



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DEL ESTADO DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

“Síntesis y caracterización de policalcogenuros de Galio”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICO

PRESENTA

LUIS RAMÓN ORTEGA VALDOVINOS

ASESOR

DR. VOJTECH JANCIK



TOLUCA, ESTADO DE MÉXICO 2014



P. QUÍM. LUIS RAMÓN ORTEGA VALDOVINOS
FACULTAD DE QUÍMICA, UAEM
P R E S E N T E

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

Dra. ROSA MARÍA GÓMEZ ESPINOSA
PRESIDENTE

Rosa María

Dr. IVÁN GARCÍA OROZCO
VOCAL

Iván García Orozco

Dr. VOJTECH JANCÍK
SECRETARIO

Vojtech Jancik

Dr. TELÉSFORO JESÚS MORALES JUÁREZ
SUPLENTE

Telésforo Morales Juárez

Sin más por el momento le envío un respetuoso saludo.

ATENTAMENTE
PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO
"2014, 70 Aniversario de la Autonomía ICLA-UAEM"

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

Guadalupe Ofelia Santamaría González



C.c.p. Archivo

www.uaemex.mx

*A mis padres Luis Ramón y María Alejandra,
a mis hermanos Sofía Alejandra, Enrique Sebastian y María José*

“Success consists of going from failure to failure without loss of enthusiasm.”

Winston Churchill

“La ciencia es la expresión de una necesidad inherente al ser humano y, en todo caso, está ligada a la función superior de su naturaleza inteligente: la capacidad de crear.”

René Gerónimo Favaloro

Agradecimientos

Mi mayor agradecimiento al **Dr. Vojtech Jancik** por todo el apoyo, confianza y conocimientos que me brindó, que sin él no hubiera sido posible el desarrollo de este trabajo, y que no solo fue un gran asesor, sino también guía y amigo.

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM IN210213 Adición oxidativa como método de síntesis en química de galio.

Agradezco a todo el personal del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM en especial al Dr. Diego Martínez Otero por su colaboración y esfuerzo en la obtención de las estructuras cristalinas por difracción de rayos X, a la M. en C. Alejandra Núñez Pineda por el apoyo en análisis elemental de combustión, a la M. en C. Lizbeth Triana Cruz por su apoyo en espectrometría de masas y a la M. en C. María de las Nieves Zavala Segovia por la obtención de espectros en RMN. A la L.I.A. María Citlálit Martínez Soto le agradezco su apoyo en el área de computación y de bases de datos.

A todos mis compañeros y amigos de la carrera que siempre me apoyaron en especial a Zaira Argelia, Howard Yoav, Dulce María, e Ignacio.

Agradezco a mis hermanos, Sofía Alejandra, Enrique Sebastian y María José que me acompañaron y apoyaron a lo largo de este proceso.

Finalmente agradezco a mis padres Luis Ramón Ortega Díaz, y María Alejandra Valdovinos Becerra, puesto que me brindaron apoyo y fortaleza en el desarrollo y transcurso de este, ayudándome a concluir satisfactoriamente este proyecto y durante toda mi carrera.

Índice

Agradecimientos	5
Índice	6
Lista de Abreviaturas y Símbolos	9
Lista de Figuras	11
Lista de Esquemas	12
Resumen	13
1. Introducción	14
2. Antecedentes	16
2.1 Policalcogenuros metálicos	16
2.1.1 Complejos de polisulfuros metálicos	17
2.1.2 Complejos de poliselenuros metálicos	19
2.2 Complejos de galio en estado de oxidación (I)	20
2.3 Ligantes β-dicetiminato	22
3. Objetivos	24
4. Hipótesis	25
5. Experimental	26
5.0 Procedimientos generales	26
5.1 Optimización de la síntesis de LGa [1]	27
5.2 Síntesis de LGa₂ [2]	28

5.3 Síntesis de $\text{LGa}(\mu\text{-S}_4)_2\text{GaL}$ [3]	29
5.4 Síntesis de $\text{LGa}(\mu\text{-Se}_2)_2\text{GaL}$ [4]	29
5.5 Síntesis de $[(\text{PMDETA})\text{LiS}_2]_2\text{BEt}_3$ [5]	30
5.6 Síntesis de $\text{LGa}(\kappa^2\text{-S}_6)$ [6]	31
6. Discusión de resultados	32
6.1 Síntesis de LGa	32
6.1.1 Optimización de la síntesis de LGa [1]	33
6.1.2 Nueva ruta de síntesis de LGaL_2 [2]	35
6.2 Síntesis de policalcogenuros de galio a partir de LGa	36
6.2.1 $\text{LGa}(\mu\text{-S}_4)_2\text{GaL}$ [3].....	36
6.2.1.1 Síntesis de $\text{LGa}(\mu\text{-S}_4)_2\text{GaL}$ [3]	36
6.2.1.2 Análisis Espectroscópico del $\text{LGa}(\mu\text{-S}_4)_2\text{GaL}$ [3].....	38
6.2.1.2 Estructura cristalina de $\text{LGa}(\mu\text{-S}_4)_2\text{GaL}$ [3]	39
6.2.1 $\text{LGa}(\mu\text{-Se}_2)_2\text{GaL}$ [4].....	41
6.2.1.1 Síntesis de $\text{LGa}(\mu\text{-Se}_2)_2\text{GaL}$ [4]	41
6.2.1.2 Análisis espectroscópico de $\text{LGa}(\mu\text{-Se}_2)_2\text{GaL}$ [4].....	43
6.2.1.3 Estructura cristalina de $\text{LGa}(\mu\text{-Se}_2)_2\text{GaL}$ [4]	43
6.3 Síntesis de polisulfuros con metales alcalinos	45
6.3.1 Síntesis de polisulfuros del tipo $(\text{L}^*\text{M})_2\text{S}_6$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$) ($\text{L}^* = \text{PMDETA}, \text{TMEDA}$)	46
6.3.2 $(\text{PMDETA}\text{Li})_2\text{S}_4\text{BEt}_3$ [5]	48
6.3.2.1 Síntesis de $(\text{PMDETA}\text{Li})_2\text{S}_4\text{BEt}_3$ [5].....	48

6.3.2.2	Análisis espectroscópico de $(\text{PMDETALi})_2\text{S}_4\text{BEt}_3$ [5]	49
6.3.2.3	Estructura cristalina de $(\text{PMDETALi})_2\text{S}_4\text{BEt}_3$ [5]	50
6.4	Síntesis de polisulfuros de galio a partir de LGaI_2.	52
6.4.1	Análisis espectroscópico de $\text{LGa}(\kappa^2\text{-S}_6)$ [6]	53
6.4.1	Estructura cristalina de $\text{LGa}(\kappa^2\text{-S}_6)$ [6]	54
6.4.1	Estructura cristalina de $(\mu\text{-S})[\text{LGa}(\mu\text{-OH})]\text{LiI} \cdot (\text{PMDETALi})\text{I}$ [6]	56
7.	Conclusiones	60
8.	Referencias	62
9.	Apéndices	66
9.1	Información cristalográfica	66

Lista de Abreviaturas y Símbolos

Å	Angstrom ($\text{Å} = 10^{-10}\text{m}$)
Ar	Grupo aromático
°C	Grados Celcius
Cy	Ciclohexilo
d	Doblete en espectros de RMN
Et	Etilo
g	Gramos
h	Horas
HMPA	Hexametilfosforamida
Hz	Hertz
<i>i</i> Pr	Isopropilo
L	Ligante $\text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})]_2\text{H}$ Ar=2,6- <i>i</i> Pr ₂ C ₆ H ₃
L*	Ligante amino PMDETA o TMEDA
M	molar
m	Multiplete
Me	Metilo
mL	Mililitros
mmol	milimoles
MHz	megahertz
ⁿ BuLi	<i>n</i> -butilo de litio

${}^n J_{X-Y}$	Constante de acoplamiento entre los núcleos X y Y a “n” enlaces
P.f.	Punto de Fusión
ppm	Partes por millón
PMDETA	Pentametil-dietilen-triamina
R	Sustituyente orgánico
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	Singulete
sept	Septuplete
THF	Tetrahidrofurano
TMEDA	N,N,N,N-tetrametilendiamina
δ	Desplazamiento químico

Lista de Figuras

Figura 1. a) Hipervalencia de un enlace 3 centros y 4 electrones en conformación lineal en una unidad TeTe_2^{4-} . b) Enlace secundario del tipo $5p^2 \rightarrow 5\sigma^*$ entre dos átomos de Te^{2-} y un átomo central de Te_3^{2-} .

Figura 2. Modos de coordinación conocidos de polisulfuros con cadenas entre S_2^{2-} a S_9^{2-} .

Figura 3. Estructuras de a) anión Se_{11}^{-2} anión en $(\text{NPr}_4)_2 \text{Se}_{11}$ y b) anión Se_{16}^{-2} en $\text{Cs}_4\text{Se}_{16}$.

Figura 4. Ejemplos de Compuestos de Galio (I).

Figura 5. Ligante β -dicetiminato.

Figura 6 Ligante $\text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})]_2\text{H}$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$).

Figura 7. a) Espectro de RMN ^1H de la reacción de LLi y “Gal” antes de la optimización del tiempo de reacción, b) Espectro de RMN ^1H de la reacción de LLi y “Gal” después de reducción con potasio antes de la optimización de la síntesis.

Figura 8. Espectro de ^1H RMN para **4**.

Figura 9. Estructura molecular del compuesto **3**.

Figura 10. Espectro de ^1H RMN del producto entre LGa y Selenio rojo

Figura 11. Estructura cristalina del compuesto **4**, y los compuestos **4a** y **4b** los cuales cocrystalizan en el cristal.

Figura 12. Modelo de conectividad del compuesto $(\text{PMDETALi})_2\text{S}_6$.

Figura 13. Espectro de ^1H RMN para el compuesto **5**.

Figura 14. Estructura cristalina de **5**.

Figura 15. Espectro de ^1H RMN para el compuesto **6**.

Figura 16. Estructura cristalina de **6**.

Figura 18. Interacciones débiles observadas en **7**.

Figura 19. Protección estérica del átomo de litio (en color violeta) por los grupos isopropilo y el átomo de yodo en **7**.

Figura 20. Histograma de distancias de enlace Li...O.

Lista de Esquemas

Esquema 1. Reacción entre LLi y “Gal”.

Esquema 2. Síntesis de **3**.

Esquema 3. Síntesis de **4**.

Esquema 4. Rutas de síntesis Síntesis de Polisulfuros del tipo $M_2S_6 \cdot 2La$ ($M=Li, Na$) ($L^*=PMDETA, TMEDA$).

Esquema 5. Síntesis de **5**.

Esquema 6. Síntesis de **6**.

Resumen

En este trabajo se desarrollaron dos metodologías para la preparación de policalcogenuros de galio. La primera ruta utiliza adición oxidante de azufre o selenio elemental al compuesto LGa ($\text{L} = \text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})]_2\text{H}$ $\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) a baja temperatura. De éstas reacciones fue posible aislar un polisulfuro con anillo Ga_2S_8 [3] y un poliselenuro con un anillo Ga_2Se_4 [4]. Para poder utilizar esta metodología, fue indispensable optimizar la síntesis del compuesto LGa donde se logró aumentar el rendimiento desde 39% informados a 51%. La segunda ruta de síntesis de los polisulfuros de galio utiliza reacciones de metátesis. Se sintetizaron distintos polisulfuros de metales alcalinos, incluyendo el primer polisulfuro estabilizado con borano [5]. Se optimizó la ruta de síntesis del compuesto LGa_2 llegando a un rendimiento de 84%. Este compuesto reaccionó con los diferentes polisulfuros de metales alcalinos, y se obtuvo el polisulfuro monometálico $\text{LGa}(\kappa^2\text{-S}_6)$ [6] con un anillo de siete miembros GaS_6 . Además, se observó que con una mínima cantidad de agua en la síntesis del $\text{LGa}(\kappa^2\text{-S}_6)$, se formó un compuesto con un anillo O-Ga-S-Ga-O-Li [7] identificado por difracción de rayos X de monocristal. La purificación de los compuestos **3**, **4**, **6** es difícil, lo cual impidió terminar su caracterización. En el caso de **3** esto fue causado por presencia de azufre elemental residual, mientras que en el caso de **4**, los diferentes productos de la reacción cocrystalizan, lo que impide su separación. En el caso del compuesto **5** se observó formación de un aceite en la presencia de cantidades mínimas de disolvente.

1. Introducción

La química de compuestos de galio se limita en su mayoría a la investigación del átomo en estado de oxidación (III) debido a su estabilidad. Sin embargo, desde el punto de vista sintético, los compuestos con galio en el estado de oxidación (I) son mucho más interesantes por la presencia de un par de electrones libre situado en el orbital 4s. La mayoría de los complejos de galio en bajo estado de oxidación son polinucleares lo que puede interferir significativamente en la disponibilidad del par libre de electrones. En los últimos años se ha estudiado el uso del ligante β -dicetiminato $\text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})]_2\text{H}$ $\text{Ar}=2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ con el cual se forma un anillo heterocíclico y otorga propiedades termodinámicas y electrónicas necesarias para formar una especie monoatómica de galio (I).

Los elementos pesados del grupo 16 (S, Se, Te) tienen la tendencia de formar enlaces homonucleares, llegando a crear policalcogenuros iónicos del tipo E_n^{2-} , los cuales han adquirido una gran importancia en la química estructural debido al tamaño y flexibilidad que pueden llegar a poseer las cadenas policalcogénicas. Dentro de la química de coordinación tienen una gran importancia como agentes “puenteadores” o quelatantes. Los calcógenos más pesados (Se, Te) pueden presentar una hipervalencia con enlaces 3 centros y 4 electrones, y así manifestar distintas conformaciones estructurales en las cadenas policalcogénicas. Por otra parte, también presentan enlaces secundarios del tipo $\text{np}^2 \rightarrow \text{no}^*$, lo que enriquece la química estructural de estas moléculas.

Los polisulfuros metálicos son compuestos que contienen aniones lineales del tipo S_n^{2-} . Se sintetizan por diferentes métodos con

diferentes reactivos azufrados, como por ejemplo S_8 , P_4S_{10} , H_2S o polisulfuros orgánicos. Estos reactivos han atraído mucha atención no solo con respecto a su estructura y reactividad, pero también debido a posibles usos en síntesis de (poli)sulfuros metálicos. Especialmente, los sulfuros de metales de transición han sido de interés como catalizadores e intermediarios en procesos enzimáticos, y en reacciones catalíticas de importancia industrial, como en la hidrodesulfurización de combustibles fósiles.

2. Antecedentes

2.1 Policalcogenuros metálicos

A comparación del oxígeno que solo tiene aniones homopoliatómicos di- y trinucleares conocidos, el azufre y elementos más pesados del grupo 16 tienen una fuerte tendencia a concatenarse. Esto es fácilmente observado con la amplia gama de iones policalcogenuro E_n^{2-} ($E = S, Se, Te$) que se han logrado aislar en forma de sales en la presencia de los contraiones adecuados. Estas son cadenas dianionicas no ramificadas de 2 a 6 átomos principalmente.

Los ejemplos más representativos son las especies estables de polisulfuros de metales alcalinos en solución.^[1,2] Los policalcogenuros E_n^{2-} pueden tener diferentes tipos de coordinación, funcionando como agentes “puenteadores” o como quelatantes, llegando a formar incluso anillos quelato de 3 y 8 miembros. La gran flexibilidad conformacional y el número de núcleos en las cadenas de E_n^{2-} los hace candidatos ideales para la formación de redes de policalcogenurometalatos en presencia de cationes directores, lo cual es muy usado en la química del estado sólido. Generalmente, las cadenas E-E-E en policalcogenuros contienen enlaces clásicos 2 centros y 2 electrones pero en los elementos más pesados (Se y Te) llegan a presentar una hipervalencia con enlaces 3 centros y 4 electrones [Figura 1a] como son los casos de conformación lineal en EE_2^{4-} , conformación en forma de T EE_3^{4-} y plano cuadrado EE_4^{6-} .

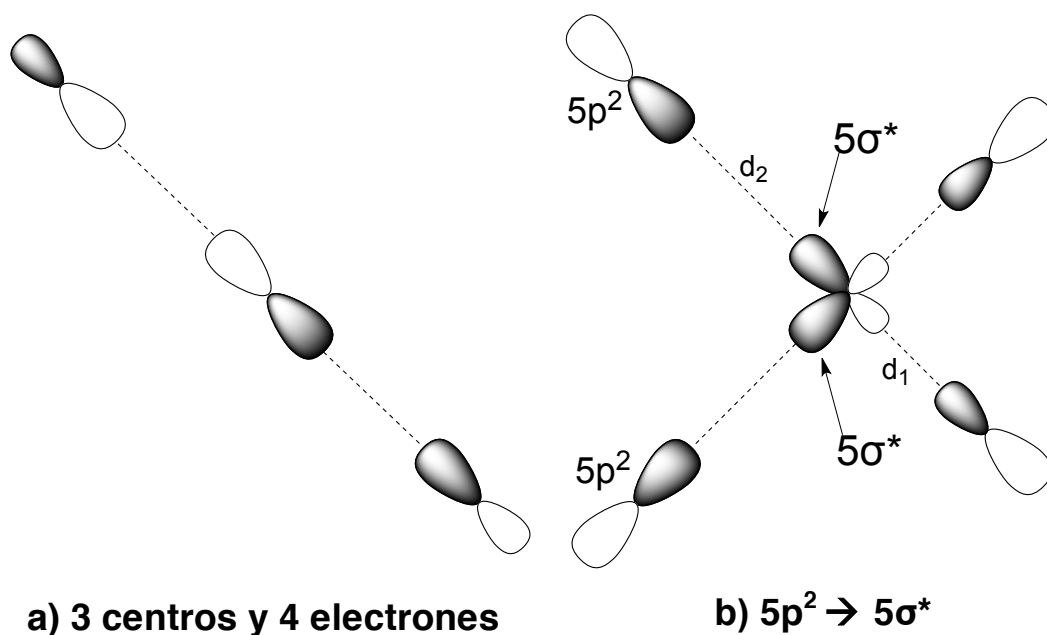


Figura 1. a) Hipervalencia de un enlace 3 centros y 4 electrones en conformación lineal en una unidad TeTe_2^{4-} . b) Enlace secundario del tipo $5p^2 \rightarrow 5\sigma^*$ entre dos átomos de Te^{2-} y un átomo central de Te_3^{2-} .

Además, en el caso de poliselenuros y politeluros, se llegan a encontrar enlaces secundarios del tipo $np^2 \rightarrow n\sigma^*$ [Figura 1b],^[3] este puede suceder en interacciones inter- o intramoleculares, y principalmente se debe a una gran difusión que pueden tener los orbitales de dichos átomos. Este tipo de fenómenos permite distorsiones en la red generando distintas subestructuras.

2.1.1 Complejos de polisulfuros metálicos

Los complejos de polisulfuros metálicos son compuestos de mucho interés, no solo desde el punto de vista de la química básica, ya que

tienen un gran potencial para diferentes aplicaciones, como catalizadores e intermediarios en procesos enzimáticos y en reacciones de catálisis de importancia industrial como la desulfuración de combustibles fósiles. Además, pueden desarrollar un papel muy importante debido a sus abundantes propiedades químicas y a sus amplias funciones estructurales. La diversidad de estructuras resultantes se debe a la naturaleza de los átomos de azufre que pueden presentar varios sitios de coordinación y formas de enlazarse en cadenas de diferentes tamaños, que pueden variar desde S_2^{2-} a S_9^{2-} (Figura 2).^[5]

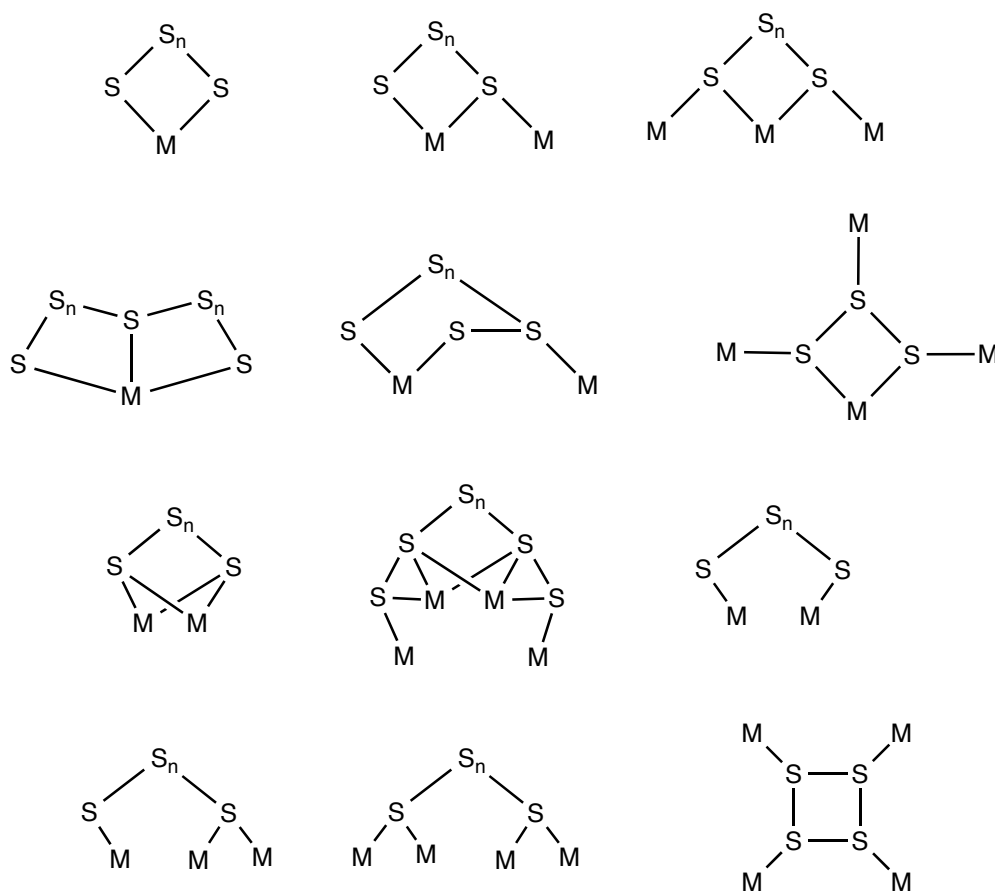


Figura 2. Modos de coordinación conocidos de polisulfuros con cadenas entre S_2^{2-} a S_9^{2-} .

Los complejos de polisulfuros metálicos pueden ser sintetizados a partir de distintos métodos utilizando diferentes fuentes de azufre como pueden ser S_8 , M_2S_n ($M =$ metal alcalino), P_2S_5 , H_2S , polisulfuros orgánicos, etc. La naturaleza resultante de los polisulfuros a menudo depende de las condiciones de reacción como de la proporción entre las materias primas, solventes utilizados, temperatura y tiempo de reacción, incluso el uso de diferentes ligantes auxiliares puede llevar a diferentes resultados en algunos casos.

2.1.2 Complejos de poliselenuros metálicos

En 1900 Hugot^[6] fue el primero en investigar las reacciones entre metales alcalinos en solución de amoníaco líquido con elementos electronegativos, encontrando en el sistema sodio-selenio la formación de Na_2Se_4 como el poliselenuro más pesado. Trabajos posteriores de Bergstrom revelaron series de polisulfuros de mayor tamaño con sodio y potasio.^[7] Los poliselenuros de metales alcalinos (M_2Se_n) se han utilizado en estudios de espectroscopia de UV-Vis y de potenciometría, con los cuales se han podido identificar las especies Se_2^{2-} , Se_3^{2-} y Se_4^{2-} .^[8,9] Las cadenas discretas de poliselenuros Se_n^{2-} sin ningún enlace secundario del tipo intra- o intermolecular han sido estructuralmente caracterizados para $n = 2-8$, esto teniendo como contraion a metales alcalinos generalmente encapsulados en un ligante como TMEDA, PMDETA, HMPA, éteres corona, etc. En cadenas de mayor tamaño generalmente existe hipervalencia de

selenio, lo que ayuda a su estabilización, resultando incluso en estructuras bicíclicas.

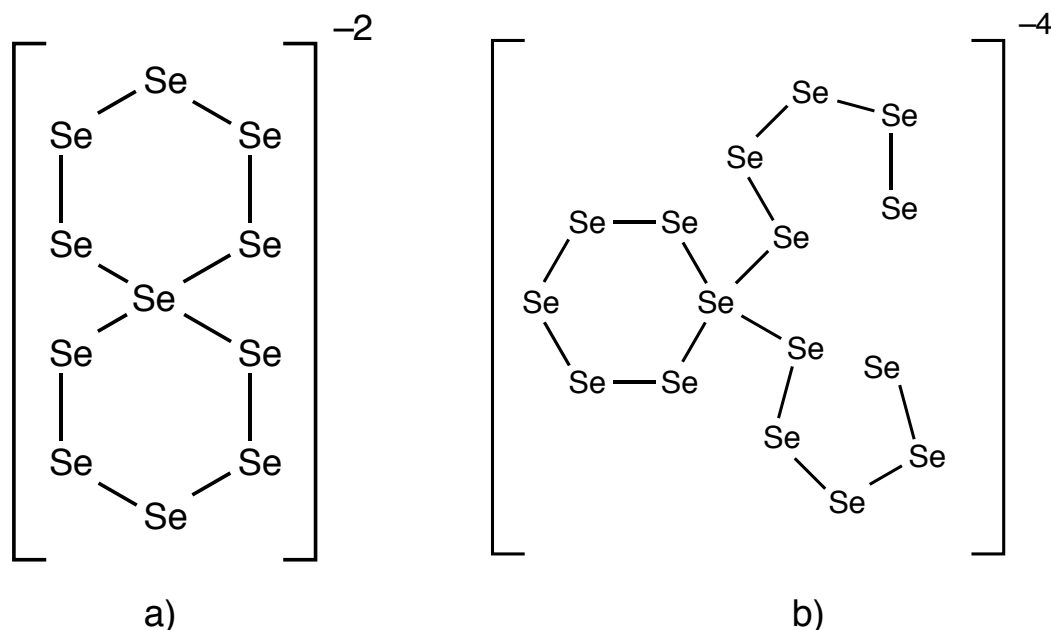


Figura 3 Estructuras de a) anión Se_{11}^{-2} anión en $(\text{NPr}_4)_2 \text{Se}_{11}^{[10]}$ y b) anión Se_{16}^{-4} en $\text{Cs}_4\text{Se}_{16}^{[11]}$

2.2 Complejos de galio en estado de oxidación (I)

La química de los elementos ligeros del grupo 13 (Al, Ga) en bajo estado de oxidación ha sido poco estudiada, debido a que hasta hace 20 años se ha podido disponer de galio en el estado de oxidación (I).

En la actualidad existen pocos complejos en los cuales se encuentre al galio en estado de oxidación (I), de los cuales los más importantes para la química sintética son los $(\text{GaCp})_4$, $(\text{GaCp}^*)_4$,^[12] $\text{Ga}\{[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Pr}^i_{2-2,6})_2\text{CNCy}_2]\}$ (Cy = ciclohexilo),^[13] $\text{Ga}\{[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Pr}^i_{2-2,6})\text{CMe}]_2\text{CH}\}$.^[14] Para la síntesis de estos compuestos es necesario una fuente de galio (I). Hasta ahora se han evaluadas tres fuentes basadas en a)

derivados de halogenuros de Ga(III) y su reducción con potasio, b) una solución metaestable de cloruro de galio y c) el subioduro "Gal".^[15]

La estabilidad de estos compuestos es limitada, dado que reaccionan con oxígeno molecular y agua, por lo tanto, se pueden manejar solamente con técnicas de trabajo avanzado bajo atmósfera inerte de nitrógeno o argón seco utilizando técnicas de Schlenk y de caja de guantes. La presencia del par de electrones libre en el orbital 4s^[16] proporciona a los compuestos de galio(I) propiedades de un ligante y además permite a los compuestos participar en reacciones de adición oxidante,^[17-22] que pueden ser pasos clave en ciclos catalíticos. Esto permite la activación de moléculas pequeñas que normalmente son estables y no reaccionan con compuestos de galio en el estado de oxidación (III).

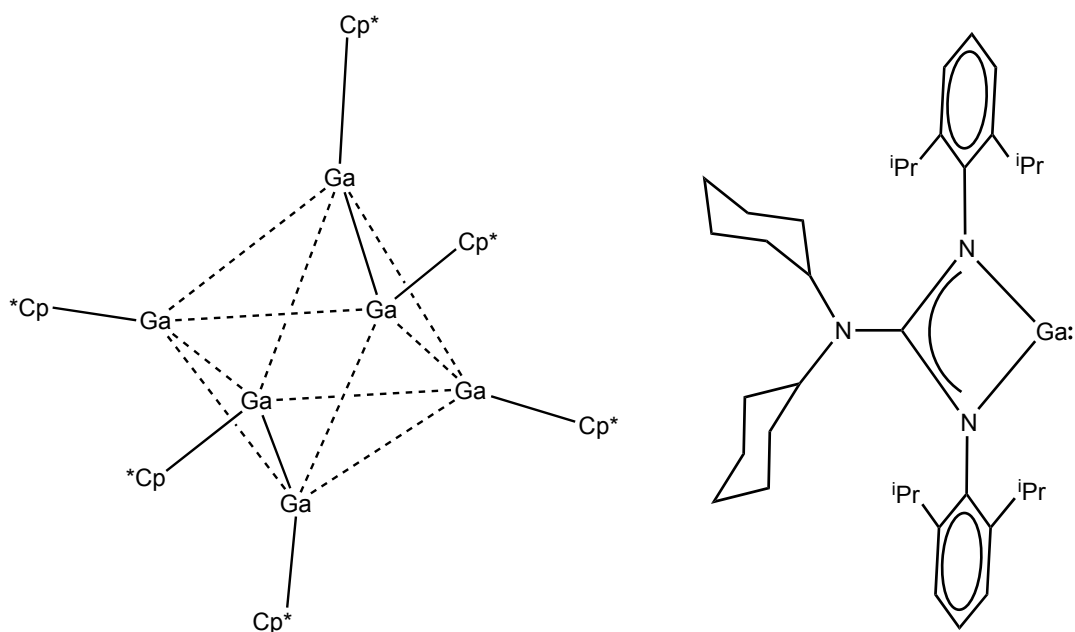


Figura 4. Ejemplos de compuestos de galio (I).

2.3 Ligantes β -dicetiminato

Para sintetizar los compuestos de galio(I) es importante cumplir dos aspectos indispensables. El primero es la elección de un ligante con características indicadas que pueda estabilizar el complejo con Ga(I) por propiedades electrónicas o estéricas. Por lo tanto, los ligantes más utilizados son el Cp* (C_5Me_5) y el ligante β -dicetiminato $HC[C(Me)N(Ar)]_2H$ ($Ar = 2,6\text{-}iPr_2C_6H_3$).

Los primeros ligantes de tipo β -dicetiminato fueron informados al final de los años sesentas, pero fue hasta los años noventa que se empezó a reconocer su funcionalidad como ligantes auxiliares, debido a la formación de un fuerte enlace con el metal a coordinar. Además, tienen una excepcional capacidad de modular los requerimientos electrónicos y estéricos del centro metálico, gracias a la variación de los grupos R (Figura 5a).^[23] Existen diversos modos de coordinación para los ligantes β -dicetiminato en complejos metálicos, pero principalmente este se encuentra coordinando en manera N,N'-quelato, con el metal fuera del plano N-C-C-C-N (Figura 5b).

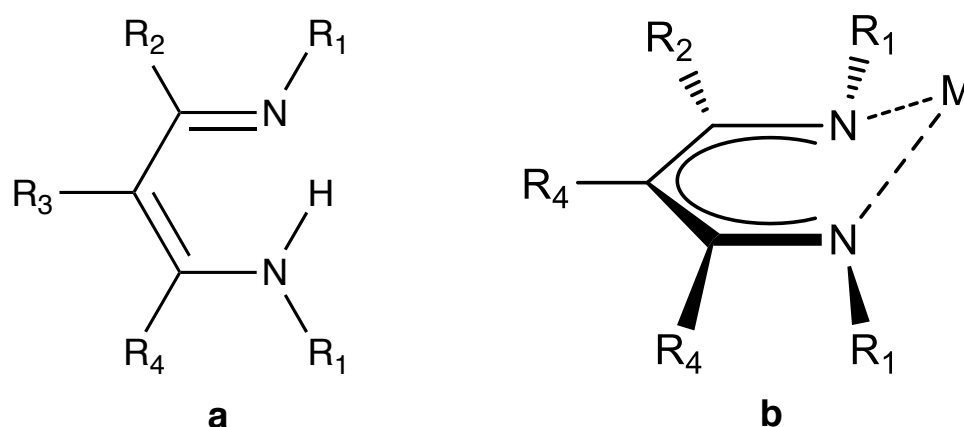


Figura 5. Ligante β -dicetiminato.

Particularmente, el ligante $\text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})]_2\text{H}$ (LH); ($\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) (Figura 5) ha mostrado ser ideal para el tipo de funciones deseadas en este proyecto, ya que como se mencionó anteriormente, confiere gran estabilidad termodinámica y electrónica al centro metálico, aparte de otorgar impedimento estérico, lo que ayuda a controlar la reactividad del centro metálico. Estas características han llevado a la obtención de diversos y novedosos complejos. A parte este ligante puede ser sintetizado en gran escala, en pocos pasos, con un buen rendimiento y de manera económica.

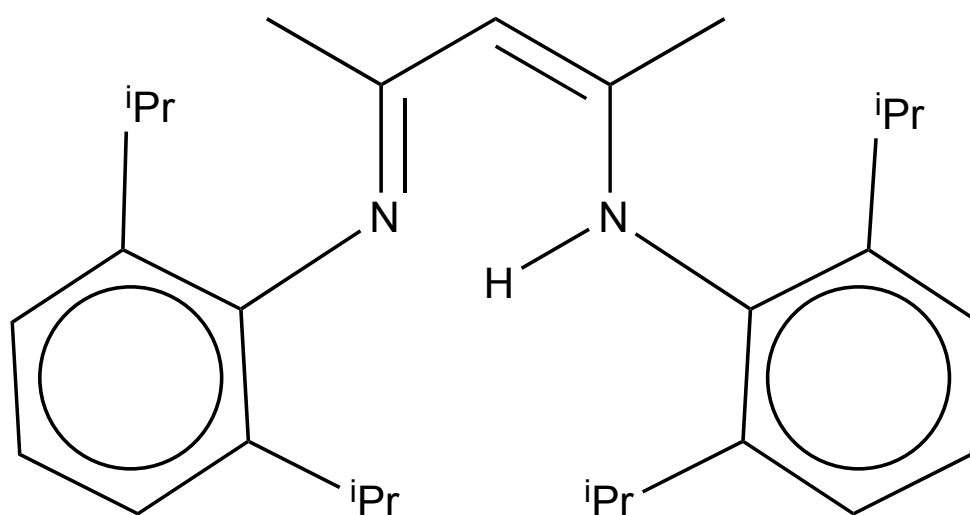


Figura 6. Ligante $\text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})]_2\text{H}$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$).

3. Objetivos

Los objetivos del presente trabajo son:

- Optimizar la síntesis del LGa
- Elucidar la reactividad de LGa contra calcógenos elementales
- Desarrollar una metodología de la síntesis de polisulfuros de galio mediante reacciones de metátesis entre LGa_2 y polisulfuros M_2S_6 (M = Li, Na)
- Caracterizar los productos obtenidos por métodos analíticos comunes, tales como RMN, espectroscopia de infrarrojo, espectrometría de masas, análisis elemental por combustión, y en dado caso de obtener un monocristal con parámetros adecuados, por difracción de rayos X de monocristal
- Comparar los resultados obtenidos por ambas metodologías

4. Hipótesis

La adición oxidante entre el compuesto LGa el cual contiene galio en el estado de oxidación (I) y los calcógenos elementales (azufre o selenio) resulta en la formación de policalcogenuros de galio con núcleos inorgánicos inusuales. Asimismo, los polisulfuros de galio se pueden obtener en reacciones de metátesis entre los halogenuros LGa_2 y polisulfuros M_2S_6 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$).

5. Experimental

5.0 Procedimientos generales

Todas las reacciones y el manejo de reactivos fueron realizados bajo atmósfera inerte de nitrógeno, utilizando técnicas Schlenk o de caja de guantes. Todo el material de vidrio fue secado a 150 °C por al menos 24 h, ensamblado en caliente y enfriado al vacío antes de su uso.

Todos los disolventes utilizados fueron conseguidos de alta pureza y secados en el sistema de purificación de disolventes SPS MBraun y en caso de ser necesario se desgasificaron para su uso. El benceno deuterado fue secado con una aleación de K_2Na y destilado a presión reducida por diferencia de temperatura utilizando una línea corta Swagelok.

Los compuestos $(PMDETALi)_2S_6$, $(TMEDALi)_2S_6$, $(PMDETANA)_2S_6$,^[24] “Gal”,^[25] LiH , LiL ,^[26] ($L = \{CH[CMEN(2,6-Pr^i_2C_6H_3)]_2\}$) y selenio amorfo (rojo)^[27] fueron obtenidos de acuerdo con las técnicas informadas en la literatura.

Los espectros de RMN 1H (300 MHz) y ^{13}C (75.5 MHz) fueron adquiridos con el equipo RMN Bruker Avance III de 300 MHz a 293 K, usando las señales residuales del disolvente no deuterado como referencia interna. La caracterización de los compuestos por espectroscopia de IR se realizó en una caja de guantes con espectrómetro FT IR Bruker modelo ALPHA con una ventana de 4000 a 350 cm^{-1} sin preparación previa de la muestra utilizando la técnica de ATR. Para la caracterización por espectrometría de masas se utilizó el equipo Shimadzu GCMS-QP2010 Plus con fuente de ionización química negativa. Los puntos de fusión se determinaron en

un aparato Buchi B-540. Los análisis elementales fueron realizados con Analizador elemental por combustión Elemental modelo Vario Micro Cube.

Los datos cristalográficos fueron obtenidos usando un difractómetro Bruker Apex-Duo con goniómetro de tres círculos D8, detector APEX II, una microfuelle Incoatec I μ S de molibdeno ($\lambda = 0.71073$) a -173 °C.

5.1 Optimización de la síntesis de LGa [1]

A una disolución de LiL (2.15 g, 5.07 mmol) en tolueno (30 mL) se agregó lentamente bajo agitación a una suspensión de “Gal” (1.5 g, 7.62 mmol) en tolueno (5 mL) a -78 °C. La mezcla de reacción se dejó agitando a esta temperatura una hora después de la adición, y posteriormente se dejó que alcanzara la temperatura ambiente. Después de 2 días de agitación se obtuvo una suspensión verde, la cual se filtró con celita, obteniendo una solución de color amarillo. La solución se concentró a una tercera parte de esta, y se colocó en un congelador a -24 °C por dos días, obteniendo cristales cúbicos amarillos, los cuales se filtraron y se secaron bajo presión reducida. Por otro lado, a la solución resultante se le agregó potasio metálico (0.20 g, 5 mmol), y se agitó por un día. Se obtuvo una solución negra, la cual se filtró con celita para remover el yoduro de potasio generado. La solución se concentró hasta una tercera parte, y se colocó en un congelador a -24 °C por 2 días obteniendo unos cristales cúbicos amarillos.

RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS) 7.17 (m, 6H, Ar-*H*), 5.19 (s, 1H, γ -*CH*), 3.15 (sept, 4H, $^3J_{\text{H-H}}$ 6.9 Hz, CHMe_2), 1.73 (s, 6H, *CMe*), 1.30 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}}$ 6.88 Hz, CHMe_2), 1.16 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}}$ 6.9 Hz, CHMe_2)

P.f. 198–199 °C

Rendimiento 1.26 g (51 %)

5.2 Síntesis de LGal₂ [2]

LiL (0.50 g, 1.19 mmol) se disolvió en tolueno (15 mL) y se adicionó lentamente, bajo agitación a una suspensión de “Gal” (0.35g, 1.78 mmol) a –78 °C dejándose por 1 h a esta temperatura. Posteriormente, la solución se dejó hasta alcanzar la temperatura ambiente y se continuó la agitación por 24 h más. Concluido este tiempo la mezcla de reacción se filtró a través de celita, obteniendo una solución de color amarillo a la cual se le adicionó yodo (0.09 g, 0.36 mmol) y se dejó en agitación por 2 h. Una vez transcurrido el tiempo se removieron todos los compuestos volátiles y el producto se lavó tres veces con hexano (5 mL), obteniendo un sólido ligeramente amarillo.

RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS) 6.96 (m, 6H, Ar-*H*), 4.95 (s, 1H, γ -*CH*), 3.43 (sept, 4H, $^3J_{\text{H-H}}$ 6.7 Hz, CHMe_2), 1.79 (s, 6H, *CMe*), 1.24 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}}$ 6.6 Hz, CHMe_2), 1.11 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}}$ 6.4 Hz, CHMe_2)

P.f. 245–247 °C

Rendimiento 0.74 g (84 %)

5.3 Síntesis de $\text{LGa}(\mu\text{-S}_4)_2\text{GaL}$ [3]

A una mezcla en sólido de LGa (0.50 g, 1.02 mmol) con azufre elemental (0.12 g, 3.74 mmol) se le agregó bajo agitación y a baja temperatura ($-78\text{ }^\circ\text{C}$) tolueno (30 mL). La reacción se mantuvo a esta temperatura por 2.5 h, posteriormente se dejó que alcanzara lentamente la temperatura ambiente. Después de 16 h de agitación se observó una solución amarilla con un precipitado blanco. Éste se filtró para eliminar el $\text{LGa}(\mu\text{-S})_2\text{GaL}$ y se removieron todos los compuestos volátiles. El producto resultante se disolvió en CH_2Cl_2 (4 mL), se filtró para eliminar el exceso de azufre y se colocó en un congelador a $-24\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 días obteniendo cristales prismáticos de color amarillo, los cuales se filtraron y se secaron a presión reducida.

RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$, TMS) 7.11 (m, 6H, Ar-H), 4.56 (s, 1H, $\gamma\text{-CH}$), 3.34 (sept, 4H, $^3J_{\text{H-H}}$ 6.53 Hz, CHMe_2), 1.47 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}}$ 5. Hz, CHMe_2), 1.43 (s, 6H, CMe), 1.11 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}}$ 6.65 Hz, CHMe_2)

Rendimiento $<10\%$

5.4 Síntesis de $\text{LGa}(\mu\text{-Se}_2)_2\text{GaL}$ [4]

A la mezcla de LGa (0.50 g, 1.02 mmol) y selenio rojo (0.30 g, 3.80 mmol) se le agregó bajo agitación y a baja temperatura ($-78\text{ }^\circ\text{C}$) tolueno (30 mL), la mezcla de reacción se mantuvo a esta temperatura por 2.5 h. Posteriormente se dejó que alcanzara lentamente la temperatura ambiente. Después de 16 h de agitación se formó una solución roja con un precipitado negro. Éste se filtró para eliminar el

exceso de selenio y se removieron todos los compuestos volátiles. El producto crudo se disolvió en CH_2Cl_2 (4mL) para su cristalización y se colocó en un congelador a $-28\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 días obteniendo unos cristales de color rojo, los cuales se filtraron y se secaron a presión reducida.

Rendimiento $<10\%$

5.5 Síntesis de $[(\text{PMDETA})\text{LiS}_2]_2\text{BEt}_3$ [5]

Azufre elemental (0.5 g, 15.59 mmol) se suspendió en hexano (10 mL) y se le adicionó PMDETA (1.63 mL, 7.81 mmol). A esta mezcla de reacción se le agregó bajo agitación una solución de LiHBEt_3 (1 M en THF, 7.8 mL, 7.8 mmol) a $-78\text{ }^\circ\text{C}$. La mezcla de reacción se dejó que alcanzara temperatura ambiente y se observó la formación de una solución amarilla verdosa. Se removieron todos los volátiles obteniendo un sólido amarillo, el cual se lavó tres veces con hexano hasta obtener un polvo amarillo claro.

RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$, TMS) 2.28 (s, 24H, $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 2.19 (s, 6H, $\text{MeNCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 2.02 (s, 16H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.38 (d, 9H, $^3J_{\text{H-H}}$ 7.23 Hz, BCH_2Me_2), 1.22 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}}$ 7.21 Hz, BCH_2Me_2)

Rendimiento 1.48 g (65 %)

P.f. $84\text{--}86\text{ }^\circ\text{C}$

5.6 Síntesis de $\text{LGa}(\kappa^2\text{-S}_6)$ [6]

Una disolución de LGaI_2 (1.00 g, 1.35 mmol) en tolueno (60 mL) se adicionó lentamente y bajo agitación a una suspensión de $(\text{PMDETANa})_2\text{S}_6$ (0.79 g, 1.35 mmol) en tolueno (10 mL), a continuación se mantuvo en agitación durante 4 h, después se evaporaron todos los compuestos volátiles, y se le agregó hexano (40 mL), formando un precipitado blanco, el cual se filtró con celita. A la solución resultante se le evaporaron todos los compuestos volátiles obteniendo un polvo amarillo muy claro.

RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS) 7.85 (m, 6H, Ar-H), 4.75(s, 1H, $\gamma\text{-CH}$), 3.33(sept, 4H, $^3\text{J}_{\text{H-H}}$ 6.83 Hz, CHMe_2), 2.16(s, 6H, CMe), 1.43(d, 6H, $^3\text{J}_{\text{H-H}}$ 6.72 Hz, CHMe_2), 1.11(d, 6H, $^3\text{J}_{\text{H-H}}$ 6.65 Hz, CHMe_2)

Rendimiento 0.44 g (48 %)

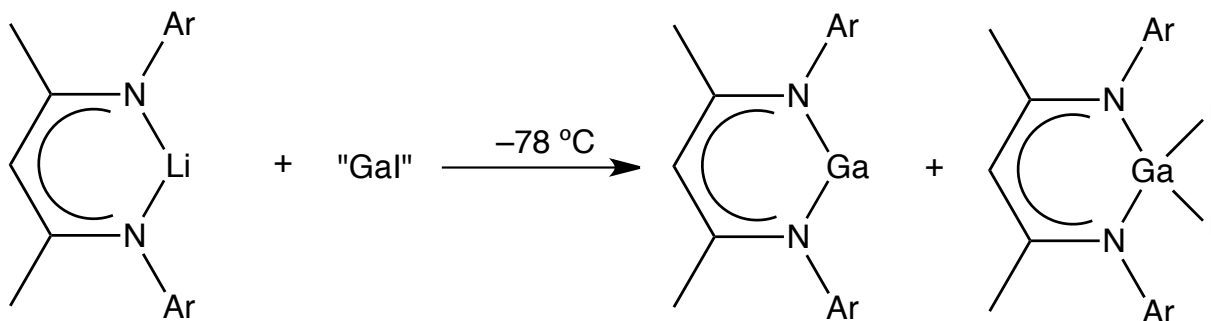
6. Discusión de resultados

En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron en total cuatro nuevos policalcogenuros metálicos. El compuesto LGaS_6 con un anillo monometálico GaS_6 , un polisulfuro bimetálico con anillo Ga_2S_8 , un poliselenuro de galio $\text{LGa}(\mu\text{-Se}_2)_2\text{GaL}$ y el primer polisulfuro estabilizado con un borano $(\text{PMEDALi})_2\text{S}_4\text{BEt}_3$. Además, se observó que con una mínima cantidad de agua en la síntesis del polisulfuro monometálico de galio, se forma un compuesto con anillo O-Ga-S-Ga-O-Li identificado por difracción de rayos X de monocristal el cual representa un derivado cinéticamente estabilizado, debido a que el puente Ga-O-Ga es más estable que el Ga-S-Ga. Por otra parte, se logró optimizar la síntesis de LGa y aumentar su rendimiento a 50%, y se encontró una síntesis alterna para LGaI_2 con mayores rendimientos. En las secciones siguientes se discutirá acerca de las síntesis, caracterización y la reactividad de estos compuestos.

6.1 Síntesis de LGa

Para lograr la síntesis de un compuesto monomérico de galio en el estado de oxidación (I) es necesario cumplir dos aspectos indispensables. El primero es la elección de un ligante adecuado. Se escogió el ligante $\text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})]_2\text{H}$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) (LH), el cual nos otorga las propiedades termodinámicas y electrónicas necesarias para la estabilidad del galio en el estado de oxidación (I), aparte de proporcionar el impedimento estérico necesario para estabilizar el compuesto monomérico. Por otro lado es necesario seleccionar una

fuentes de galio monovalente. En este caso se escogió “Gal” el cual es un subyoduro de galio en el que su principal componente es el Ga_4I_6 $[(\text{Ga}^+)_2(\text{Ga}_2\text{I}_6)^{2-}]$.^[25] La preparación del **LGa** fue por primera vez informada en 2000 con un rendimiento de 39 % [Esquema 1].^[28]



Esquema 1. Reacción entre **LLi** y “Gal”.

6.1.1 Optimización de la síntesis de **LGa** [1]

La ruta de síntesis para **LGa** mencionada anteriormente fue informada por Power et al. e involucra primero la reacción de **LiL** con “Gal” desde la cual se obtiene una mezcla de **LGa** y **LGaI₂**. Subsecuentemente, la mezcla de reacción se trata con potasio elemental para reducir parte del **LGaI₂** y así aumentar el rendimiento de **LGa**. Sin embargo, el rendimiento obtenido fue solo del 39 %.^[21] Debido a que el **LGa** representa en este proyecto una materia prima indispensable, fue necesario mejorar el rendimiento de su síntesis. Se realizó un

seguimiento de la reacción por RMN de ^1H con enfoque a la zona de los protones y para poder observar el avance de la reacción. Al comenzar estudios de la reacción se observó mezcla de tres compuestos: LiL ($\delta = 4.85$ ppm), LGal_2 ($\delta = 4.93$ ppm) y LGa ($\delta = 5.20$ ppm). La presencia de LiL significa que la reacción no ha terminado, por lo cual primero se optimizó el tiempo de reacción entre LiL y el “Gal”. Una vez optimizado el tiempo de reacción (48 h), se pudo observar por RMN de ^1H la presencia prácticamente equimolar de LGal_2 y LGa . La proporción de los productos no cambió aun ni después de la reducción con el potasio elemental (Figura 7). Se optó por utilizar distintos agentes reductores más fuertes, y/o se aumentó la temperatura de la reacción, pero siempre se obtuvo resultado semejante. Por lo tanto, se decidió separar una parte del LGa por cristalización antes de la reducción, llegando a un rendimiento del 40 %. A la solución resultante se le adicionó potasio metálico y se observó reducción parcial de LGal_2 a LGa . Con este procedimiento fue posible obtener otra cantidad de LGa resultando en un rendimiento total alrededor del 51 %. Este comportamiento significa que al agregar potasio a la mezcla de reacción original, se redujo primero el subyoduro de galio que no reaccionó, haciendo ineficiente la reducción del LGal_2 , lo cual se explica por la presencia de los productos en la misma proporción antes y después de la reacción. La filtración de todas las sales suspendidas en la mezcla de reacción y la cristalización parcial del producto antes de la reducción representa trabajo adicional significativo, pero aumenta el rendimiento a 51%, lo cual es una mejora importante.

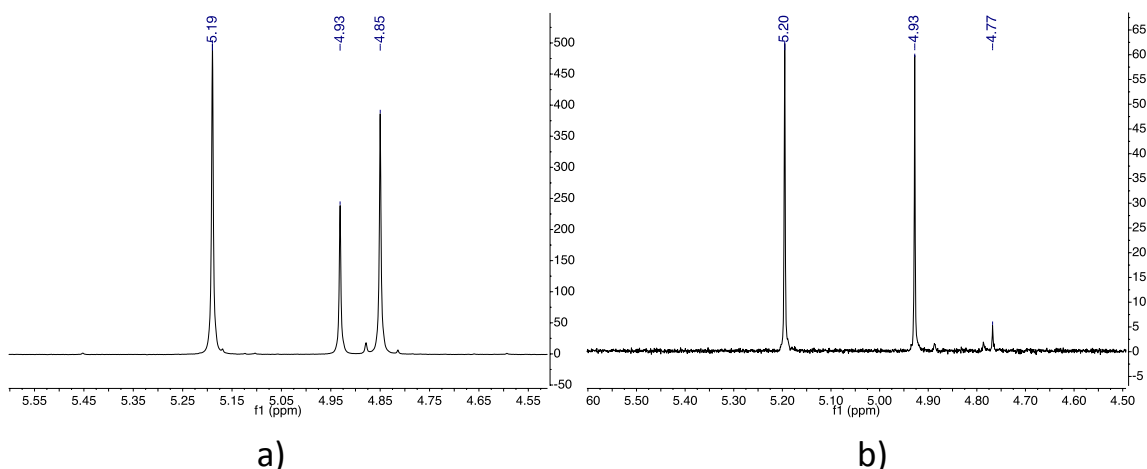


Figura 7. a) Espectro de RMN ^1H de la reacción de LLi y “Gal” antes de la optimización del tiempo de reacción, b) Espectro de RMN ^1H de la reacción de LLi y “Gal” después de reducción con potasio antes de la optimización de la síntesis.

6.1.2 Nueva ruta de síntesis de LGal_2 [2]

Originalmente, Power et al.^[29] obtuvieron **2** con un rendimiento del 40 % después de la separación de LGa por cristalización y lavado del producto crudo con hexano. Por otro lado se propuso optimizar la síntesis de LGal_2 debido a que representa un precursor interesante para la química del galio(III). Conociendo la reactividad del galio (I), se propuso una adición de yodo elemental a la reacción entre LiL y “Gal” después del paso de eliminación de las sales insolubles para oxidar el LGa a LGal_2 , con lo cual se obtuvo un rendimiento de 84 %. Es importante resaltar que la cantidad de I_2 adicionada es 0.5 equivalente del LiL utilizado, debido a que la cantidad del LGa a oxidar es 50 %.

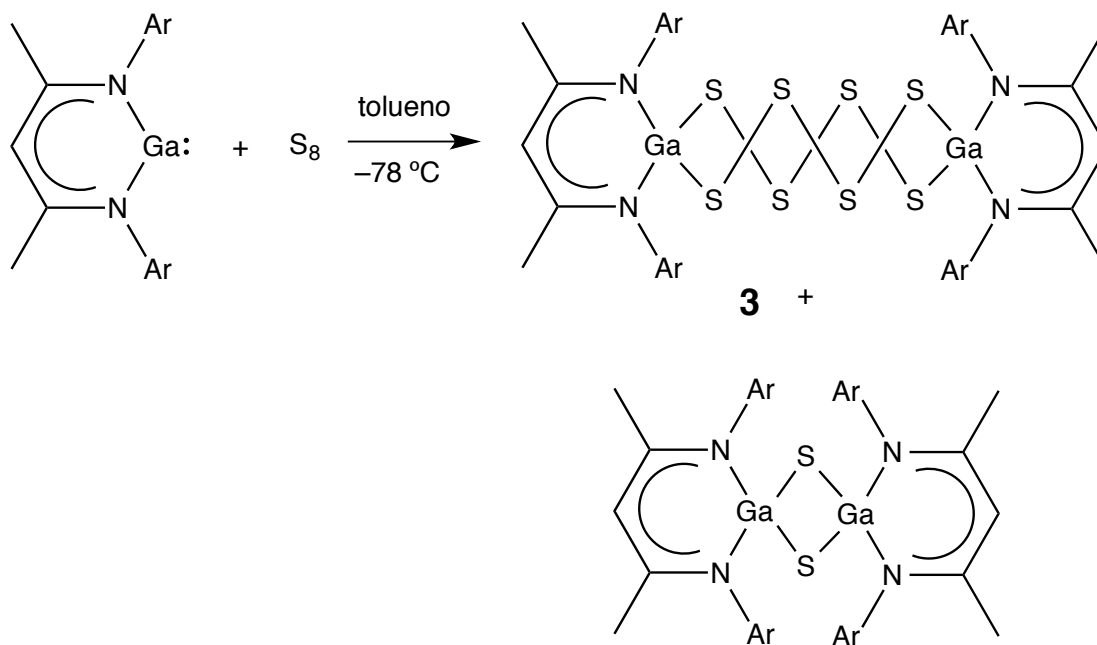
6.2 Síntesis de policalcogenuros de galio a partir de LGa

6.2.1 LGa(μ -S₄)₂GaL [3]

6.2.1.1 Síntesis de LGa(μ -S₄)₂GaL [3]

La reacción del LGa con azufre elemental fue informada en 2001 por Power et al. y el LGa(μ -S)₂GaL^[30] fue el único producto aislado. Sin embargo, en el año 2004, Roesky et al. informaron sobre la preparación de LAI(μ -S₃)₂AIL^[31] como un producto minoritario en la reacción de LAI con S₈. El producto mayoritario fue también en este caso el compuesto LAI(μ -S)₂AIL con anillo de cuatro miembros M₂S₂.^[30] Por lo tanto se concluyó que en la reacción de LGa con azufre también se pueden formar polisulfuros de galio en cantidades muy bajas. Al final, fue posible identificar en la mezcla de reacción el compuesto **3** (Esquema 2) el cual contiene un anillo de diez miembros M₂S₈. Como era de esperarse, el rendimiento de **3** fue muy bajo (menor a 10 %), por lo cual se decidió optimizar su síntesis.

Debido al control limitado de la alta reactividad del LGa y la mayor estabilidad del compuesto LGa(μ -S)₂GaL, esto resultó ser un gran reto. Para favorecer la formación del producto **3** fue necesario mantener la temperatura a -98 °C (temperatura de fusión de tolueno) por tiempo prolongado. Se encontró que el mejor rendimiento de **3** se obtiene después de 2.5 h.



Esquema 2. Síntesis de 3.

Otro gran obstáculo es la purificación del compuesto debido a la solubilidad de azufre elemental en tolueno. Hasta la fecha no fue posible obtener el compuesto completamente puro, debido a que aún después de cristalizaciones repetidas desde diclorometano, hexano y tolueno, se ha obtenido siempre el compuesto **3** contaminado con cantidades bajas de azufre elemental y varios subproductos desconocidos. Se planea probar la purificación del compuesto **3** mediante columna, sin embargo, esto representa un gran reto debido a que la columna se necesita realizar en condiciones anhidras y no tenemos la infraestructura necesaria.

6.2.1.2 Análisis Espectroscópico del $\text{LGa}(\mu\text{-S}_4)_2\text{GaL}$ [3]

El espectro de RMN ^1H del compuesto **3** (Figura 8), se midió en C_6D_6 utilizando la señal de $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ como referencia interna. A través de este análisis podemos observar las señales de los protones de nuestro ligante, donde una señal a resaltar es la correspondiente al protón CH heterocíclico, comúnmente conocido como el protón γ , que genera para **3** una señal simple en δ 4.56 ppm (señal B). La unión directa del metal al ligante, tiene una fuerte influencia a este protón, por lo que el número y proporción de señales para los protones γ es indicativa de la pureza del compuesto y en caso que aplica el número y porcentaje de subproductos. En el espectro del compuesto **3**, se puede observar presencia de varios subproductos minoritarios. Calculando las áreas bajo la curva de diferentes señales es posible asignar las demás señales del ligante. La señal A en δ 7.11 ppm pertenece a los protones Ar-H y la señal C en δ 3.34 ppm corresponde a un septuplete generado por los protones HCMe_2 de los grupos isopropilo, mientras que la señal D corresponde a los metilos unidos al heterociclo. Por último, tenemos dos dobletes E que corresponden a los metilos de los grupos isopropilo. Estas señales se observan a diferentes desplazamientos debido a un ambiente magnético no-equivalente de los dos grupos, dado que un metilo apunta al metal y otro afuera de la zona de coordinación del ligante. El singulete a δ 2.10 ppm pertenece al grupo metilo de tolueno, el cual como se describe a continuación cocrystaliza con el compuesto **3** y no es posible eliminarlo ni en vacío.

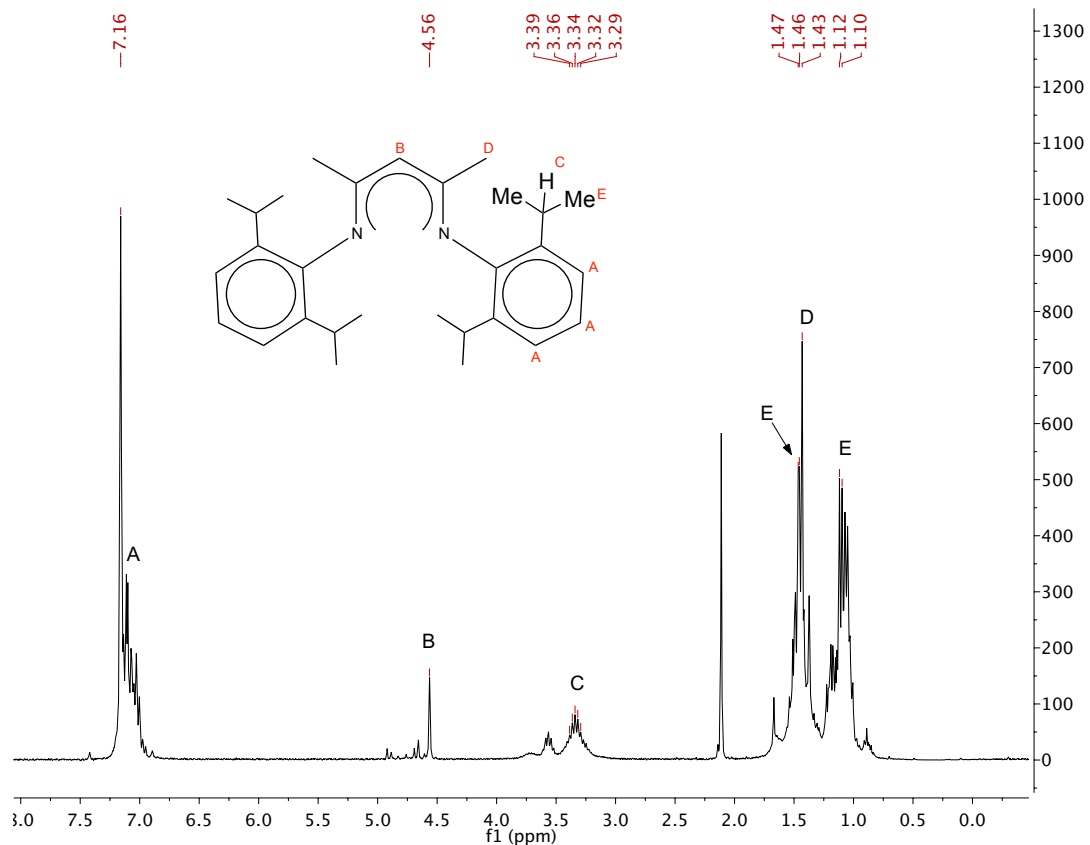


Figura 8. Espectro de ^1H RMN para **3**.

6.2.1.2 Estructura cristalina de $\text{LGa}(\mu\text{-S}_4)_2\text{GaL}$ [**3**]

El compuesto **3** cristaliza en el grupo espacial $P2_1/c$ con dos moléculas de **3** y cuatro moléculas de tolueno en la unidad asimétrica. La molécula contiene un núcleo inorgánico de diez miembros Ga_2S_8 , donde los dos átomos de galio son puenteados por dos cadenas de S_4 (Figura 9).

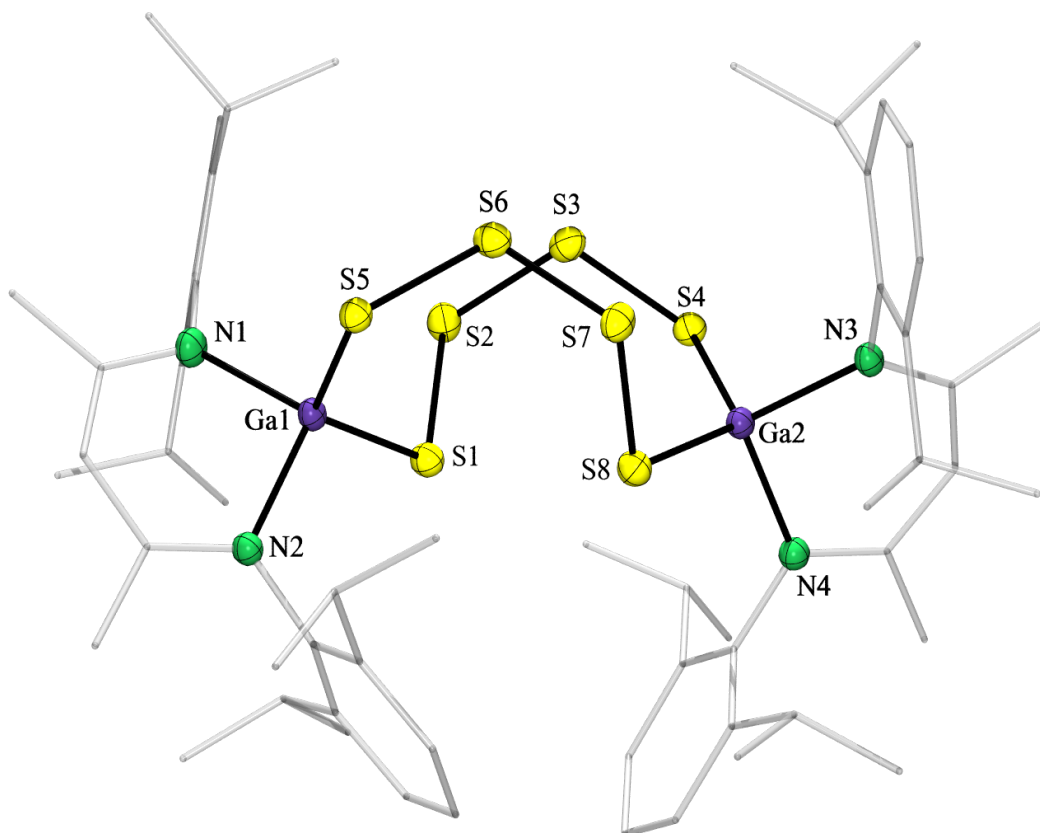


Figura 9. Estructura molecular del compuesto **3**.

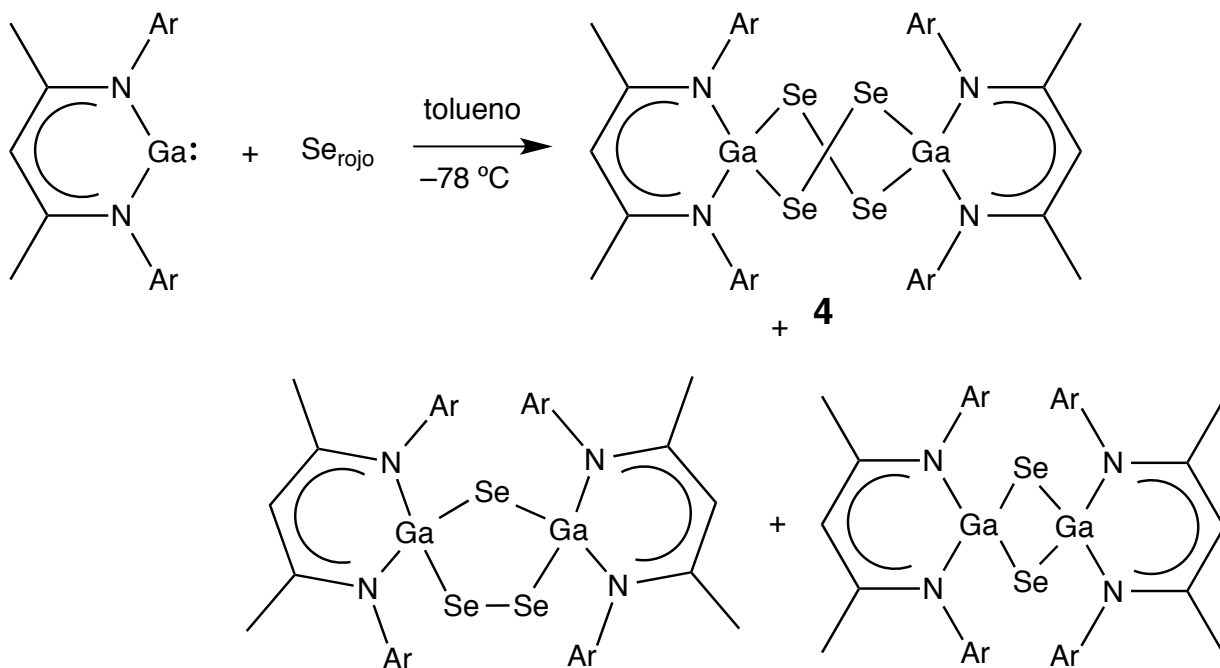
El anillo inorgánico tiene una conformación de bote-bote con las distancias Ga–S 2.236(1)–2.284(1) Å y S–S 2.033(1)–2.074(1) Å. Las distancias S–S son semejantes al valor promedio para azufre elemental S₈ (2.046 Å) y también los ángulos S–S–S en **3** 107.8(1)–110.4(1)° son prácticamente idénticos para los observados en S₈ (108.2°). Sin embargo, los ángulos de torsión S–S–S–S en el anillo Ga₂S₈ (71.7(1)–76.2(1)°) son más agudos que los ángulos correspondientes en S₈ (95.3–100.8°). Los átomos de galio tienen una geometría tetraédrica distorsionada donde los ángulos que se desvían más de la geometría ideal son los N–Ga–N con valores entre 97.5(1) y 98.1(1)°, mientras que los más obtusos son los S–Ga–S (118.2(1)–123.2(1)°). Estos ángulos son significativamente más grandes (más de 20° de diferencia) que el ángulo S–Ga–S en el LGa(μ-S)₂GaL (96.5°). Los ángulos Ga–S–S

(99.0(1)–107.8(1)°) compensan con sus valores dentro del anillo Ga_2S_8 la alta desviación de los ángulos S-Ga-S del ángulo tetraédrico ideal. Debido a la alta flexibilidad de las moléculas de **3**, en el arreglo cristalino existen cavidades intermoleculares ocupadas por tolueno. Las cuales están altamente desordenadas debido al tamaño de la cavidad. El compuesto **3** representa el primer caso de anillo simple de diez miembros con galio y contiene la cadena de azufre más larga unida a galio observada debido a que hasta la fecha se han informado únicamente dos polisulfuros de galio con cadenas S_3 .^[32,33]

6.2.1 $\text{LGa}(\mu\text{-Se}_2)_2\text{GaL}$ [4]

6.2.1.1 Síntesis de $\text{LGa}(\mu\text{-Se}_2)_2\text{GaL}$ [4]

Después de obtener el compuesto **3** nos interesó la obtención de poliselenuros utilizando la misma metodología. En la literatura se conocen poliselenuros de galio con cadenas Se_2 , Se_3 y Se_6 , sin embargo, el número de estos compuestos es muy limitado.^[34–38] La mayor diferencia entre azufre y selenio es que ninguna forma de selenio elemental es soluble en tolueno, por lo cual la reacción entre LGa y selenio será heterogénea y la reactividad de selenio metálico (gris) es baja. Por lo tanto se optó por utilizar el selenio amorfo (rojo) el cual presenta una mayor reactividad aunque su preparación no es sencilla y es un compuesto inestable.^[27] La reacción de adición oxidante de selenio rojo a LGa formó el compuesto **4** (Esquema 3) el cual posee anillo de seis miembros Ga_2Se_4 . La reacción tiene un rendimiento muy bajo, debido a la formación preferente del compuesto $\text{LGa}(\mu\text{-Se})_2\text{GaL}$ con un anillo de cuatro miembros.



Esquema 3. Síntesis de **4**.

La baja solubilidad del selenio residual en tolueno facilita significativamente la eliminación del exceso del calcógeno elemental de la mezcla de reacción por una filtración. A pesar de que se realizó una cristalización para aislar y purificar el compuesto **4**, en el espectro de RMN ^1H y posteriormente en la estructura cristalina (vide infra) se observó presencia de al menos tres productos. El producto mayoritario fue identificado como **4**, sin embargo se observó también presencia de compuesto **4a** con un anillo bimetálico de cinco miembros Ga-Se-Se-Ga-Se y uno más de seis miembros del tipo Ga-Se-Se-Se-Ga-Se (**4b**). Esto confirma, que la naturaleza heterogénea de la reacción con diferentes tamaños de cadena en el selenio rojo resultó con muy bajo control sobre la reactividad, en el número de los productos formados y el tamaño de la cadena. El hecho que los compuestos **4**, **4a** y **4b** pueden cristalizar en el mismo volumen impide su separación.

6.2.1.2 Análisis espectroscópico de $\text{LGa}(\mu\text{-Se}_2)_2\text{GaL}$ [4]

El espectro de RMN ^1H del compuesto **4** se midió en C_6D_6 (Figura 10). En este espectro podemos observar en δ 4.60 ppm la formación preferencial de tres productos lo cual inhibe una asignación de señales para cada producto. A comparación con el espectro del compuesto **3**, en el espectro de **4** se observan dobletes bien definidos entre δ 1.00 y 1.50 ppm sugiriendo una alta flexibilidad del anillo inorgánico en **3** y alta rigidez del anillo Ga_2Se_4 en **4**.

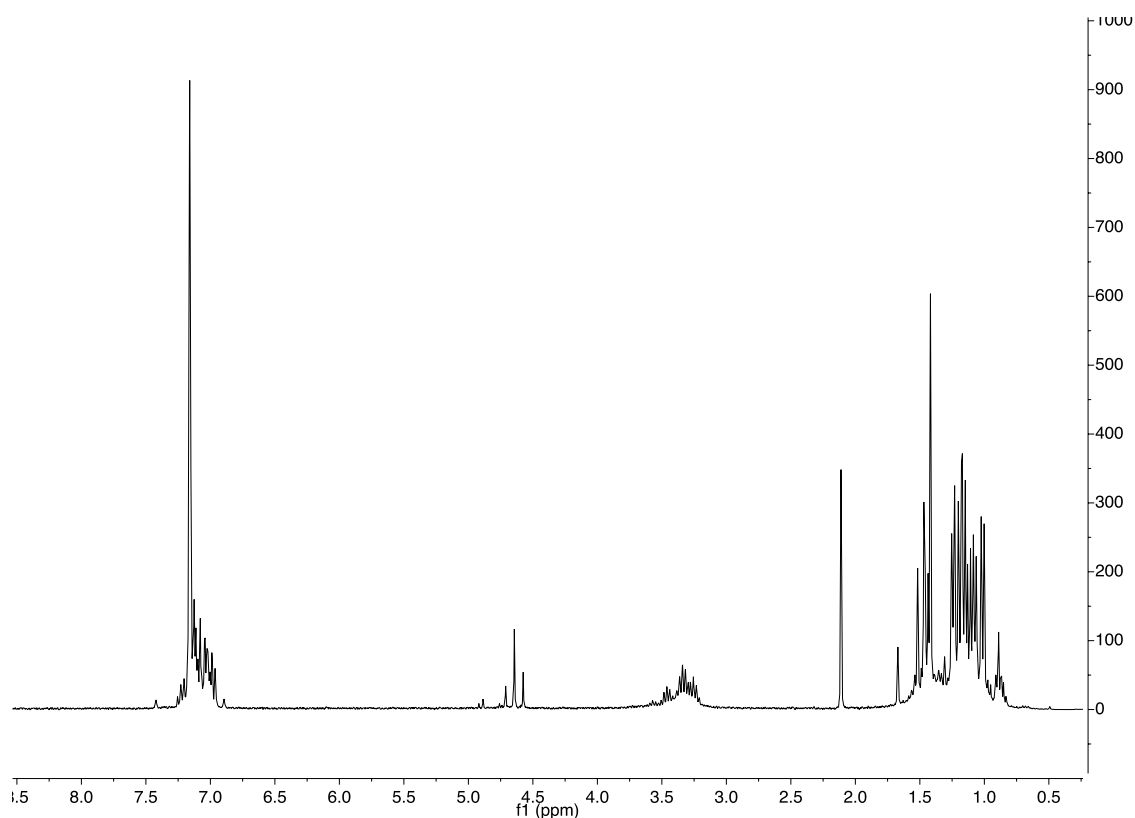


Figura 10. Espectro de ^1H RMN del producto entre LGa y Selenio rojo.

6.2.1.3 Estructura cristalina de $\text{LGa}(\mu\text{-Se}_2)_2\text{GaL}$ [4]

El compuesto **4** cristaliza en el grupo espacial monoclinico $P2_1/n$ con una molécula en la unidad asimétrica. El refinamiento de la estructura

cristalina de **4** reveló, que en el cristal cocrystalizan tres compuestos: $\text{LGa}(\mu\text{-Se}_2)_2\text{GaL}$ con 72.15%, $\text{LGa}(\mu\text{-Se})(\mu\text{-Se}_2)\text{GaL}$ (**4a**) con 26.41% y $\text{LGa}(\mu\text{-Se})(\mu\text{-Se}_3)\text{GaL}$ (**4b**) con 1.45 % (Figura 11).

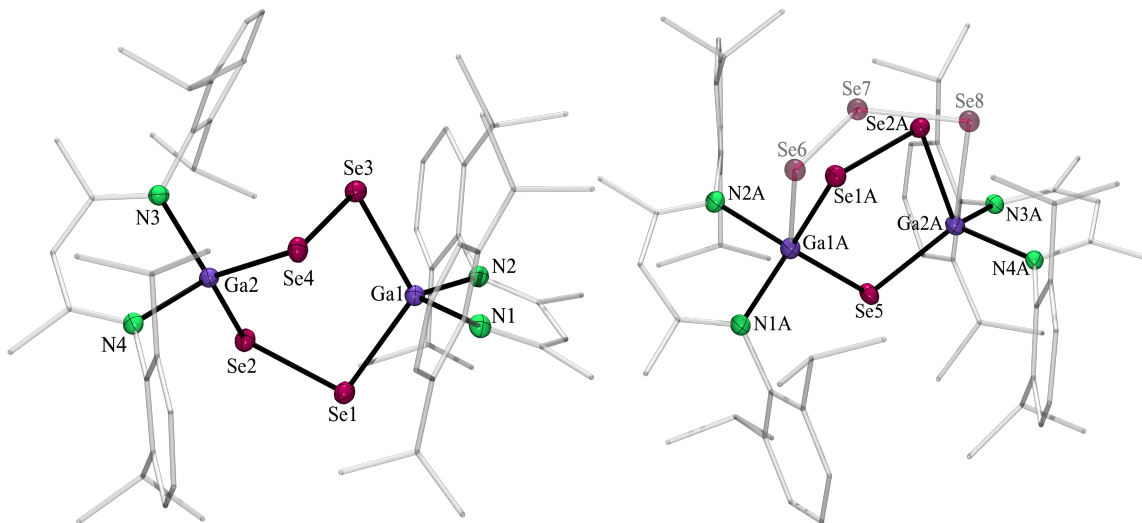


Figura 11. Estructura cristalina del compuesto **4**, y los compuestos **4a** y **4b** los cuales cocrystalizan en el cristal.

Esto genera una situación complicada, debido a que prácticamente toda la molécula está desordenada debido a la diferente separación de los átomos de galio en los compuestos **4a** y **4b** (3.611 Å) puenteados por un átomo de selenio) y **4** (4.222 Å) donde los átomos son puenteados por dos átomos de selenio. En **4**, las cadenas de Se_2 puentean los dos átomos de galio formando un anillo de seis miembros Se-Se-Ga-Se-Se-Ga con una conformación de un bote altamente torcido. Los vectores de los enlaces Se-Se son prácticamente perpendiculares entre sí y las distancias de enlace Se-Se son idénticas (Se(1)–Se(2) 2.361(3) y Se(3)–Se(4) 2.364(2) Å). Sin embargo, existe una gran diferencia en los valores de ángulos Ga-Se-Se, donde los que involucran los átomos de Se(1) y Se(2) tienen valores de 103.8 y 103.0°, lo cual es significativamente mayor que para los

basados en Se(3) y Se(4) ($91.1(1)^\circ$). Asimismo, los ángulos de torsión Ga-Se-Se-Ga son muy diferentes. El ángulo Ga(1)-Se(1)-Se(2)-Ga(2) con -63.0° es más agudo que el Ga(1)-Se(3)-Se(4)-Ga(2) -93.8° . Esta diferencia en ángulos esta acompañada por diferentes distancias de enlace Ga-Se, cuando las enlaces Ga(1)-Se(3) y Ga(2)-Se(4) con $2.355(3)$ y $2.349(2)$ Å son más cortas que las distancias Ga(1)-Se(1) y Ga(2)-Se(2) ($2.375(3)$ y $2.378(2)$ Å). Estos valores claramente indican que para cada cadena se involucran diferentes orbitales de selenio en las enlaces Ga-Se y Se-Se. En el caso de Se(1) y Se(2), los ángulos Ga-Se-Se (103.0 y 103.8°) sugieren la participación de orbitales sp, y por lo tanto una geometría tetraédrica del átomo de selenio, mientras que en el caso de Se(3) y Se(4) los ángulos de $\sim 90^\circ$ sugieren participación únicamente de orbitales p, resultando en enlaces ortogonales. Esto es una situación interesante y se están realizando cálculos teóricos para explicar esta diferencia. En el compuesto **4a**, los ángulos Ga-Se-Se y Ga-Se-Ga tienen todos $\sim 100^\circ$ indicando una hibridización sp^3 para los tres átomos de selenio, sin embargo, las distancias de enlace Ga-Se muestran variaciones, donde las que involucran Se(5) son más cortas, pero debido a las altas desviaciones estándares, estas diferencias no son significativas. En el caso de **4b**, la baja abundancia de este compuesto dentro del cristal no permite la discusión de sus datos geométricos debido a que son muy imprecisos.

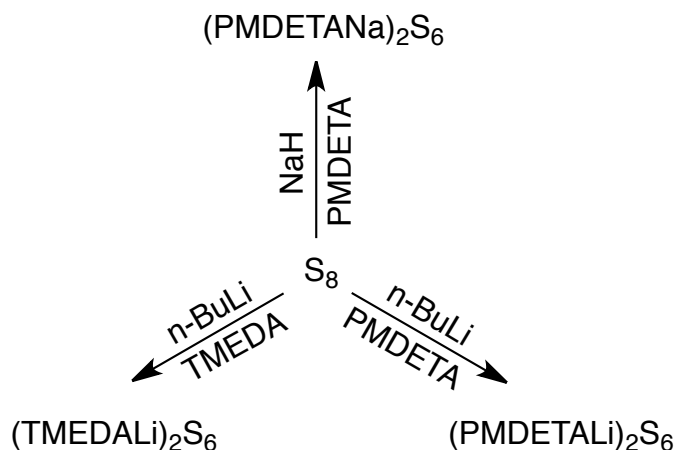
6.3 Síntesis de polisulfuros con metales alcalinos

Otra ruta propuesta para la síntesis de polisulfuros de galio se basa en el compuesto LGa_2 y su uso en reacciones de metátesis de

compuestos tipo M_2S_x ($M = Li, Na, x = 4, 6$). Para esto fue necesario primero sintetizar los polisulfuros.

6.3.1 Síntesis de polisulfuros del tipo $(L^*M)_2S_6$ ($M = Li, Na$) ($L^* = PMDETA, TMEDA$)

La ruta de síntesis de polisulfuros alcalinos tipo $(L^*M)_2S_6$ ($M = Li, Na$) ($L^* = PMDETA, TMEDA$) fue publicada en 1990 por Wade et al. (Esquema 4).^[16] El método utiliza la reacción de azufre elemental con agentes reductores basados en metales alcalinos, como el $nBuLi$ y NaH . Para estabilizar los compuestos es necesario saturar la esfera de coordinación de los cationes metálicos para lo cual se utilizaron aminas quelatantes $TMEDA$ y $PMDETA$. En todas las reacciones se obtuvieron rendimientos aceptables y en el caso de $(PMDETA Li)_2S_6$ fue posible elucidar su conectividad por difracción de rayos X de monocristal (Figura 12). Lamentablemente, la calidad de los cristales no permitió una determinación estructural completa por lo cual no es posible discutir las distancias y ángulos de enlace.



Esquema 4. Rutas de síntesis de polisulfuros del tipo $(L^*M)_2S_6$ ($M = Li, Na$) ($L^* = PMDETA, TMEDA$).

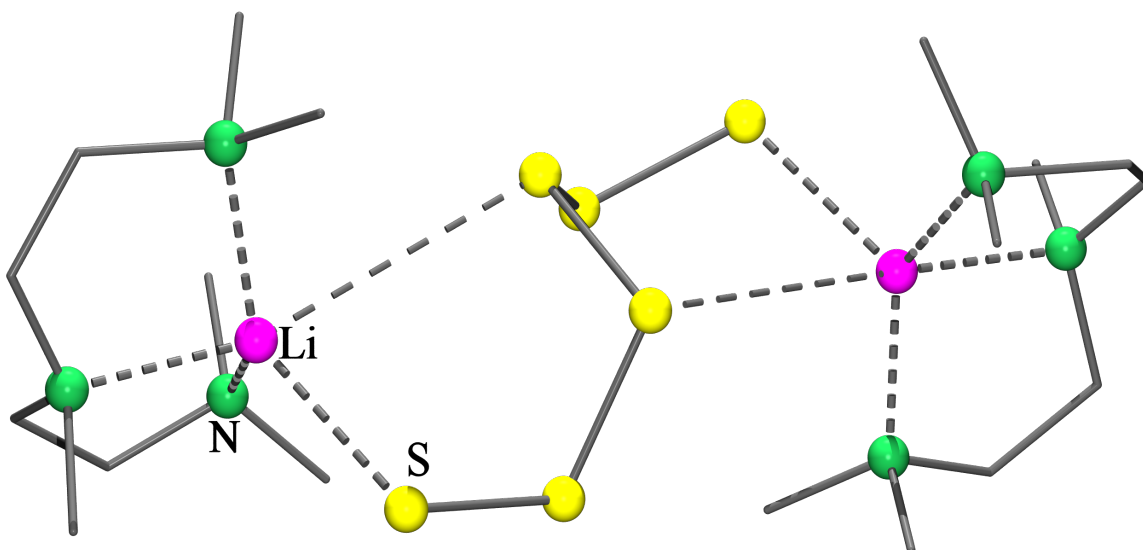


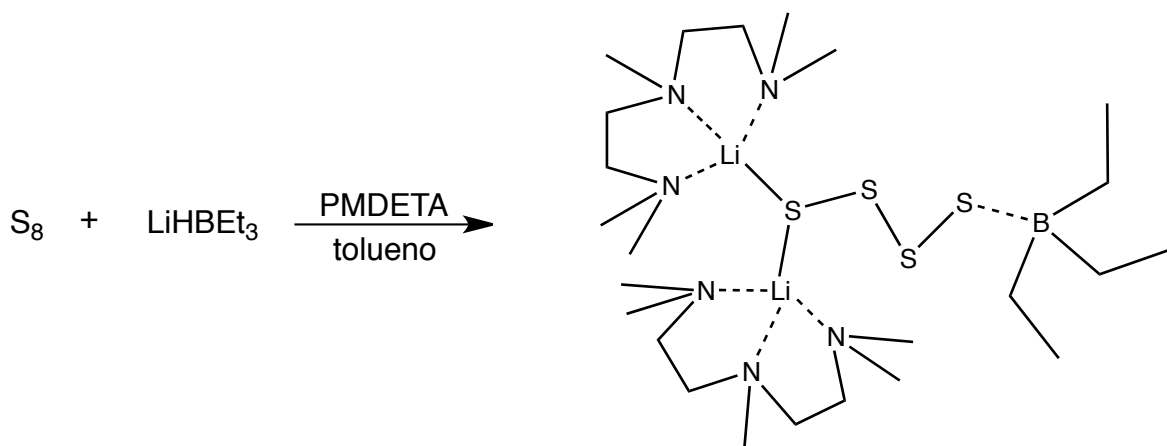
Figura 12. Modelo de conectividad del compuesto $(\text{PMDETALi})_2\text{S}_6$.

En $(\text{PMDETALi})_2\text{S}_6$, cada átomo de litio está coordinado a una molécula de PMDETA y el átomo terminal de la cadena S_6 . La esfera de coordinación tiene forma de bipirámide trigonal y con un contacto débil entre el átomo de litio y otro átomo de azufre (cuarto átomo de azufre desde el final de la cadena que se coordina al átomo de litio). Este modo de coordinación es diferente al observado en el compuesto homólogo $(\text{PMDETANA})_2\text{S}_6$ donde ambos átomos de sodio se coordinan tres átomos de nitrógeno desde una molécula de PMDETA y ambos átomos terminales de la cadena S_6 .^[39] La geometría octaédrica de la esfera de coordinación tiene un contacto débil a otro átomo de azufre (tercero en la cadena). Por otro lado, en el compuesto $(\text{TMEDA})_2\text{S}_6$ el átomo de litio está solamente tetracoordinado a los átomos terminales de la cadena de S_6 y una molécula de TMEDA.^[24]

6.3.2 (PMDETALi)₂S₄BET₃ [5]

6.3.2.1 Síntesis de (PMDETALi)₂S₄BET₃ [5]

Como siguiente paso buscamos la metodología para la preparación de un polisulfuro con cadena más corta, idealmente S₄. Usualmente, los polisulfuros de metales alcalinos con cadenas cortas se sintetizan desde metales elementales y azufre en amoníaco líquido, un método que quisimos evitar debido a los problemas asociados con el uso de amoníaco líquido. Por lo tanto decidimos utilizar el superhidruro LiHBEt₃ debido a su fuerza de reducción alta, la cual podría asemejar la capacidad reductora de los metales alcalinos disueltos en amoníaco.^[16] El compuesto **5** fue sintetizado en la reacción entre azufre elemental, PMDETA y el superhidruro LiHBEt₃ (Esquema 5). Se seleccionó hexano, debido a que el producto es soluble en la mayoría de disolventes orgánicos, pero insoluble en hexano. En disolventes como tolueno se forma un aceite el cual no es posible cristalizar y el producto se obtiene con bajo grado de pureza. A diferencia con tolueno con el uso de hexano facilita el aislamiento del compuesto **5**, el cual se obtuvo como un sólido amarillo. **5** forma soluciones de color verde en tolueno, benceno, THF y éter etílico, por la formación de iones S₂⁻ y representa el primer polisulfuro estabilizado con borano reportado hasta la fecha. La coordinación del borano a uno de los átomos de azufre terminales causa la coordinación de ambos cationes a únicamente una parte terminal de la cadena.



Esquema 5. Síntesis de **5**.

6.3.2.2 Análisis espectroscópico de $(PMDETA)Li_2S_4BET_3$ [5]

El espectro de RMN de 1H del compuesto **5** se obtuvo en C_6D_6 (Figura 13). En el espectro podemos observar las señales correspondientes a la amina PMDETA que está coordinada al litio y señales de los grupos etilo unidos al boro. La señal A corresponde a los metilos de los grupos amino terminales, los cuales se ubican a campos más altos que en la molécula de PMDETA libre. La señal B corresponde al metilo enlazado al nitrógeno central ubicándose ligeramente a campos más altos respecto al PMDETA libre, mientras que la señal C corresponde a los metilenos de la molécula. Las señales D y E corresponden a los grupos etilo del borano donde la señal del metilo está a campos más bajos que el metileno, debido a la influencia del boro coordinado al polisulfuro.

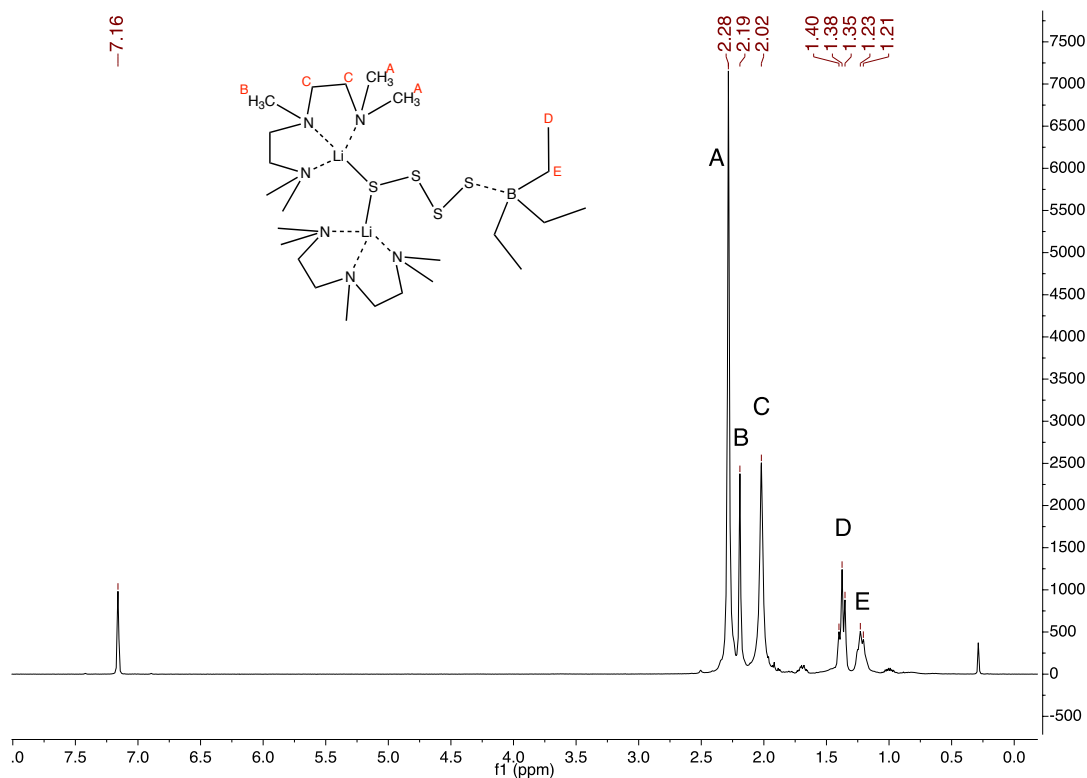


Figura 13. Espectro de ^1H RMN para el compuesto **5**.

6.3.2.3 Estructura cristalina de $(\text{PMDETALi})_2\text{S}_4\text{BEt}_3$ [5]

El compuesto **5** cristalizó en el grupo espacial monoclinico $C2/c$ con una molécula de **5** en la unidad asimétrica (Figura 14). La propiedad estructural más notable del compuesto **5** es la coordinación asimétrica de la cadena de S_4 , debido a que un átomo de azufre terminal se coordina al borano, mientras que la unidad S_2 del otro término de la cadena se coordina a dos átomos de litio, los cuales compensan la carga negativa de la cadena. Hasta nuestro mejor conocimiento es el primer polisulfuro estabilizado con borano.

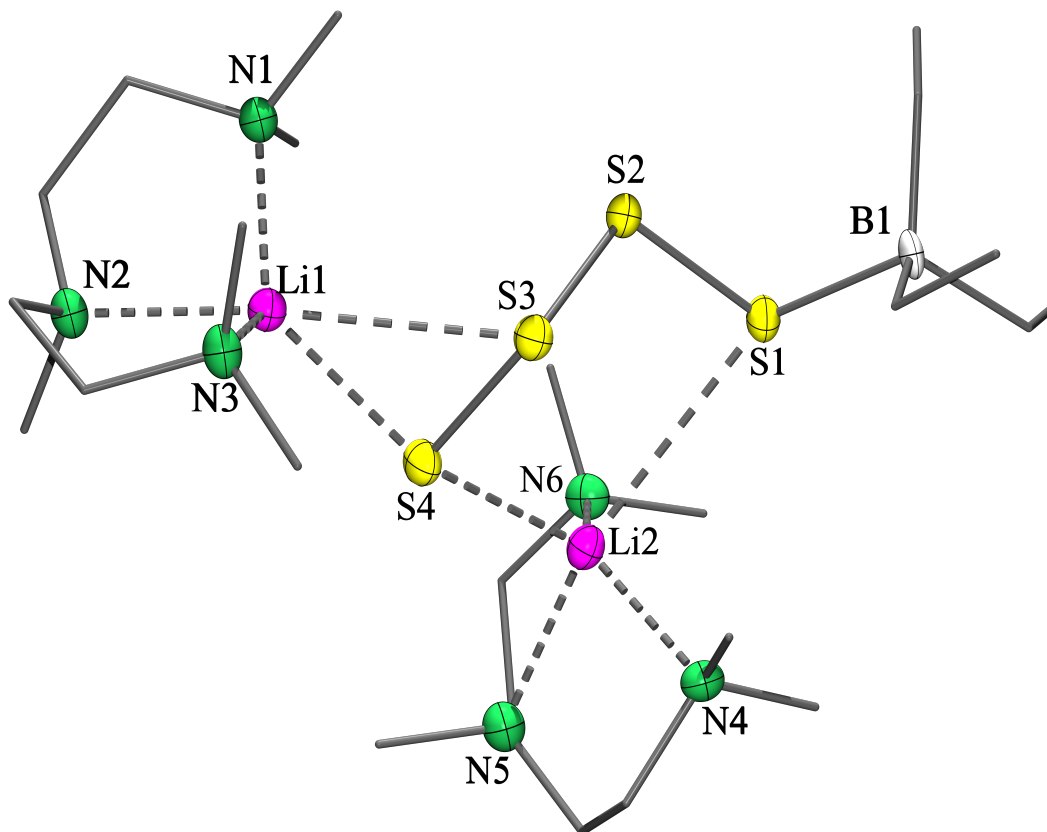
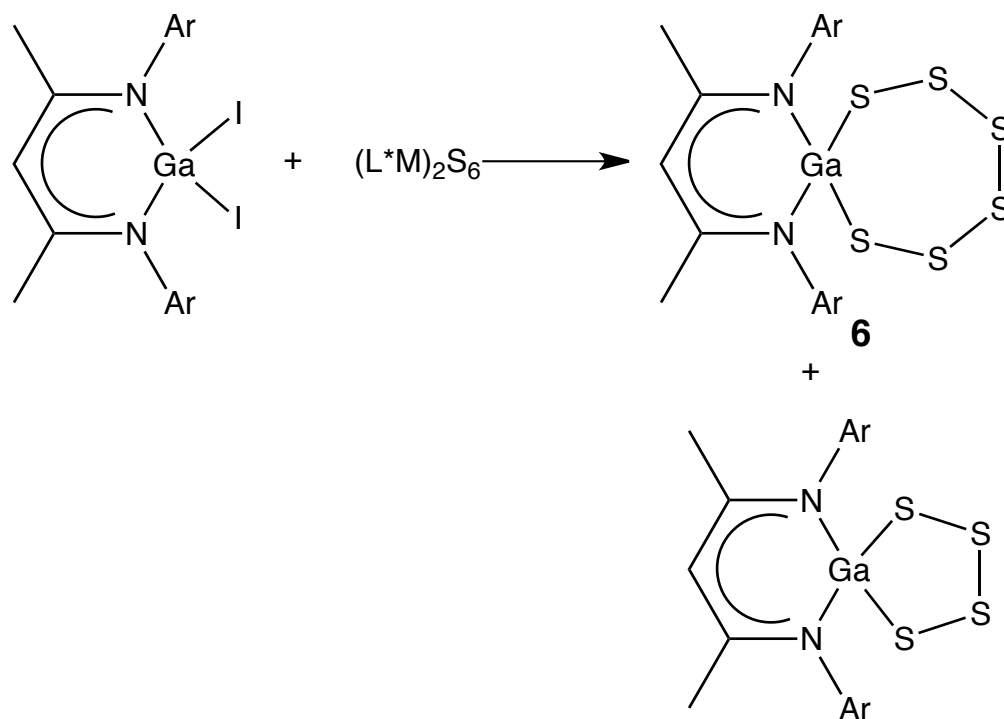


Figura 14. Estructura cristalina de **5**.

La cadena S_4 esta desordenada sobre dos posiciones, lo cual causa desorden en el borano. Los ángulos S-S-S tienen valores de $107.6(1)$ y $108.1(1)^\circ$ confirmando el bajo grado de tensión dentro de la cadena S_4 , debido a que son prácticamente idénticos a los encontrados en S_8 . Las distancias S-S ($2.045(1)$, $2.062(1)$ y $2.074(1)$ Å) no muestran variaciones significativas respecto a S_8 , opuesto a lo esperado por el modo de coordinación asimétrico. El átomo de litio Li(1) se coordina a los átomos de azufre S(3) y S(4) mientras que el átomo Li(2) esta coordinado a los átomos S(1) y S(4). Un modo de coordinación semejante se ha informado únicamente para $[(18\text{-corona-6})\text{-Rb}(\text{NH}_3)(\mu\text{-S}_4)\text{Rb}(\text{NH}_3)_2]_2$ el cual se prepara en amoniaco líquido.^[40]

6.4 Síntesis de polisulfuros de galio a partir de LGaL_2 .

Como ruta alterna para la síntesis de polisulfuros, se propusieron reacciones de metátesis utilizando derivados de galio (III) y polisulfuros de metales alcalinos (Esquema 5). Esta ruta sintética nos permitiría realizar un estudio comparativo de la reactividad del LGa y LGaL_2 en la preparación de los polisulfuros de galio. También, se esperaba que la ruta sintética desde LGaL_2 tuviera mayores rendimientos. Asimismo, el uso de cadenas largas de azufre (S_6) debería de favorecer la formación de un polisulfuro monometálico $\text{LGa}(\kappa^2\text{-S}_6)$ [6]. Cabe mencionar, que hasta la fecha este tipo de polisulfuro cíclico monometálico se observa únicamente para los átomos pesados del grupo 13 (In, Tl).^[32,32,41-44] Para la síntesis de **6** a partir de LGaL_2 se utilizaron los siguientes precursores de la cadena S_6 : $(\text{PMDETANa})_2\text{S}_6$, $(\text{PMDETALi})_2\text{S}_6$, $(\text{TMEDALi})_2\text{S}_6$. En todos los casos se observó la formación del compuesto deseado $\text{LGa}(\kappa^2\text{-S}_6)$ sin embargo, el mejor rendimiento se obtuvo cuando se utilizó el $(\text{PMDETANa})_2\text{S}_6$. Durante el análisis del compuesto **6** por difracción de rayos X de monocristal se identificó un subproducto con un anillo monometálico de 5 miembros $\text{Ga}(\kappa^2\text{-S}_4)$ (vide infra).



Esquema 6. Síntesis de **6**.

6.4.1 Análisis espectroscópico de $LGa(\kappa^2-S_6)$ [**6**]

El espectro de RMN 1H del compuesto **6** se midió en C_6D_6 (Figura 15). Aunque el espectro se midió desde cristales de **6** se puede observar presencia de varias impurezas a partir de los protones γ . Sin embargo, el compuesto **6** es el producto predominante por lo cual fue posible asignar el resto de sus señales. La impureza más abundante es tolueno lo cual interfiere con los señales en la zona de protones aromáticos y genera una señal intensa. La señal C corresponde al septuplete de los protones metinos de los grupos isopropilo, la señal D corresponde a los metilos enlazados al anillo heterocíclico y finalmente, las señales E pertenecen a los metilos de los grupos isopropilo.

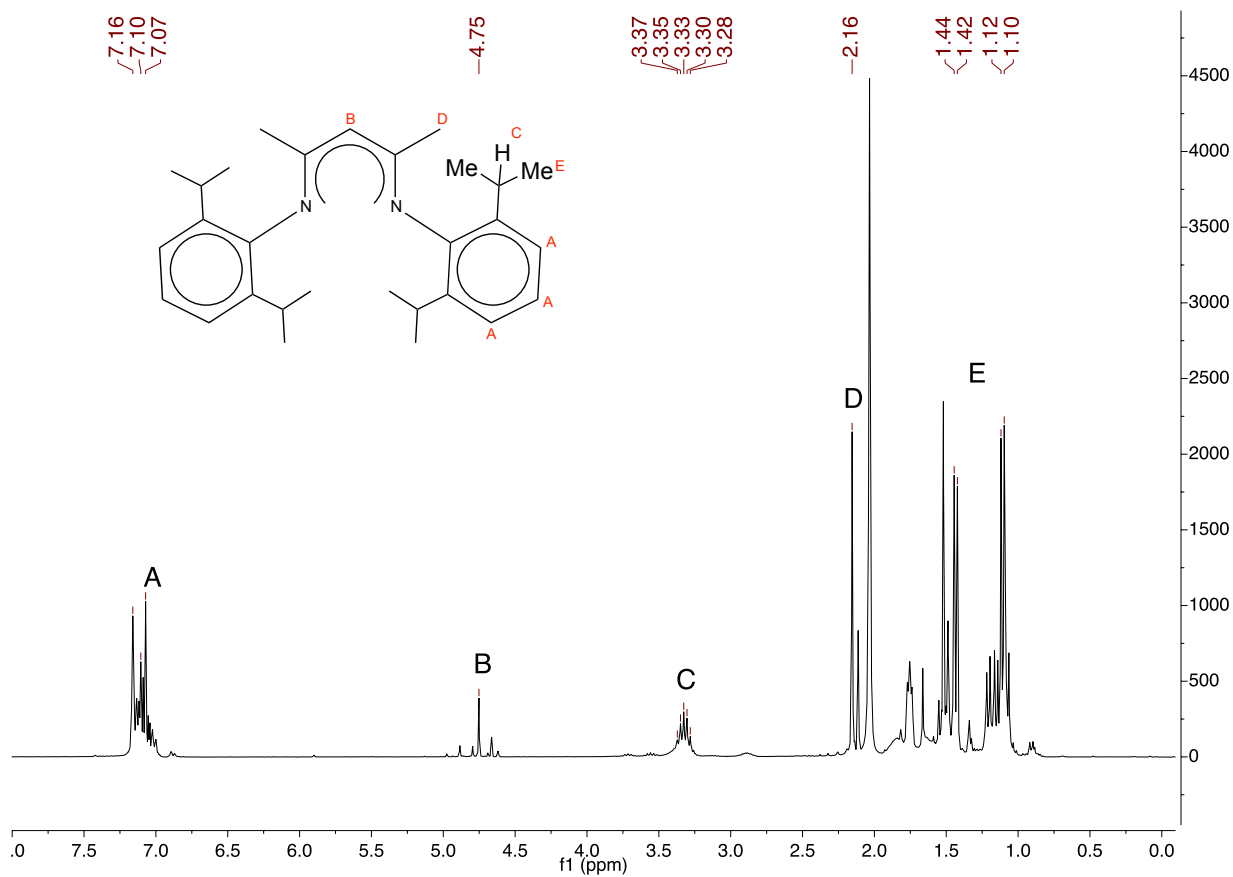


Figura 15. Espectro de ¹H RMN para el compuesto **6**.

6.4.1 Estructura cristalina de LGa(κ^2 -S₆) [6]

El compuesto **6** cristaliza en el grupo espacial $P2_1/n$ con una molécula de **6** en la unidad asimétrica. Como en el caso del compuesto **4**, también en esta estructura se observaron dos diferentes compuestos cocrystalizados. El mayoritario es el LGa(κ^2 -S₆) (94.53%), mientras que la segunda molécula LGa(κ^2 -S₄) con una cadena de S₄ y ocupa 5.47% de las unidades asimétricas (Figura 16).

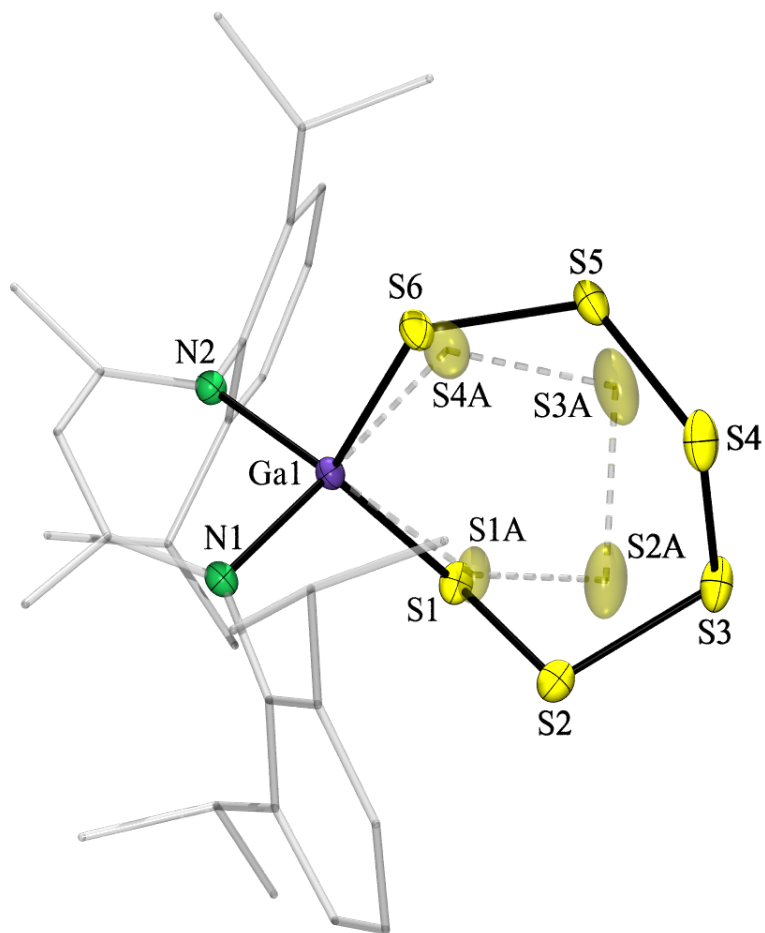


Figura 16. Estructura cristalina de **6**.

En este caso se observó la formación de un anillo inorgánico de siete miembros GaS_6 . Los ángulos S-S-S ($104.9(1)$ – $107.1(1)^\circ$) tienen un valor menor al observado en el anillo de S_8 (108.2°), lo cual se puede explicar con el aumento de la tensión anular. Sin embargo, las distancias de enlace S–S ($2.045(1)$ – $2.078(1)$ Å) son comparables a las de S_8 . En átomo de galio tiene una geometría de tetraedro distorsionado, pero debido a la formación del ciclo GaS_6 , el ángulo S–Ga–S ($116.3(1)^\circ$) es menor al observado en $\text{LGa}(\mu\text{-S}_4)_2\text{GaL}$ ($118.2(1)$ –

123.2(1)°). Por otro lado, los ángulos Ga-S-S (99.8(1) y 106.3(1)°) son prácticamente idénticos a los correspondientes en $\text{LGa}(\mu\text{-S}_4)_2\text{GaL}$.

6.4.1 Estructura cristalina de $(\mu\text{-S})[\text{LGa}(\mu\text{-OH})]\text{LiI} \cdot (\text{PMDETALi})\text{I}$ [6]

Durante la síntesis del compuesto **6** se observó la formación de una pequeña cantidad de cristales incoloros con diferente forma y solubilidad a los cristales de **6**. Se encontró, que los cristales pertenecen al producto $(\mu\text{-S})[\text{LGa}(\mu\text{-OH})]\text{LiI} \cdot (\text{PMDETALi})\text{I}$ [7] con un anillo inorgánico inusual Li-O-Ga-S-Ga-O. Este resultado es sorprendente, debido a que termodinámicamente el puente Ga-O-Ga es más estable termodinámicamente que el Ga-S-Ga. Asimismo, se ha reportado que los grupos HO-M-S-M se pueden reorganizar a la forma más estable HS-M-O-M.^[45]

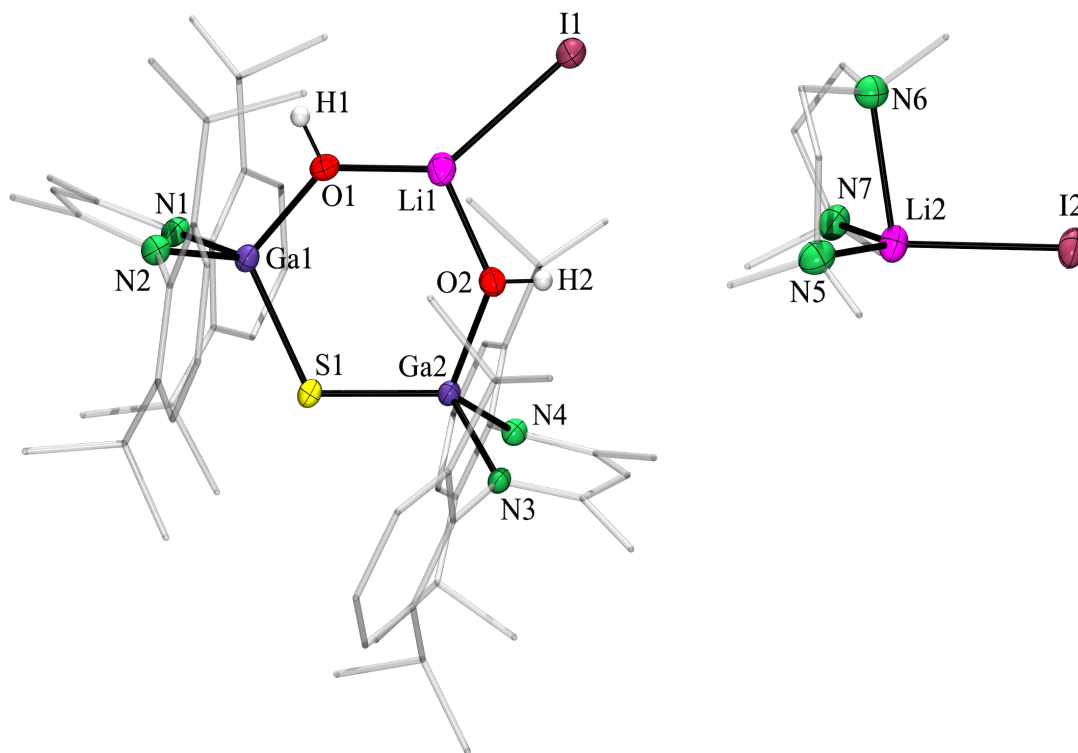


Figura 17. Estructura cristalina de 7.

En este caso, la coordinación del yoduro de litio a los dos grupos OH presentes en la estructura estabiliza el puente Ga-S-Ga. El compuesto **7** cristalizó en el grupo espacial $P\bar{1}$ con una molécula de **7** y una molécula de yoduro de litio coordinado con PMDETA en la unidad asimétrica como gemelo no merohedral. (Figura 17). Dos moléculas de **7** forman en el cristal un dímero centro simétrico por dos puentes de hidrógeno entre uno de los dos grupos OH de una molécula y el átomo de yodo de otra. Asimismo, la molécula de (PMDETA)I forma un dímero a través de interacciones $\text{Li}\cdots\text{I}$ y finalmente, el átomo de yodo del (PMDETA)I forma un puente de hidrógeno débil con el protón ácido en la posición γ del ligante dicetiminato en **7** (Figura 18). En la estructura se observa la estabilización del puente Ga-S-Ga por la presencia de grupos OH en presencia de LiI, como se discutió anteriormente. Sin embargo, es altamente sorprendente que el átomo de litio este tricoordinado, debido a que el prefere una esfera de coordinación tetraédrica. Este modo de coordinación no es favorecido. Este número de coordinación bajo se puede explicar por el entorno estérico alrededor del átomo de litio y por la planaridad del anillo Ga-O-Li-O-Ga-S (Figura 19) que forma una distancia de enlace $\text{Li}(1)\text{--I}(1)$ (2.664(6) Å) significativamente más corta que la observada para $\text{Li}(2)\text{--I}(2)$ (2.775(6) Å). Igualmente, las distancias $\text{Li}\cdots\text{O}$ tienen valores de 1.846(7) y 1.849(6) Å a las más cortas observadas y son significativamente más cortas que el valor promedio de todas las distancias de enlaces $\text{Li}\cdots\text{O}$ registradas en la base de datos cristalográfica de Cambridge (1.994 Å) (Figura 20). El enlace $\text{Ga}(1)\text{--S}(1)$ 2.242(1) Å es comparable a los observados en el compuesto **6** (2.250(1) y 2.268(1) Å) y en el compuesto **4** (2.236(1)–2.284(1) Å). Sin embargo, el enlace $\text{Ga}(2)\text{--S}(1)$ (2.210(1) Å) es uno de los más cortos observados a la fecha. Los átomos de galio tienen una esfera de

coordinación tetraédrica distorsionada y es interesante, que en este caso los ángulos N-Ga-S son más obtusos que los ángulos O-Ga-S y el ángulo Ga-S-Ga tiene un valor de 115.8° .

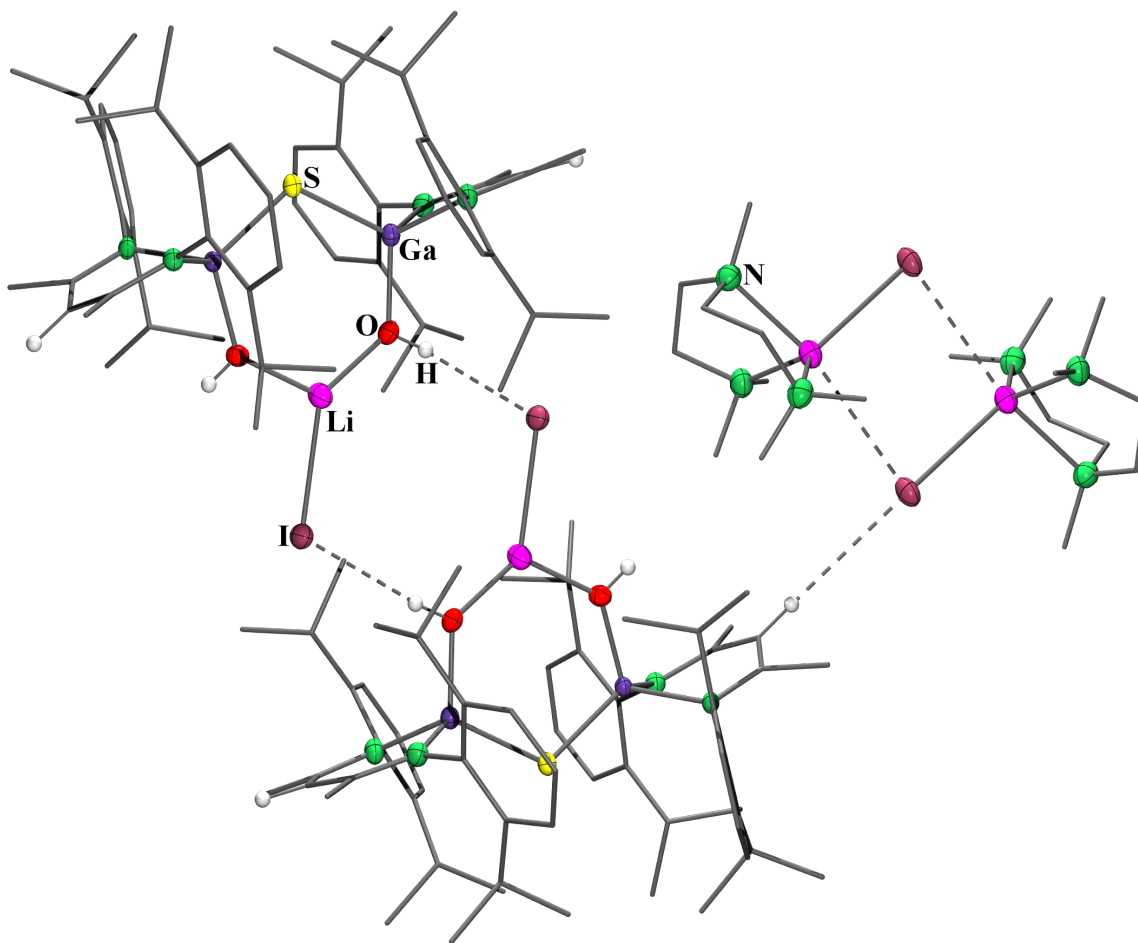


Figura 18. Interacciones débiles observadas en 7.

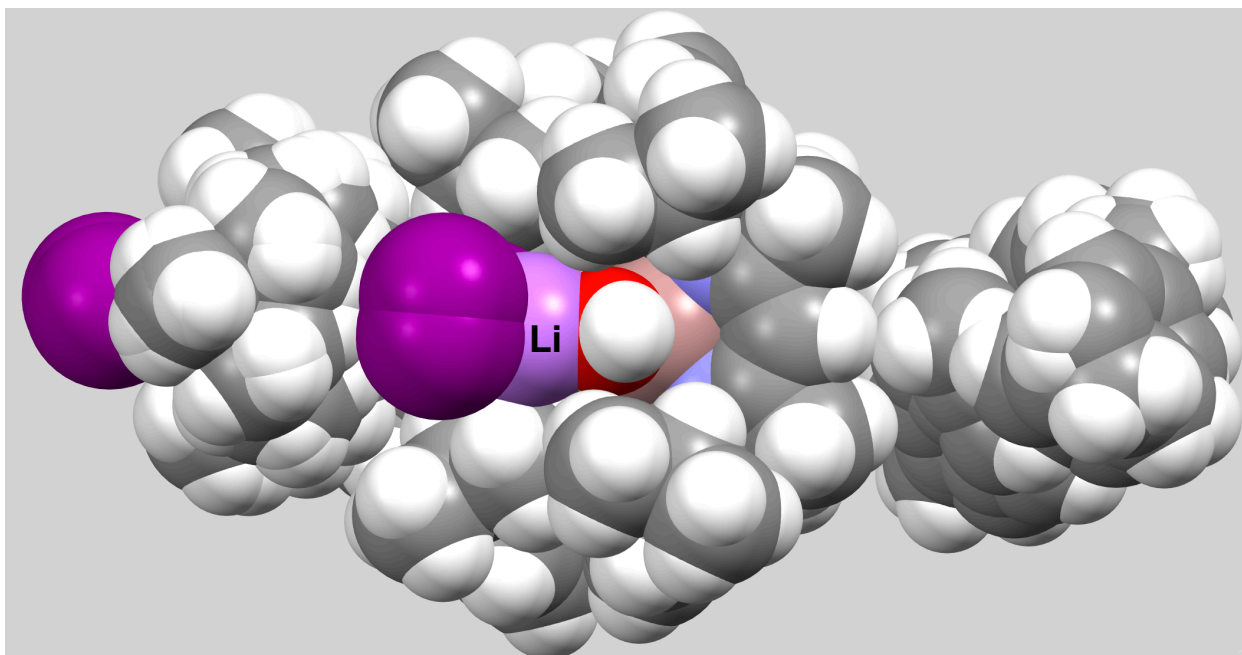


Figura 19. Protección estérica del átomo de litio (en color violeta) por los grupos isopropilo y el átomo de yodo en 7.

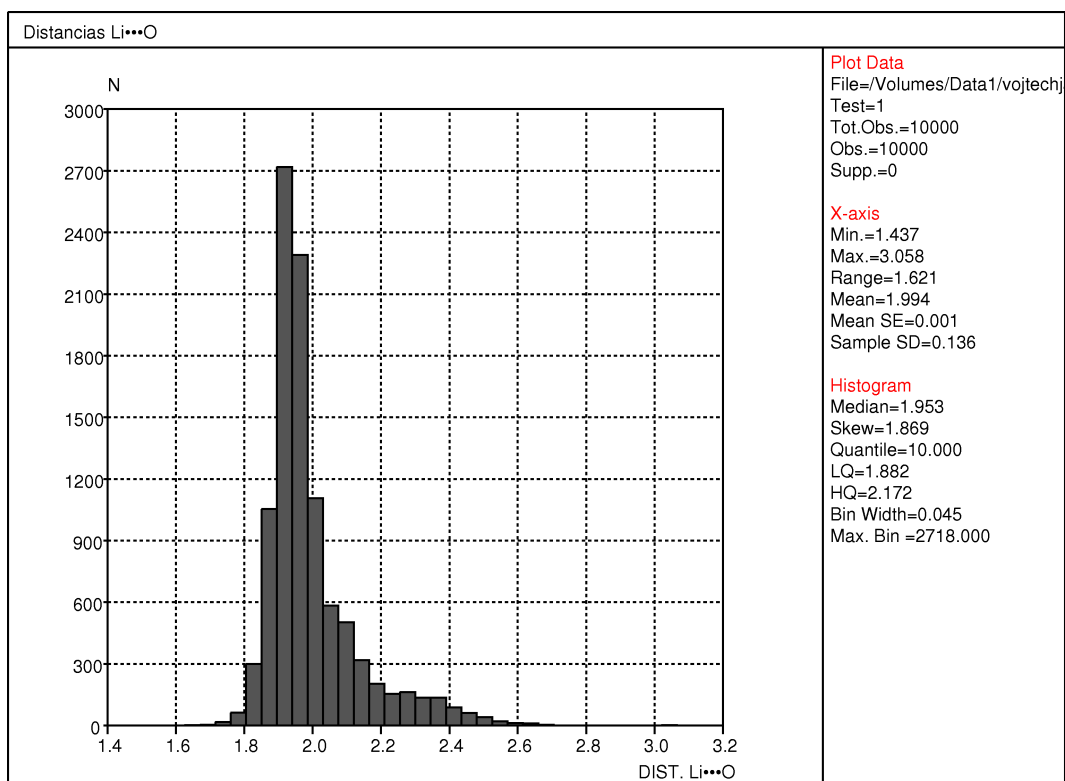


Figura 20. Histograma de distancias de enlace Li...O.

7. Conclusiones

En este trabajo se logró optimizar la síntesis de LGa(I) , obteniendo un rendimiento de 51%. Aunque puede parecer bajo, representa un aumento de 12 % comparado con el método publicado, lo cual permite disponer de 30% más del producto por reacción, lo cual representa un avance muy significativo en la investigación básica de la química de elementos del grupo 13 en bajo estado de oxidación.

Asimismo, el control estricto de las condiciones de la reacción entre el LGa(I) y calcógenos elementales, permitió preparar los primeros policalcogenuros de galio solubles. Estos resultados abren una nueva categoría de los calcogenuros de galio. Además, el anillo Ga_2S_8 observado en el compuesto $\text{LGa}(\mu\text{-S}_4)_2\text{GaL}$ representa un ejemplo poco común de un anillo de diez miembros completamente inorgánico.

También se intentó generar los policalcogenuros de galio a partir del compuesto LGaI_2 con el átomo de galio en el estado de oxidación (III). Sin embargo, primero fue necesario optimizar su síntesis, así como la síntesis de varios polisulfuros de metales alcalinos. Entre ellos destacó el compuesto $(\text{PMDETALi})_2\text{S}_4\text{BEt}_3$, el cual representa el primer polisulfuro estabilizado con borano y caracterizado estructuralmente. Al final de estas pruebas fue posible obtener el compuesto $\text{LGa}(\kappa^2\text{-S}_6)$, el cual es el primer polisulfuro de galio monometálico soluble. Durante su síntesis se observó formación del producto **7** donde existe un puente Ga-S-Ga en la vecindad de un grupo OH el cual representa un arreglo termodinámicamente inestable. El factor más importante en la estabilización de este producto es la coordinación de yoduro de litio a los grupos OH.

Aunque para la mayoría de los compuestos los rendimientos fueron muy bajos y hasta la fecha no fue posible purificar adecuadamente los compuestos obtenidos, su identificación representa un logro importante, además se está trabajando en la separación de los productos y finalización de sus caracterizaciones.

8. Referencias

- [1] S. Licht, G. Hodes, J. Manassen, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2486.
- [2] P. Dubois, J. P. Lelieur, G. Lepoutre, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 73.
- [3] W. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 2401.
- [4] W. Sheldrick, *Polychalcogenides* in F. Devillanova (Ed.) *Handbook of Chalcogen Chemistry: New Perspectives in Sulfur, Selenium and Tellurium*, RSC Publishing, Cambridge, **2006**, 543.
- [5] N. Takeda, N. Tokitoh, R. Okasaki, *Polysulfido Complexes of Main group and transition Metals* in R. Steudel (Ed.) *Elemental Sulfur and Sulfur-Rich Compounds II*, Springer, Berlin, **2003**, 153.
- [6] C. Hugot, *Ann. Chim. Phys.* **1900**, *21*, 72.
- [7] F. W. Bergstrom, *J. Am. Chem. Soc.* **1926**, *48*, 146.
- [8] L. E. Lyons, T. L. Young, *Aust. J. Chem.* **1986**, *39*, 511.
- [9] S. Licht, F. Fourazan, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 1546.
- [10] J. Dietz, U. Müller, V. Müller, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **1991**, *46b*, 1293.
- [11] W. S. Sheldrick, H.-G. Braunbeck, *Z. Naturforsch.* **1989**, *44b*, 1397.
- [12] P. Jutzi, B. Neumann, G. Reumann, H. Stammli, *Organometallics* **1998**, *17*, 1305.
- [13] C. Jones, P. C. Junk, J. A. Platts, A. Stasch, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 2206.
- [14] N. Hardman, B. Eichler, P. Power, *Chem. Commun.* **2000**, 1991.
- [15] L. H. Green, P. Mountford, J. Smout, R. Speel, *Polyhedron* **1990**,

9, 2763.

[16] J. Overgaard, C. Jones, D. Dange, J. A. Platts, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8418–8426.

[17] Z. Zhu, X. Wang, Y. Peng, H. Lei, J. Fettinger, E. Rivard, P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2031.

[18] A. Seifert, D. Scheid, G. Linti, T. Zessin, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1211.

[19] N. Hardman, C. Cui, H. W. Roesky, W. Fink, P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2172.

[20] G. Linti, A. Seifert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1312.

[21] C. Jones, D. Mills, R. Rose, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3060.

[22] G. Jin, C. Jones, P. Junk, A. Stasch, W. Woodul, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 835.

[23] L. Bourget-Merle, M. Lappert, J. Severn, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3031.

[24] A. Banister, D. Barr, A. Brooker, W. Clegg, M. Cunnington, M. Doyle, S. Drake, W. Gill, K. Manning, P. Raithby, R. Snaith, K. Wade, D. Wright, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 105.

[25] G. Linti, A. Guangming, H. Pritzkow, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *626*, 82.

[26] M. Stender, R. Wright, B. Eichler, J. Prust, M. Olmstead, H. W. Roesky, P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3465.

[27] D. Buckley, *Preparation of red amorphous Selenium*, US Patent 4,009,249, **1977**.

[28] N. Hardman, B. Eichler, P. Power, *Chem. Commun.* **2000**, 1991.

[29] M. Stender, B. Eichler, N. Hardman, P. Power, J. Prust, M.

- Noltemeyer, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2794.
- [30] N. Hardman, P. Power, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2474.
- [31] Y. Peng, H. Fan, V. Jancik, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6190.
- [32] N. Zheng, X. Bu, P. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1138.
- [33] P. Vaqueiro, M. L. Romero, *J. Phys. Chem. Solids* **2007**, *68*, 1239.
- [34] S. J. Ewing, M. L. Romero, J. Hutchinson, A. V. Powell, P. Vaqueiro, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 2526.
- [35] W. Xiong, J. Li, M. Feng, X. Huang, *Cryst. Eng. Comm.* **2011**, *13*, 6206.
- [36] C. Xu, J. Zhang, T. Duan, Q. Chen, Q. Zhang, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2011**, *66*, 877.
- [37] A. Fehlker, R. Blachnik, H. Reuter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1225-
- [38] S. Dhingra, M. G. Kanatzidis, *Science* **1992**, *258*, 1769.
- [39] S. Besser, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, A. T. Brooker, R. Snaith, D. S. Wright, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1993**, *49*, 148.
- [40] M. Meier, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 764.
- [41] S. Dhingra, M. G. Kanatzidis, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1069.
- [42] A. Kendrick, H. Noth, B. Stalla, W. Storch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1311.
- [43] S. S. Dhingra, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2298.
- [44] Y. Wang, J. Jiang, P. Wang, X. Sun, Q. Zhu, J. Dai, *Cryst. Eng. Comm.* **2013**,

15, 6040.

[45] V. Jancik, H. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6016.

9. Apéndices

9.1 Información cristalográfica

Datos cristalográficos para LGa(μ -S₄)₂GaL·2 tolueno (**3**·2 tolueno)

Fórmula molecular	C ₇₂ H ₉₈ Ga ₂ N ₄ S ₈
Peso molecular	1415.46
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Temperatura, K	100(2)
λ, Å	0.71073
<i>a</i>, Å	16.0022(5)
<i>b</i>, Å	20.2958(6)
<i>c</i>, Å	47.036(2)
α, deg	90
β, deg	95.9498(5)
γ, deg	90
Volumen, Å³	15193.9(9)
Z	8
$\rho_{\text{calc.}}$, g·cm⁻³	1.238
μ, mm⁻¹	0.970
<i>F</i>(000)	5984
Tamaño del cristal, mm³	0.264 x 0.183 x 0.129
Intervalo θ, deg	1.717 to 25.252
Índices	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19 -24 ≤ <i>k</i> ≤ 24 -56 ≤ <i>l</i> ≤ 56
Reflexiones colectadas	250877
Reflexiones independientes (<i>R</i>_{int})	27528 (0.0370)
No. datos / Restricciones / Parámetros	27528 / 6049 / 2040
GoF en <i>F</i>²	1.051
<i>R</i>₁,^a <i>wR</i>₂^b (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0292, 0.0701
<i>R</i>₁,^a <i>wR</i>₂^b (todos los datos)	0.0347, 0.0726
Pico residual máximo/mínimo, e·Å⁻³	0.613 / -0.496

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

Datos cristalográficos para LGa(μ -Se₂)₂GaL (4):

Fórmula molecular	C ₅₈ H ₈₂ Ga ₂ N ₄ Se _{3.75}
Peso molecular	1270.81
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P2₁/n</i>
Temperatura, K	100(2)
λ, Å	0.71073
<i>a</i>, Å	12.061(1)
<i>b</i>, Å	19.928(2)
<i>c</i>, Å	24.449(2)
α, deg	90
β, deg	94.880(2)
γ, deg	90
Volumen, Å³	5855.1(9)
Z	4
$\rho_{\text{calc.}}$, g·cm⁻³	1.442
μ, mm⁻¹	3.290
<i>F</i>(000)	2590
Tamaño del cristal, mm³	0.159 x 0.132 x 0.120
Intervalo θ, deg	1.672 to 25.251
Índices	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23 -29 ≤ <i>l</i> ≤ 29
Reflexiones colectadas	64340
Reflexiones independientes (<i>R</i>_{int})	10607 (0.0717)
No. datos /Restricciones / Parámetros	10607 / 3352 / 1236
GoF en <i>F</i>²	1.119
<i>R</i>₁,^a <i>wR</i>₂^b (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0435, 0.0824
<i>R</i>₁,^a <i>wR</i>₂^b (todos los datos)	0.0680, 0.0896
Pico residual máximo/mínimo, e·Å⁻³	0.644 / -0.489

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

Datos cristalográficos para (PMDETALi)₂S₄BEt₃ (**5**):

Fórmula molecular	C ₂₄ H ₆₁ BLi ₂ N ₆ S ₄
Peso molecular	586.71
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
Temperatura, K	100(2)
λ, Å	0.71073
a, Å	32.368(3)
b, Å	8.8774(8)
c, Å	26.664(2)
α, deg	90
β, deg	111.311(2)
γ, deg	90
Volumen, Å³	7137.8(11)
Z	8
ρ_{calc.}, g·cm⁻³	1.092
μ, mm⁻¹	0.288
F(000)	2576
Tamaño del cristal, mm³	0.414 x 0.189 x 0.167
Intervalo θ, deg	1.704 to 25.401
Índices	-38 ≤ h ≤ 36 0 ≤ k ≤ 10 0 ≤ l ≤ 32
Reflexiones colectadas	134675
Reflexiones independientes (R_{int})	6563 (0.0793)
No. datos /Restricciones / Parámetros	6563 / 706 / 518
GoF en F²	1.069
R₁,^a wR₂^b (I > 2σ(I))	0.0544, 0.1280
R₁,^a wR₂^b (todos los datos)	0.0774, 0.1390
Pico residual máximo/mínimo, e·Å⁻³	0.923 / -0.254

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

Datos cristalográficos para LGa(η^2 -S₆) (6):

Fórmula molecular	C ₂₉ H ₄₁ GaN ₂ S _{5.89}
Peso molecular	676.19
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P2₁/n</i>
Temperatura, K	100(2)
λ, Å	0.71073
<i>a</i>, Å	15.5248(3)
<i>b</i>, Å	12.7163(2)
<i>c</i>, Å	16.9344(3)
α, deg	90
β, deg	104.649(1)
γ, deg	90
Volumen, Å³	3234.48(10)
Z	4
$\rho_{\text{calc.}}$, g·cm⁻³	1.389
μ, mm⁻¹	1.253
<i>F</i>(000)	1417
Tamaño del cristal, mm³	0.181 x 0.129 x 0.081
Intervalo θ, deg	2.027 to 27.492
Índices	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Reflexiones colectadas	30394
Reflexiones independientes (<i>R</i>_{int})	7417 (0.0316)
No. datos /Restricciones / Parámetros	7417 / 283 / 422
GoF en <i>F</i>²	1.031
<i>R</i>₁^a, <i>wR</i>₂^b (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0254, 0.0589
<i>R</i>₁^a, <i>wR</i>₂^b (todos los datos)	0.0305, 0.0608
Pico residual máximo/mínimo, e·Å⁻³	0.369 / -0.207

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

Datos cristalográficos para $(\mu\text{-S})[\text{LGa}(\mu\text{-OH})]\text{Li} \cdot (\text{PMDETALi}) \cdot 1.5$
tolueno (7·1.5 tolueno):

Fórmula molecular	$\text{C}_{77.50}\text{H}_{118.99}\text{Ga}_2\text{I}_{2.01}\text{Li}_2\text{N}_7\text{O}_{1.99}\text{S}$
Peso molecular	1621.52
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P \bar{1}$
Temperatura, K	100(2)
λ , Å	0.71073
a , Å	15.6004(7)
b , Å	15.9102(7)
c , Å	19.4468(9)
α , deg	108.087(1)
β , deg	102.793(1)
γ , deg	108.296(1)
Volumen, Å ³	4075.3(3)
Z	2
$\rho_{\text{calc.}}$, g·cm ⁻³	1.321
μ , mm ⁻¹	1.495
$F(000)$	1679
Tamaño del cristal, mm ³	0.178 x 0.145 x 0.137
Intervalo θ , deg	1.478 to 25.701
Índices	$-19 \leq h \leq 18$ $-19 \leq k \leq 18$ $0 \leq l \leq 23$
Reflexiones colectadas	15487
Reflexiones independientes (R_{int})	15487 (0.0591)
No. datos / Restricciones / Parámetros	15487 / 1330 / 1137
GoF en F^2	1.018
R_1 , ^a wR_2 ^b ($I > 2\sigma(I)$)	0.0371, 0.0916
R_1 , ^a wR_2 ^b (todos los datos)	0.0483, 0.0993
Pico residual máximo/mínimo, e·Å ⁻³	1.092 / -0.626

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