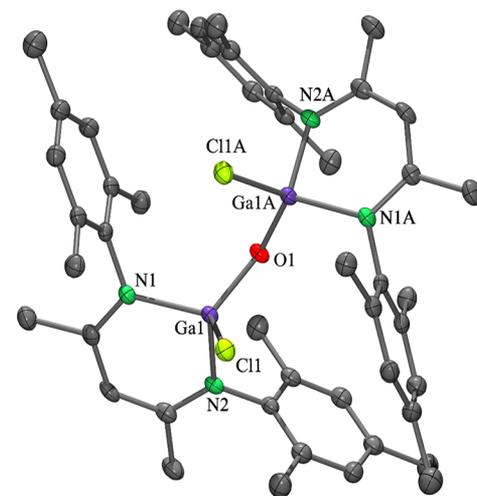


Figure 2. Molecular structure of **3**; hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids are set at 50% probability level.

gallium hydroxides [$(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{GaOH}$] ($\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) [1.783(2) Å],²¹ [$\text{Pr}^{\text{t}}\text{LGa}(\text{OH})_2$] [1.777(1)–1.820(1) Å],¹⁴ and [$\text{Pr}^{\text{t}}\text{LGa}(\text{Me})\text{OH}$] [1.831(1) Å].¹¹ In a similar manner, the Ga–Cl bond in **3** [2.197(1) Å] is more elongated than those in the monometallic species [$(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Ga}(\text{Cl})(\mu\text{-OH})_2$] [2.166(1) and 2.176(1) Å]²¹ and [$\{(2,6\text{-Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Ga}(\text{Cl})(\mu\text{-OH})\}_2$] ($\text{Trip} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) [2.146(2) Å].²² The Ga–($\mu\text{-O}$) distances in **2** [1.794(1) Å] and **3** [1.783(1) Å] are comparable to those in [$\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2\text{Ga}\}(\mu\text{-O})$] [1.795(2), 1.787(2) Å],⁵ while the Ga–O–Ga angles [121.6(1)° for **2** and 124.6(1)° for **3**] are more acute as compared to those found in [$\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2\text{Ga}\}(\mu\text{-O})$] [141.4(1)°]⁵ and [$\{\text{Mn}(\text{CO})_5\text{ArGa}\}(\mu\text{-O})$] ($\text{Ar} = 2,4,6\text{-}t\text{-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$) [150.2(5)°].⁶ Furthermore, the terminal groups in these compounds are in a syn conformation with dihedral

angles defined by the planes X–Ga(1)–O(1) and O(1)–Ga(1A)–Y corresponding to 50.6° for **2** [X = O(2), Y = O(2A)] and 56.3° for **3** [X = Cl(1), Y = Cl(1A)].

It is noteworthy that several other reactions were studied as alternative synthetic routes for **2**. In this regard, our primary interest in the synthesis of $[M^eLGaMe_2]$ (**5**) (Figure 3) was the

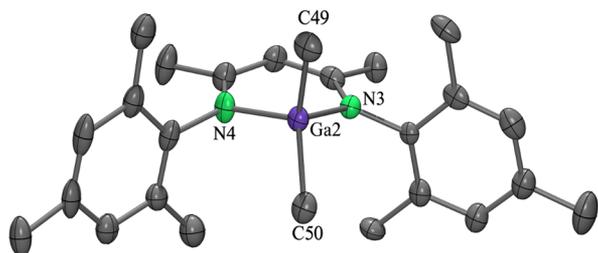


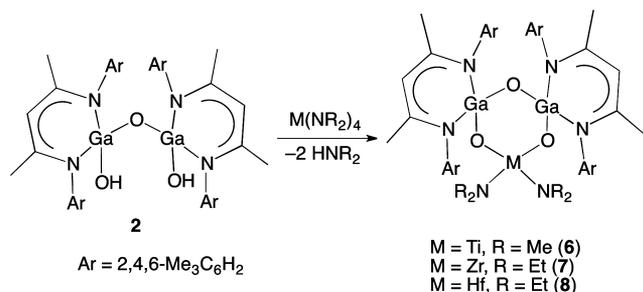
Figure 3. Molecular structure of **5** showing one of the two crystallographically independent molecules; hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids are set at 50% probability level.

development of readily available precursors for the formation of **2**. Experiments were performed on both **4** and **5** in NMR tubes using 0.06 mmol of the corresponding gallium compound, and the progress of the reactions was monitored by ^1H NMR spectroscopy. It should be pointed out that controlled hydrolysis reactions of **4** and **5** were also performed in boiling toluene at a larger scale. However, in all of these cases, the only identifiable products were the corresponding starting materials. Furthermore, attempts to obtain **2** from the controlled hydrolysis of **1** using amines as HCl scavengers (triethylamine, pyridine, and 1,8-bis(dimethylamino)naphthalene) were unsuccessful leading exclusively to the starting material.

The thermal stability of **2** and the apparent Brønsted acidity of the GaO–H protons make it an advantageous starting material for the synthesis of heterometallic systems. Nonetheless, attempts to react **2** with the organometallic reagents RLi (R = $n\text{Bu}$, $i\text{Bu}$, Me), MMe_3 (M = Al, Ga, In), and $\text{Me}_2\text{M}'\text{Cp}_2$ (M' = Ti, Zr, Hf) were unsuccessful leading to the isolation of the starting materials. The limited reactivity of the former compounds may be due to the inherent strength of their M–C bonds and thus results in their resistance to facile substitution.²³ However, compound **2** reacts smoothly with the group 4 amides $\text{M}(\text{NR}_2)_4$ (M = Ti, R = Me; M = Zr, Hf, R = Et) in toluene leading to the formation of the heterobimetallic compounds **6–8** (Scheme 3).

Compounds **6–8** are extremely air and moisture-sensitive and are highly soluble in common organic solvents including aliphatic hydrocarbons. The IR spectra of these compounds are

Scheme 3. Preparation of the Heterobimetallic Galloxanes **6–8**



devoid of GaO–H stretching vibration, thus confirming the deprotonation of the hydroxyl groups. The ^1H NMR spectra of **6–8** show the same pattern for the galloxane backbone as that in **2** along with the corresponding signals for the NR_2 moieties (δ 3.13 ppm for **6**, δ 1.31 and 3.18 ppm for **7**, and δ 1.32 and 3.21 for **8**). The EI–MS spectra of **6–8** show peaks with the characteristic isotopic patterns at m/z 990 $[\text{M} - \text{H}]^+$, 1017 $[\text{M} - \text{NEt}_2]^+$, and 1032 $[\text{M} - 2\text{NEt}_2]^+$, respectively.

Suitable X-ray single crystals of **7** and **8** were obtained from their saturated toluene solutions at room temperature within several days. Compounds **7** and **8** are isomorphous and crystallize in the triclinic space group $P\bar{1}$ with one molecule of the heterobimetallic compound and one molecule of toluene in the asymmetric unit (Figures 4 and 5).

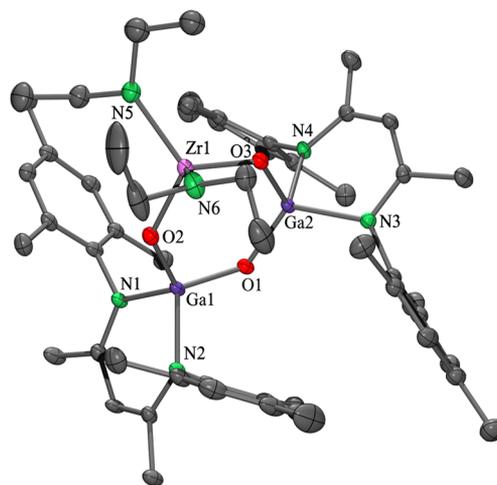


Figure 4. Molecular structure of **7**; hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids are set at 50% probability.

In both compounds, the group 4 metal displays a distorted tetrahedral geometry with coordination to two oxygen atoms and two nitrogen atoms from the amide groups. The six-membered inorganic MOGaOGaO rings display planar arrangements with a mean deviation from the plane of 0.04 and 0.05 Å for **7** and **8**, respectively. The M–O bond lengths in

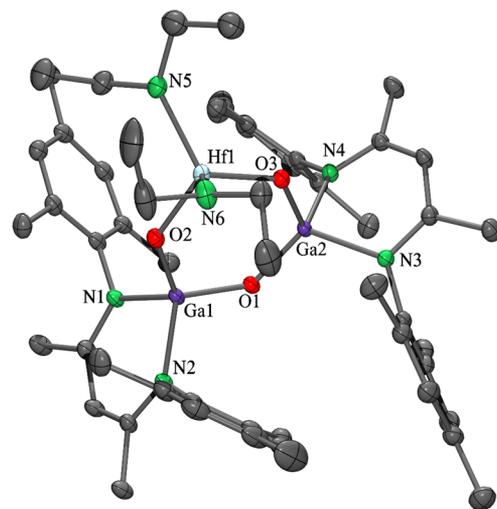


Figure 5. Molecular structure of **8**; hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids are set at 50% probability.

7 [1.927(2) and 1.945(2) Å] and 8 [1.920(2) and 1.935(1) Å] are comparable to those in $[\{({}^{\text{Pr}}\text{LGaMe})(\text{Cp}_2\text{ZrMe})\}(\mu\text{-O})]$ [1.926(1) Å],¹¹ but significantly longer than those in the six-membered gallosilicate systems $[\{({}^{\text{Pr}}\text{LGa}(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OtBu})_2\})_2(\mu\text{-O})_2\{M(\text{NEt}_2)_2\}]$ [M = Zr (1.812(1) Å); M = Hf (1.818(3) Å)].¹² The Ga–O–M angles [133.1(1)° and 128.5(1)° for 7 and 132.5(1) and 128.3(1)° for 8] are more acute than those reported for $[\{({}^{\text{Pr}}\text{LGaMe})(\text{Cp}_2\text{ZrMe})\}(\mu\text{-O})]$ [146.7(1)°] but more obtuse than those in $[\{({}^{\text{Pr}}\text{LGa}(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OtBu})_2\})_2(\mu\text{-O})_2\{M(\text{NEt}_2)_2\}]$ [M = Zr (127.6(1)°; M = Hf (127.1(1)°)] and in the spirocyclic compounds $[\{({}^{\text{Pr}}\text{LGa}(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OtBu})_2\})_2(\mu\text{-O})_2\{M(\text{NEt}_2)_2\}]$ [M = Zr (127.9(1)°, 127.0(1)°); Hf (127.5(1)°, 126.7(1)°)].¹² The O–M–O angles [103.4(1)° for 7 and 104.1(1)° for 8] are more obtuse as compared to the corresponding endocyclic angles in $[\{({}^{\text{Pr}}\text{LGa}(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OtBu})_2\})_2(\mu\text{-O})_2\{M(\text{NEt}_2)_2\}]$ [M = Zr (101.1(1)°); Hf (102.0(1)°)] and $[\{({}^{\text{Pr}}\text{LGa}(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OtBu})_2\})_2(\mu\text{-O})_2\{M(\text{NEt}_2)_2\}]$ [M = Zr (99.5(1)°, 100.0(1)°); Hf (100.6(1)°, 100.5(1)°)].

The Ga–O–M framework present in these compounds makes them potential candidates for catalytic studies, particularly for olefin polymerization. Consequently, preliminary screening of compounds 6 and 8 for their ability to catalyze ethylene polymerization was undertaken using MAO as a cocatalyst.²⁴ These compounds were active in the polymerization of ethylene under mild conditions, albeit with low yields.

In summary, a facile method for the preparation of a molecular galloxane bearing terminal OH groups was achieved. The structural arrangement exhibited in this molecule allowed the preparation of multimetallic systems with group 4 metal amides (6–8). Compounds 6–8 are, to the best of our knowledge, the first examples of fully characterized heterobimetallic galloxanes. Furthermore, preliminary studies on the reactivity of these compounds show promising chemical features. Overall, the synthetic approach developed in this work provides access to a new class of annular systems with main group, transition, or lanthanide metals, through oxygen bridging. The preparation of such multimetallic systems is the subject of ongoing research.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

Crystallographic information in cif format for 2, 3, 5, 7, and 8. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Phone: +52 (722) 276 66 10, ext 7726. Fax: (+52) 55 56 16 22 17. E-mail: monica.moya@unam.mx.

Present Address

†Academic staff from the Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Dirección General de Asuntos del Personal Académico from the UNAM (PAPIIT Grant IN210710). E.B.-P. thanks the CONACyT for the Ph.D. fellowship (227105). M. Granados, A. Núñez, L. Triana, and N. Zavala are acknowledged for their technical assistance.

■ REFERENCES

- (a) Sinn, H.; Kaminsky, W. *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99–149. (b) Koide, Y.; Bott, S. G.; Barron, A. R. *Organometallics* **1996**, *15*, 2213–2226. (c) Kaminsky, W. *Macromolecules* **2012**, *45*, 3289–3297. (d) Kaminsky, W. *Catal. Today* **2000**, *62*, 23–34. (e) Watanabi, M.; McMahon, C. N.; Harlan, C. J.; Barron, A. R. *Organometallics* **2001**, *20*, 460–467.
- (a) Pasynkiewicz, S. *Polyhedron* **1990**, *9*, 429–453 and references therein. (b) Mason, M. R.; Smith, J. M.; Bott, S. G.; Barron, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4971–4984. (c) Harlan, C. J.; Mason, M. R.; Barron, A. R. *Organometallics* **1994**, *13*, 2957–2969. (d) Roesky, H. W.; Walawalkar, M. G.; Murugavel, R. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 201–211 and references therein. (e) Lewinski, L.; Bury, W.; Justyniak, I.; Lipkowski, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 2872–2875. (f) Jerzykiewicz, L. B.; Utko, J.; Sobota, P. *Organometallics* **2006**, *25*, 4924–4926. (g) Landry, C. C.; Harlan, C. J.; Bott, S. G.; Barron, A. R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1201–1202. (h) Wehmschulte, R. J.; Power, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8387–8388. (i) Wehmschulte, R. J.; Grigsby, W. J.; Schiemenz, B.; Bartlett, R. A.; Power, P. P. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6694–6702.
- (a) González-Gallardo, S.; Jancik, V.; Cea-Olivares, R.; Toscano, R. A.; Moya-Cabrera, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 2895–2898. (b) González-Gallardo, S.; Jancik, V.; Delgado-Robles, A.; Moya-Cabrera, M. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4226–4228.
- (a) Hidalgo-Bonilla, S.; Peyrot, R.; Jancik, V.; Barroso-Flores, J.; Reyes-Lezama, M.; Moya-Cabrera, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2849–2857.
- (a) Uhl, W.; Graupner, R.; Hahn, I.; Saak, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1113–1118.
- (a) Cowley, A. H.; Decken, A.; Olazabal, C. A.; Norman, N. C. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3435–3437.
- (a) Hardman, N. J.; Power, P. P. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2474–2475.
- (a) Jones, C.; Mills, D. P.; Stasch, A.; Woodul, W. D. *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2410–2417.
- (a) A galloxane hydroxide $[\{(\text{DAB})\text{Ga}(\text{OH})(\mu\text{-O})\}_2]$ (DAB = $\{N(\text{Dip})\text{C}(\text{H})_2\}$; Dip = ${}^{\text{Pr}}\text{C}_6\text{H}_5$) was isolated as a byproduct (12%) resulting from accidental inclusion of H₂O (see Supporting Information in ref 8).
- (a) Mandal, S. K.; Roesky, H. W. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 248–259 and references cited therein.
- (a) Singh, S.; Jancik, V.; Roesky, H. W.; Herbst-Irmer, R. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 949–951.
- (a) Solís-Ibarra, D.; Velásquez-Hernández, M. de J.; Huerta-Lavorie, R.; Jancik, V. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8907–8917.
- (a) Nekoueshahraki, B.; Jana, A.; Roesky, H. W.; Mishra, L.; Stern, D.; Stalke, D. *Organometallics* **2009**, *28*, 5733–5738.
- (a) Jancik, V.; Pineda, L. W.; Stückli, A. C.; Roesky, H. W.; Herbst-Irmer, R. *Organometallics* **2005**, *24*, 1511–1515.
- (a) Arduengo, A. J., III; Bock, H.; Chen, H.; Denk, M.; Dixon, D. A.; Green, J. C.; Hermann, W. A.; Jones, N. L.; Wagner, M.; West, R. J. *Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6641–6649.
- (a) Bradley, D. C.; Thomas, I. M. *J. Chem. Soc.* **1960**, 137, 3857–3861.
- (a) SAINT and SADABS; Bruker AXS Inc.: Madison, WI, 2007.
- (a) SHELX: Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- (a) SHELXL: Hübschle, C. B.; Sheldrick, G. M.; Dittrich, B. *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.
- (a) Kuhn, N.; Fuchs, S.; Niquet, E.; Richter, M.; Steimann, M. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 717–718.
- (a) Wehmschulte, R. J.; Steele, J. M.; Khan, M. A. *Organometallics* **2003**, *22*, 4678–4684.
- (a) Twamley, B.; Power, P. P. *Chem. Commun.* **1999**, 1805–1806.
- (a) Ong, C. M.; McKarns, P.; Stephan, D. W. *Organometallics* **1999**, *18*, 4197–4204.
- (a) Ethylene polymerizations were carried out in a high vacuum line (10^{−5} Torr) using a glass reactor equipped with magnetic stirring. 100 mL of toluene was introduced into the reactor followed by the catalyst (10 μmol), and the temperature was fixed at 30 °C. MAO (1 mmol)

was added into the system, and stirring was kept for 20 min for activation. After this step, the system was closed and set under vacuum. The polymerization was initiated by starting the flux of ethylene into the reactor, the system was set at 0.2 mbar, and the polymerization was carried for 1 h. The ethylene consumption was continuous but low. The reaction was quenched using 15% acidified methanol, and the white polyethylene formed was collected by filtration and dried. 0.1 and 0.2 g of polyethylene were collected for **6** and **8**, respectively.

9. REFERENCIAS

- [1] (a) R. O. Colclough, G. Gee, A. H. Jagger, *J. Polym. Sci.* **1960**, *48*, 273. (b) E. J. Vandenberg, *J. Polym. Sci.* **1960**, *47*, 486. (c) C. Shista, R. M. Hathorn, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1112. (d) Y. Koide, S. G. Bott, A. R. Barron, *Organometallics* **1996**, *15*, 2213. (e) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mühlhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1134.
- [2] J. Blum, O. Berlin, D. Milstein, Y. Ben-David, B. C. Wassermann, S. Schutte, H. Schumann, *Synthesis* **2000**, 571.
- [3] J. Blum, J. A. Katz, N. Jaber, M. Muchman, H. Schumann, S. Schutte, J. Kaufmann, B. C. Wassermann, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *165*, 97.
- [4] S. Daniele, D. Tchekoukov, L. G. Hubert-Pfalzgraf, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2519.
- [5] (a) S. Basharat, C. J. Carmalt, S. J. King, E. S. Peters, D. A. Tocher, *Dalton Trans.* **2004**, 3475. (b) L. Miinea, S. Suh, S. G. Bott, J. -R. Liu, W. -K. Chu, D. M. Hoffman, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 929. (c) M. Valet, D. M. Hoffman, *J. Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2135.
- [6] W. Uhl, R. Graupner, I. Hahn, W. Saak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1113.
- [7] C. Schnitter, H. W. Roesky, T. Albers, H. -G. Schmidt, C. Röpken, E. Parisini, G. M. Sheldrick, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1783.
- [8] N. J. Hardman, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2474.
- [9] S. Gonzalez-Gallardo, V. Jancik, R. Cea-Olivares, R. A. Toscano, M. Moya-Cabrera, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2895.
- [10] a) L. Bourget-Merle, M. F. Lappert, J. R. Severn, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3031. b) N. Burford, M. D'eon, P. J. Ragnogna, R. McDonald, M. J. Ferguson, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 734. c) A. Panda, M. Stender, R. J. Wright, M. M. Olmstead, P. Klavins, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3909. d) I. Saur, S. G. Alonso, H. Gornitzka, V. Lemierre, A. Chrostowska, J. Barrau, *Organometallics* **2005**, *24*, 2988.
- [11] L. M. R. Hill, B. F. Gherman, N. W. Aboeella, C. J. Cramer, W. B. Tolman, *Dalton Trans.* **2006**, 4944.
- [12] a) Y. Yang, H. Li, C. Wang, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2204. b) F. Basuli, L. A. Watson, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *Dalton Trans.* **2003**, 4228. c) N. Carrera, N. Savjani, J. Simpson, D. L. Hughes, M. Bochmann, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1016.
- [13] a) B. Horn, C. Limberg, C. Herwig, B. Braun, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 6867. b) L. Ferro, M. P. Coles, I. J. Day, J. R. Fulton, *Inorg. Chem.* **2010**, *29*, 2911. c) J. Prust, H. Hohmeister, A. Stasch,

H. W. Roesky, J. Magull, E. Alexopoulos, I. Uson, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2156. d) X. Tian, R. Goddard, K.-R. Porschke, *Organometallics* **2006**, *25*, 5854. e) W. Wang, S. Yao, C. van Wullen, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9640. f) J. Feldman, S. J. McLain, A. Parthasarathy, W. J. Marshall, J. C. Calabrese, S. D. Arthur, *Organometallics* **1997**, *16*, 1514. g) Y. Li, H. Zhu, G. Tan, T. Zhu, J. Zhang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 5265. h) M. R. Crimmin, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, M. F. Mahon, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1572. i) B. Rake, F. Zulch, Y. Ding, J. Prust, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 836. j) O. Bonello, C. Jones, A. Stasch, W. D. Woodul, *Organometallics* **2010**, *29*, 4914. k) N. Zhao, J. Zhang, Y. Yang, G. Chen, H. Zhu, H. W. Roesky, *Organometallics* **2010**, *32*, 762.

[14] a) R. J. Wright, P. P. Power, B. L. Scott, J. L. Kiplinger, *Organometallics* **2004**, *23*, 4801.

[15] Coordinación η^4 : a) A. J. Wooles, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Organometallics* **2013**, *32*, 5058. b) R. S. Rojas, B. C. Peoples, A. R. Cabrera, M. Valderrama, R. Frohlich, G. Kehr, G. Erker, T. Wiegand, H. Eckert, *Organometallics* **2011**, *30*, 6372. c) E. Verguet, R.-V. Fortune, P. O. Oguadinma, F. Schaper, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2007**, *63*, m2539.

[16] Coordinación η^5 : a) C. Jones, S. Nembenna, A. Stasch, *J. Chem. Cryst.* **2011**, *41*, 1490. b) F. Basuli, U. J. Kilgore, D. Brown, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *Organometallics* **2004**, *23*, 6166. c) H. M. El-Kaderi, M. J. Heeg, C. H. Winter, *Polyhedron* **2006**, *25*, 224. d) F. Bonnet, M. Visseaux, D. Barbier-Baudry, E. Vigier, M. M. Kubicki, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2428. e) L. Kakaliou, W. J. Scanlon IV, B. Qian, S. W. Baek, M. R. Smith III, D. H. Motry, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5964. f) R. Vollmerhaus, M. Rahim, R. Tomaszewski, S. Xin, N. J. Taylor, S. Collins, *Organometallics* **2000**, *19*, 2161. g) M. Rahim, N. J. Taylor, S. Xin, S. Collins, *Organometallics* **1998**, *17*, 1315.

[17] a) B. Qian, D. L. Ward, M. R. III Smith, *Organometallics* **1998**, *17*, 3070. b) C. E. Radzewich, M. P. Coles, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9384.

[18] N. J. Hardman, B. E. Eichler, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2000**, 1991.

[19] C. Cui, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, H. Hao, F. Cimpoesu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 4274.

[20] M. S. Hill, P. B. Hitchcock, *Chem. Commun.* **2004**, 1818.

[21] M. S. Hill, P. B. Hitchcock, R. Pongtavornpinyo, *Dalton Trans.* **2005**, 273.

[22] a) G. Scheibe, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1923**, *56*, 137. b) S. S. Malhotra, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc. Abstr.* **1960**, 3812.

[23] a) M. Cheng, D. R. Moore, J. J. Reczek, B. M. Chamberlain, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8738.

- [24] a) P. H. M. Budzelaar, A. B. Van Oort, A. G. Orpen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1485.
- [25] a) J.-W. Hwang, J. P. Campbell, J. Kozubowski, S. A. Hanson, J. F. Evans, W. L. Gladfelter, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 517. b) J. A. Jegier, S. McKernan, W. L. Gladfelter, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2041. c) J. McMurrin, D. Dai, K. Balasubramanian, C. Steffek, J. Kouvetakis, J. L. Hubbard, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6638. d) J. McMurrin, J. Kouvetakis, D. J. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 883.
- [26] a) J. A. Jegier, S. McKernan, W. L. Gladfelter, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2726. b) D. Rudolf, G. Storch, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2368.
- [27] a) F. H. Stephens, V. Pons, R. T. Baker, *Dalton Trans.* **2007**, 2613. b) T. B. Marder, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8262; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8116. c) C. W. Hamilton, R. T. Baker, A. Staubitz, I. Manners, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 279. d) U. B. Demirci, P. Miele, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 627. e) A. Staubitz, A. P. M. Robertson, I. Manners, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4079. f) G. Alcaraz, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7326; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7170. g) N. C. Smythe, J. C. Gordon, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 509.
- [28] P. L. Baxter, A. J. Downs, M. J. Goode, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *Dalton Trans.* **1990**, 2873.
- [29] P. L. Baxter, A. J. Downs, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *Dalton Trans.* **1985**, 807.
- [30] C. R. Pulham, A. J. Downs, M. J. Goode, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5149.
- [31] a) R. J. Wehmschulte, J. J. Ellison, K. Ruhhlant-Senge, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 6300. b) Z. Zhu, X. Wang, Y. Peng, H. Lei, J. C. Fettinger, E. Rivard, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2031. c) W. Uhl, L. Cuyper, R. Graupner, J. Molter, A. Vester, B. Neumuller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 607. d) W. Uhl, L. Cuyper, G. Geiseler, K. Harms, W. Massa, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1001. e) W. Uhl, L. Cuyper, G. Geiseler, K. Harms, B. Neumuller, *Dalton Trans.* **2001**, 2398. f) W. Uhl, D. Kovert, S. Zemke, A. Hepp, *Organometallics* **2011**, *30*, 4736.
- [32] M. T. Barlow, C. J. Dain, A. J. Downs, G. S. Laurensen, D. W. H. Rankin, *Dalton trans.* **1982**, 597.
- [33] A. H. Cowley, F. P. Gabbaie, D. A. Atwood, C. J. Carrano, L. M. Mokry, M. R. Bond, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1559.
- [34] A. H. Cowley, F. Gabbai, H. S. Isom, C. J. Carrano, M. R. Bond, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1253.

- [35] H. S. Isom, A. H. Cowley, A. Decken, F. Sissingh, S. Corbelin, R. J. Lagow, *Organometallics* **1995**, *14*, 2400.
- [36] a) P. Jutzi, M. Bangel, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1996**, *15*, 4559. b) S. Bensiak, M. Bangel, B. Neumann, H.-G. Stammler, P. Jutzi, *Organometallics* **2000**, *19*, 1292.
- [37] a) C. D. Abernathy, M. L. Cole, C. Jones, *Organometallics* **2000**, *19*, 4852. b) R. J. Baker, C. Jones *Appl. Organometal. Chem.* **2003**, *17*, 807.
- [38] a) S. Nogai, A. Schriewer, H. Schmidbaur, *Dalton Trans.* **2003**, 3165. b) S. D. Nogai, H. Schmidbaur, *Organometallics* **2004**, *23*, 5877.
- [39] C. R. Pulham, P. T. Brain, A. J. Downs, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *Chem. Commun.* **1990**, 177.
- [40] a) K. Ziegler, GB-B 775384, **1957**; *Chem. Abstr.* **1958**, *52*, 12893e. b) T. Saegusa, Y. Fujii, H. Fujii, J. Furukama, *J. Macromol. Chem.* **1962**, *55*, 232. c) C. Longiave, R. Castelli, *J. Polym. Sci.* **1963**, *4C*, 387.
- [41] H. Sinn, R. M. Hawthorne, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *18*, 99.
- [42] a) S. Pasynkiewicz, *Polyhedron* **1990**, *9*, 429. b) J. L. Atwood en *Coordination Chemistry of Aluminum*, Ed. G. H. Robinson, VCH New York **1993**, 219.
- [43] a) C. Sishta, R. M. Hawthorne, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1112. b) M. Aulbach, F. Küber, *Chem. Unserer Zeit* **1994**, *28*, 197. c) H.-H. Brintzinger, D. Fisher, R. Mühlhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *107*, 1255.
- [44] a) M. B. Power, W. M. Cleaver, A. W. Apblett, A. R. Barron, *Polyhedron* **1992**, *4*, 477. b) A. A. Naiini, V. Young, H. Han, M. Akinc, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3781. c) A. D. Atwood, A. H. Cowley, P. R. Harris, R. A. Jones, S. U. Koschmieder, C. M. Nunn, *Organometallics* **1993**, *12*, 24. d) M. K. Mason, J. M. Smith, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4971. e) C. J. Harlan, M. R. Mason, A. R. Barron, *Organometallics* **1994**, *13*, 2957. f) C. C. Landry, C. J. Harlan, S. G. Bott, A. R. Barron, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1335; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1201. g) J. Storre, T. Belgardt, D. Stalke, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1365; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1244. h) J. Storre, A. Klemp, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, R. Fleischer, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1380. i) J. Storre, A. Klemp, H. W. Roesky, R. Fleischer, D. Stalke, *Organometallics* **1997**, *16*, 3074.
- [45] J. S. Retting, M. Sandercock, A. Storr, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1990**, *68*, 59.
- [46] J. Howson, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, M. S. Hill, J. D. Smith, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 69.

- [47] A. G. DiPasquale, M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1812.
- [48] S. Singh, V. Jancik, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 949.
- [49] V. Jancik, L. W. Pineda, A. C. Stückl, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer *Organometallics* **2005**, *24*, 1511.
- [50] A. J. Arduengo, H. Bock, H. Chen, M. Denk, D. A. Dixon, J. C. Green, W. A. Herrmann, N. L. Jones, M. Wagner, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6641.
- [51] D. Solis-Ibarra, M. J. Velásquez-Hernández, Raúl Huerta-Lavorie, V. Jancik, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8907.
- [52] a) P. Hu, L. Wang, M. Yoon, J. Zhang, W. Feng, X. Wang, Z. Wen, J.C. Idrobo, Y. Miyamoto, D. B. Geohegan, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 1649. b) X. Meng, K. He, D. Su, X. Zhang, C. Sun, Y. Ren, H.-H. Wang, W. Weng, L. Trahey, C. P. Canlas, J. W. Elam, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 5435. c) P. A. Hu, L. Wang, M. Yoon, J. Zhang, W. Feng, X. Wang, Z. Wen, J. C. Idrobo, Y. Miyamoto, D. B. Geohegan, K. Xiao, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 1649. d) A. H. M. Kipperman, G.A. van der Leeden, *Solid State Commun.* **1968**, 657. e) M. Genut, L. Margulis, G. Hodes, R. Tenne, *Thin Solid Films* **1992**, *217*, 97. f) D. J. Late, B. Liu, H. S. S R. Matte, C. N. R. Rao, V. P. Dravid, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 1894. g) C. H. Ho, M. H. Hsieh, C. C. Wu, *Rev. Sci. Instrum.* **2006**, *77*, 113102. h) T. Aono, K. Kase, A. Kinoshita, *J. Appl. Phys.* **1993**, *74*, 2818. i) G. Z. Shen, D. Chen, P. C. Chen, C. W. Zhou, *ACS Nano* **2009**, *3*, 1115. j) G. Sinha, S. K. Panda, A. Datta, P. G. Chavan, D. R. Shinde, M. A. More, D. S. Joag, A. Patra, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 2130. k) D. J. Late, B. Liu, J. Luo, A. Yan, H. S. S. Ramakrishna Matte, M. Grayson, C. N. R. Rao, V. P. Dravid, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3549. l) P. A. Hu, K. Li, W. L. Chen, *J. Microencl. Microeng.* **2010**, *7*, 070532.
- [53] a) J. Elam en *Atomic Layer Deposition of Nanostructured Materials* Ed. N. Pinna, M. Knez, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**, 227. b) X. B. Meng, X. Q. Yang, X. L. Sun, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3589. c) S. M. George, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 111. d) X. Meng, J. A. Libera, T. T. Fister, H. Zhou, J. K. Hedlund, P. Fenter, J. W. Elam, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 1029.
- [54] a) W.Uhl, R.Gerding, I.Hahn, S.Pohl, W.Saak, H.Reuter, *Polyhedron* **1996**, *15*,3987. b) W.Uhl, L.Cuyppers, T.Spies, F.Weller, B.Habrecht, M.Conrad, A.Greiner, M.Puchner, J.H.Wendorff, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1124. c) J. Ohshita, A. Schier, H. Schmidbaur, *Dalton Trans.* **1992**, 3561. d) S. D. Nogai, H. Schmidbaur, *Dalton Trans.* **2003**, 2488.
- [55] K. Yurkerwich, D. Buccella, J. G. Melnick, G. Parkin, *Chemical Science* **2010**, *1*, 210.
- [56] M. B. Power, A. R. Barren, *Chem. Commun.* **1991**, 1315.

- [57] A.-M. Valean, S. Gomez-Ruiz, P. Lonneck, I. Silaghi-Dumitrescu, L. Silaghi-Dumitrescu, E. Hey-Hawkins, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1771.
- [58] M. C. Kuchta, G. Parkin, *Dalton Trans.* **1998**, 2279.
- [59] L. E. Maelia, S. A. Koch, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1896.
- [60] G. Shang, M. J. Hampden-Smith, E. N. Duesler, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2611.
- [61] M. B. Power, J. W. Ziller, A. R. Barron, *Organometallics* **1992**, *11*, 2783.
- [62] S. D. Nogai, A. Schier, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2001**, *56*, 711.
- [63] M. Taghiof, M. J. Heeg, M. Bailey, D. G. Dick, R. Kumar, D. G. Hendershot, H. Rahbarnoochi, J. P. Oliver, *Organometallics* **1995**, *14*, 2903.
- [64] D. G. Hendershot, R. Kumar, M. Barber, J. P. Oliver, *Organometallics* **1991**, *10*, 1917.
- [65] O. T. Beachley Jr., D. B. Rosenblum, M. R. Churchill, C. H. Lake, L. M. Toomey, *Organometallics* **1996**, *15*, 3653.
- [66] A. Keys, S. G. Bott, A. R. Barron, *Polyhedron* **1998**, *17*, 3121.
- [67] G. G. Hoffmann, C. Burschka, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *267*, 229.
- [68] S. U. Ghazi, M. J. Heeg, J. P. Oliver, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4517.
- [69] M. R. Kopp, B. Neumuller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 796.
- [70] S. Suh, J. H. Hardesty, T. A. Albright, D. M. Hoffman, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1627.
- [71] G. G. Hoffmann, C. Burschka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 970.
- [72] a) A. H. Cowley, A. Decken, C. A. Olazabal, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3435. b) D. Rudolph, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4952. c) C. Bakewell, A. J. P. White, N. J. Long, C. K. Williams, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 12561. d) J. Tanaka, Y. Masuda, T. Matsushita, S. Ohfuchi, A. Yoneda, *Bunseki Kagaku* **2008**, *57*, 123. e) C. Jones, D. P. Mills, R. P. Rose, A. Stasch, W. D. Woodul, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2410.
- [73] S. Singh, A. Pal, H. W. Roesky, R. Herbst-Imer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4029.
- [74] F. M. G. Rege, W. M. Davis, S. L. Buchwald, *Organometallics* **1995**, *14*, 4799.
- [75] S. González-Gallardo, A. S. Cruz-Zavala, V. Jancik, F. Cortéz-Guzmán, M. Moya-Cabrera, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2793.
- [76] S. Hidalgo-Bonilla, R. Peyrot, V. Jancik, J. Barroso-Flores, M. Reyes-Lezama, M. Moya-Cabrera, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *16*, 2849.
- [77] S. González-Gallardo, V. Jancik, A. A. Delgado-Robles, M. Moya-Cabrera, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4226.

- [78] H. Zhu, J. Chai, C. He, G. Bai, H. W. Roesky, V. Jancik, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Organometallics* **2005**, 24, 380.
- [79] E. Bernabé-Pablo, V. Jancik, M. Moya-Cabrera, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 6944.
- [80] Y.-J. Kim, A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5757.
- [81] R. W. Alder, P. S. Browman, W. R. S. Steele, D. R. Winterman, *Chem. Commun.* **1968**, 723.
- [82] El trabajo exploratorio del compuesto **3** lo desarrolló M. Granados-Ortíz y sus resultados se encuentran descritos en el informe de trabajo titulado “*Estudio estructural de compuestos de coordinación de galio con ligantes β -dicetiminato*” desarrollado bajo la asesoría de la Dra. M. M. Moya-Cabrera, IQ-UNAM, **2010**.
- [83] N. Kuhn, S. Fuchs, E. Niquet, M. Richter, M. Steimann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 717.
- [84] G. Bai, H. W. Roesky, J. Li, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5502.
- [85] S. Singh, H.-J. Ahn, A. Stasch, V. Jancik, H. W. Roesky, A. Pal, M. Biadene, R. Herbst-Irmer, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 1853.
- [86] J. Turner, J. A. B. Abdalla, J. I. Bates, R. Tirfoin, M. J. Kelly, N. Phillips, S. Aldridge, *Chem. Sci.* **2013**, 4, 4245.
- [87] R. J. Wehmschulte, J. M. Steele, M. A. Khan, *Organometallics* **2003**, 22, 4678.
- [88] B. Twamley, P. P. Power, *Chem. Commun.* **1999**, 1805.
- [89] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Álvarez, *Dalton Trans.*, **2008**, 2832.
- [90] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3^a ed.; Cornell University: Ithaca, NY, **1960**.
- [91] a) K. Chang, D. A. Keszler, *Mater. Res. Bull.* **1998**, 33, 299. b) F. Lucas, S. Jaulmes, M. Quarton, T. Le Mercier, F. Guillen, C. Fouassier, *J. Solid State Chem.* **2000**, 150, 404. c) N. Ye, W. R. Zeng, B. C. Wu, X. Y. Huang, C. T. Chen, *Z. Kristallogr. NCS*, **1998**, 213, 452.
- [92] H. Park, J. Barbier, *J. Solid State Chem.* **2000**, 154, 598.
- [93] A. R. Barron, K. D. Dobbs, M. M. Francl, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 39.
- [94] S. González-Gallardo, V. Jancik, A. Delgado-Robles, M. Moya-Cabrera, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 4226.
- [95] M. Czerw, A. S. Goldman, K. Krogh-Jespersen, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 363.
- [96] a) H. Zhu, J. Chai, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, D. Vidovic, J. Magull, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 3113. b) H. Hohmeister, H. Wessel, P. Lobinger, H. W. Roesky, P. Müller, I.

- Usón, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, J. Magul, *Journal of Fluorine Chemistry*, **2003**, *120*, 59. c) J. Pinkas, H. W. Roesky, *Journal of Fluorine Chemistry*, **2003**, *122*, 125.
- [97] S. González-Gallardo, V. Jancik, M. de las N. Závala- Segovia, M. Moya-Cabrera, *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13*, 543.
- [99] F. N. Penkert, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Chem. Commun.* **1998**, 557.
- [99] a) E. Kemnitz, D.-H. Menz, *Prog. Solid St. Chem.* **1998**, *26*, 97. b) D. Dambournet, A. Demourgues, C. Martineau, E. Durand, J. Majimel, A. Vimont, H. Leclerc, J.-C. Lavalley, M. Daturi, C. Legein, J.-Y. Buzaré, F. Fayon, A. Tressaud, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2483. c) A. Vimont, J.-C. Lavalley, L. Francke, A. Demourgues, A. Tressaud, M. Daturi, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 3246.
- [100] M. Moya-Cabrera, *Resultados sin publicar*.
- [101] K. Yan, A. Ellern, A. D. Sadow, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9154.
- [102] T. L. Cottrell, *The Strengths of Chemical Bonds*, 2d ed., Butterworth, London, **1958**; B. de B. Darwent, *National Standard Reference Data Series*, National Bureau of Standards, no. 31, Washington, **1970**; S. W. Benson, *J. Chem. Educ.* **1965**, *42*:502 y J. A. Kerr, *Chem. Rev.* **1966**, *66*:465.
- [103] a) A. Voigt, R. Murugavel, E. Parisini, H. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 748.
- [104] S. T. Barry, D. S. Richeson, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *510*, 103.
- [105] S. T. Barry, S. Belhumer, D. S. Richeson, *Organometallics*, **1996**, *510*, 103.
- [106] D. Friedrich, O. Kluge, M. Kischel, H. Krautscheid, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 9613.
- [107] A. M. Arif, B. L. Benac, A. H. Cowley, R. Geerts, R. A. Jones, K. B. Kidd, J. M. Power, S. T. Schwab, *Chem. Commun.* **1986**, 1543.
- [108] a) Z.-H. Liu, P. Yang, P. Li, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2965. b) S.Y. Li, P. Yang, Z.H. Liu, *J. Chem. Eng. Data* **2012**, *57*, 1964.
- [109] K. Kim, Y.-M. Moon, S. Choi, H.-K. Jung, S. Nahm *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 3925.
- [110] a) R.K. Li, Y. Yu, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6840. b) S. Wang, N. Ye *Solid State Sci.* **2007**, *9*, 713. c) J. Barbier, *Solid State Sci.* **2007**, *9*, 344. d) R.W. Smith, M.A. Kennard, M.J. Dudik *Mater. Res. Bull.* **1997**, *32*, 649. e) J. Barbier, H. Park, *Acta Crystallogr.* **2000**, *C56*, 1057.
- [111] a) T. Hu, C.-L. Hu, F. Kong, J.-G. Mao, T. C. W. Mak, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8810. b) S.-Y. Li, Z.-H. Liu, *Inorg. Chim. Acta*, **2013**, *404*, 219.

- [112] a) R. Anulewicz-Ostrowska, S. Lulinsky, E. Pindelska, J. Serwatowski, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2525. b) E. Jaskowska, I. Justyniak, M. Cyranski, A. Adamczyk-Wozniak, A. Sporzynsky, E. Zygadlo-Monikowska, W. Ziemkowska, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *732*, 8.
- [113] Z. Yang, X. Ma, R. B. Oswald, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12406.
- [114] a) X. Ma, Z. Yang, X. Wang, H. W. Roesky, F. Wu, H. Zhu, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2010. b) X. Ma, M. Zhong, Z. Lui, S. Sun, *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.* **2012**, *227*, 580. c) P. Hao, Z. Yang, X. Ma, J. Li, *Chin. J. Inorg. Chem.* **2013**, *29*, 1909. d) Z. Yang, P. Hao, Z. Liu, X. Ma, H. W. Roesky, J. Li, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *751*, 788.
- [115] S. P. Hidalgo-Bonilla, M. Moya-Cabrera, Trabajo de Tesis titulado "Alumoxanos y calcogenuros de aluminio heterobimetálicos. Un estudio estructural de anillos inorgánicos." IQ-UNAM, **2014**.
- [116] a) J. Kollonitsch, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1515. b) H. C. Brown, P. M. Weissman, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 5614. c) H. B. Brown, S. Krishnamurthy, R. A. Coleman, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1750.
- [117] a) S. J. Lippard, D. Ucko, *Chem. Commun.* **1967**, 983-983. b) F. Cariati and L. Naldini, *J. Inorg. Nuclear Chem.* **1966**, *28*, 2243.
- [118] S. J. Grabowski, *Chem. Phys. Chem.* **2015**, *16*, 1470.
- [119] J. E. Bene, I. Alkorta, J. Elguero, O. M^o, M. Y^añez, *J. Phys. Chem. A*, **2010**, *114*, 12775.
- [120] B. Richter, A. Meetsma, B. Hessen, J. H. Teuben, *Chem. Commun.* **2001**, 1286.
- [121] T. Hu, C.-L. Hu, F. Kong, J.-G. Mao, T. C. W. Mak, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8810.
- [122] a) J. L. Atwood, F. R. Bennett, F. M. Elms, C. Jones, C. L. Raston, K. D. Robinson *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8183. b) J. L. Atwood, K. W. Butz, M. G. Gardiner, C. Jones, G. A. Koutsantonis, C. L. Raston, K. D. Robinson, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3482. c) F. R. Bennett, F. M. Elms, M. G. Gardiner, G. A. Koutsantonis, C. L. Raston, N. K. Roberts, *Organometallics* **1992**, *11*, 1457.
- [123] M.-A. Legare, M.-A. Courtemanche, E. Rochette, F.-G. Fontaine, *Science* **2015**, *349*, 513.
- [124] D. S. Laitar, P. M^uller, J. P. Sadighi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17196.
- [125] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. V. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349.
- [126] A. Addison, T. Nageswara, *J. Chem Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1349.
- [127] Y. Yang, T. Schulz, M. John, Z. Yang, V. M. Jimenez-Perez, H. W. Roesky, P. M. Gurubasavaraj, D. Stalke, H. Ye, *Organometallics* **2008**, *27*, 769.

- [128] R. J. Wehmschulte, W. J. Grigsby, B. Schiemenz, R. A. Barlett, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6694.
- [129] A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **1964**, *68*, 441.
- [130] J. Plotzitzka, C. Kleeberg, *Organometallics* **2014**, *33*, 6915.
- [131] A. C. Fernandes, J. A. Fernandes, F. A. A. Paz, C. C. Romão, *Dalton Trans.*, **2008**, 6686.
- [132] C. Borner, C. Kleeberg, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2486.
- [133] M. A. Salomon, T. Braun, A. Penner *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8867.
- [134] A. Seifert, D. Scheid, G. Linti, T. Zessin, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12114.
- [135] M. H. L. Green, P. Mounford, G. J. Smout, S. R. Speel, *Polyhedron*, **1990**, *9*, 2763.
- [136] G. Linti, H. Schnöckel, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 206-207, 285.
- [137] W. Uhl, A. El-Hamdan, M. Prött, P. Spuhler, G. Frenking, *Dalton Trans.* **2003**, 1360.
- [138] W. Uhl, A. El-Hamdan, K. P. Schindler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1817.
- [139] D. Rudolf, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4952.
- [140] W. Uhl, M. Layh, T. Hildenrand, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 289.
- [141] R. Juza, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 471.
- [142] J. L. Dye, *Science* **2003**, *301*, 607.
- [143] J. J. BelBruno, E. Sanville, A. Burnin, A.K. Muhandi, A. Malyutin, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *478*, 132.
- [144] a) F. A. Ponce, D. P. Bour, *Nature* **1997**, *386*, 351. b) T. Someya, R. Werner, A. Forchel, M. Catalano, R. Cingolani, Y. Arakawa, *Science* **1999**, *285*, 1905. c) S. Y. Bae, H. W. Seo, J. Park, H. Yang, H. Kim, S. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 4564. d) G. Fasol, *Science* **1996**, *272*, 1751. e) S. Nakamura, *Science* **1998**, *281*, 956. f) C. H. Wallace, S. H. Kim, G. A. Rose, L. Rao, J. R. Heath, M. Nicol, R. B. Kaner, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 596. g) W. Q. Han, S. S. Fan, Q. Q. Li, Y. D. Hu, *Science* **1997**, *277*, 1287. h) X. F. Duan, C. M. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 188. i) S. Y. Bae, H. W. Seo, J. Park, H. Yang, J. C. Park, S. Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 126. j) J. Goldberger, R. R. He, Y. F. Zhang, S. K. Lee, H. Q. Yan, H.-J. Choi, P. D. Yang, *Nature* **2003**, *422*, 599. k) J. Q. Hu, Y. Bando, D. Golberg, Q. L. Liu, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3617; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3493. l) X. Sun, Y. Li, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3915; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3827.
- [145] a) S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, *J. Appl. Phys.*, **1993**, *74*, 3911. b) S. Pimputkar, J. S. Speck, S. P. DenBaars, S. Nakamura, *Nature Photon.* **2009**, *3*, 180. c) S.

Nakamura, T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1992**, *31*, L1457. d) S. Nakamura, G. Fasol, *The Blue Laser Diode*, Springer, Berlin, **2000**.

[146] a) H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 353. b) S. Kamiyama, M. Iwaya, H. Amano, I. Akasaki, *Opto-Electron. Rev.* **2002**, *10*, 225.

[147] a) I. Georgescu, *Nature Phys.* **2012**, *8*, 639. b) P. Waltereit, O. Brandt, A. Trampert, H. T. Grahn, J. Menniger, M. Ramsteiner, M. Reiche, K. H. Ploog, *Nature* **2000**, *406*, 865. c) Y. Taniyasu, M. Kasu, T. Makimoto, *Nature* **2006**, *441*, 325. d) K. Okamoto, I. Niki, A. Shvartsner, Y. Narukawa, T. Mukai, Axel Scherer, *Nature Mater.* **2004**, *3*, 601. e) A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, M. Kawasaki, *Nature Mater.* **2005**, *4*, 42. f) S. F. Chichibu, A. Uedono, T. Onuma, B. A. Haskell, A. Chakraborty, T. Koyama, P. T. Fini, S. Keller, S. P. Den Baars, J. S. Speck, U. K. Mishra, S. Nakamura, S. Yamaguchi, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, J. Han, T. Sota, *Nature Mater.* **2006**, *5*, 810. g) M. C. Y. Huang, Y. Zhou, C. J. Chang-Hasnain, *Nature Photon.* **2007**, *1*, 119. h) J. H. Choi, A. Zoukarniev, S. Ii Kim, C. W. Baik, M. H. Yang, S. S. Park, H. Suh, U. J. Kim, H. B. Son, J. S. Lee, M. Kim, J. M. Kim, K. Kim, *Nature Photon.* **2011**, *5*, 763. i) L. Qian, Y. Zheng, J. Xue, P. H. Holloway, *Nature Photon.* **2011**, *5*, 543. j) N. Grandjean, R. Butte, *Nature Photon.* **2011**, *5*, 714. k) D. I. Son, B. W. Kwon, D. H. Park, W.-S. Seo, Y. Yi, B. Angadi, C.-L. Lee, W. K. Choi, *Nature Nanotech.* **2012**, *7*, 465. l) H. Daicho, T. Iwasaki, K. Enomoto, Y. Sasaki, Y. Maeno, Y. Shinomiya, S. Aoyagi, E. Nishibori, M. Sakata, H. Sawa, S. Matsuishi, H. Hosono, *Nature Commun.* **2012**, *3*, 1132. m) N. Han, T. V. Cuong, M. Han, B. D. Ryu, S. Chandramohan, J. B. Park, J. H. Kang, Y.-J. Park, K. B. Ko, H. Y. Kim, H. K. Kim, J. H. Ryu, Y. S. Katharria, C.-J. Choi, C.-H. Hong, *Nature Commun.* **2013**, *4*, 1452. n) C.-Y. Sun, X.-L. Wang, X. Zhang, C. Qin, P. Li, Z.-M. Su, D.-X. Zhu, G.-G. Shan, K.-Z. Shao, H. Wu, J. Li, *Nature Commun.* **2013**, *4*, 2717.

[148] a) P. J. Brothers, R. J. Wehmschulte, M. M. Olmstead, K. Ruhlandt-Senge, S. R. Parkin, P. P. Power, *Organometallics* **1994**, *13*, 2792. b) K. M. Waggoner, K. Ruhlandt-Senge, R. J. Wehmschulte, X. He, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2557. c) D. Solís-Ibarra, A. P. Gómora-Figueroa, N. Zavala-Segovia, V. Jancik, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4564. d) M. Niemeyer, T. J. Goodwin, S. H. Risbud, P. P. Power, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2745.

[149] a) A. P. Kenney, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, S. T. Barry, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2926. b) S. Suh, J. H. Hardesty, T. A. Albright, D. M. Hoffman, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1627.

[150] SAINT y SADABS, Bruker AXS Inc., Masison, Wisconsin, USA, **2007**.

- [151] SHELX, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112.
- [152] SHELXLE, C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Cryst.* **2011**, *44*, 1281.
- [153] a) P. H. M. Budzelaar, A. B. van Oort, A. G. Orpen, *Eur. J. Inorg. Chem.* 1998, 1485. b) G. Scheibe, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1923**, *56*, 137.
- [154] D. C. Bradley, I. M. Thomas, *J. Chem. Soc.* **1960**, *137*, 3857.
- [155] a) J. K. Ruff, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2141. b) J. K. Ruff, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 535. c) R. A. Kovar, J. O. Callaway, *Inorg. Synth.* **1977**, *17*, 36. d) J. K. Ruff, *Inorg. Synth.* **1967**, *9*, 30.
- [156] a) E. Krause, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1918**, 1447. b) J. Vela, J. M. Smith, Y. Yu, N. A. Ketterer, C. J. Flaschenreim, R. J. Lachicotte, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7857.
- [157] W. A. Herrmann, F. Dyckhoff, *Chem. Z.* **1991**, *115*, 257.