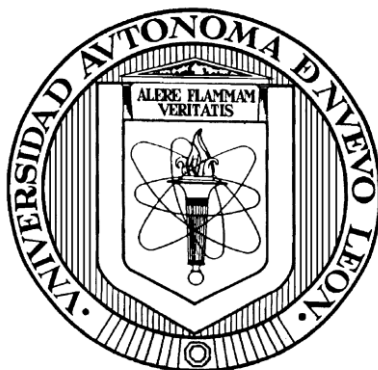


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**“SÍNTESIS DE CÚMULOS DE GALIO ESTABILIZADOS POR  
HETEROCÍCLOS CON Ge (II) Y Sn (II) ANÁLOGOS AL CARBENO CON  
POTENCIALES PROPIEDADES DE SEMICONDUCTORES”**

**Por**

**MARISOL IBARRA RODRÍGUEZ**

**Como requisito parcial para obtener el Grado de  
MAESTRA EN CIENCIAS con Orientación en Química de los Materiales**

**Febrero, 2 0 1 1**

## RESUMEN

Marisol Ibarra Rodríguez

Fecha de graduación: Febrero 2011

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

**Título del Estudio:** Síntesis de cúmulos de galio estabilizados por heterociclos análogos al carbeno con Ge (II) y Sn (II) con potenciales propiedades de semiconductores.

Número de páginas: 254

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales.

**Área de estudio:** Química de los Materiales

**Propósito y Método de estudio:** Se ha observado un renacimiento en la química de los elementos del grupo principal, debido a los estados de oxidación inusuales y cúmulos con elementos del grupo principal. A si mismo se han reportado que cúmulos de galio muestran propiedades de semi- y superconducción. Basándonos en lo anterior estamos interesados en la síntesis de cúmulos de galio estabilizados por análogos al carbeno con potenciales aplicaciones como semiconductores. La fuente de galio es "Gal" metodología rápida y económica, la determinación de la propiedad de conductividad fue mediante el método de las cuatro puntas.

**Conclusiones y contribuciones:** Fueron reportadas cuatro nuevas estructuras de oxamidas y fenilendiaminas, también fue reportado la síntesis y caracterización de siete análogos al carbeno: dos de ellos mediante difracción de rayos x. Posteriormente se llevo a cabo la reacción de análogos al carbeno de Sn (II) con "Gal", al producto resultante se le determino la propiedad de conductividad a temperatura ambiente bajo atmósfera de argón mediante el método de las cuatro puntas. Los valores de conductividad obtenidos corresponden a materiales semiconductores.

**FIRMA DEL ASESOR:**

**SÍNTESIS DE CÚMULOS DE GALIO ESTABILIZADOS POR HETEROCICLOS  
CON Ge (II) Y Sn (II) ANÁLOGOS AL CARBENO CON POTENCIALES  
PROPIEDADES DE SEMICONDUCTORES**

Aprobación de la Tesis:

---

Dr. Víctor Manuel Jiménez Pérez

**Director de Tesis**

---

Dra. Perla Elizondo Martínez

**Jurado de Tesis**

---

Dra. Angelina Flores Parra

**Jurado de Tesis**

---

Dra. María Teresa Garza González

**Subdirectora de Estudios de Posgrado**

**SÍNTESIS DE CÚMULOS DE GALIO ESTABILIZADOS POR HETEROCICLOS  
CON Ge (II) Y Sn (II) ANÁLOGOS AL CARBENO CON POTENCIALES  
PROPIEDADES DE SEMICONDUCTORES**

Revisores de la Tesis:

---

Dr. Víctor Manuel Jiménez Pérez

**Director de Tesis**

---

Dra. Perla Elizondo Martínez

**Comité de Tesis**

---

Dr. Boris Ildusovich Kharisov

**Comité de Tesis**

---

Dr. Sylvain Bernès Flouriot

**Comité de Tesis**

---

Dra. Angelina Flores Parra

**Comité de Tesis**

Esta tesis se realizó en el Laboratorio de Materiales III, en el área de posgrado de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, bajo la dirección del Dr. Víctor Manuel Jiménez Pérez.

Este proyecto fue financiado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (82605) y fue complementado con dos estancias cortas con la colaboración del Dr. Rasika Dias y la Dra. Angelina Flores.

## DIVULGACIÓN DEL PROYECTO Y ESTANCIAS REALIZADAS

El estudio realizado en esta tesis se ha presentado en un congreso nacional y ha generado hasta el momento dos publicaciones

Marisol Ibarra-Rodríguez, H. V. Rasika-Dias, Sylvain Bernès, Blanca M. Muñoz-Flores, Rosa Santillan, Angelina Flores Parra, Víctor M. Jiménez-Pérez, Compuestos de Sn (II) análogos al carbeno: Síntesis, caracterización y elucidación estructural. 45° Congreso Mexicano de Química, Riviera Maya, Quintana Roo, México, realizada los días **18-22 de septiembre 2010**.

Víctor M. Jiménez-Pérez, Marisol Ibarra-Rodríguez, Sylvain Bernès, Blanca M. Muñoz-Flores, Rosa Santillan, Eugenio Hernández-Fernández, Noemi Waksman, Rosalba Ramírez-Durón. Synthesis, Characterization, and Steric effects on Molecular Conformation of 1,2-bis(arylamino)benzenes. *J. Mol. Structr.* (2011). **Enviado 08 de diciembre 2010**.

Víctor M. Jiménez-Pérez, Marisol Ibarra-Rodríguez, H. V. Rasika Dias, B. M. Muñoz-Flores, Gabriel Merino, Angelina Flores-Parra. Dinuclear Tin(II) Janus Head Complex of a Bulky cis-Oxamide: Synthesis, Characterization, Crystal Structure, and DFT Study, *Inorg. Chem.*, (2011). **Enviado 15 de diciembre 2010**.

Fueron realizadas dos estancias cortas:

8 de enero - 22 mayo **2010** en el departamento de Química y Bioquímica de la Universidad de Arlington Texas (The University of Texas at Arlington), con la colaboración del Profesor Rasika Dias, en donde se logró obtener una colaboración y apoyo para complementar la tesis de maestría.

25 agosto - 11 septiembre del **2010** en el departamento de Química del (Cinvestav) Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional en México D.F. con la colaboración de la Dra. Angelina Flores.

## *AGRADECIMIENTOS*

*Agradezco al Dr. Víctor Manuel Jiménez Pérez director de mi tesis, por su apoyo, el tiempo brindado y por trasmitirme el entusiasmo para aprender de la ciencia.*

*Así mismo agradezco al Dr. Rasiqa Dias y Dra. Angelina Flores por el tiempo brindado durante la estancia en UTA y Cinvestav. Gracias al Comité de Tesis, al Dr. Boris Ildusovich Kharisov, Dr. Sylvain Bernes Flouriot y a la Dra. Perla Elizondo de Cota, por sus correcciones, sugerencias e interés, en la revisión del presente trabajo.*

*Con mi aprecio y sincero agradecimiento a los que hicieron posible este proyecto:*

*Dr. Eduardo Sánchez*

*Dra. Blanca Muñoz Flores*

*Al grupo de Química Organometálica (Dirigido por el Dr. Víctor)*

*LQIs: Marichuy y Raquel*

*Al Department of Chemistry and Biochemistry. Texas University at  
Arlington, 76019, Texas.*

*Al Departamento de Química, CINVESTAV-IPN, A. P. 14-740, C. P.  
07000, D. F. México.*

*Mis AMIGOS Y COMPAÑEROS.*



*Pero sobre todo agradezco a mi FAMILIA que incondicionalmente me apoyaron y dieron fuerzas en aquellos momentos difíciles y ahora festejan un triunfo más.*

*A ti POSADA no me queda más que decir GRACIAS Y GRACIAS....*

## *DEDICO ESTA TESIS*

*A mis padres Idalia Rodríguez y José Ibarra, por su paciencia y constante esfuerzo por que sus hijos sean profesionales en la vida.*

*A mi hermana LUZ y hermanos RODO y BETO, que cada día luchamos por cumplir nuestras METAS.*

*A POSADA por el tiempo que me has acompañado en esta vida y me seguirás acompañando.*

## CONTENIDO

<b>Capítulo</b>	<b>Página</b>
Portada.....	0
Hoja de Aprobación.....	0
Resumen.....	0
Hoja de datos.....	I
Divulgación del proyecto y estancias realizadas.....	II
Agradecimientos.....	III
Dedicatoria.....	VI
Contenido.....	VII
Lista de figuras.....	XI
Lista de esquemas.....	XVII
Lista de tablas.....	XX
Lista de abreviaturas.....	XXI
Índice de compuestos sintetizados.....	XXIII
1.1. Introducción.....	1
2. Antecedentes.....	6
2.1. Cúmulos de galio.....	6
2.1.1. Rutas de síntesis de cúmulos de galio.....	6
2.1.2. Formación de enlaces Estaño-Galio y Germanio-Galio.....	8
2.2. Aplicaciones del elemento galio y sus derivados (súper- y semiconductores).....	12
2.3. Átomos análogos al carbeno de grupo 13-15.....	15
2.3.1. Métodos de preparación de análogos al carbeno.....	19
2.3.2. Análogos al carbeno derivados de ligantes oxamidas y fenilendiminas.....	20

2.3.3. Estructura electrónica de los análogos al carbeno del grupo 14....	22
2.3.4. Carbenos como bases de Lewis con elementos del grupo principal.....	24
3.1. Hipótesis .....	26
3.2. Objetivo general.....	27
3.2.1 Objetivos específicos.....	27
4. Metodología general .....	29
4.1. Consideraciones generales.....	29
4.1.1. Secado de disolventes.....	29
4.1.2. Utilización de técnicas Schlenk.....	31
4.2. Metodología experimental.....	32
4.2.1. Síntesis de los Ligantes Fenilendiaminas.....	32
4.2.1.1. Rutas de síntesis de análogos al carbeno derivados de los ligantes fenilendiaminas.....	33
4.2.2. Síntesis de los Ligantes Oxamidas .....	35
4.2.2.1. Rutas de síntesis de los análogos al carbeno derivados de los ligantes oxamidas.....	36
4.2.3. Síntesis de cúmulos de galio.....	37
4.2.3.1. Síntesis de cúmulos de galio a partir de “Gal” .....	37
4.2.3.2. Reacción de complejo de Sn (II) con “Gal”.....	37
4.2.4. Determinación de la propiedad de semiconductor.....	38
4.2.5. Disposición de Residuos.....	40
5. Discusión de resultados.....	41
5.1. Caracterización de los ligantes fenilendiaminas.....	41
5.1.1. Datos de RMN de los ligantes fenilendiaminas L1 y L2.....	41

5.1.2. Ion molecular y fragmentación de los ligantes L1 y L2.....	49
5.1.3. Análisis de los datos de difracción de rayos-X de los ligantes L1 y L2.....	51
5.1.4. Análisis de los datos de IR de los ligantes L1 y L2.....	61
5.2. Caracterización de los análogos al carbeno derivados de los ligantes fenilendiaminas.....	63
5.2.1. Análisis de los datos de RMN del compuesto 6.....	63
5.2.2. Análisis de los datos de masas del compuesto 6.....	66
5.2.3. Caracterización de los complejos resultantes de la reacción de transaminación del compuesto $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ .....	67
5.2.3.1. Análisis del espectro de $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ , $^{119}\text{Sn}$ RMN del complejo 7.....	67
5.3. Discusión de resultados de los ligantes oxamidas.....	75
5.3.1. Datos de RMN de las oxamidas L3 y L4.....	75
5.3.2. Ion molecular y fragmentación de ligante 3 y 4.....	80
5.3.3. Análisis de los datos de difracción de rayos-X del ligante L3 y L4.....	82
5.3.4. Análisis de IR del ligante L3 y L4.....	87
5.4. Caracterización de los análogos al carbeno derivados de oxamidas.....	88
5.4.1. Datos de caracterización de RMN de los compuesto 9 y 10.....	89
5.4.2. Datos del espectro de masas de los compuestos 9 y 10.....	95
5.4.3. Análisis de la estructura en el estado sólido por difracción de rayos-X del compuesto 10.....	98
5.4.4. Análisis de IR para la molécula 9 y 10.....	104
5.4.5. Caracterización RMN del compuesto 11.....	105

5.4.5.1. Datos del espectro de masas del compuesto 11.....	110
5.4.5.2. Análisis elemental y reactividad del compuesto 11.....	112
5.5. Reactividad de análogos al carbeno frente a metales.....	120
5.5.1. Observaciones de las reacciones de los análogos derivados de oxamidas con “Gal”.....	120
5.5.2. Reactividad de análogos al carbeno de estaño 10.....	126
5.6. Caracterización del ligante nacnac ligante L5.....	130
5.6.1. Reactividad de análogo al carbeno [(Mes) <sub>2</sub> DAP]SnCl frente a “Gal”.....	134
5.7. Factores relevantes para obtener un monocristal de los compuestos 16 y 17.....	146
5.8. Determinación de la conductividad.....	148
6. Conclusiones.....	157
6.1. Perspectivas del proyecto.....	159
7. Sección experimental detallada.....	160
8. Referencias.....	176
Anexos.....	185

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura</b>	<b>Página</b>
1. Ligantes fenilendiaminas <b>L1</b> , <b>L2</b> y oxamidas <b>L3</b> , <b>L4</b> .....	XXIII
2. Compuestos de Sn derivados de fenilendiaminas.....	XXIII
3. Análogos al carbeno de Sn (II) y Ge (II) derivados de oxamida.....	XXIV
4. Compuesto de Sn (II) coordinado con TMEDA <b>12</b> y polímero oxamida coordinada con tres moléculas de litio <b>13</b> .....	XXIV
5. Ligante nacnac <b>L5</b> .....	XXV
6. Análogo al carbeno de Sn (II) <b>14</b> y sal del ligante nacnac <b>15</b> .....	XXV
7. Estructuras propuestas de cúmulos de galio <b>16</b> y <b>17</b> .....	XXVI
8. a) Coordinación de un análogo al carbeno y b) anillo de ocho átomos de galio.....	1
9. Estructura de cúmulo de veintidós átomos de galio.....	2
10. Cúmulo de $[Ga_{84}(N(SiMe_3)_2)_{20}]^{-4}$ .....	3
11. Análogo al carbeno de Sn (II) con propiedades de fluorescencia.....	4
12. Primer cúmulo de galio sintetizado.....	6
13. Bombillas de nitruro de galio.....	12
14. Configuración de la prueba de las cuatro puntas.....	14
15. Orbitales de un carbeno.....	16

16. Análogos al carbeno de elementos de los grupos 13-15.....	17
17. Efecto inductivo.....	18
18. Análogo al carbeno de boro derivado de un ligante fenilendiamina...	21
19. Interacciones de los orbitales de los análogos del carbeno frente a ácidos, bases de Lewis y metales de transición.....	22
20. Interacción de donación $\sigma$ y aceptación $\pi$ de los análogos al carbeno con un metal.....	23
21. Carbenos estabilizando a cúmulos de fósforo.....	24
22. Carbeno estabilizando a cúmulo de galio.....	25
23. Equipo para destilar disolventes secos.....	30
24. Columnas para el secado de disolventes.....	30
25. Línea de vacío y nitrógeno Schlenk.....	31
26. Deposición a vacío del sólido amarillo en un sustrato inerte.....	38
27. HMBC $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ RMN en $\text{CDCl}_3$ para ligante <b>L1</b> .....	46
28. COSY para ligante <b>L2</b> .....	47
29. HSQC $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ RMN en $\text{CDCl}_3$ para ligante <b>L2</b> .....	48
30. Longitudes de enlace reportados en literatura para la 1,2,4,5-tetrakis (2,4,6-trimetilfenilamino)benceno ( <b>C</b> ).....	52
31. Estructura de rayos-X de ligante <b>L1</b> .....	52
32. Interacciones intramoleculares en la estructura molecular de la <i>N,N'</i> - 2,6-dimetilfenil- <i>o</i> -fenilendiamina ( <b>L1</b> ).....	54
33. Interacciones intramoleculares en la estructura molecular de la <i>N,N'</i> -	



2,6-diisopropilfenil- <i>o</i> -fenilendiamina ( <b>L2</b> ).....	55
<b>34.</b> Planos en la estructura molecular de la <i>N,N'</i> -2,6-dimetilfenil- <i>o</i> - fenilendiamina ( <b>L1</b> ).....	57
<b>35.</b> Planos en la estructura molecular de la <i>N,N'</i> -2,6-diisopropilfenil- <i>o</i> - fenilendiamina ( <b>L2</b> ).....	58
<b>36.</b> Dimensiones de celda unidad (Å) de los polimorfos del ligante <b>L2</b> .....	60
<b>37.</b> Bandas de IR para <b>L1</b> , <b>L2</b> y <b>D</b> .....	62
<b>38.</b> Coloración del compuesto <b>6</b> .....	63
<b>39.</b> Desplazamientos [ppm] de RMN de $^{119}\text{Sn}$ en $\text{C}_6\text{D}_6$ del compuesto <b>7</b> ...	71
<b>40.</b> Desplazamientos [ppm] de RMN de $^{119}\text{Sn}$ en $\text{C}_6\text{D}_6$ del compuesto <b>8</b> ...	74
<b>41.</b> Coloración de los compuestos <b>7 (izquierda)</b> y <b>8 (derecha)</b> .....	74
<b>42.</b> Espectro [ $\delta$ , ppm] de RMN de $^1\text{H}$ en $\text{CDCl}_3$ para el ligante <b>L3</b> .....	76
<b>43.</b> Espectro [ $\delta$ , ppm] de RMN de $^1\text{H}$ en $\text{CDCl}_3$ para el ligante <b>L4</b> .....	77
<b>44.</b> Espectro HETCOR para el ligante <b>L4</b> .....	79
<b>45.</b> Espectro de masas para el ligante <b>L4</b> .....	82
<b>46.</b> Estructura de rayos-X del ligante <b>L3</b> .....	83
<b>47.</b> Longitudes de enlace (Å) del ligante <b>F</b> .....	83
<b>48.</b> Estructura de rayos-X del ligante <b>L4</b> .....	84
<b>49.</b> Interacción intermolecular e intramolecular del ligante <b>L3</b> .....	85
<b>50.</b> Planos de oxamida del ligante <b>L3</b> .....	86
<b>51.</b> Planos de oxamida del ligante <b>L4</b> .....	87
<b>52.</b> Coloración de los compuestos <b>9 (derecha)</b> y <b>10 (izquierda)</b> .....	89

<b>53.</b> Espectro [ $\delta$ , ppm] de RMN de $^{119}\text{Sn}$ en acetona- $\text{d}_6$ para el compuesto <b>10</b> .....	90
<b>54.</b> Espectro [ $\delta$ , ppm] de RMN de $^{119}\text{Sn}$ en $\text{C}_6\text{D}_6$ para análogo al carbeno de estaño <b>10</b> .....	93
<b>55.</b> Espectro [ $\delta$ , ppm] de RMN de $^1\text{H}$ en $\text{C}_6\text{D}_6$ para análogo al carbeno de estaño <b>10</b> .....	94
<b>56.</b> Espectro de masas para análogo al carbeno de estaño <b>10</b> .....	97
<b>57.</b> Longitudes de enlaces (Å) de la molécula <b>10</b> .....	99
<b>58.</b> Ángulos de la molécula <b>10</b> .....	100
<b>59.</b> Planos del compuesto <b>10</b> .....	101
<b>60.</b> Interacciones intermolecular e intramolecular del compuesto <b>10</b> .....	102
<b>61.</b> Coloración del compuesto <b>11</b> .....	105
<b>62.</b> Espectro [ $\delta$ , ppm] de RMN de $^{119}\text{Sn}$ en $\text{C}_6\text{D}_6$ para el compuesto <b>11</b> ....	106
<b>63.</b> Espectro [ $\delta$ , ppm] de RMN de $^{119}\text{Sn}$ en $\text{C}_6\text{D}_6$ para el compuesto <b>11</b> ....	108
<b>64.</b> Espectro [ $\delta$ , ppm] de RMN de $^1\text{H}$ en $\text{C}_6\text{D}_6$ para el compuesto <b>11</b> .....	109
<b>65.</b> Espectro de masas para el compuesto <b>11</b> .....	111
<b>66.</b> Interacciones inter e intramolecular que ayuda a la estabilización de un Sn (II).....	113
<b>67.</b> Espectro [ $\delta$ , ppm] de RMN de $^1\text{H}$ en $\text{DMSO-d}_6$ para el compuesto <b>12</b> ...	114
<b>68.</b> Espectro [ $\delta$ , ppm] de RMN de $^{119}\text{Sn}$ en $\text{DMSO-d}_6$ para el compuesto <b>12</b> .....	115
<b>69.</b> Espectro de masas para el compuesto <b>12</b> .....	116

70. Estructura de rayos-X de monocristal del compuesto <b>12</b> .....	118
71. Estructura de rayos-X de monocristal del compuesto reportado por Archer <i>et al.</i> .....	118
72. Interacciones de la molécula <b>12</b> .....	119
73. Planos de la molécula <b>12</b> .....	120
74. Sólido amarillo resultante de la reacción de “Gal” y análogo al carbeno de Sn (II) derivados de ligante oxamida <b>L3</b> .....	121
75. Cúmulo de galio con nuclearidad de tres con diferente estado de oxidación.....	123
76. Espectro de masas de la molécula <b>16</b> .....	124
77. Estructura de rayos-X reportada del complejo de Sn (II) coordinado con un átomo de paladio.....	126
78. Estructura de rayos-X del compuesto <b>13</b> .....	128
79. Estructura de rayos-X del complejo de Ti y subproducto de LiCl estabilizado por moléculas de THF.....	129
80. Formación de polímeros de la molécula <b>13</b> .....	130
81. Espectro [ $\delta$ , ppm] de RMN de $^1\text{H}$ en $\text{CDCl}_3$ para el ligante <b>L5</b> .....	132
82. Estructura de rayos-X del complejo <b>14</b> .....	135
83. Estructura de rayos-X de la molécula reportada por Ayers <i>et al.</i> .....	136
84. Interacciones intra-intermoleculares en el complejo <b>14</b> .....	137
85. Planos N-C-C-N del análogo al carbeno de estaño <b>14</b> .....	138
86. Estructura de rayos-X de sal de amonio del nacnac <b>15</b> .....	139

<b>87.</b> Estructura de rayos-X formación de cadenas poliméricas del compuesto <b>15</b> .....	139
<b>88.</b> Planos intramoleculares del compuesto <b>15</b> .....	140
<b>89.</b> Espectro de masas del compuesto <b>17</b> .....	143
<b>90.</b> Cúmulos con nuclearidad de tres átomos de galio.....	144
<b>91.</b> Posiciones seleccionadas para la medición en la placa.....	148
<b>92.</b> Grafica de corriente vs voltaje de la muestra 4 corrida 9.....	150
<b>93.</b> Grafica de conductividad vs posición de placa de la muestra 4.....	152
<b>94.</b> Grafica de conductividad vs posición de placa de la muestra 8.....	153
<b>95.</b> Grafica de conductividad vs posición de la placa de la muestra 9.....	154
<b>96.</b> Grafica de conductividad vs posición de la placa de la muestra 10.....	155

## LISTA DE ESQUEMAS

Esquema	Página
1. Síntesis de cúmulos de galio por reducción del enlace Ga-Cl.....	7
2. Síntesis de cúmulos de galio con ioduro de galio y un sililuro.....	7
3. Adición oxidativa al enlace Ga-Cl de un Ga <sup>I</sup> .....	7
4. Estabilización de cúmulos de galio con una base de Lewis.....	8
5. Síntesis de cúmulos de galio con fragmentos Ge-Ga.....	8
6. Síntesis de cúmulos de galio con fragmentos Ge-Ga.....	9
7. Reacción de un análogo al carbeno de Ga frente a un alqueno del grupo 14.....	10
8. Adición oxidativa de un átomo de galio, formación de enlace Ga-Sn...	10
9. Cúmulos de estaño con fragmentos Sn-Ga.....	11
10. Síntesis de los ligantes fenilendiaminas.....	32
11. Ruta 1 de síntesis de heterociclos análogos al carbeno.....	33
12. Ruta 2 de síntesis de heterociclos análogos al carbeno.....	34
13. Ruta 3 de síntesis de heterociclos análogos al carbeno.....	34
14. Preparación de los ligantes <b>L3</b> y <b>L4</b> .....	35
15. Síntesis de los análogos al carbeno de Ge y Sn (II).....	36
16. Reacción de “Gal” con análogo al carbeno derivado de	

$\beta$ -dicetenimina.....	38
17. Desplazamientos [ppm] de RMN de $^1\text{H}$ en $\text{CDCl}_3$ para los ligantes <b>L1</b> y <b>L2</b> .....	43
18. Espectro [ $\delta$ , ppm] de RMN de $^1\text{H}$ en $\text{CDCl}_3$ para el ligante <b>L1</b> .....	44
19. Espectro [ $\delta$ , ppm] de RMN de $^1\text{H}$ en $\text{CDCl}_3$ para el ligante <b>L2</b> .....	45
20. Fragmentaciones del ligante <b>L1</b> .....	49
21. Fragmentaciones del ligante <b>L2</b> .....	50
22. Desplazamientos [ppm] de RMN de $^{119}\text{Sn}$ en $\text{C}_6\text{D}_6$ del compuesto <b>6</b> ..	64
23. Desplazamientos [ppm] de RMN de $^1\text{H}$ en $\text{C}_6\text{D}_6$ para el compuesto <b>6</b> .	65
24. Fragmentos del compuesto <b>6</b> .....	66
25. Desplazamientos [ppm] de RMN de $^1\text{H}$ en $\text{C}_6\text{D}_6$ del compuesto <b>7</b> .....	68
26. Desplazamientos [ppm] de RMN de $^{13}\text{C}$ en $\text{C}_6\text{D}_6$ del compuesto <b>7</b> .....	69
27. Desplazamientos [ppm] de RMN de $^{119}\text{Sn}$ del compuesto <b>E</b> .....	70
28. Desplazamientos [ppm] de RMN de $^1\text{H}$ en $\text{C}_6\text{D}_6$ del compuesto <b>8</b> .....	72
29. Desplazamientos [ppm] de RMN de $^{13}\text{C}$ en $\text{C}_6\text{D}_6$ del compuesto <b>8</b> .....	73
30. Estructura de ligante <b>3</b> y desplazamientos [ppm] de RMN de $^{13}\text{C}$ en $\text{CDCl}_3$ .....	78
31. Estructura de ligante <b>L4</b> y desplazamientos [ppm] de RMN de $^{13}\text{C}$ en $\text{CDCl}_3$ .....	80
32. Fragmentos moleculares para el ligante <b>L3</b> .....	81
33. Bandas de IR para <b>L3</b> , <b>L4</b> y <b>F</b> .....	88

<b>34.</b> Desplazamientos [ppm] de RMN de $^{119}\text{Sn}$ para las estructuras dinuclear y las reportadas por Roesky y Pettinari.....	91
<b>35.</b> Desplazamientos [ppm] de RMN de $^{119}\text{Sn}$ para las estructuras mononuclear y la reportada por Russell. <sup>61</sup> .....	92
<b>36.</b> Desplazamientos [ppm] de RMN de $^1\text{H}$ en $\text{C}_6\text{D}_6$ para los compuestos <b>9</b> y <b>10</b> .....	95
<b>37.</b> Fragmentos moleculares para el compuesto <b>9</b> .....	96
<b>38.</b> Fragmentación del compuesto <b>10</b> .....	98
<b>39.</b> Análisis elemental de los compuestos <b>9</b> y <b>10</b> .....	103
<b>40.</b> Frecuencias de C=O para un complejo de estaño con estado de oxidación IV y los complejos <b>9</b> y <b>10</b> .....	104
<b>41.</b> Desplazamiento [ppm] de RMN de $^{119}\text{Sn}$ en $\text{C}_6\text{D}_6$ del compuesto <b>11a</b> .	107
<b>42.</b> Desplazamientos [ppm] de RMN de $^1\text{H}$ en $\text{C}_6\text{D}_6$ del compuesto <b>11</b> ....	110
<b>43.</b> Fragmentos del compuesto <b>11</b> .....	111
<b>44.</b> Equilibrio del compuesto <b>12</b> .....	115
<b>45.</b> Estructura del análogo al carbeno de estaño coordinado con átomos de galio.....	122
<b>46.</b> Fragmentos de masas de la molécula <b>16</b> .....	125
<b>47.</b> Reacción esperada de análogo al carbeno de Sn (II) derivado de oxamidas con paladio .....	127
<b>48.</b> Síntesis del ligante <b>L5</b> y análogo al carbeno $[(\text{Mes})_2\text{DAP}]\text{SnCl}$ .....	131
<b>49.</b> Desplazamientos [ppm] de RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ en $\text{CDCl}_3$ del ligante <b>L5</b> ..	133

50. Reacción de “Gal” con $\beta$ -dicetenimina.....	134
51. Reacción de adición oxidativa de $\text{Gal}_3$ .....	141
52. Reacción del análogo al carbeno $[(\text{Mes})_2\text{DAP}]\text{SnCl}$ frente a $\text{Gal}_3$ .....	142
53. Fragmentos moleculares propuestos del compuesto <b>17</b> .....	145

## LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
1. Rango de conductividad para materiales conductores, semiconductores y aislantes.....	39
2. Disposición de los residuos generados.....	40
3. Ángulos ( $^\circ$ ) de enlace de <b>L1</b> y <b>L2</b> .....	53
4. Ángulos de torsión ( $^\circ$ ) de <b>L1</b> y <b>L2</b> .....	56
5. Ángulos ( $^\circ$ ) de enlace de <b>L3</b> y <b>L4</b> .....	85
6. Comparación de longitud de enlace y ángulos de la estructura reportada por Ayers <i>et al.</i> y el complejo <b>14</b> .....	136
7. Muestras realizadas para determinación de la resistividad.....	149
8. Resultados de conductividad para la muestra 4 (complejo <b>16</b> ).....	151
9. Resultados de conductividad para la muestra 8 (complejo <b>16</b> ).....	152
10. Resultados de conductividad para la muestra 9 (complejo <b>17</b> ).....	154
11. Resultados de conductividad para la muestra 10 (complejo <b>17</b> ).....	155

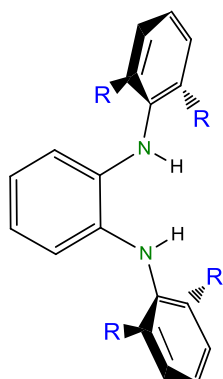


## LISTA DE ABREVIATURAS

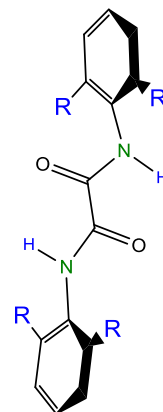
<b>Ab.</b>	<b>Significado</b>	<b>Ab.</b>	<b>Significado</b>
Me	Metilo	K	Kelvin
<sup>i</sup> Pr	Isopropilo	FETs	Transistores de efecto campo
Mes	Mesilo	Ω m	Ohm metro
TMEDA	Tetrametiletilendiamina	T <sub>c</sub>	Temperatura crítica
<sup>n</sup> BuLi	N-butil litio	ρ	Resistividad
Nacna	Nacetil-Nacetona	S	Distancia entre puntas de electrodos
CDCl <sub>3</sub>	Triclorometano deuterado	V	Voltaje
eV	electrón volts	I	Densidad de corriente
ppm	Partes por millón	T	Espesor de placa
m/z	Relación masa-carga	K	Factor geométrico
Å	Armstrong	sp <sup>2</sup>	Orbital híbrido s-p
HETCOR	Heteronuclear correlation	P	Orbital
COSY	Correlation Spectroscopy	δ	Sigma
HMBC	Heteronuclear multiple-quantum coherence	In situ	En el sitio
HSQC	Heteronuclear single-quantum coherence	H	Hora
d	Deuterio	mL	Mililitros
Ph	Fenilo	min	Minutos

2D	Dos dimensiones	IR	Radiación Infrarroja
$sp^3$	Orbital híbrido <i>s-p</i>	RMN	Resonancia magnética nuclear
$\psi$ -bpt	<i>Pseudo</i> bipiramidal trigonal	Mhz	Megahertz

## ÍNDICE DE COMPUESTOS SINTETIZADOS

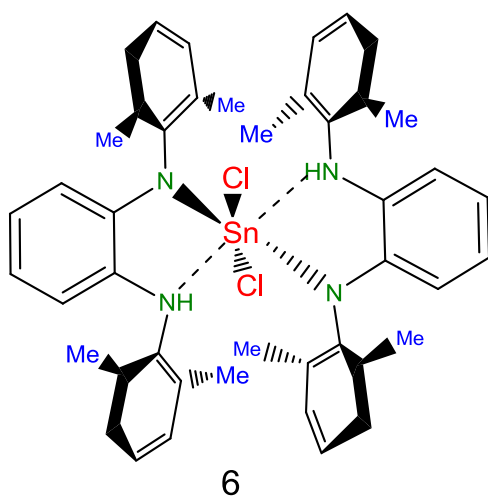


L1: R=Me L2: R=iPr

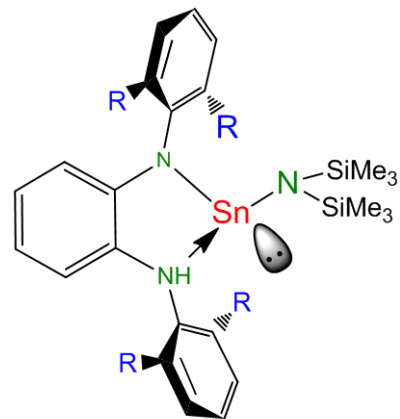


L3: R=Me L4: R=iPr

**Figura 1.** Ligantes fenilendiaminas (L1, L2) y oxamidas (L3, L4).

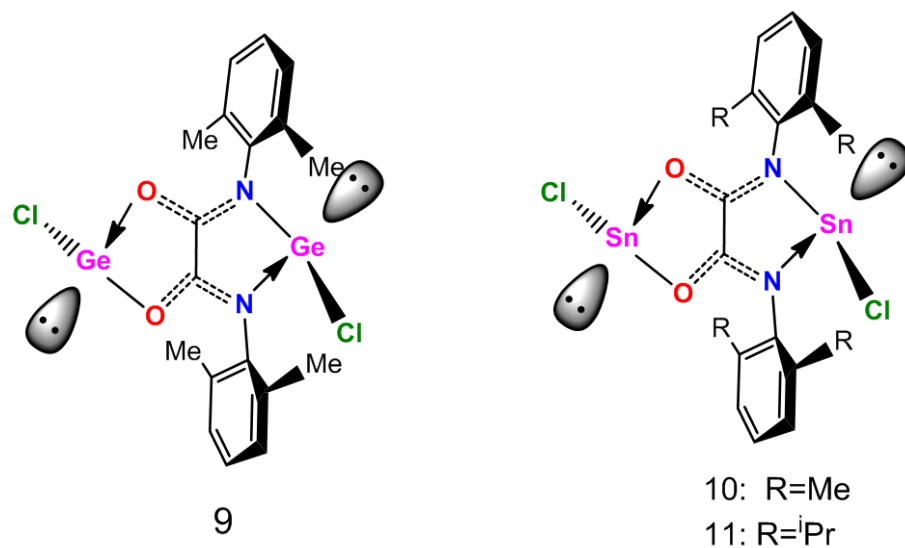


6

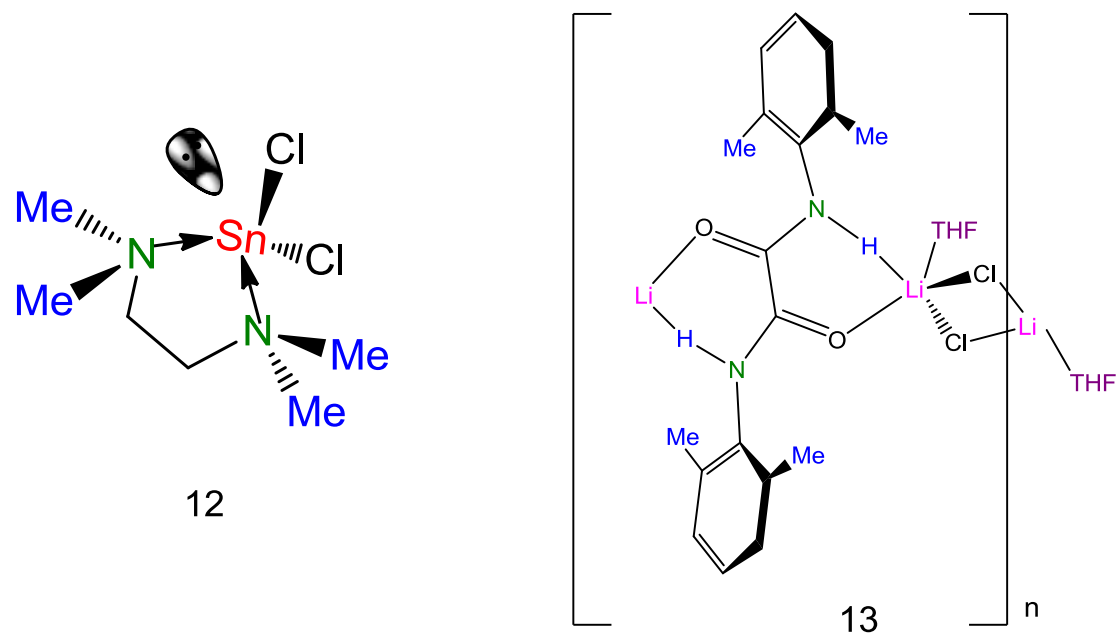


7: R=Me  
8: R= iPr

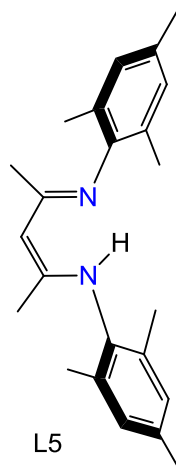
**Figura 2.** Compuestos de Sn derivados de fenilendiaminas.



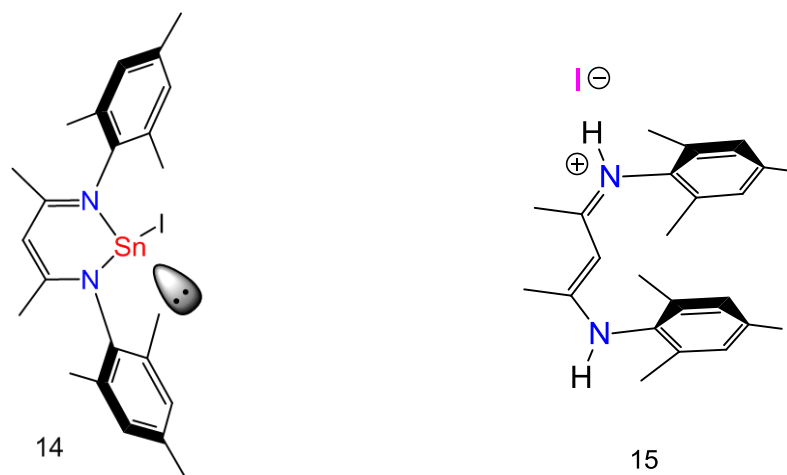
**Figura 3.** Análogos al carbeno de Sn (II) y Ge (II) derivados de oxamida.



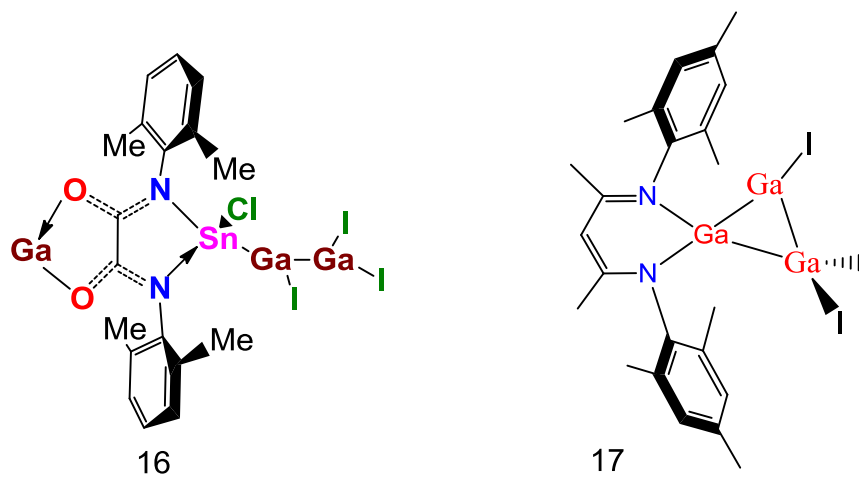
**Figura 4.** Compuesto de Sn (II) coordinado con TMEDA **12** y polímero oxamida coordinada con tres moléculas de litio **13**.



**Figura 5.** Ligante nacynac L5.



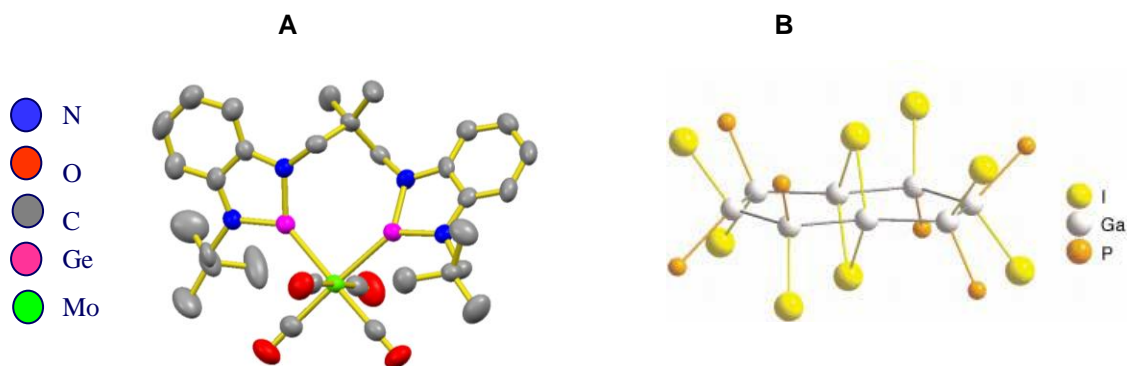
**Figura 6.** Análogo al carbeno de Sn (II) **14** y sal del ligante nacynac **15**.



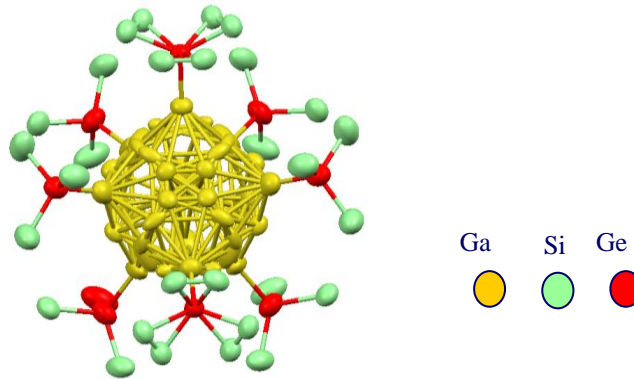
**Figura 7.** Estructuras propuestas de cúmulos de galio **16** y **17**.

## 1.1. Introducción

En las últimas dos décadas se ha reportado resultados con elementos del grupo principal, que han aportado de manera importante a la química organometálica lo que ha dado a lugar al renacimiento de la química de estos elementos;<sup>1</sup> por ejemplo elementos de los grupos 13-15 presentan enlaces o estados de oxidación inusuales y actúan como ligantes en la química de coordinación<sup>2</sup> generando nuevos enlaces entre elementos del grupo principal y elementos de transición (figura **8A**). También pueden formar macromoléculas, anillos<sup>3</sup> (figura **8B**) ó cúmulos<sup>4</sup> (figura **9**) principalmente con el elemento galio.



**Figura 8.** A) Coordinación de un análogo al carbeno y B) anillo de ocho átomos de galio.



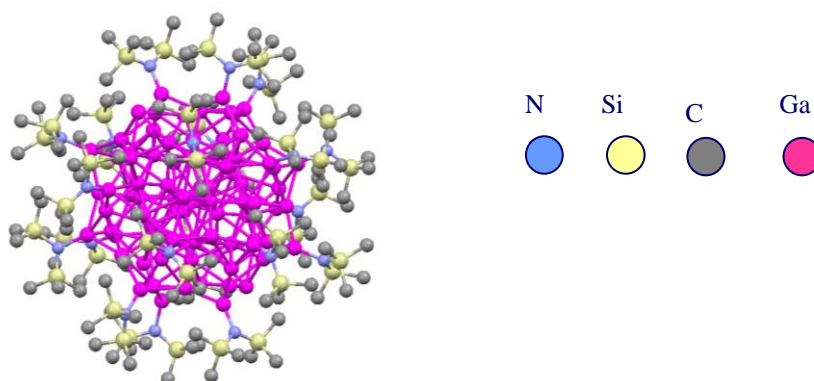
**Figura 9.** Estructura de cúmulo de veintidós átomos de galio

La química de galio es muy atractiva debido a la cantidad de aplicaciones que va desde compuestos binarios de galio hasta cúmulos. Compuestos binarios de galio como GaAs y GaP son buenos semiconductores y se usan en la fabricación de componentes electrónicos como transistores, rectificadores, células fotoeléctricas y diodos láser.<sup>5</sup> El nitruro de galio (GaN) es un material muy duro, mecánicamente estable y con alta capacidad calorífica.<sup>6</sup> Por otro lado, se han reportado cúmulos tetrahedrales de  $\text{GaNb}_4\text{S}_8$ ,  $\text{GaNb}_4\text{Se}_8$  y  $\text{GaTaSe}_8$  que presentan propiedades de semiconducción (0.16 – 0.28 eV) y superconducción a  $T_c$  de 4 K.<sup>7</sup>

En el 2002 Schnöckel reportó un cúmulo de ochenta y cuatro átomos de galio (figura 10) el cual, mediante el método de van der Pauw, le estudiaron las propiedades como semiconductor a temperatura ambiente y como superconductor a baja temperatura, y observaron que presentó características superconductoras a 7 K, este comportamiento se adjudicó al acoplamiento



electrónico entre los cúmulos de  $\text{Ga}_{84}$  y las pequeñas impurezas  $\beta$ -galio, sin embargo los cristales de  $\text{Ga}_{84}$  fueron formados a  $50\text{ }^\circ\text{C}$  y la fase  $\beta$ -galio solo es estable de  $-20$  a  $-17\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>8</sup>



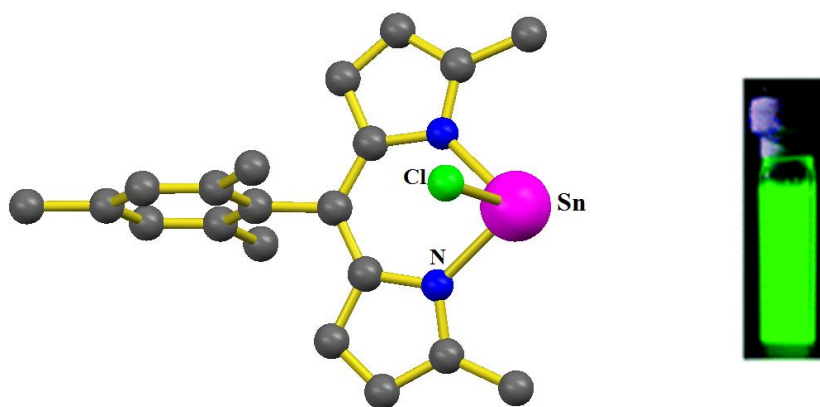
**Figura 10.** Cúmulo de  $[\text{Ga}_{84}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_{20}]^{-4}$

La síntesis de los cúmulos de galio es muy delicada, ya que al ser deficientes en electrones, reaccionan fácilmente con  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

Hasta el momento existen cuatro métodos para la síntesis de cúmulos de galio, una de las menos estudiadas es la reacción de una base de Lewis frente al “Gal” metodología económica y rápida, reportada en 1997.<sup>9</sup>

Dentro de la química orgánica existen los carbenos que tienen aplicaciones en síntesis orgánica,<sup>10</sup> la catálisis homogénea<sup>11</sup> y pueden degradar el polietileno-tereftalato (PET).<sup>12</sup> Se sabe que el carbeno posee un par de electrones libre, como el fósforo o nitrógeno, que le permite formar complejos de coordinación con paladio<sup>13</sup> o plata,<sup>14</sup> los cuales muestran una alta actividad

biológica anticancerígeno y antimicrobial. Los heterociclos análogos al carbeno son moléculas prometedoras en la síntesis orgánica y síntesis de nuevos materiales,<sup>15</sup> al actuar como ligandos con metales de transición,<sup>16</sup> y a demás en el almacenamiento de hidrógeno.<sup>17</sup> En específico, los análogos al carbeno de estaño pueden participar como catalizadores en la síntesis del biodiesel,<sup>18</sup> en la polimerización de lactide<sup>19</sup> y en la química de los materiales donde recientemente fue posible observar que uno de ellos actúa como precursor de aleaciones de Sn-Fe y otro presenta propiedades de fluorescencia el cual podemos ver en la figura 11.<sup>20</sup>



**Figura 11.** Análogo al carbeno de Sn (II) con propiedades de fluorescencia.

En base a lo anterior esta investigación se enfocó a la obtención de cúmulos de galio estabilizados con análogos al carbeno con potenciales

propiedades de semiconductores; se logró sintetizar y caracterizar tres análogos al carbeno de Sn (II) y Ge (II) derivados de los ligantes oxamidas y dos análogos de Sn (II) derivados de los ligantes fenilendiaminas; posteriormente se llevaron a cabo las reacciones de los análogos al carbeno y “Gal” observado la obtención de sólidos amarillos y verdes.

Los sólidos resultantes (compuesto **16**) se depositaron en placas inertes de vidrio y le fue determinada la resistividad mediante el método de cuatro puntas a temperatura ambiente y en atmósfera de argón, obteniendo resultados prometedores de un semiconductor ( $10^{-6} - 10^{-5} \Omega\text{m}^{-1}$ ).

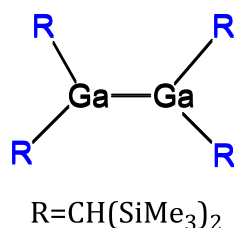
También fue realizada la reacción de un análogo al carbeno de estaño derivado de  $\beta$ -dicetenimina ya conocida<sup>21</sup> con “Gal” con la finalidad de obtener cúmulos de galio; de esta reacción se logró obtener cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos x de monocristal, al momento de resolverlos se observó que se llevo a cabo una trahalogenación del análogo al carbeno, reacción poco estudiada hasta el momento.

De las reacciones realizadas se lograron obtener nueve estructuras de rayos X de monocristal no reportadas hasta el momento, las cuales nos permitieron realizar una caracterización completa, sin embargo los más importante de este proyecto es la aportación de la medición de conductividad a las moléculas **16** y **17**, las cuales presentaron propiedad de semiconductores.

## 2. Antecedentes

### 2.1. Cúmulos de galio

Un cúmulo de átomos metálicos se define como un grupo de dos o más átomos metálicos que están enlazados directamente y en los que existen enlaces numerosos entre ellos.<sup>22</sup> El primer cúmulo organometálico de galio fue reportado por Uhl *et al.* (Figura 12)<sup>23</sup>

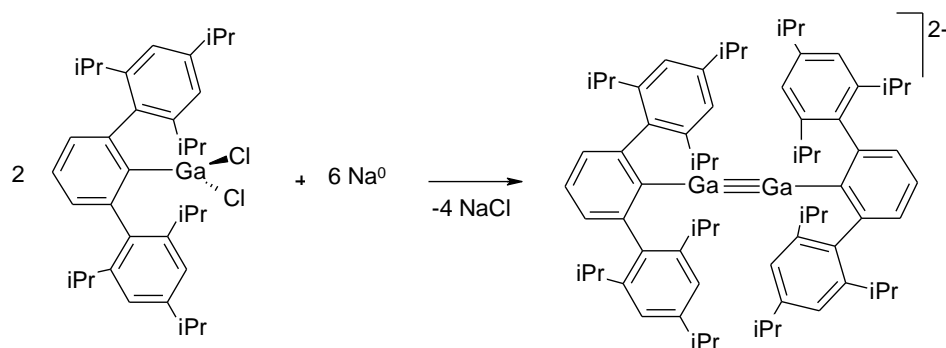


**Figura 12.** Primer cúmulo de galio sintetizado.

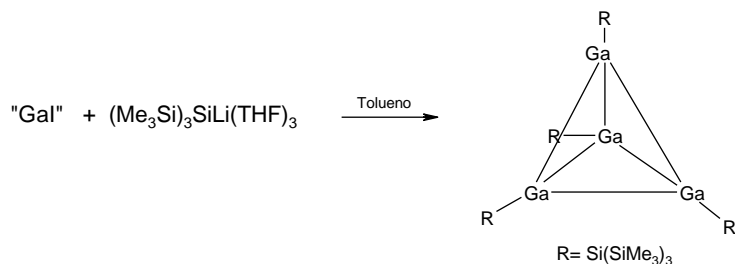
#### 2.1.1. Rutas de síntesis de cúmulos de galio.

Hasta el momento se han reportado varias rutas sintéticas para obtener cúmulos de galio: 1) Reducción del enlace Ga-X (donde X = Cl, Br) en derivados organometálicos<sup>24</sup> (Esquema 1). 2) La reacción de “Gal” con un sililuro de litio<sup>4</sup> (Esquema 2). 3) Adición oxidativa del GaCl<sub>3</sub> a un Ga<sup>I</sup> organometálico recientemente reportado por Fischer *et al.*<sup>25</sup> y finalmente la estabilización de cúmulos de galio por la trietilfosfina (base de Lewis) usando como fuente de

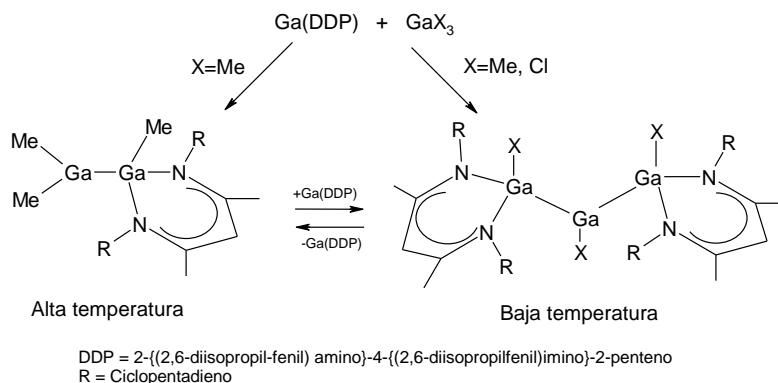
galio el "Gal" (Esquema 3 y 4 respectivamente).<sup>9</sup> En este trabajo de tesis se aplicó la metodología de estabilización de cúmulos de galio con una base de Lewis.



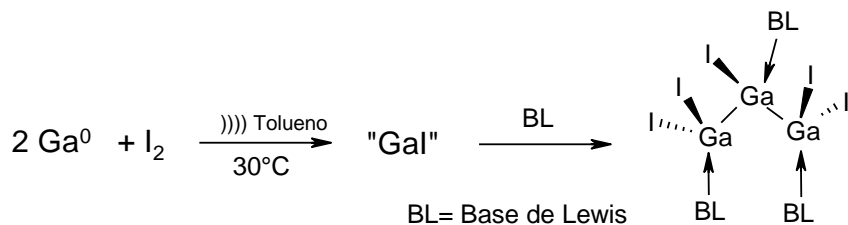
**Esquema 1.** Síntesis de cúmulos de galio por reducción del enlace Ga-Cl.



**Esquema 2.** Síntesis de cúmulos de galio con ioduro de galio y un sililuro.



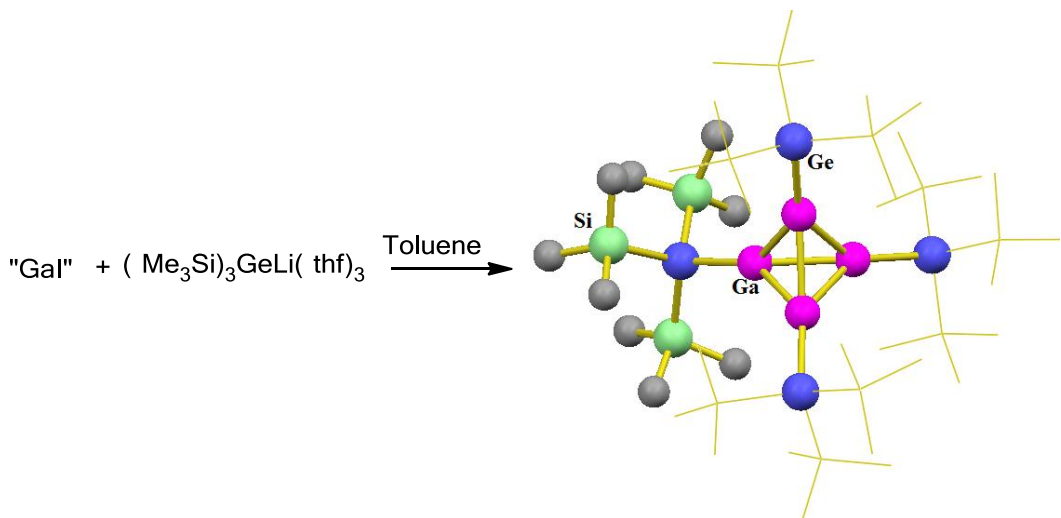
**Esquema 3.** Adición oxidativa al enlace Ga-Cl de un Ga<sup>I</sup>.



**Esquema 4.** Estabilización de cúmulos de galio con una base de Lewis.

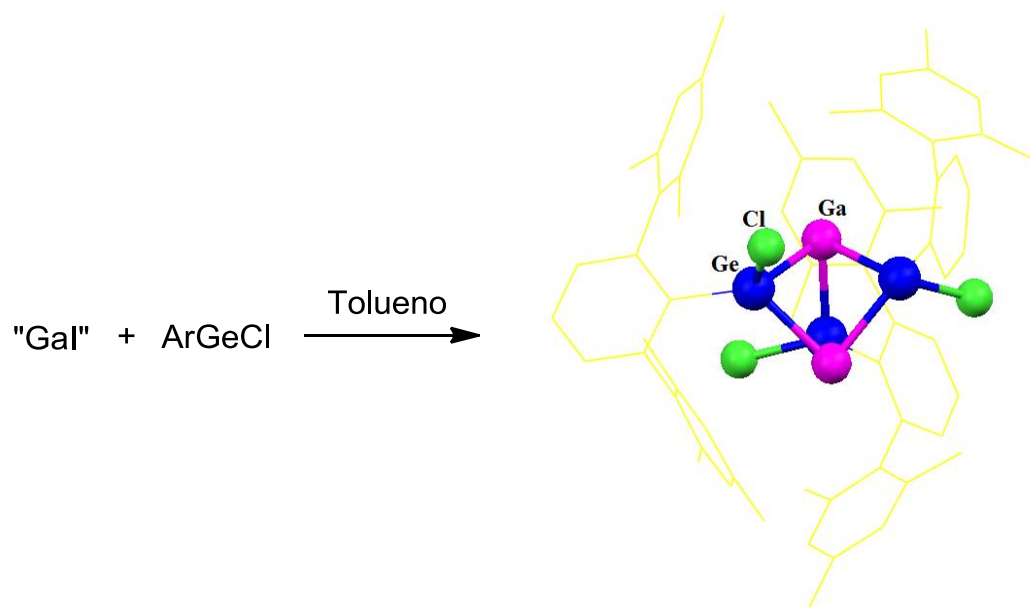
### 2.1.2. Formación de enlaces Estaño-Galio y Germanio-Galio.

Existen escasos reportes de moléculas que presentan enlaces Sn-Ga y Ge-Ga, la primer estructura con fragmentos Ge-Ga (esquema 5) fue sintetizada de la reacción de "Gal" y una sal de litio con germanio, de esto obtienen una mezcla de cúmulos de galio con rendimientos bajos.<sup>4</sup>



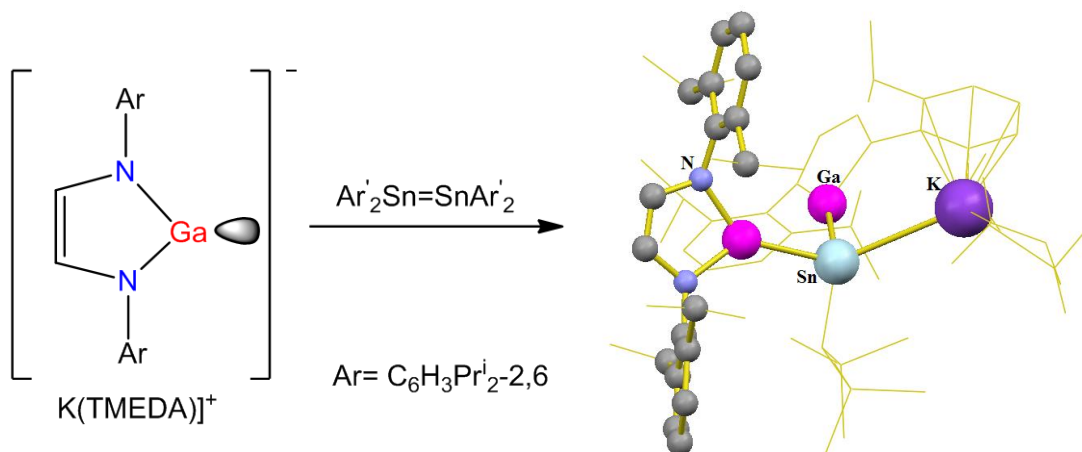
**Esquema 5.** Síntesis de cúmulos de galio con fragmentos Ge-Ga.

En el esquema 6 se muestra la reacción de  $\text{ArGeCl}$  ( $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Me}_2$ ) con una suspensión de "Gal" en tolueno, donde logran obtener un cúmulo con fragmentos de elementos del grupo 13 y 14 presentando enlaces sencillos Ga-Ge con una longitud de  $2.4934 \text{ \AA}$ .<sup>26</sup>



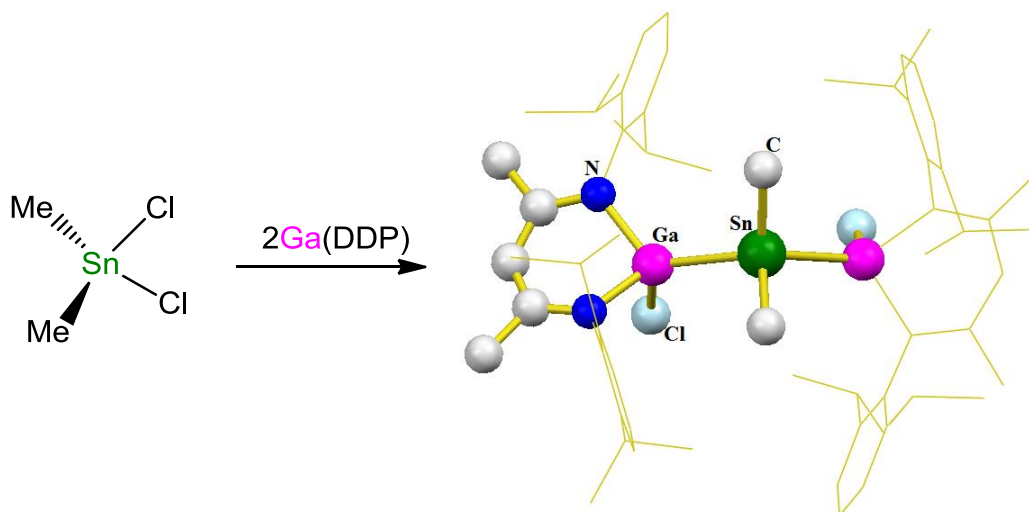
**Esquema 6.** Síntesis de cúmulos de galio con fragmentos Ge-Ga.

La primer estructura con enlace Sn-Ga se obtuvo al hacer reaccionar un análogo al carbeno de galio frente a alquenos del grupo 14 como se observa en el esquema 7.<sup>27</sup>



**Esquema 7.** Reacción de un análogo al carbeno de Ga frente a un alqueno del grupo 14.

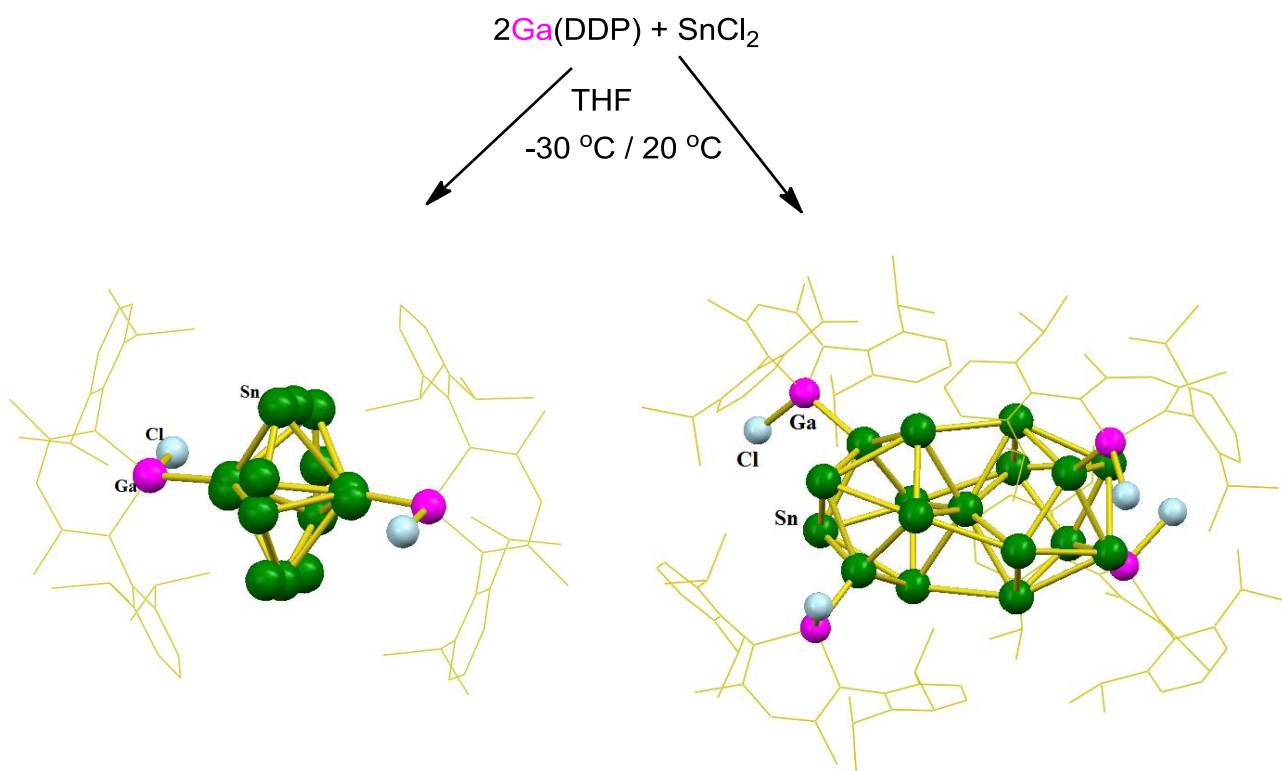
También es posible obtener una molécula con enlace Sn-Ga mediante una adición oxidativa del átomo de galio, reacción del esquema **8** reportada en el 2008.<sup>25</sup>



**Esquema 8.** Adición oxidativa de un átomo de galio, formación de enlace Ga-Sn.



Podemos encontrar la formación de dos cúmulos de estaño mediante la reacción de dicloroestaño y un análogo al carbeno con galio, observando la estabilización de los cúmulos por ligandos con galio (III), como se aprecia en el esquema 9.<sup>28</sup>



**Esquema 9.** Cúmulos de estaño con fragmentos Sn-Ga.

Los compuestos antes mencionados con enlaces Sn-Ga, Ge-Ga son inestables al aire y su caracterización por difracción de rayos-X de monocristal es realizada a baja temperatura (120 K), es importante mencionar que se obtienen bajos rendimientos de este tipo de moléculas, por ejemplo los complejos mostrados en el esquema 5 y 7 solo se obtuvieron en 15 % y 16 %

respectivamente, esto posiblemente a la baja inestabilidad del enlace, es por ello interesante explorar esta área para conocer más acerca de las características y propiedades de los compuestos con enlaces Sn-Ga y Ge-Ga, y así mismo tratar de diseñar estrategias para aumentar su estabilidad.

## 2.2. Aplicaciones del elemento galio y sus derivados (súper- y semiconductores)

El galio ha dado excelentes resultados como semiconductor para usos en rectificadores, transistores, fotoconductores, fuentes de luz, diodos láser y aparatos de refrigeración.



**Figura 13.** Bombillas de nitruro de galio.

Siendo uno de los principales usos del galio la fabricación de semiconductores como GaAs y GaP, aplicados en diodos, termistores, transmisores y láser; las ventajas del metal galio en estas aplicaciones es su alta resistencia a la temperatura,<sup>29</sup> su bajo costo y alta pureza. El GaN (figura

**13)** es otro semiconductor con importantes aplicaciones en la fabricación de componentes emisores de rayos UV y de luz, detectores, transistores y opto electrónicos; esto ha incrementado los estudios en la síntesis de nanoestructuras de GaN (nanocables, nanobarras y nanotubos) por su funcionalidad como diodos y FETs.<sup>30</sup>

También se puede encontrar aleaciones de Ga-In para la elaboración de conexiones eléctricas de los semiconductores a bajas temperaturas.

Es conocido que los superconductores ofrecen grandes beneficios en diferentes áreas como la electrónica y medicina,<sup>31</sup> lo cual es de gran interés el estudiar la reactividad y comportamiento del elemento galio.

En base a las aplicaciones mencionadas podemos observar que hay un área con potencial de estudio para la síntesis y caracterización de las estructuras de los derivados de galio, para contribuir en el desarrollo de nuevos materiales.

Existen diversos métodos para determinar la semiconductividad de los materiales en nuestro caso estamos interesados en la prueba de cuatro puntas (figura 14); ya que la finalidad del método es medir la resistividad de cualquier material semiconductor y es aplicable para muestras de capas gruesas y delgadas.



Para capas muy delgadas (espesor  $t < s$ ) es utilizada la siguiente expresión:

$$R_s = k \left( \frac{V}{I} \right)$$

Donde:

$R_s$ : Resistividad

$K$ : factor geométrico =  $4.53 = \pi/\ln 2$

$V$ : Voltaje

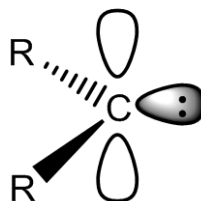
$I$ : Corriente.

El método de cuatro puntas tiene la ventaja de ser rápido y sencillo para la medición de corriente al aplicarle un voltaje (20 V) a una capa de material; y mediante las expresiones mostradas anteriormente se calcula la resistividad y conductividad del material.

### 2.3. Átomos análogos al carbeno de grupo 13-15.

Un carbeno es un átomo de carbono que tiene un estado de oxidación dos, tiene una hibridación  $sp^2$  con dos electrones apareados y un orbital  $p$  vacío, es divalente, estructura trigonal plana, no tiene carga formal y se encuentra en forma angular como se observa en la figura 15;<sup>32</sup> Su reactividad es debida a la disponibilidad del par de electrones no compartido  $sp^2$  en el orbital híbrido y no cumple con la regla del octeto.

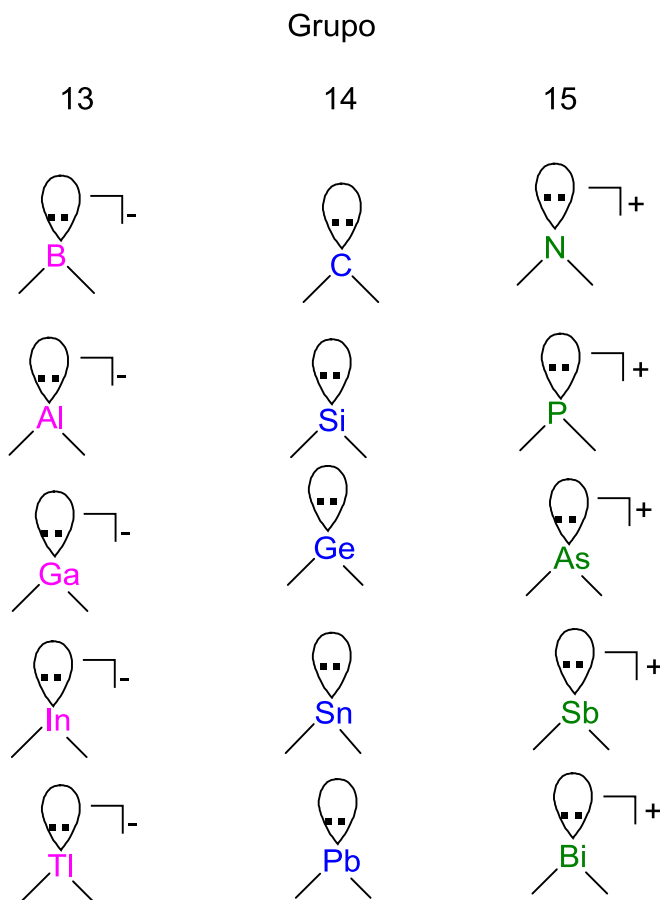
## Carbeno



**Figura 15.** Orbitales de un carbeno.

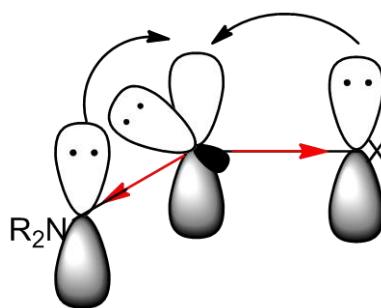
El primer carbeno estable en estado sólido fue reportado por Arduengo en el 1991.<sup>32</sup> El 1,3-di-1-adamantilimidazol-2-ilideno, observando que es sensible al aire y humedad.

Un átomo análogo al carbeno es aquel átomo del grupo 13, 14 ó 15 que presente las mismas características estructurales antes mencionadas. Para el caso de los elementos del grupo 13 y 15 deben ser especies aniónicas y catiónicos respectivamente (figura 16). El estado de oxidación 2 para los elementos del grupo 14 (Si, Ge, Sn y Pb) será más favorecido conforme incrementa el número atómico, esto se debe a los efectos relativistas y la mayor estabilidad energética de los orbitales  $sp^2$ .<sup>33</sup>



**Figura 16.** Análogos al carbeno de elementos de los grupos 13-15.

Para estabilizar estados de oxidación bajos, como en los análogos al carbeno, se han reportado estrategias fundamentales en base a la cinética y termodinámica: el elemento con estado de oxidación dos al menos debe de estar enlazado a un átomo de nitrógeno ya que la alta electronegatividad del nitrógeno puede ayudar a estabilizar el par de electrones libre sobre el átomo de carbono a través del efecto inductivo  $\sigma$ . (Figura 17)<sup>34</sup>



**Figura 17.** Efecto inductivo.

El orbital desocupado en un análogo al carbeno puede ser estabilizado por efecto mesomérico<sup>35</sup> con el par de electrones libre del nitrógeno, lo cual reduce su electrofilicidad e incrementa su estabilidad termodinámica. Debe ser un heterociclo que conserve la naturaleza aromática que se refleje en un arreglo planar y el uso de grupos orgánicos voluminosos enlazados al nitrógeno evita la formación de agregados moleculares.<sup>36</sup>

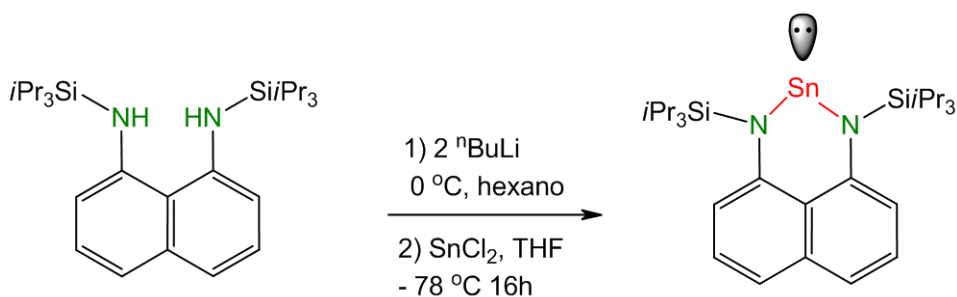
La estabilidad de los análogos al carbeno se incrementa por la presencia del sistema aromático con 6 electrones deslocalizados, observando para compuestos derivados del benzoimidazol, la estabilidad crece debido a la presencia de un sistema aromático con 10 electrones deslocalizados.<sup>37</sup>



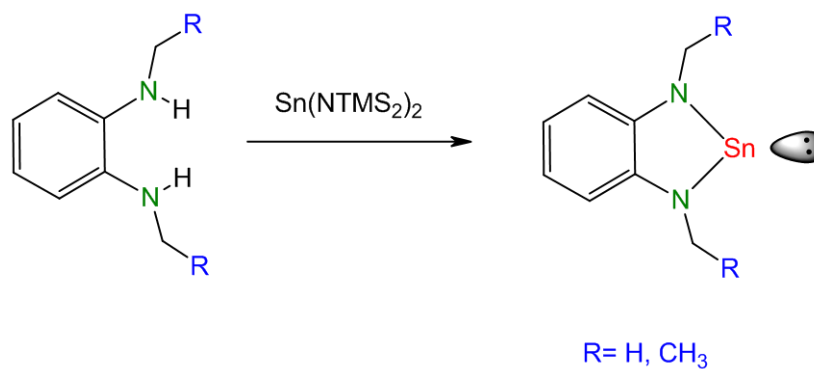
### 2.3.1. Métodos de preparación de análogos al carbeno

Para la síntesis de heterociclos análogos al carbeno existen tres posibles rutas en condiciones anhidras y baja temperatura:

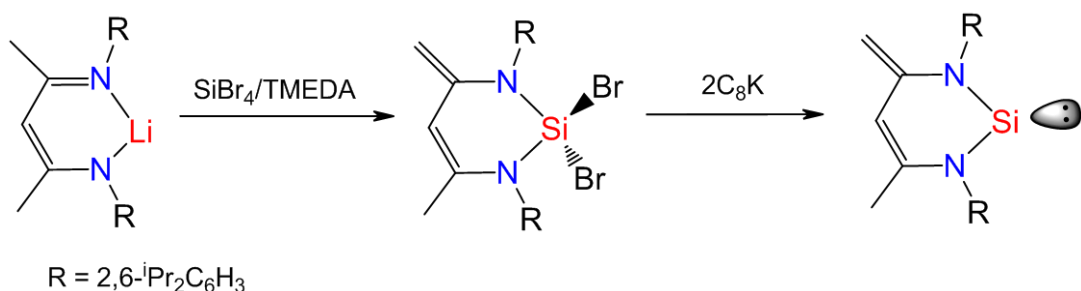
A) Reacciones de los amiduros de litio formados *in situ* con sales inorgánicas de bajo estado de oxidación de los respectivos metales.<sup>38</sup>



B) A partir de los ligantes y los compuestos organometálicos de Sn (II).<sup>37</sup>



C) A partir de la reacción del amiduro con la sal de los metales en estado de oxidación cuatro con la posterior reducción con sodio o potasio.<sup>39</sup>

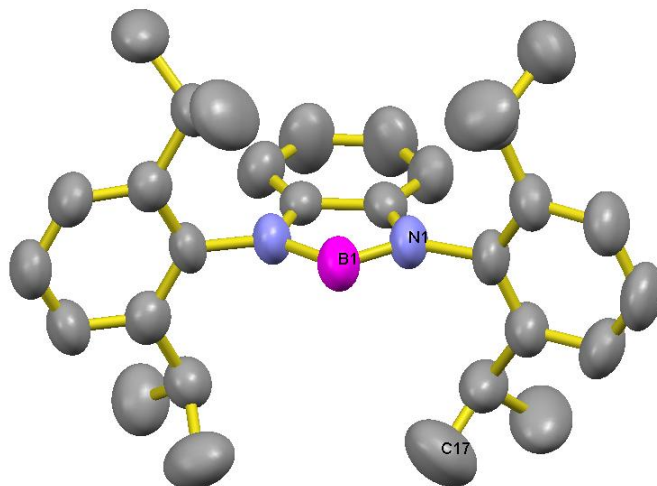


Las rutas más convenientes para la obtención de análogos al carbeno son la ruta A y B debido a que se realizan en un solo paso, en este proyecto utilizamos ambas metodologías, para los ligantes fenilendiminas **L1** y **L2** la más adecuada es la ruta B y para los ligantes oxamidas **L3** y **L4** la A.

### 2.3.2. Análogos al carbeno derivados de ligantes oxamidas y fenilendiminas.

Los ligantes fenilendiaminas presentan propiedades que favorecerán la formación de análogos al carbeno: 1) Átomos de nitrógeno donadores de electrones (efecto inductivo y mesomérico), 2) Deslocalización  $\pi$  aumentando su estabilidad y geometría plana, 3) La adición de grupos voluminosos a la fenilendiamina evita la formación de agregados moleculares. Con estas

características solo se tiene pocos reportes de análogos al carbeno derivados de estos ligantes ejemplo de ello es la estructura reportada en la figura 18.<sup>40</sup>

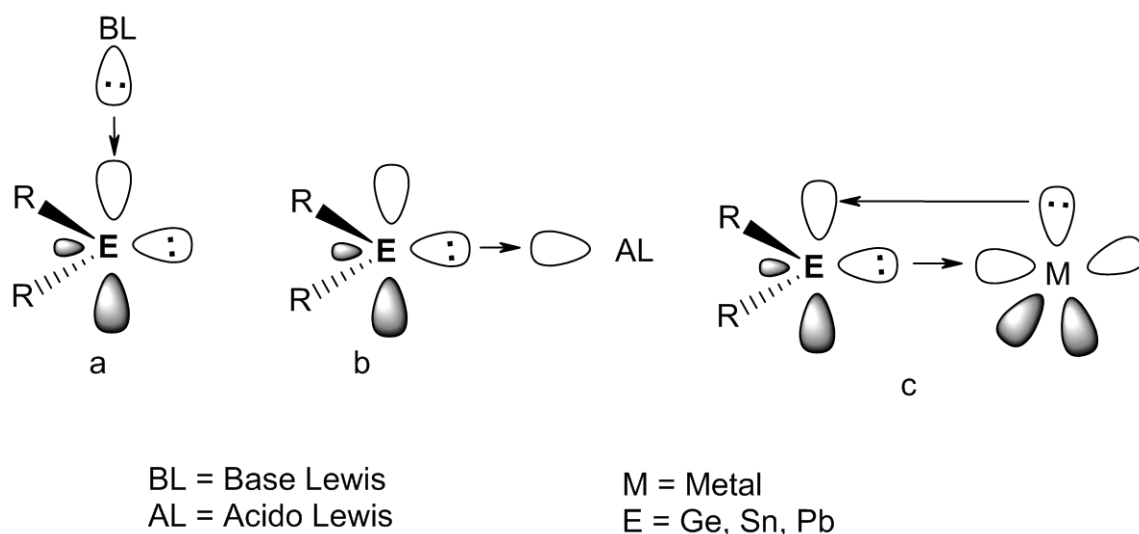


**Figura 18.** Análogo al carbeno de boro derivado de un ligante fenilendiamina.

Debido a las excelentes propiedades electrónicas de las oxamidas se ha reportado un generoso número de complejos de elementos de transición con oxamidas *N,N'*-disustituidas.<sup>41</sup> Sin embargo, después de un búsqueda exhaustiva, se puede decir que no se encontró ningún reporte sobre la síntesis de complejos con elementos con bajo estado de oxidación del grupo principal derivados de oxamidas.

### 2.3.3. Estructura electrónica de los análogos al carbeno del grupo 14

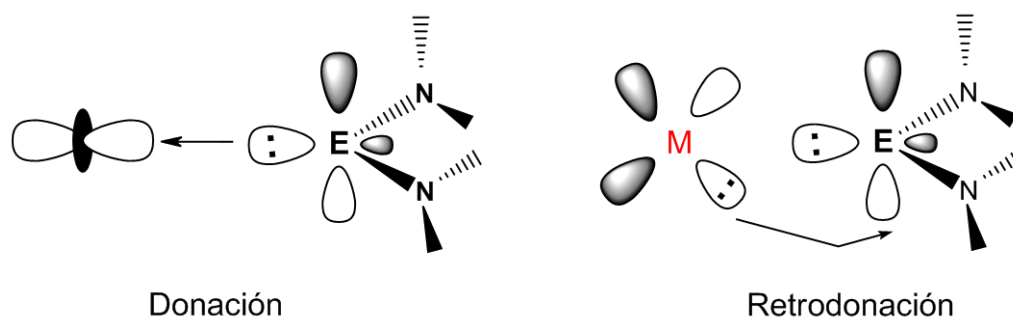
Los análogos al carbeno (Si, Ge, Sn y Pb) pueden actuar como ácidos y bases de Lewis debido a su configuración electrónica. Existen varios ejemplos en la literatura en donde el silicio, germanio o estaño pueden actuar como bases de Lewis formando complejos con elementos de transición. Sin embargo, se conoce que los átomos de germanio, estaño y plomo muestran un carácter de ácido de Lewis aceptando densidad electrónica, esto lo observamos en la figura 19 a.<sup>42</sup>



**Figura 19.** Interacciones de los orbitales de los análogos del carbeno frente a ácidos, bases de Lewis y metales de transición.

En la formación de complejos, los heterociclos análogos al carbeno pueden actuar como ligandos frente a metales de transición, a través de diferentes interacciones entre los orbitales: la donación  $\sigma$  del orbital  $sp^2$  lleno hacia un orbital  $\sigma$ -simétrico del centro metálico y la segunda interacción débil de retro-donación  $\pi$  del par libre de un orbital  $d$  lleno, hacia el orbital  $p$  vacío del metal análogo al carbeno, esto se ejemplifica en la figura 20.<sup>43</sup>

Recientes investigaciones de los complejos de los análogos al carbeno de Ge, Sn demuestran que estos ligandos también pueden actuar como  $\pi$ -donadores.<sup>44</sup> Estos tipos de uniones son intrínsecamente diferentes ya que involucran la simetría de los orbitales para efectuar la interacción entre los dos metales.



**Figura 20.** Interacción de donación  $\sigma$  y aceptación  $\pi$  de los análogos al carbeno con un metal.

### 2.3.4. Carbenos como bases de Lewis con elementos del grupo principal.

Los análogos al carbeno pueden actuar como bases de Lewis frente a elementos de transición. Sin embargo, existen pocos reportes donde un análogo al carbeno actúe como una base de Lewis con elementos del grupo principal.<sup>45</sup> Recientemente se ha reportado que los carbenos pueden estabilizar especies altamente reactivas como cúmulos de fósforo o galio (figura 21 y 22).<sup>46</sup>

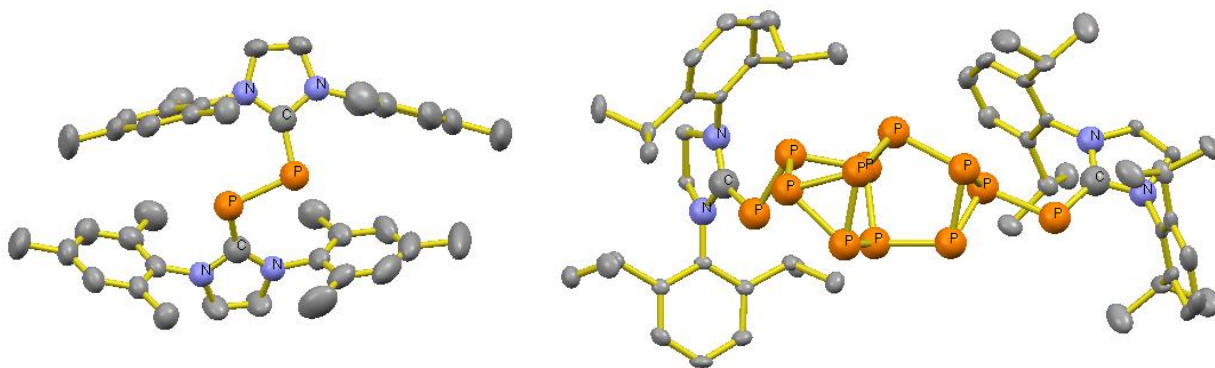
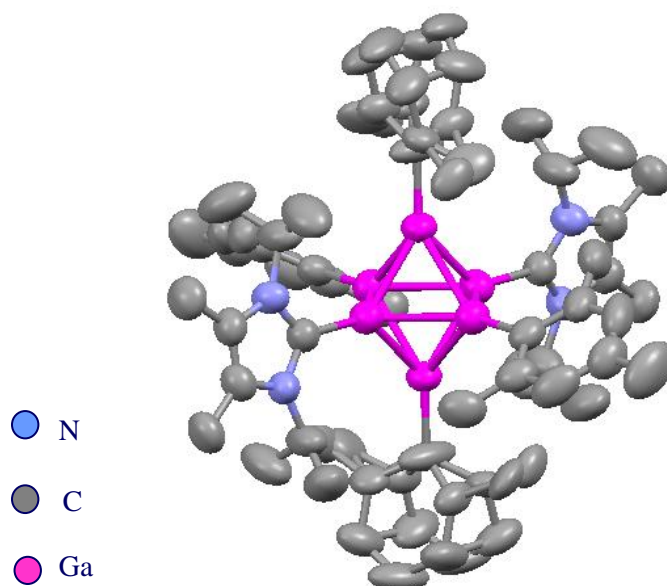


Figura 21. Carbenos estabilizando a cúmulos de fósforo.



**Figura 22.** Carbeno estabilizando a cúmulo de galio.

Debido a que carbenos actúan como bases de Lewis estabilizando moléculas altamente reactivas como cúmulos de galio, nos hacemos la pregunta **¿Análogos al carbeno pudieran estabilizar también cúmulos de galio?** Por lo que nos proponemos la siguiente hipótesis y objetivos.

### 3.1. HIPÓTESIS

Moléculas altamente reactivas como cúmulos de galio pueden ser estabilizadas por los pares libres de electrones de los metales análogos al carbeno y con ligantes centro simétricos bimetálicos pudieran formar cadenas poliméricas, con potenciales propiedades de semiconductores.

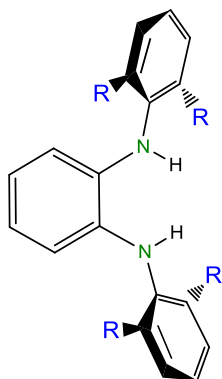


## 3.2. OBJETIVO GENERAL

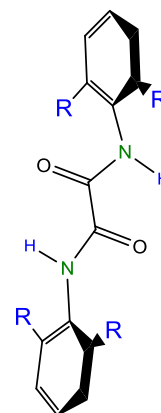
Sintetizar cúmulos de galio estabilizados por heterocícllos con Ge (II) y Sn (II) análogos al carbeno y determinar las propiedades de semiconductores.

### 3.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

3.2.1.1.- Realizar la síntesis y caracterización de los ligantes oxamidas y fenilendiaminas.



L1: R=Me L2: R=iPr



L3: R=Me L4: R=iPr



## 4. METODOLOGÍA GENERAL

### 4.1. Consideraciones generales

#### 4.1.1. Secado de disolventes

Una parte muy importante en la síntesis de los compuestos como ligantes fenilendiaminas, análogos al carbeno y cúmulos de galio es la utilización de disolventes estrictamente secos, para esto fue necesario utilizar técnicas y equipos para secado de disolventes (figura **23** y **24**).<sup>47</sup>

El desecante utilizado fue Na/benzofenona para los disolventes tolueno, THF y hexano, donde el sodio reduce a la benzofenona para obtener el radical cetyl de color azul marino,<sup>48</sup> este radical cetyl reacciona fácilmente con el agua para dar productos no volátiles incoloros y de esta forma elimina o “seca” el disolvente.

También fue utilizado equipo de secado de disolventes pure solv (disolventes THF, diclorometano, hexano, tolueno y dietileter) este quipo proporcionado en la Universidad de Arlington Texas.



**Figura 23.** Equipo para destilar disolventes secos.



**Figura 24.** Columnas para el secado de disolventes.

#### 4.1.2. Utilización de técnicas Schlenk

Para la síntesis de los ligantes fenilendiaminas, los análogos al carbeno y de cúmulos de galio fue necesario la utilización de cajas de guantes, líneas de vacío y nitrógeno Schlenk (figura 25) para mantener una atmósfera de nitrógeno en cada reacción.<sup>49</sup>

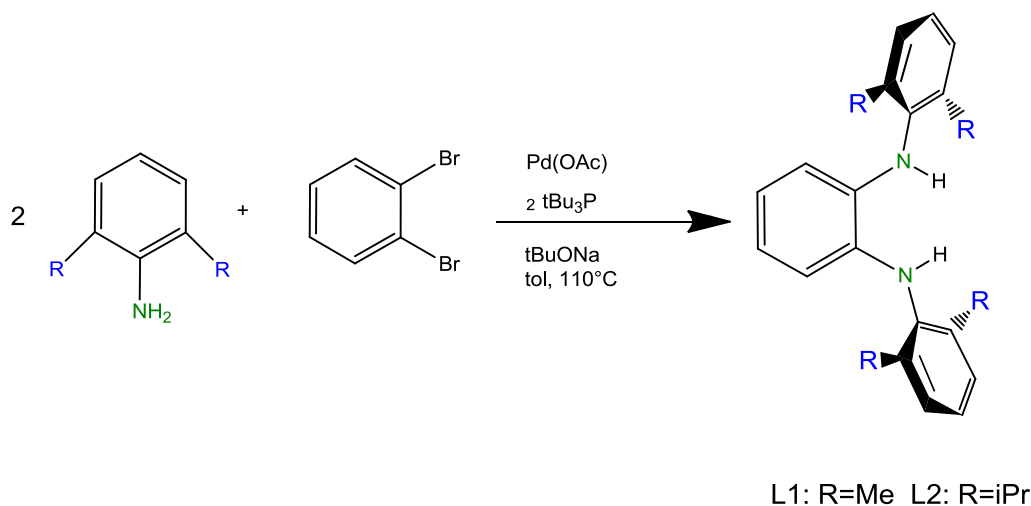


**Figura 25.** Línea de vacío y nitrógeno Schlenk.

## 4.2. Metodología experimental

### 4.2.1. Síntesis de los Ligantes Fenilendiaminas

Los ligantes fenilendiaminas **L1** y **L2** fueron sintetizados bajo condiciones anhidras por el método Hartwig (esquema **10**). La reacción de acoplamiento del 1,2-dibromobenceno con las dos correspondientes anilinas (2,6-dimetilanilina y 2,6-diisopropilanilina), siendo catalizada con acetato de paladio (II) y tri-*ter*-butilfosfina en ebullición con tolueno a 110°C y empleado como base el *ter*-butóxido de sodio.<sup>50</sup>



**Esquema 10.** Síntesis de los ligantes fenilendiaminas

La reacción se detiene con una solución de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y la mezcla resultante se lava dos veces con agua y se secan con  $\text{MgSO}_4$ , inmediatamente se

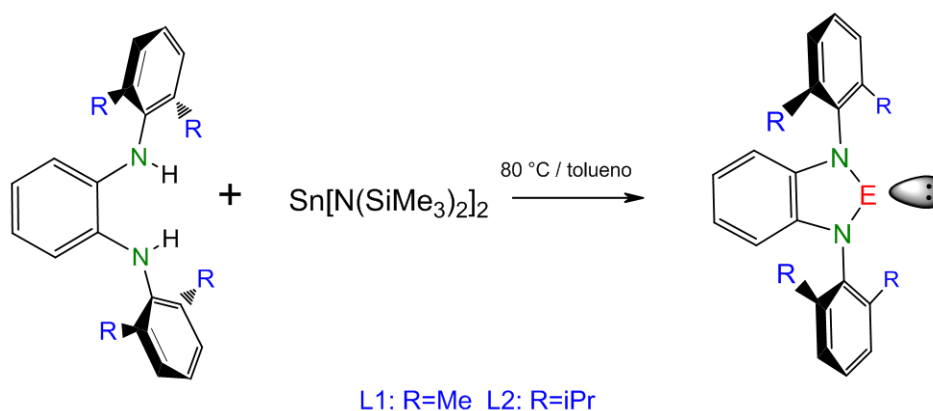
realizó una filtración rápida para separar el  $\text{MgSO}_4$ . A partir de este punto se realizaron tratamientos distintos para ambos ligantes.

#### 4.2.1.1. Rutas de síntesis de análogos al carbeno derivados de los ligantes fenilendiaminas

Para los ligantes fenilendiaminas se utilizaron tres rutas sintéticas:

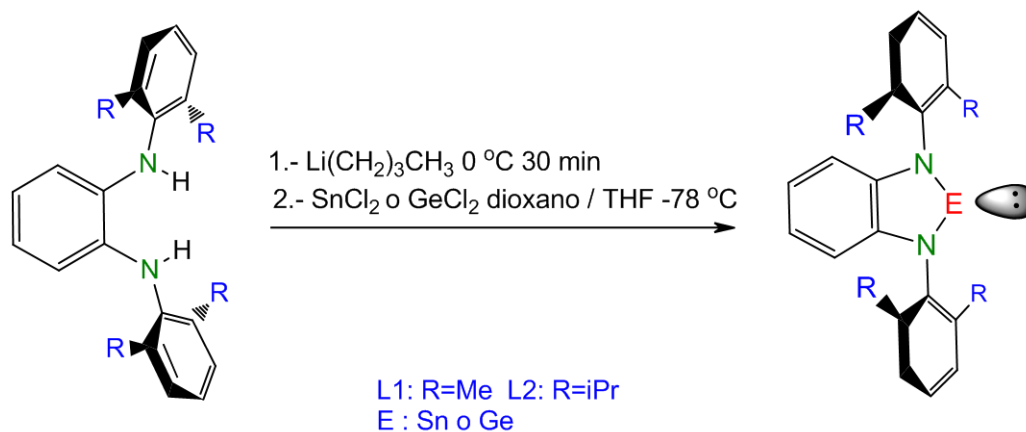
1.- A partir de los compuestos organometálicos de Sn (II).

Reacción de transaminación con  $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  y el ligante en tolueno durante 24 horas en agitación. Esta ruta es la más efectiva para la obtención de análogos al carbeno a partir de ligantes fenilendiaminas como se encuentra reportado. (Esquema 11)<sup>37</sup>



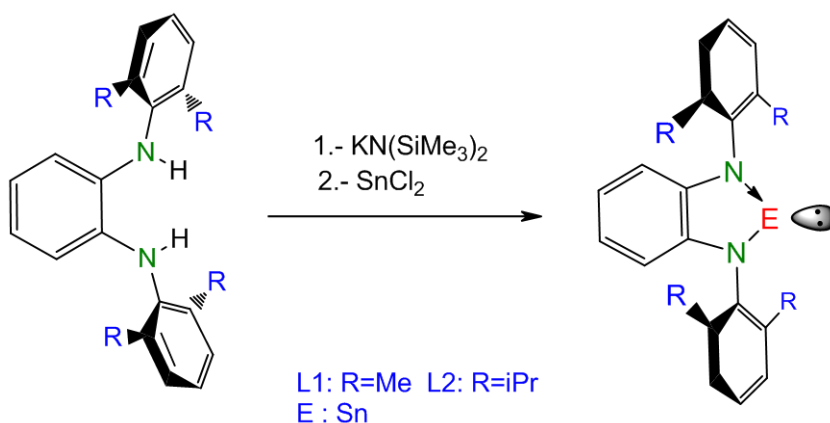
**Esquema 11.** Ruta 1 de síntesis de heterociclos análogos al carbeno.

2.- La reacción de los amiduros de litio formados *in situ* con las sales inorgánicas en bajo estado de oxidación de los respectivos metales. (Esquema 12)<sup>44</sup>



**Esquema 12.** Ruta 2 de síntesis de heterociclos análogos al carbeno.

3.- La reacción del ligante con 2 equivalentes de KN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> seguido de la reacción de un equivalente de SnCl<sub>2</sub>. (Esquema 13)<sup>51</sup>

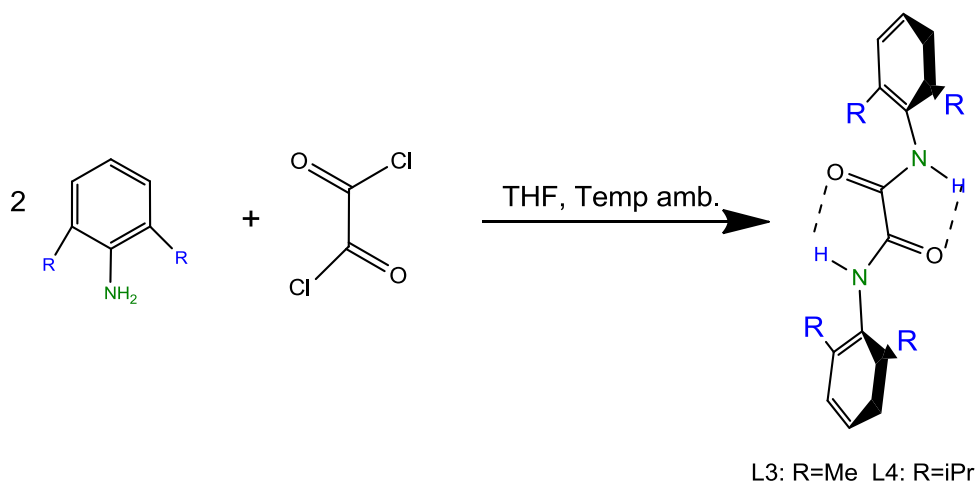


**Esquema 13.** Ruta 3 de síntesis de heterociclos análogos al carbeno.



### 4.2.2. Síntesis de los Ligantes Oxamidas

La síntesis de ligantes oxamidas **L3** y **L4** fue realizada mediante las correspondientes anilinas (1.-2,6-dimetilanilina, 2.-2,6-diisopropilanilina) bajo condiciones suaves con cloruro de oxalilo en THF.<sup>52</sup> (Esquema 14).

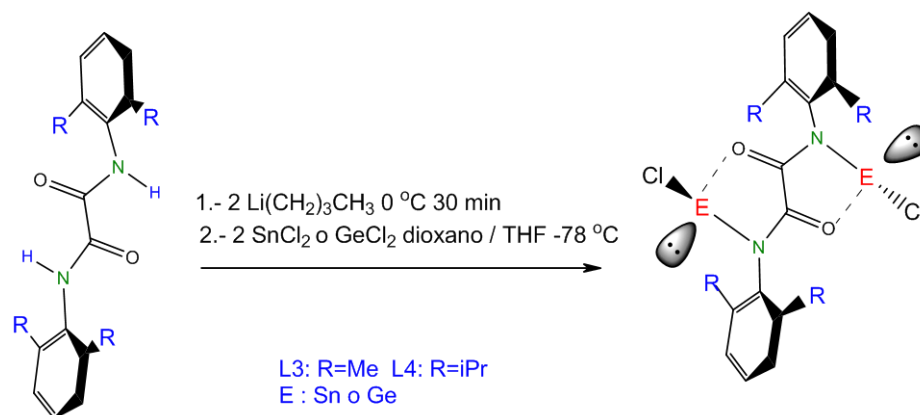


**Esquema 14.** Preparación de ligante **L3** y **L4**.

Estas reacciones son exotérmicas y generan HCl, el cual se elimina neutralizándolo con una solución saturada de NaOH. La purificación de los ligantes es sencilla, se lavan primero con una mínima cantidad de agua y después con hexano, obteniendo buenos rendimientos de 85 y 93%.

#### 4.2.2.1. Rutas de síntesis de los análogos al carbeno derivados de los ligantes oxamidas.

Para los ligantes oxamidas se utilizó la reacción de los amiduros de litio formados *in situ* con las sales inorgánicas en bajo estado de oxidación de los respectivos metales.<sup>44</sup> (Estas reacciones se llevan a temperaturas bajas -78°C, con la finalidad de controlar la reacción, para lograr obtener esta temperatura se realizó una mezcla de hielo seco en acetona); esta ruta es la más efectiva y menos costosa para este ligante (esquema 15).



**Esquema 15.** Síntesis de los análogos al carbeno de Ge y Sn (II).

Para la obtención de los análogos al carbeno, una vez terminada la reacción, se evaporan los disolventes, los sólidos se extraen con hexano o tolueno, la mezcla resultante se filtra y se concentra; el concentrado se coloca a temperatura baja (-20 °C) para favorecer la cristalización.

### 4.2.3. Síntesis de cúmulos de galio

#### 4.2.3.1. Síntesis de cúmulos de galio a partir de “Gal”

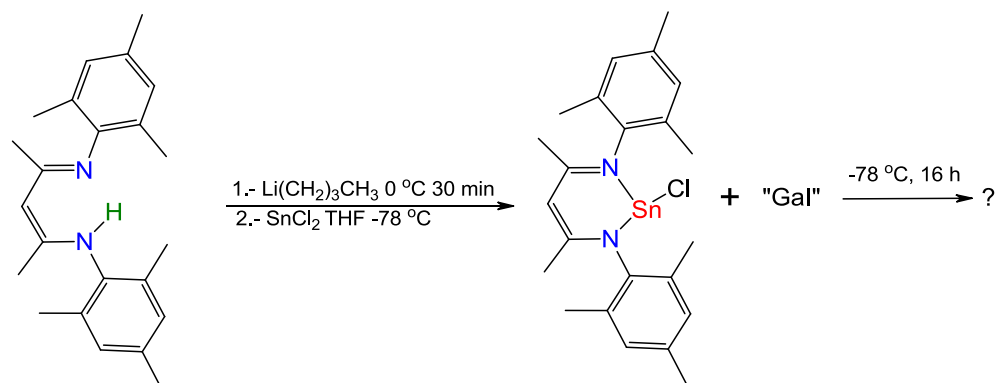
Las reacciones se hicieron en tolueno y a - 78 °C, los cúmulos de galio a partir de “Gal” y los complejos de Ge (II) y Sn (II) en tolueno a - 78 °C; el “Gal” se prepara *in situ* con ultrasonido en tolueno.<sup>53</sup> La síntesis de “Gal” fue realizada a partir de un equivalente de Ga metálico con medio equivalente de I<sub>2</sub> bajo atmósfera de nitrógeno, la mezcla se coloca en el ultrasonido a 30°C, hasta observar la coloración característica de “Gal” verde pastosa.<sup>54</sup>

Para la purificación de los compuestos resultantes se evapora el disolvente y los sólidos se extraen con hexano y posteriormente el remanente con THF.

Para favorecer la cristalización se concentra la solución a 10 mL y se lleva a una temperatura de - 20 °C.

#### 4.2.3.2. Reacción de un complejo de Sn(II) con “Gal”

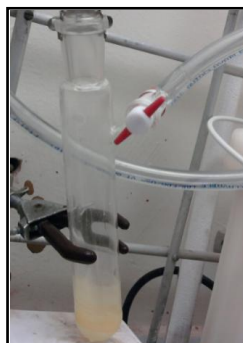
Fue utilizado otro análogo al carbeno reportado derivado de  $\beta$ -dicetenimina<sup>21</sup> para observar la reacción del “Gal”, esto debido a que los ligantes propuestos dificultaban la obtención de cristales después de la reacción de “Gal”. (Esquema 16)



**Esquema 16.** Reacción de "Gal" con complejo de Sn (II) derivado de  $\beta$ -dicetenimina.

#### 4.2.4. Determinación de la propiedad de semiconductor.

Se hizo la deposición del sólido amarillo (compuestos **16** y **17**), en un tubo Schlenk a vacío, como el que se muestra en la figura **26**, se logró depositar el producto en sustratos de vidrio inerte, obteniendo capas del material adheridas.



**Figura 26.** Deposición a vacío del sólido amarillo en un sustrato inerte.

Mediante la técnica de cuatro puntas en condiciones anhidras (caja seca) fue determinada la resistividad de las placas con el material (compuestos **16** y **17**). Aplicando una potencial 20 v por dos electrodos de metal, obteniendo el resultado de corriente a cada potencial. De la gráfica de Potencial vs Corriente, se obtiene la pendiente y se calcula la resistividad ( $\rho$ ), del inverso de la resistividad obtenemos el valor de conductividad =  $1/\rho$ .

$$I=(2\pi s/\rho)V$$

$$\rho=2\pi s/\text{pendiente}$$

Una vez determinada la conductividad se compara con los valores reportados.<sup>55</sup>

**Tabla 1.**

Rango de conductividad para materiales conductores, semiconductores y aislantes.

Material	Valor ( $\Omega\text{-m}$ ) <sup>-1</sup>
Conductor	$10^7$
Semiconductor	$10^4 - 10^{-6}$
Aislante	$10^{-10} - 10^{-20}$

#### 4.2.5. Disposición de Residuos

La disposición de residuos fue realizada en base a las normas establecidas por la Facultad de Ciencias Químicas y de la UTA según la tabla 2.

**Tabla 2.**

Disposición de los residuos generados.

	Tipo	Disposición
THF	<b>Solventes orgánicos</b>	<b>Contenedor E</b> Muy toxico cancerígeno orgánico
Tolueno		
Éter		
Hexano		
Benceno		
Diclorometano		
Mezclas de aminas y solventes orgánicos. Y subproductos de las reacciones.	<b>Aminas orgánicas</b>	<b>Contenedor C</b> Tóxicos e inflamables combinaciones orgánicas no halogenadas liquidas
Sales inorgánicas	<b>Sales litio</b>	<b>Contenedor B</b> Sólidos inorgánicos y sales inorgánicas
Ácidos y Bases inorgánicos	<b>Ácidos y bases inorgánicos</b>	<b>Contenedor A</b> Soluciones de sales inorgánicas, ácidos orgánicos e inorgánicos.

## 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los ligantes y los complejos fueron caracterizados por métodos espectroscópicos (IR, RMN de 1 y 2D), espectrometría de masas, análisis elemental y difracción de rayos X de monocristal.

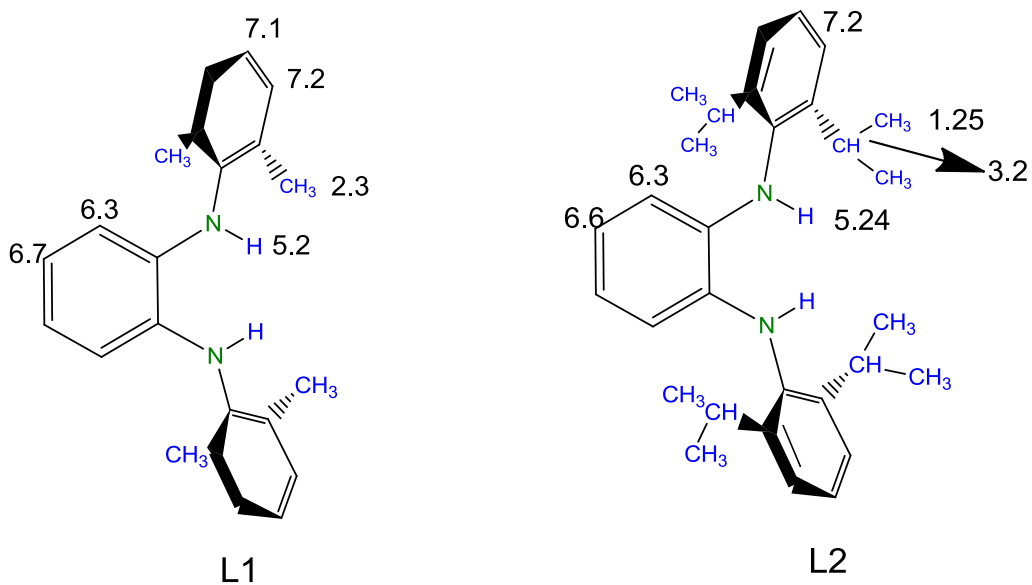
### 5.1. Caracterización de los ligantes fenilendiaminas

#### 5.1.1. Datos de RMN de los ligantes fenilendiaminas L1 y L2

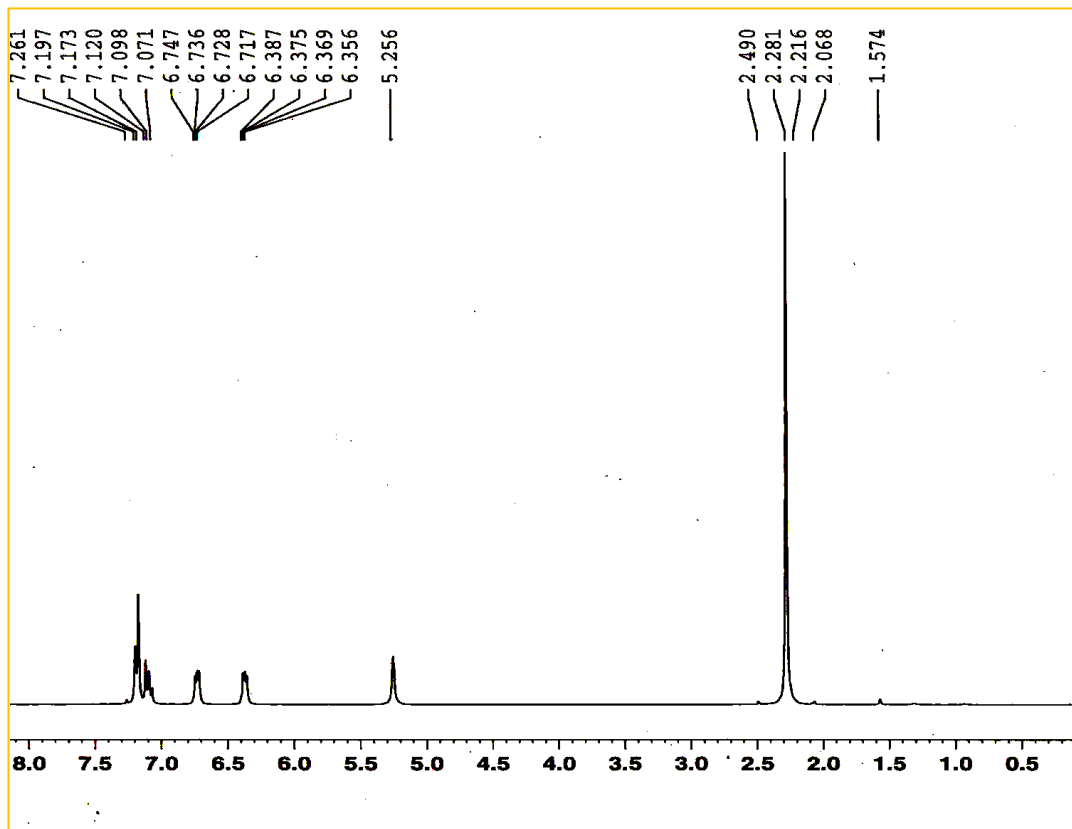
El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del ligante **L1** mostró un grupo de seis señales a diferentes desplazamientos químicos, los cuales se esperaban debido a la simetría de la molécula, presentando en la zona alifática un singulete a 2.2 ppm el cual integra para los doce protones que corresponden a los metilos, otro singulete a 5.2 ppm que integra para los dos protones N-H. En la zona aromática se presentan dos señales traslapadas, un doblete y un triplete los cuales integran para cuatro y dos protones respectivamente de los anillos sustituyentes a la *o*-fenilendiamina, finalmente se encuentran dos dobles dobletes que integran para los cuatro protones de la *o*-fenilendiamina; mientras para ligante **L2** mostró un grupo de seis señales al igual que en el ligante **L1**, lo cual es un dato interesante ya que por la simetría que presenta la molécula

deben de aparecer siete señales distintas correspondientes a los siete protones diferentes presentes en la molécula, a frecuencias bajas se esperaba la presencia de un singulete que integraría para los metilos del ligante **L2**, sin embargo; en su lugar, se observa un doblete a un valor de 1.25 ppm, lo que da indicio de que el ligante presenta anisotropía en este grupo de átomos. También se observa la presencia de un hepteto el cual integra para los 4 metinos de los grupos isopropilos a un valor de 3.2 ppm; igual que en el ligante **L1**, en el **L2** se observa la presencia de un singulete a 5.24 ppm, el cual corresponde a los dos protones N-H; finalmente, en la zona aromática se presentan una señal a 7.2 ppm, la cual corresponde al traslape del doblete de los protones meta y triplete de los anillos *o*-fenilendiamina, y otras dos señales más, los dos dobles dobletes a 6.3 y 6.6 ppm que integran para los cuatro protones de la *o*-fenilendiamina. (Esquema **17-19**)



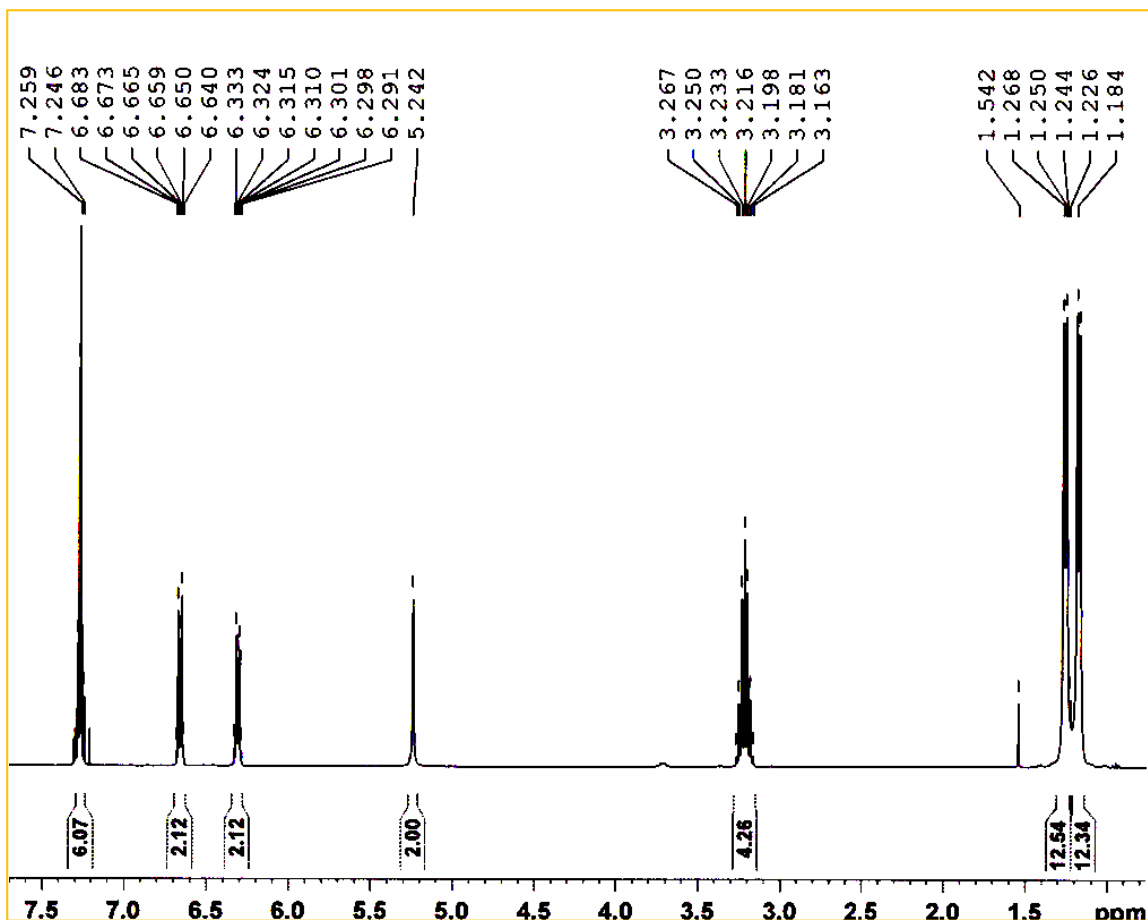


**Esquema 17.** Desplazamientos [ppm] de RMN de <sup>1</sup>H en CDCl<sub>3</sub> para los ligantes **L1** y **L2**.



**Esquema 18.** Espectro [δ, ppm] de RMN de <sup>1</sup>H en CDCl<sub>3</sub> para el ligante

**L1.**



**Esquema 19.** Espectro  $[\delta, \text{ppm}]$  de RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  para el ligante **L2**.

En cuanto al espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para el ligante **L1** se encontraron ocho señales diferentes, a 18.34 ppm se observó el pico correspondiente para el carbono de los sustituyentes metilo, a frecuencias más altas se aprecian el resto de las señales, y fueron difíciles de asignar. La asignación inequívoca se logró en un espectro de 2D, el HMBC mostró la correlación heteronuclear a dos

y tres enlaces de distancia entre los átomos de carbono e hidrógeno, como se muestra en el diagrama de contorno de la figura 27. En este espectro aparecen las señales de los carbonos cuaternarios como la señal de  $^{13}\text{C}$  RMN a 140 ppm que correlaciona con las señales de H6 y H7, y corresponde al carbono 5, la señal a 136 ppm se correlación con los H2 y H3, y se asignó al C1, gracias a estos experimentos de dos dimensiones se da una asignación completa a las señales de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  RMN.

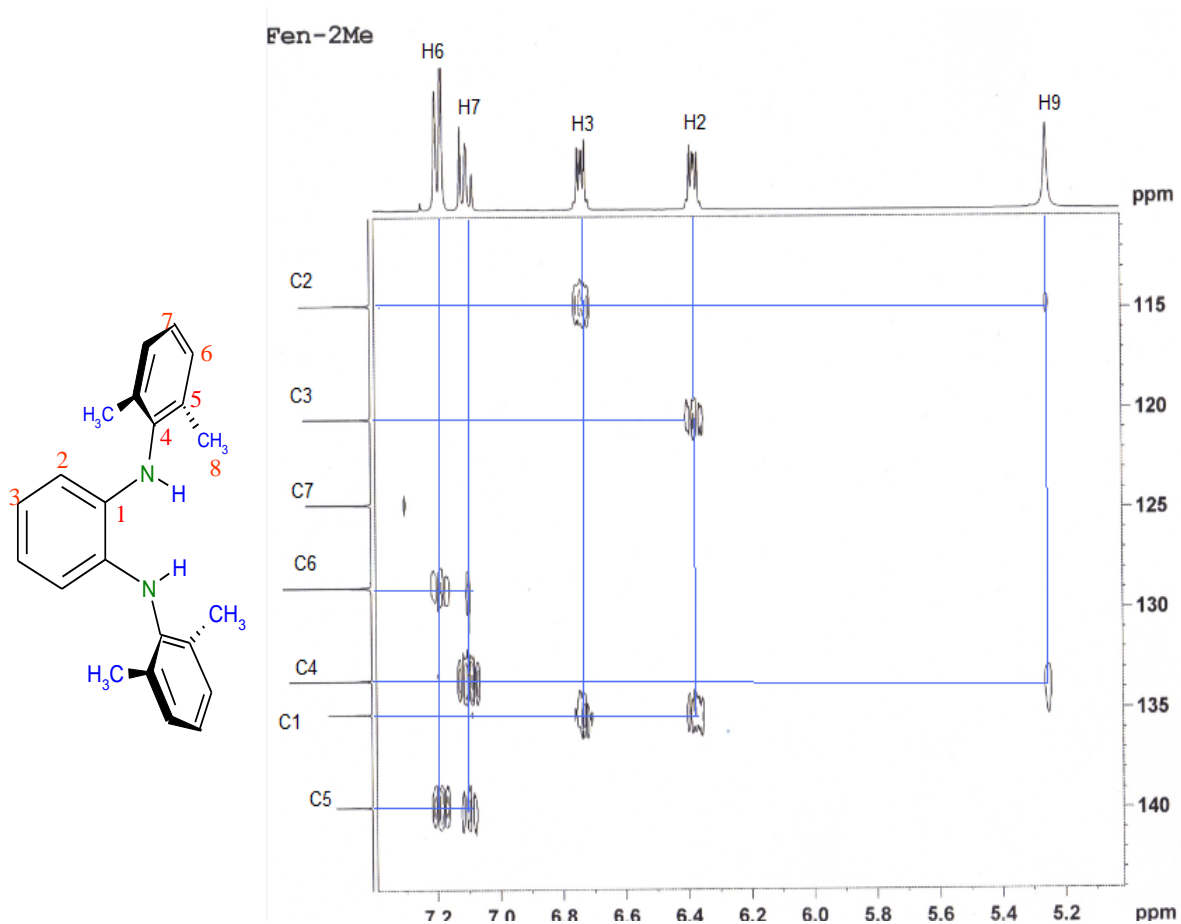


Figura 27. HMBC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  RMN en  $\text{CDCl}_3$  para ligante L1.

Debido al traslape de señales en  $^1\text{H}$  RMN que presentó el ligante **L2**, se optó por un experimento COSY (figura 28), el cual mostró las correlaciones homonucleares entre los protones a un enlace de distancia.

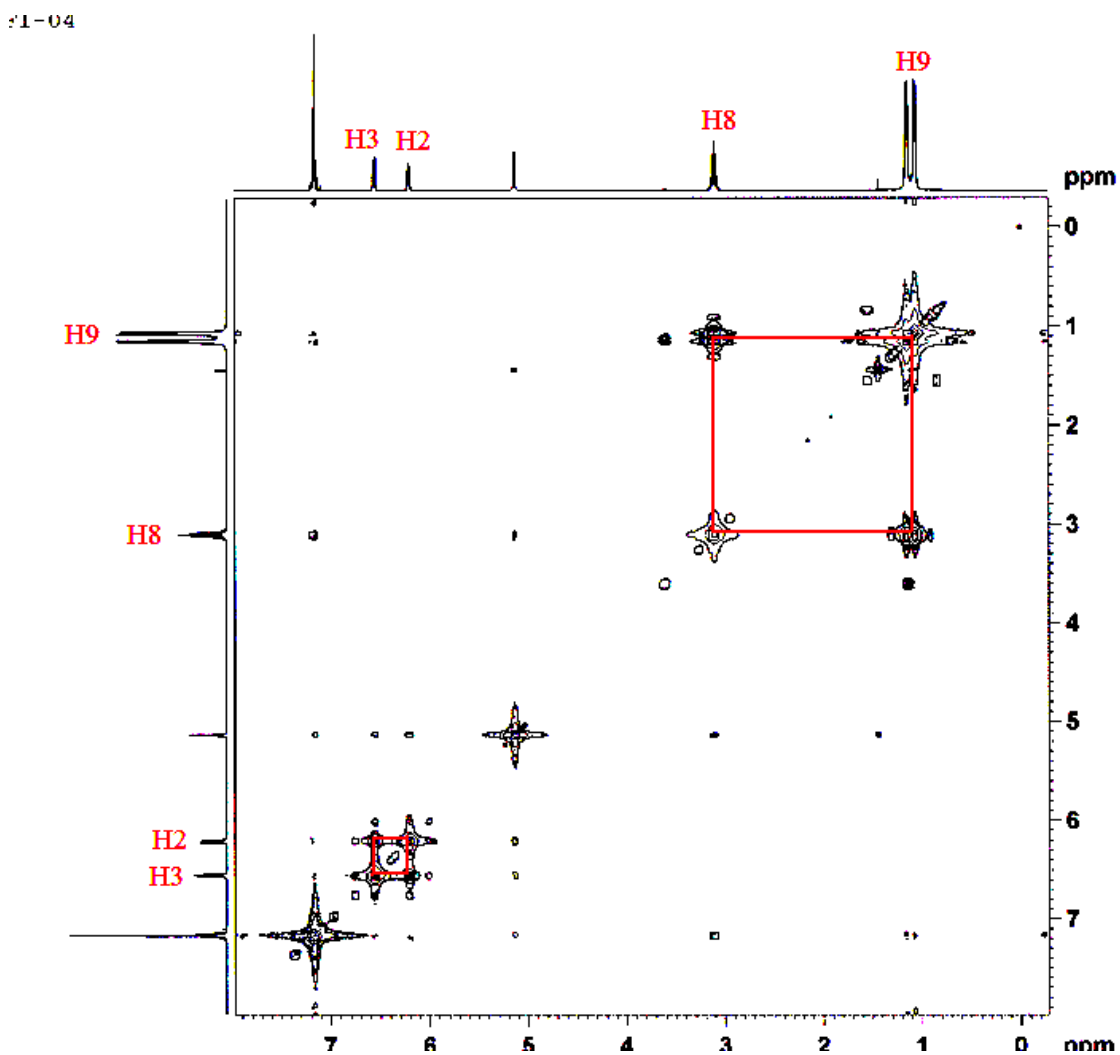


Figura 28. COSY para ligante L2.

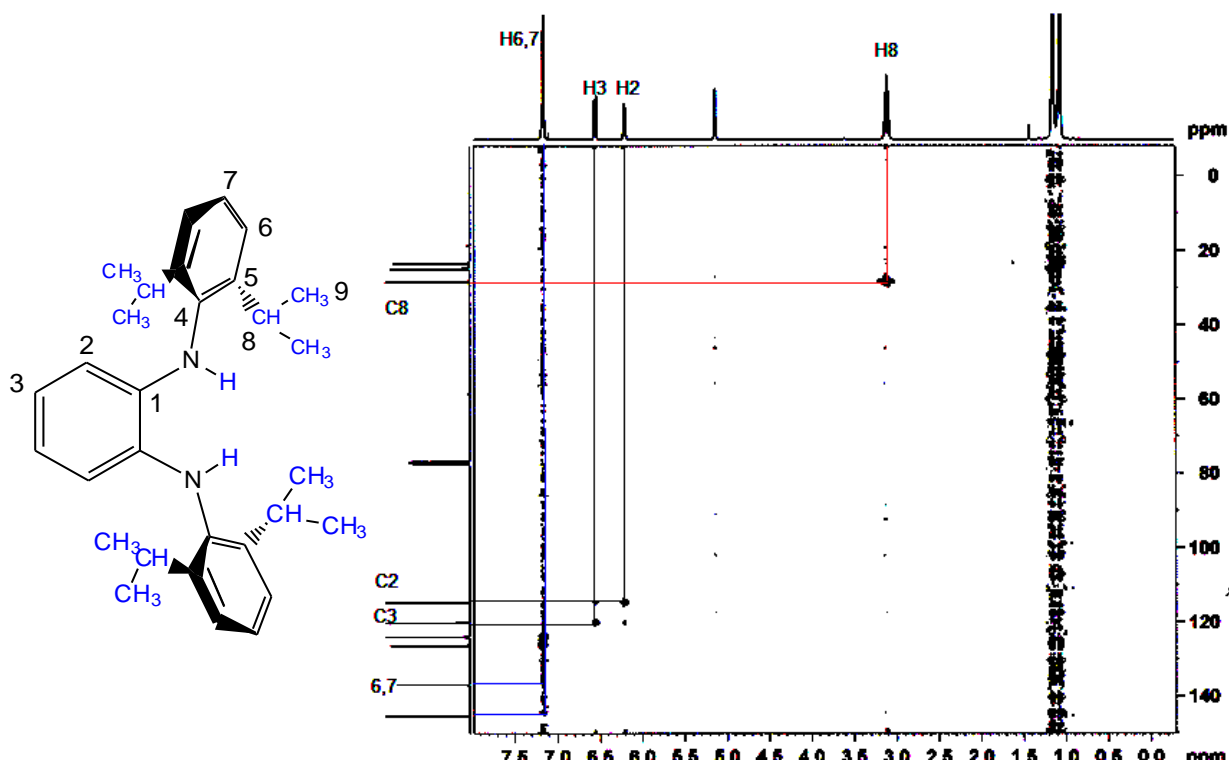


Figura 29. HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  RMN en  $\text{CDCl}_3$  para ligante L2.

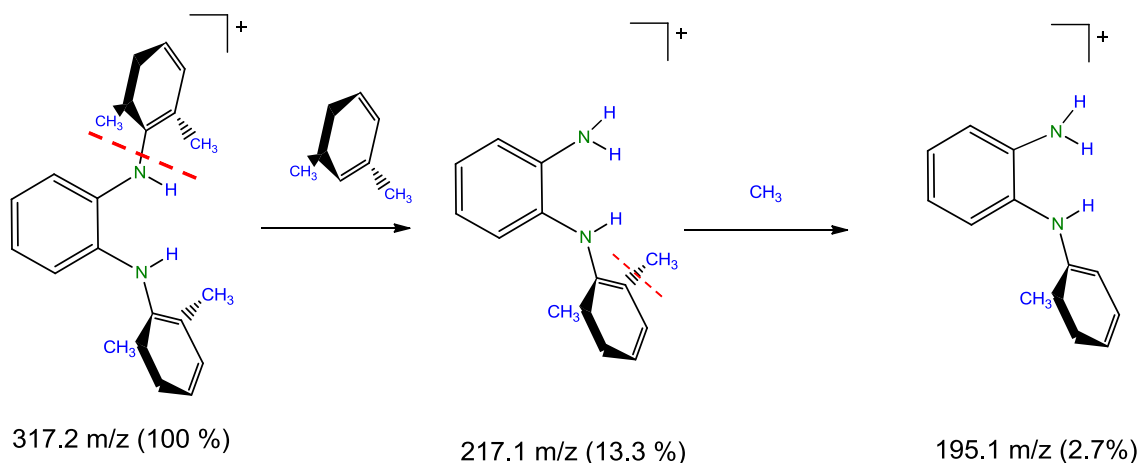
A demás de los experimentos anteriormente se obtuvieron los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  donde se observan nueve señales, registrando a frecuencias bajas tres señales, dos de igual intensidad que corresponden a los metilos, y a campo alto el resto de las señales. Al igual que en el ligante L1 al ligante L2 se le adquirió un espectro de 2D, el HSQC que muestra la correlación heteronuclear a un enlace entre los átomos de carbono e hidrogeno, asignándose inequívocamente los protones al átomo de carbono correspondiente, como se muestra en el diagrama de contorno de la figura 29. En el espectro podemos observar la correlación de los carbonos aromáticos C2

y C3 con las señales de protón (6.3 y 6.6 ppm) y la correlación del carbono terciario 8 con la señal de 3.2 ppm.

### 5.1.2. Ion molecular y fragmentación de los ligantes L1 y L2.

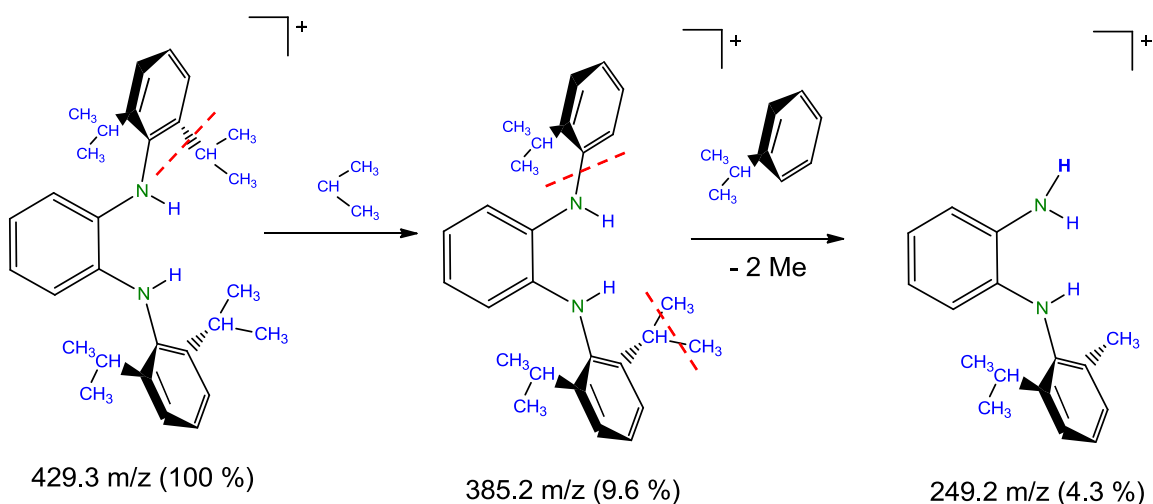
Los espectros de masas de las moléculas **L1** y **L2** se obtuvieron por el método TOF (time of flight), los fragmentos que se presentan y se discuten a continuación en los esquemas (**20** y **21**) y pertenecen a los picos de mayor abundancia.

En el espectro de masas del ligante **L1** se observa un pico base a 317.2 m/z (100 %) que corresponde al ion molecular protonado, seguido se visualiza la fragmentación cuando pierde un anillo aromático sustituyente, posteriormente la eliminación de CH<sub>3</sub>.



**Esquema 20.** Fragmentaciones del ligante **L1**.

En el espectro del ligante **L2** se observó el pico base en 429 m/z (100%) protonado como el ligante **L1**, la primera fragmentación procede de la eliminación de un grupo isopropilo mostrando un pico en 385.18 m/z (9.9 %), el pico de 249.20 m/z (6.6 %) corresponde a la eliminación del precursor diisopropilanilina, en el espectro se observan iones moleculares con mayor peso al ligante 475.29 m/z (55.6 %) y 701.46 m/z (50 %) donde una molécula del ligante presenta interacciones con un fragmento del ligante, esto debido a que el par de electrones del átomo de nitrógeno forma puentes de hidrógeno con los protones de los grupos isopropilos.

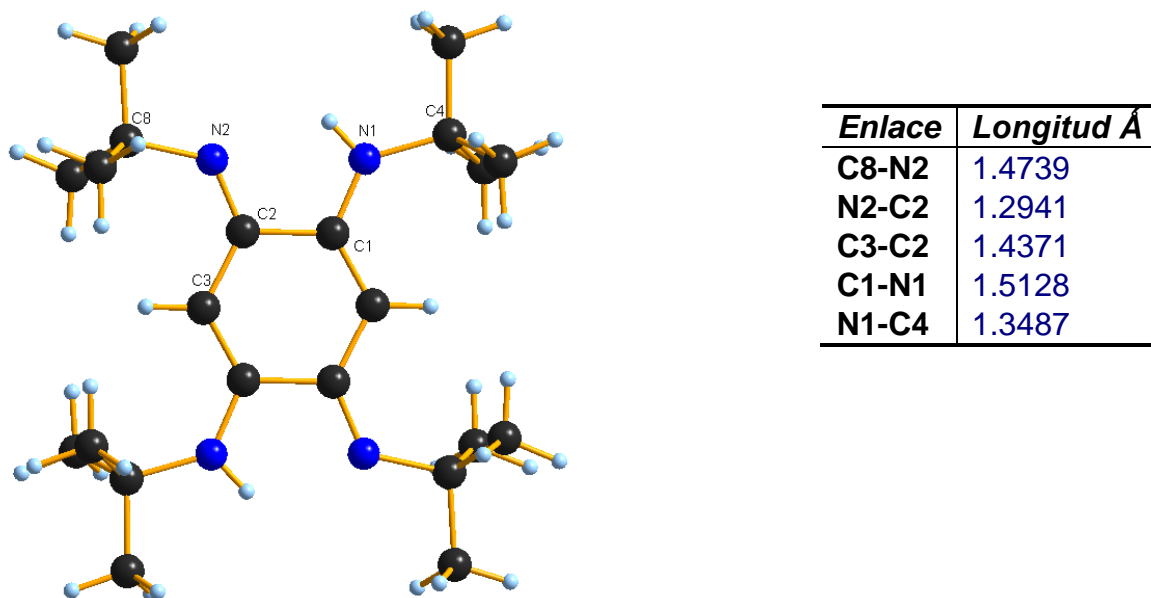


**Esquema 21.** Fragmentaciones del ligante **L2**.

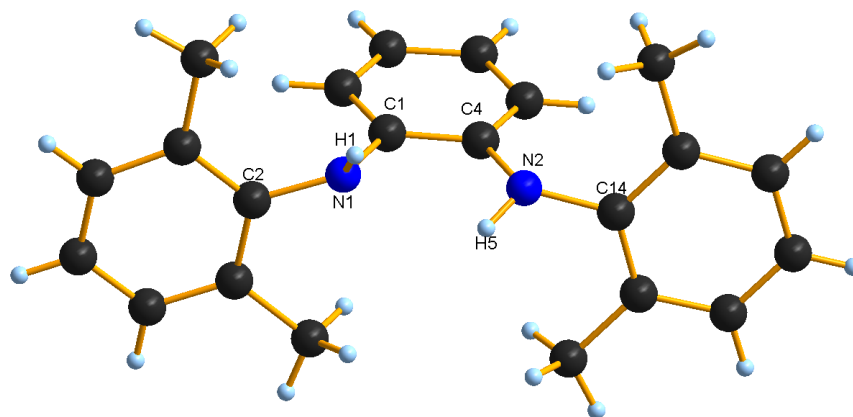


### 5.1.3. Análisis de los datos de difracción de rayos-X de monocristal de los ligantes L1 y L2.

En la caracterización por difracción de rayos-X de monocristal de los ligantes L1 (figura 31) y L2 se observó un esqueleto donde los anillos aromáticos sustituidos en 2 y 6 se encuentran de forma ortogonal respecto al anillo de la fenilendiamina por la repulsión estérica de esos sustituyentes. Para ambas moléculas las longitudes de enlace C-C de los fenilos son características para un sistema aromático (1.39 Å). Las longitudes de los cuatro enlaces C-N [1.393 – 1.424 Å] se encuentran por debajo de lo esperado esto debido a la presencia de los grupos aromáticos sustituidos y al efecto inductivo del par de electrones de los átomos de nitrógeno, (1.47 Å, es la distancia característica de este tipo de enlace), lo cual fue corroborado en moléculas similares reportadas en literatura (figura 30).<sup>56</sup>



**Figura 30.** Longitudes de enlace reportados en literatura para la 1,2,4,5-tetrakis (2,4,6-trimetilfenilamino)benceno (**C**).



**Figura 31.** Estructura de rayos-X de ligante **L1**.

Los átomos de nitrógeno de **L1** y **L2** son tetrahédricos hibridación  $sp^3$  con cierto grado de piramidalización<sup>57</sup> para **L1** (N1 14.6 %, N2 11.7%) y **L2** (N1 11.43%, N2 7.63%). Sin embargo, presentan ángulos característicos de una conformación trigonal plana (hibridación  $sp^2$ ), oscilando alrededor de los 120°, siendo el ligante **L2** el que preferencialmente exhibe más este valor, como se observa en la tabla 3.

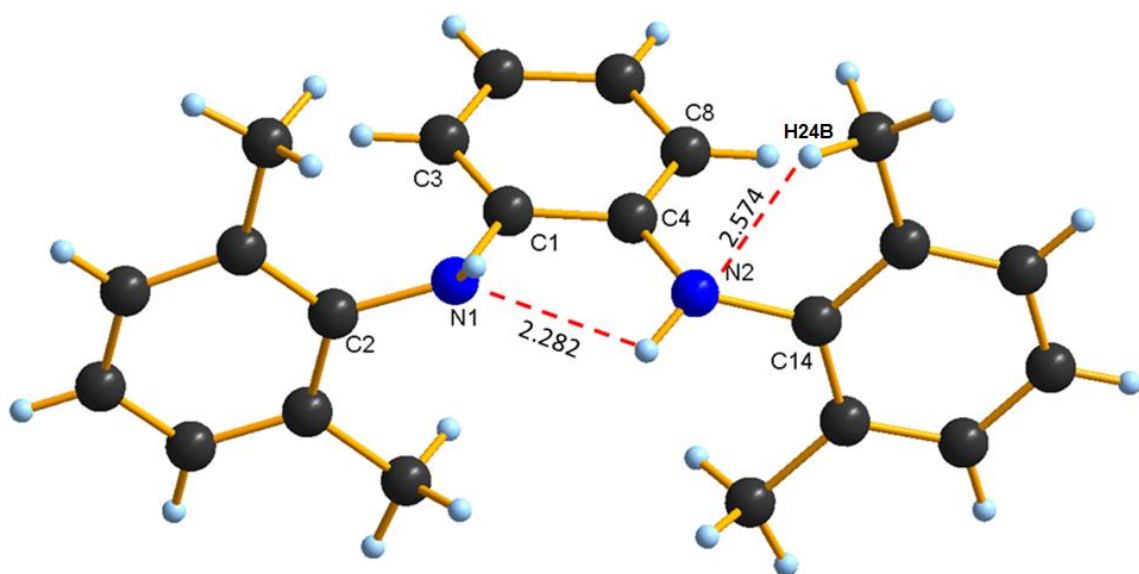
**Tabla 3.**

Ángulos (°) de enlace del **L1** y **L2**.

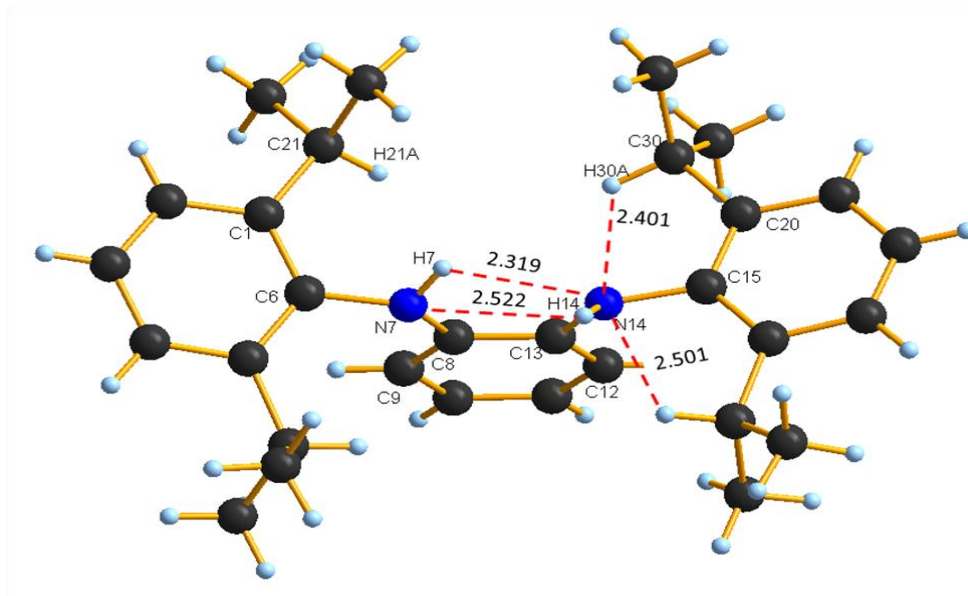
<i>Ligante</i>	<i>Átomos</i>	<i>Ángulos (°)</i>
<b>(1)</b>	C2-N1-H1	112.20
	N1-C1-C4	118.01
	C4-N2-H5	107.70
	C4-N2-C14	119.77
<b>(2)</b>	C6-N7-H7	116.47
	N7-C8-C13	117.54
	C13-N14-C15	122.81
	H14-N14-C15	110.64

Por otra parte, el par libre de electrones que posee cada uno de los átomos de nitrógeno, se orienta hacia direcciones opuestas, por lo que ambas moléculas presentan interacciones intramoleculares entre los átomos de

nitrógeno e hidrógeno (N-H 2.75 Å), para **L1** se observan interacciones entre N(1)···H 2.282 Å y en N(2)···H24B 2.574 Å y para la molécula **L2** en los átomos de N(7) con los protones H(14), H(21A), (H24A) a 2.522, 2.517 y 2.423 Å respectivamente, y el átomo de nitrógeno N(14) con los protones H(7), H(27A), H(30A) a 2.319, 2.501 y 2.401 Å (figuras 32 y 33).



**Figura 32.** Interacciones intramoleculares en la estructura molecular de la *N,N'*-2,6-dimetilfenil-*o*-fenilendiamina (**L1**).

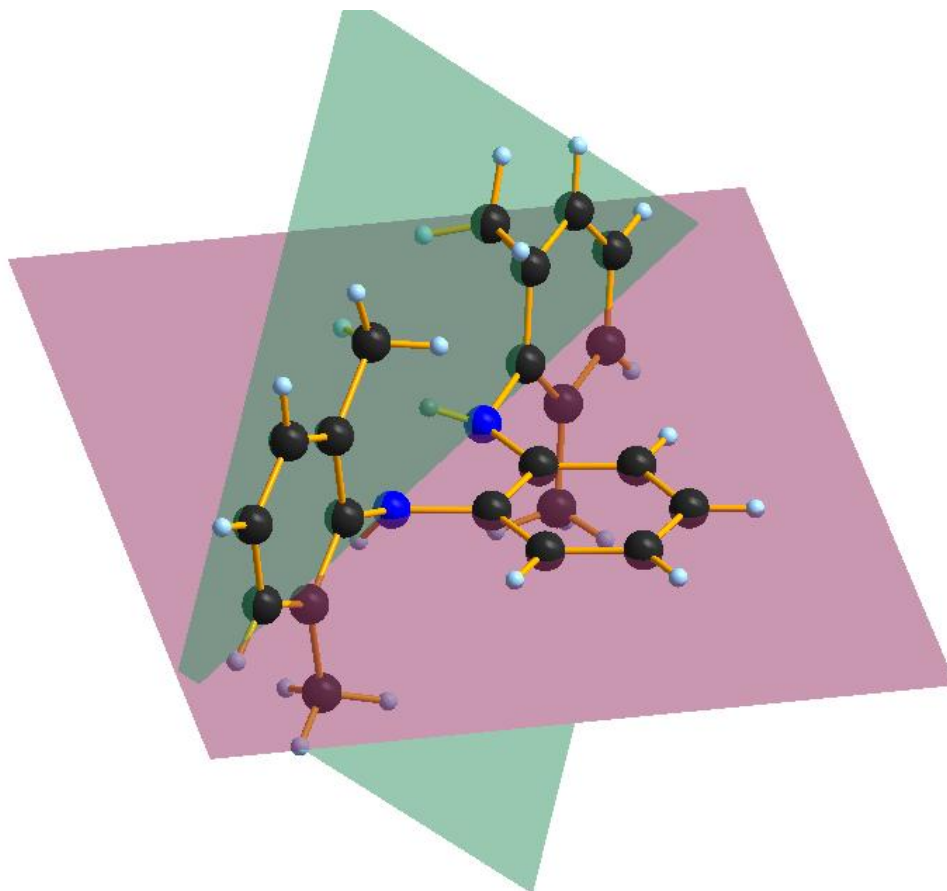


**Figura 33.** Interacciones intramoleculares en la estructura molecular de la *N,N'*-2,6-diisopropilfenil-*o*-fenilendiamina (**L2**).

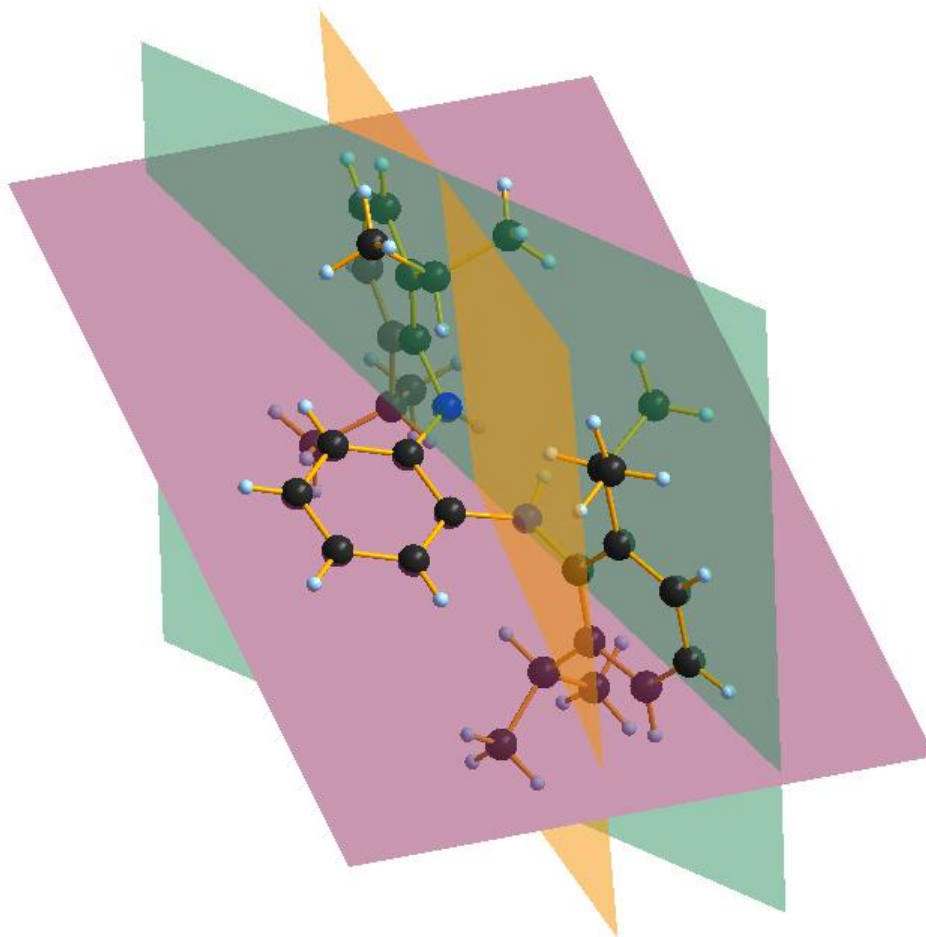
Respecto a los ángulos de torsión que presentan ambos ligantes, el valor oscila entre los  $90^\circ$  (tabla 4). **L1** presentan dos planos en posición ortogonal y quedan dos sustituyentes del anillo de la *o*-fenilendiamina en un mismo plano y la *o*-fenilendiamina en otro. A diferencia del **L2** donde los sustituyentes al anillo de la *o*-fenilendiamina y la *o*-fenilendiamina misma, se encuentran en tres diferentes planos (figuras 34 y 35).

**Tabla 4.**Ángulos de torsión (°) del **L1** y **L2**.

<b>Compuest o</b>	<b>Átomos</b>	<b>Ángulos (°)</b>
<b>L1</b>	C2-N1-C9-C14	-97.4
	C2-N1-C9-C10	82.0
	C7-N8-C17-C22	87.3
	C7-N8-C17-C18	-91.8
<b>L2</b>	C8-N7-C6-C1	-91.4
	C8-N7-C6-C5	92.9
	C13-N14-C15-C20	76.3
	C13-N14-C15-C16	-108.1



**Figura 34.** Planos en la estructura molecular de la *N,N'*-2,6-dimetilfenil-*o*-fenilendiamina (**L1**).



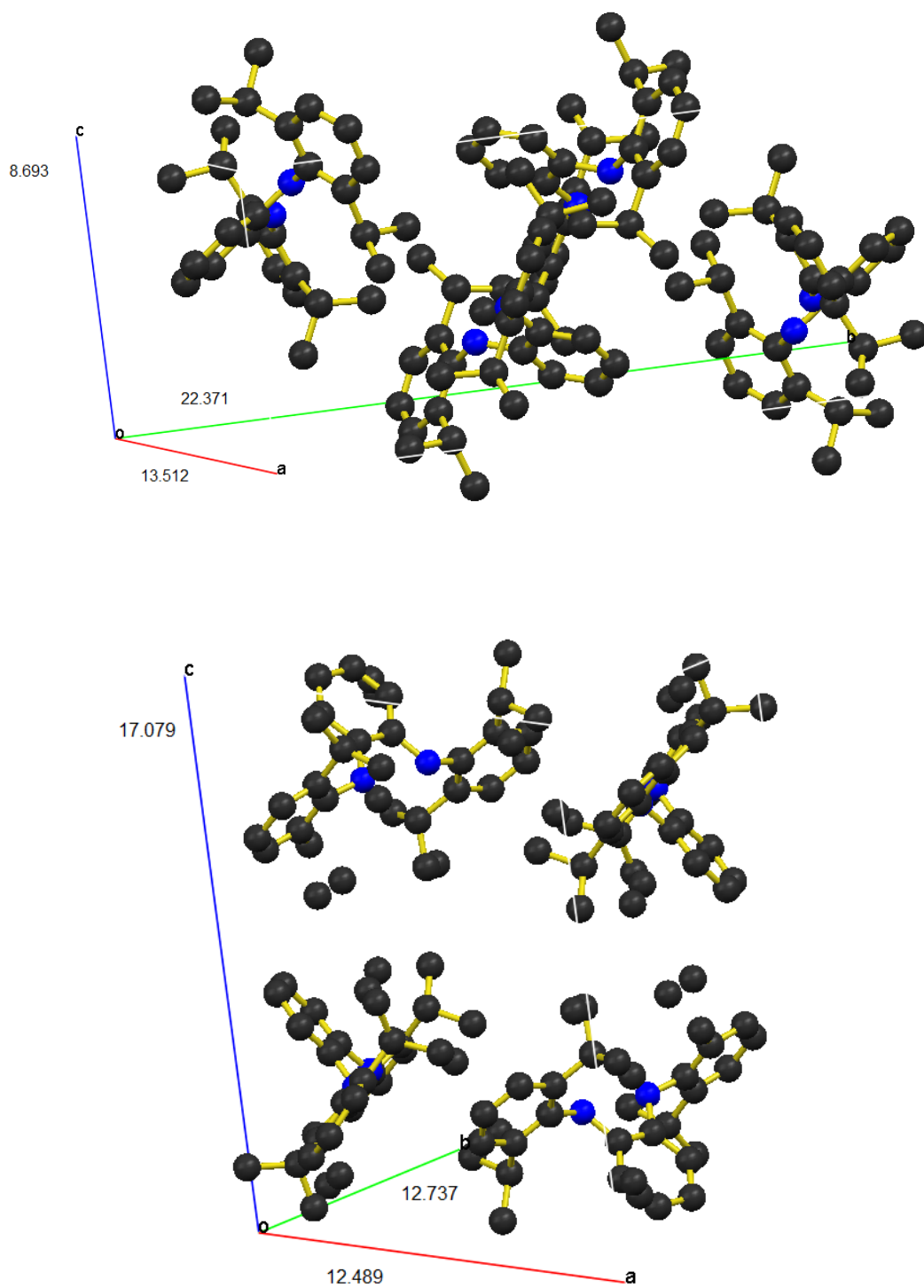
**Figura 35.** Planos en la estructura molecular de la *N,N'*-2,6-diisopropilfenil-*o*-fenilendiamina (**L2**).

Un aspecto muy importante a mencionar es el dimorfismo (propiedad de un material de existir en dos diferentes formas cristalinas) presente por el ligante **L2**. Lo anterior fue observado cuando se realizaba la purificación del ligante, mediante lavados con metanol frío. El ligante **L2** solubilizado por el



metanol frío se cristalizaba al momento de evaporar el disolvente, encontrando dos tipos de cristales en el fondo del recipiente.

Un cristal tiene forma de rombo y el restante cristaliza en placas delgadas; mediante la difracción de rayos-X de monocristal se aprecia cuatro moléculas dentro de la celda unidad, la diferencia entre ambos es la dimensión de celda como se observa en la figura **36**; es interesante encontrar este tipo de dimorfismo ya que no es común en ligantes orgánicos. Es importante recalcar que las estructuras de rayos-X de monocristal de los ligantes fenilendiaminas no han sido reportadas.



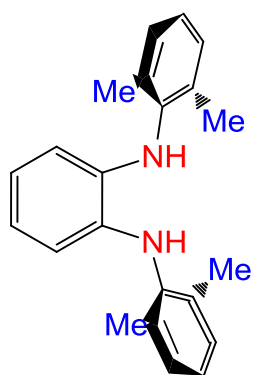
**Figura 36.** Dimensiones de celda unidad (Å) de los polimorfos del ligante L2.

#### 5.1.4. Análisis de los datos de IR de los ligantes L1 y L2

Los compuestos **L1** y **L2** muestran un pico en un rango de 3350 - 3360  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a la vibración del enlace N-H, encontrándose a un valor de 3356  $\text{cm}^{-1}$  para **L1** y 3352  $\text{cm}^{-1}$  para **L2**, en la figura **37** se comparan con datos de la literatura de grupos N-H (molécula **D**). En el espectro también se alcanzan a apreciar las bandas de absorción correspondientes a las deformaciones de los enlaces N-H, apareciendo en un rango de 1550-1560  $\text{cm}^{-1}$ , los picos de las vibraciones del enlace C-N aparecen a 1319  $\text{cm}^{-1}$  para **L1** y 1329  $\text{cm}^{-1}$  para **L2**, las cuales son valores análogos a la molécula **D** (1320  $\text{cm}^{-1}$ ).

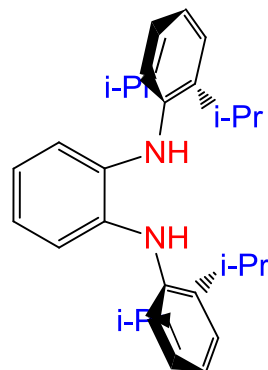
Por otra parte, refiriéndose a los sistemas aromáticos presentes en los compuestos **L1** y **L2** se observan las bandas de absorción para las vibraciones de los enlaces C-H y C-C, presentándose picos alrededor de los 2940 - 2960 y 1580 - 1600  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente.

Finalmente para ambos ligantes se aprecia un pico a 1441  $\text{cm}^{-1}$  causado por el enlace C-H de los sustituyentes metilo, además en **L2** se presenta los C-H de los isopropilos a 2926  $\text{cm}^{-1}$ , los valores antes mencionados son los esperados para este tipo de ligantes, así mismo los resultados nos contribuyen a realizar una caracterización completa .



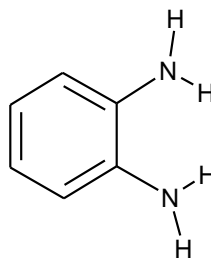
(1)

N-H 3356  $\text{cm}^{-1}$   
 C-N 1319  $\text{cm}^{-1}$   
 C=C aromático 1587  $\text{cm}^{-1}$   
 C-H aromático 2941  $\text{cm}^{-1}$



(2)

N-H 3352  $\text{cm}^{-1}$   
 C-N 1329  $\text{cm}^{-1}$   
 C=C aromático 1602  $\text{cm}^{-1}$   
 C-H aromático 2963  $\text{cm}^{-1}$



D

N-H 3354  $\text{cm}^{-1}$   
 C-N 1320  $\text{cm}^{-1}$   
 C=C aromático 1602  $\text{cm}^{-1}$   
 C-H aromático 2966  $\text{cm}^{-1}$

Figura 37. Bandas de IR para L1, L2 y D.

## 5.2. Caracterización de los análogos al carbeno derivados de los ligantes fenilendiaminas.

Una vez caracterizadas y elucidadas las estructuras de rayos-X de monocristal de los ligantes fenilendiaminas **L1** y **L2** se hicieron las reacciones para obtener análogos al carbeno.

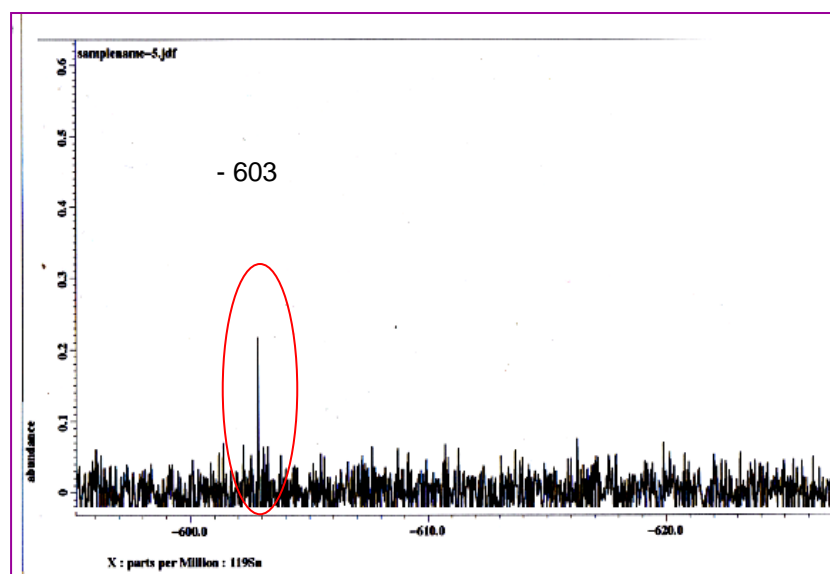
### 5.2.1. Análisis de los datos de RMN del compuesto **6**.

De la reacción de fenilendiamida **L1** con n-butil litio y dicloroestaño en condiciones anhidras se obtiene una solución amarilla oscura (figura **38**), la cual cambia de coloración a verde al paso del tiempo, esto es indicativo de la descomposición, debido a que el color negro corresponde al estaño en su estado elemental por lo que se asume que el producto no es estable y se descompone al poco tiempo de formarse.



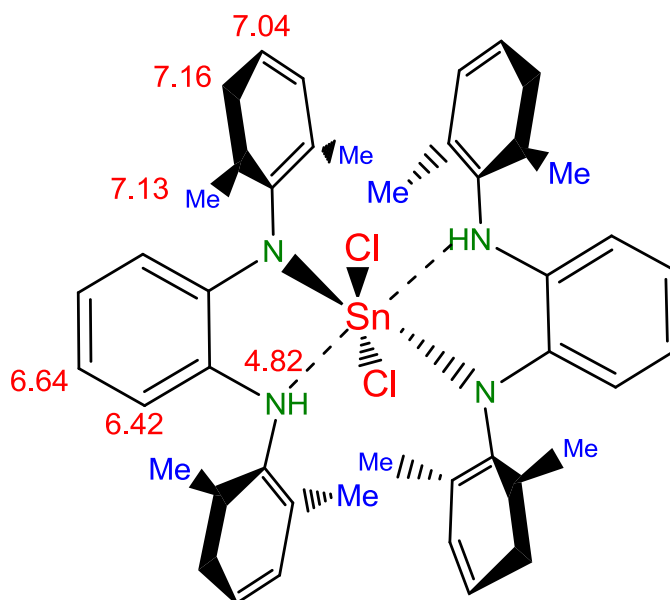
**Figura 38.** Coloración del compuesto **6**.

El espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  presenta un desplazamiento a frecuencias negativas ( $-603$  ppm) ver esquema **22**, observando en literatura esta frecuencia correspondería a un compuesto hexa o pentacoordinado<sup>58</sup> por lo cual se propone la estructura del esquema **23** donde se tiene el átomo de estaño coordinado con dos moléculas de ligante, este resultado difiere ya que se esperaba un desplazamiento alrededor de  $100 - 200$  ppm característico de un estaño tricoordinado, con el resultado observamos que los ligantes fenilendiaminas no son adecuados para formar complejos de estaño de bajo estado de oxidación .



**Esquema 22.** Desplazamientos [ppm] de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  en  $\text{C}_6\text{D}_6$  del compuesto **6**.

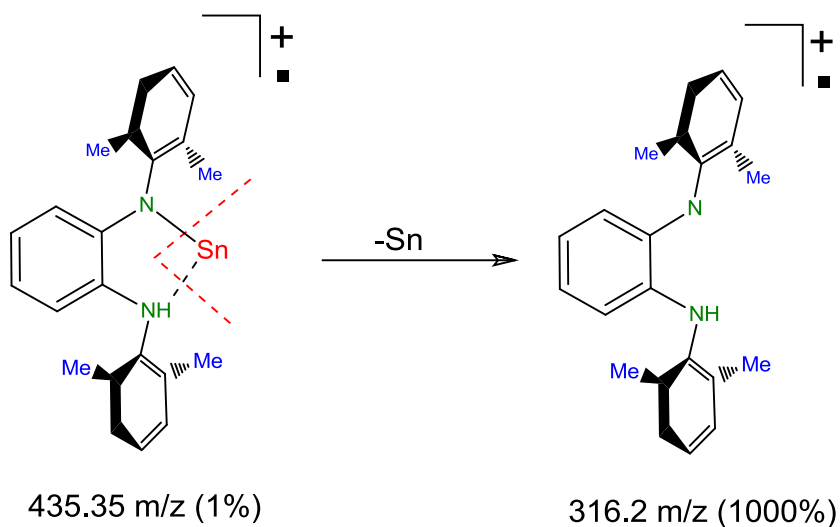
La  $^1\text{H}$  RMN del compuesto **6** se observan los desplazamientos para los protones aromáticos a frecuencias más altas comparándolas con los desplazamientos de **L1**, provocado por la coordinación del átomo de estaño. Una señal que integra para un protón N-H a 4.82 ppm evidencia que el ligante solo pierde un protón. (Esquema 23)



**Esquema 23.** Desplazamientos [ppm] de RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{C}_6\text{D}_6$  para el compuesto **6**.

### 5.2.2. Análisis de los datos de masas del compuesto 6.

Se observó el ion molecular correspondiente al ligante coordinado con un átomo de estaño con una abundancia mucho menor al ion molecular del ligante **L1**, observamos la fragmentación en el esquema **24**. Con esta técnica no fue posible observar el estaño hexacoordinado, pudiera ser debido a la baja estabilidad de la molécula.



**Esquema 24.** Fragmentos del compuesto **6**.

Se realizó la reacción del ligante fenilendiamina **L2** con  $\text{GeCl}_2$  dioxano, observando una descomposición instantánea, también se obtuvo el espectro de  $^1\text{H}$  RMN de la reacción con fenilendiamida **L2** y dicloroestaño, observando una



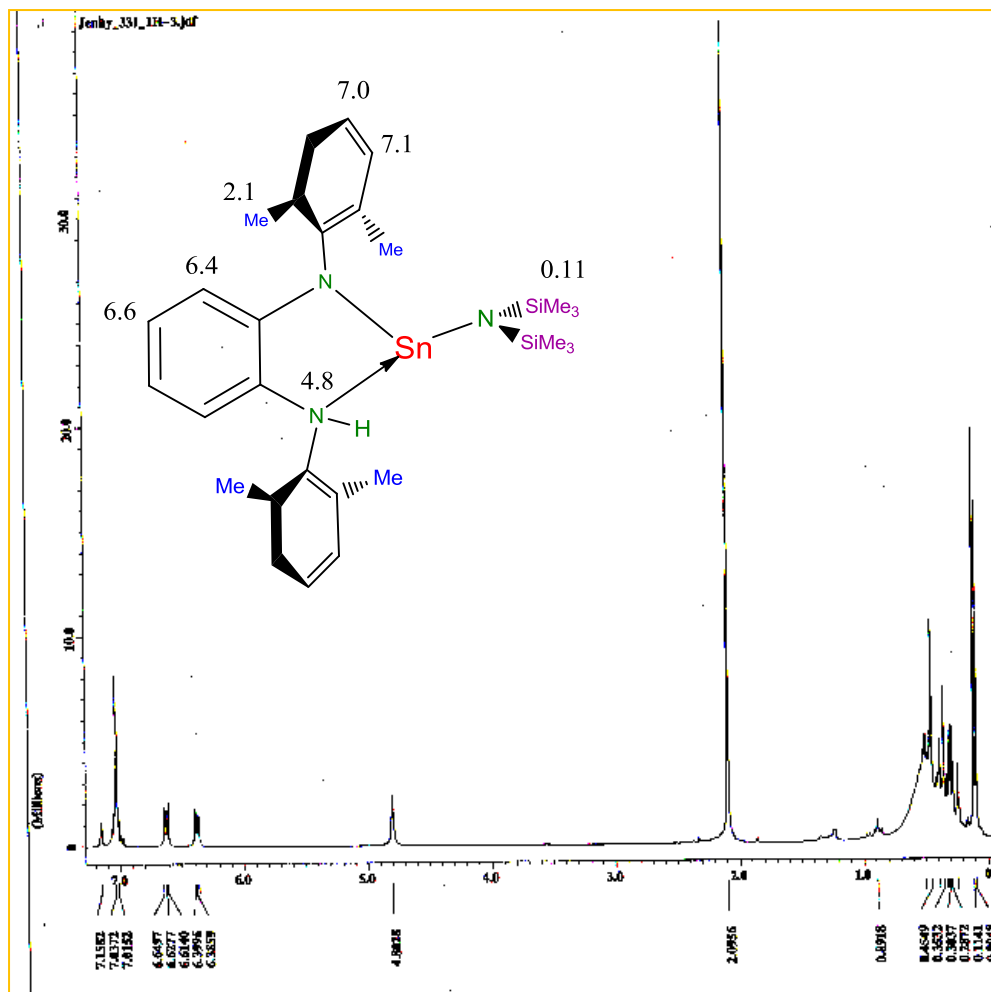
gran cantidad de desplazamientos que dificultaban la asignación de las señales al compuesto, por lo anterior fueron descartadas estas reacciones.

### 5.2.3. Caracterización de los complejos resultantes de la reacción de transaminación del compuesto $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$

Como ya se señaló en el capítulo 4, algunos análogos al carbeno derivados de fenilendiaminas, fueron preparados a partir de la reacción de transaminación del compuesto  $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ . Se reportaron las mismas condiciones de reacción para el **L1** y **L2**, los productos de reacción se estudiaron por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{119}\text{Sn}$ .

#### 5.2.3.1. Análisis del espectro de RMN de $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ , $^{119}\text{Sn}$ del complejo 7.

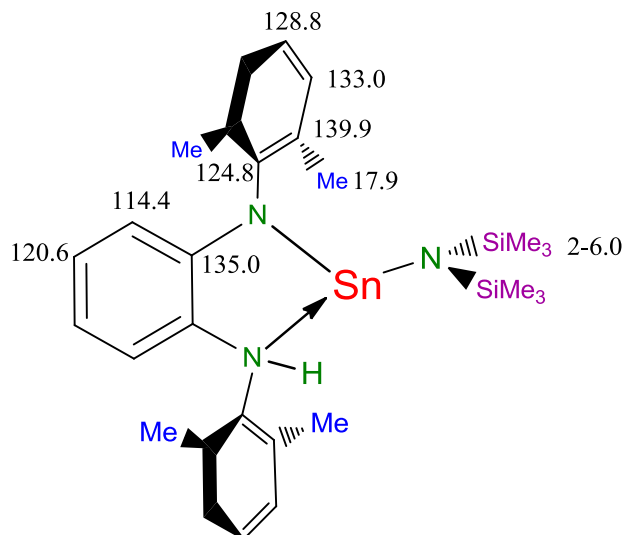
El espectro de protón mostró cuatro señales como se muestran en el esquema **25**, en la zona aromática, un quintuplete que integraría para los seis protones de los anillos sustituyentes a la *o*-fenilendiamina, y se encuentran dos dobles dobles a 6.6 y 6.4 ppm que integran para los cuatro protones de la *o*-fenilendiamina, también se observa un singulete a 4.8 ppm que integra para un protón de N-H semejante al resultado de la reacción del ligante **L1** con  $\text{SnCl}_2$ , también, muestra la señal del singulete de protones metilos a 2.1 ppm, pero también se logra apreciar varias señales en la zona alifática correspondientes a los metilos del  $\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2$ .



**Esquema 25.** Desplazamientos [ppm] de RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{C}_6\text{D}_6$  del compuesto **7**.

El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  muestra nueve señales (esquema **26**): a 17.9 ppm correspondiente al carbono de los grupos metilo, a frecuencias altas se observan las señales para los carbonos aromáticos con desplazamientos

similares al de **L1**. Señales no muy bien definidas aparecen a 2-6.0 ppm, las cuales corresponderían a los metilos enlazados al silicio.

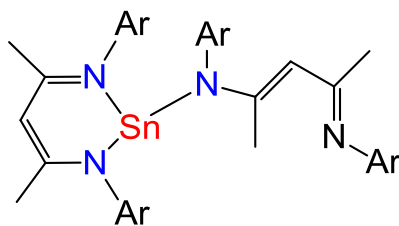


**Esquema 26.** Desplazamientos [ppm] de RMN de  $^{13}\text{C}$  en  $\text{C}_6\text{D}_6$  del compuesto **7**.

En el espectro de  $^{119}\text{Sn}$  RMN aparecen dos desplazamientos a -137.5 y -139.7 ppm, estas señales son diferentes al desplazamiento del reactivo de estaño, el cual presenta un desplazamiento a 766 ppm. La comparación de los espectros de **7** con compuesto **E** ( $^{119}\text{Sn}$   $\delta$  - 246 ppm, esquema **27**), con un estaño tricoordinado, se deduce que el compuesto presenta una coordinación del Sn con tres átomos de nitrógeno, esto es interesante ya que esperábamos que el reactivo  $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  perdiera un grupo  $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  y que el producto solo presentara la coordinación con los nitrógenos del ligante **L1** con esto una

vez más observamos que los ligante fenilendiaminas no presentan estabilidad para formar complejos de estaño con bajo estado de oxidación.

**E** - 246 ppm

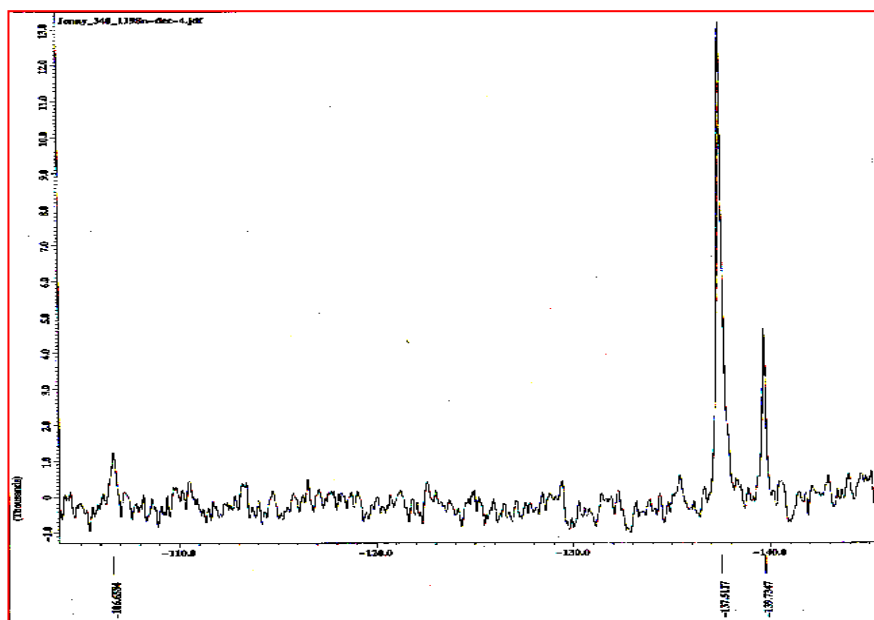


Ar: 2,6-i-Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>

**Esquema 27.** Desplazamientos [ppm] de RMN de <sup>119</sup>Sn del compuesto

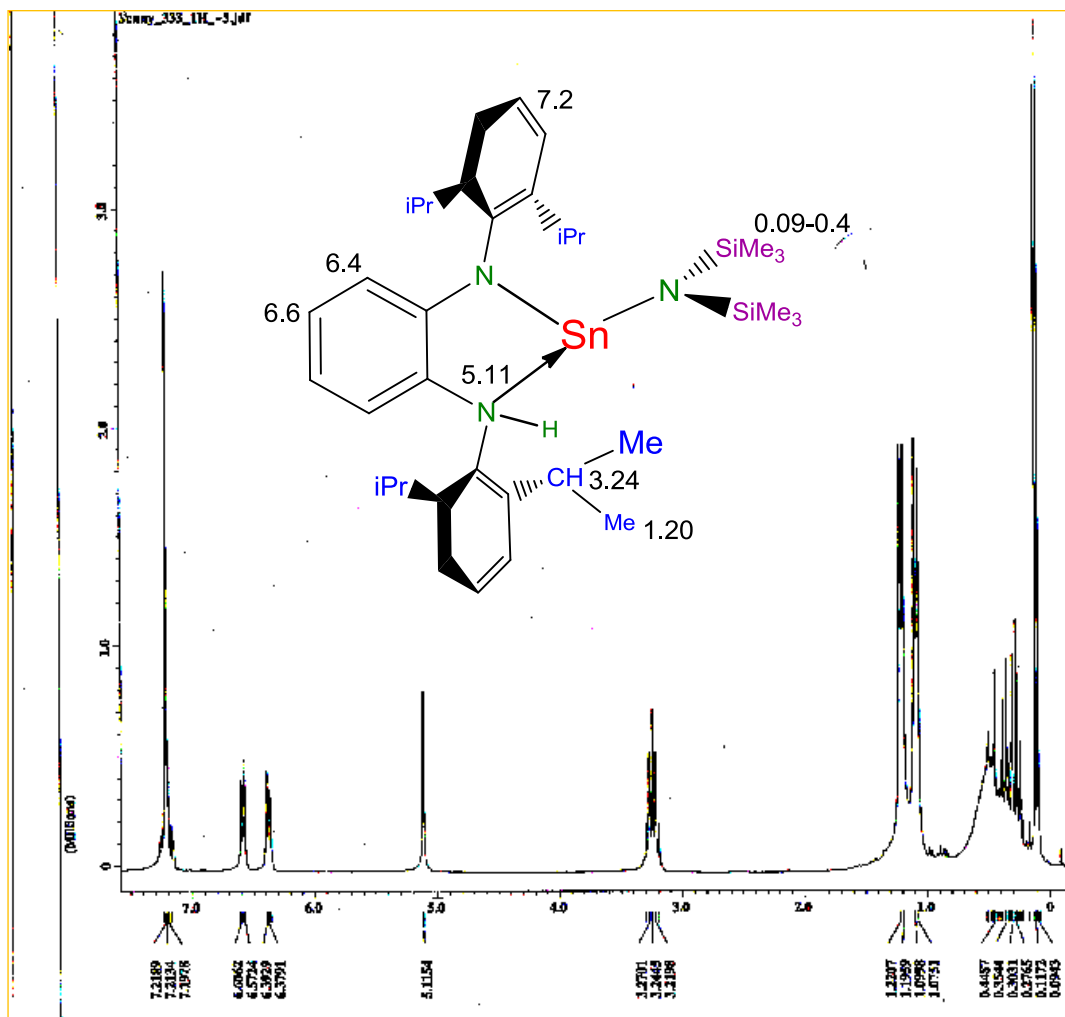
**E.**

La presencia de dos señales de <sup>119</sup>Sn nos refiere que la molécula se encuentra en una coordinación con el nitrógeno que perdió el protón y el nitrógeno que no lo perdió como se muestra en la figura **39**.



**Figura 39.** Desplazamientos [ppm] de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  en  $\text{C}_6\text{D}_6$  del compuesto **7**.

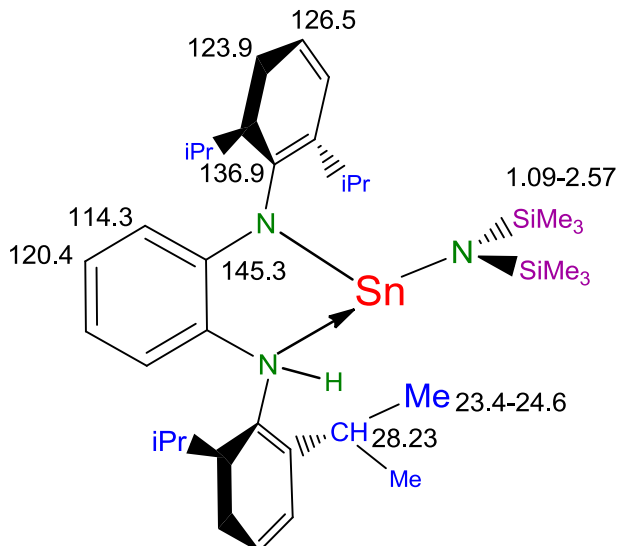
El espectro de RMN de  $\text{H}^1$  para el compuesto **8** derivado del **L2**, presenta siete señales (esquema **28**): en la zona aromática se aprecian tres señales un singulete a 5.11 ppm el cual corresponde a N-H que integra para un protón, en la zona alifática aparecen las señales de un hepteto a 3.24 ppm y a 1.20 ppm un doblete. A demás, los metilos de los grupos Si-Me aparecen en 0.09 – 0.4 ppm, desplazamientos semejantes al compuesto **7**.



**Esquema 28.** Desplazamientos [ppm] de RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{C}_6\text{D}_6$  del compuesto **8**.

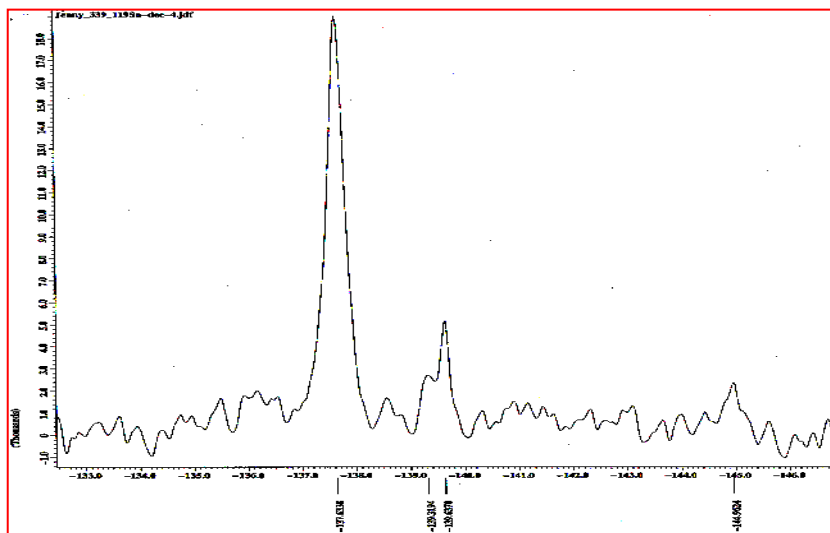
En RMN de  $^{13}\text{C}$  del compuesto **8** muestra diez señales (esquema **29**), el singulete de los metinos a 28.23 ppm, a 23.4 y 24.6 ppm el doblete de los metilos y los desplazamientos de los carbonos aromáticos a frecuencias altas. También se observan varias señales de 1.09 a 2.57 ppm los cuales

corresponderían a los carbonos de los metilos que se encuentran enlazados al átomo de silicio.



**Esquema 29.** Desplazamientos [ppm] de RMN de  $^{13}\text{C}$  en  $\text{C}_6\text{D}_6$  del compuesto **8**.

El espectro de  $^{119}\text{Sn}$  RMN mostró dos señales - 137.63 y - 139.63 ppm semejantes a los desplazamientos del compuesto **7** (figura **40**), lo cual nos evidencía la presencia de un estaño tricoordinado y a su vez la coordinación con los dos nitrógenos del ligante fenilendiamina.



**Figura 40.** Desplazamientos [ppm] de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  en  $\text{C}_6\text{D}_6$  del compuesto **8**.

En la figura **41** podemos observar la coloración de los análogos **7** y **8** en solución del disolvente.



**Figura 41.** Coloración de los compuestos **7** (izquierda) y **8** (derecha).



Se llevo acabó la reacción del ligante **L1** con  $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ , como se mencionó en la sección experimental, de esta metodología, se logró obtener cristales incoloros los cuales se les determino el punto de fusión, observando el resultado es semejante al del ligante ( $144\text{ }^\circ\text{C}$ ) evidenciando que la base utilizada no fue suficiente para desprotonar el ligante, debido a esto fue descartada la reacción.

De las reacciones realizadas con los ligantes fenilendiminas fue prácticamente imposible obtener un complejo de Sn (II) con la caracterización completa, solo se logró determinar la resonancia de estos análogos al carbeno, esto es debido a la gran inestabilidad de los compuestos. El producto de reacción en solución reacciona con la humedad y aire provocando casi instantáneamente su descomposición, provocando un cambio en la coloración de naranja a verde oscuro, indicado la presencia de estaño elemental.

### **5.3. Discusión de resultados de los ligantes Oxamidas.**

#### **5.3.1. Datos de RMN de las oxamidas L3 y L4**

La caracterización en solución fue realizada por RMN; el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del ligante **L3** mostró una señal a frecuencias altas en  $8.89\text{ ppm}$  que integra para dos protones NH, otra en  $7.15\text{ ppm}$ , señal de multiplete que integra para cinco protones (H4 y H5) y una señal singulete a  $2.27\text{ ppm}$  que

integra para doce protones de los metilos. El ligante **L4** presenta una señal a frecuencias altas 8.89 ppm que integra para dos protones del NH, otras en 7.24 ppm señal doble que integra para cuatro protones (H4), un triplete a 7.22 ppm estas dos señales correspondientes a los protones aromáticos y a campos altos podemos ver los desplazamientos de los protones metinos a 3.08 ppm y metilos en 1.24 ppm en este caso de los isopropilos. (Figuras 42 y 43)

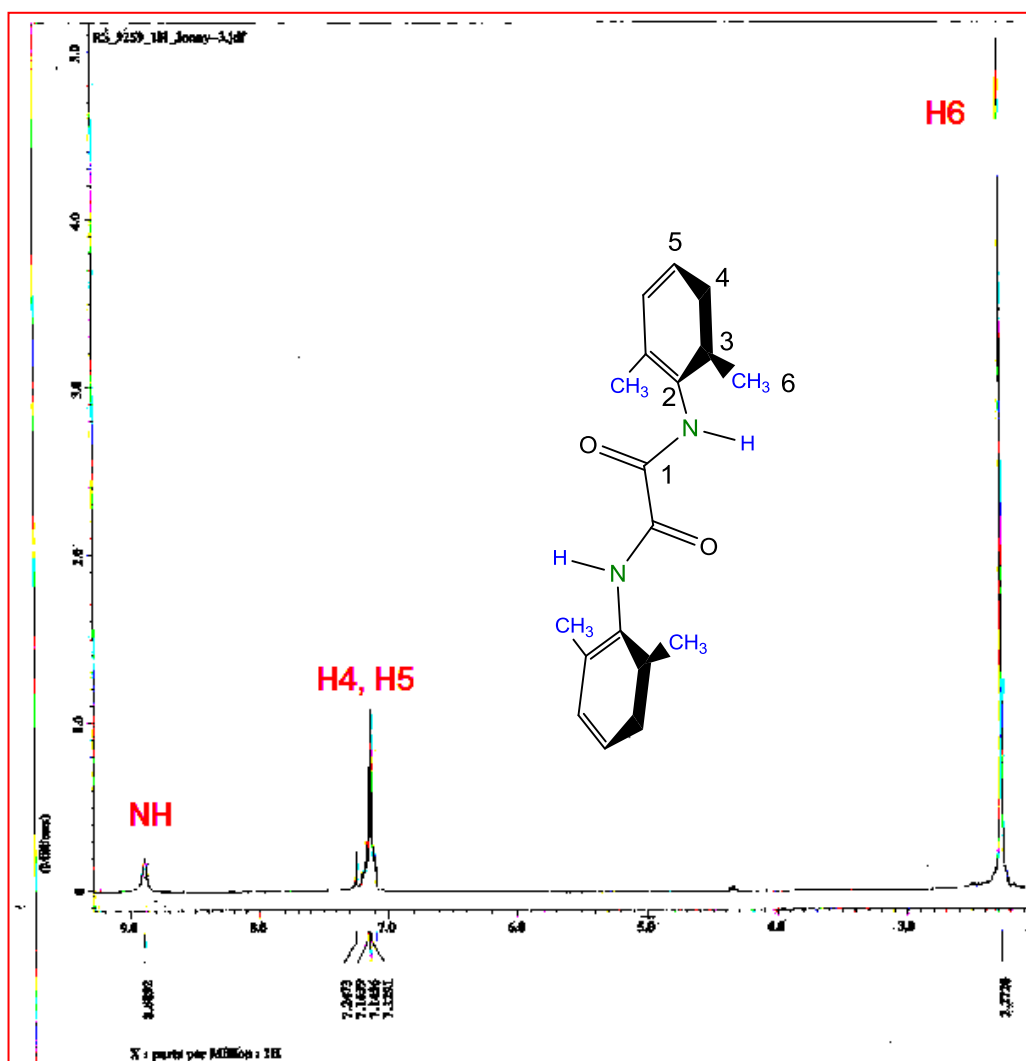


Figura 42. Espectro  $[\delta, \text{ppm}]$  de RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  para el ligante **L3**

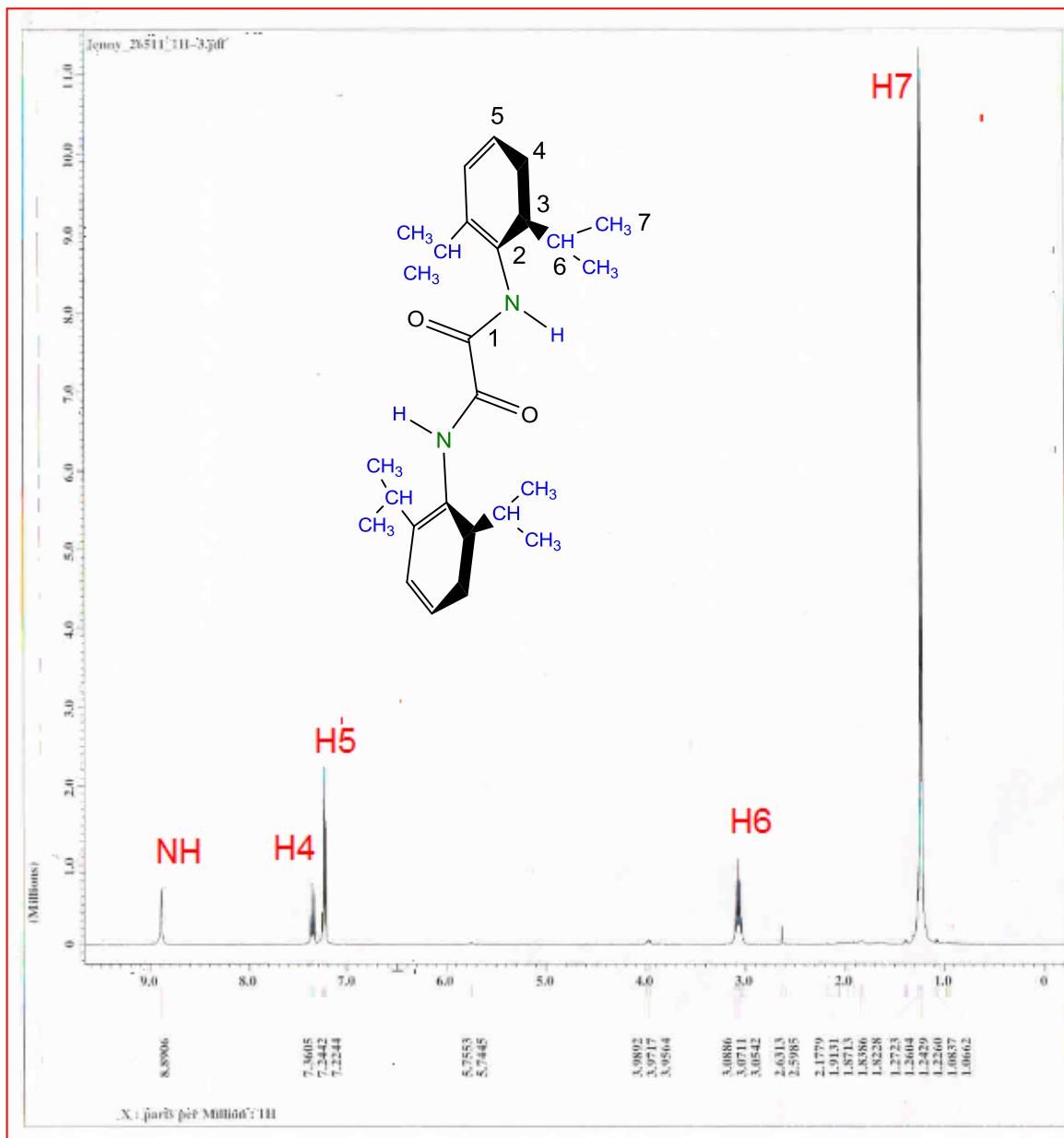
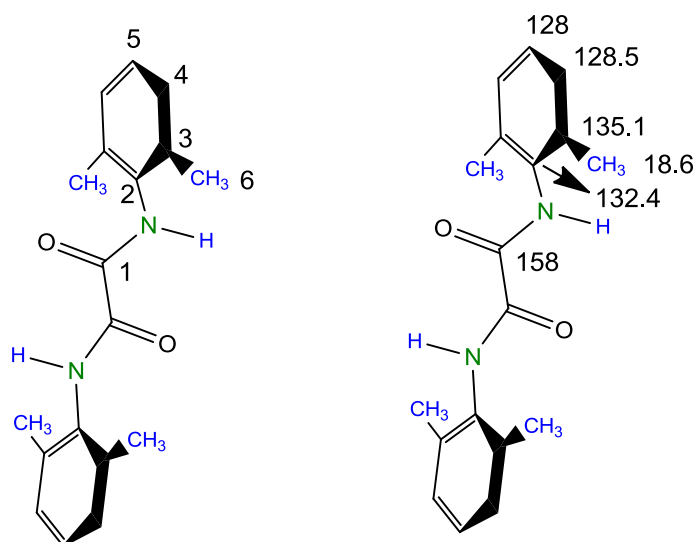


Figura 43. Espectro [δ, ppm] de RMN de <sup>1</sup>H en CDCl<sub>3</sub> para el ligante L4

El espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN para el ligante **L3** muestra una señal a frecuencias altas del carbono del carbonilo a 158.17 ppm y a frecuencias bajas podemos observar la señal del carbono de los metilos (C6). Esquema **30**

Un experimento HETCOR nos permitió observar la correlación de H4 y H5 con los correspondientes desplazamientos de C4 y C5 los cuales se encuentran traslapados.

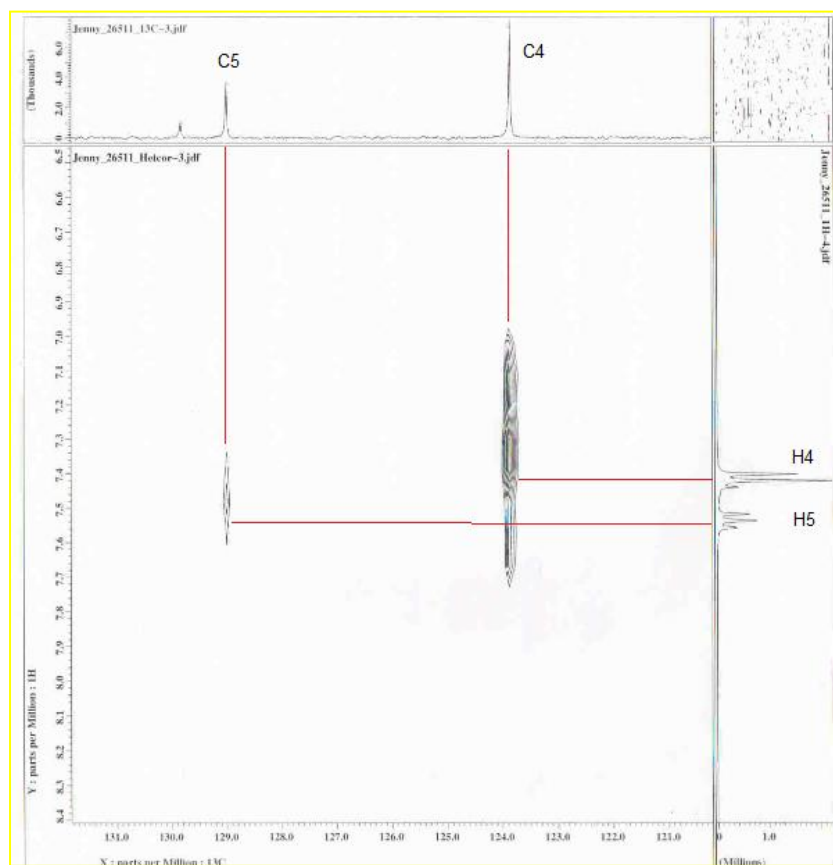


**Esquema 30.** Estructura de ligante **L3** y desplazamientos [ppm] de RMN de  $^{13}\text{C}$  en  $\text{CDCl}_3$ .

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del ligante **L4** se observaron seis señales de los carbonos aromáticos [145.86 ( $\text{C}_{\text{cuaternario}}$ , C2), 129.83 ( $\text{C}_{\text{cuaternario}}$ , C3),

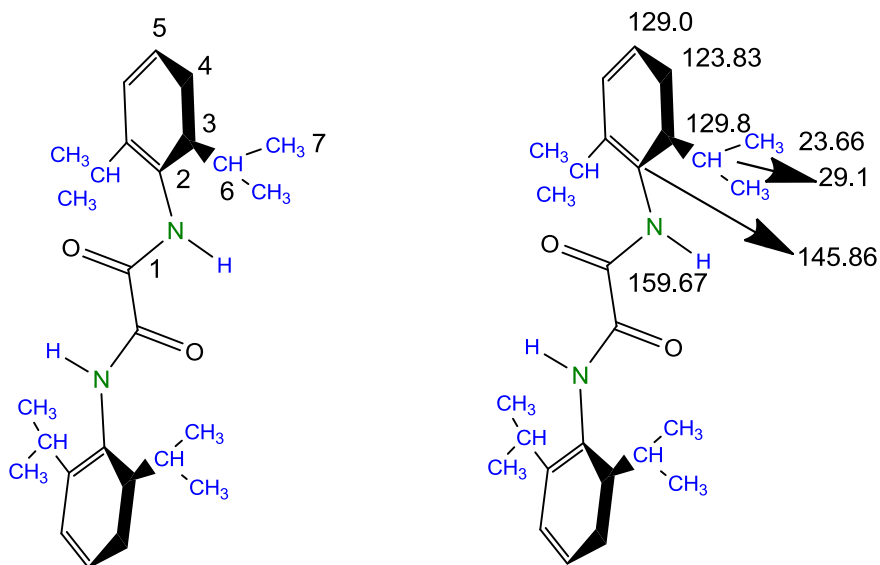
123.83 (C4), 129.0 (C5), 29.17 (C6), 23.66 (C7)], y el desplazamiento del carbono del carbonilo a 159.67 ppm. Esquema **31**

Experimentos HETCOR y COSY permitieron una asignación inequívoca de los desplazamientos de carbón y protón del ligante **L4** (Figura **44**).



**Figura 44.** Espectro HETCOR para el ligante **L4**.

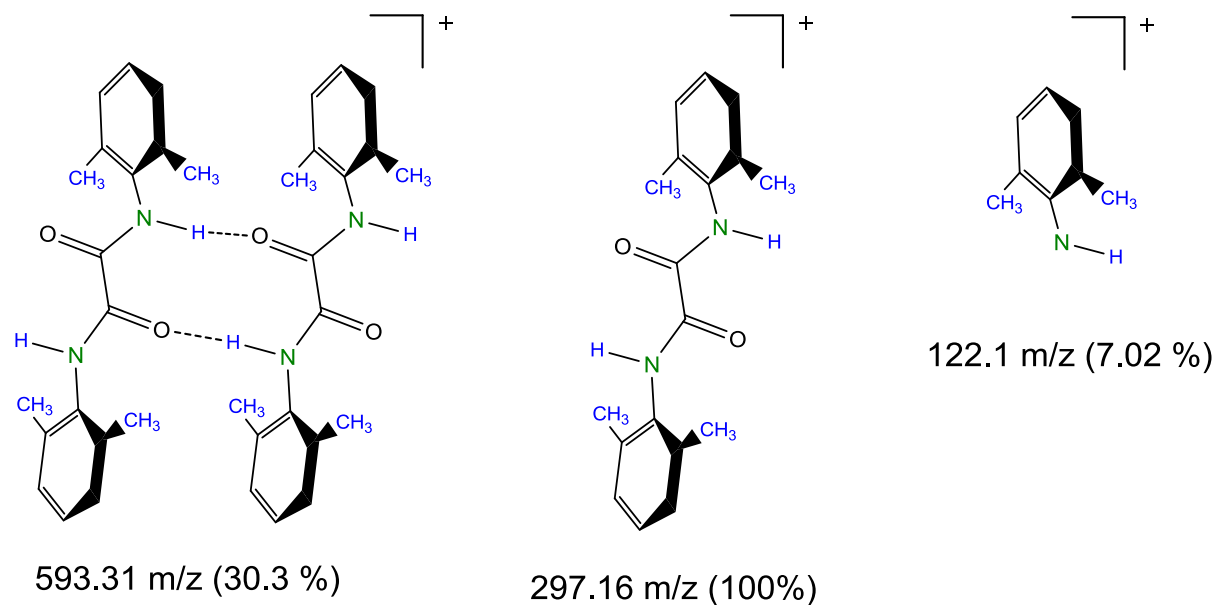
En el espectro HETCOR se puede observar la correlación de C4 y C5 con las señales de sus protones, para C5 corresponde la señal del triplete de los protones aromáticos.



**Esquema 31.** Estructura de ligante **L4** y desplazamientos [ppm] de RMN de  $^{13}\text{C}$  en  $\text{CDCl}_3$ .

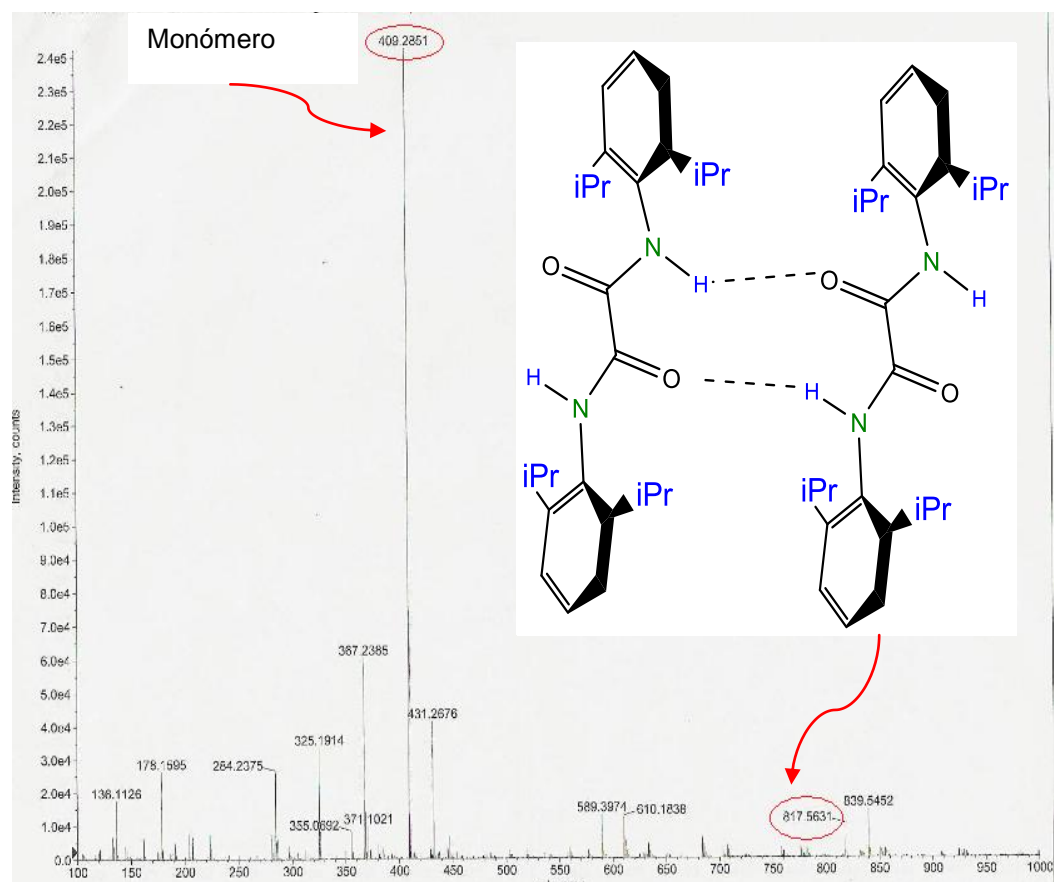
### 5.3.2. Ion molecular y fragmentación de ligante **L3** y **L4**

En el espectro de masas del ligante **L3** se observa el pico base de 297.16 m/z (100%) y un fragmento a 593.31 m/z (30.3%) correspondiente a dos moléculas de ligante lo cual permite visualizar las interacciones entre los ligantes mediante los puentes de hidrógeno formados por: el protón unido al nitrógeno con el oxígeno del carbonilo de otro ligante, esto se aprecia mejor en el esquema **32**.



**Esquema 32.** Fragmentos moleculares para el ligante **L3**.

En el espectro de masas del ligante **L4** observamos el mismo comportamiento del ligante **L3** donde aparece un fragmento a 817.56 m/z correspondiente a dos moléculas del ligante **L3**, evidenciando también las interacciones intramoleculares de estos ligantes, esto lo podemos observar en la figura **45**.



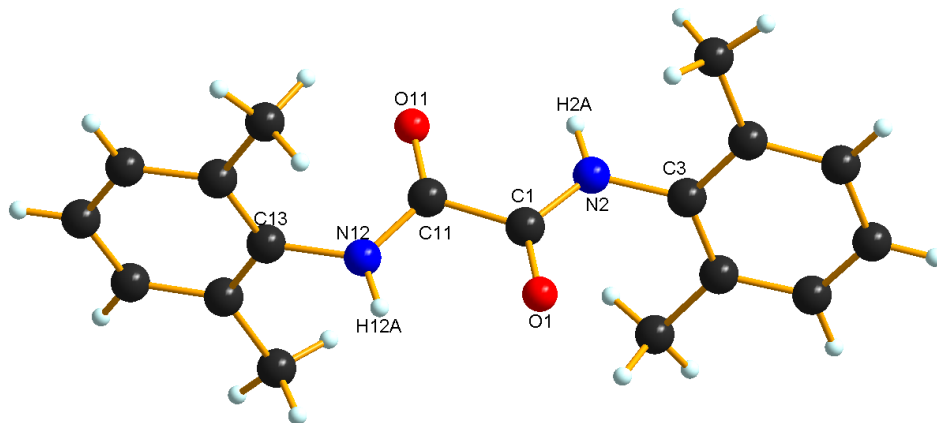
**Figura 45.** Espectro de masas para el ligante **4**.

### 5.3.3. Análisis de los datos de difracción de rayos-X de monocristal del ligante **L3** y **L4**.

Las estructuras en estado sólido de los ligantes **L3** y **L4** (figuras **46** y **48**) obtenidas de difracción de rayos-X presentan el sistema cristalino ortorrómbico. Una conformación *trans* de la oxamida, favorecida por los puentes de hidrógeno formado entre el oxígeno del carbonilo con el hidrógeno N-H vecino. También podemos ver que las estructuras se encuentra en un solo plano de la oxamida

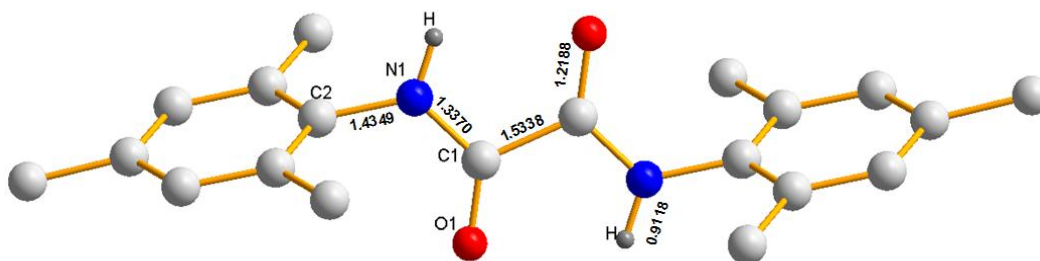


este comportamiento es análogo a la estructura reportada **F** (figura 47); en donde el carbono del carbonilo, el nitrógeno y el carbono *ipso* presenta una geometría trigonal plana, lo que indica que la molécula presenta un plano entre estos átomos.

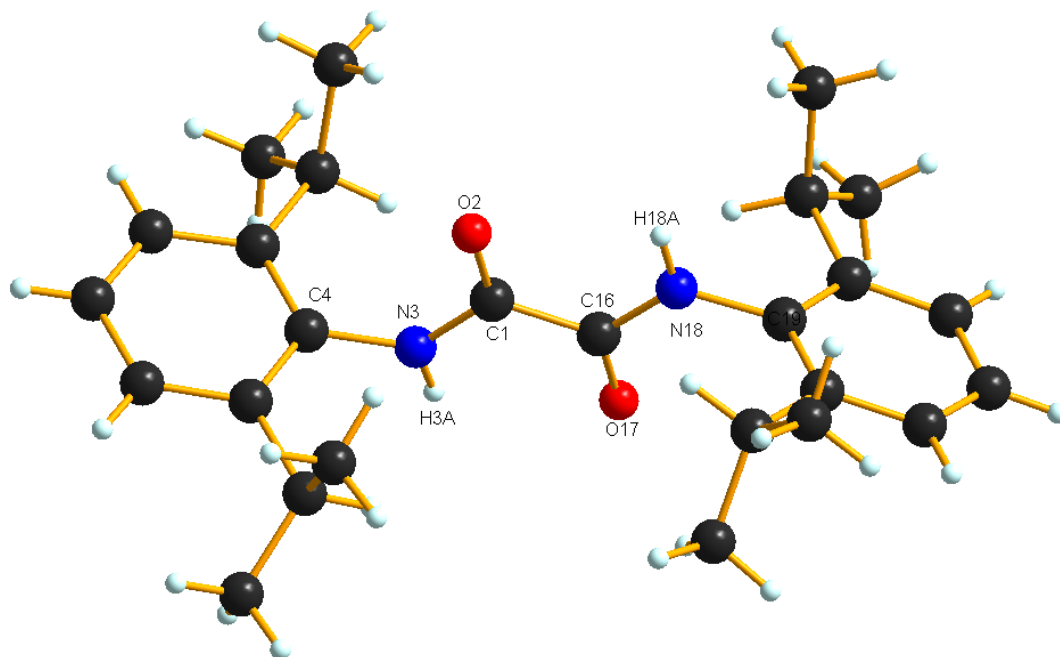


**Figura 46.** Estructura de rayos-X del ligante **L3**.

En el ligante **L3** (figura 48), las longitudes de enlace de C3-N2 1.411, C1-N2 1.326 y N2-H2 0.861 son semejantes a la oxamida reportada **F**.<sup>59</sup>



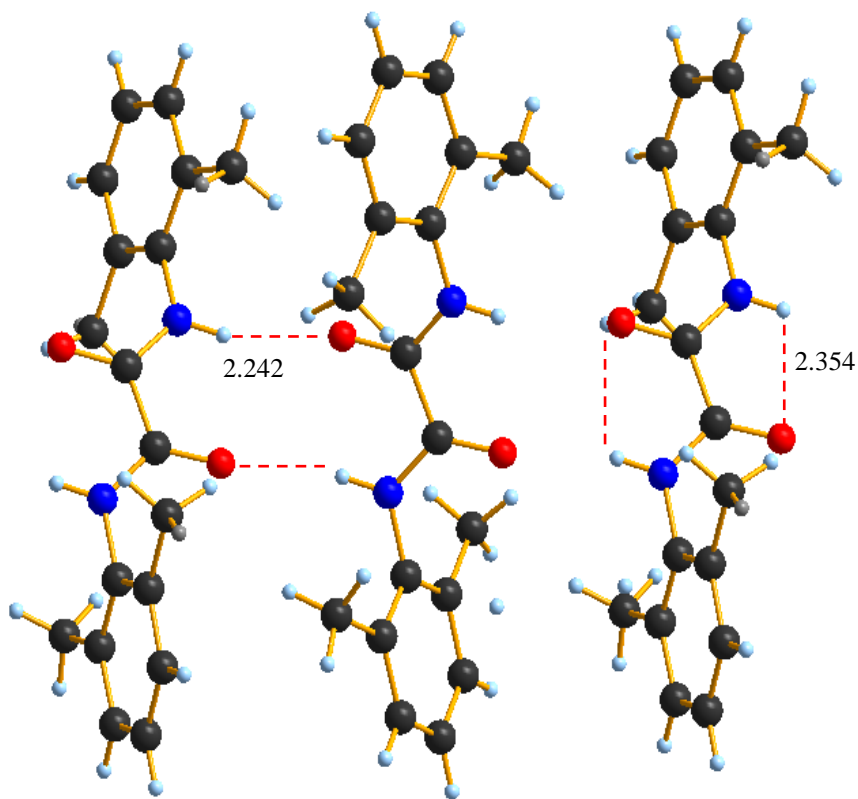
**Figura 47.** Longitudes de enlace (Å) del ligante **F**.



**Figura 48.** Estructura de rayos-X del ligante **L4**.

Un aspecto importante observado por rayos-X son las interacciones intermolecular e intramolecular de puentes de hidrógeno formados, entre el oxígeno del carbonilo con el hidrógeno del nitrógeno. Este arreglo permite la formación de cadenas de ligante como se había mencionado en la sección de masas.

La interacción intramolecular con el protón N-H de la oxamida con el oxígeno del carbonilo da lugar a un anillo de cinco miembros [O-C-C-N-H], la distancia del puente de hidrógeno es de 2.354 Å para el ligante **L3** como se observa en la figura **49**.



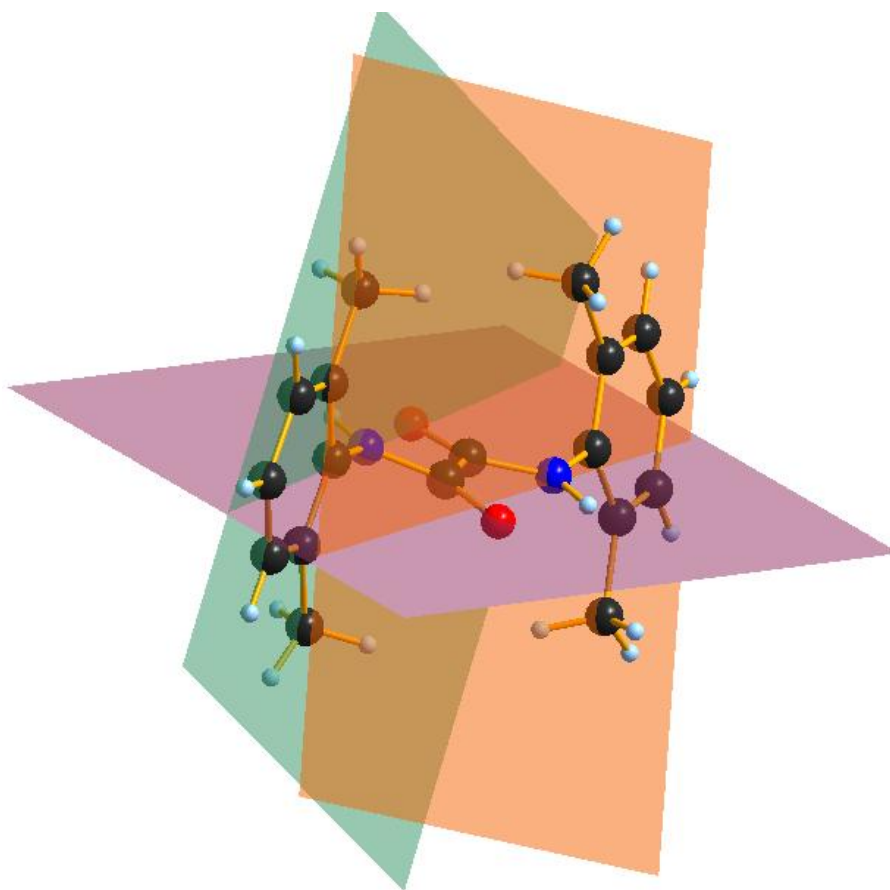
**Figura 49.** Interacción intermolecular e intramolecular del ligante **L3**.

**Tabla 5**

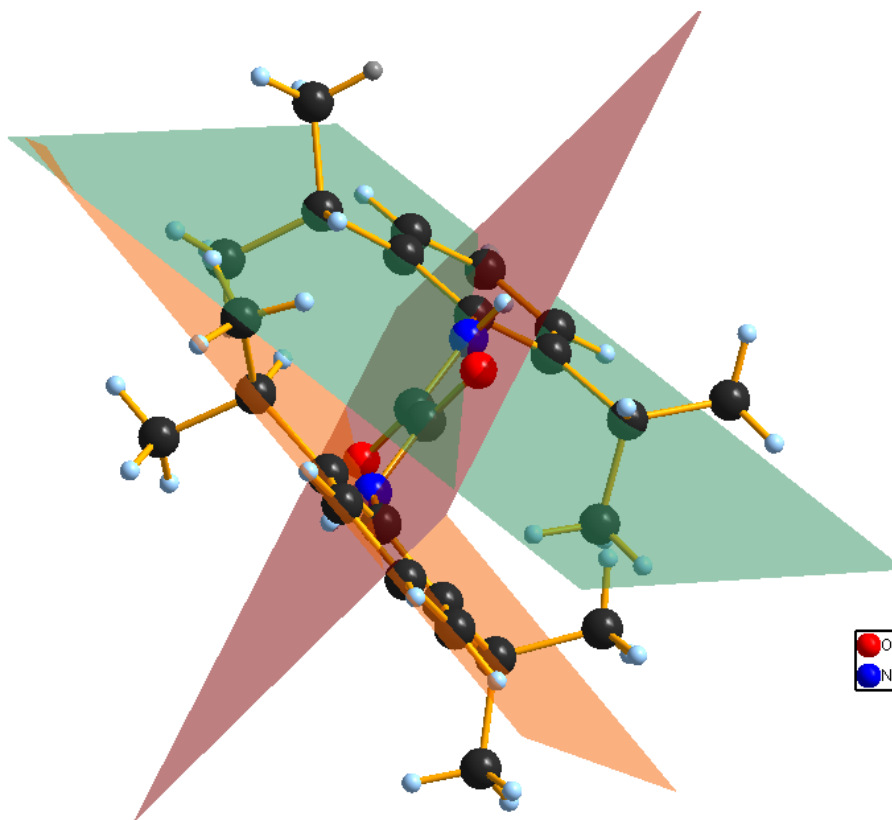
Ángulos (°) de enlace de **L3** y **L4**.

<i>Compuesto</i>	<i>Ángulos (°)</i>	
<b>L3</b>	C13-N12-H12	118.345
	N12-C11-C1	114.6(3)
	C11-C1-N2	115.0(3)
	O1-C1-N2	123.8(3)
<b>L4</b>	C4-N3-H3	117.1
	N3-C1-C16	115.4(5)
	C1-C16-N18	116.3(5)
	O17-C16-N18	119.8(5)

En la figura 50 y 51 se observa claramente el plano de la oxamida de los ligantes **L3** y **L4** favorecido por los puentes de hidrógeno. En las estructuras, muestran los planos de los anillos aromáticos no son completamente paralelos, esto debido a los ángulos de enlace de los átomos de la oxamida (tabla 5).



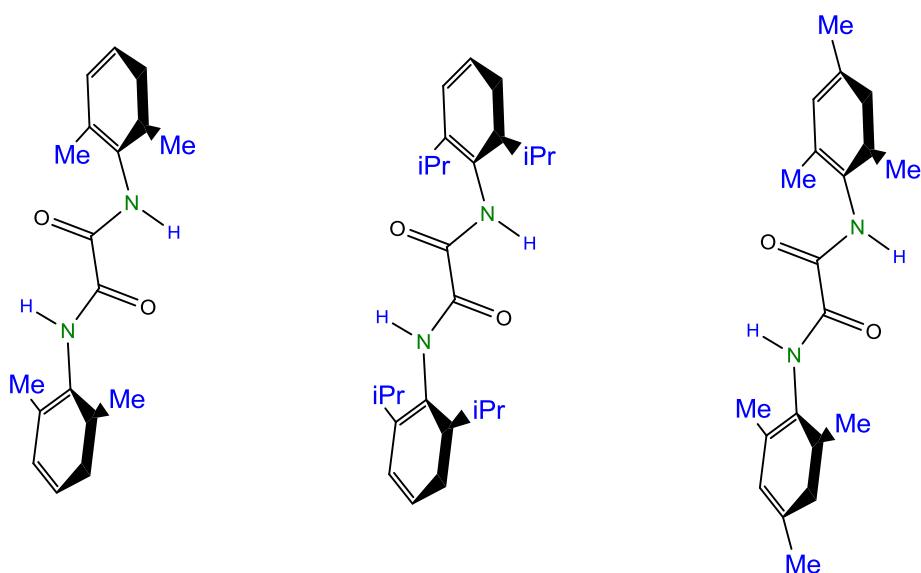
**Figura 50.** Planos de oxamida del ligante **L3**.



**Figura 51.** Planos de oxamida del ligante **L4**.

#### 5.3.4. Análisis de IR del ligante **L3** y **L4**.

Del análisis de IR de los ligantes **L3** y **L4** se observan las bandas esperadas de estiramiento de N-H de las oxamidas alrededor de los 3200 a 3300  $\text{cm}^{-1}$  semejante al compuesto **F** que presenta la banda N-H a 3345  $\text{cm}^{-1}$ ,<sup>59</sup> así mismo las bandas del estiramiento del doble enlace C=O a 1660  $\text{cm}^{-1}$  ejemplificado en el esquema **33**.



**(L3)**

N-H 3293  $\text{cm}^{-1}$

C=O 1664  $\text{cm}^{-1}$

C-H aromático 2962  $\text{cm}^{-1}$

**(L4)**

N-H 3225  $\text{cm}^{-1}$

C=O 1663  $\text{cm}^{-1}$

C-H aromático 2964  $\text{cm}^{-1}$

**F**

N-H 3345  $\text{cm}^{-1}$

C=O 1686  $\text{cm}^{-1}$

**Esquema 33.** Bandas de IR para **L3**, **L4** y **F**.

#### 5.4. Caracterización de los análogos al carbeno derivados de oxamidas

Una vez que se caracterizaron y elucidaron las estructuras de rayos-X de los ligantes oxamidas **L3** y **L4**, se realizó la metodología para la obtención de los análogos al carbeno de Sn (II) y Ge (II), mediante la utilización de la sal de litio del ligante y el dicloroestaño.

#### 5.4.1. Datos de caracterización de RMN de los compuesto 9 y 10.

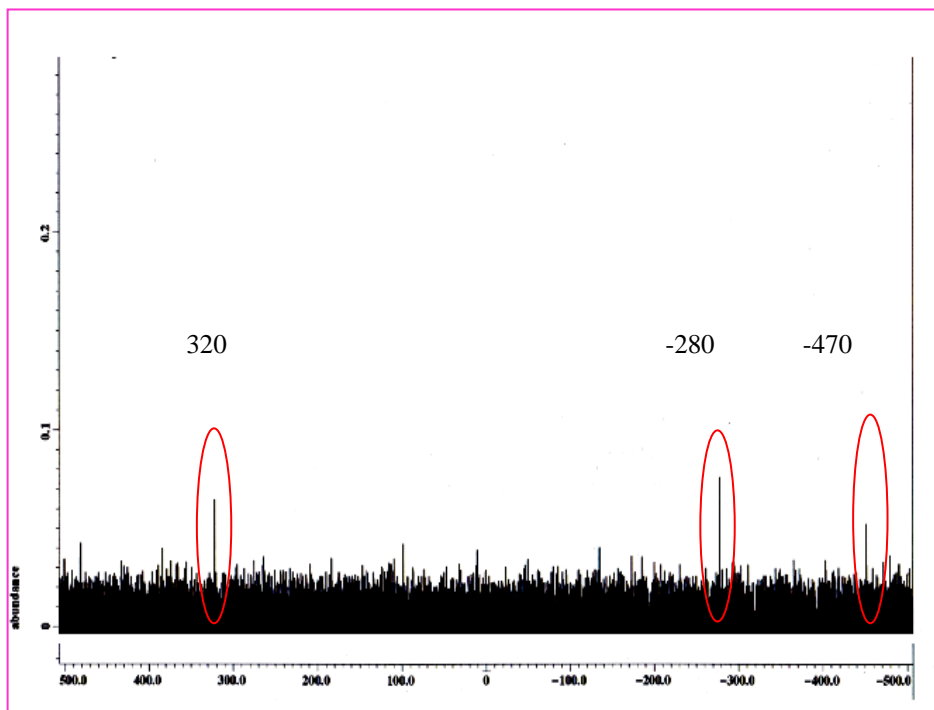
A continuación se muestra la coloración de los dos complejos de Ge (II) y Sn (II) (**9** y **10**) donde podemos observar en la figura **52**, el complejo de estaño presenta una coloración más intensa que el de germanio, cabe mencionar que debido a la baja estabilidad su descomposición fue evidenciada por el cambio de coloración llegando a un color blanco.



**Figura 52.** Coloración de los compuestos **9** (derecha) y **10** (izquierda).

El espectro RMN de  $^{119}\text{Sn}$  (acetona  $d_6$ ) para el compuesto (**10**) mostró tres desplazamientos a 320, - 280, - 470 ppm (figura **53**), esto evidenciando la presencia de tres átomos de estaño con propiedades magnéticas diferentes, debido a esto se propone la formación de una mezcla de dos compuestos, una estructura dinuclear (compuesto **10**) esquema **34** y la presencia de una

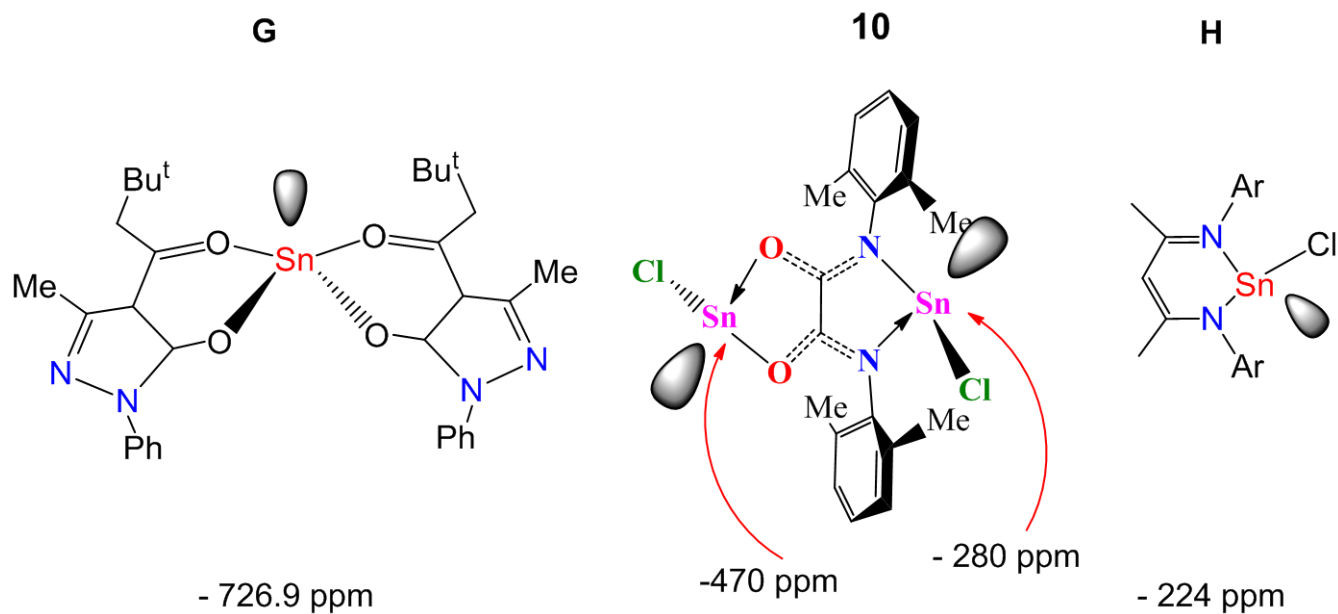
estructura mononuclear (compuesto **10a**) esquema **35** esta ultima resultado de la descomposición del complejo dinuclear **10**.



**Figura 53.** Espectro [ $\delta$ , ppm] de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  en acetona- $\text{d}_6$  para el compuesto **10**.

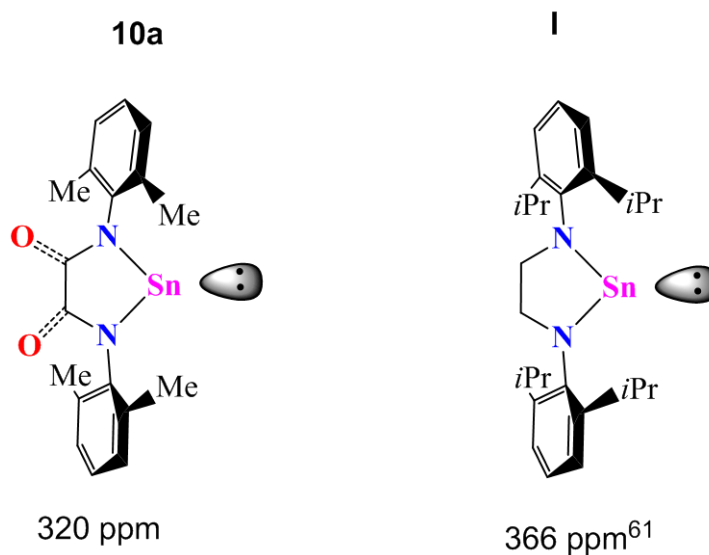
Para la estructura dinuclear (compuesto **10**) se asignan los siguientes desplazamientos: - 280 ppm corresponde a un estaño enlazado a los dos átomos de nitrógeno y a - 470 ppm a un estaño coordinado con los oxígenos de los carbonilos, esta asignación se hizo en base a los desplazamientos reportados Pettinari y Roesky en moléculas donde observamos la coordinación A) N-Sn-N con un desplazamiento a - 224 ppm y B) Sn-O<sub>4</sub> en donde el  $^{119}\text{Sn}$  aparece a frecuencias mas negativas. (Estructuras del esquema **34**).<sup>60</sup>





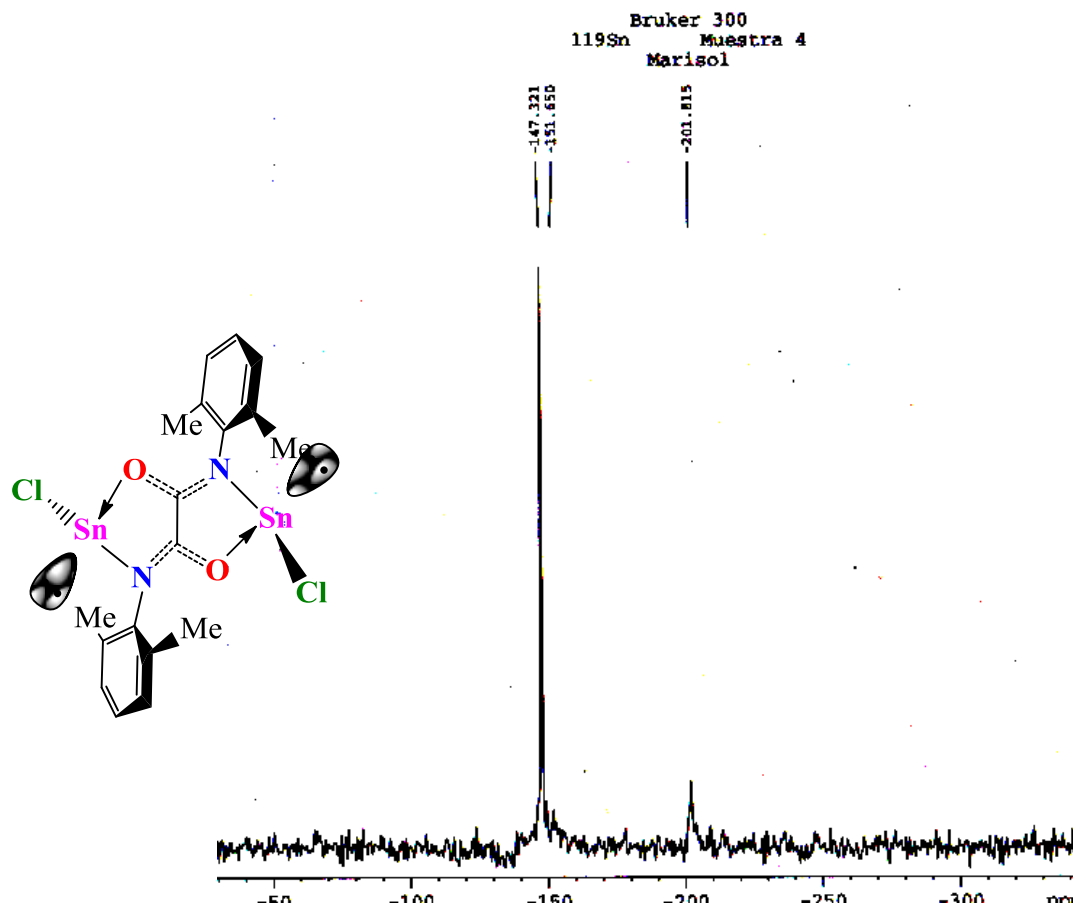
**Esquema 34.** Desplazamientos [ppm] de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  para las estructuras dinuclear y las reportadas por Roesky y Pettinari.

El desplazamiento de  $^{119}\text{Sn}$  RMN 320 ppm es comparado con una molécula I encontrada en literatura reportada por Russell<sup>61</sup> (esquema 35), la cual presenta un desplazamiento a 366 ppm; debido a esto se propone la obtención de una estructura **10a** mononuclear con un átomo de estaño dicoordinado formando un anillo de cinco miembros.



**Esquema 35.** Desplazamientos [ppm] de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  para las estructuras mononuclear y la reportada por Russell.<sup>61</sup>

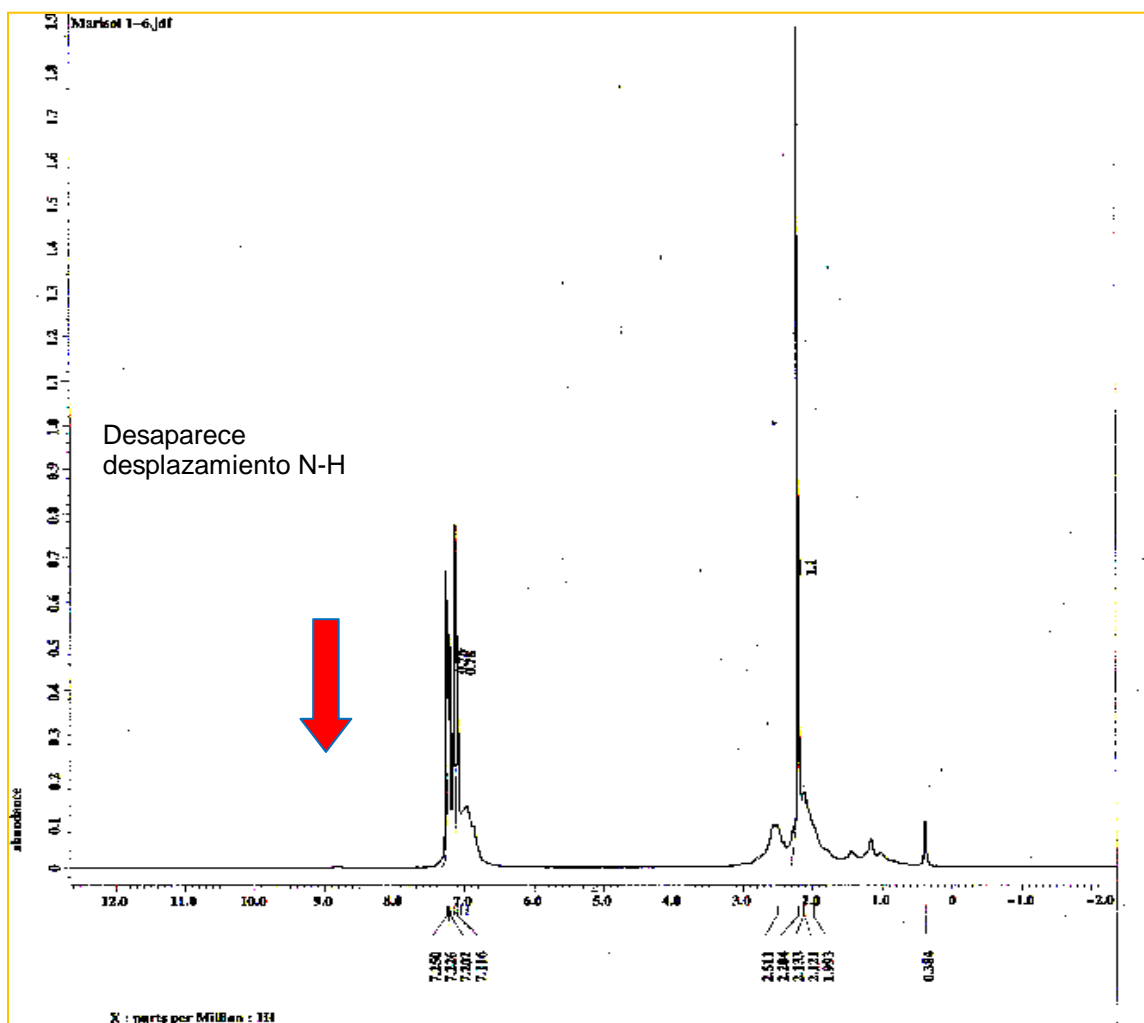
Para observar la influencia del disolvente en los desplazamientos de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  del compuesto dinuclear (**10**) se analizó una muestra en (benceno- $\text{d}_6$ ) observando desplazamientos a - 147.32, -151.65 y -208.15 ppm (figura **54**), considerando la especie principal con desplazamiento de -147.32 ppm que corresponde a un complejo cuando la oxamida adopta una en conformación *trans* y los desplazamientos restantes pudieran ser subproductos de la reacción ya que el complejo no es completamente soluble en el disolvente benceno- $\text{d}_6$ .



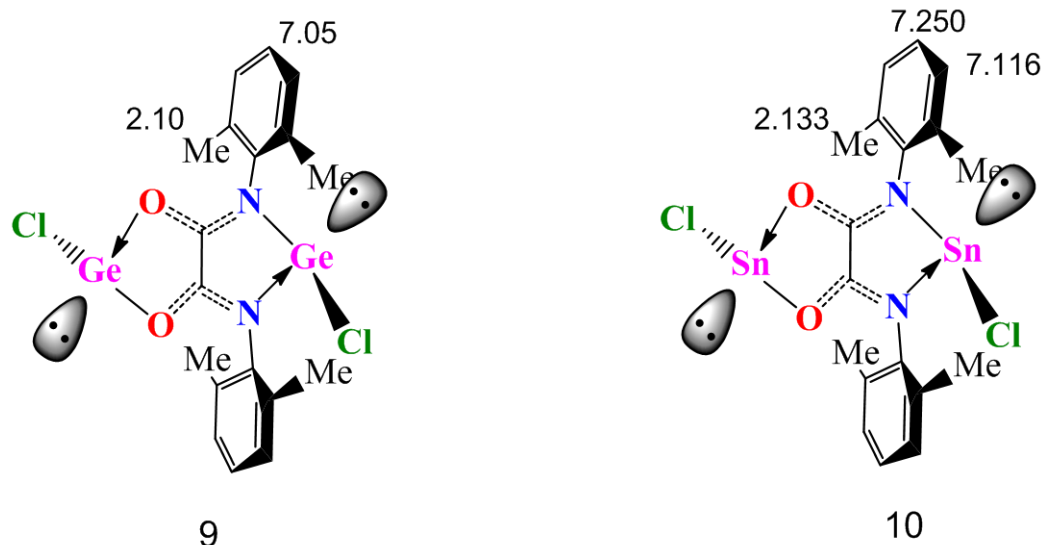
**Figura 54.** Espectro [ $\delta$ , ppm] de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  en  $\text{C}_6\text{D}_6$  para análogo al carbeno de estaño **10**.

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  mostrado en la figura **55** para el compuesto dinuclear **10** se observa que desaparece el desplazamiento de N-H a los 8.889 ppm evidenciando la coordinación del nitrógeno con el metal estaño, los desplazamientos de los protones aromáticos se encuentran a frecuencias altas 7.116 a 7.250 ppm y los protones de los metilos se desplazan de 2.272 a 2.133

ppm (esquema **36**); comparando el espectro del análogo de germanio **9** también desaparece el singlete del protón N-H en el ligante. A demás, de los desplazamientos de los protones metilos y aromáticos presenta varias señales no identificadas por  $^1\text{H}$  RMN pudiendo evidenciar alguna coordinación con el THF disolvente de la reacción.



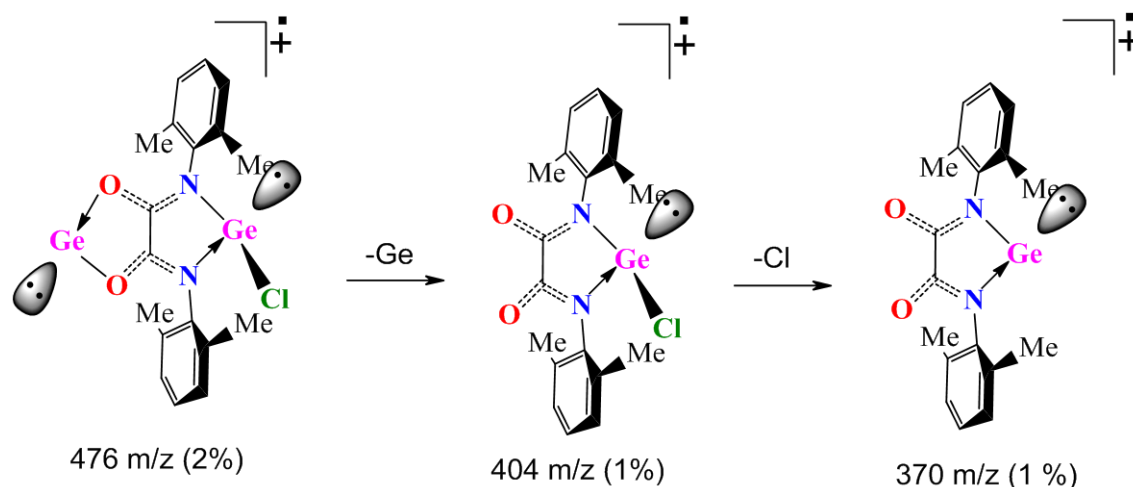
**Figura 55.** Espectro  $[\delta, \text{ppm}]$  de RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{C}_6\text{D}_6$  para análogo al carbeno de estaño **10**.



**Esquema 36.** Desplazamientos [ppm] de RMN de <sup>1</sup>H en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> para los compuestos **9** y **10**.

#### 5.4.2. Datos del espectro de masas de los compuestos **9** y **10**.

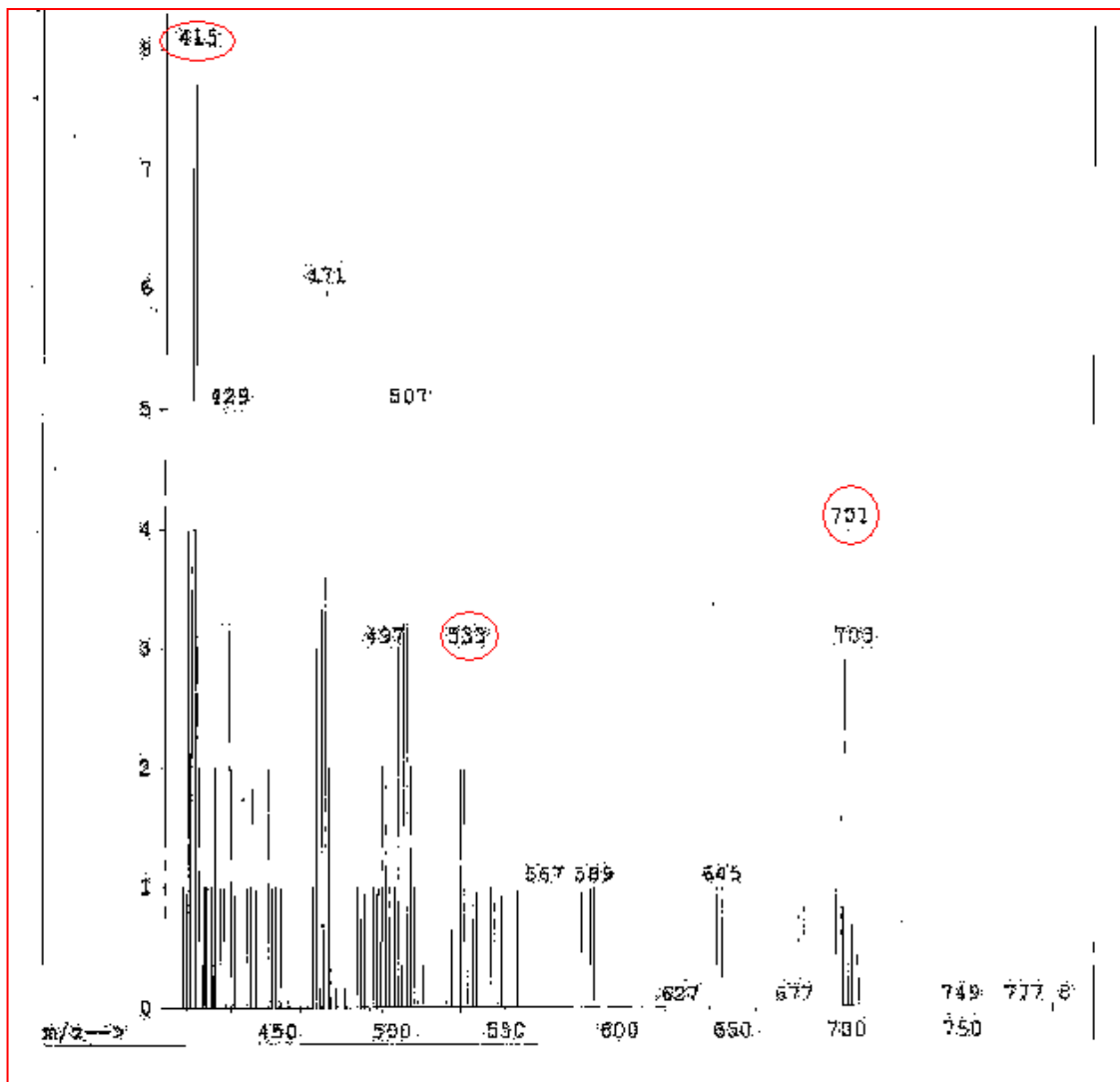
Para el compuesto **9** el espectro de masas muestra los correspondientes fragmentos moleculares (476, 404 y 370 m/z) los cuales representan cuando la molécula pierde un átomo de cloro y posteriormente un átomo de germanio, observando la fragmentación en el esquema **37** se visualiza los fragmentos para el complejo dinuclear y mononuclear, comportamiento semejante al compuesto **10** y **10a**, podemos observar bajo porcentaje de abundancia de los fragmentos, esto debido a que son complejos de bajo estado de oxidación inestables al aire.



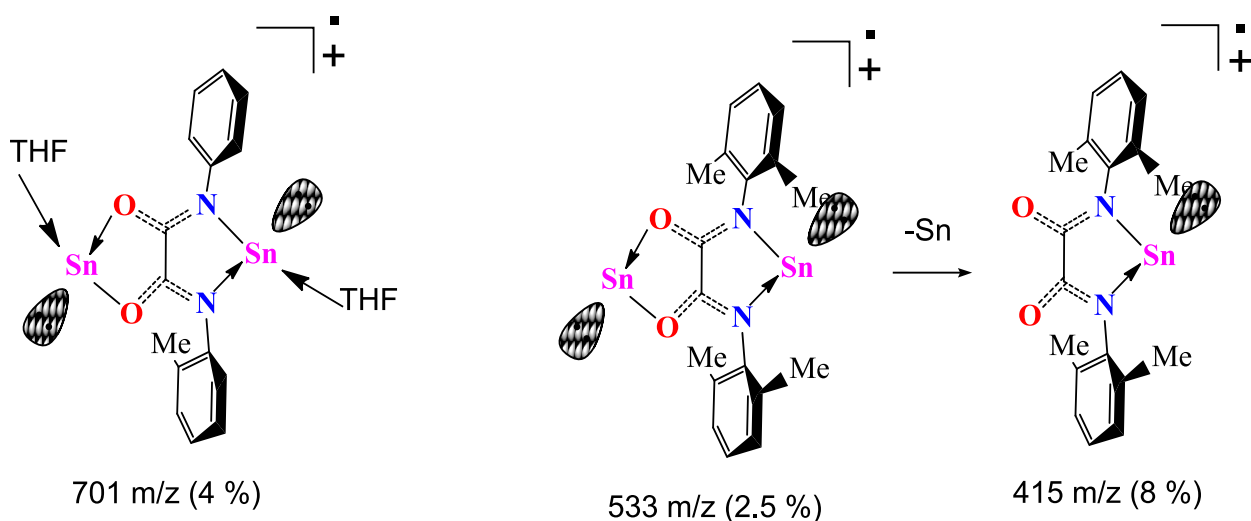
**Esquema 37.** Fragmentación del compuesto **9**.

El átomo de estaño presenta varios isótopos (10 estables) debido a esto se observan muchos iones moleculares en los espectros de las moléculas que contienen uno o dos átomos de estaño, los picos más intensos corresponderán a la mezcla de los isótopos más abundantes,<sup>62</sup> en el compuesto **10** se pueden observar varios fragmentos, sin embargo se aprecian dos picos a 701 (4 %), 533 (2.5 %) y 415 (8 %) m/z correspondientes a  $[M]^+ - 3CH_3$ ,  $[M]^+ - 2THF - 2Cl$  y  $[M]^+ - 2THF - 2Cl - 1Sn$  (esquema **38**), con esta técnica podemos confirmar la presencia del compuesto dinuclear de estaño por el patrón de fragmentación mostrado.

El ion de 415 (2.5 %) m/z corresponderá a la mezcla de la fragmentación de la molécula dinuclear **10** y el compuesto mononuclear **10a** formado (esquema **35** pag. **92** y figura **56**).



**Figura 56.** Espectro de masas para análogo al carbeno de estaño 10.



**Esquema 38.** Fragmentos moleculares para el compuesto **10**.

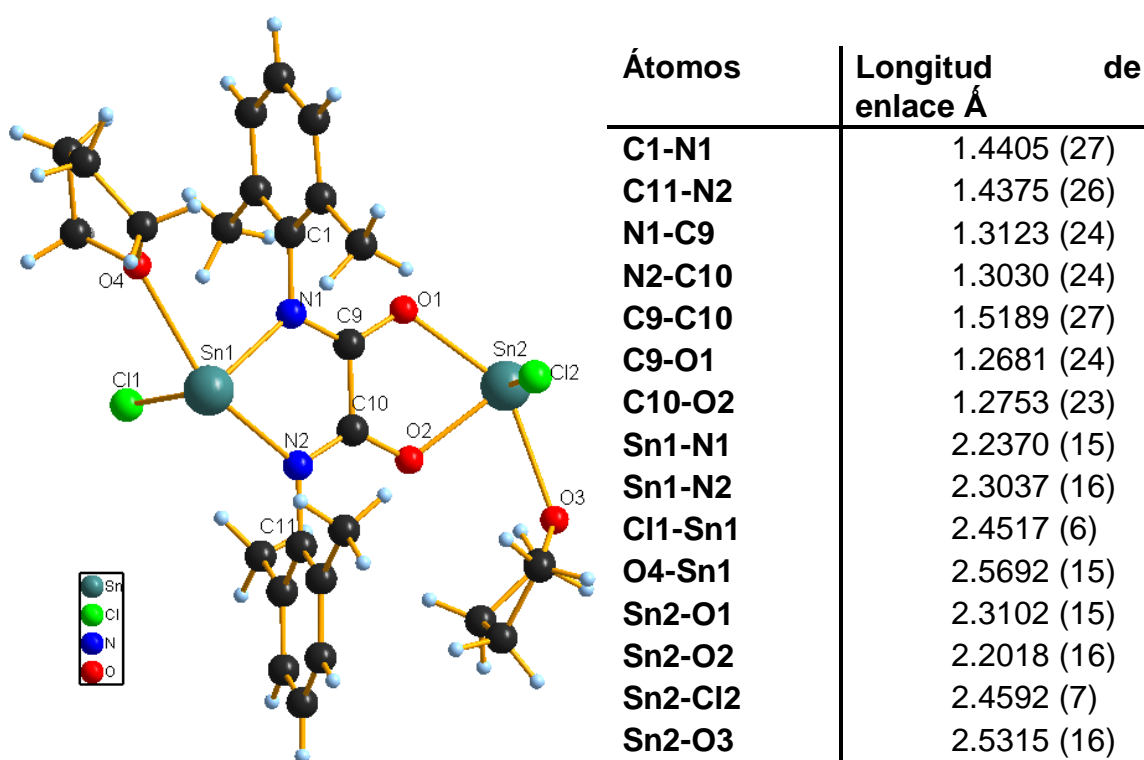
#### 5.4.3. Análisis de la estructura en el estado sólido por difracción de rayos-X del compuesto **10**.

El compuesto **10** cristalizó en THF a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  por una semana, este compuesto es sensible a la humedad, es de color ligeramente naranja, presenta una descomposición a  $98\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

La molécula presenta una estructura dinuclear con los átomos de estaño (II) tetra coordinados, un átomo de estaño se encuentra unido a dos átomos de nitrógeno y el otro a dos átomos de oxígeno. El plano de la oxamida se observa una conformación *cis*, a diferencia del ligante que presenta una conformación *trans*.



Los átomos de estaño presentan una geometría  $\psi$ -bpt (*Pseudo* bipiramidal trigonal) ya que los pares de electrones libres está ocupando una posición dentro de la geometría, además presenta dos moléculas de disolvente THF de coordinación y con los cloros en posición *trans*.

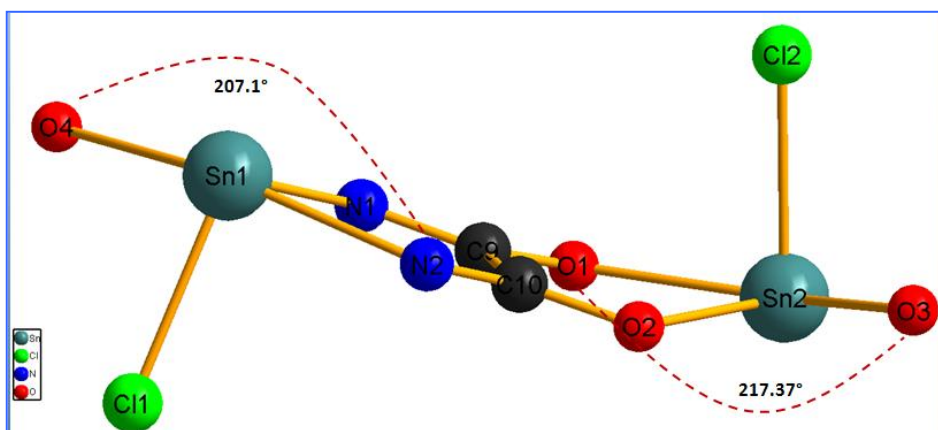


**Figura 57.** Longitudes de enlaces (Å) de la molécula **10**.

Las longitudes de enlace C-C para los grupos fenilo de la molécula son características de un sistema aromático y la longitud de los enlaces de la oxamida C-N y O-C son semejantes entre sí (figura **57**). La molécula presenta

longitud de enlace de N1-Sn 2.3037; N2-Sn 2.2370; Cl-Sn 2.4517 longitudes similares comparándola con la molécula **H** (esquema **34** pagina **91**) reportada Roesky N1-Sn 2.185; N2-Sn 2.180; Cl-Sn 2.473 Å.

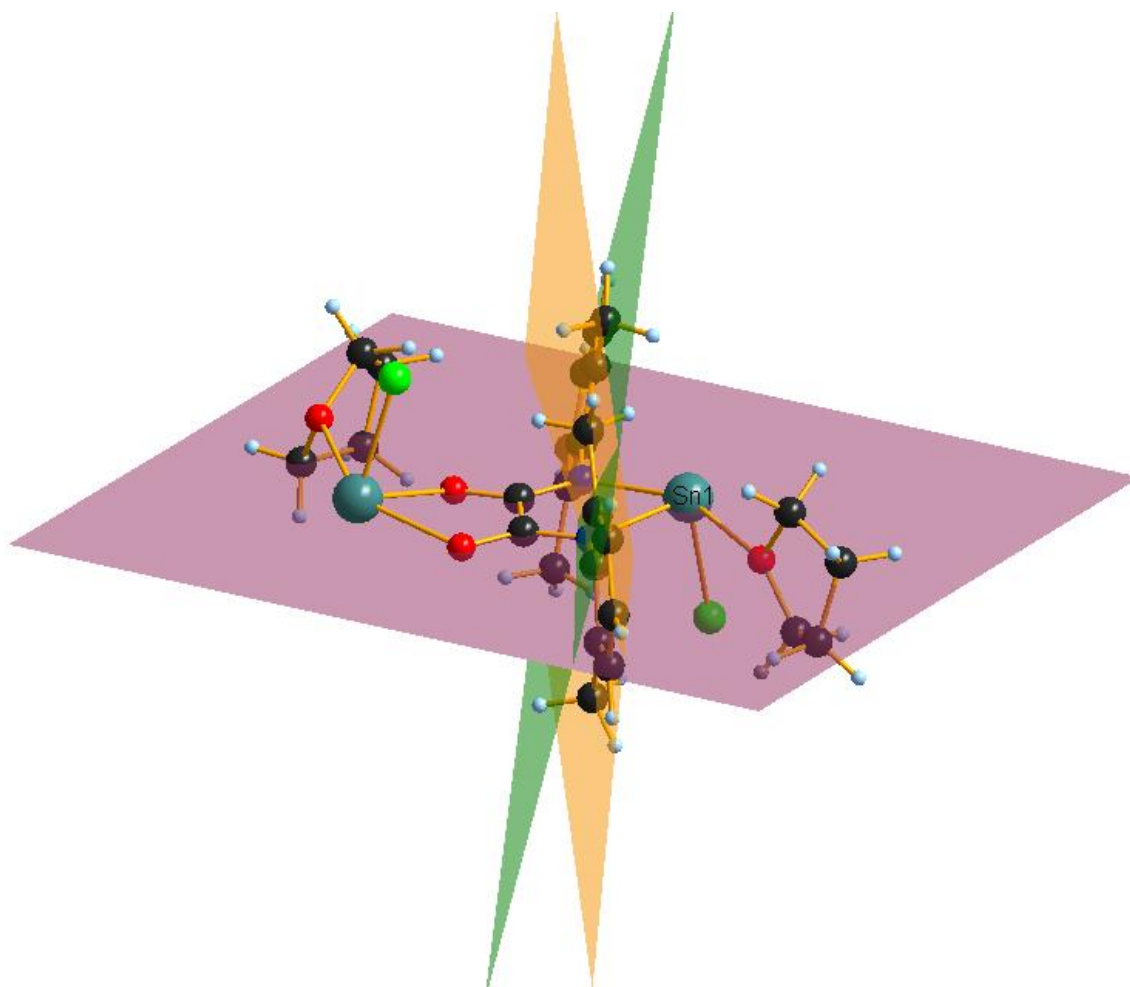
También podemos observar que el átomo de **Sn1** se encuentra en el mismo plano de la oxamida, mientras el átomo de Sn2 se encuentra ligeramente direccionado en la parte superior al plano de la oxamida por 0.497 Å, esto debido al efecto de la coordinación con los átomos de oxígeno, presentando un ángulo O1-Sn2-O3 de 217.37 °, como se observa en la figura **58**.



Átomos	Ángulos °
Sn1-N1-N2	72.724(56)
O4-Sn1-N2	152.898(53)
N2-C10-C9	116.543(165)
O1-C10-C9	116.671(166)
O1-O2-Sn2	72.193(55)
O1-Sn2-O3	142.628(53)

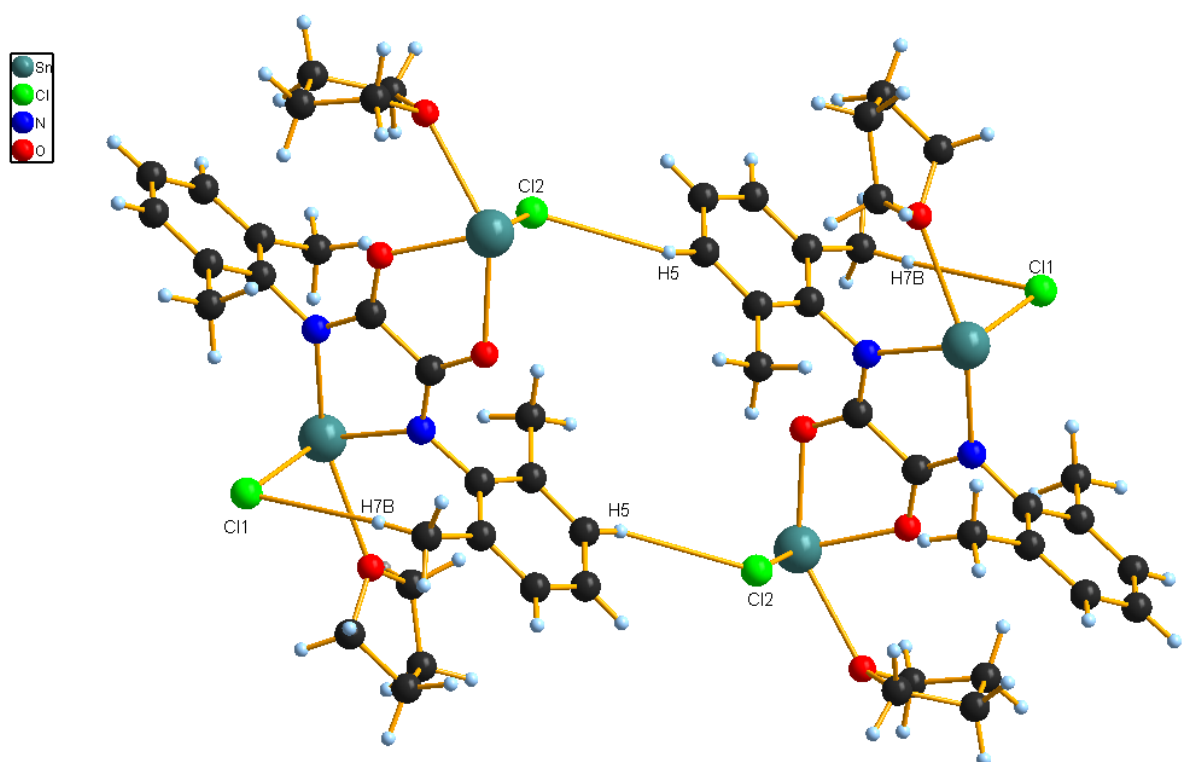
**Figura 58.** Ángulos de la molécula **10**.

La molécula del compuesto **10** presenta 3 planos: 1.- oxamida, 2 y 3.- de los anillos aromáticos de la oxamida donde observamos que los grupos aromáticos no son paralelos, presentan una ligera desviación (figura **59**).



**Figura 59.** Planos del compuesto **10**.

La molécula **10** presenta interacciones intramolecular del átomo de cloro con un protón de los metilos [Cl1-H7B] con un valor de 2.889 Å, interacciones intermoleculares de un átomo de cloro con el protón aromático *meta* [Cl2-H5] de 2.826 Å esto mostrado en la figura **60**.

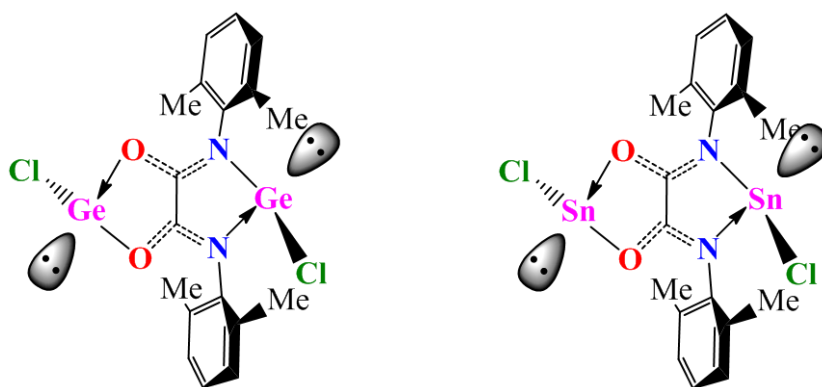


**Figura 60.** Interacciones intermolecular e intramolecular del compuesto **10**.

Del análisis elemental (AE) de los análogos al carbeno se puede observar una mayor diferencia de lo encontrado con lo esperado del elemento

de hidrógeno (esquema 39), debido a que los complejos son muy reactivos y sensibles a la humedad lo cual ocasiona su descomposición, así mismo puede interferir la mezcla de complejos formados. El AE fue calculado con dos moléculas de THF como se observó en la estructura de rayos-X del compuesto 10.

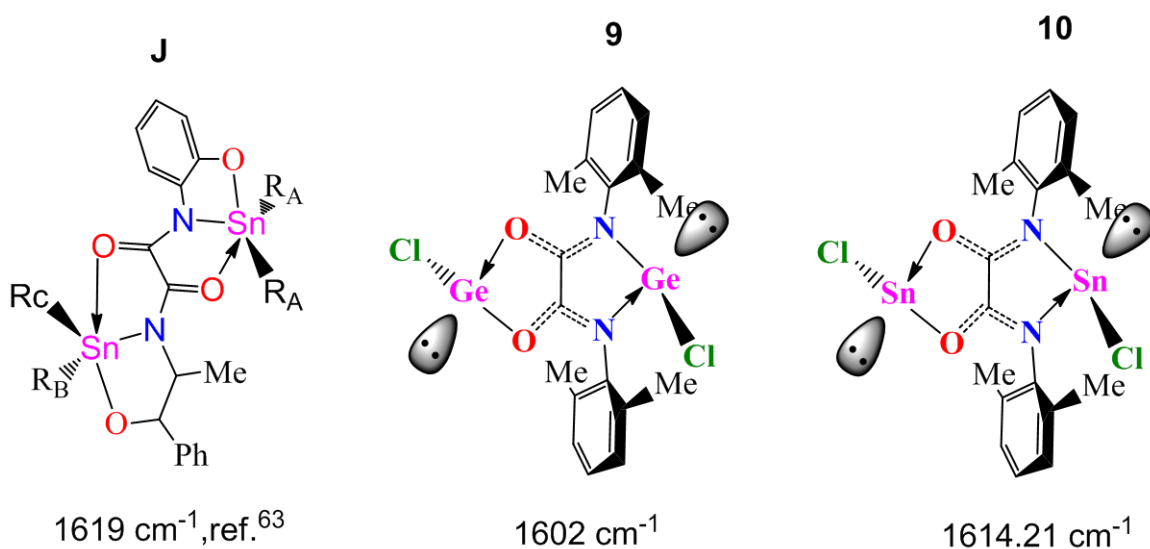
Elemento	Análogo al carbeno 9 $C_{18}H_{18}O_2N_2Ge_2Cl_2 \cdot 2THF$ (654.4 g/mol)		Análogo al carbeno 10 $C_{18}H_{18}O_2N_2Sn_2Cl_2 \cdot 2THF$ (746.52 g/mol)	
	% Teórico	% Experimental	% Teórico	% Experimental
Carbón	47.72	46.40	41.83	42.54
Hidrogeno	5.20	4.08	4.55	5.29
Nitrógeno	4.28	4.61	3.75	3.89



**Esquema 39.** Análisis elemental de los compuestos 9 y 10.

#### 5.4.4. Análisis de IR para la molécula 9 y 10.

El espectro IR muestra las bandas de estiramiento de C=O, para el complejo **10**, aparece a frecuencias bajas ( $1614\text{ cm}^{-1}$ ) con respecto al ligante que se encuentra en  $1663\text{ cm}^{-1}$  esto es debido a la coordinación del oxígeno carbonílico con el átomo estaño. Este debilitamiento del enlace C=O ya ha sido discutido para complejos organometálicos de Sn (IV), esquema **40**, donde la banda C=O del ligante aparece a frecuencias  $1670\text{ cm}^{-1}$  y el complejo **J** a  $1619\text{ cm}^{-1}$ .<sup>63</sup>



**Esquema 40.** Frecuencias de C=O para un complejo de estaño con estado de oxidación (IV) y los complejos **9** y **10**.

#### 5.4.5. Caracterización RMN del compuesto 11.

En la figura 61 se puede observar la coloración del compuesto 11, en solución presentan color rojo muy intenso. Igual que los complejos 9 y 10, el análogo 11 sufre descomposición lo cual es observada al cambiar su coloración a blanco.

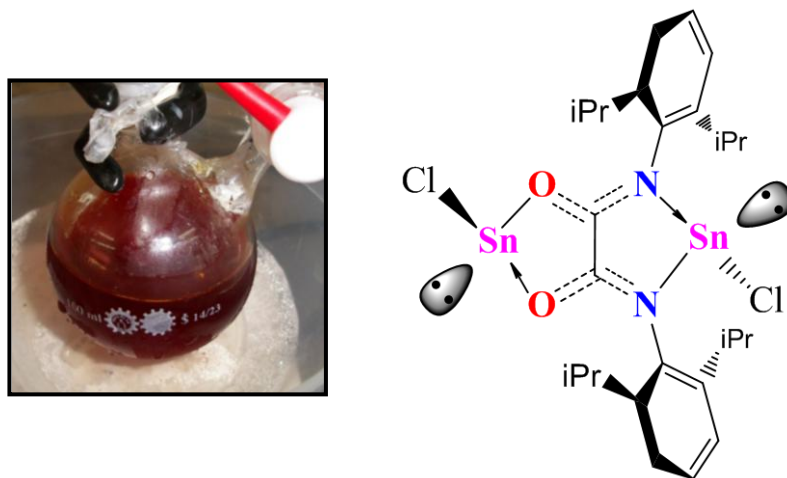
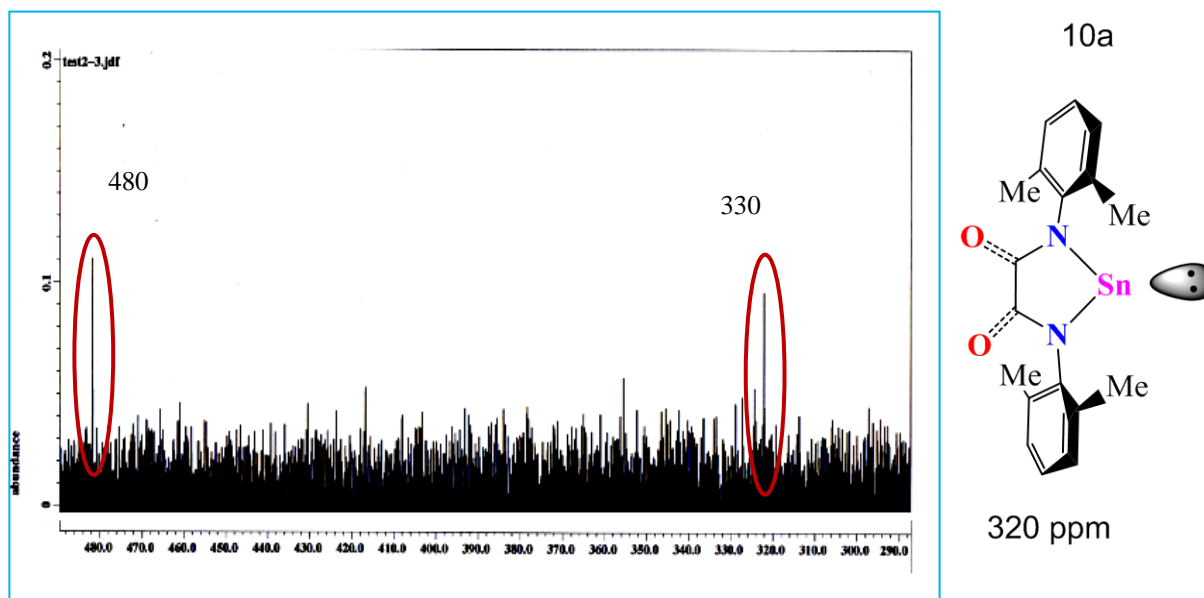


Figura 61. Coloración del compuesto 11.

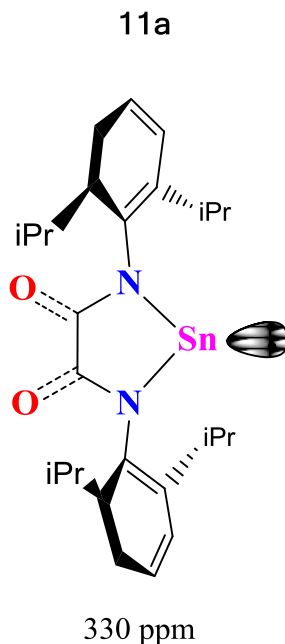
La resonancia de  $^{119}\text{Sn}$  en benceno- $\text{d}_6$  del compuesto 11 mostró dos señales (figura 62) a frecuencias positivas 480 y 330 ppm no esperadas ya que complejos de estaño tetracoordinados aparecen alrededor de los - 270 a - 350 ppm.<sup>58</sup> Por los desplazamientos obtenidos para 11, es posible que presente las mismas características al complejo 10, la formación de una mezcla de

compuestos. El desplazamiento de 330 ppm es semejante al desplazamiento de 320 ppm encontrado para la estructura **10a** por lo cual se propone la molécula **11a** mostrada en el esquema **41**, el desplazamiento de 480 ppm se atribuye a un subproducto de la reacción, esto es debido a que la muestra para este análisis no fue analizada inmediatamente después de ser preparada, evidenciando que el complejo sufrió una descomposición al paso del tiempo, debido a esto se preparó nuevamente otra muestra caracterizándola inmediatamente.



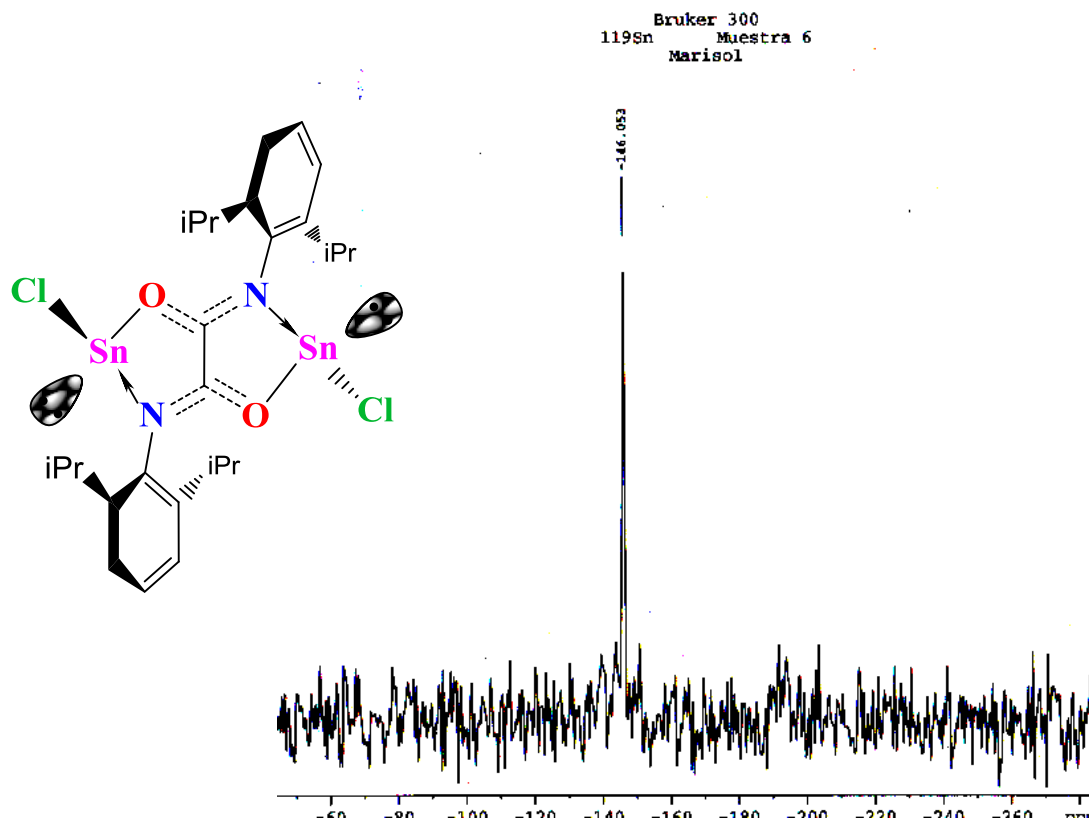
**Figura 62.** Espectro  $[\delta, \text{ppm}]$  de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  en  $\text{C}_6\text{D}_6$  para el compuesto **11**.





**Esquema 41.** Desplazamiento [ppm] de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  en  $\text{C}_6\text{D}_6$  del compuesto **11a**.

La muestra recién preparada del complejo **11** fue analizada por  $^{119}\text{Sn}$  RMN en benceno- $\text{d}_6$ , obteniendo el siguiente espectro de la figura **63**, donde apreciamos la aparición de un solo desplazamiento a  $-146.05$  ppm el cual proponemos corresponda al complejo en conformación *trans*, ya que este desplazamiento es similar al del complejo **10**, en disolvente benceno- $\text{d}_6$ .



**Figura 63.** Espectro [ $\delta$ , ppm] de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  en  $\text{C}_6\text{D}_6$  para el compuesto **11**.

En el espectro de  $^1\text{H}$  RMN desaparece de la banda N-H al igual que con el compuesto **10**, evidenciando la coordinación de metal estaño con el ligante **L4**, los desplazamientos de los protones aromáticos no presentan gran diferencia al desplazamiento comparado con el ligante (esquema **42**), solo los desplazamientos de los protones metinos se corren hacia frecuencias bajas (3.60 ppm) observándose en la figura **64**, esto es debido a la coordinación del ligante con el átomo de estaño.

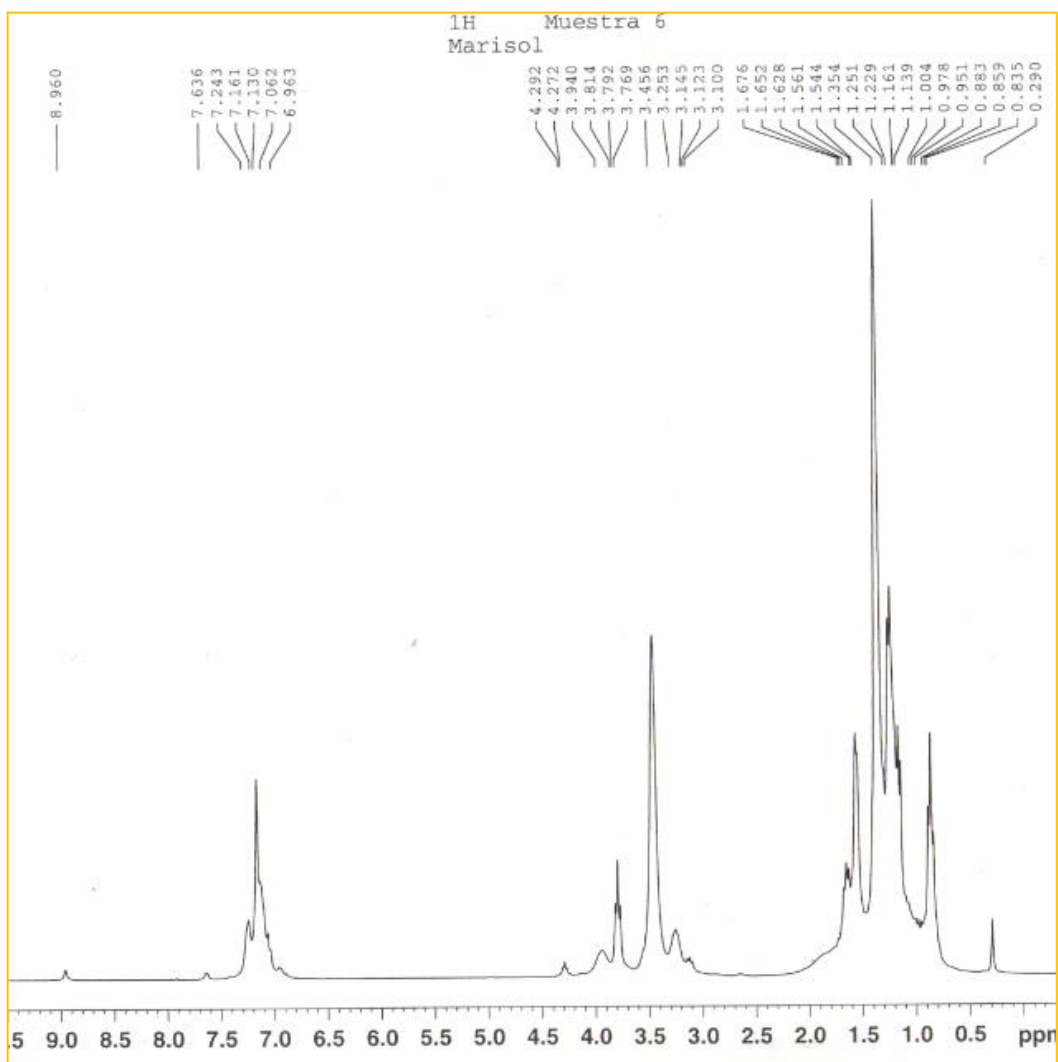
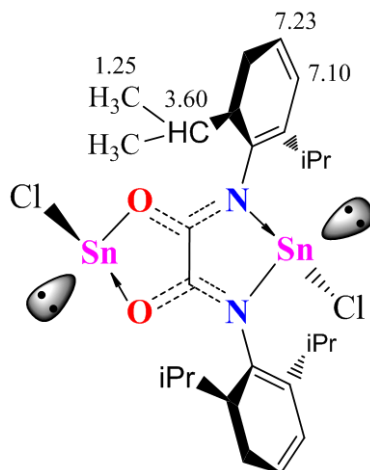


Figura 64. Espectro [δ, ppm] de RMN de <sup>1</sup>H en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> para el compuesto

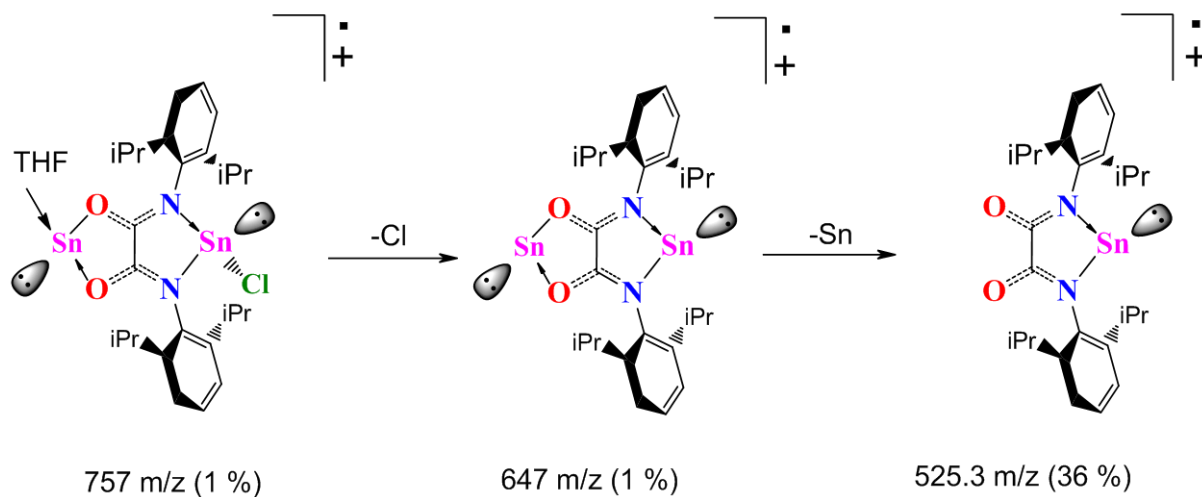
11.



**Esquema 42.** Desplazamientos [ppm] de RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{C}_6\text{D}_6$  para el compuesto **11**.

#### 5.4.5.1. Datos del Espectro de masas del compuesto **11**

En la figura **65** se muestra el espectro de masas para el compuesto **11** donde se visualizan los siguientes fragmentos: el 757 m/z corresponde al complejo dinuclear con una molécula de THF y un átomo de Cl, el 647 m/z pertenece al complejo dinuclear cuando pierde los dos átomos de cloro y las dos moléculas de THF y el 525.3 m/z (36 %) representa cuando el ligante está coordinado con un átomo de estaño, esto se ejemplifica en el esquema **43** con estos fragmentos evidenciamos una vez más la obtención del complejo dinuclear.



Esquema 43. Fragmentos del compuesto 11.

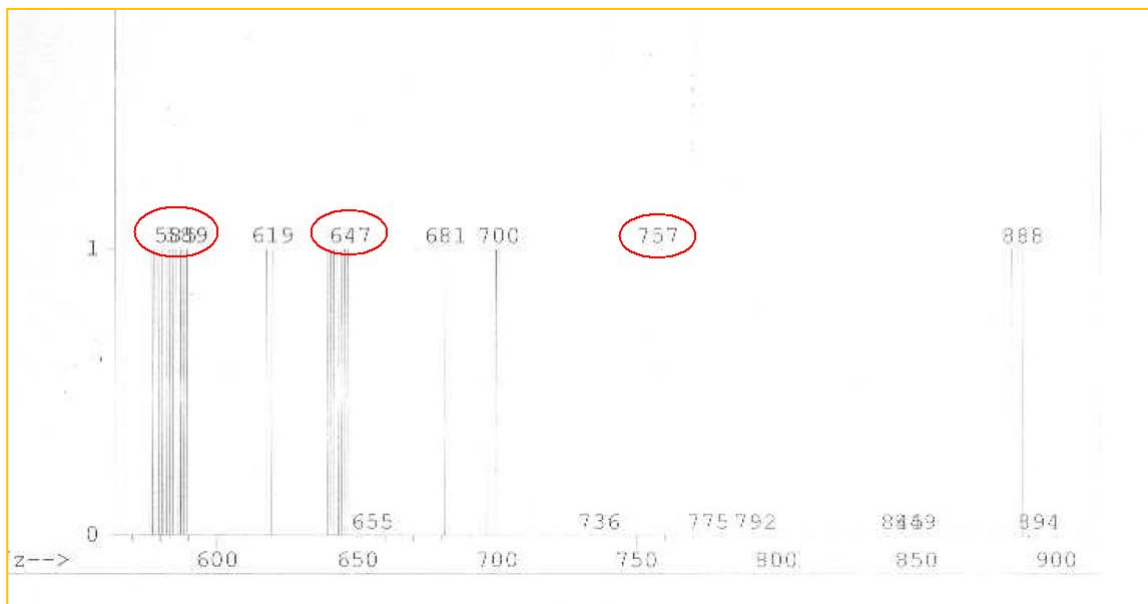


Figura 65. Espectro de masas para el compuesto 11.

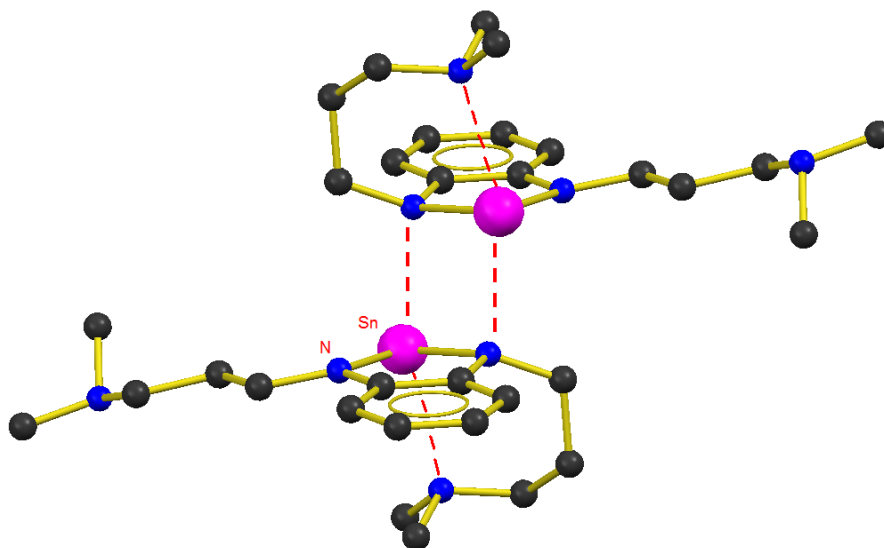
Podemos ver un bajo porcentaje de los iones moleculares de dichos compuestos **9**, **10** y **11** esto debido a la alta reactividad ya que son complejos que no cumplen con la regla del octeto presentando una baja estabilidad como los carbenos.

#### 5.4.5.2. Análisis elemental y reactividad del compuesto **11**

El AE del compuesto **11** se colocó con la coordinación de dos moléculas de THF  $C_{26}H_{34}O_2N_2Sn_2Cl_2 \cdot 2THF$ .

Elemento	% Teórico	% Experimental
Carbón	47.56	47.35
Hidrogeno	5.82	5.70
Nitrógeno	3.26	3.59

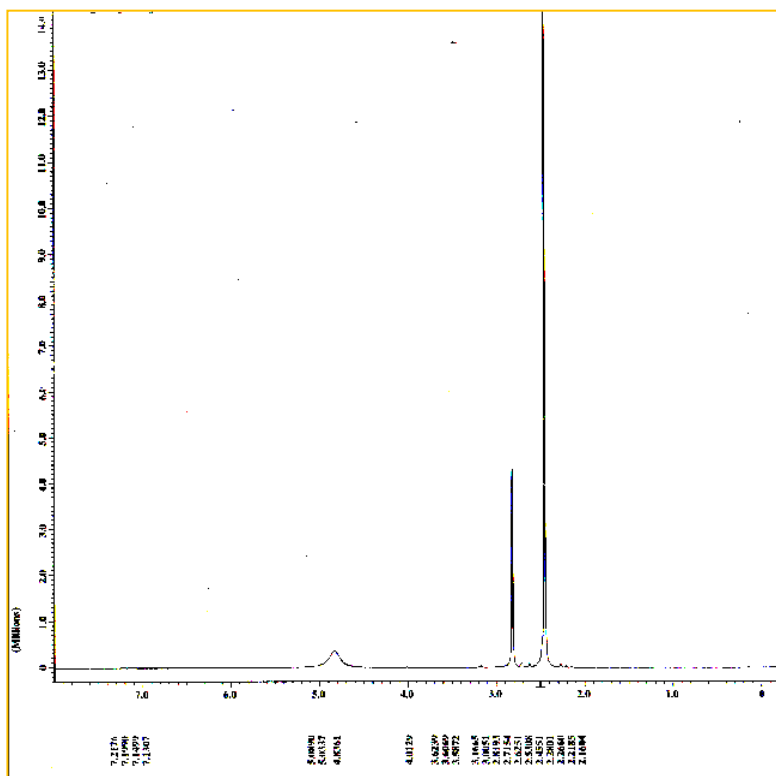
Se realizaron varios intentos para obtener cristales adecuados para difracción de rayos X del compuesto **11**, no teniendo éxito encontramos en literatura que Hahn *et al.* reportaron varias estructuras de Sn(II) con “brazos” de  $-NMe_2$  como se muestra en la figura **66**, estos brazos de  $-NMe_2$  favorecen la estabilidad del complejo.<sup>37</sup>



**Figura 66.** Interacciones inter e intramolecular que ayuda a la estabilización de un Sn (II).

Por lo que decidimos adicionar tetraetiletilendiamina (TMEDA) con la finalidad de estabilizar nuestro compuesto **11** y permita su caracterización por difracción de rayos-X, de esta reacción se obtuvieron cristales incoloros, después de analizarlos por difracción de rayos-X. En la estructura obtenida la TMEDA está coordinada al  $\text{SnCl}_2$  y posiblemente se deba a dos factores: 1) necesita un mayor tiempo de reacción entre el ligante y el n-butil litio y 2) existe un exceso de  $\text{SnCl}_2$ .

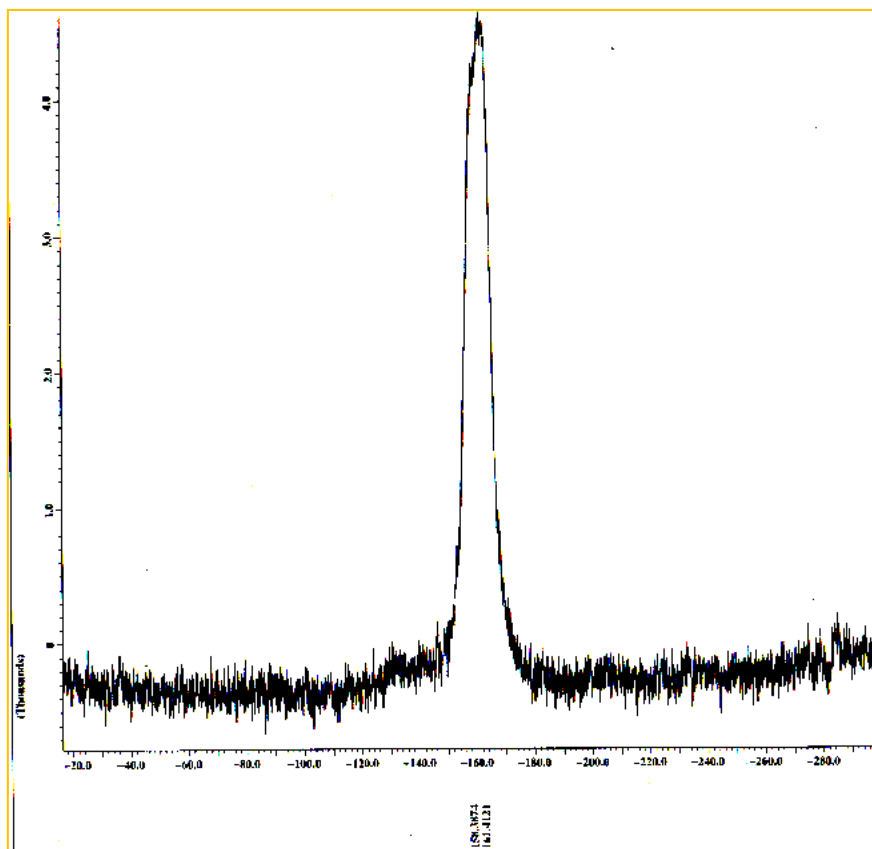
En la figura **67** se muestra el espectro de  $^1\text{H}$  en  $\text{DMSO-d}_6$  para el compuesto **12**, donde se aprecia los desplazamientos característicos de la TMEDA (2.38 y 2.24 ppm) con un corrimiento a frecuencias bajas 2.71 y 2.46 ppm provocado por la coordinación con el  $\text{SnCl}_2$ .



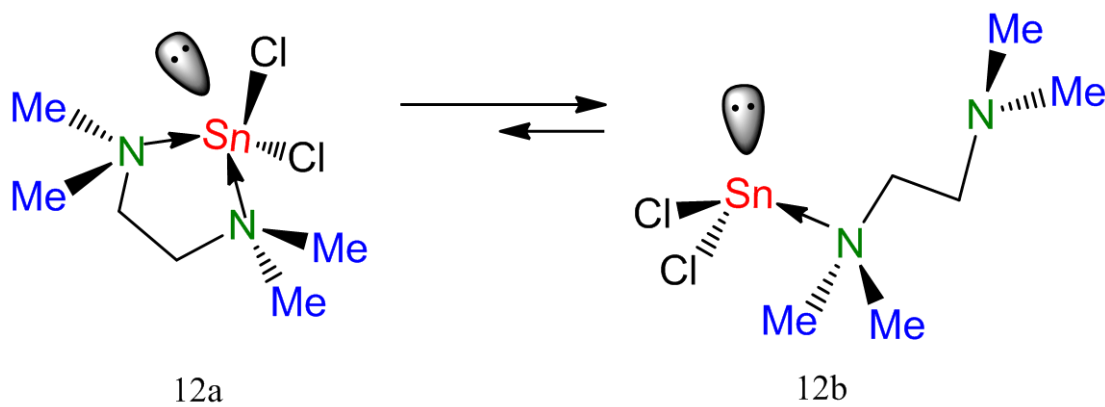
**Figura 67.** Espectro [ $\delta$ , ppm] de RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{DMSO-d}_6$  para el compuesto **12**.

En el espectro de  $^{119}\text{Sn}$  RMN aparece una señal a - 161 ppm con un ancho de la señal a la mitad de la altura de  $\Delta\nu_{1/2} = 3840$  Hz (figura **68**); la señal ancha sugiere que un nitrógeno de la TMEDA se encuentra en un equilibrio rápido entre la forma coordinada y no-coordinada, con el átomo de estaño como se muestra en el esquema **44**. El  $^{119}\text{Sn}$  corresponde a un estaño tricoordinado como en **12b**, molécula reportada en 1980 por Geanangel *et al.*<sup>64</sup> e identificada solo por  $^1\text{H}$  RMN, sin embargo, en este trabajo **12** se pudo estudiar por  $^{119}\text{Sn}$  RMN y difracción de rayos-X.





**Figura 68.** Espectro  $[\delta, \text{ppm}]$  de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  en  $\text{DMSO-d}_6$  para el compuesto **12**.



**Esquema 44.** Equilibrio propuesto del compuesto **12**.

Por espectrometría de masas solo se logra apreciar el pico de  $[M^+]\text{-Cl-2H}$  269.24 m/z correspondiente a TMEDA-SnCl donde sufre un reareglo, también se observan fragmentos de una masa alta, con lo que concluimos la formación de especies poliméricas entre la TMEDA y  $\text{SnCl}_2$  lo anterior se muestra en la figura 69.

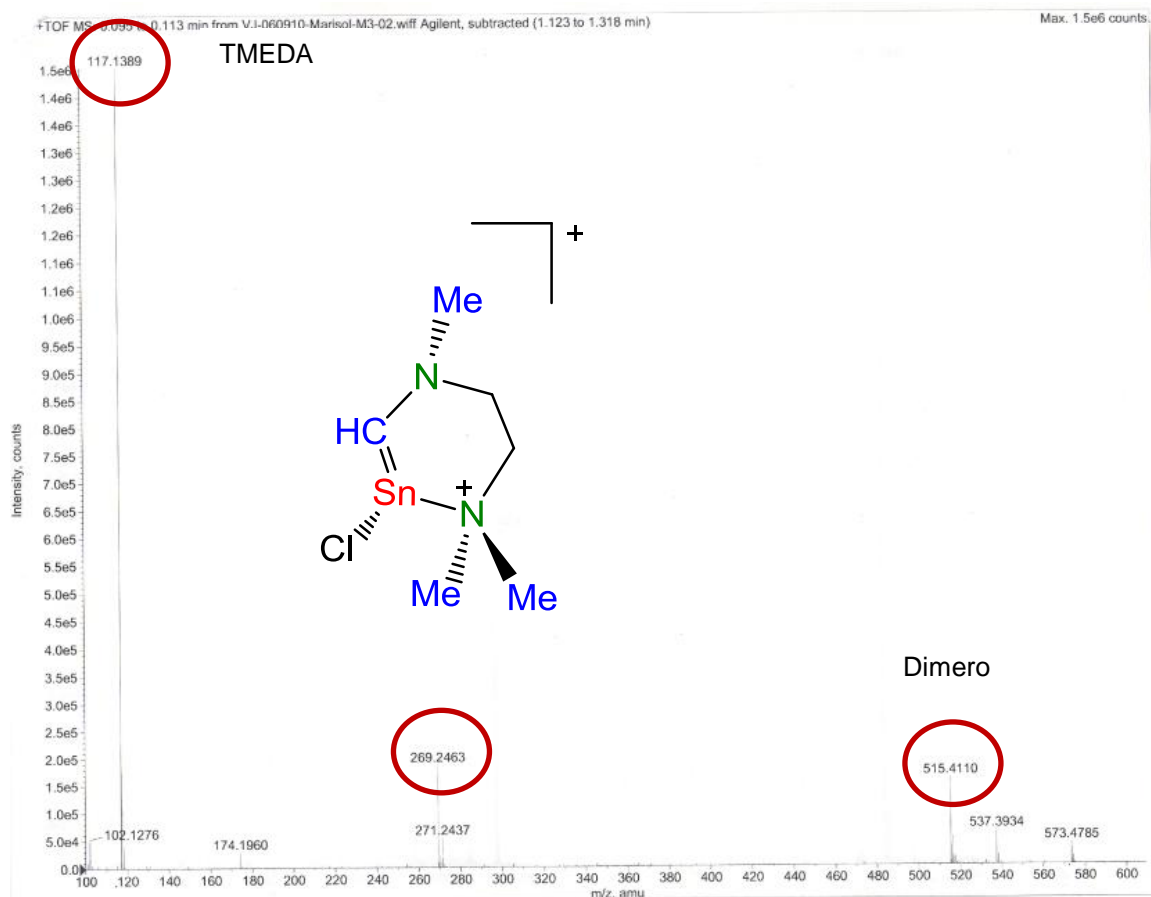
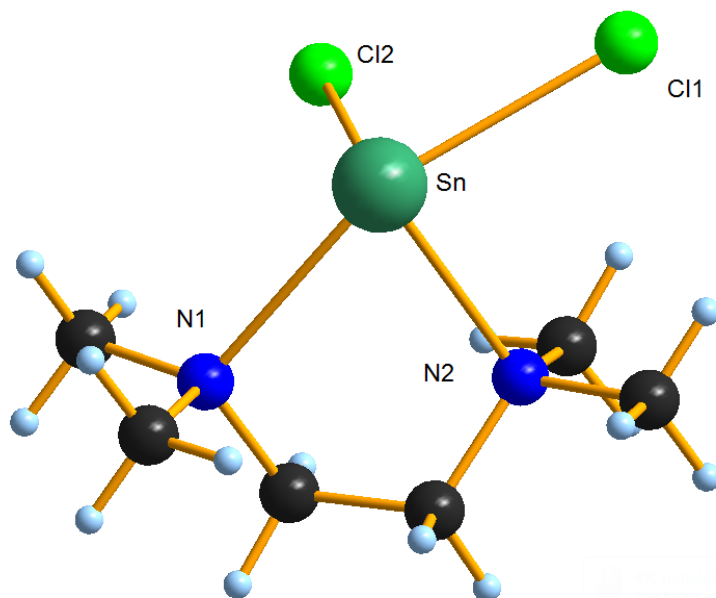


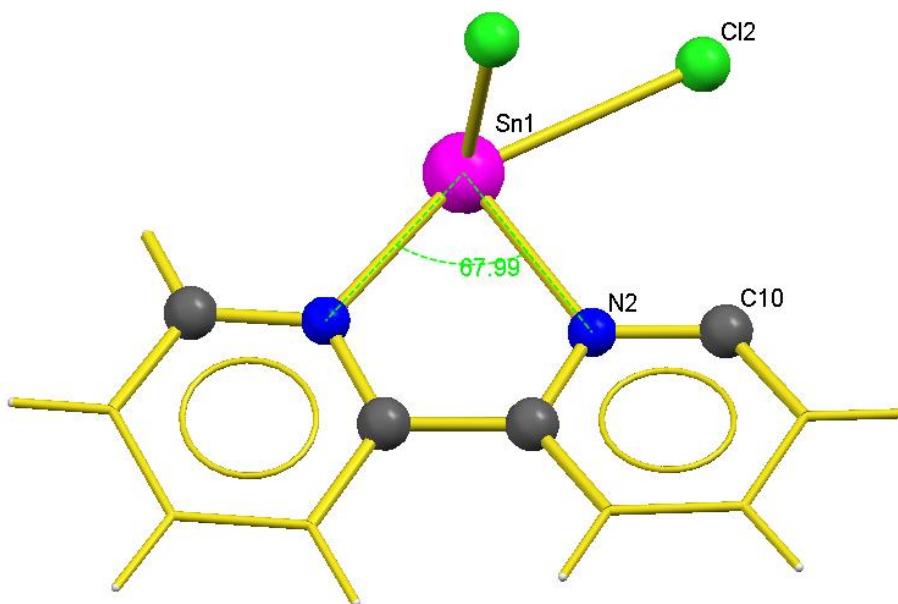
Figura 69. Espectro de masas para el compuesto 12.

En la figura **70** se presenta la estructura de rayos-X de la TMEDA coordinada con  $\text{SnCl}_2$ , en ella el átomo de estaño se enlaza a dos átomos de cloro y su par de electrones libre; este aducto TMEDA con  $\text{SnCl}_2$ , fue reportado por R. A. Geanangel *et al.*<sup>64</sup> solo por RMN. En la estructura molecular **12** la geometría del átomo de estaño es pseudo-bpt: en posición apical se encuentran el Cl1 y N1 y en la posición ecuatorial el Cl2, N2 y el par de electrones del átomo de estaño.

El ángulo entre el N1-Sn-Cl1 es de  $175^\circ$  debido a la formación del heterociclo de cinco miembros, la longitud de enlace N1-Sn (2.397 Å) es menor a N2-Sn (2.585 Å), y estos son valores mayores comparadas con la molécula reportada<sup>65</sup> (Figura **71**) N1-Sn (2.426 Å), N2-Sn (2.355 Å), el ángulo para la molécula **12** N1-Sn-N2 es de  $72.85^\circ$  y la estructura reportada presenta  $67.99^\circ$  esto debido a la presencia de los grupos sustituyentes de los átomos de nitrógeno que para la molécula **12** son dos metilos.

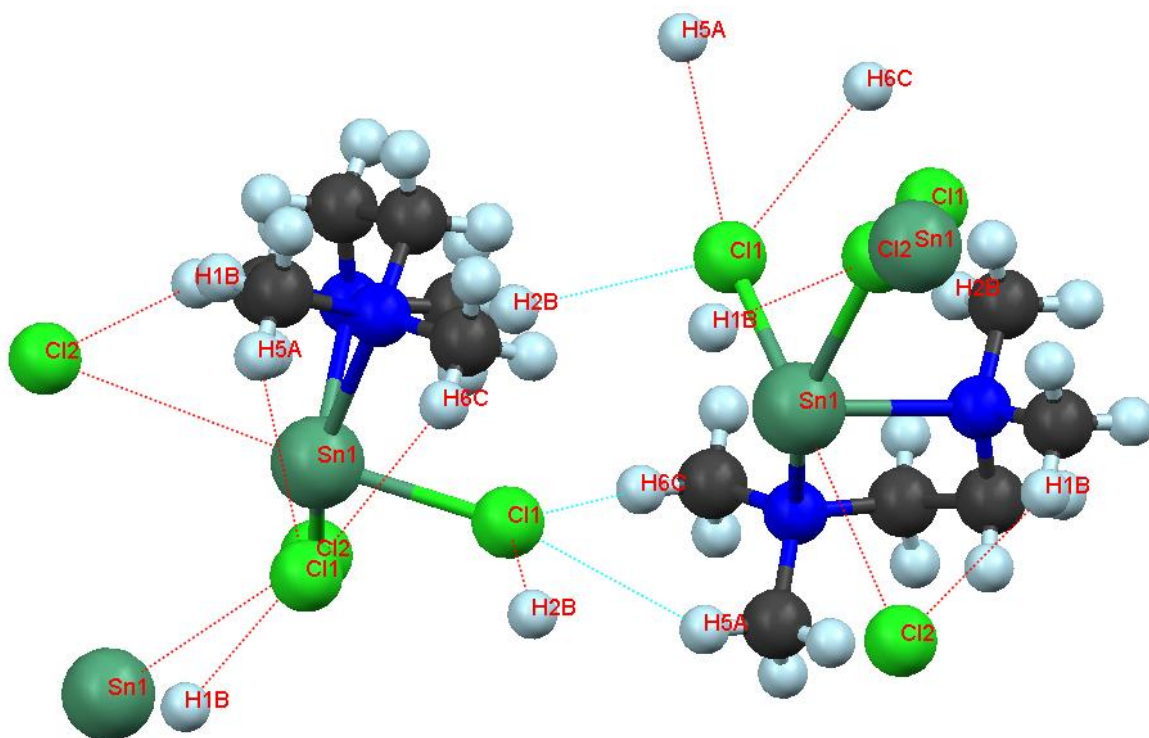


**Figura 70.** Estructura de rayos-X de monocristal del compuesto (12).



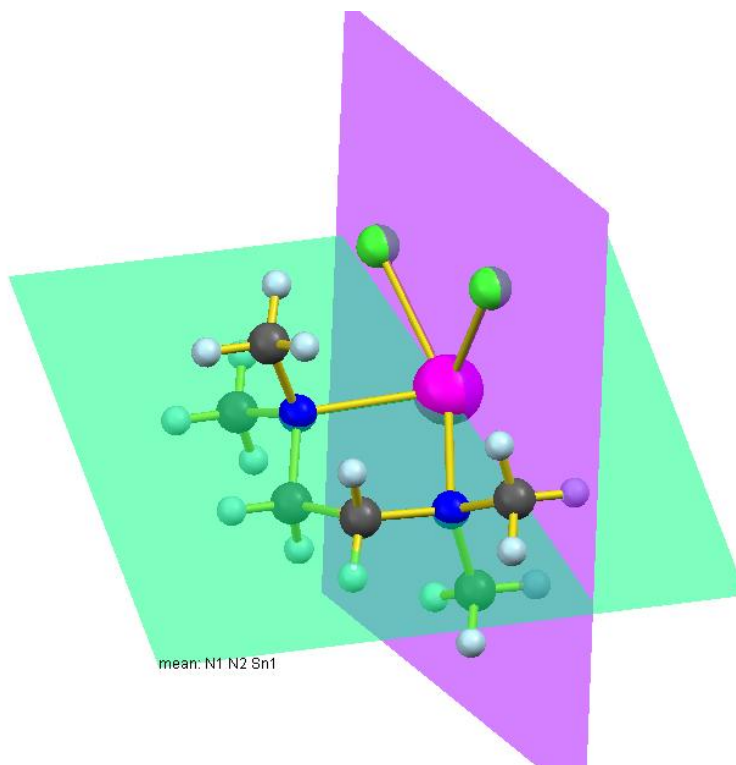
**Figura 71.** Estructura de rayos-X de monocristal del compuesto reportado por Archer *et al.*<sup>65</sup>

La molécula **12** presenta interacciones intermoleculares entre los átomos Cl1-H6C [2.779 Å], Cl1-H5A [2.887 Å], Cl1-H2B [2.835 Å], Sn1-Cl2 [3.624 Å], Cl2-H1B [2.802 Å] entre otras (figura 72).



**Figura 72.** Interacciones de la molécula **12**.

La molécula presenta dos planos que atraviesan el átomo de estaño, plano 1: Cl1Cl1Sn1 y plano 2: Sn1N2N1, figura 73.



**Figura 73.** Planos de la molécula **12**.

## 5.5. Reactividad de análogos al carbeno frente a metales

### 5.5.1. Observaciones de las reacciones de los análogos derivados de oxamidas con “Gal”

Los complejos de Sn(II) mejor caracterizados **10** y **11**, se hicieron reaccionar con “Gal” buscando la formación del enlace de Sn-Ga. De la reacción del compuesto **10**, con “Gal” se observa la formación de un sólido amarillo intenso **16**, galio elemental y un sólido oscuro como se muestra en la

figura 74; a esta mezcla se le realizan dos extracciones hexano y THF respectivamente; los extractos se enfriaron a  $-25^{\circ}\text{C}$  para favorecer la cristalización, después de varios días (2 a 7) se obtienen cristales en forma de capas y agujas, sensibles a la humedad y aire, desafortunadamente estos no fueron adecuados para el estudio por difracción de rayos-X ya que en algunos casos no resultaron monocristales y en otros su descomposición es instantánea.

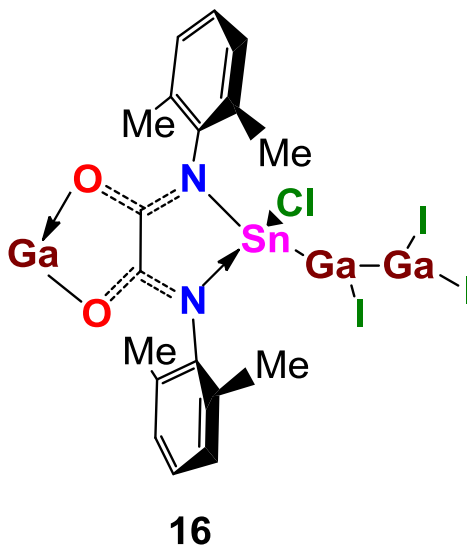


**Figura 74.** Sólido amarillo resultante de la reacción de “Gal” y análogo al carbeno de Sn (II) derivados de ligante oxamida **L3**.

De la reacción del complejo **11** con “Gal” se obtiene un aceite, lo que dificultó su caracterización por lo que se descartó.

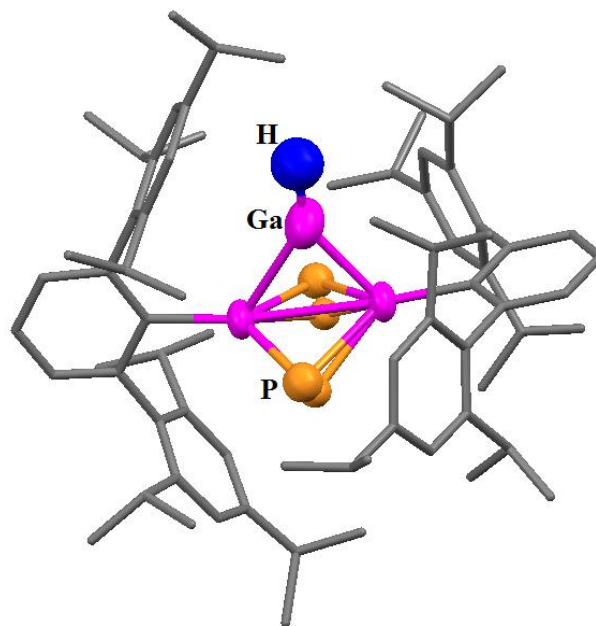
El sólido amarillo resultante de la reacción “Gal” con el complejo **10** fue caracterizado mediante espectrometría de masas del cual se propone la obtención de la molécula del esquema **45**, un compuesto análogo al carbeno de estaño coordinado con dos átomos de galio con un peso molecular de 1035 m/z (23.12 %), cabe mencionar que pudiera formarse otras especies inestables, solo logrando percibir esta estructura de nuclearidad dos, donde los átomos de galio presentan estado de oxidación I y II, comparándola con moléculas ya reportadas

podemos observar que este tipo de comportamiento donde se encuentran átomos de galio con diferente estado de oxidación, son conocidos por ejemplo la molécula reportada por H. Robinson *et al.* (Figura 75)<sup>66</sup>



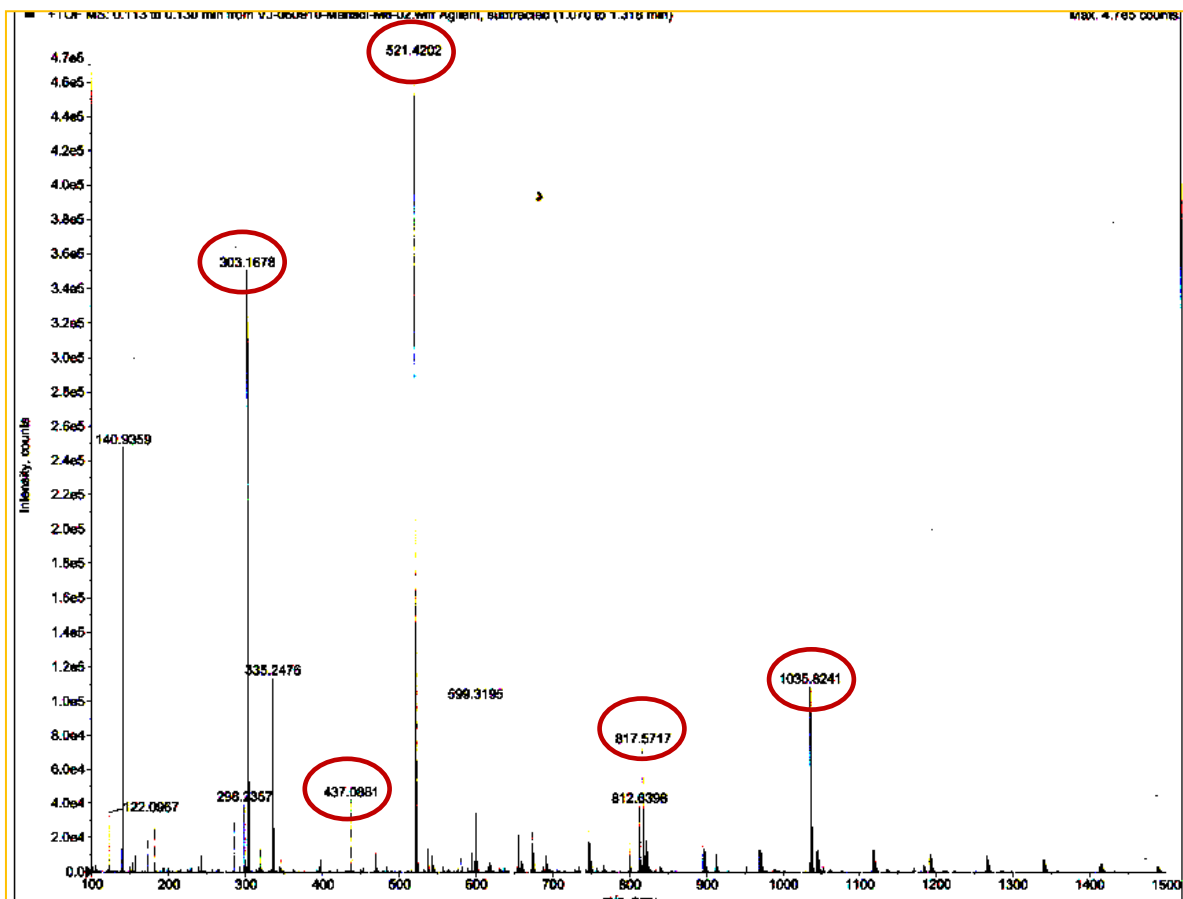
**Esquema 45.** Estructura del análogo al carbeno de estaño coordinado con átomos de galio.





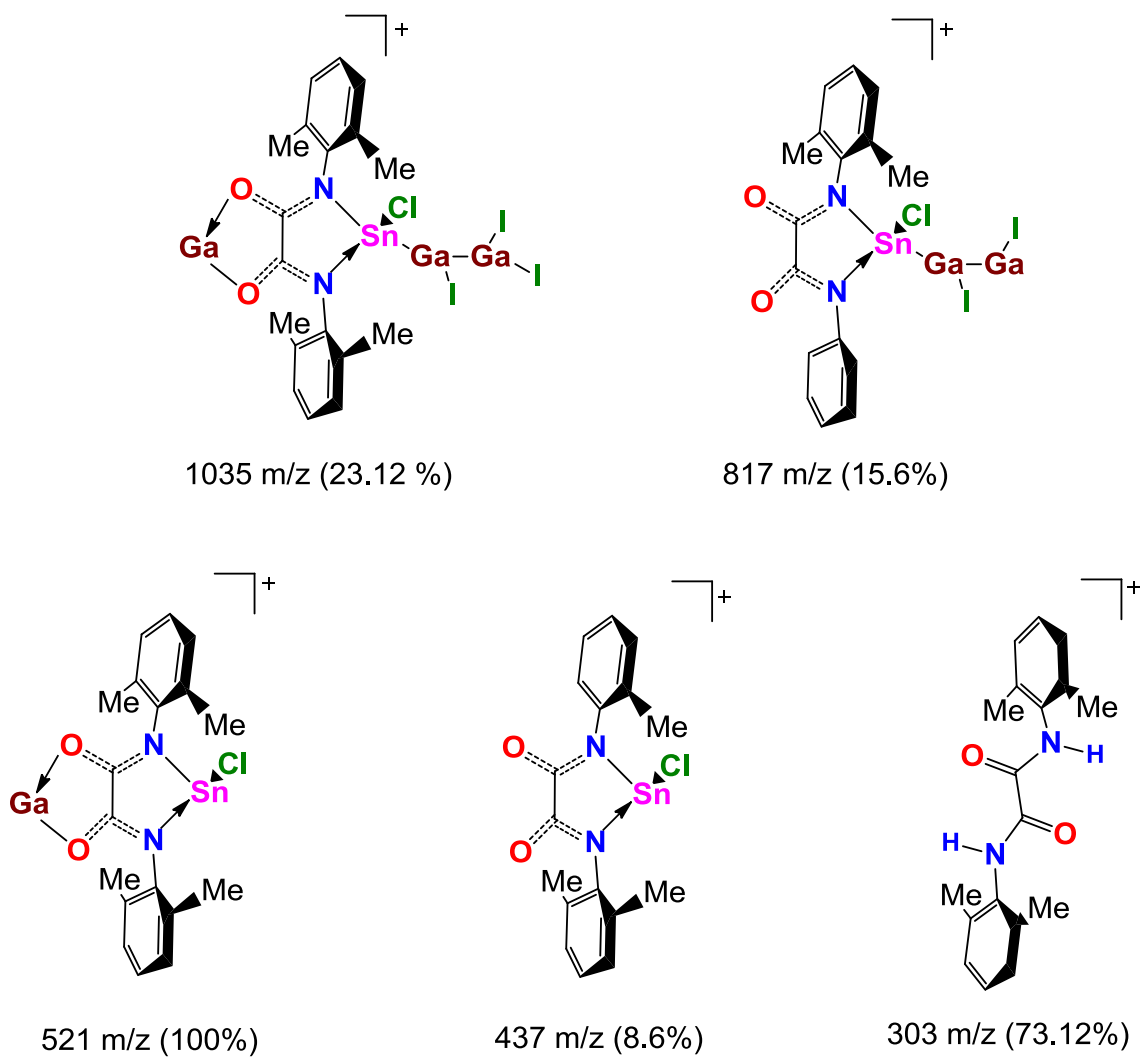
**Figura 75.** Cúmulo de galio con nuclearidad de tres con diferente estado de oxidación.<sup>66</sup>

De los datos de espectrometría de masas [TOF] para el complejo **16** se observa el pico base a 521.42 m/z correspondiente a la estructura propuesta  $[C_{16}H_{18}O_2N_2SnGaCl]$  del análogo al carbeno de estaño con una molécula de galio, resultado de la trasmetalación de un átomo de estaño, comportamiento semejante reportado por Días *et al.*<sup>67</sup> y lo explica por la alta reactividad del “Gal”.



**Figura 76.** Espectro de masas de la molécula **16**.

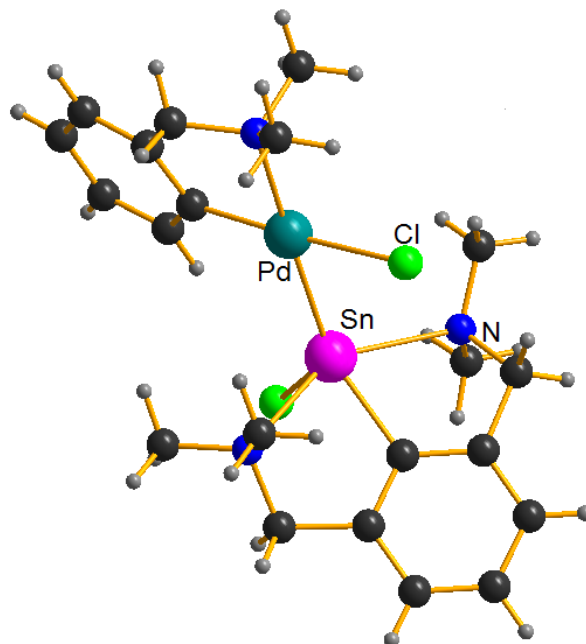
En la figura **76** se aprecian varios fragmentos del complejo **16**, dentro de los más importantes son: 1035 m/z (23.12 %), 817 m/z (15.6 %), 521 m/z (100%), 437 m/z (8.6 %) y 303 m/z (73.12 %) estos son mostrados en el esquema **46**, cabe mencionar que es una propuesta de la fragmentación del complejo **16**.



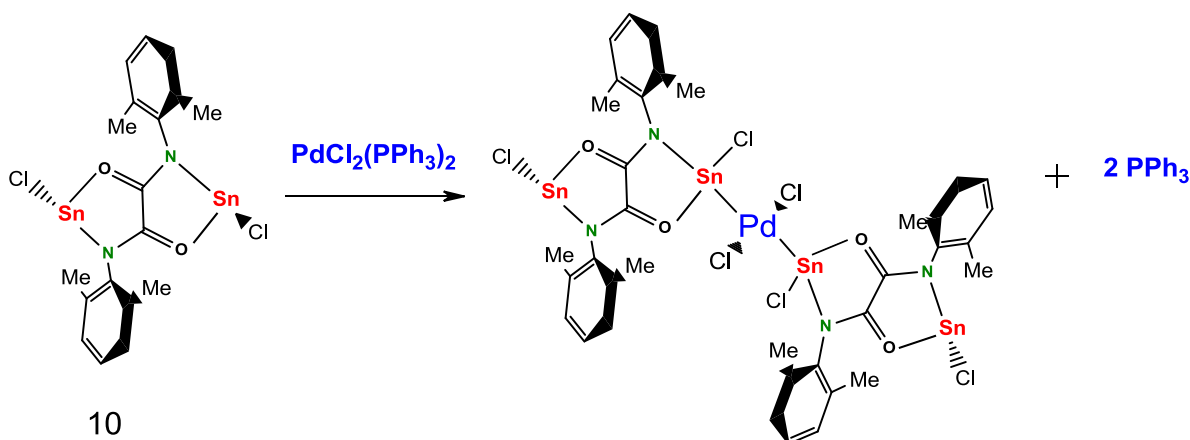
**Esquema 46.** Fragmentos de masas de la molécula **16**.

### 5.5.2. Reactividad de análogos al carbeno de estaño 10.

En base a los intentos fallidos por obtener una estructura de rayos-X de las reacciones del “Gal” con el complejo **10**, llevamos a cabo las reacciones del análogo al carbeno **10** frente complejos de paladio<sup>68</sup> y cobre según el esquema **47**.<sup>69</sup> Se ha reportado que análogos al carbeno se pueden coordinar con estos metales siendo caracterizados por difracción de rayos-X como por ejemplo la molécula reportada por Roman Jambor (Figura **77**).



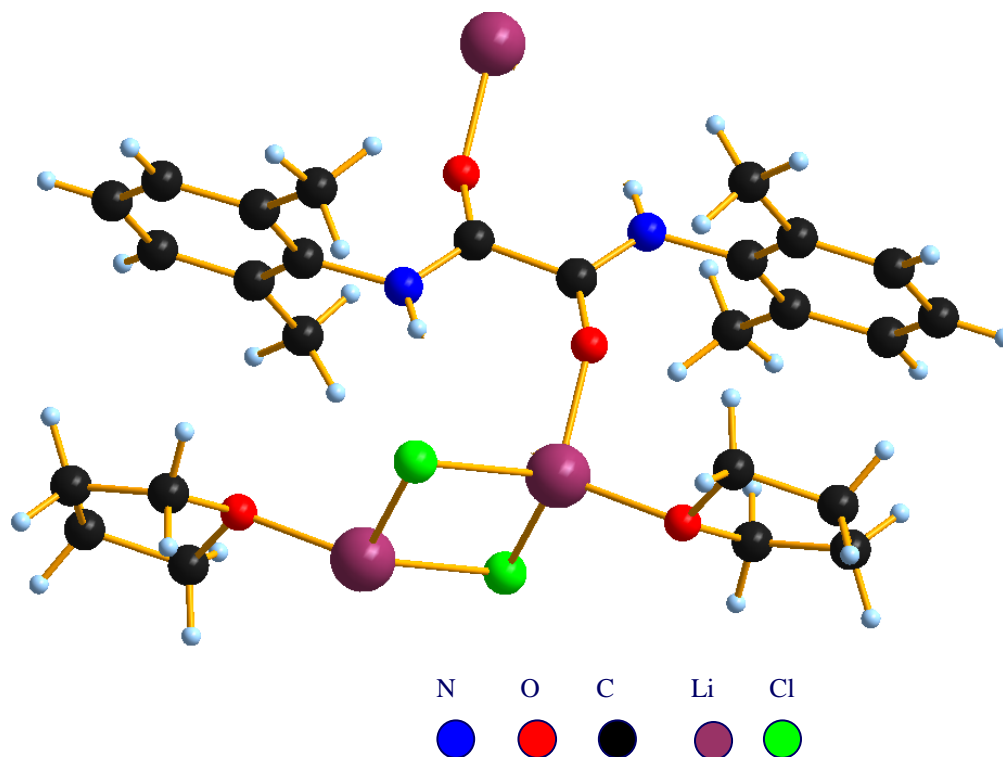
**Figura 77.** Estructura de rayos-X reportada del complejo de Sn (II) coordinado con un átomo de paladio.<sup>68</sup>



**Esquema 47.** Reacción esperada de análogo al carbeno de Sn (II) derivado de oxamidas con paladio.

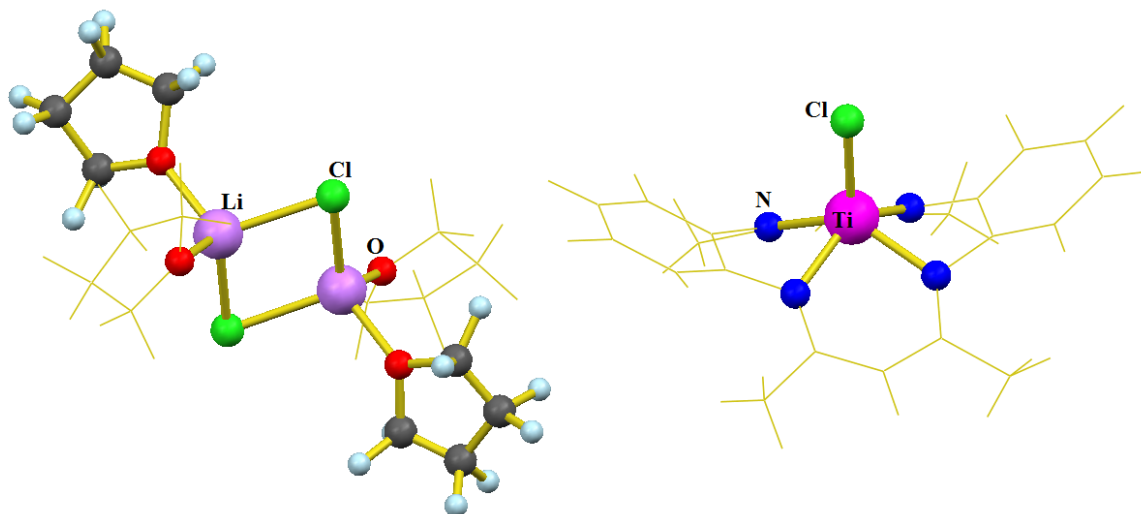
De las reacciones del análogo al carbeno **10** frente a paladio y cobre, se logró obtener cristales amarillos sensibles al aire, al analizarlos por difracción de rayos-X de monocristal. Los cristales resultaron ser el dímero  $[\text{LiCl-THF}]_2$  subproducto de la reacción actuando como un puente entre la oxamida con una interacción intermolecular compuesto **13** (figura **78**), el ligante en forma de polímero coordinado con dos moléculas de litio formando un anillo de cuatro átomos (Li-Cl-Li-Cl) dos átomos de cloro y dos de litio estabilizados por dos moléculas de disolvente THF, este compuesto asimétrico explica la dificultad de eliminar el LiCl después de la síntesis del compuesto **10**.

Los átomos de litio se introducen en la reacción en la etapa del ligante con *n*-butil litio, y los átomos de cloro vienen de los cloros que libera el  $\text{SnCl}_2$  al formarse el análogo al carbeno **10**.



**Figura 78.** Estructura de rayos-X del compuesto **13**.

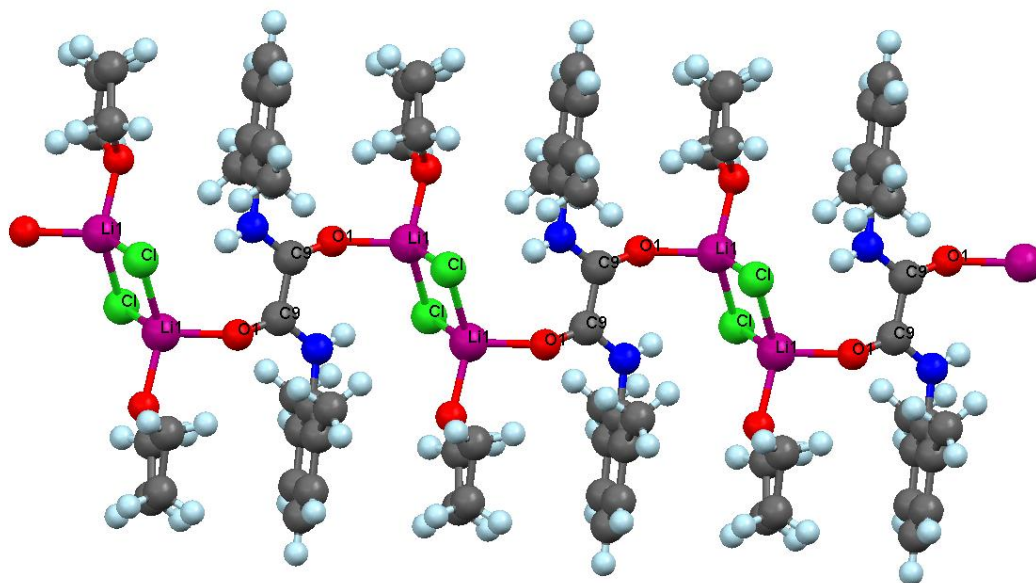
El comportamiento de la molécula **13** como subproducto de la reacción, es semejante al de la estructura reportada por Floriani *et al.*<sup>70</sup> donde observamos un complejo de titanio y como subproducto una molécula de Cl-Li-Cl-Li estabilizada por cuatro moléculas de THF (figura **79**) con una longitud de enlace Cl-Li [2.316, 2.357 Å] similares a la molécula **13** Cl-Li [2.347, 2.339 Å].



**Figura 79.** Estructura de rayos-X del complejo de Ti y subproducto de LiCl estabilizado por moléculas de THF.<sup>70</sup>

Posiblemente la coordinación del complejo **10** con paladio y cobre se dio, ya que las condiciones son favorables para que un complejo de bajo estado de oxidación se coordine con un metal de transición según los reportes antes mencionados. La principal desventaja en nuestro sistema es la posibilidad de la formación de cadenas poliméricas de nuestros ligantes con el cloruro de litio productos más estables que los buscados.

El compuesto **13** tiene longitudes de enlace Li-H [2.829 Å]. Un dato interesante es la interacción fuerte de Li-O [1.914 Å] la cual compite en la síntesis de los análogos al carbeno derivados de las oxamidas, debido a la formación de cadenas poliméricas como se observa en la figura **80**.



**Figura 80.** Formación de polímeros de la molécula **13**.

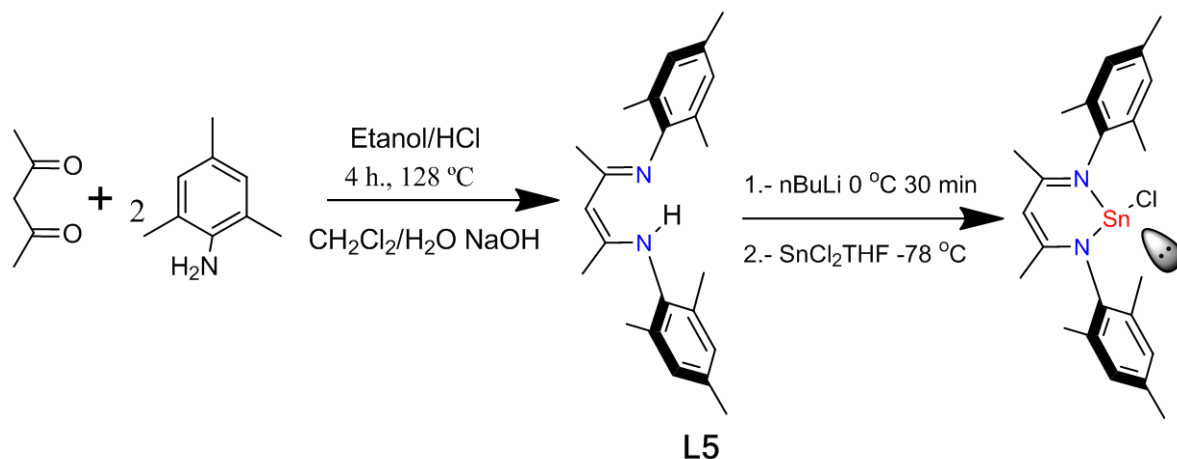
Debido a que no se logró obtener un cristal adecuado de la reacción del “Gal” y los análogos al carbeno derivados de las oxamidas, decidimos usar un ligante y su respectivo complejo de Sn(II) reportado por Ayers<sup>21</sup> el cual presenta ventajas en comparación con las oxamidas.

### 5.6. Caracterización del ligante nacnac ligante L5

El ligante utilizado es Nacna ( $\beta$ -dicetenimina),<sup>71</sup> el análogo al carbeno [(Mes)<sub>2</sub>DAP]SnCl ya reportado (esquema **48**),<sup>21</sup> es fácil de obtener y cristalizar, es mas soluble en tolueno y solo presenta una opción para reaccionar con el “Gal”, a diferencia de las oxamidas que presentan dos posiciones para

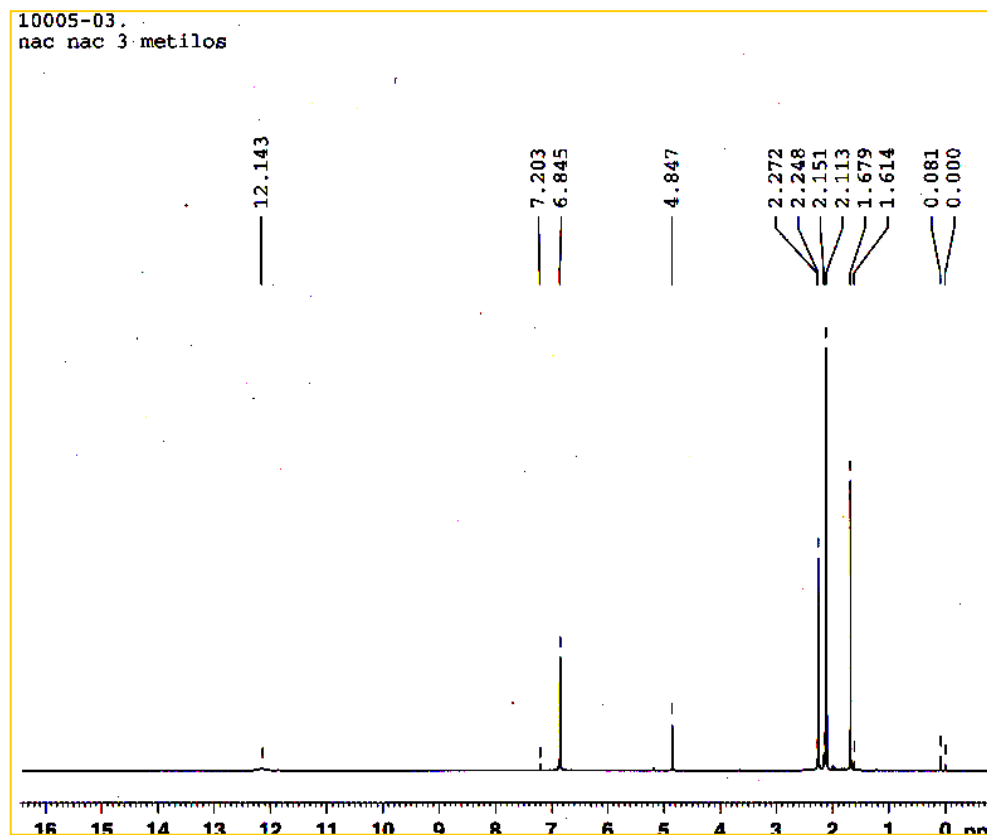


reaccionar y pudieran formar cadenas de polímeros, lo que interfiere en la cristalización.

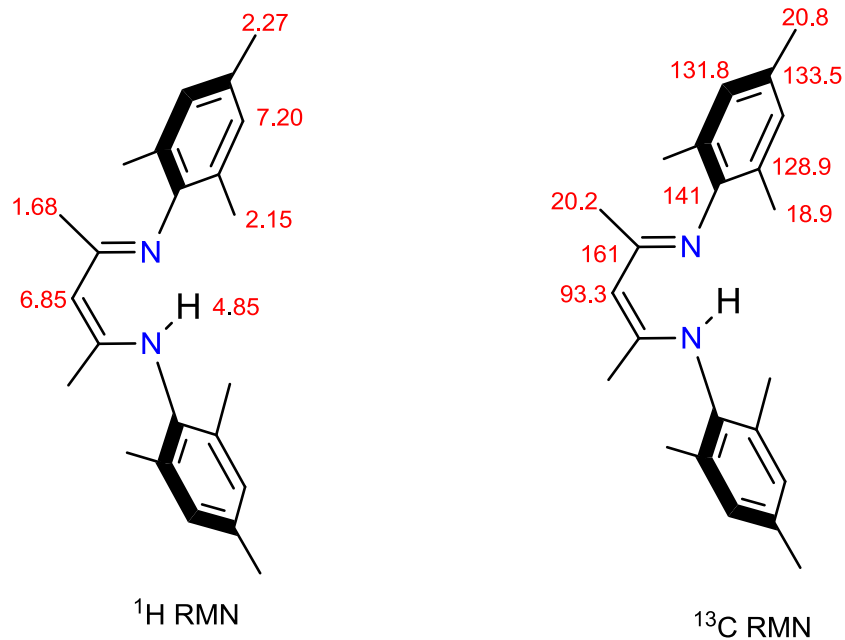


**Esquema 48.** Síntesis del ligante **L5** y análogo al carbeno [(Mes)<sub>2</sub>DAP]SnCl.

En literatura se encuentra reportada la síntesis del ligante **L5**, en este trabajo se preparó y caracterizó por RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C para su confirmación. En el espectro de protón del ligante **L5** mostrado en la figura **81**, observamos el desplazamiento para N-H alrededor de 4.85 ppm, un singulete a frecuencias bajas (2.15 ppm) que integra para seis protones  $\alpha$ -orto y a 2.27 ppm correspondiente a los protones  $\alpha$ -para, a 7.2 ppm aparece el desplazamiento para el protón *meta* del anillo aromático; el desplazamiento del protón del metino se observa a 6.85 ppm (esquema **49**).



**Figura 81.** Espectro [ $\delta$ , ppm] de RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  para el ligante **L5**.

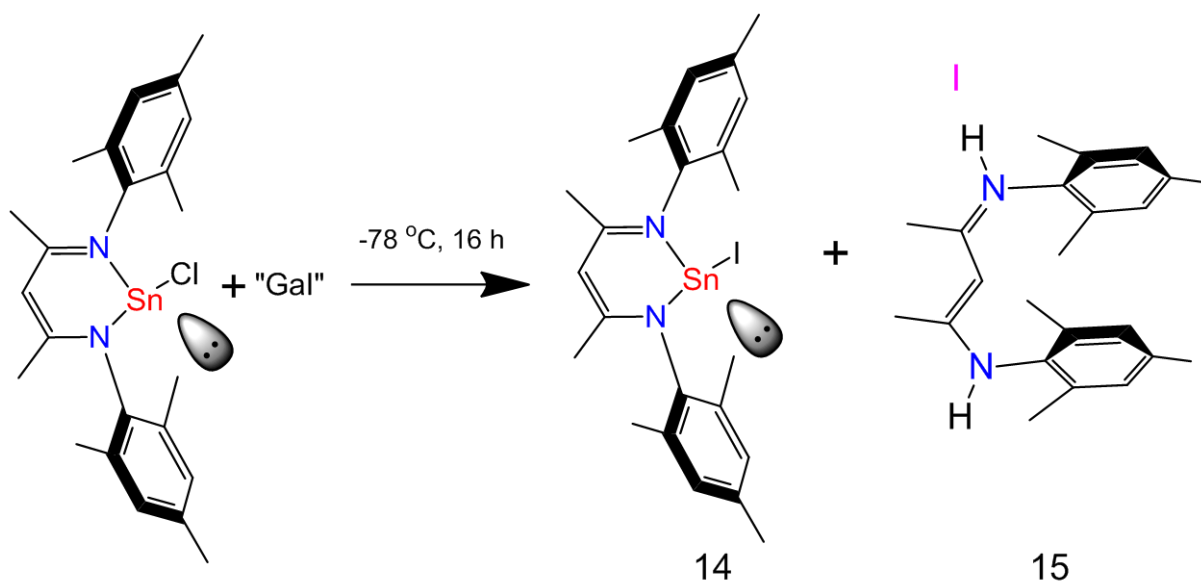


**Esquema 49.** Desplazamientos [ppm] de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  en  $\text{CDCl}_3$  del ligante L5.

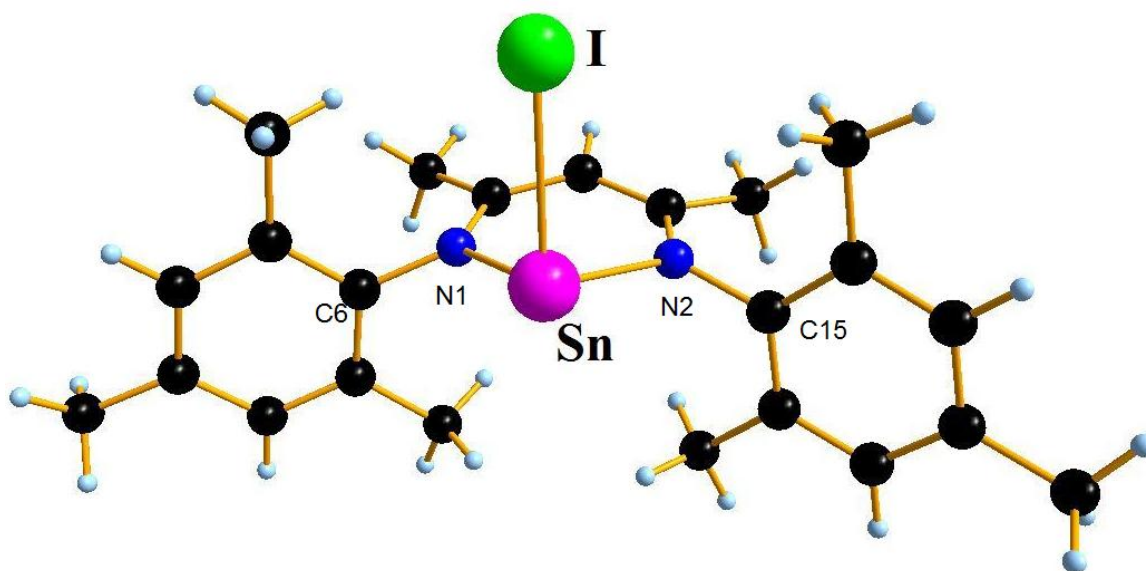
En el espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN del ligante se aprecian nueve señales, tres a frecuencias altas correspondientes a los carbonos alifáticos y a frecuencias bajas se observan las señales correspondientes a los carbonos aromáticos.

### 5.6.1. Reactividad de análogo al carbeno [(Mes)<sub>2</sub>DAP]SnCl frente a “Gal”.

Se llevo a cabo la reacción del complejo [(Mes)<sub>2</sub>DAP]SnCl con “Gal” (esquema 50) con el fin de obtener cúmulos de galio por una reacción oxidativa,<sup>72</sup> después de terminar la reacción se realizaron dos extracciones en hexano y THF respectivamente. Se obtuvieron cristales adecuados para rayos-X al enfriar los disolventes a - 20 °C. A partir del THF se obtuvieron cristales amarillos del compuesto 14 observando una transhalogenación con el “Gal”, sobre la cual hay escasos estudios.<sup>73</sup>



Esquema 50. Reacción de “Gal” con β-dicetenimina.



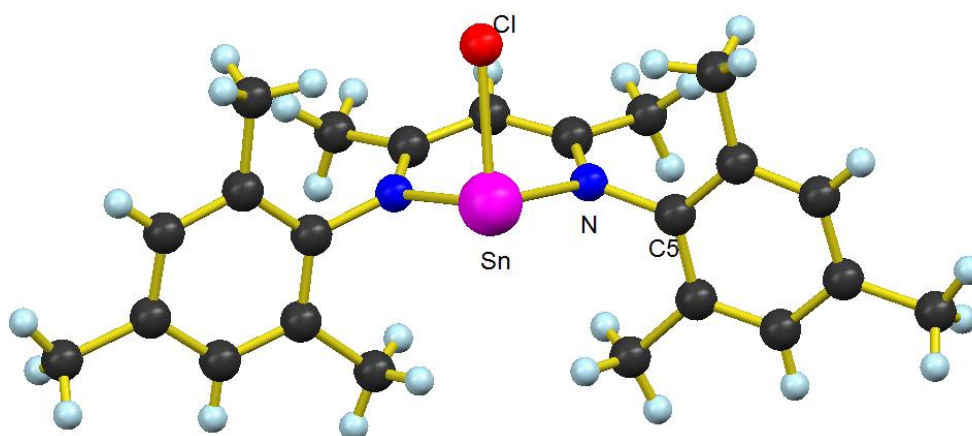
**Figura 82.** Estructura de rayos-X del complejo **14**.

La estructura monomérica de la figura **82** muestra al Sn (II) con geometría piramidal y con un ángulo N-Sn-N de  $85.93^\circ$ . La longitud de enlace de Sn-I es  $2.889 \text{ \AA}$  (tabla **6**), valor esperado comparándola con la longitud de enlace Sn-Cl [ $2.468 \text{ \AA}$ ] de la estructura de la figura **83** reportada por Ayers *et al.*,<sup>21</sup> ya que al ser un átomo de iodo, átomo con mayor volumen, favoreciendo el aumento de la longitud de enlace entre Sn-I, comportamiento semejante para el análogo al carbeno reportado por Roesky el cual presenta una longitud de enlace Sn-I  $2.873 \text{ \AA}$ .<sup>74</sup>

**Tabla 6.**

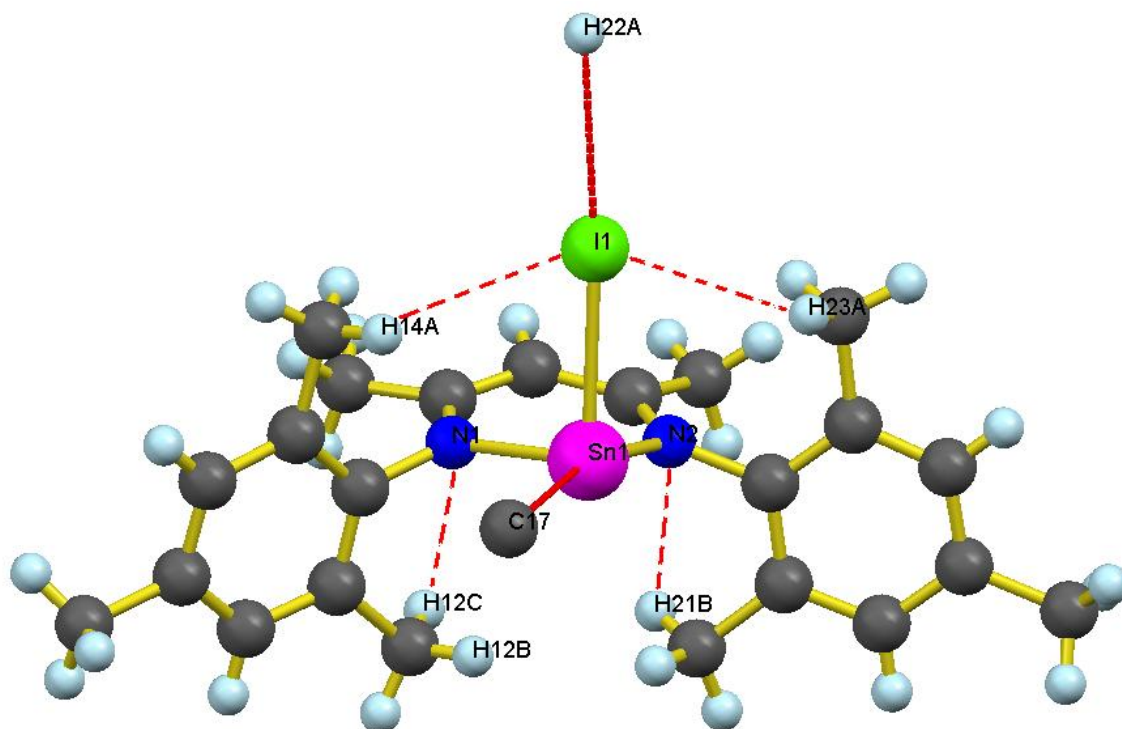
Comparación de longitud de enlace y ángulos de la estructura reportada por Ayers *et al.* y el complejo **14**.

<i>Estructura reportada Ayers.</i>		<b>Complejo 14</b>	
Longitud de enlace Å y ángulos °			
Sn-N	2.162	Sn-N	2.177
Sn-N	2.162	Sn-N	2.181
Sn-Cl	2.468	Sn-I	2.887
N-C5	1.437	C6-N1	1.448
N-Sn-N	87.38	C15-N2	1.450
N-Sn-Cl	90.52	N-Sn-N	85.50
		N2-Sn-I	95.0



**Figura 83.** Estructura de rayos-X de la molécula reportada por Ayers *et al.*<sup>21</sup>

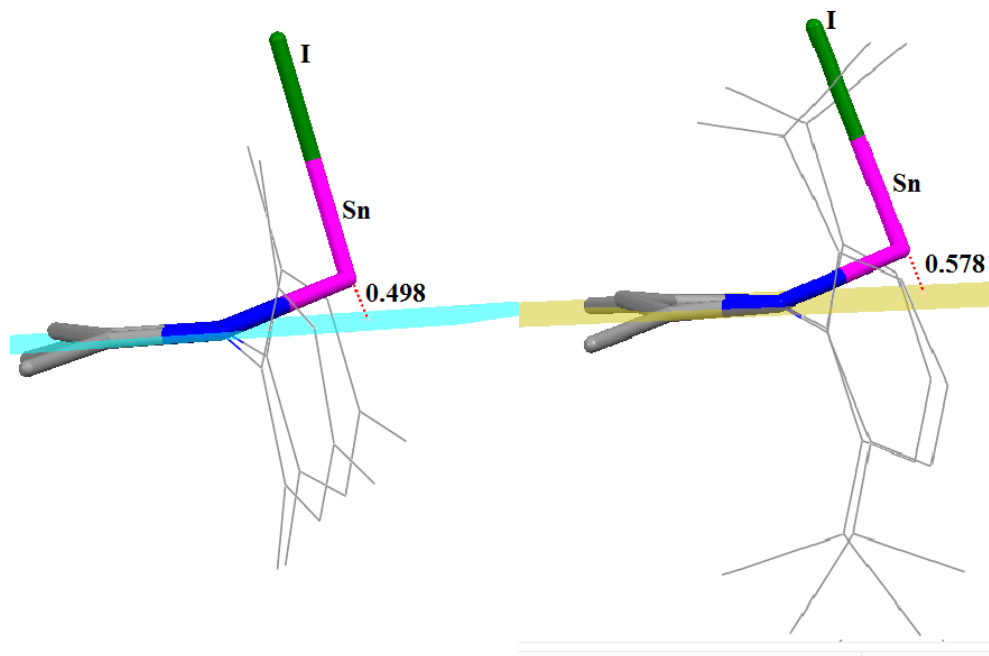
La estructura de rayos-X del complejo **14** presenta las interacciones intramoleculares mostradas en la figura **84**, Sn1-H12B [3.328 Å], I-H23A [3.097 Å], I-H14A [3.096 Å], N1-H12C [2.731 Å], N2-H21B [2.710 Å], los dos últimos son puentes de hidrógeno, favoreciendo el acomodo de estructura, mientras las interacciones intermoleculares son Sn1-C17 3.738 Å y I-H22A 3.143.Å por contactos cortos.



**Figura 84.** Interacciones intra-intermoleculares en el complejo **14**.

Para la molécula **14**, el átomo de Sn (II) se encuentra fuera del plano N-C---C-N por 0.498 Å, una menor longitud comparada con la estructura reportada

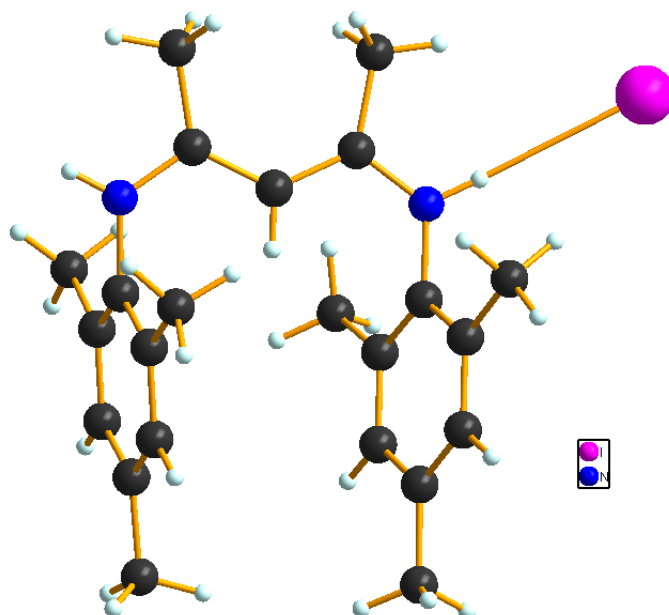
por Roesky. Figura 85. Esta diferencia es debida al efecto estérico que ejercen los sustituyentes ya que en el complejo **14** solo presenta grupos metilos.



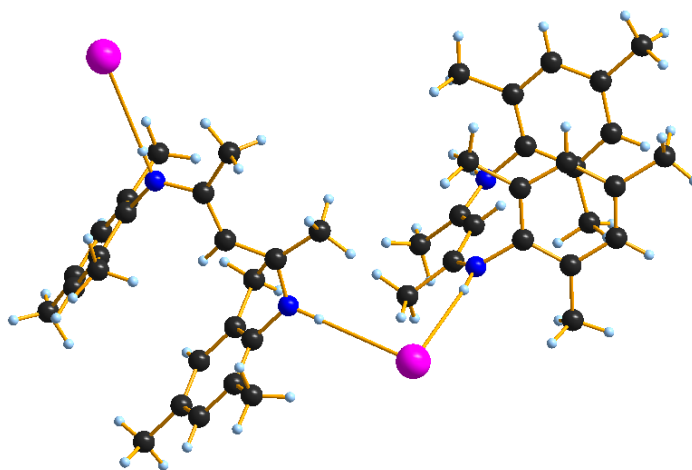
**Figura 85.** Plano N-C-C-N del análogo al carbeno de estaño **14**.

De la extracción con hexano se obtiene la estructura de la figura **86** una sal de amonio del “nacnac”, este catión voluminoso es estabilizado por la tautomería  $\beta$ -iminoenammina. El esqueleto del ligante tiene una conformación “W” similar a una estructura reportada por nuestro grupo de investigación.<sup>75</sup>



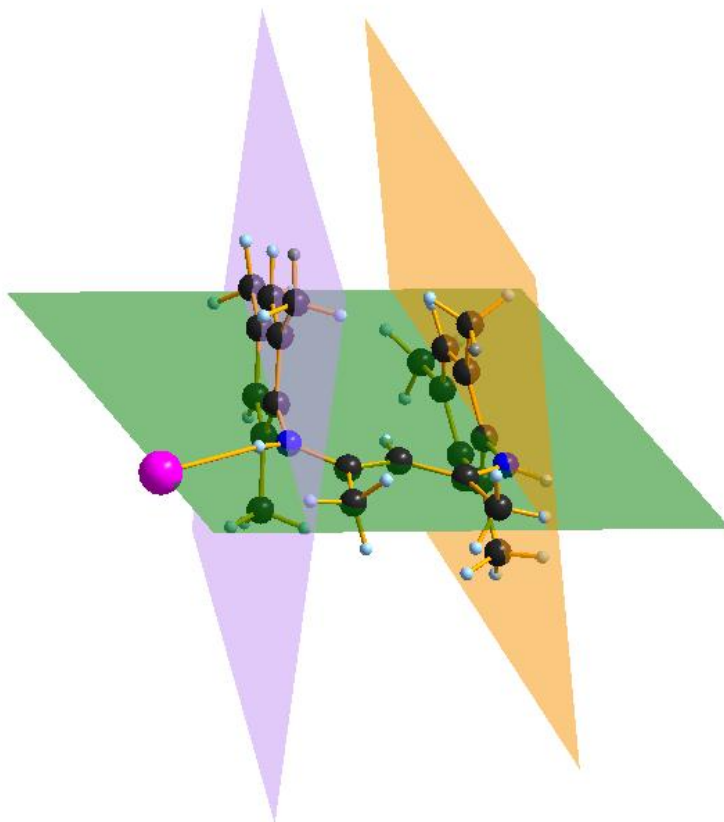


**Figura 86.** Estructura de rayos-X de sal de amonio del nacnac **15**.



**Figura 87.** Estructura de rayos-X formación de cadenas poliméricas del compuesto **15**.

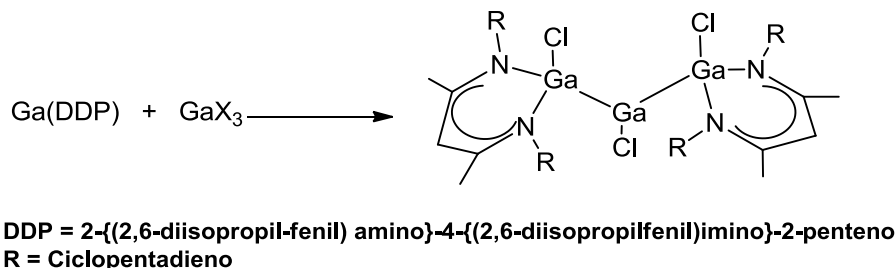
La molécula iónica forma cadenas poliméricas por puentes de hidrógeno N-H...I...H-N. [N-H 10.237 Å], figura 87. Este compuesto presenta tres planos, dos de los anillos aromáticos que se encuentran en arreglo paralelo debido a las interacciones  $\pi$ - $\pi$  con una separación de [4.1 a 4.7 Å] y un plano en la base N-C-C-N como se muestra en la figura 88.



**Figura 88.** Planos intramoleculares del compuesto 15.

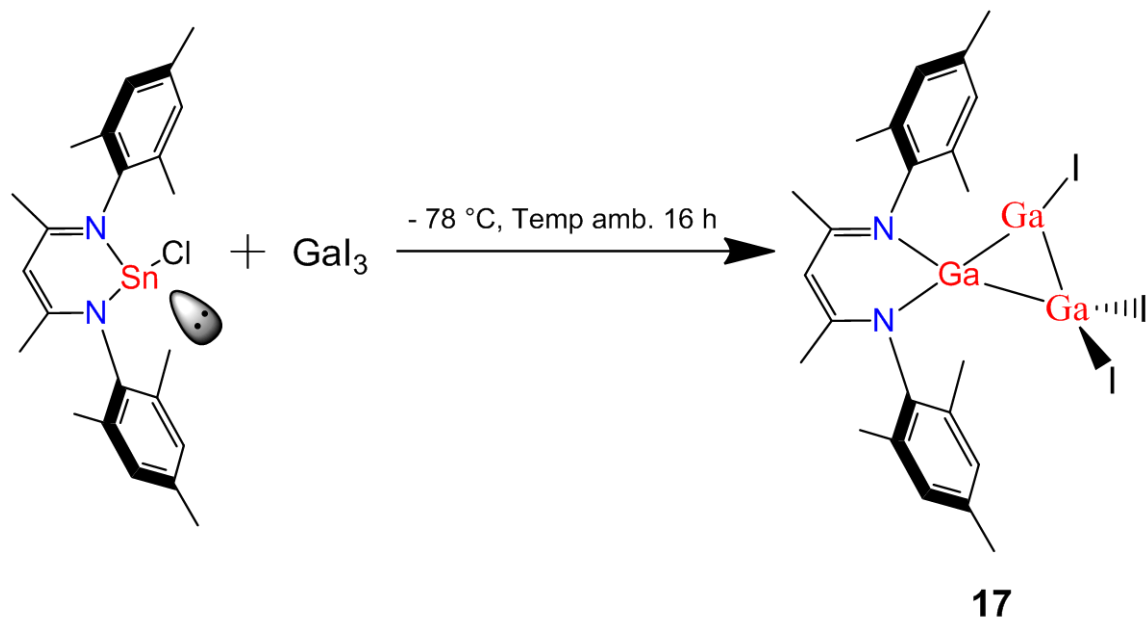
De la reacción del análogo al carbeno [(Mes)<sub>2</sub>DAP]SnCl con “Gal”, no se logró obtener cúmulos de galio, solo se observó una trashalogenación y la sal

del nacnac; debido a esto se procede a realizar la reacción de este análogo al carbeno de Sn (II) con  $\text{Ga}_3$ , debido a que hay reportes donde un halogenuro de galio en estado de oxidación 3 puede formar cúmulos de galio ejemplo de ello es la reacción de adición oxidativa mostrada en el esquema 51.<sup>25</sup>



**Esquema 51.** Reacción de adición oxidativa de  $\text{Ga}_3$ .

De esta reacción se logró obtener un sólido rojo intenso, el cual se analizó mediante espectrometría de masas, observado los fragmentos de 922, 403 m/z entre otros (figura 89), con estos resultados se propone la obtención del compuesto 17 como se muestra en el esquema 52, dicho compuesto con nuclearidad de tres átomos de galio a 922 m/z y del fragmento molecular de 403 m/z corresponde para el ligante nacnac coordinado con un solo átomo de galio (esquema 53). Estos datos son interesantes ya que se esperaba la coordinación del análogo al carbeno  $[(\text{Mes})_2\text{DAP}]\text{SnCl}$  con al menos un átomo de galio. Además estos resultados evidencia la transmetalación del átomo de estaño por galio ya que el espectro de masas no presenta el característico patrón isotópico del átomo de estaño.<sup>62</sup>



**Esquema 52.** Reacción del análogo al carbeno [(Mes)<sub>2</sub>DAP]SnCl frente a Ga<sub>3</sub>.

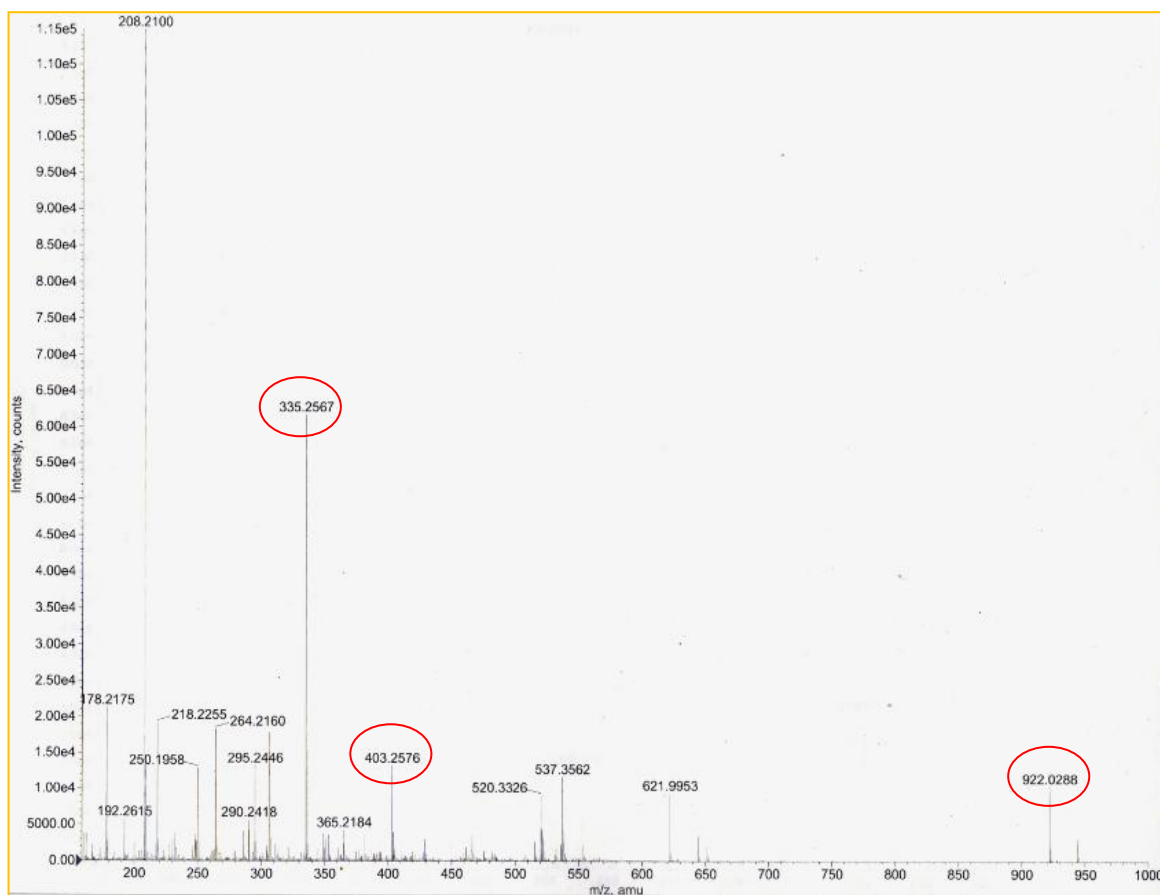
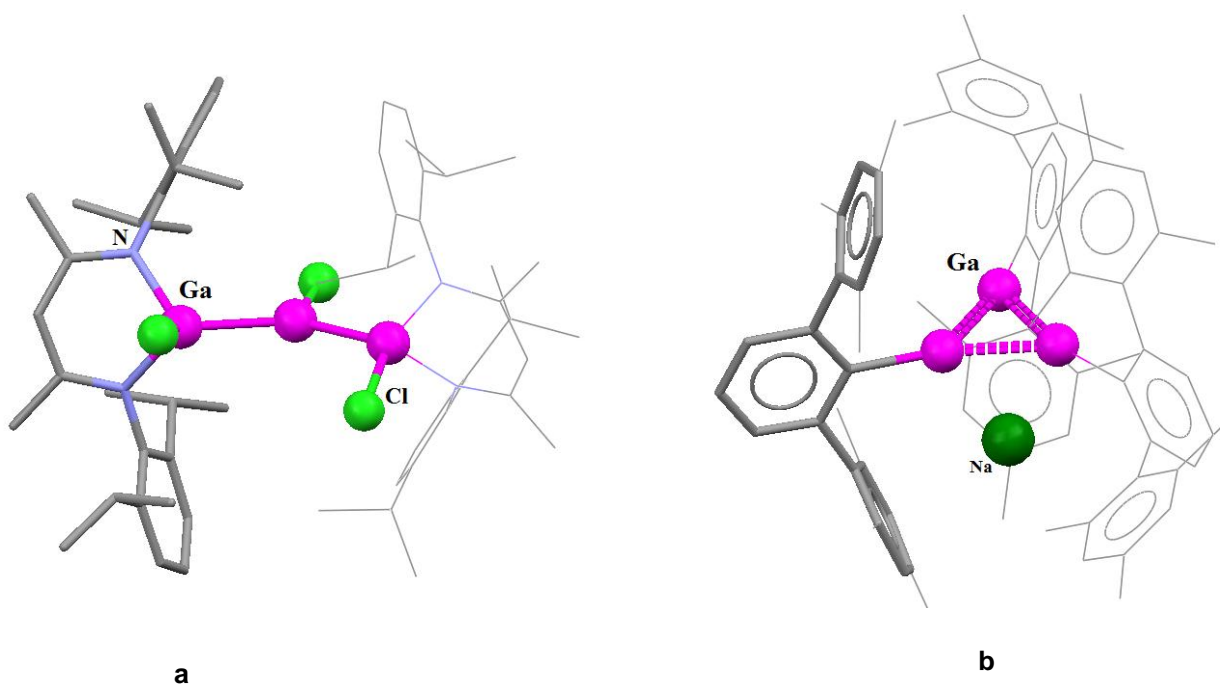
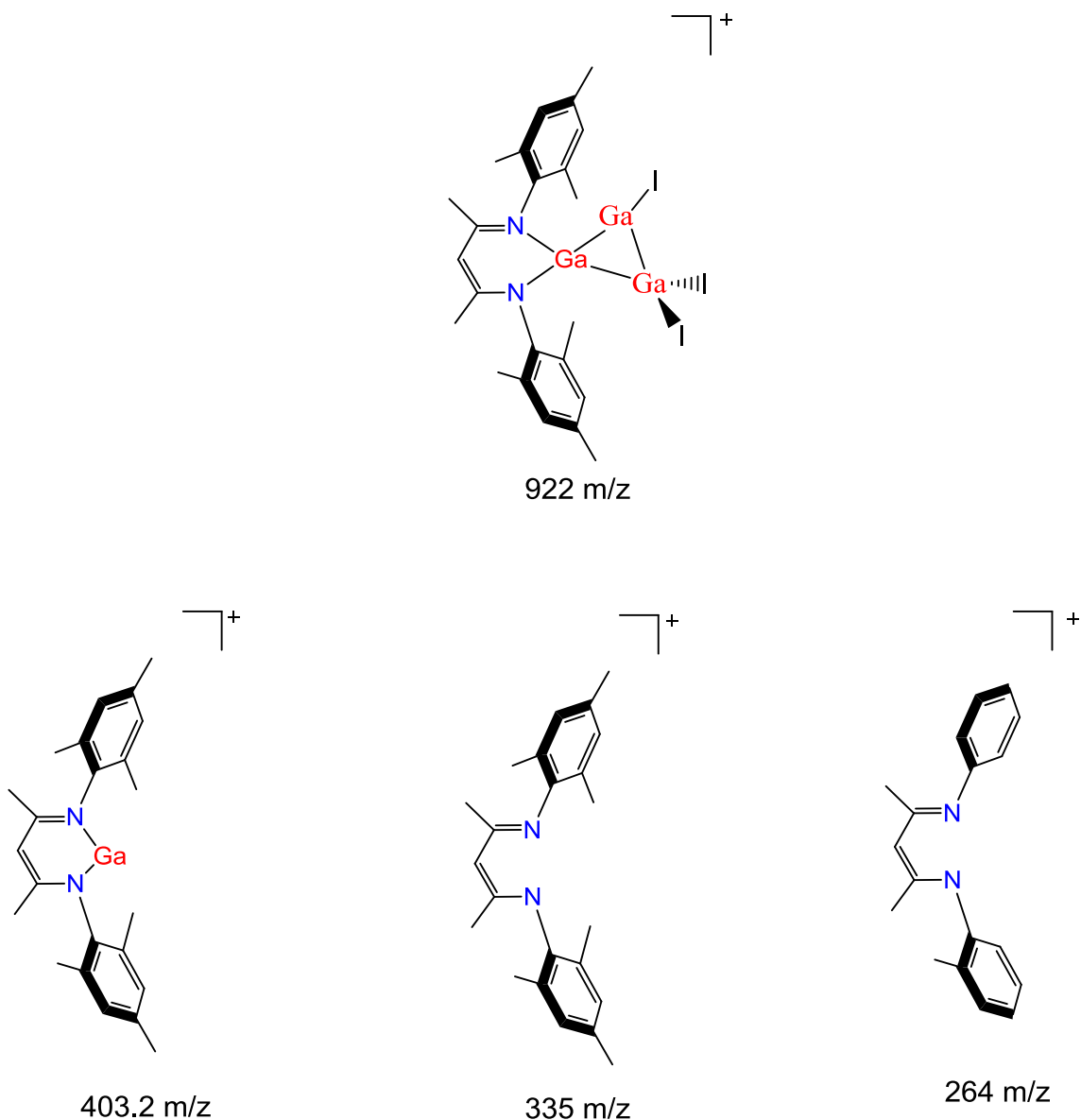


Figura 89. Espectro de masas del compuesto 17.

Existen reportes de la obtención de cúmulos de galio con nuclearidad de tres átomos, semejantes a la propuesta del complejo **17**. Mediante el procedimiento de adición oxidativa<sup>25</sup> se obtiene la molécula reportada en la figura **90a**. También se ha reportado un cúmulo cíclico de Ga-Ga-Ga con un estado de oxidación inusual (figura **90b**).<sup>76</sup>



**Figura 90.** Cúmulos con nuclearidad de tres átomos de galio.



**Esquema 53.** Fragmentos moleculares propuestos del compuesto 17.

### 5.7. Estrategias realizadas para obtener un monocristal de los compuestos 16 y 17.

Un tema importante a mencionar es la dificultad para obtener monocristales de los complejos **16** y **17**, esto es debido a que este tipo de compuestos son sensibles al aire y humedad, el uso de “Gal” es otra limitante ya que es muy reactivo, aun así fueron realizadas las siguientes metodologías con la finalidad de obtener un monocristal para el estudio por rayos-X:

**Metodología 1.-** En base a los reportes de cúmulos de galio, observamos que la mayoría son cristalizados y recristalizados en solventes no polares como hexano, metilciclohexano,<sup>4</sup> en nuestro caso una vez terminadas las reacciones (de los compuestos **16** y **17**) se removían los disolventes y se realizaba una extracción con hexano, posteriormente se concentraba la solución y se almacenó a temperatura de - 20 °C con la finalidad de favorecer la formación de un monocristal.

**Metodología 2.-** Una vez realizada la remoción de disolventes y extracción con disolvente no polar, se realizó un calentamiento por 20 horas a 50 °C, seguido de un enfriamiento lento hasta temperatura ambiente, esperando la formación de monocristales.<sup>77</sup>

**Metodología 3.-** Se solubilizaba el compuesto en disolventes polares y posteriormente se añadió un disolvente no polar mediante una difusión lenta y se colocó a bajas temperaturas regularmente a -20 °C.



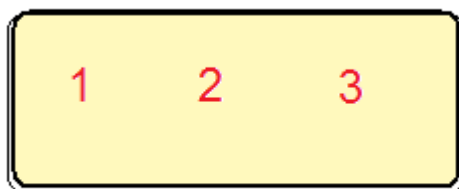
Estas estrategias para favorecer la cristalización de los cúmulos de galio no garantizan la obtención de un cristal adecuado para el estudio por difracción de rayos-X, ya que podemos ver en algunos casos pueden pasar meses para poder obtener un monocristal de buena calidad.<sup>78</sup>

De diversas reacciones realizadas para los compuestos **16** y **17** se logró obtener cristales, pero estos presentaron gran inestabilidad, su descomposición fue instantánea mostrando un cambio de color de amarillo a blanco, otros lamentablemente cristalizaban en forma de flores y tubos no adecuados para rayos-X de monocristal.

Sin embargo, en este proyecto se logró obtener la síntesis y caracterización de dos nuevos ligantes **L3** y **L4**, las estructuras de rayos-X de los ligantes fenilendiaminas **L1** y **L2**, la síntesis y caracterización de siete nuevos análogos al carbeno de Sn y Ge **7-12** y **14**, dos estructuras de rayos-X de dos subproductos de reacción **13** y **15** y dos estructuras propuestas mediante espectroscopía de masas para cúmulos de galio **16** y **17**.

### 5.8. Determinación de la conductividad

Diez muestras del complejo **16** y **17** fueron depositadas en condiciones anhidras en una placa de vidrio inerte. A las placas se les aplicó un potencial de 20 V bajo atmosfera de argón y a temperatura ambiente. Las mediciones fueron de tres corridas para cada muestra, en tres diferentes posiciones de la placa como se muestra en la figura **91**. obteniendo los siguientes resultados:



**Figura 91.** Posiciones seleccionadas para la medición en la placa.

También le fue aplicado el mismo potencial a la placa inerte observando un valor de conductividad muy pequeño, correspondiente a un material aislante, en la tabla **7** podemos observar las muestras que nos arrojaron datos de resistividad para materiales semiconductores.

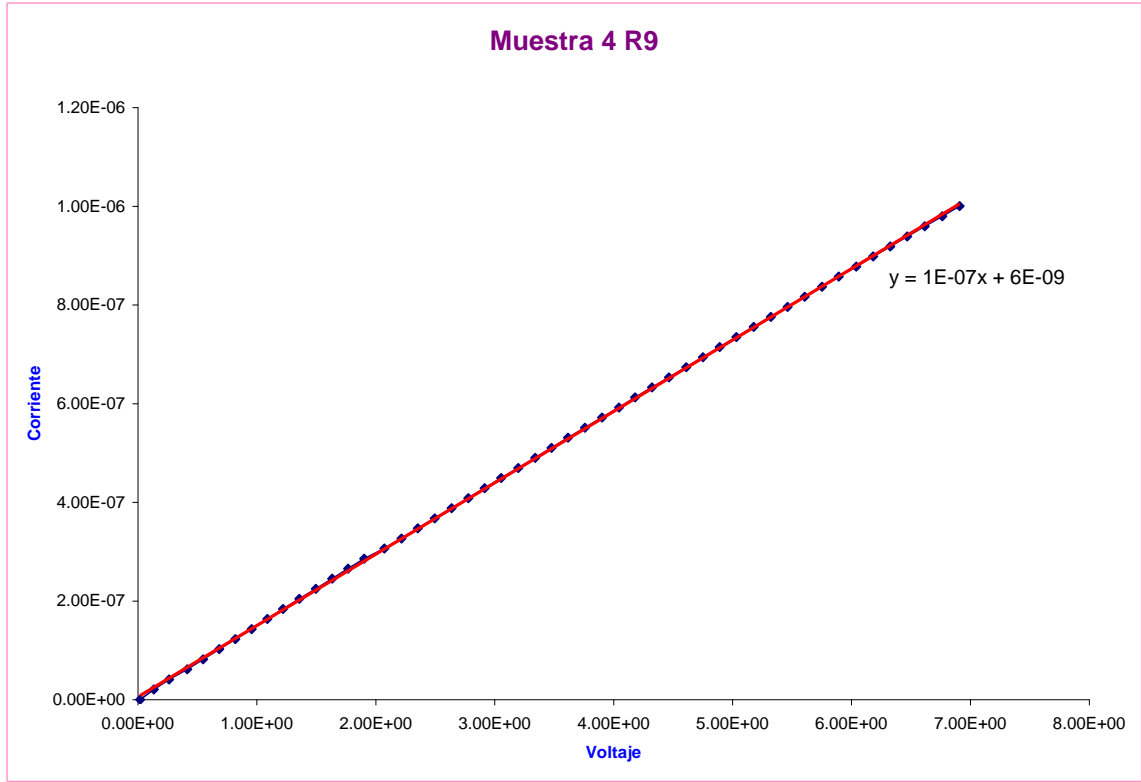
Nota : Los datos de las muestras 1-3, 5, 6 y 7 se omiten debido a que solo se registró la señal del blanco (placa de vidrio) y para las muestras restantes se coloca un ejemplo de los resultados y cálculos.

**Tabla 7**

Muestras realizadas para determinación de la resistividad.

<i>Numero de muestra</i>	<i>Nº Compuesto</i>
4	(complejo <b>16</b> )
8	(complejo <b>16</b> )
9	(complejo <b>17</b> )
10	(complejo <b>17</b> )

Se grafica los resultados de la muestra **4**; voltaje vs corriente (figura **92**), de ella se calcula la pendiente la cual nos representa  $2\pi s/\rho$ , se despeja la resistividad y el inverso es la conductividad.



**Figura 92.** Gráfica de corriente vs voltaje de la muestra 4 corrida 9.

Expresiones:

$$I = (2\pi s / \rho) V$$

$$\rho = 2\pi s / \text{pendiente}$$

La pendiente =  $1E-7$ ;  $s = 0.005$  m (distancia entre puntas)

Con las expresiones se calcula la resistividad =  $2\pi(0.005) / 1E-7$ ,  $\rho = 3.1E+05$

Conductividad =  $3.1831E-06$ , este valor comparando con el rango ( $10^{-6} - 10^4$ )

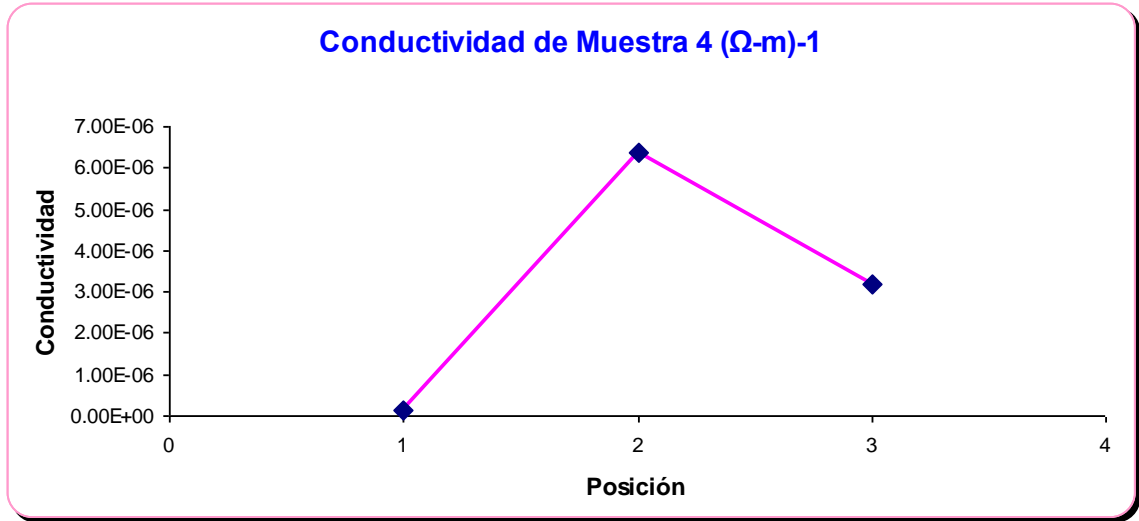
reportado para semiconductores<sup>55</sup> podemos ver que es un resultado bajo de conductividad pero corresponde a un material semiconductor.

**Tabla 8**Resultados de conductividad para la muestra 4 (complejo **16**)

<i>Muestra 4</i>			
Conductividad ( $\Omega\text{-m}^{-1}$ )	Posición 1	Posición 2	Posición 3
	1.2732E-07	6.3662E-06	3.1831E-06
	1.2732E-07	6.3662E-06	3.1831E-06
	1.2732E-07	6.3662E-06	3.1831E-06
	Promedio	1.2732E-07	6.3662E-06

En la tabla **8** podemos observar la variación de los resultados de conductividad para el complejo **16** de la muestra 4, esto lo atribuimos a que la deposición del material en la placa no fue completamente homogénea y presenta diferente espesor en la posición 1, provocando la diferencia de conductividad en las posiciones 2 y 3 de la placa. (Figura **93**)

La muestra 8 representa también al complejo **16**, pero a diferencia de la muestra 4, esta nos arroja mejores resultados de conductividad  $10^{-5} \Omega\text{-m}^{-1}$  (tabla **9**), aunque también se aprecia en la figura **94** la variación de conductividad en cada posición de la placa.

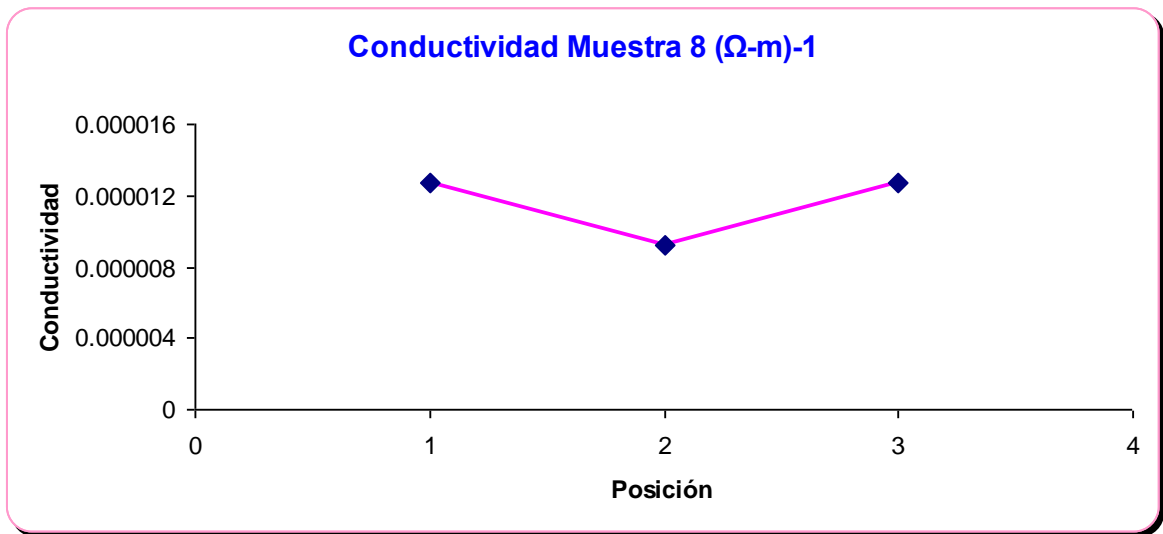


**Figura 93.** Gráfica de conductividad vs posición de placa de la muestra 4.

**Tabla 9.**

Resultados de conductividad para la muestra 8 (complejo 16)

<b>Muestra 8</b>			
	Posición 1	Posición 2	Posición 3
Conductividad (Ω-m) <sup>-1</sup>	1.2732E-05	1.2732E-05	1.2732E-05
	1.2732E-05	2.2282E-06	1.2732E-05
	1.2732E-05	1.2732E-05	1.2732E-05
Promedio	1.27324E-05	9.23097E-06	1.27324E-05



**Figura 94.** Gráfica de conductividad vs posición de placa de la muestra

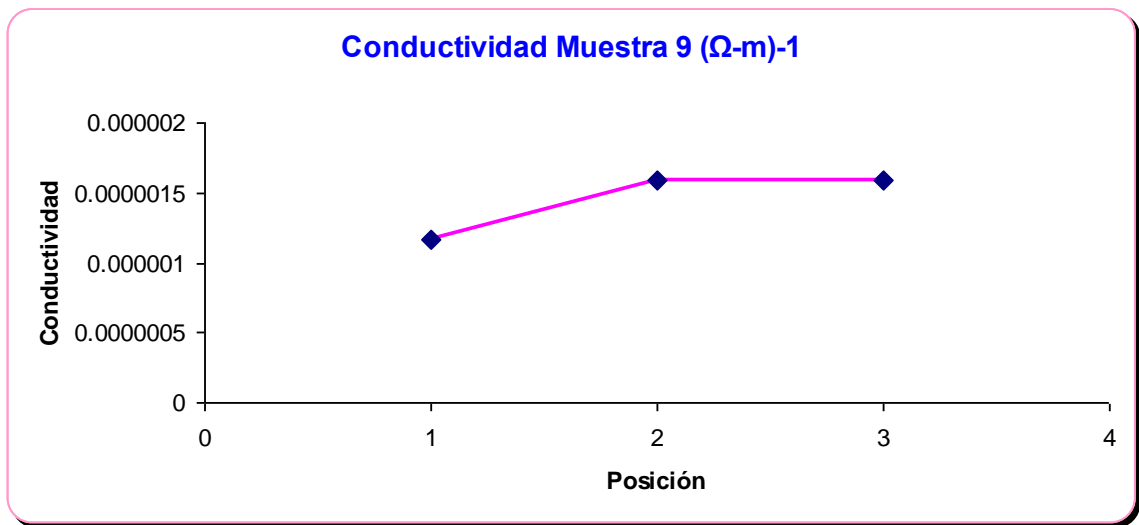
8.

Los resultados de las muestras 9 y 10 las cuales corresponden al complejo **17** se resumen en las tablas **10** y **11** donde observamos comportamiento semejante para el complejo **16** con valores de conductividad de  $10^{-6} \Omega\text{-m}^{-1}$  y variación de los resultados en cada posición de las placas. (Figura **95** y **96**)

**Tabla 10.**

Resultados de conductividad para la muestra 9 (complejo 17)

<i>Muestra 9</i>			
Conductividad ( $\Omega\cdot m$ ) <sup>-1</sup>	Posición 1	Posición 2	Posición 3
	9.5493E-07	1.5915E-06	1.5915E-06
	1.2732E-06	1.5915E-06	1.5915E-06
	1.2732E-06	1.5915E-06	1.5915E-06
	Promedio	1.16713E-06	1.59155E-06



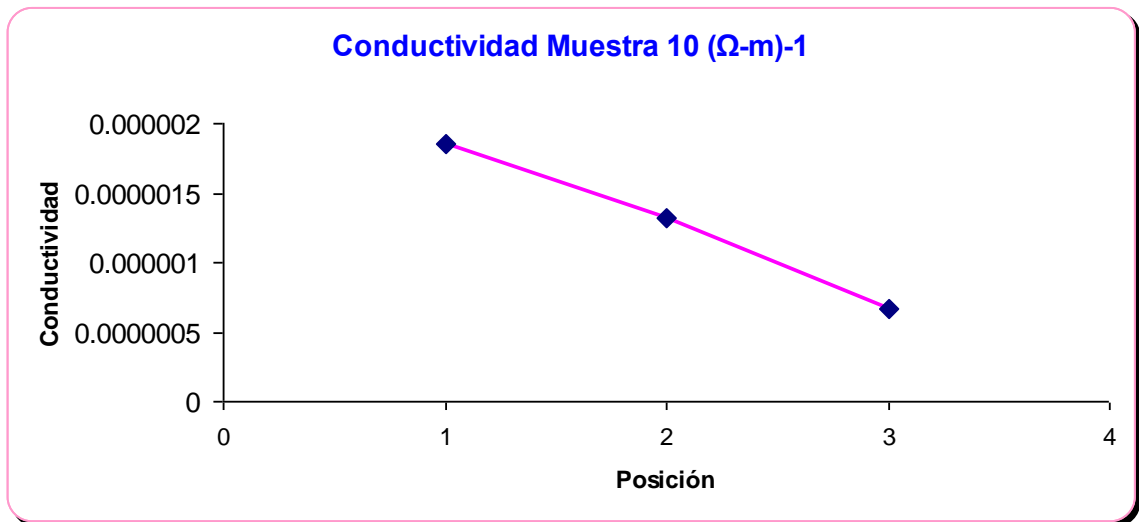
**Figura 95.** Gráfica de conductividad vs posición de la placa de la muestra 9.



**Tabla 11.**

Resultados de conductividad para la muestra 10 (complejo 17)

<b>Muestra 10</b>			
Conductividad ( $\Omega\text{-m}$ ) <sup>-1</sup>	Posición 1	Posición 2	Posición 3
	1.5915E-06	1.5915E-06	7.9577E-07
	2.3873E-06	1.1937E-06	3.9789E-07
	1.5915E-06	1.1937E-06	7.9577E-07
<b>Promedio</b>	1.8568E-06	1.32629E-06	6.63144E-07



**Figura 96.** Gráfica de conductividad vs posición de la placa de la muestra 10.

De los resultados de las muestras 4, 8-10 podemos observar que se obtienen valores bajos de conductividad ( $10^{-6} - 10^{-5} \Omega\text{-m}^{-1}$ ), estos corresponden a materiales semiconductores,<sup>55</sup> comparando los resultados con datos reportados del cúmulo de galio de 84 átomos el cual presentan una semiconductividad de  $1 \Omega\text{-m}^{-1}$ , podemos mencionar que la observada en los compuestos **16** y **17** resulto menor y estos se puede relacionar con la nuclearidad de estas moléculas ya que del complejo **16** presenta dos átomos de galio y el **17** tres. También se visualiza que las deposiciones no fueron homogéneas esto debido a la variación de conductividad en una misma muestra, ejemplo de ello en la 10, se encontró que en la posición 1 la conductividad es de  $1.8568\text{E-}06$  y en la posición 3 disminuye a  $6.6314\text{E-}07$ ; esto es debido al método utilizado para adherir el material a la placa.

## 6. CONCLUSIONES

Se sintetizaron y caracterizaron mediante métodos espectroscópicos y difracción de rayos-X, cuatro nuevos ligantes diproticos (dos fenilendiaminas **L1-L2** y dos oxamidas **L3-L4**).

Por difracción de rayos-X se logró visualizar la conformación *trans* de los ligantes oxamidas **L3** y **L4** favorecido por la formación de puentes de hidrógeno. Los ligantes fenilendiamina al parecer no fueron buenos ligantes para estabilizar y obtener complejos de estaño, también se observó que el ligante **L1** tiene dos planos (plano 1 del anillo aromático central y plano 2 de los anillos aromáticos laterales); a demás fue encontrado dimorfismo en el ligante **L2**.

Los ligantes oxamidas permitieron la síntesis y caracterización de tres análogos al carbeno de Sn y Ge (II), observando que las oxamidas actúan como ligantes de dos caras, por la parte de los nitrógenos estabilizan a los metales por efectos electrónicos y estéricos este ultimo por los grupos voluminosos sustituyentes, y por la parte de los oxígenos dan una estabilización electrónica. La espectroscopia de IR mostró para los complejos **9** y **10**, los corrimientos a frecuencias bajas para la banda de estiramiento del C=O, esto debido a la coordinación con el metal O-M (M: Sn y Ge).

Se logró obtener la estructura de rayos-X de la molécula **10** en donde se observa la conformación *cis* de la oxamida, a diferencia del ligante **L3**. También la presencia de un compuesto dinuclear con una geometría *pseudo-bpt* de los

átomos de estaño, coordinados con dos moléculas de THF las cuales le ofrecen mayor estabilidad al compuesto.

De las reacciones de los ligantes **L1** y **L2** se obtuvieron dos análogos al carbeno caracterizados mediante RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ , lo interesante de estos complejos es que el ligante aun presenta los protones, evidenciando la dificultad para eliminar dichos protones. Además, estos complejos son extremadamente sensibles al aire y humedad por lo que su descomposición es muy rápida.

Se obtuvieron dos estructuras de rayos-X de la reacción “Gal” y el análogo al carbeno  $[(\text{Mes})_2\text{DAP}]\text{SnCl}$ , una de ellas mostró la trashalogenación del “Gal” y no se observó la coordinación del análogo con el galio. De la reacción de  $[(\text{Mes})_2\text{DAP}]\text{SnCl}$  con  $\text{Gal}_3$ , se obtuvo un polvo rojo (compuesto **17**) el cual fue analizado por espectrometría de masas, observando el ion molecular de un cúmulo de galio con una nuclearidad de 3, esta molécula solo presenta la coordinación del ligante con los átomos de galio.

El complejo **16** fue caracterizado por masas del cual se observa un complejo que tiene los enlaces Sn-Ga-Ga, sin embargo no logramos obtener cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos-X de monocristal.

Se determinó la conductividad de los complejos **16** y **17** a temperatura ambiente, bajo atmósfera inerte, observando valores de  $10^5 - 10^{-6} (\Omega\text{-m})^{-1}$ , característico de un material semiconductor, sin embargo aun falta una completa caracterización para establecer la estructura de estos compuestos. Los resultados arrojados durante esta tesis contribuyen al conocimiento de la química de los análogos al carbeno de estaño y germanio (II) y cúmulos de

galio, aportando la determinación de la conductividad del material obtenido, siendo un área con potencial para estudio.

### **6.1. Perspectivas del proyecto:**

1. Posiblemente se pudiera obtener monocristales de los cúmulos de galio (**16** y **17**) realizando cristalizaciones utilizando mezclas de disolventes como benceno/eter, pentano/eter, controlando la temperatura de cristalización a  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
2. Para la preparación de las películas (para la determinación de conductividad) se recomienda controlar el método de deposición, esto podría ser disminuyendo el vacío, con la finalidad de evaporar lentamente el disolvente para obtener una deposición del material uniforme.
3. Es recomendable realizar un estudio de la determinación de conductividad para los compuestos **16** y **17** a diferentes temperaturas desde  $-250\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , con el propósito de comparar los resultados con el valor de conductividad del cúmulo de galio de 84 átomos.

## 7. SECCIÓN EXPERIMENTAL DETALLADA

Los reactivos para los ligantes y los compuestos de estaño, germanio y galio son comerciales fueron usados sin ninguna purificación, los disolventes se destilaron con agente secante Na/benzofenona y los disolventes deuterados fueron secados con trozos de Na metálico. La síntesis de los ligantes fenilendiaminas, análogos al carbeno y cúmulos de galio fue realizada en líneas de vacío y nitrógeno Schlenk y utilizando cajas secas.

Los puntos de fusión fueron determinados en un Mel-Temp. Los espectros de RMN se obtuvieron en los espectrofotómetros de JEOL GSX 270:  $^1\text{H}$  (270.16 MHz),  $^{13}\text{C}$  (270.16 MHz); JEOL 400:  $^1\text{H}$  (399 MHz),  $^{13}\text{C}$  (100.52 MHz); Bruker:  $^1\text{H}$  (300 MHz),  $^{13}\text{C}$  (300 MHz); Bruker:  $^1\text{H}$  (400 MHz),  $^{13}\text{C}$  (400 MHz);

Los espectros IR en Espectrofotómetro FT-IR 1600 Perkin Elmer (FCQ-UANL).

Masas (LC/MSD TOF)

Análisis elemental fue determinado en Perkin Elmer Series II CHNS/O analyzer.

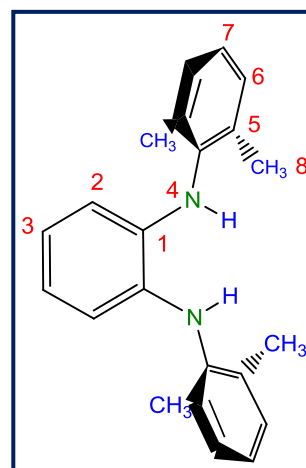
El estudio de rayos-X se realizó en los equipos Siemens P4 Mo- $K_{\alpha}$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Difractómetro de rayos-X Bruker SMART APEX CCD área detector system equipped with a Oxford Cryosystems 700 Series Cryostream cooler, a graphite monochromator, and a Mo  $K_{\alpha}$  fine-focus sealed tube ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ).

## 1. Síntesis de ligantes fenilendiaminas

### 1.1. *N,N'*-2,6-dimetilfenil-fenilendiamina (Ligante 1)

Se coloca (5.9 g, 25 mmol) de dibromobenceno, (9.1 mL, 75 mmol) de dimetilaniлина y (7.2 g, 75 mmol) de NaO<sup>t</sup>Bu en un matraz Schlenk.

La disolución de (0.22 g, 0.98 mmol) de Pd(OAc)<sub>2</sub> y (0.61 g, 3.27 mmol) de <sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>P en 50 mL de tolueno es agitado hasta disolver todo el Pd(OAc)<sub>2</sub>, esta disolución es transferida al primer matraz Schlenk y



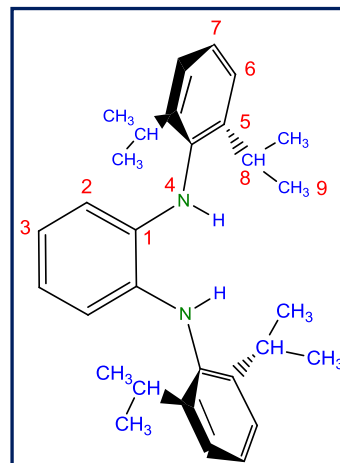
colocada a reflujo a 110 °C durante 14 h en agitación. Después de las 14 h, a la mezcla de reacción se le añade una solución saturada de NH<sub>4</sub>Cl para evitar la oxidación del producto.

La fase orgánica de tolueno es separada, lavada con agua y secada con NaSO<sub>4</sub>, posteriormente es filtrada y el disolvente evaporado a vacío. El sólido resultante se le añade CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se realiza una percolada con mezcla de (8/2) hexano/acetato de etilo, obteniendo cristales color verde. Estos cristales se lavan con metanol frío o se filtran por ceolita para obtener un producto puro. El ligante es soluble en disolventes orgánicos, cristaliza en metanol. Rendimiento de 7.9 g (87%). P.f. 144-146 °C. <sup>1</sup>H RMN (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 5.26 (s, 2H, N-H), 2.28 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 6.37 (m, 2H), 6.74 (m, 2H), 7.1 (t, 2H, p-H), 7.2 (d, 4H,

m-H).  $^{13}\text{C}$  RMN (75.45 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 135.1$  (C-N,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 114.7 (CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 120.4 (CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 124.6 (C-N,  $\text{C}_8\text{H}_9$ ), 139.7 (C,  $\text{C}_8\text{H}_9$ ), 133.4 (CH,  $\text{C}_8\text{H}_9$ ), 128.8 (CH,  $\text{C}_8\text{H}_9$ ). **EM** (TOF) [ $\text{M}^+$ ] 316.44008, Encontrado: 317.0012 (error -0.08). **IR** (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) N-H 3356, C-H aromáticos 2941, C-N 1319, C=C aromáticos 1587.

## 1.2. *N,N'*-2,6-diisopropilfenil-fenilendiamina (Ligante 2)

El procedimiento es similar al ligante 1.  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (0.25 g, 1.12 mmol);  $\text{P}^t\text{Bu}_3$  (0.68 g, 3.37 mmol); 1,2-dibromo-benceno (6.7 g, 28 mmol); 2,6-diisopropilanilina (10.0 g, 56 mmol);  $\text{NaO}^t\text{Bu}$  (8.06 g, 84 mmol). Para la purificación del aceite resultante se le añade metanol frío (2 x 10 mL) y se coloca en ultrasonido durante 30 min observando la aparición



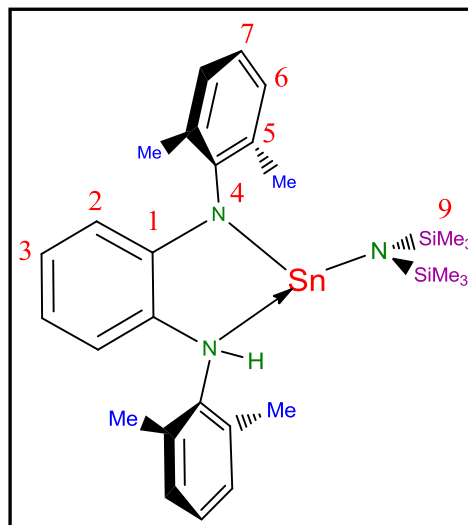
de sólido blanco el cual es filtrado. Rendimiento 7.2 g (60 %). El producto **L2** es soluble en disolventes orgánicos. P.f. 114-116 °C.  $^1\text{H}$  RMN (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 5.24$  (s, 2H, N-H), 1.24 (d, 24H,  $\text{CH}_3$ ), 3.22 (sep, 4H, CH), 6.33 (m, 2H), 6.66 (m, 2H), 7.24 (m, 6H, {m-H, p-H}).  $^{13}\text{C}$  RMN (100.61 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 145.5$  (C-N,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 114.7 (CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 119.5 (CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 137.1 (C-N,  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}$ ), 136.9 (C,  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}$ ), 124 (CH,  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}$ ), 126.3 (CH,  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}$ ), 24 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}$ ), 28 (CH,  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}$ ). **EM** (TOF) [ $\text{M}^+$ ] Encontrado: 429.3006. **IR** (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) N-H 3352, C-H aromáticos 2964, C-N 1329, C=C aromáticos 1602.



### 1.3. Análogos al carbeno derivados de las fenilendiaminas

#### 1.3.1. Síntesis del compuesto (7)

La solución de **L1** *N,N'*-2,6-dimetilfenil-fenilendiamina (0.4 g, 1.27 mmol) en 20 mL de THF se añade gota a gota a temperatura ambiente a la solución de  $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  (0.72 g, 1.65 mmol) en THF (20 mL), se coloca en agitación durante 18 h; los volátiles se remueven mediante vacío.



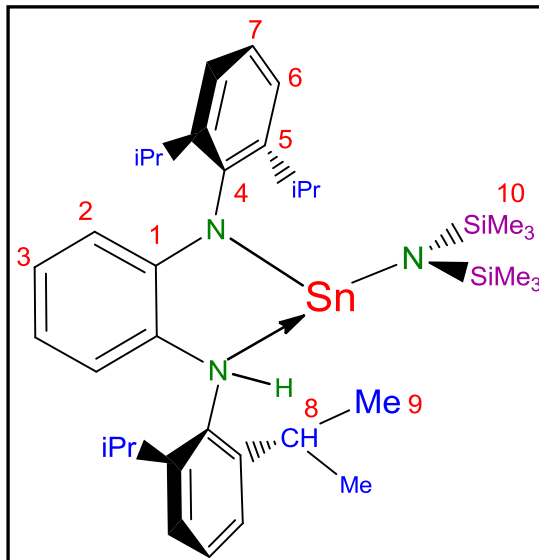
Obteniendo un sólido amarillo (0.91 g, 95 %). El producto es soluble en hexano.

RMN (JOEL 300  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $^1\text{H RMN}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 7.1 (d, H6 aromáticos, 4H), 7.0 (t, H7 aromático, 2H), 2.1 (s, H8, 12H), 6.4 (d, H2, 2H), 6.6 (t, H3, 2H), 4.8 (s, NH), 0.11 (multiplete,  $\text{Me}_3$ ),  $^{13}\text{C RMN}$  (67.9 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 120.6 (C3, 1C), 114.4 (C2, 2C), 135.6 (C1, 2C), 124.8 (C4, 2C), 17.9 (C8, 4C), 139.9 (C5, 4C), 133 (C6, 4C), 128.8 (C7, 2C), 2-6 ( $\text{Me}_3$ ).  $^{119}\text{Sn RMN}$  (100.7 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : -137.5, -139.7.

### 1.3.2. Síntesis del compuesto (8)

La solución de **L2** *N,N'*-2,6-diisopropilfenil-fenilendiamina (0.3 g, 0.7 mmol) en 20 mL de THF se añade gota a gota a temperatura ambiente a la solución de  $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  (0.4 g, 0.91 mmol) en THF (20 mL).

Obteniendo un sólido amarillo (0.59 g, 97 %). El producto es soluble en hexano.

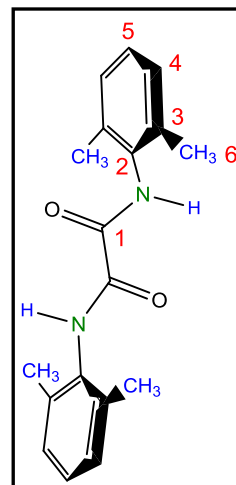


RMN (JOEL 300  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $^1\text{H RMN}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 6.6 (t, H3 aromáticos, 2H), 6.4 (d, H2 aromático, 2H), 5.11 (s, NH, 1H), 7.2 (m, H7,6, 6H), 3.24 (sept, H8, 4H), 1.2 (d, H9, 24H), 0.09-0.4 (multiplete,  $\text{Me}_3$ ),  $^{13}\text{C RMN}$  (67.9 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 120.4 (C3, 2C), 114.3 (C2, 2C), 145.3 (C1, 2C), 136.9 (C4, 2C), 126.5 (C7, 2C), 123.9 (C6, 4C), 28.23 (C8, 4C), 23.4 (C9, 8C), 1-2.5 ( $\text{Me}_3$ ).  $^{119}\text{Sn RMN}$  (100.7 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : -137.63, -139.63.

## 2. Ligantes Oxamidas

### 2.1. Síntesis de *N,N'*-2,6-dimetilfenil-oxamida (Ligante 3)

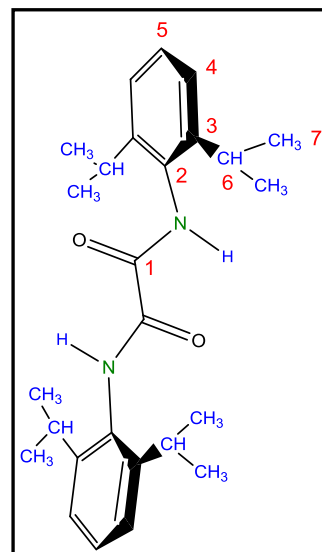
A una solución de (4.9 mL, 40 mmol) de 2,6-dimetilanilina en 40 mL de THF se le adicionó lentamente una solución de (1.74 mL, 20 mmol) de cloruro de oxalilo en 30 mL THF manteniéndose en agitación, este equipo conectado a una solución de NaOH saturada para la neutralización del HCl liberado durante la reacción.



El sólido blanco precipitado se lavó con 10 mL de agua para terminar la aparición de HCl, y posteriormente se lavó en agitación con hexano y se filtró obteniendo 5.07 gramos de producto (85%). Fue recristalizado en (eter/THF). P.f. 235-237 °C. **EM TOF** [ $M^+$ ] Encontrado: 297.1597,  **$^1\text{H RMN}$**  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.89 (s, N-H, 2H), 7.15 (m, H aromáticos, 6H), 2.27 (s,  $\text{CH}_3$ , 12H).  **$^{13}\text{C RMN}$**  (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 158.17 (C=O, 2C), 132.38 (2C), 135.07 (2C), 128.4 (C aromáticos), 18.54 ( $\text{CH}_3$ , 4C). **IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 3294 (N-H), 2962 (C-H), 1665 (C=O), 1497 (C-N), 1220 (C-O), 1039, 802, 672. Análisis elemental calculado para  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$  (296.37 g/mol): C 72.95, H 6.80, N 9.45 %, Encontrado: C 72.71, H 7.26, N 9.41 %.

## 2.2. Síntesis de *N,N'*-2,6-diisopropilfenil-oxamida (Ligante 4)

El procedimiento es similar a la síntesis del ligante 3. (1.74 mL, 20 mmol) cloruro de oxalilo; (7.15 mL, 40 mmol) de 2,6-diisopropilanilina, rendimiento 7.59 g (93%). P.f. 300-302 °C. **EM TOF** [ $M^+$ ] Encontrado: 409.2851.  **$^1H$  RMN** (400.13 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 8.89 (s, N-H, 2H), 7.24 (d, 4H), 7.22 (t, 2H), 3.08 (sept, iPr, 4H), 1.24 (d,  $CH_3$ , 24H).  **$^{13}C$  RMN** (100.5 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 159.67 (C=O, 2C), 145.86 ( $C_{\text{cuaternario}}$ , C2), 129.83



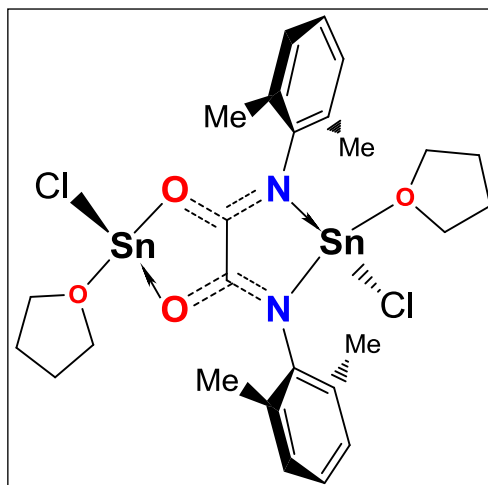
( $C_{\text{cuaternario}}$ , C3), 123.83 (C4), 129.0 (C5), 29.17 (C6), 23.66 (C7). **IR** (KBr,  $cm^{-1}$ )  $\nu$ : 3225 (N-H), 2964 (C-H), 1663 (C=O), 1497 (C-N), 1218 (C-O), 903, 801, 728. Análisis elemental calculado para  $C_{26}H_{36}N_2O_2$  (408.52 g/mol): C 76.43, H 8.88, N 6.86 %, Encontrado: C 76.53, H 9.99, N 7.06 %.

## 2.3. Síntesis de análogos al carbeno

### 2.3.1. Síntesis de análogos al carbeno de estaño y germanio derivados de oxamidas.

#### 2.3.1.1. Síntesis del compuesto (10)

La solución de n-butil litio en hexano (1.6 M, 4,22 mL, 6.75 mmol) se añade gota a gota a 0 °C a la solución **L3** (*N,N'*-2,6-dimetilfenil-oxamida) (0.8 g, 2.7 mmol) en THF (25 mL). Después de 30 minutos de agitación, se agrega la solución de (1.02 g, 5.4 mmol) SnCl<sub>2</sub> en THF (15 mL) a -78 °C, se deja en agitación durante 16 horas

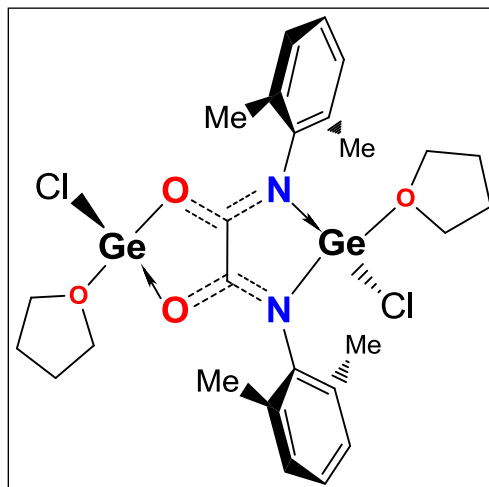


al mismo tiempo se coloca a temperatura ambiente lentamente; los volátiles se remueven mediante vacío, el residuo se extrae con tolueno y el extracto se almacena a -20 °C por 3 semanas. Obteniendo cristales amarillos (1.4 g, 70 %). El producto es soluble en benceno, THF y tolueno. Cambio de color a blanco 98 °C. **EM** [EI, *m/z* (%)] = 701 [ $M^+ - 2Cl - 3Me$  (4)], 533 [ $M^+ - 2Cl$  (2.5)], 415 [ $M^+ - 2Cl - Sn$  (8)]. **<sup>1</sup>H RMN** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  = 7.23 (m, H aromáticos, 6H), 2.20 (s, CH<sub>3</sub>, 12H), **<sup>119</sup>Sn RMN** (112.6 MHz, Acetone-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  = -460, -280, 320. **<sup>119</sup>Sn RMN** (111.9 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  = -147.3, **IR** (KBr)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) C-H 2958, C=O 1614.21, C-N

1568, C-O 1091. Análisis elemental calculado para  $C_{18}H_{18}O_2N_2Sn_2Cl_2 \cdot 2 THF$  (746.52 g/mol): C 41.83, H 4.55, N 3.75, Encontrado: C 42.54, H 5.29, N 3.89.

### 2.3.1.2. Síntesis del compuesto (9)

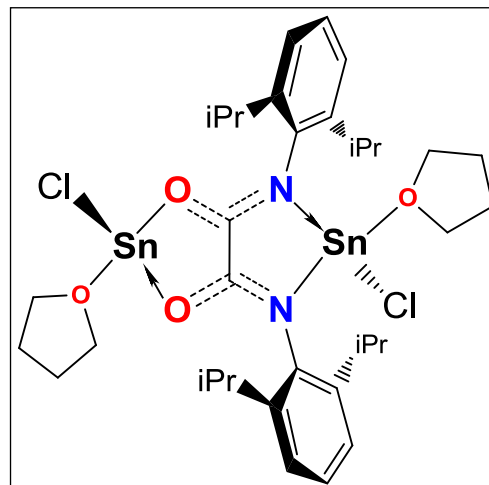
La solución de n-butil litio en hexano (1.6 M, 4,22 mL, 6.75 mmol) se añade gota a gota a 0 °C a la solución **L3** (*N,N'*-2,6-dimetilfenil-oxamida) (0.8 g, 2.7 mmol) en THF (25 mL). Después de 30 minutos de agitación, se agrega la solución de (1.25 g, 5.4 mmol)  $GeCl_2$ .dioxano en THF (15 mL) a -



78°C Obteniendo sólido amarillo (1.1 g, 63%). El producto es soluble en benceno, THF y tolueno. Cambio de color a blanco 104 °C. **EM** [EI, m/z (%)] = 476 [ $M^+ - Cl$  (1)], 404 [ $M^+ - 2Cl - Ge$  (1)].  **$^1H$  RMN** (300 MHz  $C_6D_6$ )  $\delta$  = 7.1- 7.2 (m, H aromáticos, 6H), 2.35 (s,  $CH_3$ , 12H). **IR** (KBr)  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) C-H 2963.46, C=O 1602, C-N 1586, C-O 1108. Análisis elemental calculado para  $C_{18}H_{18}O_2N_2Ge_2Cl_2 \cdot 2THF$  (654.4 g/mol): C 47.72, H 5.20, N 4.28, Encontrado: C 46.40, H 4.08, N 4.61.

### 2.3.1.3 Síntesis del compuesto (11)

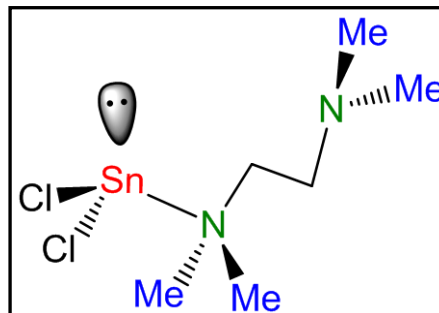
La solución de n-butil litio en hexano (1.6 M, 3.1 mL, 4.9 mmol) se añade gota a gota a 0 °C a la solución **L4** (*N,N'*-2,6-diisopropilfenil-oxamida) (0.8 g, 1.96 mmol) en THF (25 mL). Después de 30 minutos de agitación, se agrega la solución de (0.74 g, 3.9 mmol) SnCl<sub>2</sub> en



THF (15 mL) a - 78 °C. Sólido naranja (0.88 g, 52.0 %). El producto es soluble en hexano. P.f. 188-191 °C. **EM**. [EI, m/z (%)] = 757[M<sup>+</sup>-Cl, (1)], 647 [M<sup>+</sup>-2Cl, (1)], 525.3[M<sup>+</sup>-2Cl-Sn], (36)]. **<sup>1</sup>H RMN** (300 MHz C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 7.23 (m, 6H), 3.60 (sept, iPr, 4H), 1.25 (s, CH<sub>3</sub>, 24H). **<sup>119</sup>Sn RMN** (111.9 MHz C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = - 146.05. Análisis calculado para C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> · 2THF (858.6 g/mol): C 47.55, H 5.82, N 3.26, Encontrado: C 47.35, H 5.70, N 3.59.

### 2.3.1.4 Síntesis del compuesto (12)

A la mezcla de reacción del complejo (11) se le añadió TMEDA y se mantuvo en agitación por 15 min, posteriormente se llevó a - 20 °C a los dos días se obtuvieron cristales del compuesto (12).



Para realizar una caracterización completa se preparó este complejo con (0.4 g, 2.12 mmol)  $\text{SnCl}_2$  y (0.37 g, 3.19 mmol) TMEDA en tolueno, esta mezcla se mantuvo en agitación durante 18 hr obteniendo un sólido blanco con un rendimiento de 61 % (0.4 g). P.f. 240 °C. **EM TOF** =  $[\text{M}^+]\text{-Cl-2H}$  Encontrado: 269.24, 117.14 Calculado: 305 m/z.  **$^1\text{H}$  RMN** (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  = 2.71 (s,  $\text{CH}_2$ , 4H), 2.46 (s,  $\text{CH}_3$ , 12H).  **$^{13}\text{C}$  RMN** (100.52 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  = 53.95 ( $\text{CH}_2$ , 2C), 45.78 ( $\text{CH}_3$ , 4C).  **$^{119}\text{Sn}$  RMN** (149.8 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  = - 161.4 ppm,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 3840 Hz.

### 2.3.2. Síntesis del compuesto (13)

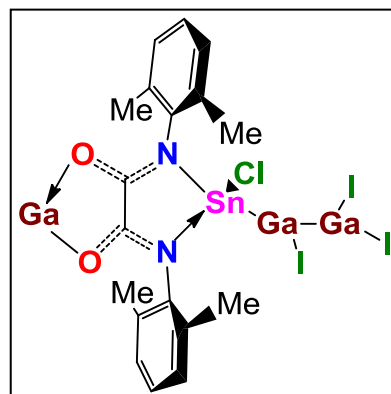
La solución del compuesto **10** (1.4 g, 1.8 mmol) fue añadida gota a gota a temperatura ambiente a una solución de (0.66 g, 0.95 mmol)  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{PdCl}_2$  en THF (10 mL), la reacción fue agitada durante 18 h, el residuo se filtró y el



disolvente se evaporó hasta 10 mL llevándolo a - 20 °C, observando la aparición de cristales amarillos a los dos días.

### 2.3.3. Síntesis del cúmulo de galio (16)

El producto del sólido **10** (0.81 g, 1.34 mmol) en tolueno, es llevado a - 78 °C, gota a gota se añade una solución de (Ga 0.17 g, I<sub>2</sub> 0.31 g) "Gal" en tolueno recién preparado, se deja en agitación hasta llegar a temperatura ambiente, seguido por 16 h en agitación, posteriormente se filtra la

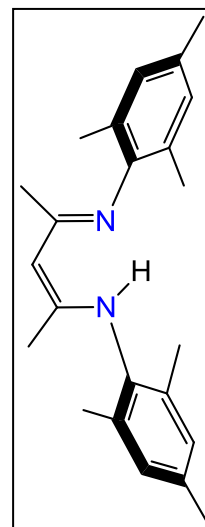


solución color amarillo intenso, el disolvente es removido en vacío, obteniendo un sólido amarillo. Cambio de color a 99 °C. **EM TOF** [M<sup>+</sup>] Encontrado: 1035, [M<sup>+</sup>]-Gal 817.

### 3.1. Síntesis de ligante L5 (nacnac).

La mezcla de (2.86 g, 0.029 mol) de acetilacetona, (7.72 g, 0.057 mol) de 2,4,6-trimetilanilina y (2.37 mL, 12N, 0.029 mol) de HCl fue calentada a 120 °C durante 4 h. El agua fue destilada de la mezcla de reacción y calentada a 140 °C toda la noche.

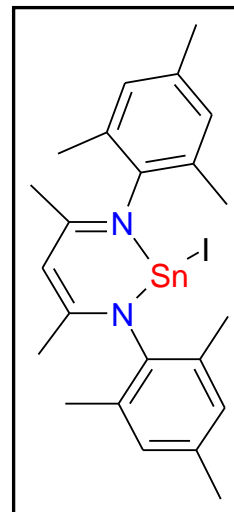
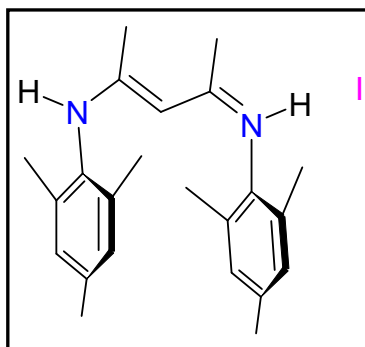
El sólido resultante (10 g, 27 mmol) fue colocado con (4.98 mL, 36.21 mmol) de trimetilamina, 33.2 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y 10 mL de agua, la mezcla fue agitada durante 1 h hasta que



el sólido se disuelve por completo, las dos capas formadas se separan. La fase orgánica se remueve y se seca con sulfato de magnesio, posteriormente se filtra y el solvente se remueve con vacío, el sólido obtenido se cristaliza en etanol. Rendimiento 7.7 g (85 %). P. F. 66 °C. <sup>1</sup>H RMN (400 MHz CDCl<sub>3</sub>) δ = 1.68(1-H), 4.85(3-H), 6.85(m-H), 2.27(αo-H), 2.15(αp-H), <sup>13</sup>C RMN (100.6 MHz CDCl<sub>3</sub>) δ = 20.2(C-1), 161 (C-2), 93.3(C-3), 141(*i*-C), 131.8(*o*-C), 128.9(*m*-C), 133(*p*-C), 189(αo-C), 20.8(αp-C).

### 3.2. Análogo al carbeno de estaño derivado del nacnac.

La solución de n-butil litio en hexano (1.6 M, 3 mL, 4.5 mmol) se añade gota a gota a 0°C a la solución (Mes)<sub>2</sub>DAP (1.5 g, 4.5 mmol) en dietileter (30 mL). Después de 30 minutos de agitación, se agrega a la solución de (0.85 g, 4.5 mmol) SnCl<sub>2</sub> en dietileter (20 mL) a -78 °C para lograr esta temperatura se realiza una mezcla de hielo seco con acetona, la mezcla de reacción cambio a amarillo se deja en agitación por 16 horas al mismo tiempo se coloca a temperatura ambiente lentamente; los volátiles se remueven mediante vacío, el residuo se extrae con tolueno.



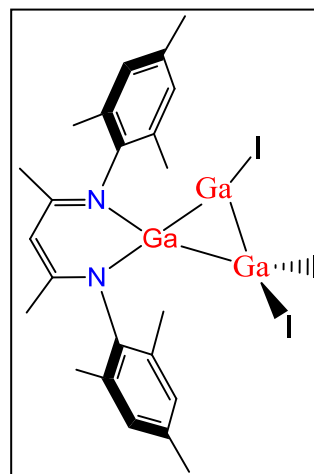
El producto en tolueno (0.91 g) se coloca a -78 °C, y se añade gota a gota la suspensión de (0.41 g Ga, 5.85 mmol; 0.74 g I<sub>2</sub>, 2.9 mmol) “Ga” en tolueno recién preparada, observando un cambio de coloración a verde claro, después de 2 horas alcanza temperatura ambiente y se deja 16 horas en agitación, posteriormente se evapora el disolvente y se extrae en con hexano una solución amarilla que se concentra y coloca THF, se, lleva a -20 °C por tres semanas aparecen cristales amarillos del compuesto (**15**). El remanente de la solución verdosa se añade THF y extrae una solución roja-café se concentra a

10 mL y se lleva a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  en tres días aparecen pequeños cristales amarillos del compuesto (**14**).

Compuesto **15**, cristales amarillos  $155\text{ }^{\circ}\text{C}$ . El producto es soluble en THF. Análisis elemental  $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{SnI}$  (578.83): calculado. C 47.72, H 5.01, N 4.84, encontrado C 47.48, H 5.11, N 4.33.

### 3.3. Síntesis de cúmulo de galio (17)

La solución de (1.62g, 3.6 mmol)  $\text{Ga}_3$  en THF, es añadida gota a gota a la solución de (1.17 g, 2.4 mmol)  $[(\text{Mes})_2\text{DAP}]\text{SnCl}$  en tolueno a  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  se mantiene en agitación hasta alcanzar la temperatura ambiente y se continua agitando durante 16 h, la solución es filtrada, el disolvente removido en vacío, posteriormente se realiza una extracción con tolueno, se remueve el tolueno y el sólido obtenido presenta una coloración roja intensa. P. F.  $153\text{ }^{\circ}\text{C}$ . **EM TOF**  $[\text{M}^+]$  Encontrado: 922 m/z.



## 4. Preparación de la muestra para determinación de conductividad

Una placa de vidrio inerte con dimensiones de 1.5 cm x 5 cm fue limpiada con alcohol y secada, posteriormente se colocó en un tubo Schlenk y se

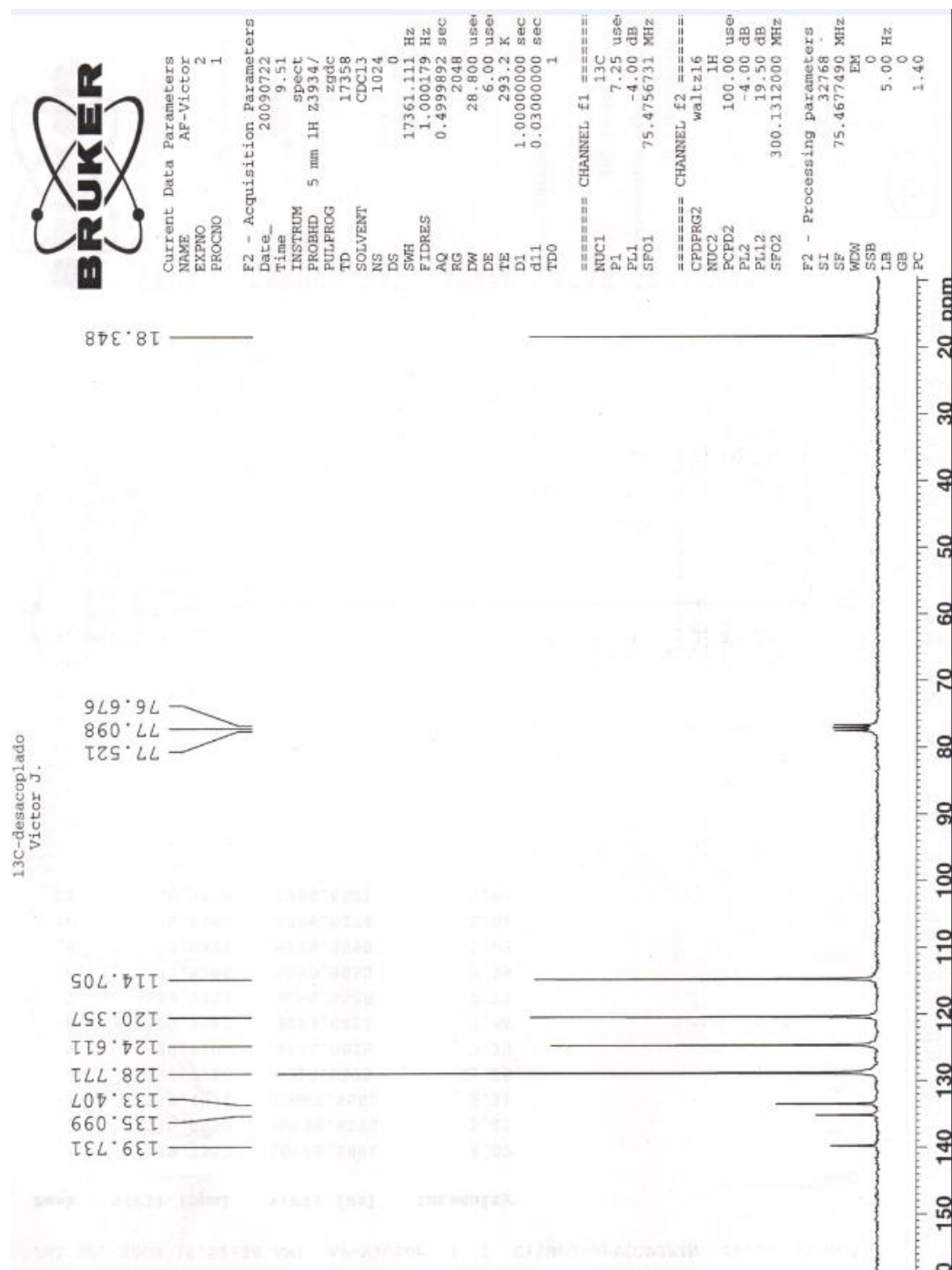
mantuvo a vacío durante 12 horas, con la finalidad de eliminar la humedad, se purga con vacío y nitrógeno; una vez en condiciones anhidras se transfiere a través de cánula la solución de compuestos **16** y **17** en tolueno, se coloca vacío para evaporar el disolvente y mediante gravedad depositar el complejo en la placa de vidrio esto es realizado en aproximadamente 20 h y seguido de un calentamiento lento a 60 °C durante 1 h a vacío, posteriormente se deja a temperatura ambiente en condiciones anhidras para la determinación de la propiedad.

**ANEXOS**

**ESPECTROS DE RMN, MASAS, TABLAS DE RAYOS X**

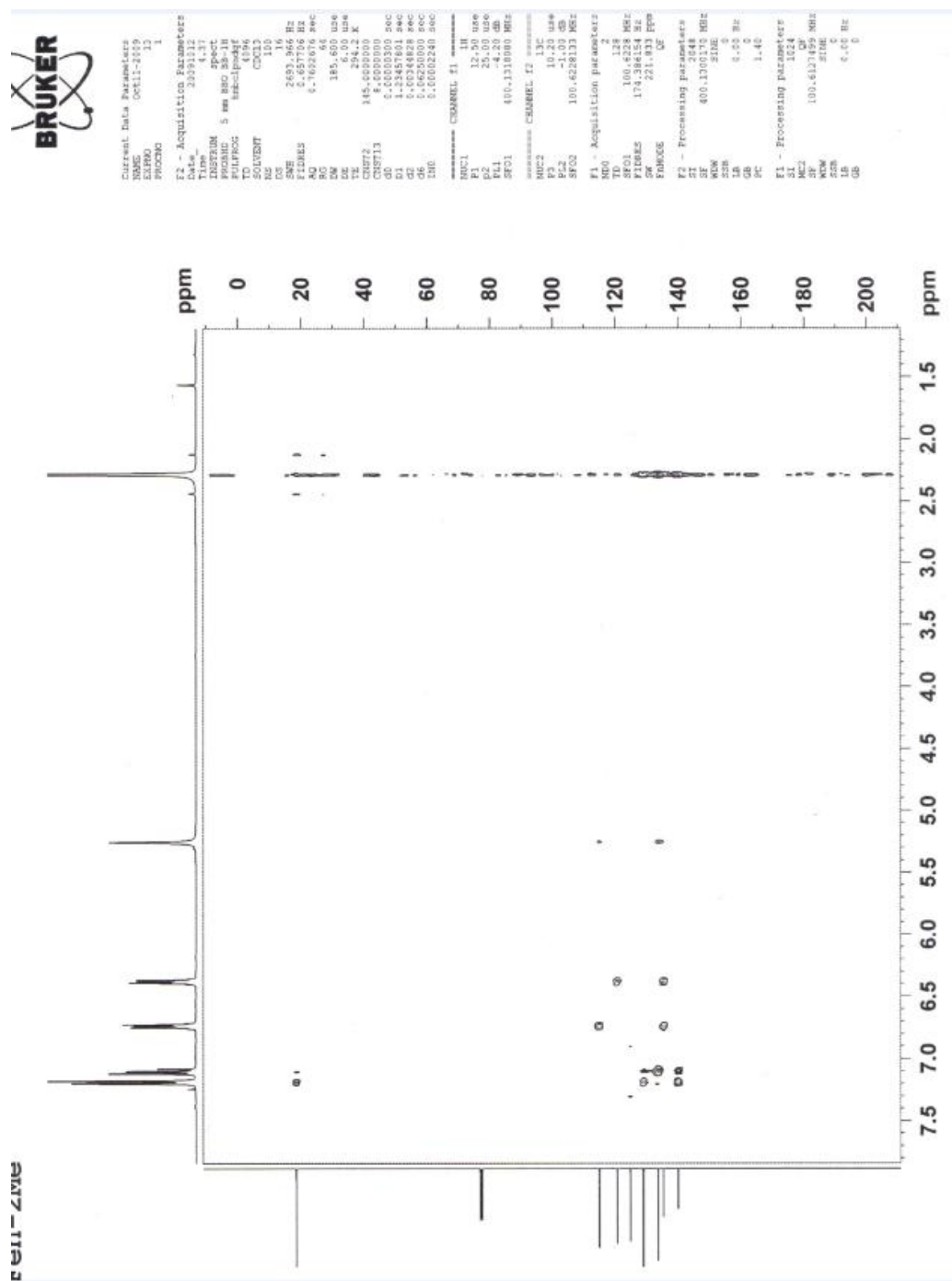
---



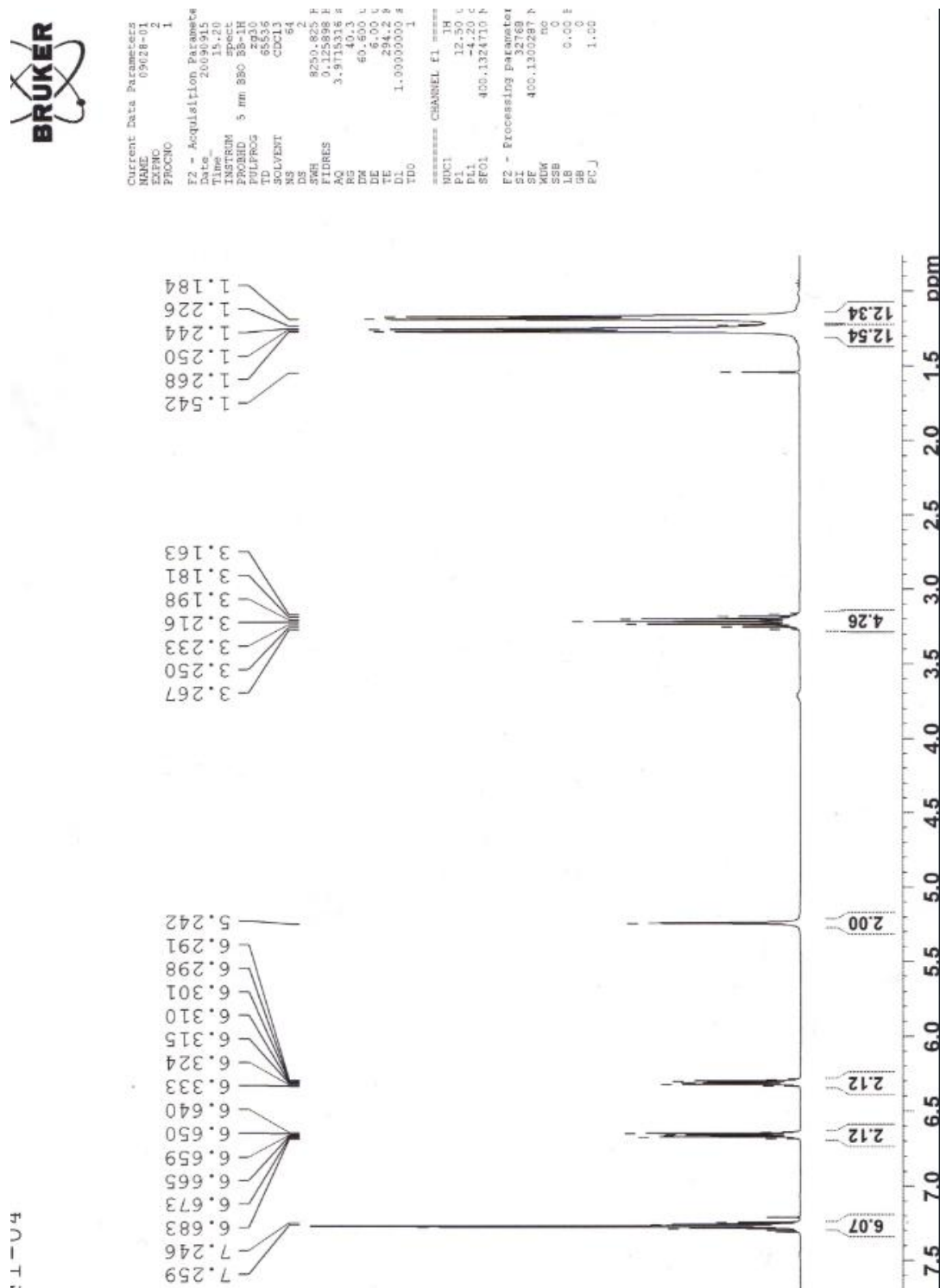
Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN para el ligante (L1).



## Espectro de dos dimensiones HMBC para el ligante (1).





Espectro de  $^1\text{H}$  RMN para el ligante (L2).

Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN para el ligante (L2).

FI-04



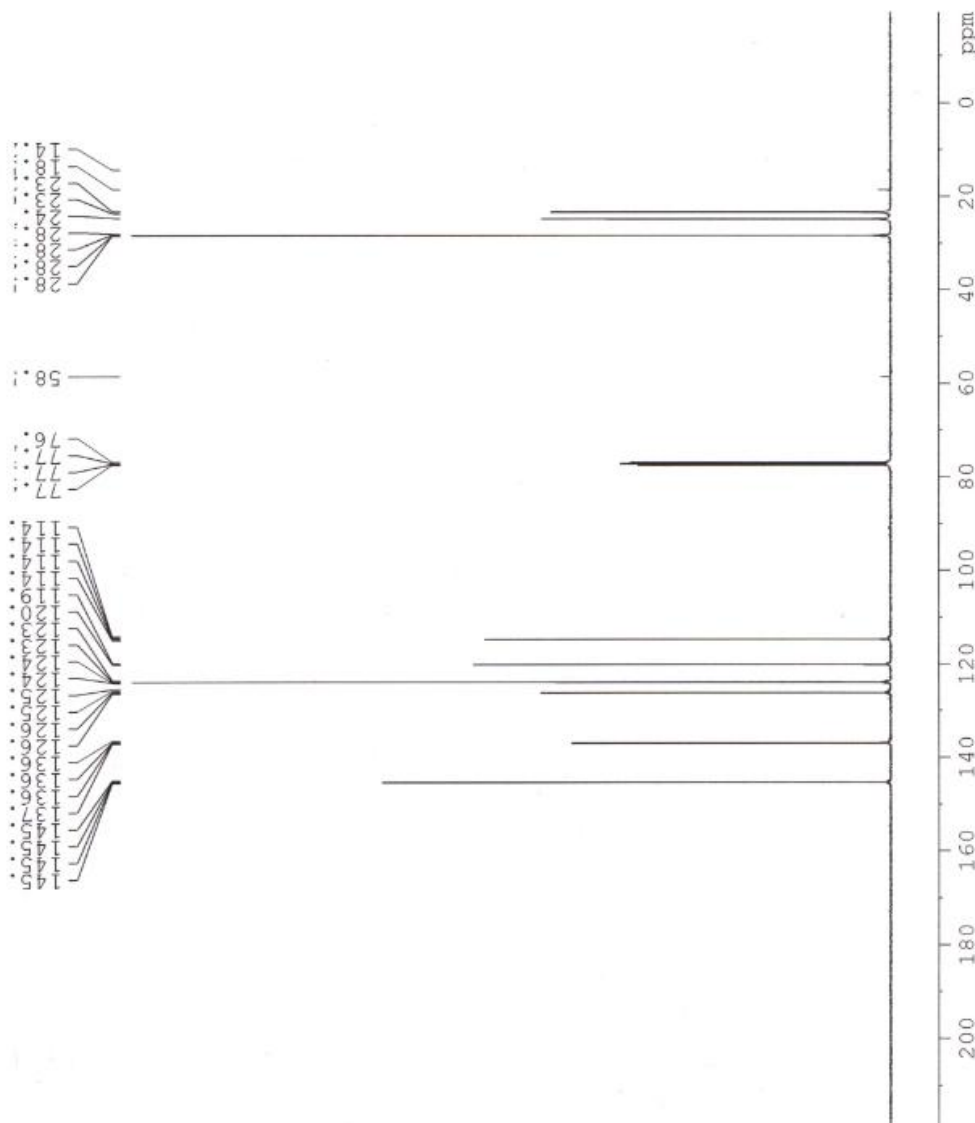
Current Data Parameters  
 NAME Sep15-2009-FI-04  
 EXPNO 11  
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ 20090915  
 Time 22.09  
 PROBNM 5 mm BBO BB-1H  
 PULPROG zgpg30  
 ID 05530  
 SOLVENT CDCl3  
 NS 2192  
 DS 2  
 SM 24038.461 Hz  
 FIDRES 0.385789 Hz  
 AQ 1.1094096 sec  
 RG 4096  
 DM 20.800 us  
 DE 6.00 us  
 DI 2.00000000 sec  
 d11 6.03000000 sec  
 DELTA 1.89999998 sec  
 TD 1

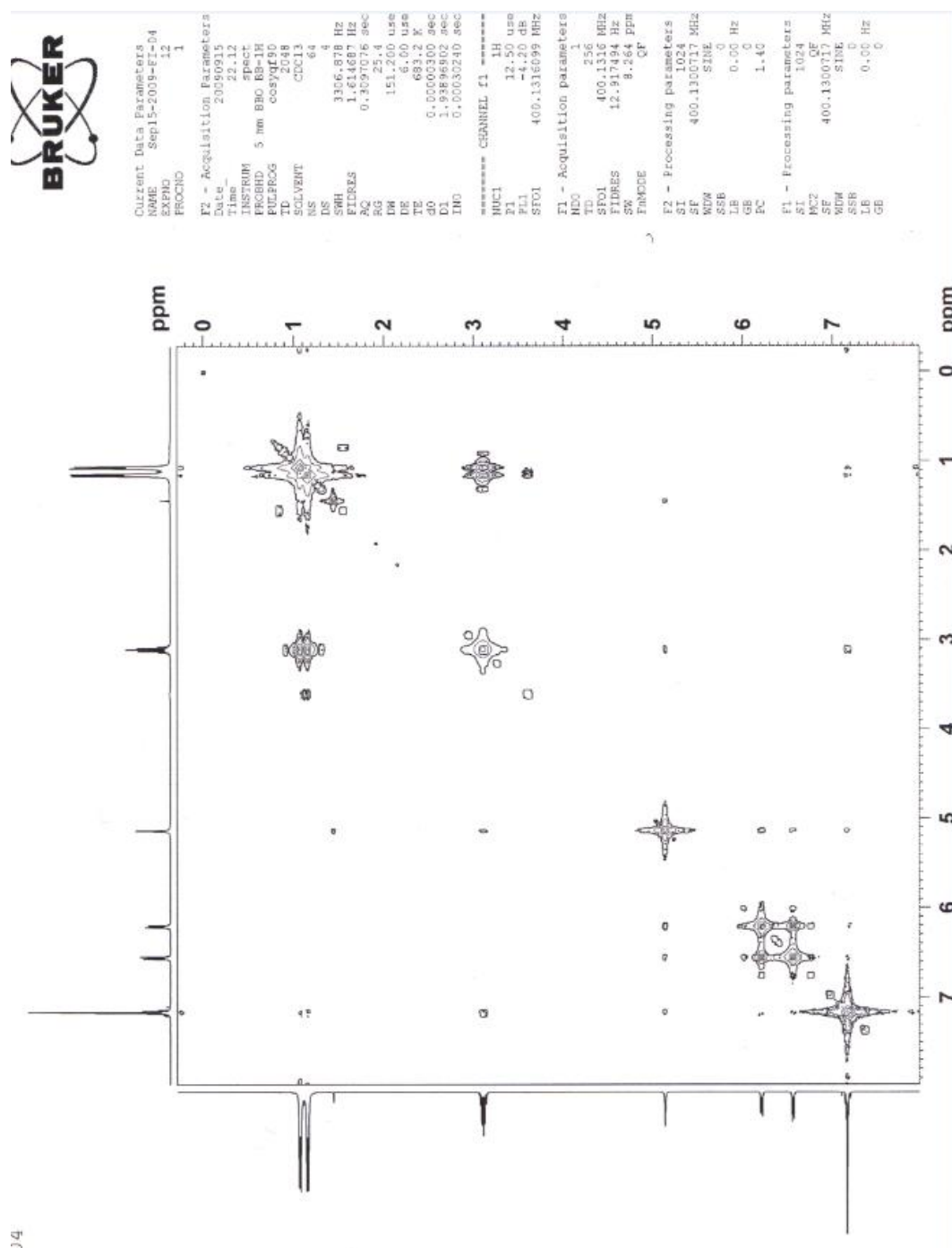
===== CHANNEL f1 =====  
 NUCL1  $^{13}\text{C}$   
 P1 10.00 us  
 PL1 -1.00 dB  
 SFO1 100.6283298 MHz

===== CHANNEL f2 =====  
 CPDPRG2 waltz16  
 NUCL2  $^1\text{H}$   
 P2 90.00 us  
 PL2 -4.20 dB  
 PL12 15.00 dB  
 PL13 15.00 dB  
 SFO2 400.1316005 MHz

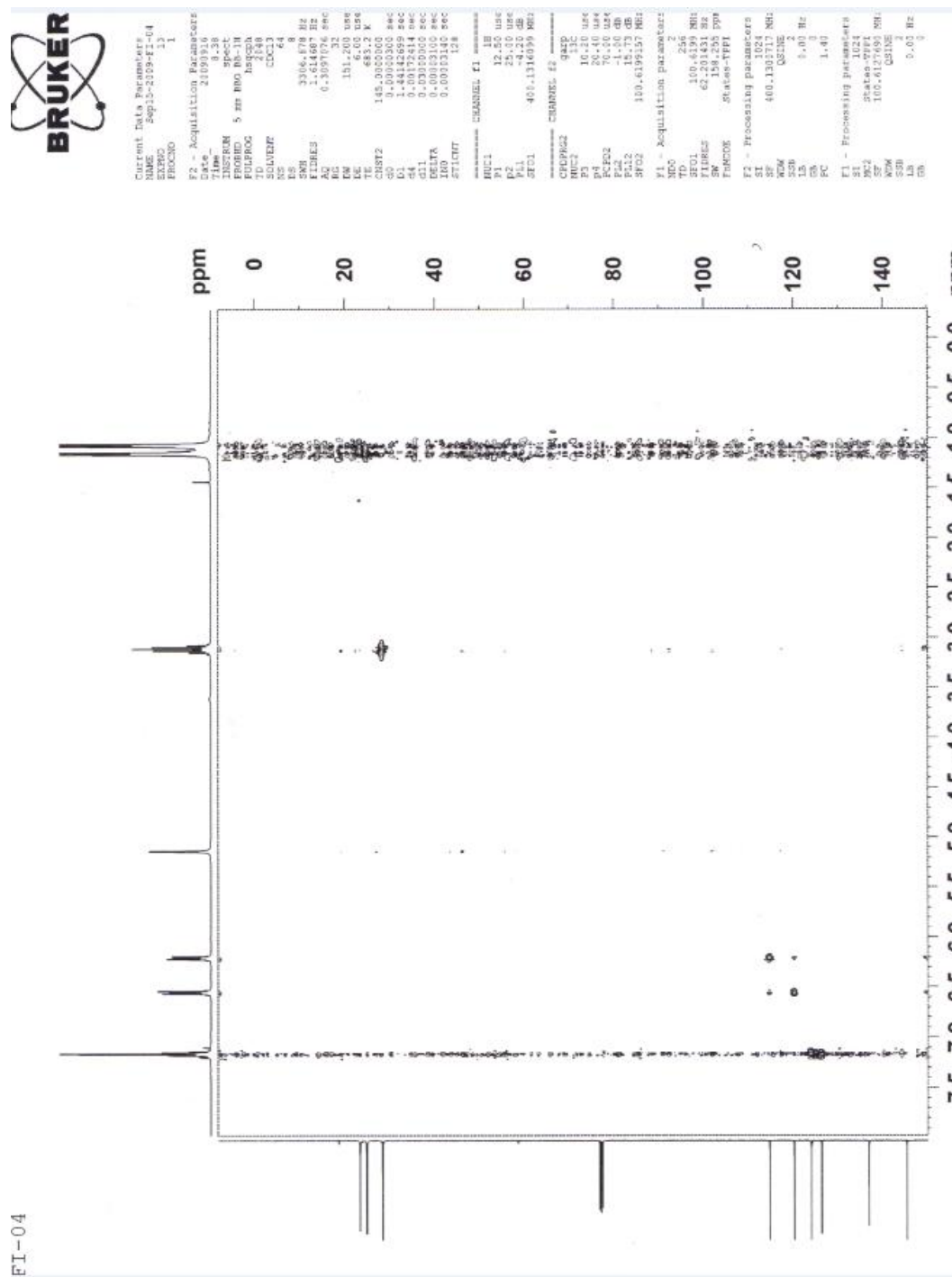
F2 - Processing parameters  
 SF 100.6127563 MHz  
 EQ 1  
 MS 2  
 SSB 0  
 GB 0  
 PC 1.40



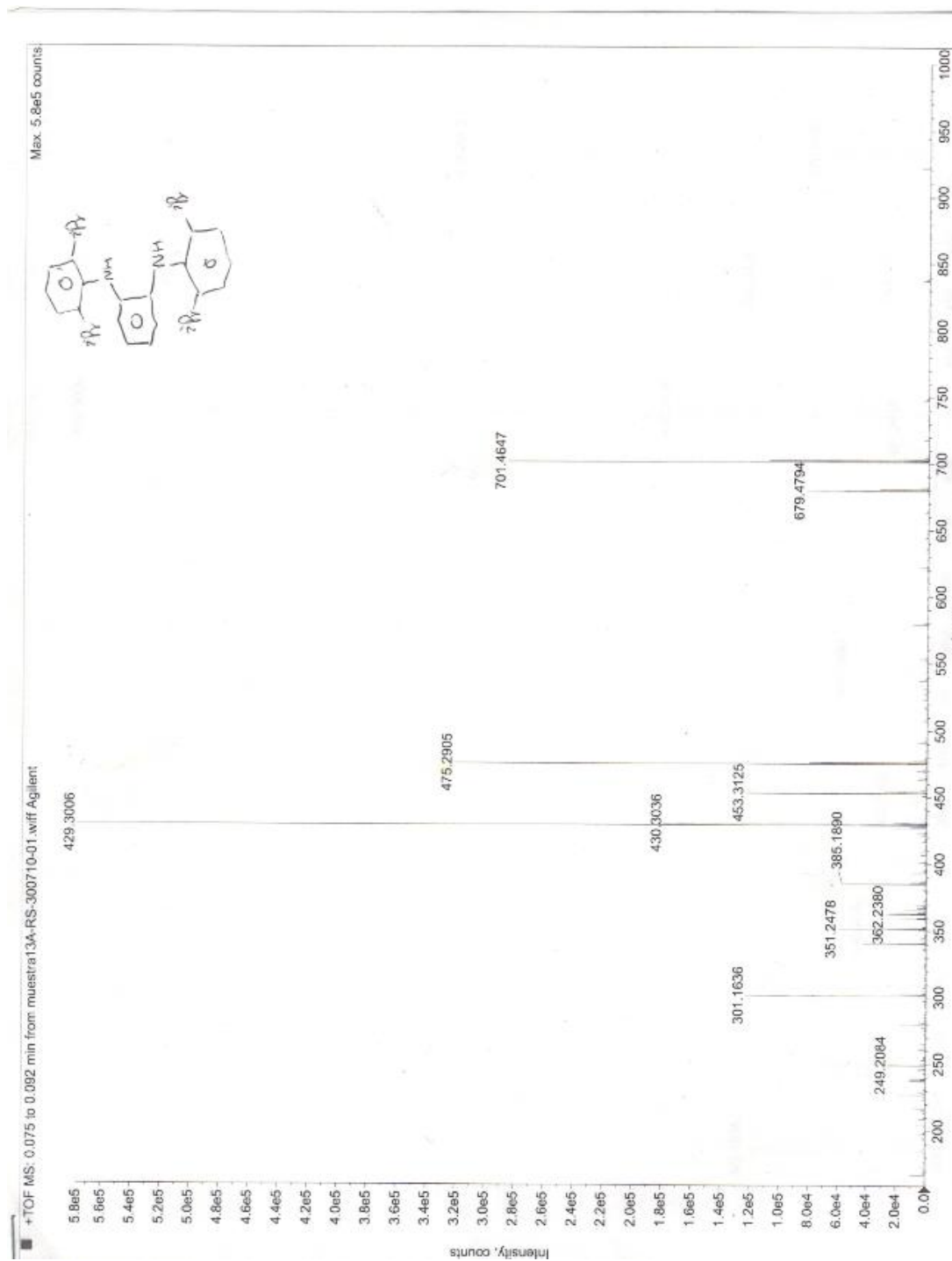
## Espectro de dos dimensiones COSY para El ligante (L2).



## Espectro de dos dimensiones HSQC para el ligante (L2).



## Espectro de masas para el ligante (L2)



**Tabla 1.** Datos cristalinos y parámetros de colección del (L1) y (L2).

<b>Compuesto</b>	<b>Ligante 1</b>	<b>Ligante 2a</b>	<b>Ligante 2b</b>
Formula química	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub>
Peso Molecular	316.43	428.64	428.64
Tamaño del cristal [mm]	0.6 x 0.4 x 0.4	0.4 x 0.4 x 0.2	0.5 x 0.3 x 0.2
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c
a, [Å]	12.783(3)	12.489(2)	13.512(4)
b, [Å]	8.888(2)	12.737(4)	22.371(7)
c, [Å]	15.811(9)	17.079(5)	8.693(3)
α, [°]	90	90	90
β, [°]	96.23(4)	99.34(2)	96.62(3)
γ, [°]	90	90	90
V, [Å <sup>3</sup> ]	1785.8(12)	2680(12)	2610(14)
Z	4	4	4
ρ(calcd.)[gcm <sup>3</sup> ]	1.177	1.062	1.091
μ [mm <sup>-1</sup> ]	0.069	0.061	0.063
F000	680	936	936
Intervalos indexados	-15 ≤ h ≤ 5, -10 ≤ k ≤ 1, -18 ≤ l ≤ 18	-14 ≤ h ≤ 9, -15 ≤ k ≤ 15, -20 ≤ l ≤ 20	-16 ≤ h ≤ 16, -26 ≤ k ≤ 1, -10 ≤ l ≤ 4
2 θ [°]	5.18 – 50.00	4 – 50.4	3.54 – 50.08
Temperatura, [K]	300 (1)	299 (1)	300 (1)
Refl. Colectadas	5260	12743	7762
Refl. Únicas	3125	4719	4604
Refl. Observadas (4sigma)	2009	2530	2687
R(int.)	6.45%	5.89%	4.37%
No. Variables			
Esquema de peso <sup>1</sup> x/y		[σ <sup>2</sup> (Fσ <sup>2</sup> )+(0.05 P) <sup>2</sup> ] <sup>-1</sup>	
GooF	2.429	1.750	1.591
Final R (2σ)	7.78%	6.61%	5.97%
Final wR2	21.61%	16.43%	14.69%



**Tabla 2.** Selección de longitudes (Å) y ángulos de enlace (°) para la *N,N'*-2,6-dimetilfenil-*o*-fenilendiamina, (**L1**)

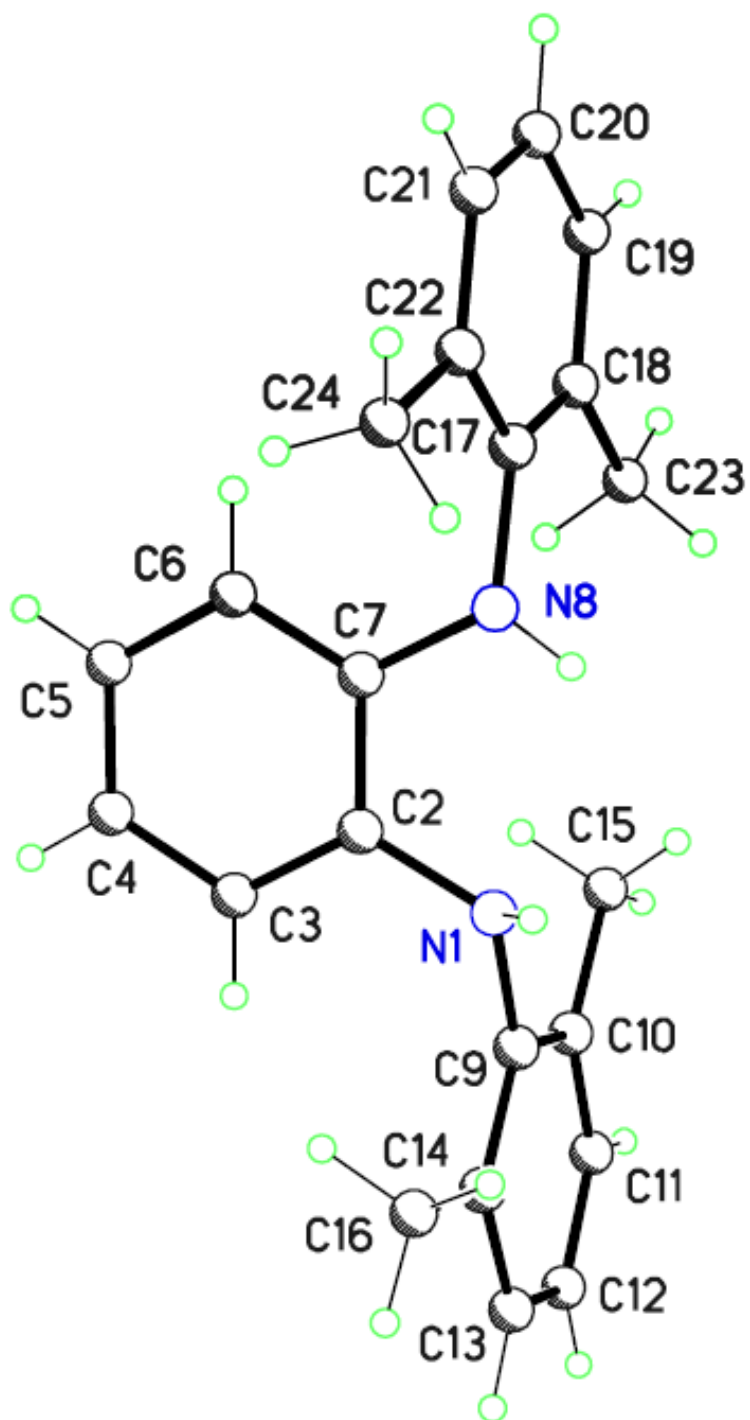
$$R_{int} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle|}{\sum F_o^2}, R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}, S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m - n}}$$

Átomos	Longitud	Átomos	Longitud
<b>N(1)-C(2)</b>	1.411(4)	<b>N(1)-C(9)</b>	1.419(4)
<b>N(1)-H(1)</b>	0.93(4)	<b>C(2)-C(3)</b>	1.373(4)
<b>C(2)-C(7)</b>	1.402(4)	<b>C(3)-C(4)</b>	1.378(5)
<b>C(4)-C(5)</b>	1.372(4)	<b>C(5)-C(6)</b>	1.377(4)
<b>C(6)-C(7)</b>	1.380(4)	<b>C(7)-N(8)</b>	1.393(4)
<b>N(8)-C(17)</b>	1.424(3)	<b>N(8)-H(8)</b>	0.88(4)
<b>C(9)-C(14)</b>	1.389(4)	<b>C(9)-C(10)</b>	1.392(4)
<b>C(10)-C(11)</b>	1.372(4)	<b>C(10)-C(15)</b>	1.501(4)
<b>C(11)-C(12)</b>	1.354(5)	<b>C(12)-C(13)</b>	1.358(5)
<b>C(13)-C(14)</b>	1.395(5)	<b>C(14)-C(16)</b>	1.485(5)
<b>C(17)-C(18)</b>	1.389(4)	<b>C(17)-C(22)</b>	1.391(4)
<b>C(18)-C(19)</b>	1.380(4)	<b>C(18)-C(23)</b>	1.492(5)
<b>C(19)-C(20)</b>	1.367(5)	<b>C(20)-C(21)</b>	1.363(5)
<b>C(21)-C(22)</b>	1.381(4)	<b>C(22)-C(24)</b>	1.497(4)

---

<b>Átomos</b>	<b>Ángulos</b>	<b>Átomos</b>	<b>Ángulos</b>
C(2)-N(1)-C(9)	118.2(2)	C(2)-N(1)-H(1)	119(2)
C(9)-N(1)-H(1)	112(2)	C(3)-C(2)-C(7)	118.8(3)
C(3)-C(2)-N(1)	123.2(2)	C(7)-C(2)-N(1)	118.0(2)
C(2)-C(3)-C(4)	121.5(3)	C(5)-C(4)-C(3)	119.8(3)
C(4)-C(5)-C(6)	119.3(3)	C(5)-C(6)-C(7)	121.5(3)
C(6)-C(7)-N(8)	123.3(2)	C(6)-C(7)-C(2)	119.0(2)
N(8)-C(7)-C(2)	117.7(3)	C(7)-N(8)-C(17)	119.8(2)
C(7)-N(8)-H(8)	108(2)	C(17)-N(8)-H(8)	119(2)
C(14)-C(9)-C(10)	120.2(3)	C(14)-C(9)-N(1)	121.8(3)
C(10)-C(9)-N(1)	118.0(2)	C(11)-C(10)-C(9)	119.6(2)
C(11)-C(10)-C(15)	120.2(3)	C(9)-C(10)-C(15)	120.2(3)
C(12)-C(11)-C(10)	121.0(3)	C(11)-C(12)-C(13)	119.5(3)
C(12)-C(13)-C(14)	122.2(3)	C(9)-C(14)-C(13)	117.4(3)
C(9)-C(14)-C(16)	121.0(3)	C(13)-C(14)-C(16)	121.7(3)
C(18)-C(17)-C(22)	121.4(3)	C(18)-C(17)-N(8)	120.1(3)
C(22)-C(17)-N(8)	118.5(3)	C(19)-C(18)-C(17)	117.9(3)
C(19)-C(18)-C(23)	120.9(3)	C(17)-C(18)-C(23)	121.2(3)
C(20)-C(19)-C(18)	121.2(3)	C(21)-C(20)-C(19)	120.5(3)
C(20)-C(21)-C(22)	120.5(3)	C(21)-C(22)-C(17)	118.5(3)
C(21)-C(22)-C(24)	120.6(3)	C(17)-C(22)-C(24)	120.9(3)

---



**Tabla 3.** Selección de longitudes (Å) y ángulos de enlace (°) para la *N,N'*-2,6-di-  
i-propilfenil-o-fenilendiamina (**L2**)

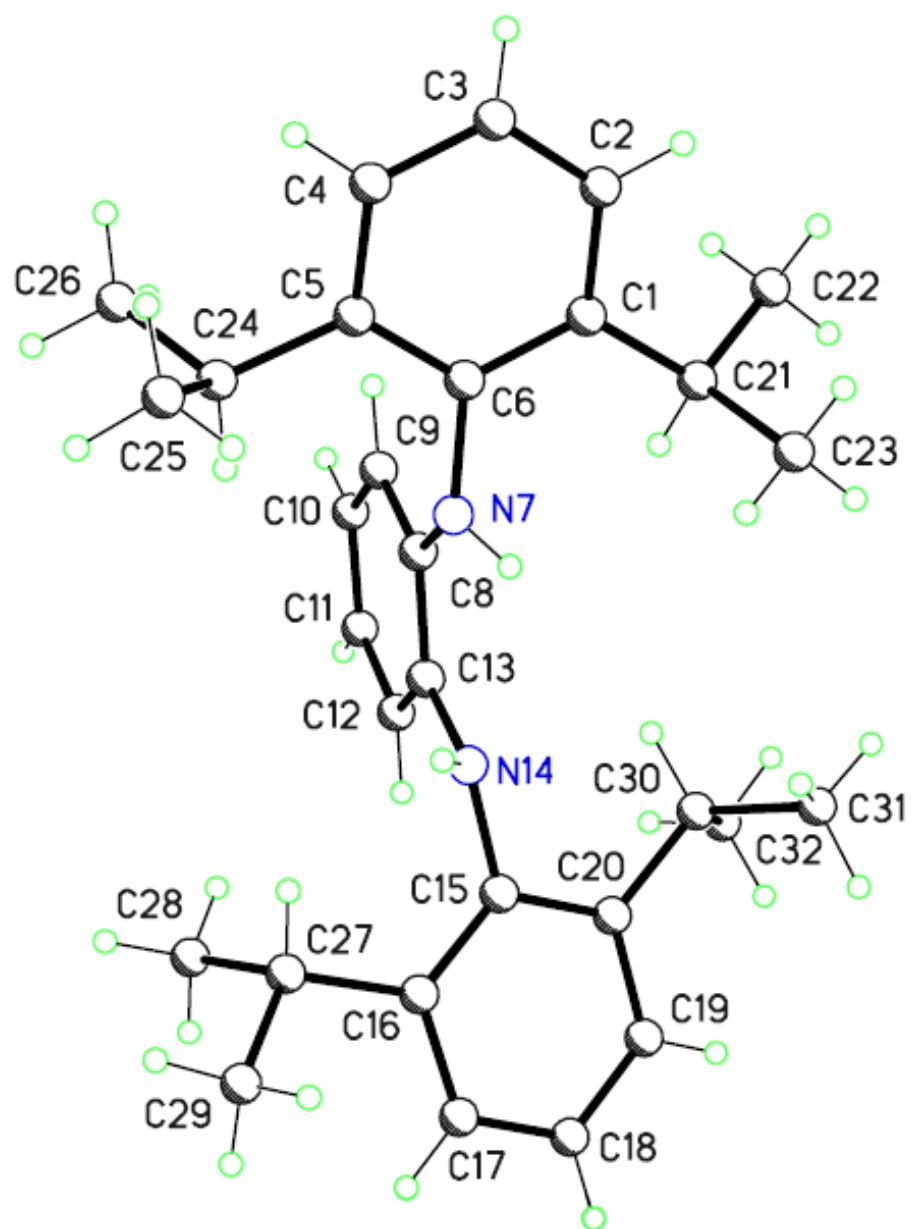
$$R_{int} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle|}{\sum F_o^2}, R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum |F_o|}, wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}, S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m - n}}$$

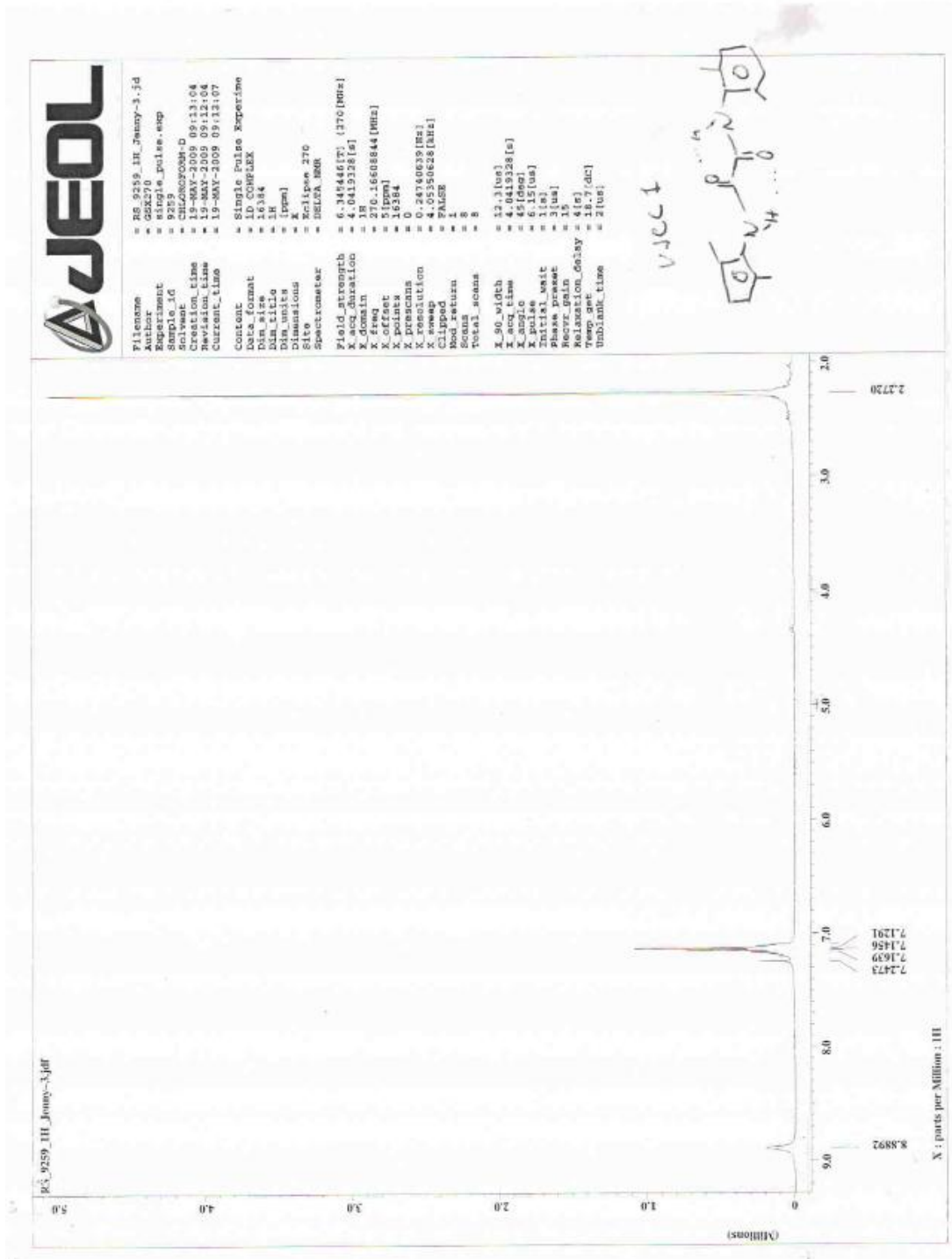
Átomos	Longitud	Átomos	Longitud
C(1)-C(2)	1.382(3)	C(1)-C(6)	1.402(3)
C(1)-C(21)	1.510(3)	C(2)-C(3)	1.371(3)
C(3)-C(4)	1.368(3)	C(4)-C(5)	1.389(3)
C(5)-C(6)	1.388(3)	C(5)-C(24)	1.509(3)
C(6)-N(7)	1.433(3)	N(7)-C(8)	1.402(3)
N(7)-H(7)	0.83(3)	C(8)-C(9)	1.375(3)
C(8)-C(13)	1.404(3)	C(9)-C(10)	1.373(3)
C(10)-C(11)	1.364(3)	C(11)-C(12)	1.390(3)
C(12)-C(13)	1.365(3)	C(13)-N(14)	1.409(3)
N(14)-C(15)	1.431(3)	N(14)-H(14)	0.84(3)
C(15)-C(16)	1.391(3)	C(15)-C(20)	1.395(3)
C(16)-C(17)	1.387(4)	C(16)-C(27)	1.507(4)
C(17)-C(18)	1.351(4)	C(18)-C(19)	1.367(4)
C(19)-C(20)	1.386(4)	C(20)-C(30)	1.513(3)
C(21)-C(22)	1.523(3)	C(21)-C(23)	1.524(4)
C(24)-C(25)	1.518(4)	C(24)-C(26)	1.520(4)
C(27)-C(29)	1.517(4)	C(27)-C(28)	1.524(5)
C(30)-C(31)	1.507(4)	C(30)-C(32)	1.524(4)

---

<b>Átomos</b>	<b>Ángulos</b>	<b>Átomos</b>	<b>Ángulos</b>
C(2)-C(1)-C(6)	118.0(2)	C(2)-C(1)-C(21)	120.4(2)
C(6)-C(1)-C(21)	121.6(2)	C(3)-C(2)-C(1)	121.4(2)
C(4)-C(3)-C(2)	119.9(2)	C(3)-C(4)-C(5)	121.3(2)
C(6)-C(5)-C(4)	118.1(2)	C(6)-C(5)-C(24)	122.8(2)
C(4)-C(5)-C(24)	119.1(2)	C(5)-C(6)-C(1)	121.3(2)
C(5)-C(6)-N(7)	119.0(2)	C(1)-C(6)-N(7)	119.6(2)
C(8)-N(7)-C(6)	123.11(1)	C(8)-N(7)-H(7)	110(2)
C(6)-N(7)-H(7)	117(2)	C(9)-C(8)-N(7)	123.6(2)
C(9)-C(8)-C(13)	118.8(2)	N(7)-C(8)-C(13)	117.56(1)
C(10)-C(9)-C(8)	120.4(2)	C(11)-C(10)-C(9)	121.1(2)
C(10)-C(11)-C(12)	119.1(2)	C(13)-C(12)-C(11)	120.6(2)
C(12)-C(13)-C(8)	120.0(2)	C(12)-C(13)-N(14)	123.1(2)
C(8)-C(13)-N(14)	116.92(1)	C(13)-N(14)-C(15)	122.80(1)
C(13)-N(14)-H(14)	120(2)	C(15)-N(14)-H(14)	110(2)
C(16)-C(15)-C(20)	121.1(2)	C(16)-C(15)-N(14)	120.1(2)
C(20)-C(15)-N(14)	118.6(2)	C(17)-C(16)-C(15)	117.8(2)
C(17)-C(16)-C(27)	119.8(2)	C(15)-C(16)-C(27)	122.3(2)
C(18)-C(17)-C(16)	121.9(3)	C(17)-C(18)-C(19)	119.8(3)
C(18)-C(19)-C(20)	121.3(3)	C(19)-C(20)-C(15)	118.0(2)
C(19)-C(20)-C(30)	120.2(2)	C(15)-C(20)-C(30)	121.8(2)
C(1)-C(21)-C(22)	112.5(2)	C(1)-C(21)-C(23)	112.0(2)
C(22)-C(21)-C(23)	109.6(2)	C(5)-C(24)-C(25)	110.9(2)
C(5)-C(24)-C(26)	112.1(2)	C(25)-C(24)-C(26)	109.3(3)
C(16)-C(27)-C(29)	113.4(3)	C(16)-C(27)-C(28)	109.9(3)
C(29)-C(27)-C(28)	111.1(3)	C(31)-C(30)-C(20)	110.6(2)
C(31)-C(30)-C(32)	110.9(3)	C(20)-C(30)-C(32)	111.6(2)

---

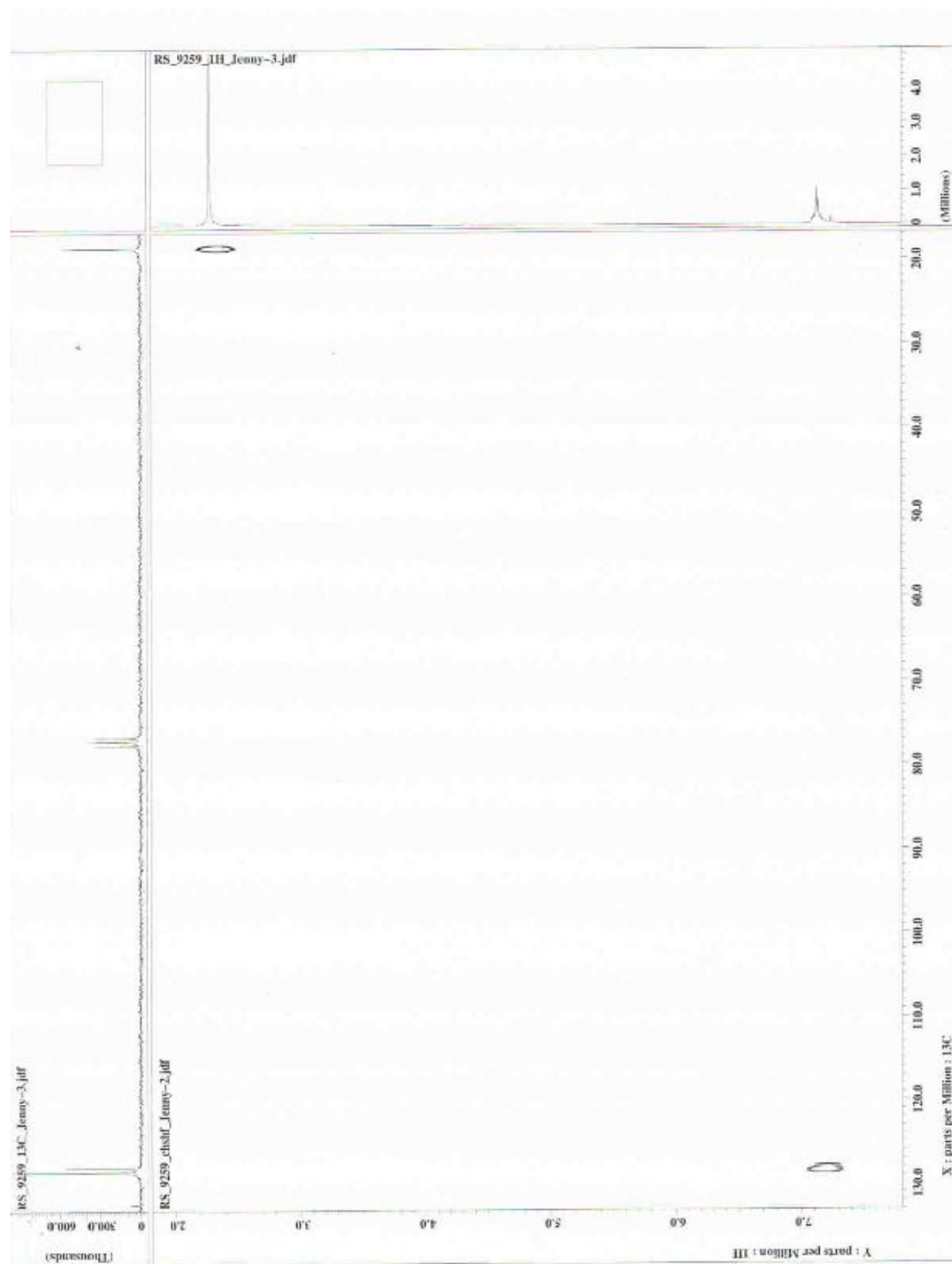


Espectro de  $^1\text{H}$  RMN para el ligante (L3).

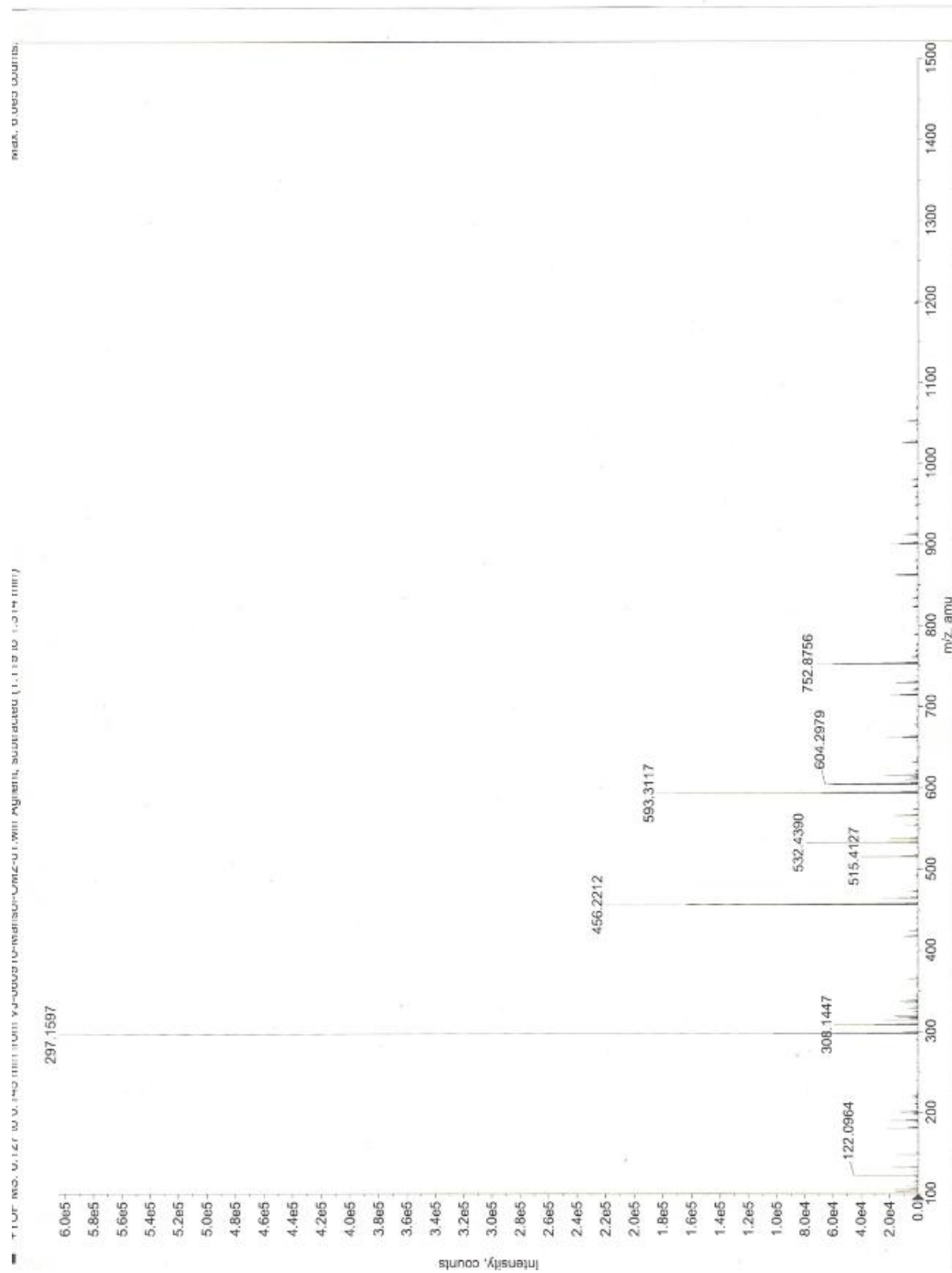




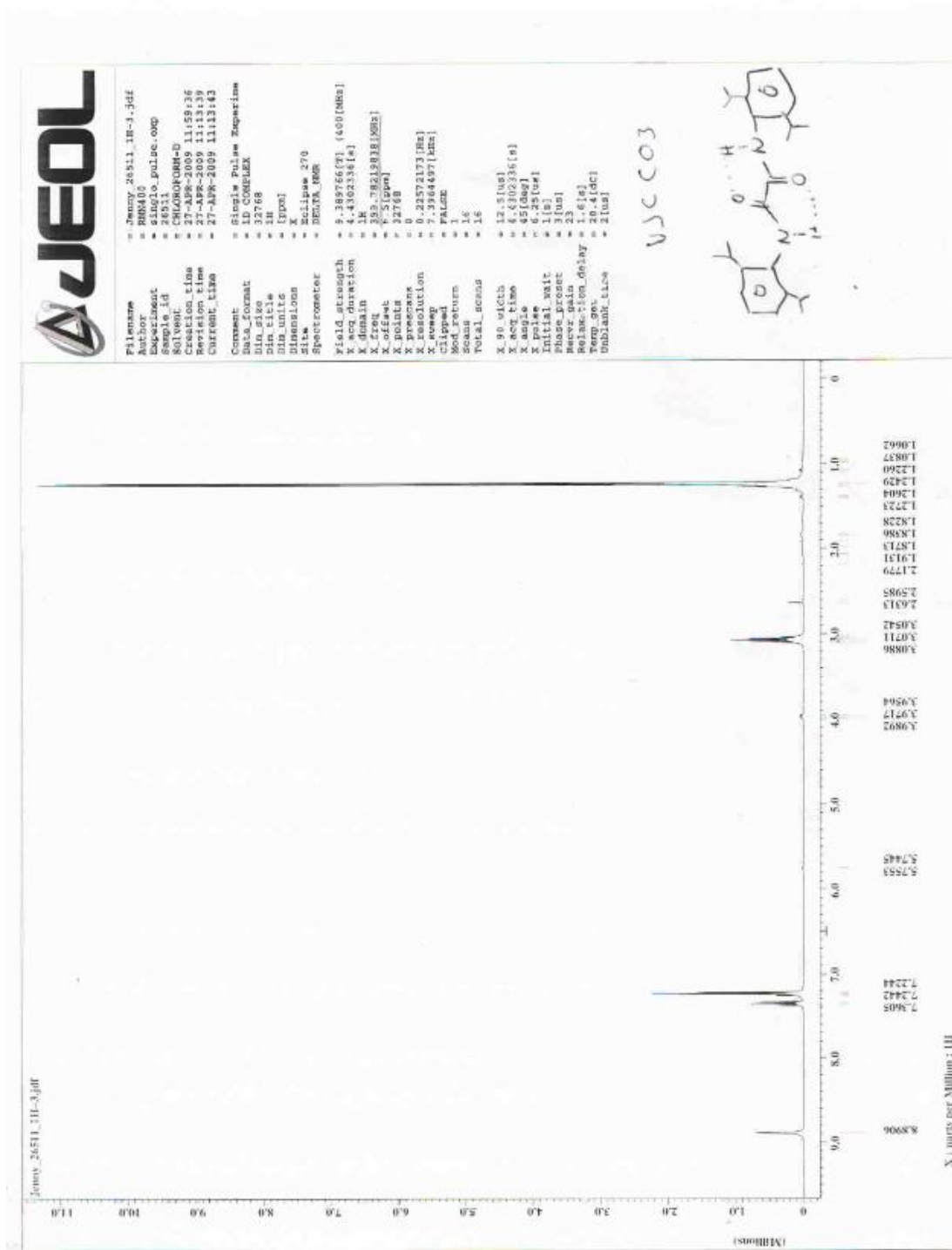
Espectro de dos dimensiones HETCOR para el ligante (L3).

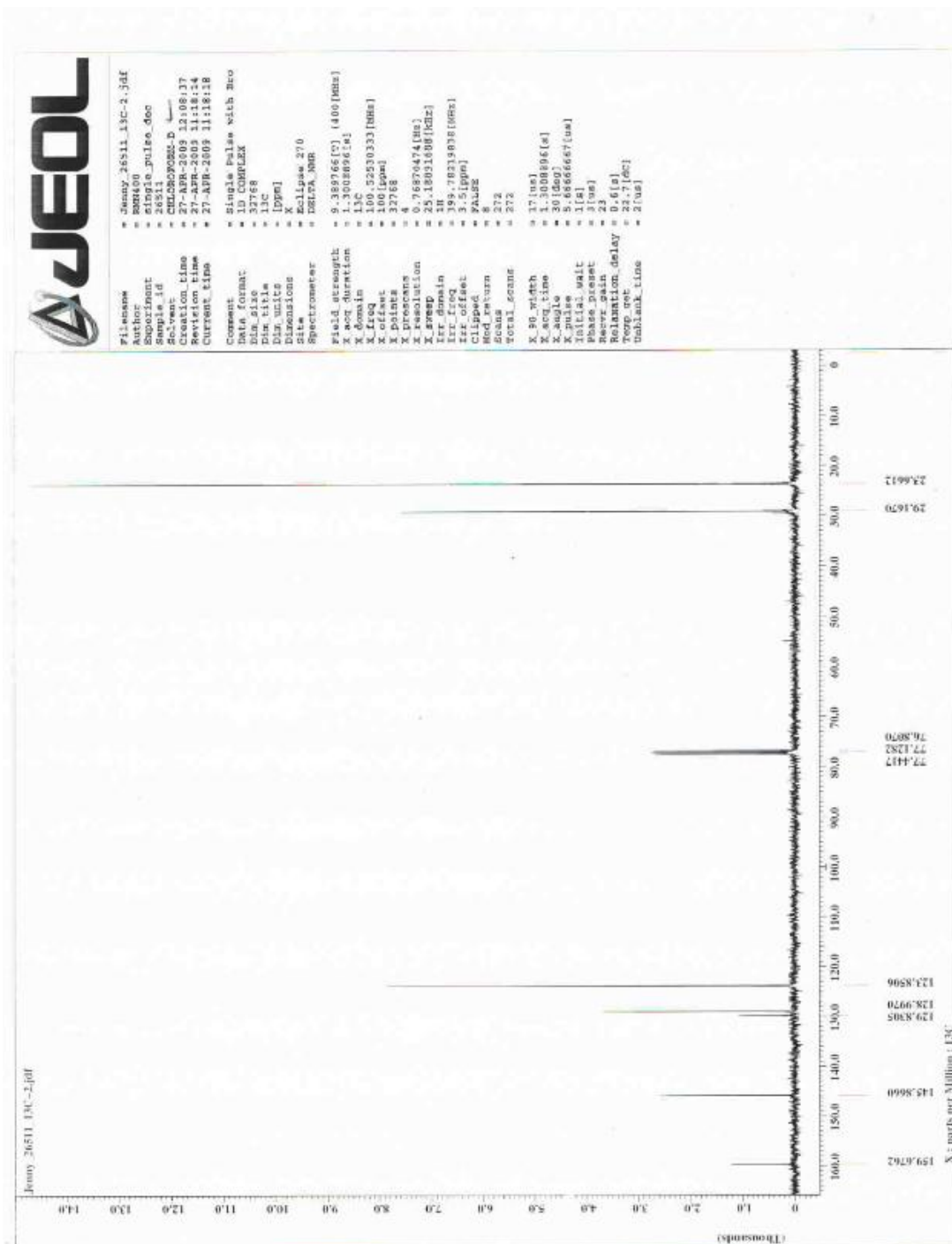


## Espectro de masas para el ligante (L3).

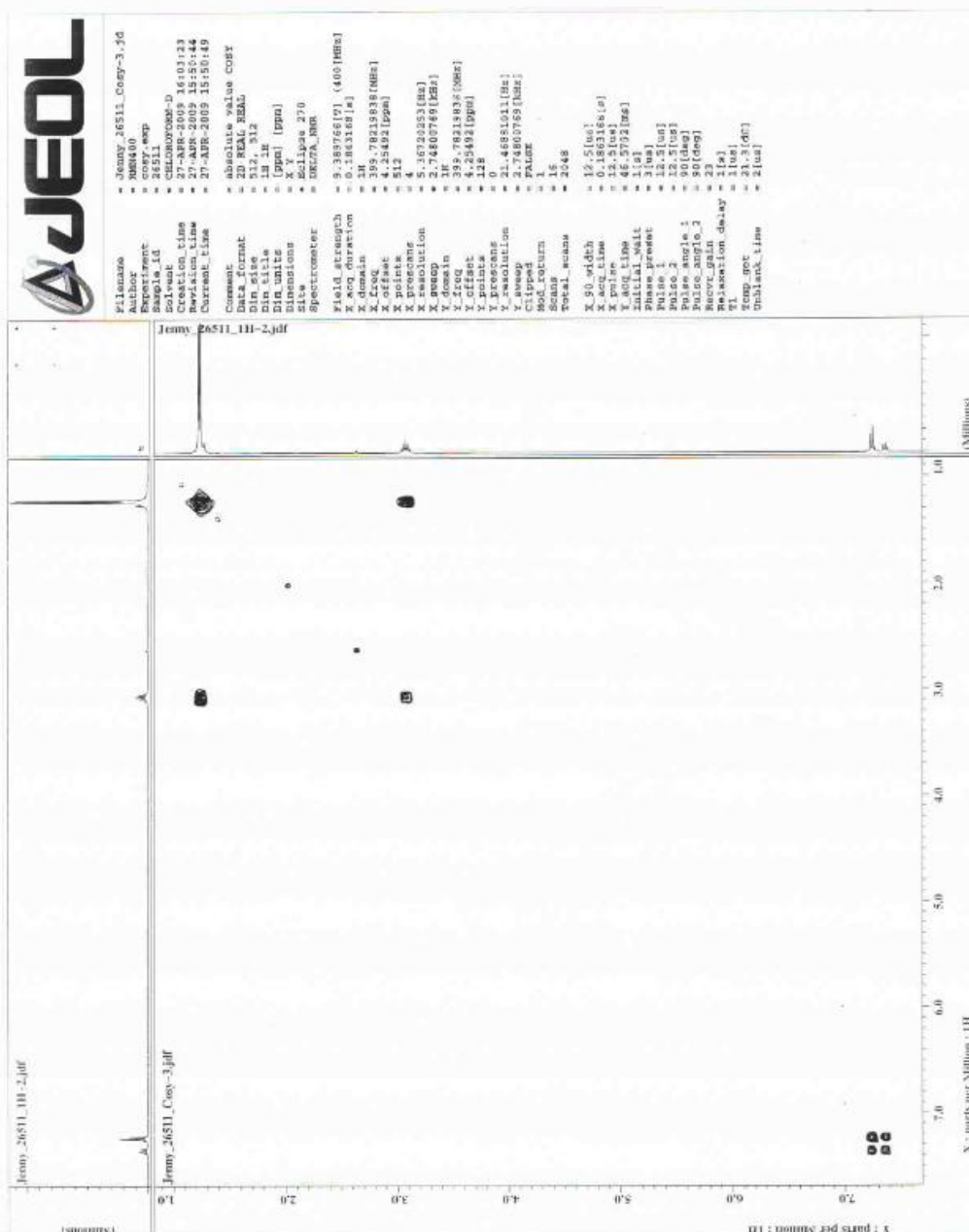


Espectro de  $^1\text{H}$  RMN para el ligante (L4).

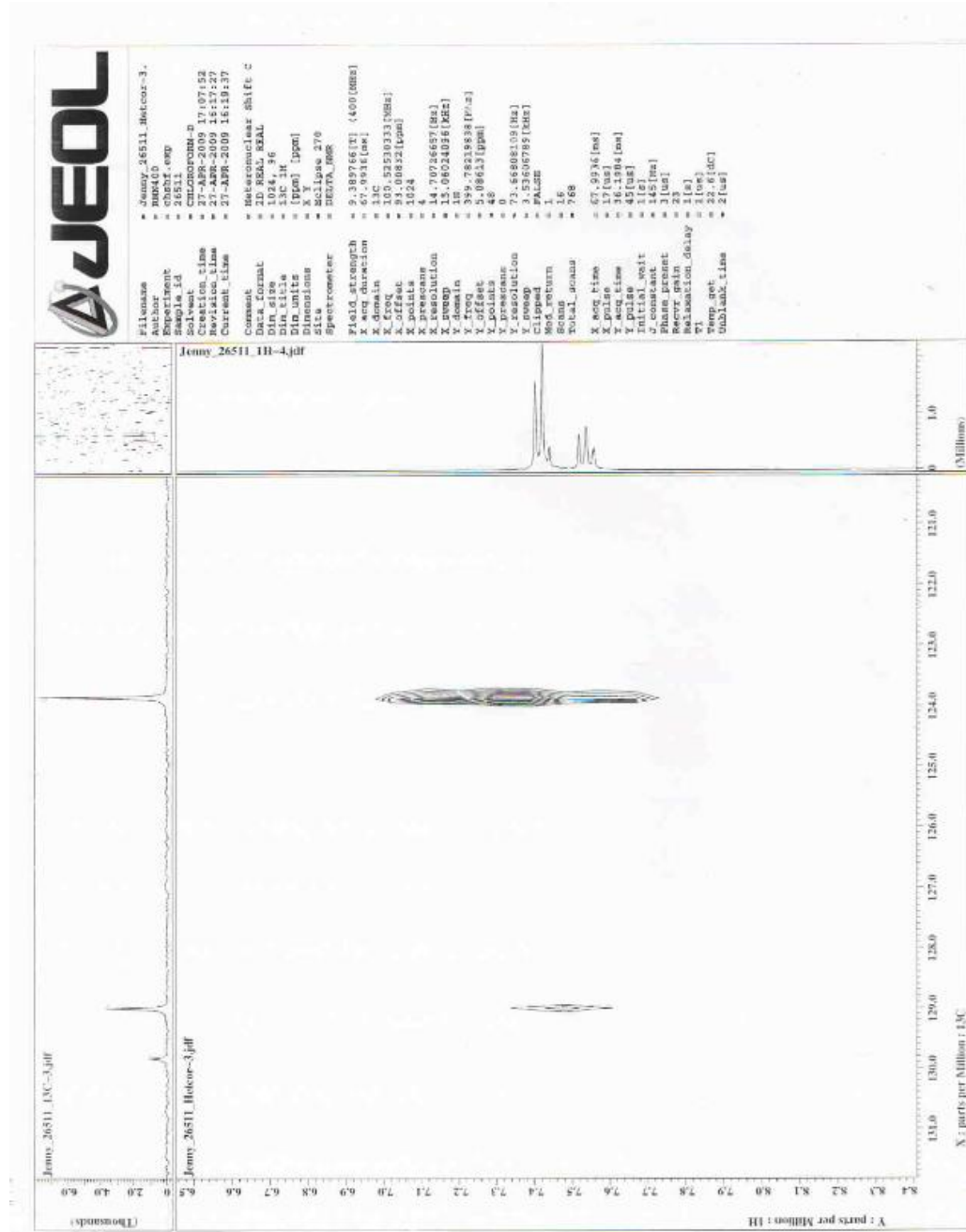


Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN para el ligante (L4).

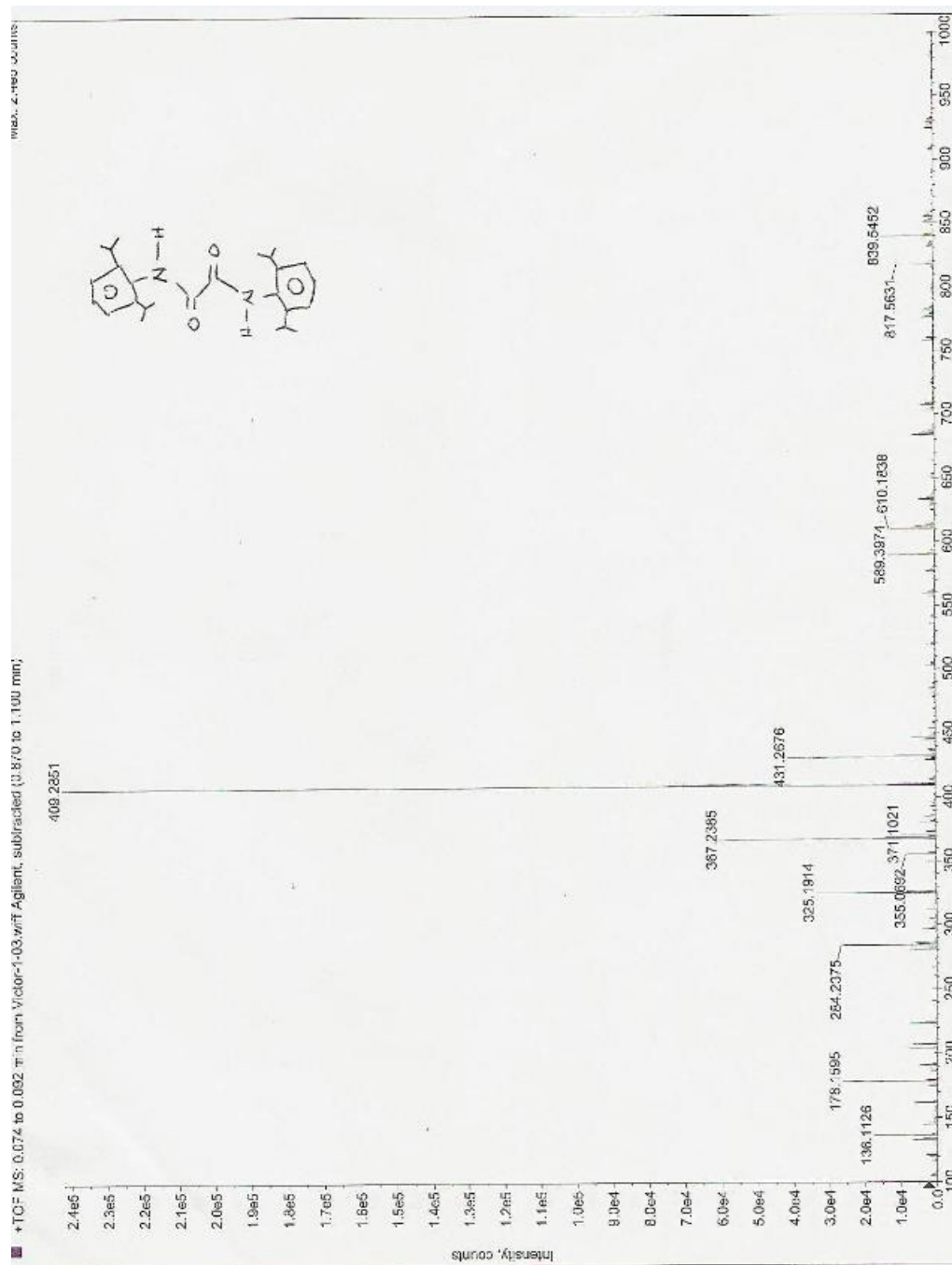
Espectro de dos dimensiones COSY para el ligante (L4).



Espectro de dos dimensiones HETCOR para el ligante (L4).



## Espectro de Masas para el ligante (L4).



**Tabla 4.** Datos cristalinos y parámetros de colección del (L3) y (L4)

<b>Compuesto</b>	<b>Ligante 3</b>	<b>Ligante 4</b>
Formula química	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Peso Molecular	296.36	408.57
Tamaño del cristal [mm]	0.6 x 0.2 x 0.1	0.6 x 0.2 x 0.1
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>Pcab</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
a, [Å]	10.016(7)	13.720(8)
b, [Å]	11.773(7)	19.515(10)
c, [Å]	26.129(15)	9.708(6)
α, [°]	90	90
β, [°]	90	105.21(8)
γ, [°]	90	90
V, [Å <sup>3</sup> ]	3081(3)	2508(3)
Z	8	4
ρ(calcd.)[gcm <sup>3</sup> ]	1.278	1.082
μ [mm <sup>-1</sup> ]	0.084	0.068
F000	1264	888
Intervalos indexados	-11 ≤ h ≤ 8, -14 ≤ k ≤ 13, -31 ≤ l ≤ 31	-16 ≤ h ≤ 16, -23 ≤ k ≤ 1, -11 ≤ l ≤ 7
2 θ [°]	4.66 – 50.08	3.75 – 50.00
Temperatura, [K]	298 (1) K	298 (1) K
Refl. Colectadas	10119	8498
Refl. Únicas	2699	4414
Refl. Observadas (4sigma)	1521	1374
R(int.)	11.39%	7.88%
No. Variables		
Esquema de peso <sup>1</sup> x/y	$[\sigma^2 (Fo^2) + (0.08 P)^2]^{-1}$	$[\sigma^2 (Fo^2) + (0.07 P)^2]^{-1}$
GooF	1.361	1.329
Final R (2σ)	7.53%	10.54%
Final wR2	17.74%	21.92%

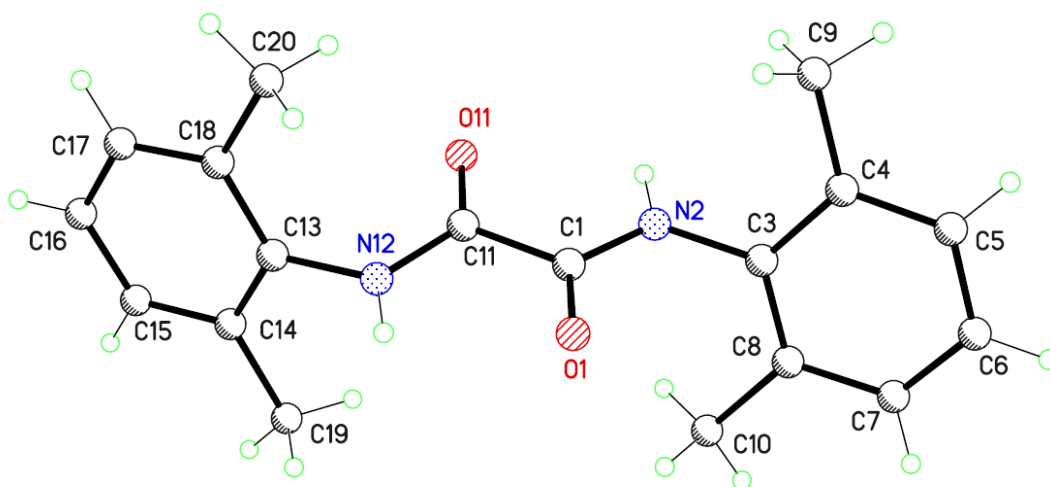


**Tabla 5.** Selección de longitudes (Å) y ángulos de enlace (°) para **L3**.

$$R_{int} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle|}{\sum F_o^2}, R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}, S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m-n}}$$

Átomos	Longitud	Átomos	Longitud
<b>C(1)-O(1)</b>	1.208(4)	<b>C(1)-N(2)</b>	1.327(4)
<b>C(1)-C(11)</b>	1.509(4)	<b>N(2)-C(3)</b>	1.411(4)
<b>C(3)-C(8)</b>	1.381(5)	<b>C(3)-C(4)</b>	1.400(5)
<b>C(4)-C(5)</b>	1.381(5)	<b>C(4)-C(9)</b>	1.480(5)
<b>C(5)-C(6)</b>	1.367(5)	<b>C(6)-C(7)</b>	1.347(5)
<b>C(7)-C(8)</b>	1.375(5)	<b>C(8)-C(10)</b>	1.503(5)
<b>C(11)-O(11)</b>	1.199(3)	<b>C(11)-N(12)</b>	1.315(4)
<b>N(12)-C(13)</b>	1.423(4)	<b>C(13)-C(18)</b>	1.379(4)
<b>C(13)-C(14)</b>	1.385(5)	<b>C(14)-C(15)</b>	1.382(5)
<b>C(14)-C(19)</b>	1.490(5)	<b>C(15)-C(16)</b>	1.357(6)
<b>C(16)-C(17)</b>	1.379(5)	<b>C(17)-C(18)</b>	1.371(5)
<b>C(18)-C(20)</b>	1.490(5)		

Átomos	Angulo	Átomos	Angulo
O(1)-C(1)-N(2)	123.8(3)	O(1)-C(1)-C(11)	121.2(3)
N(2)-C(1)-C(11)	115.0(3)	C(1)-N(2)-C(3)	124.2(2)
C(8)-C(3)-C(4)	121.0(3)	C(8)-C(3)-N(2)	119.8(3)
C(4)-C(3)-N(2)	119.2(3)	C(5)-C(4)-C(3)	117.8(3)
C(5)-C(4)-C(9)	121.0(3)	C(3)-C(4)-C(9)	121.1(3)
C(6)-C(5)-C(4)	121.1(4)	C(7)-C(6)-C(5)	120.0(4)
C(6)-C(7)-C(8)	121.8(4)	C(7)-C(8)-C(3)	118.3(3)
C(7)-C(8)-C(10)	120.3(3)	C(3)-C(8)-C(10)	121.4(3)
O(11)-C(11)-N(12)	123.9(3)	O(11)-C(11)-C(1)	121.5(3)
N(12)-C(11)-C(1)	114.6(3)	C(11)-N(12)-C(13)	123.6(2)
C(18)-C(13)-C(14)	121.8(3)	C(18)-C(13)-N(12)	119.5(3)
C(14)-C(13)-N(12)	118.8(3)	C(15)-C(14)-C(13)	118.2(3)
C(15)-C(14)-C(19)	120.8(3)	C(13)-C(14)-C(19)	121.1(3)
C(16)-C(15)-C(14)	121.2(4)	C(15)-C(16)-C(17)	119.4(4)
C(18)-C(17)-C(16)	121.7(4)	C(17)-C(18)-C(13)	117.9(3)
C(17)-C(18)-C(20)	121.2(3)	C(13)-C(18)-C(20)	120.9(3)

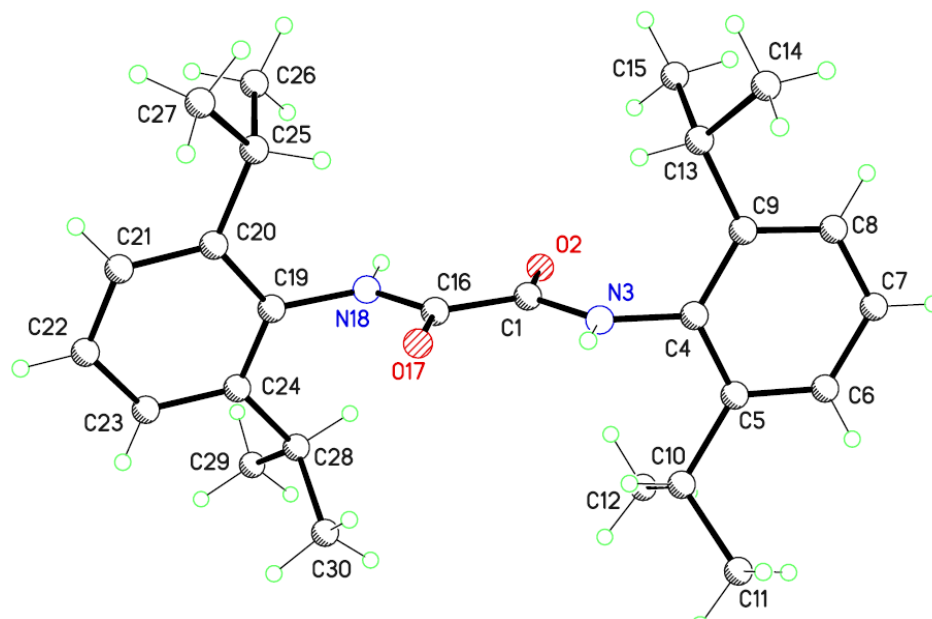


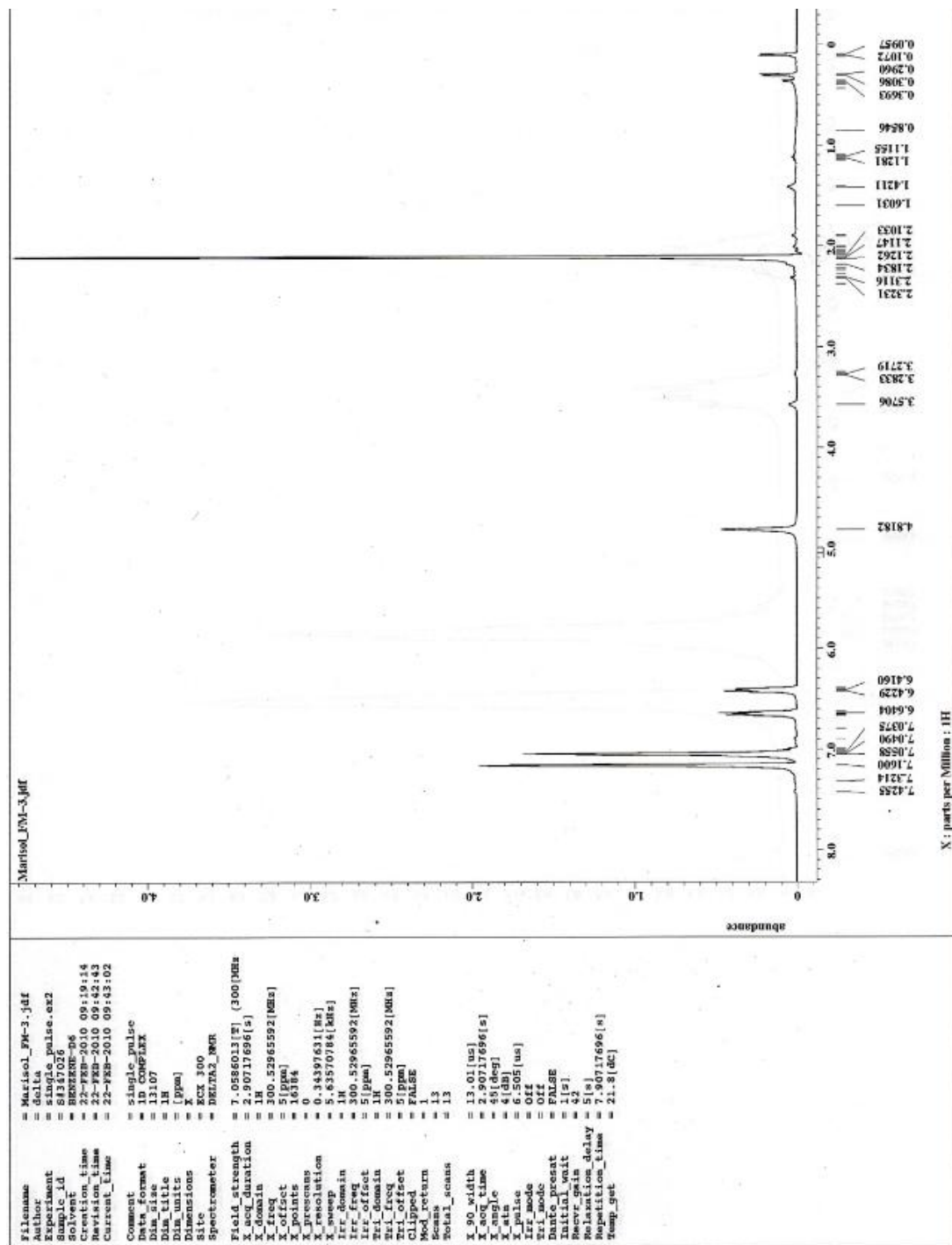
**Tabla 6.** Selección de longitudes (Å) y ángulos de enlace (°) para **L4**.

$$R_{int} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle|}{\sum F_o^2}, R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}, S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m - n}}$$

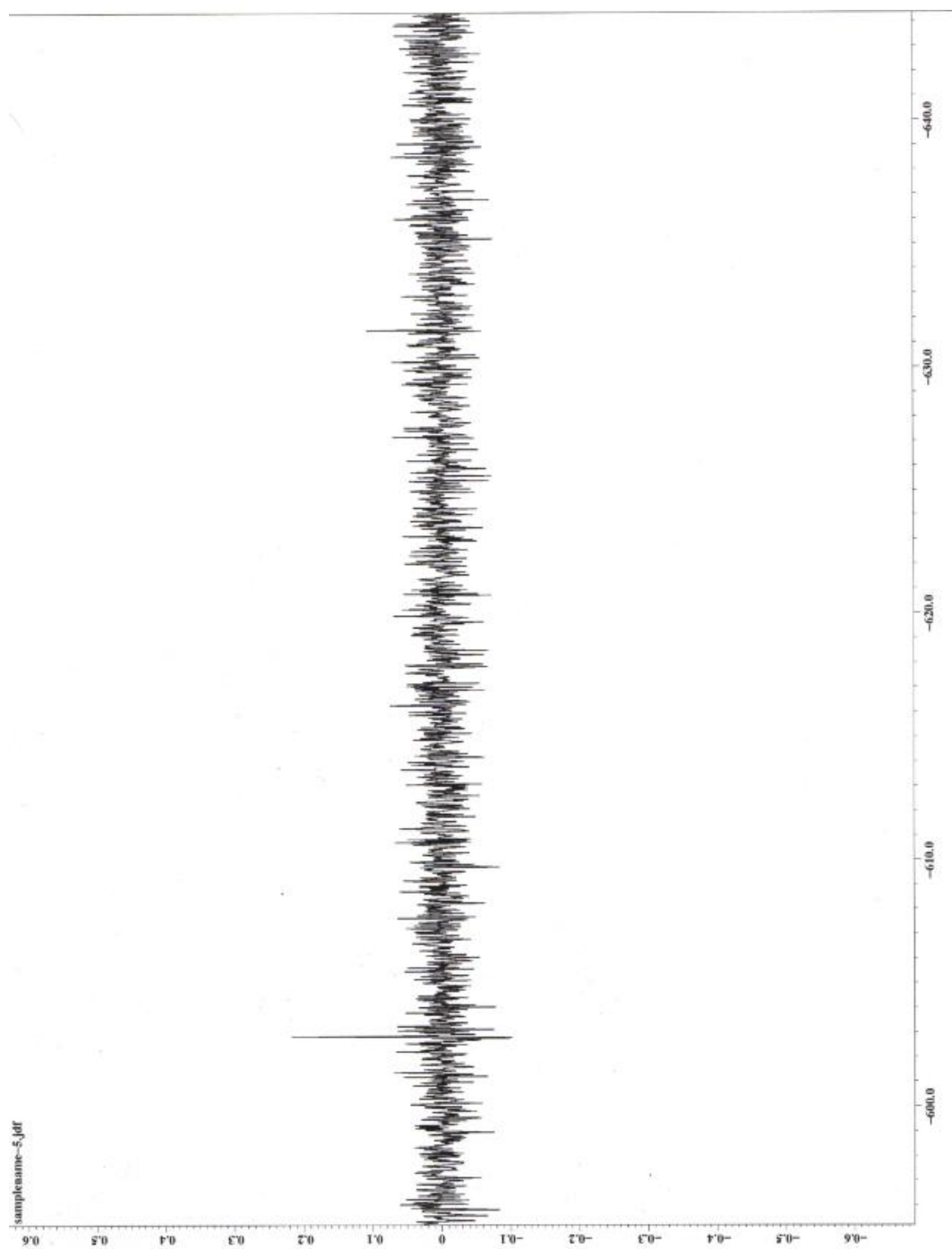
Átomos	Longitud	Átomos	Longitud
C(1)-O(2)	1.232(5)	C(1)-N(3)	1.325(5)
C(1)-C(16)	1.459(6)	N(3)-C(4)	1.411(5)
C(4)-C(5)	1.386(6)	C(4)-C(9)	1.397(6)
C(5)-C(6)	1.399(7)	C(5)-C(10)	1.516(7)
C(6)-C(7)	1.386(7)	C(7)-C(8)	1.365(7)
C(8)-C(9)	1.381(7)	C(9)-C(13)	1.503(7)
C(10)-C(12)	1.498(6)	C(10)-C(11)	1.504(7)
C(13)-C(14)	1.510(7)	C(13)-C(15)	1.514(7)
C(16)-O(17)	1.221(5)	C(16)-N(18)	1.327(5)
N(18)-C(19)	1.420(5)	C(19)-C(24)	1.388(6)
C(19)-C(20)	1.408(6)	C(20)-C(21)	1.368(6)
C(20)-C(25)	1.520(6)	C(21)-C(22)	1.373(6)
C(22)-C(23)	1.385(6)	C(23)-C(24)	1.372(6)
C(24)-C(28)	1.509(6)	C(25)-C(26)	1.497(7)
C(25)-C(27)	1.516(6)	C(28)-C(30)	1.505(7)
C(28)-C(29)	1.537(6)		

Átomos	Ángulos	Átomos	Ángulos
O(2)-C(1)-N(3)	120.9(5)	O(2)-C(1)-C(16)	123.6(6)
N(3)-C(1)-C(16)	115.4(5)	C(1)-N(3)-C(4)	125.7(4)
C(5)-C(4)-C(9)	122.1(5)	C(5)-C(4)-N(3)	118.7(5)
C(9)-C(4)-N(3)	119.2(5)	C(4)-C(5)-C(6)	117.4(6)
C(4)-C(5)-C(10)	121.3(5)	C(6)-C(5)-C(10)	121.2(6)
C(7)-C(6)-C(5)	121.2(6)	C(8)-C(7)-C(6)	119.5(6)
C(7)-C(8)-C(9)	121.8(6)	C(8)-C(9)-C(4)	118.0(5)
C(8)-C(9)-C(13)	119.9(6)	C(4)-C(9)-C(13)	122.1(5)
C(12)-C(10)-C(11)	111.0(5)	C(12)-C(10)-C(5)	109.2(5)
C(11)-C(10)-C(5)	113.9(5)	C(9)-C(13)-C(14)	111.8(5)
C(9)-C(13)-C(15)	112.4(5)	C(14)-C(13)-C(15)	109.3(5)
O(17)-C(16)-N(18)	119.8(5)	O(17)-C(16)-C(1)	123.9(6)
N(18)-C(16)-C(1)	116.3(5)	C(16)-N(18)-C(19)	124.8(4)
C(24)-C(19)-C(20)	121.7(5)	C(24)-C(19)-N(18)	118.6(4)
C(20)-C(19)-N(18)	119.7(5)	C(21)-C(20)-C(19)	117.8(5)
C(21)-C(20)-C(25)	122.2(5)	C(19)-C(20)-C(25)	119.9(5)
C(20)-C(21)-C(22)	121.3(5)	C(21)-C(22)-C(23)	120.0(5)
C(24)-C(23)-C(22)	120.9(5)	C(23)-C(24)-C(19)	118.2(5)
C(23)-C(24)-C(28)	120.8(5)	C(19)-C(24)-C(28)	121.0(5)
C(26)-C(25)-C(27)	110.6(4)	C(26)-C(25)-C(20)	110.6(4)
C(27)-C(25)-C(20)	113.0(4)	C(30)-C(28)-C(24)	112.1(4)
C(30)-C(28)-C(29)	112.8(5)	C(24)-C(28)-C(29)	110.5(4)



Espectro de  $^1\text{H}$  RMN para el análogo al carbeno (6).

Espectro de  $^{119}\text{Sn}$  RMN para el análogo al carbeno (**6**).



Datos de masas para el análogo al carbeno (6).

Average of 1.899 to 2.538 min.: EXTER2.D

Modified:scaled

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
344.25	0	356.25	0	367.30	0	378.25	0
345.30	0	357.25	0	368.30	0	379.30	0
347.30	0	358.30	0	369.25	0	380.30	0
348.45	0	359.25	0	370.30	0	381.05	0
349.30	0	360.25	0	371.25	0	381.30	0
350.30	0	361.30	0	372.30	0	382.35	0
351.25	0	362.30	0	373.15	0	383.30	0
352.25	0	363.30	0	374.20	0	384.25	0
353.25	1	364.25	0	375.25	0	385.30	0
354.20	0	365.30	0	376.30	0	386.30	0
355.20	0	365.30	0	377.20	0	387.20	0

Average of 1.899 to 2.538 min.: EXTER2.D

Modified:scaled

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
388.25	0	399.30	0	408.25	0	421.40	0
389.30	1	400.30	0	410.35	0	422.35	1
390.30	1	401.30	0	412.45	0	423.35	0
391.25	0	402.25	0	413.20	0	424.30	0
392.30	0	403.30	0	414.40	0	426.30	0
393.30	0	404.30	0	416.20	0	428.35	0
394.30	1	405.20	0	416.45	0	429.30	0
395.30	0	405.30	0	417.55	0	431.35	0
396.30	0	405.45	0	418.45	0	432.45	0
397.30	0	406.30	0	419.30	0	433.35	0
398.30	0	407.30	0	420.45	0	435.35	1

Average of 1.899 to 2.538 min.: EXTER2.D

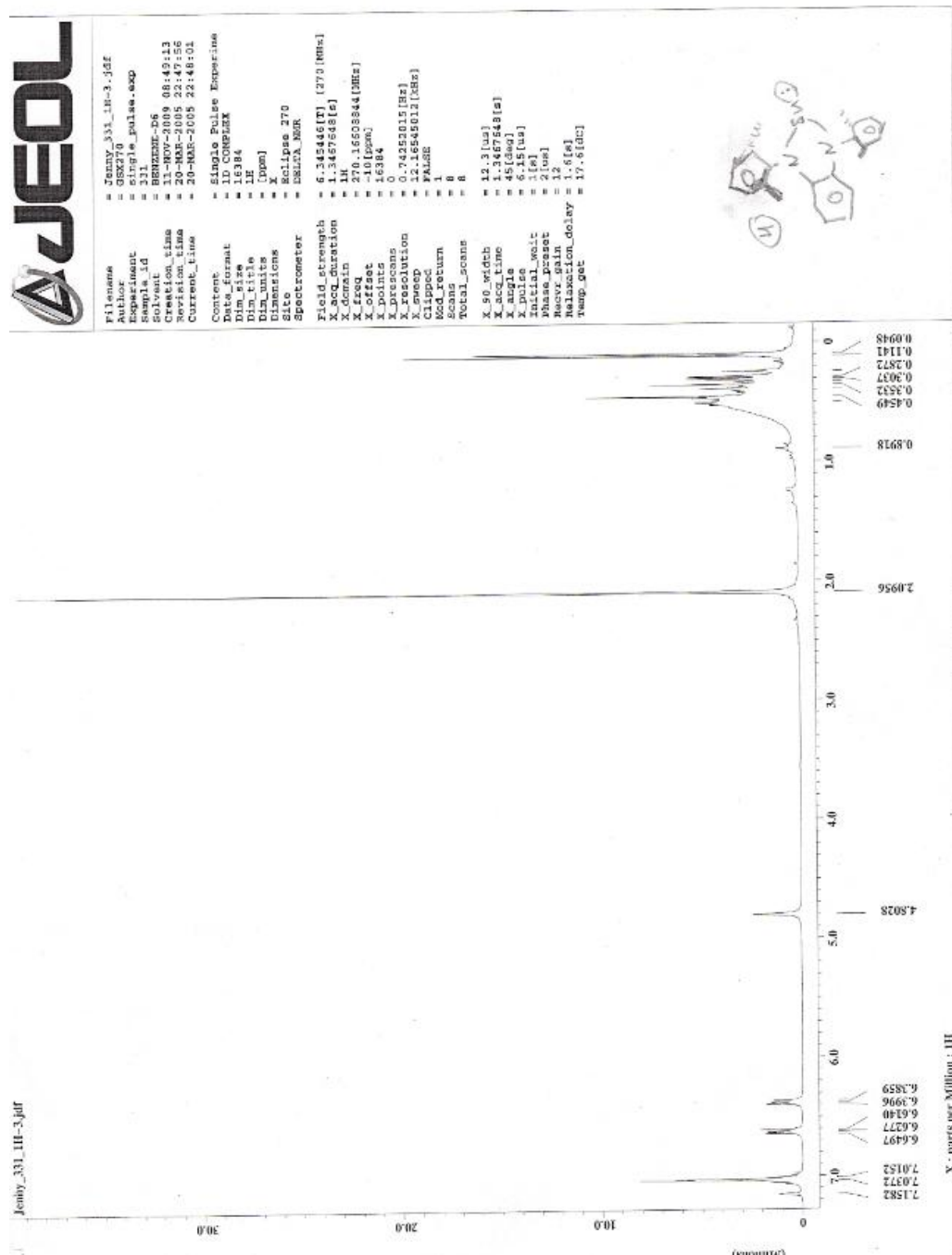
Modified:scaled

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
436.40	1	458.40	0	494.25	0	510.65	0
437.40	0	476.50	0	495.40	0	511.40	6
438.55	0	479.50	0	496.35	0	512.40	2
443.35	0	486.40	0	497.40	0	513.40	1
444.40	0	481.25	0	498.40	0	514.40	0
446.15	0	482.30	0	499.50	0	515.45	1
447.00	0	483.35	0	500.50	0	516.30	0
447.25	0	484.40	0	507.40	0	517.45	0
450.40	0	488.25	0	509.40	2	518.50	0
454.25	0	488.50	0	510.40	1	523.45	0
456.40	0	493.45	0	510.50	0	524.40	0

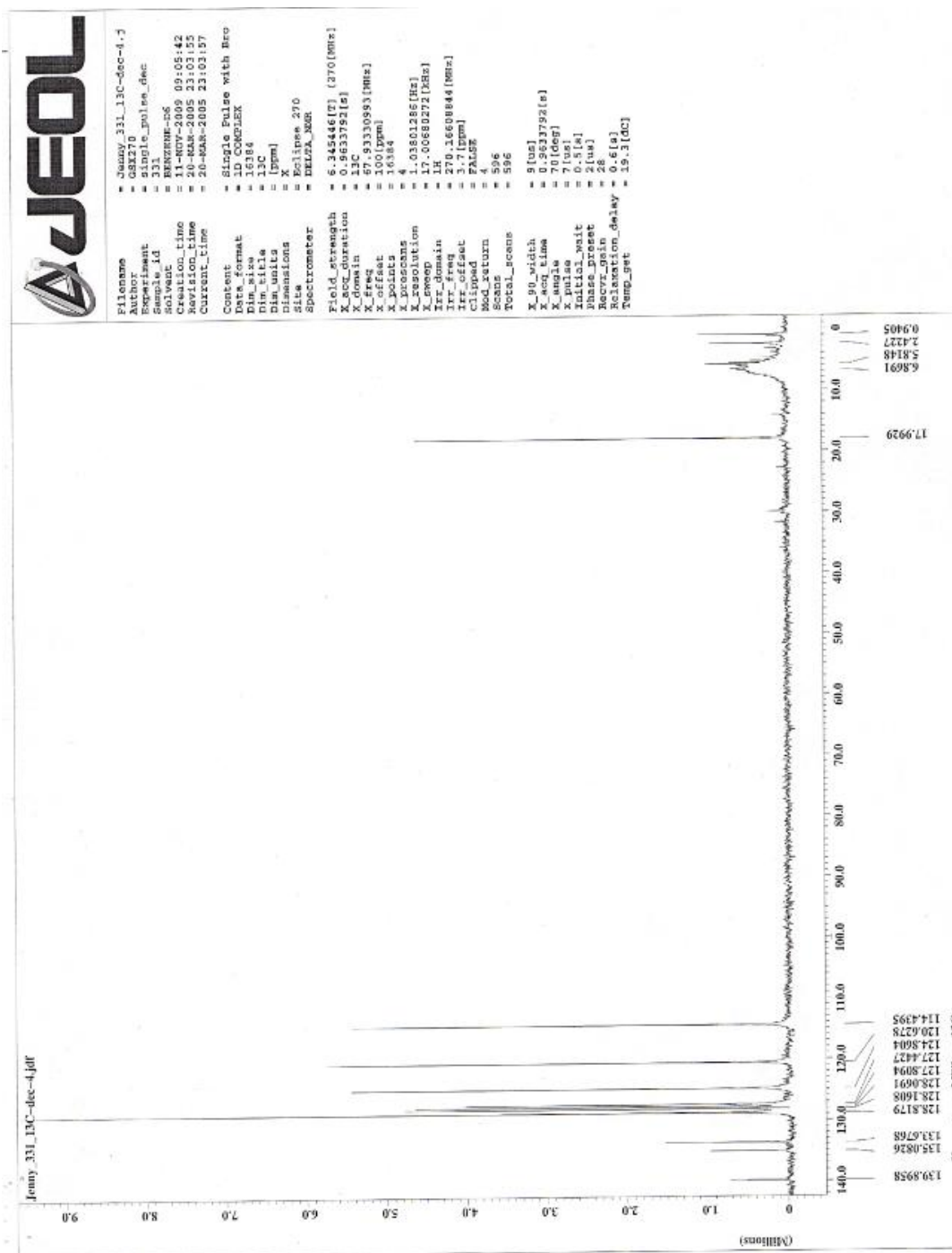
Average of 1.899 to 2.538 min.: EXTER2.D

Modified:scaled

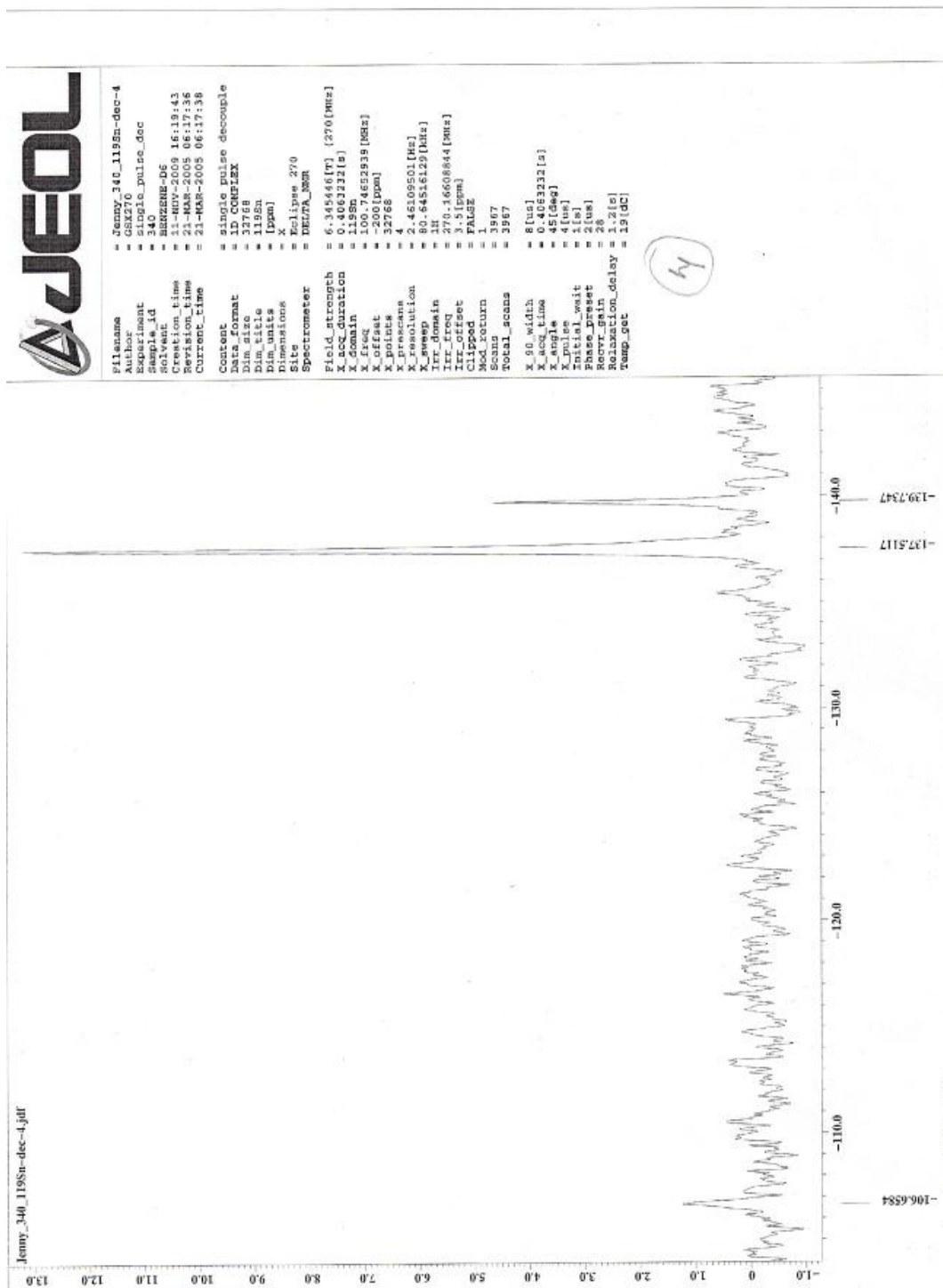
m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
525.50	0						
526.45	0						
528.60	0						
530.40	0						
530.65	0						

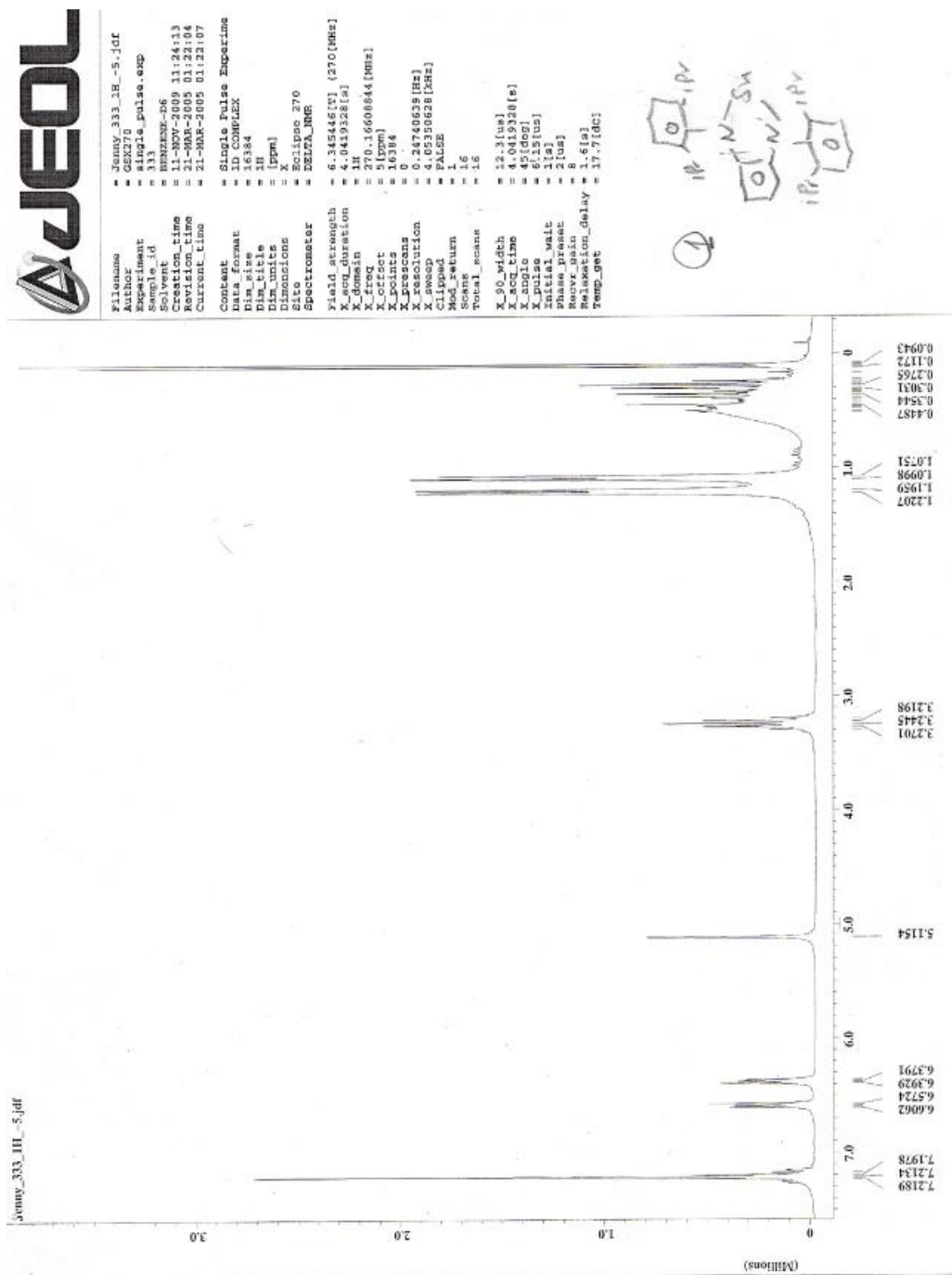
Espectro de  $^1\text{H}$  RMN para el análogo al carbeno (7).

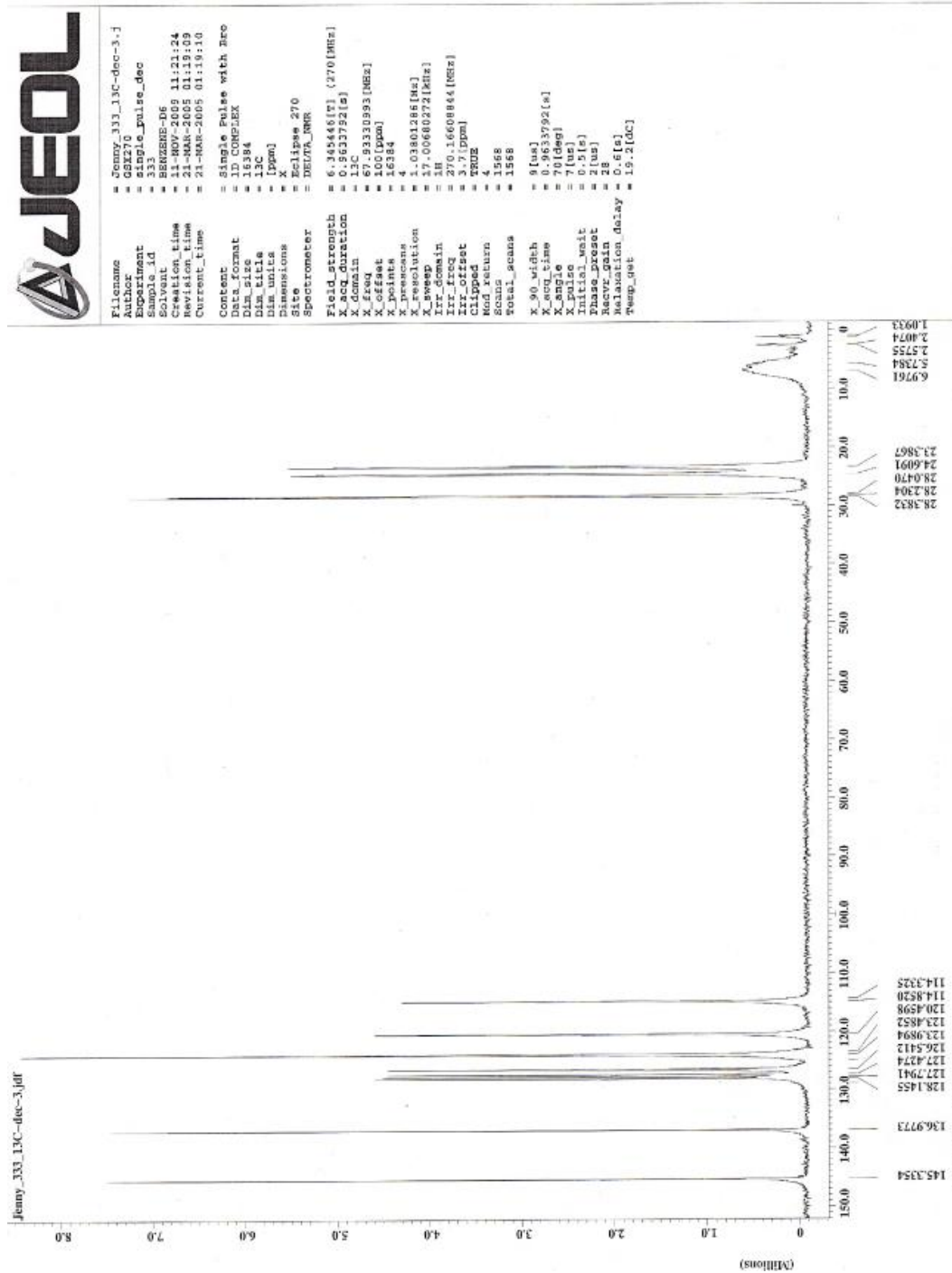


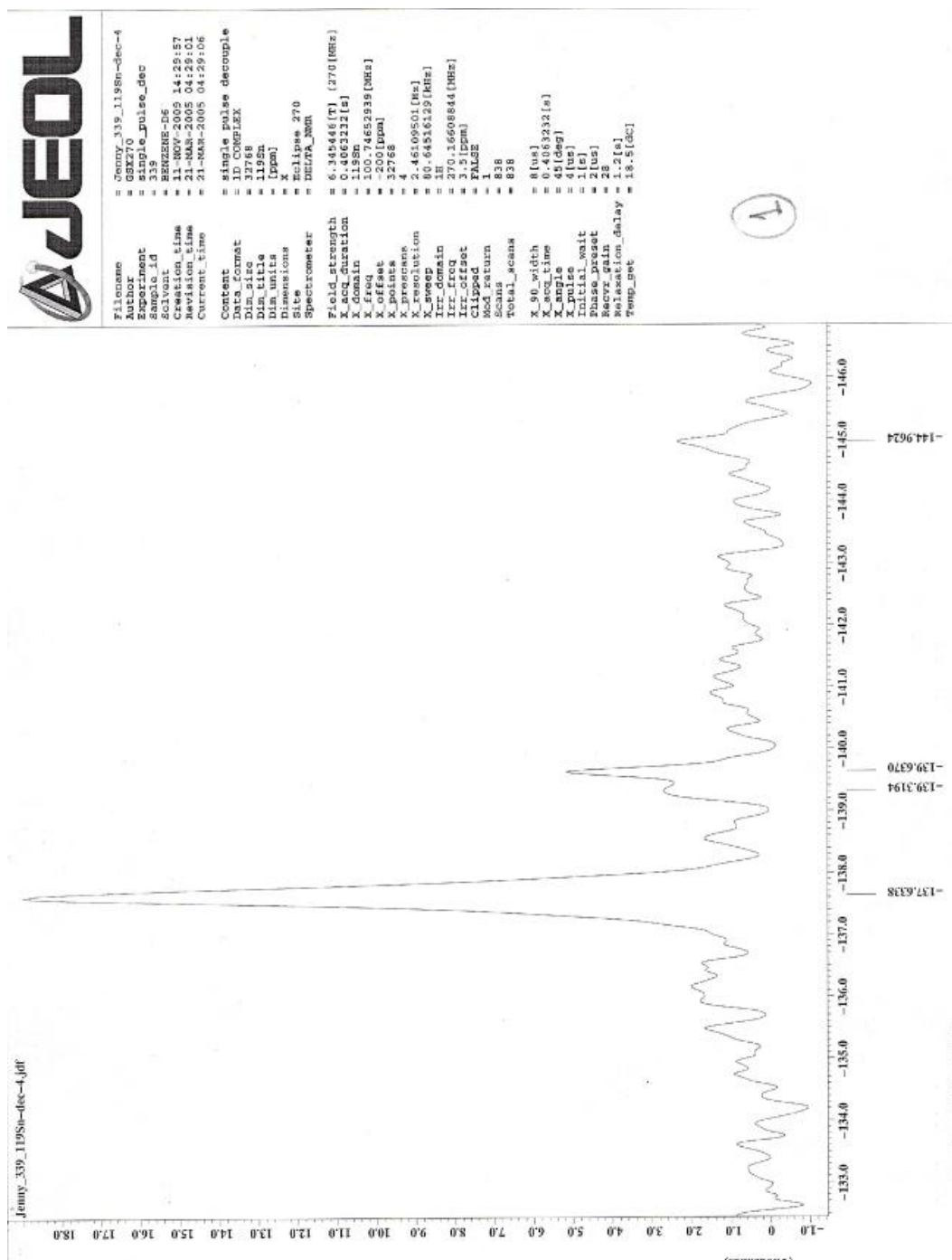
Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN para el análogo al carbeno (7).

Espectro de  $^{119}\text{Sn}$  RMN para el análogo al carbeno (7).

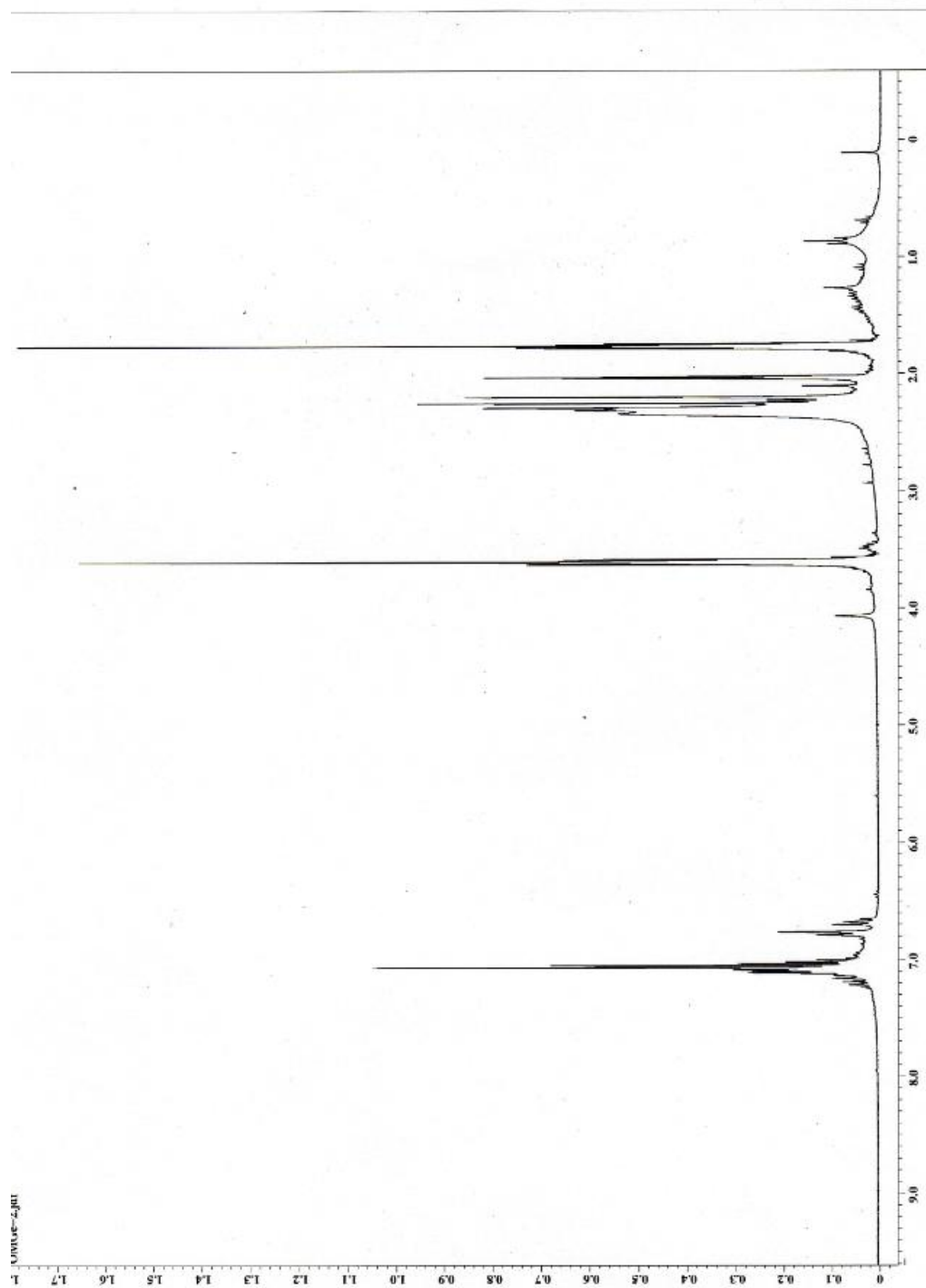


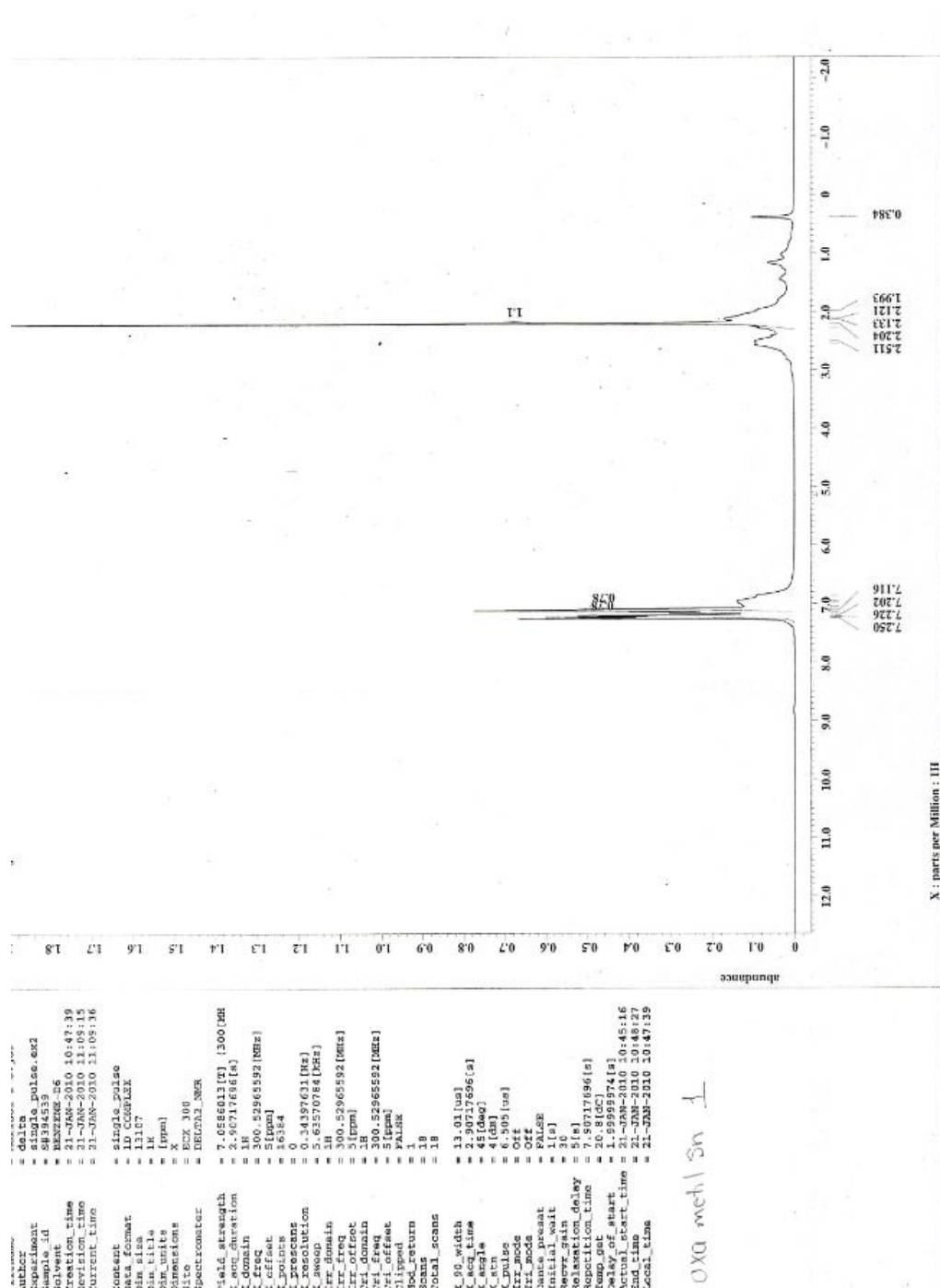
Espectro  $^1\text{H}$  RMN para el análogo al carbeno (8).

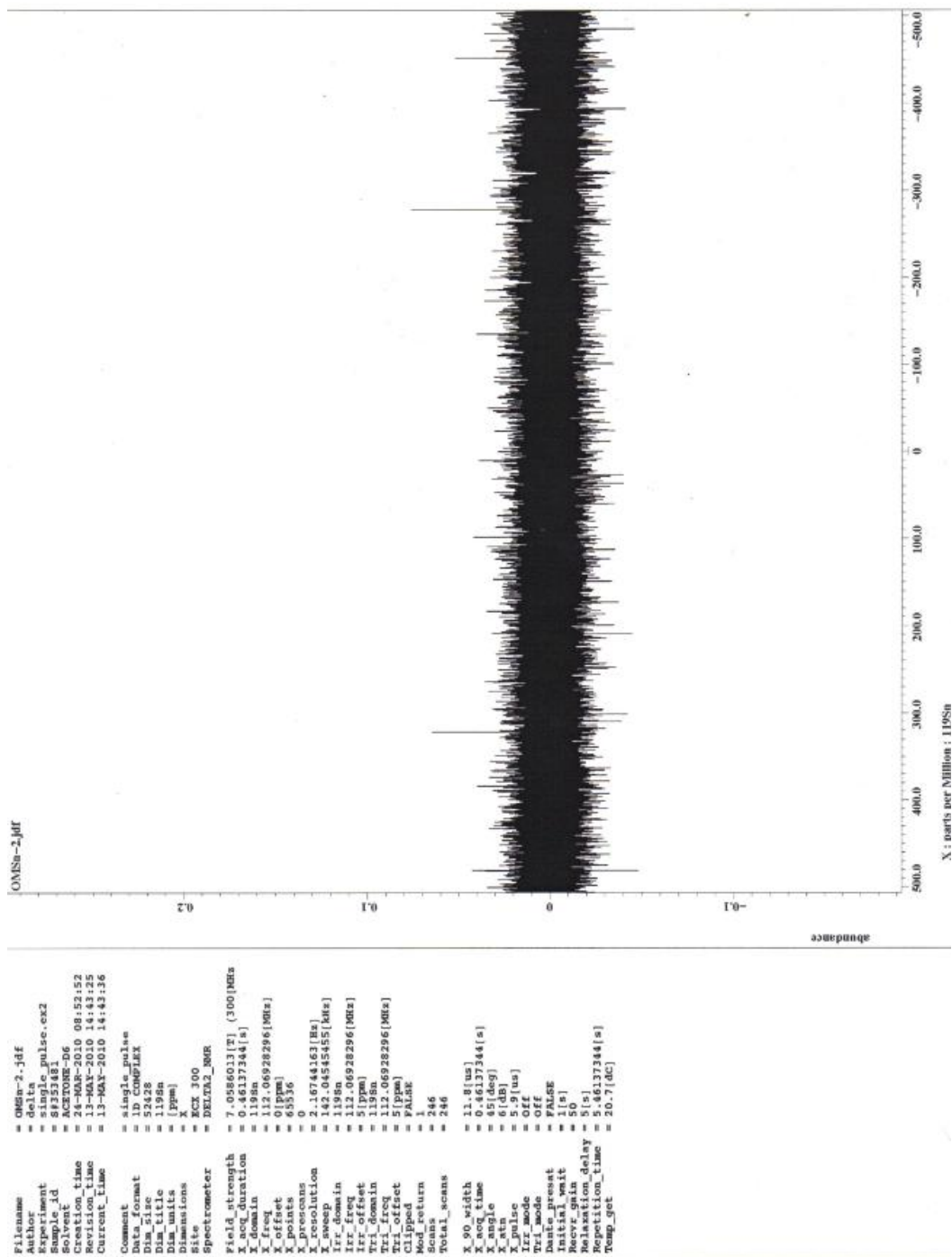
Espectro  $^{13}\text{C}$  RMN para el análogo al carbeno (8).

Espectro de  $^{119}\text{Sn}$  RMN para el compuesto (8).

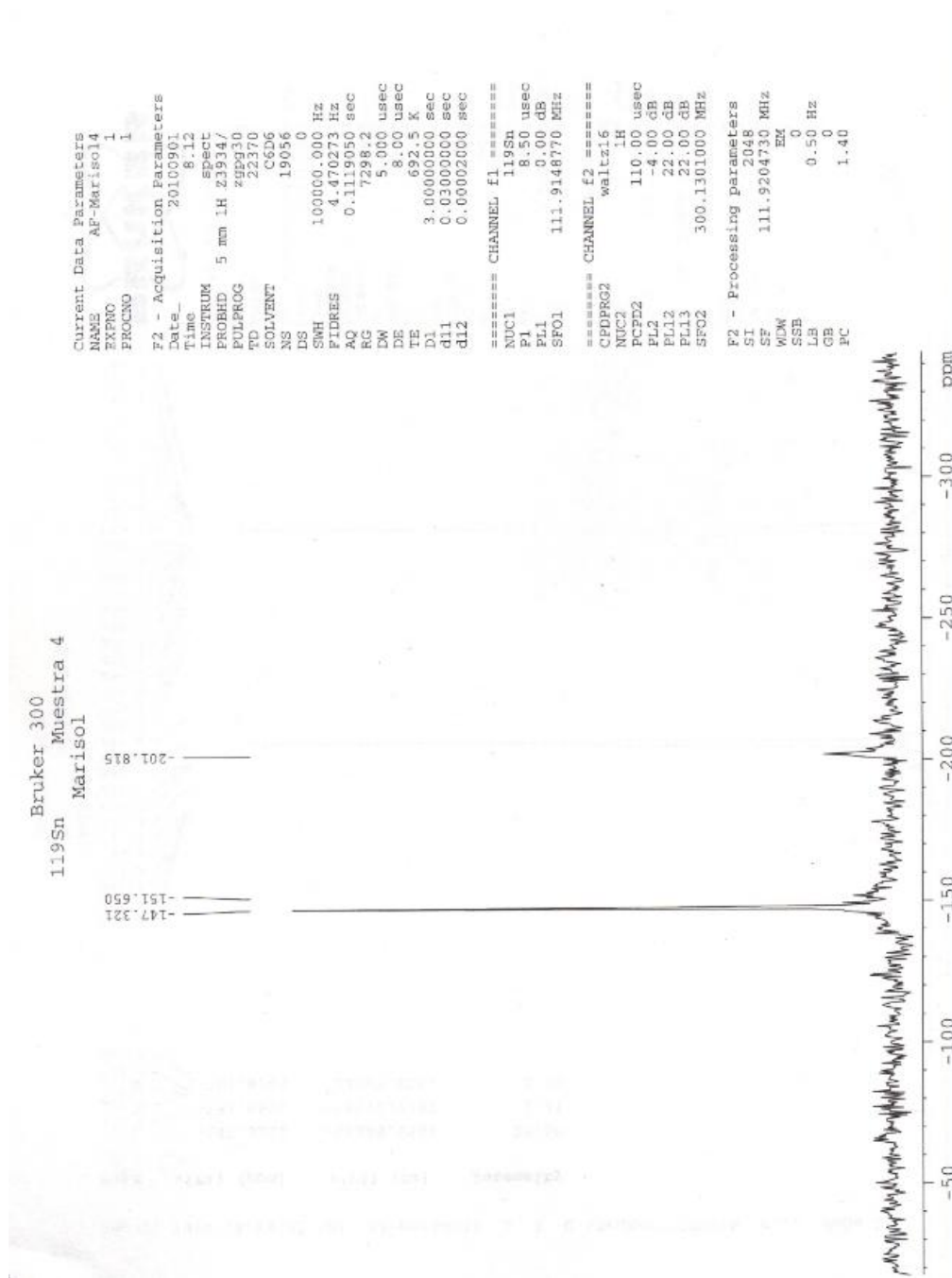
Espectro  $^1\text{H}$  RMN para el análogo al carbeno (9).



Espectro  $^1\text{H}$  RMN para el análogo al carbeno (10).

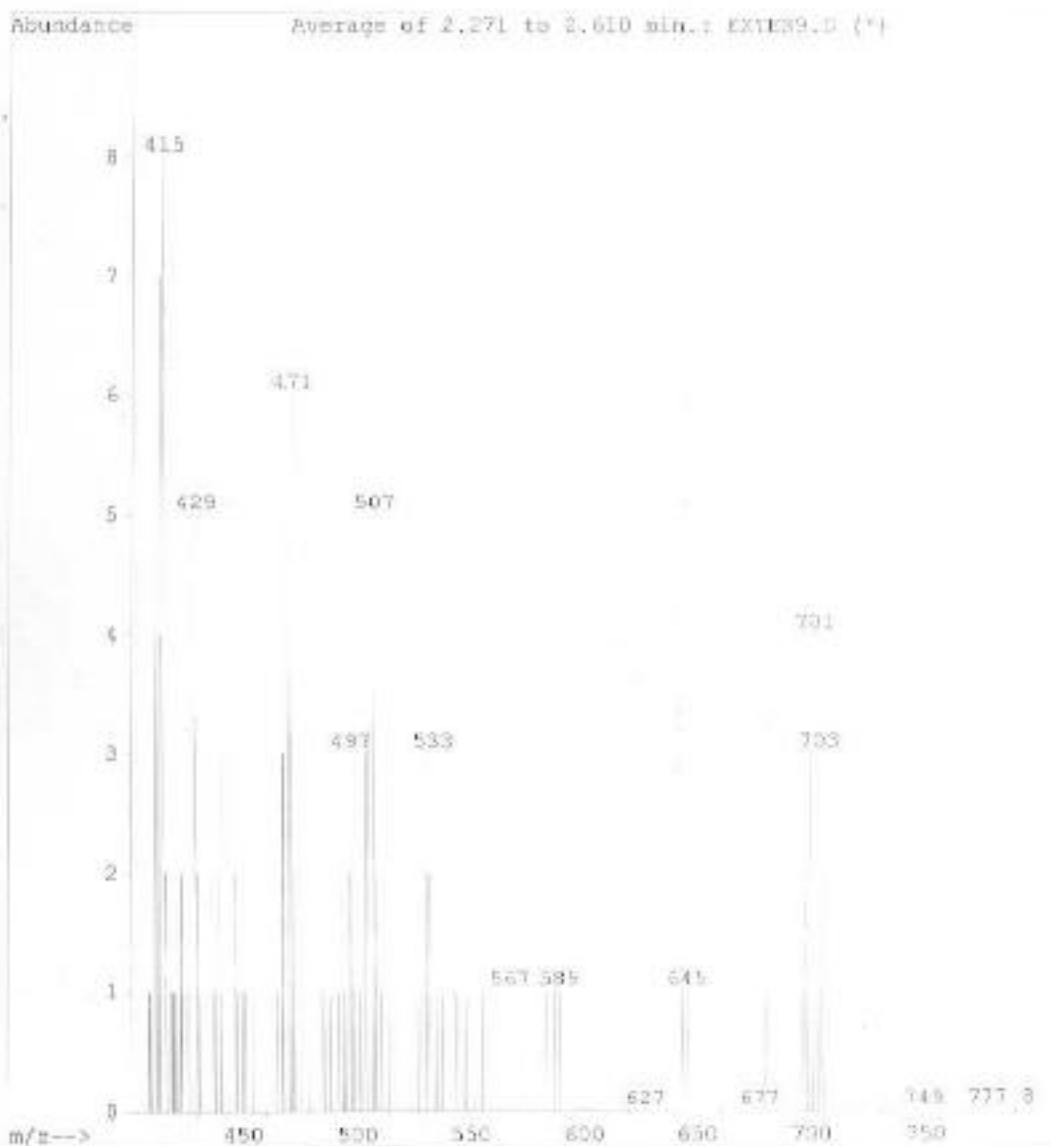
Espectro de  $^{119}\text{Sn}$  RMN (acetona- $d_6$ ) del análogo al carbeno (**10**).

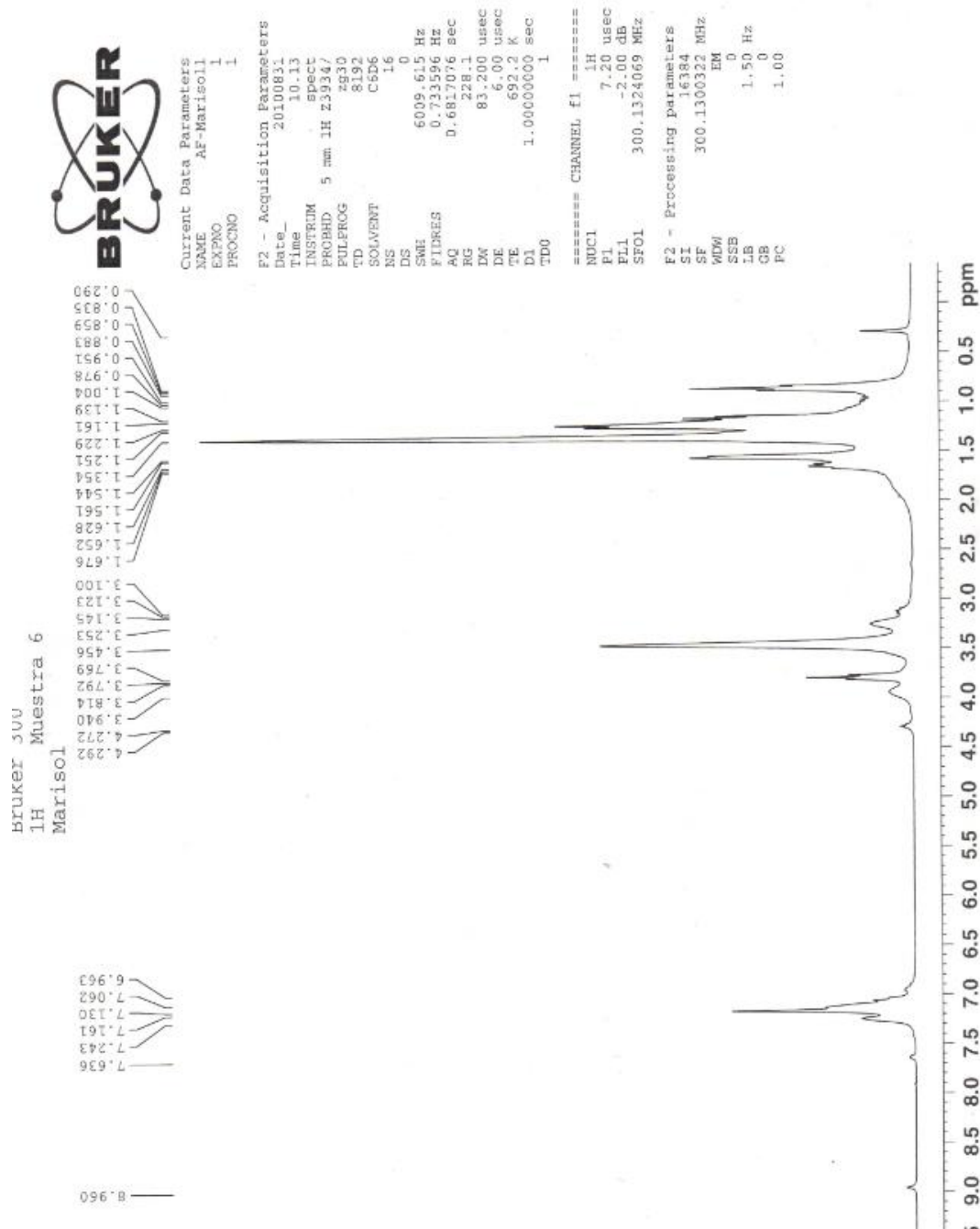


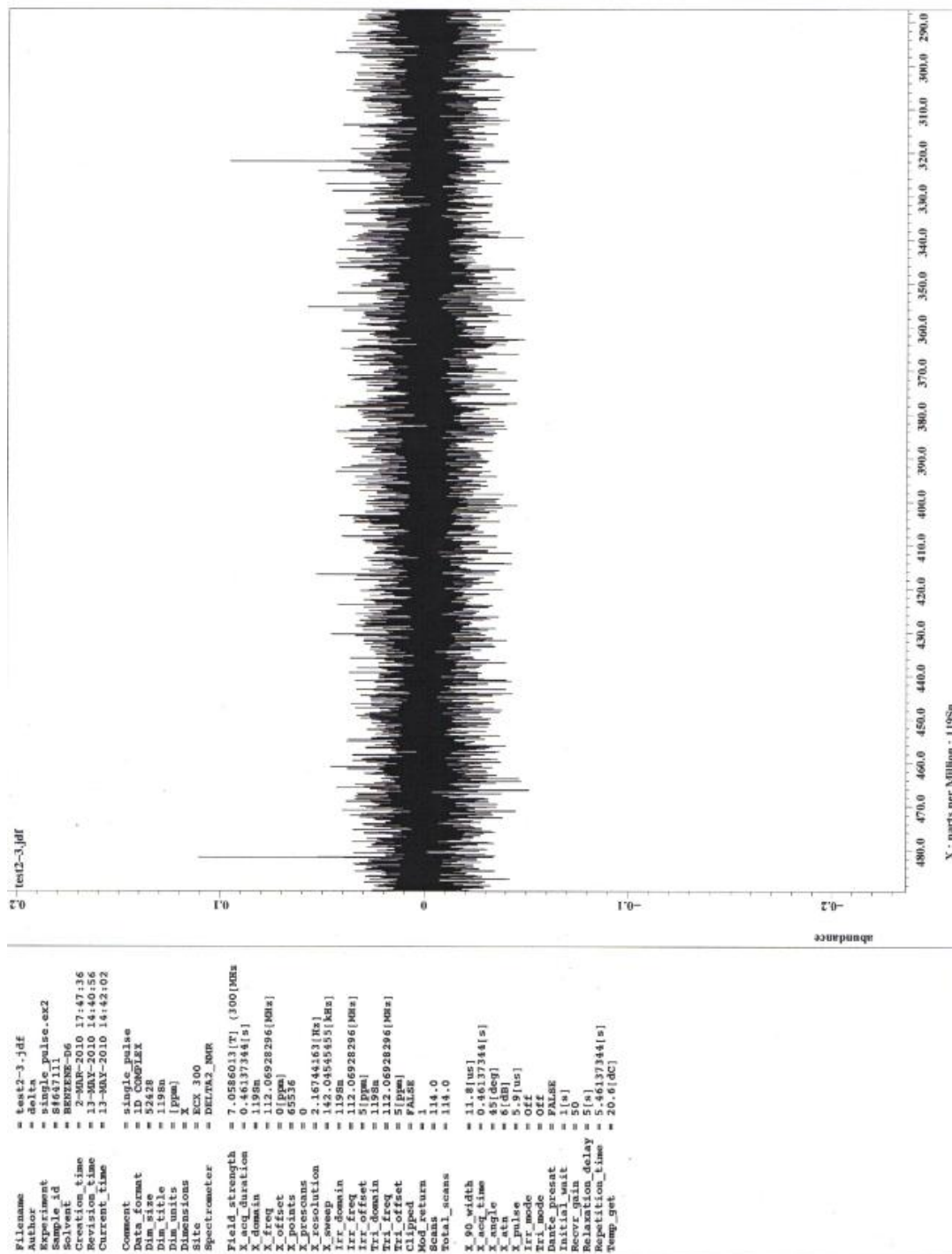
Espectro de  $^{119}\text{Sn}$  RMN (benceno- $\text{d}_6$ ) del análogo al carbeno (**10**)

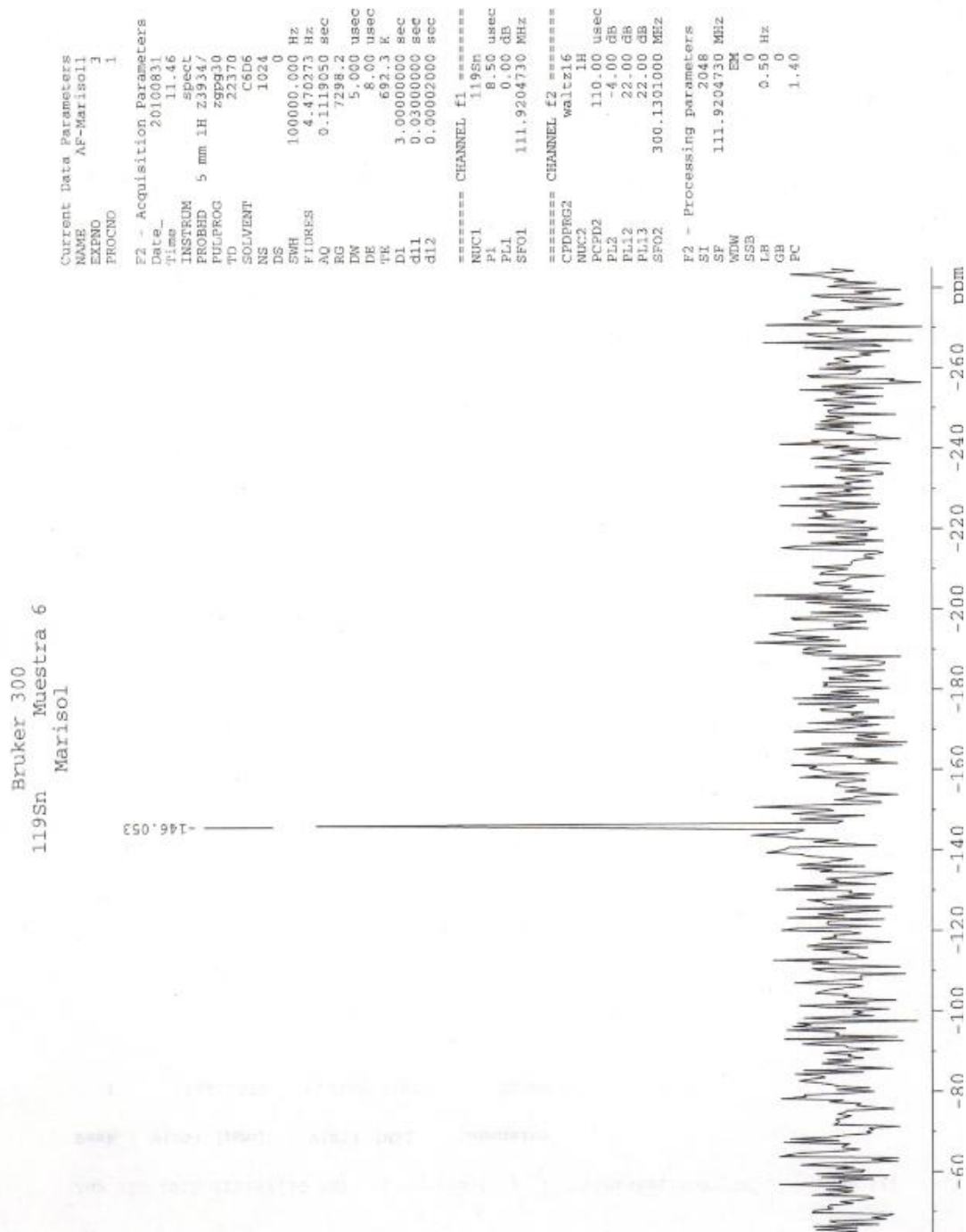
## Espectro de masas del análogo al carbeno (10).

File : C:\MSDCHEM\1\DATA\FLORES\EXTERS.D  
Operator : mifonso  
Acquired : 20 Nov 199 4:18 pm using AcqMethod DIP  
Instrument : 5989 - In  
Sample Name: vial 38  
Misc Info : dip 20eV  
Vial Number: 1



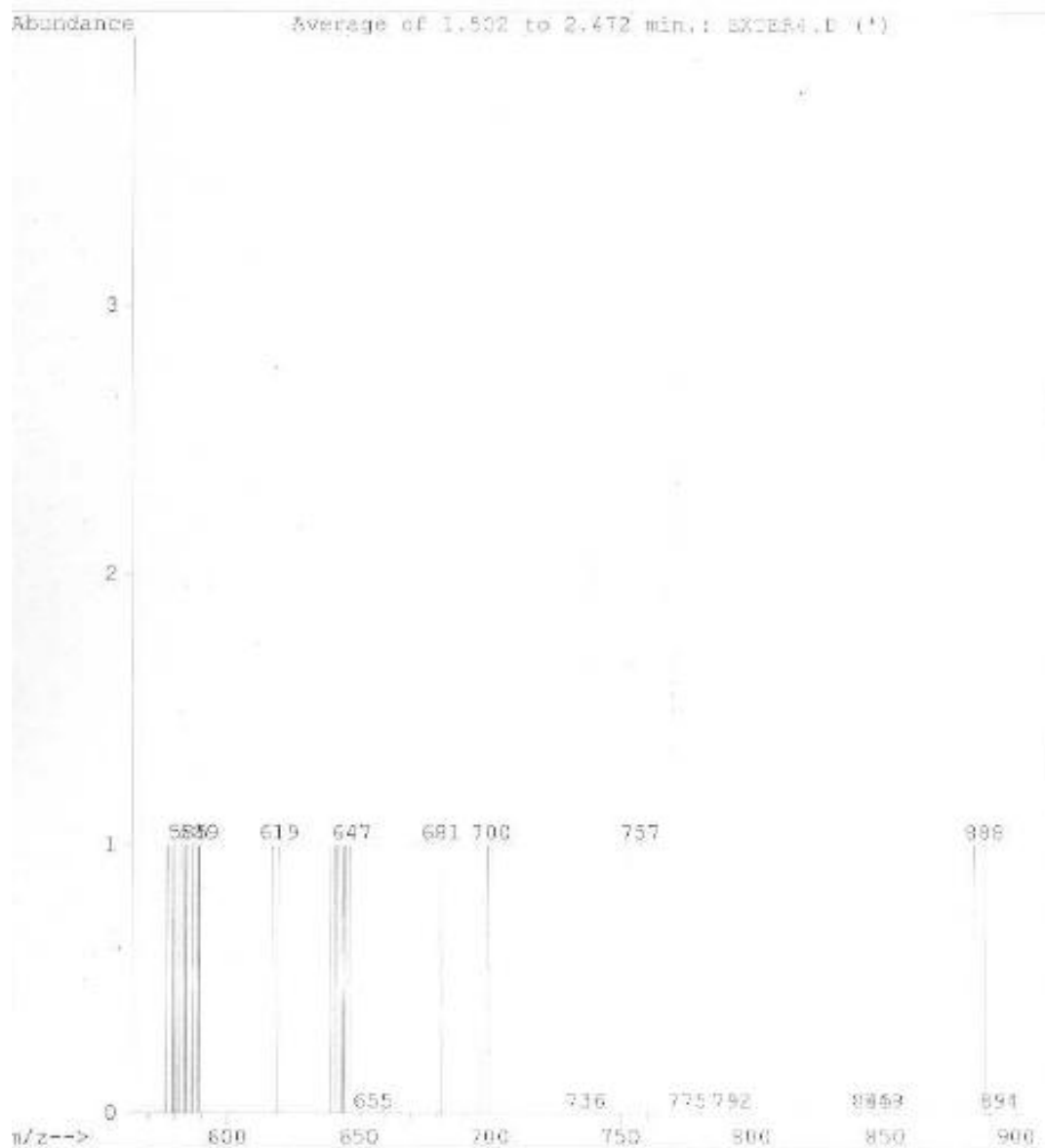
Espectro de  $^1\text{H}$  RMN para el análogo al carbeno (11).

Espectro de  $^{119}\text{Sn}$  RMN (benceno- $d_6$ ) para el compuesto (11)

Espectro de  $^{119}\text{Sn}$  RMN (benceno- $d_6$ ) para el compuesto (11)

## Espectro de masas para el análogo al carbeno (11).

File : C:\HPCHEM\1\DATA\FLORESA\EXTR4.D  
Operator : alfonso  
Acquired : 13 Nov 199 11:48 am using AcqMethod DIP  
Instrument : 5989 - In  
Sample Name: via133  
Misc Info : dip 20 eV  
Vial Number: 1



**Tabla 7.** Datos cristalinos y parámetros de colección del **compuesto****(10).**

<b>Compuesto</b>	<b>Compuesto 10</b>
Formula química	$C_{26}H_{34}N_2O_2Sn_2Cl_2$
Peso Molecular	746.83
Tamaño del cristal [mm]	0.34x0.28x0.15
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1$
$a$ , [Å]	8.0473(3)
$b$ , [Å]	11.6507(4)
$c$ , [Å]	30.9617(11)
$\alpha$ , [°]	90
$\beta$ , [°]	93.0780(10)
$\gamma$ , [°]	90
$V$ , [Å <sup>3</sup> ]	2898.68
$Z$	4
$\rho$ (calcd.)[Mg/m <sup>3</sup> ]	1.71136 g
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.941
F000	1480
Intervalos indexados	$-10 \leq h \leq 10, -14 \leq k \leq 14, -38 \leq l \leq 38$
$2\theta$ [°]	1.32 – 26.50
Temperatura, [K]	100(2)
Refl. Colectadas	24134
Refl. Únicas	5990
Refl. Observadas	5760
(4sigma)	
R(int.)	0.0208
No. Variables	329
Esquema de peso <sup>1</sup> x/y	$1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0304P)^2+2.7965P]$
GooF	1.058
Final R (4sig)	0.0236
Final wR2	0.0572

**Tabla 8.** Selección de longitudes (Å) y ángulos de enlace (°) para el analogo al carbeno (**10**).

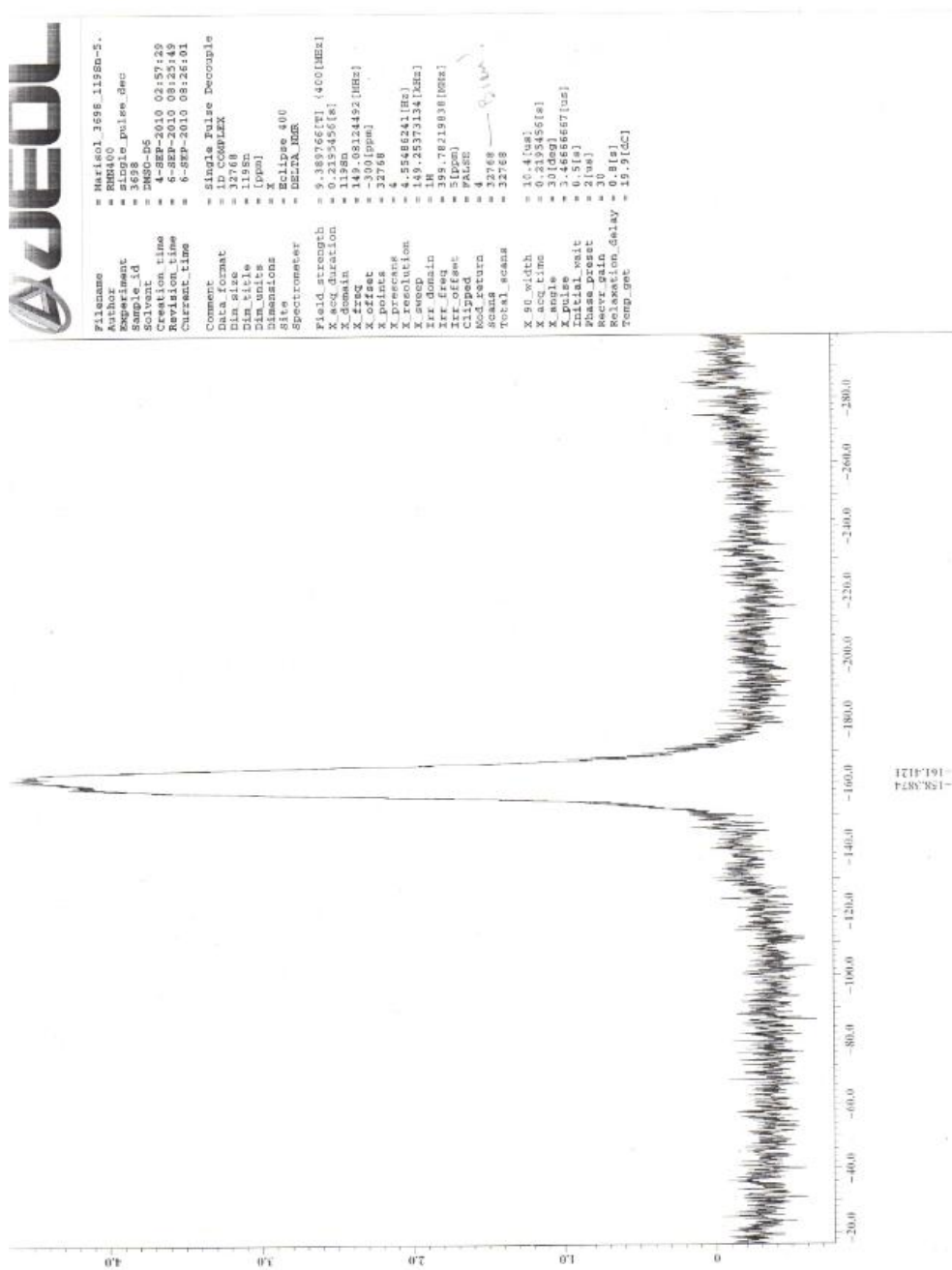
<b>Átomos</b>	<b>Longitud</b>	<b>Átomos</b>	<b>Ángulos</b>
<b>C(1)-N(1)</b>	1.4405(27)	<b>C(1)-N(1)-C(9)</b>	117.520(166)
<b>N(1)-C(9)</b>	1.3123(24)	<b>N(1)-C(9)-C(10)</b>	116.788(160)
<b>C(9)-C(10)</b>	1.5189(27)	<b>N(1)-Sn(1)-N(2)</b>	72.724(56)
<b>C(10)-N(2)</b>	1.3030(24)	<b>Cl(1)-Sn(1)-O(4)</b>	84.245(37)
<b>N(1)-Sn(1)</b>	2.2370(15)	<b>C(10)-N(2)-C(11)</b>	118.776(160)
<b>N(2)-Sn(1)</b>	2.3037(16)	<b>C(9)-O(1)-Sn(2)</b>	114.004(123)
<b>Sn(1)-Cl(1)</b>	2.4517(6)	<b>Cl(2)-Sn(2)-O(3)</b>	84.805(40)
<b>Sn(1)-O(4)</b>	2.5696(15)	<b>O(2)-C(10)-N(2)</b>	126.814(172)
<b>N(2)-C(11)</b>	1.4375(26)		
<b>C(9)-O(1)</b>	1.2681(24)		
<b>C(10)-O(2)</b>	1.2753(23)		
<b>O(1)-Sn(2)</b>	2.3102(15)		
<b>O(2)-Sn(2)</b>	2.2018(16)		
<b>Sn(2)-Cl(2)</b>	2.4592(7)		
<b>Sn(2)-O(3)</b>	2.5315(16)		



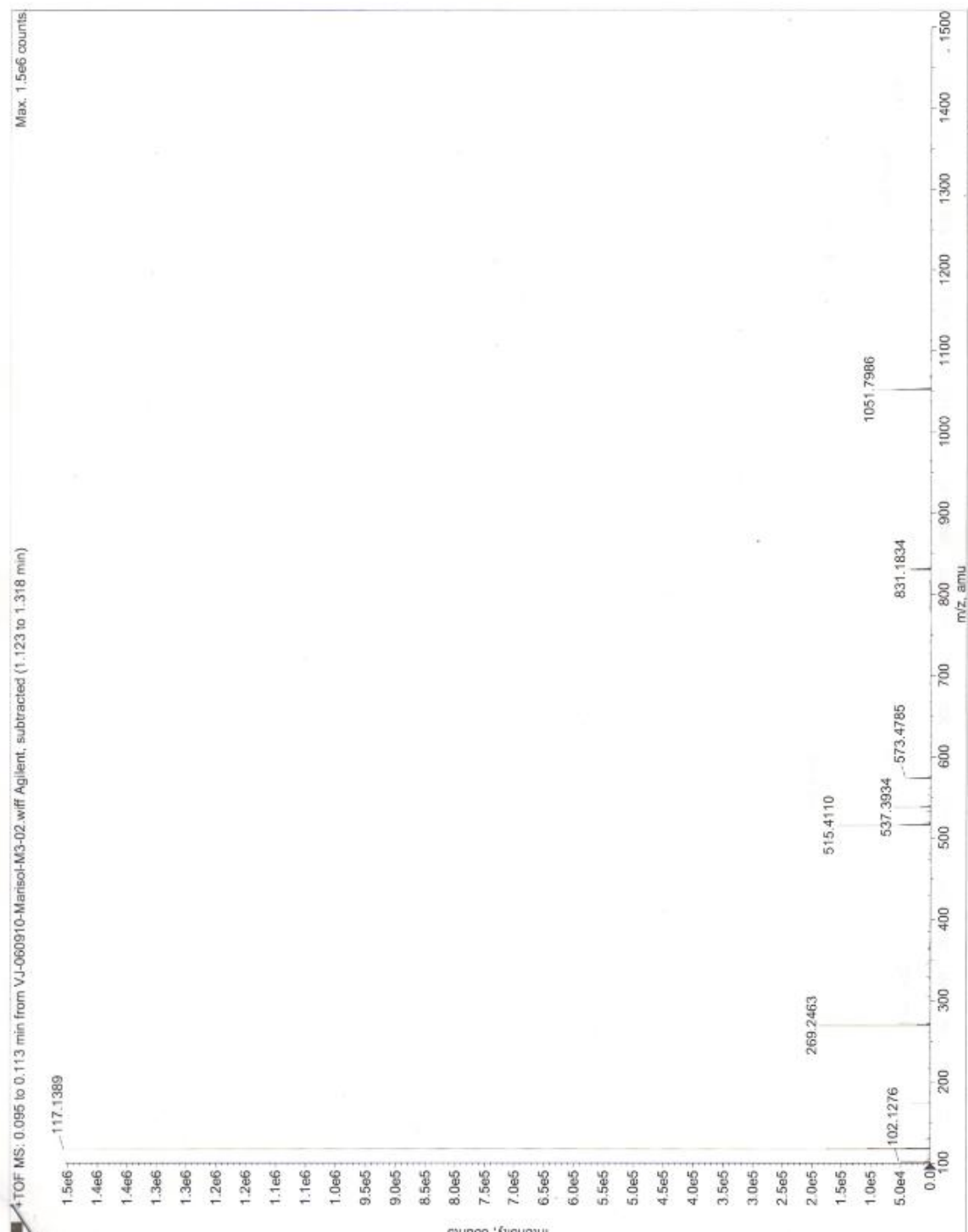


Espectro de <sup>1</sup>H RMN para el compuesto (12)



Espectro de  $^{119}\text{Sn}$  RMN para el compuesto (12)

## Espectro de masas para el compuesto (12)

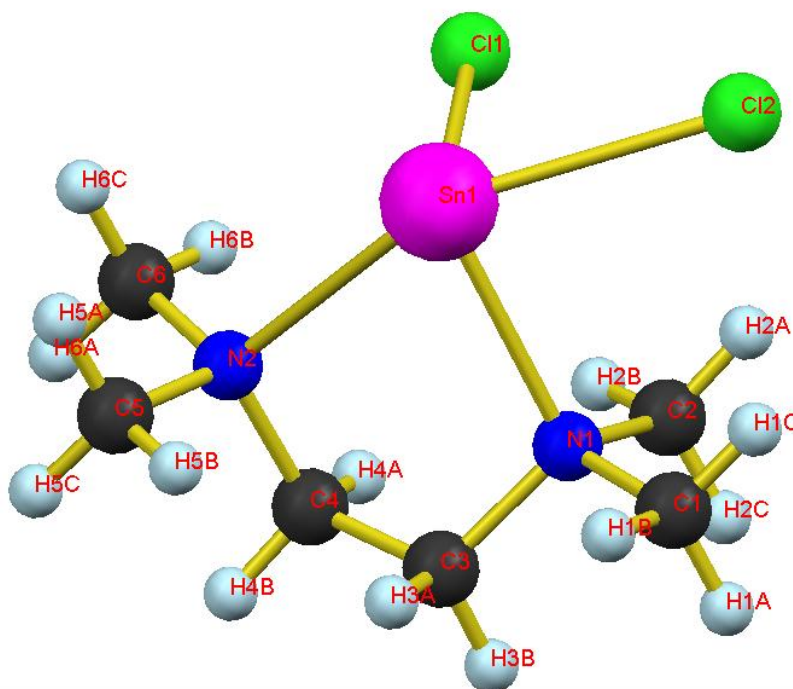


**Tabla 9.** Datos cristalinos y parámetros de colección de **compuesto 12.**

<b>Compuesto</b>	<b>Compuesto 12</b>
Formula química	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Sn
Peso Molecular	305.8 g/mol
Tamaño del cristal [mm]	0.16 x 0.13 x 0.04
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> (19)
a, [Å]	7.8550 (19)
b, [Å]	7.9474(7)
c, [Å]	17.4190(14)
α, [°]	90
β, [°]	90
γ, [°]	90
V, [Å <sup>3</sup> ]	1087.41(15)
Z	4
ρ(calcd.)[Mg/m <sup>3</sup> ]	1.868
μ [mm <sup>-1</sup> ]	2.790
F000	600
Intervalos indexados	-10 ≤ h ≤ 10, -10 ≤ k ≤ 10, -23 ≤ l ≤ 23
2 θ [°]	2.34 – 28.29
Temperatura, [K]	100(2)
Refl. Colectadas	10250
Refl. Únicas	2702
Refl. Observadas (4sigma)	2640
R(int.)	0.0247
No. Variables	104
Esquema de peso <sup>1</sup> x/y	1/[s <sup>2</sup> (Fo <sup>2</sup> )+(0.0285P) <sup>2</sup> +0.000P]
Final R (4sig)	0.0198
Final wR2	0.0462

**Tabla 10.** Selección de longitudes (Å) y ángulos de enlace (°) para el compuesto (12).

Átomos	Longitud	Átomos	Ángulos
N(1)-Sn(1)	2.3972(18)	Cl(1)-Sn(1)-Cl(2)	86.142(21)
N(1)-C(2)	1.4842(30)	N(2)-Sn(1)-N(2)	72.852(72)
C(3)-C(4)	1.5190(33)	N(2)-C(4)-C(3)	111.007(187)
C(4)-N(2)	1.4762(33)	C(3)-N(1)-C(1)	107.546(184)
N(2)-Sn(1)	2.5849(23)	C(4)-N(2)-C(5)	110.837(198)
Sn(1)-Cl(1)	2.4817(7)		
Sn(1)-Cl(2)	2.6739(7)		
N(1)-C(1)	1.4859(30)		
N(2)-C(6)	1.4766(30)		
N(2)-C(5)	1.4824(33)		
N(1)-C(3)	1.4886(34)		



**Tabla 11.** Datos cristalinos y parámetros de colección del **compuesto**

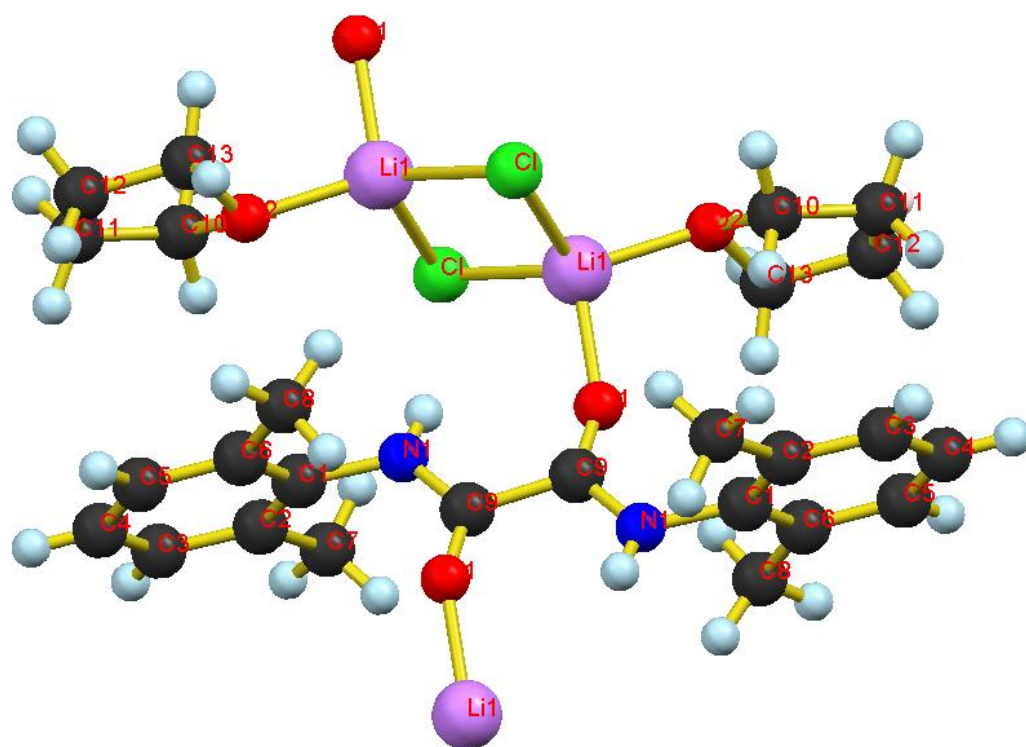
**13.**

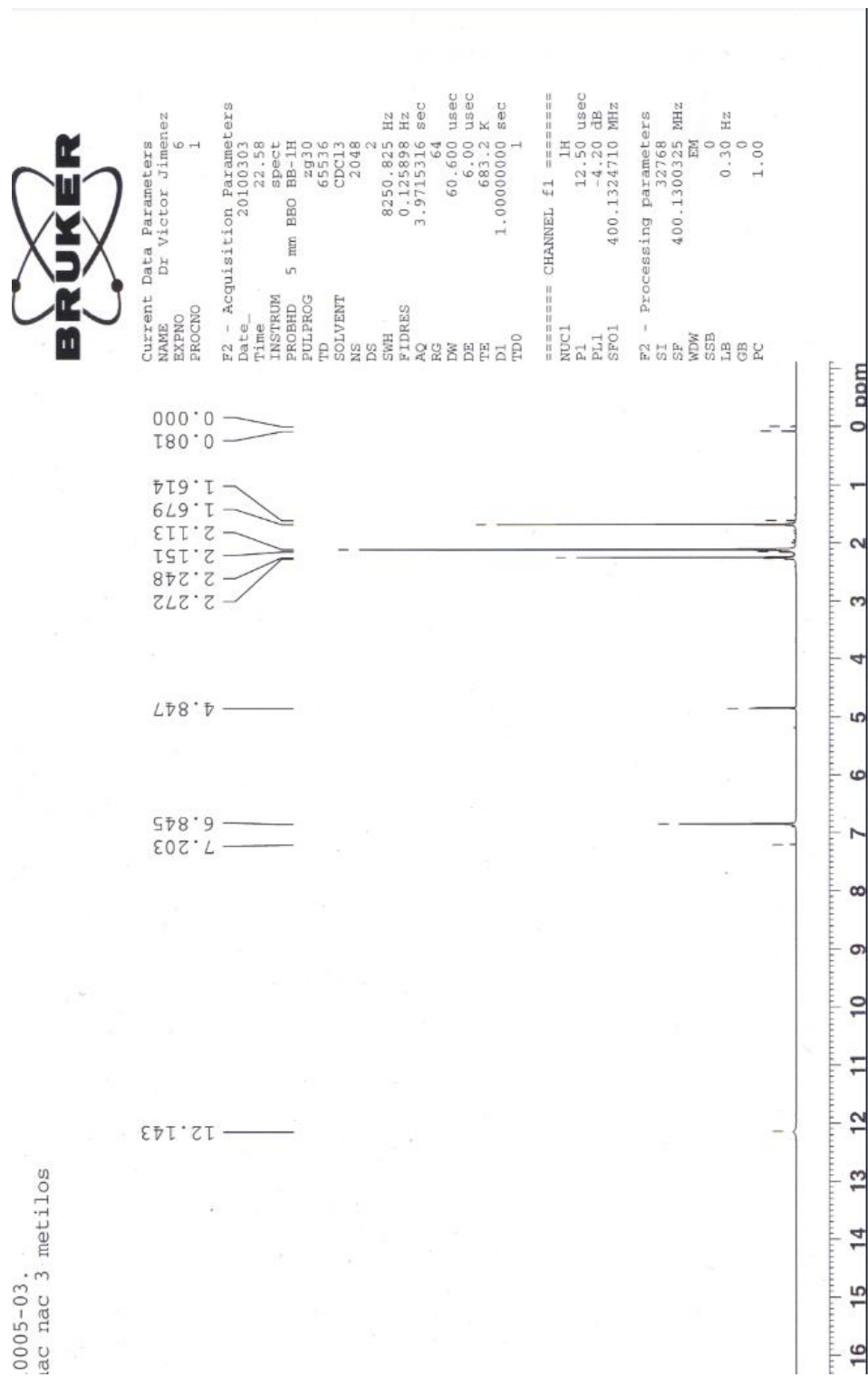
<b>Compuesto</b>	<b>Compuesto 13</b>
Formula química	$C_{52}H_{72}N_4O_{10}Li_6Cl_4$
Peso Molecular	262.67
Tamaño del cristal [mm]	0.23 x 0.22 x 0.10
Sistema cristalino	Triclínica
Grupo espacial	P-1 (2)
a, [Å]	7.7073(7)
b, [Å]	8.1508(7)
c, [Å]	12.0948(11)
$\alpha$ , [°]	87.206(1)
$\beta$ , [°]	71.621(1)
$\gamma$ , [°]	84.434(1)
V, [Å <sup>3</sup> ]	717.51(11)
Z	2
$\rho$ (calcd.)[Mg/m <sup>3</sup> ]	2.53774
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.258
F000	278
Intervalos indexados	-9 ≤ h ≤ 9, -10 ≤ k ≤ 10, -15 ≤ l ≤ 15
2 $\theta$ [°]	1.77 -26.50
Temperatura, [K]	100(2)
Refl. Colectadas	6067
Refl. Únicas	2949
Refl. Observadas (4sigma)	2792
R(int.)	0.0149
No. Variables	169
Esquema de peso <sup>1</sup> x/y	$1/[\sin^2(Fo^2)+(0.0539P)^2+0.3079P]$
Goof	1.060
Final R (4sig)	0.0385
Final wR2	0.0999

**Tabla 12.** Selección de longitudes (Å) y ángulos de enlace (°) para el compuesto (**13**).

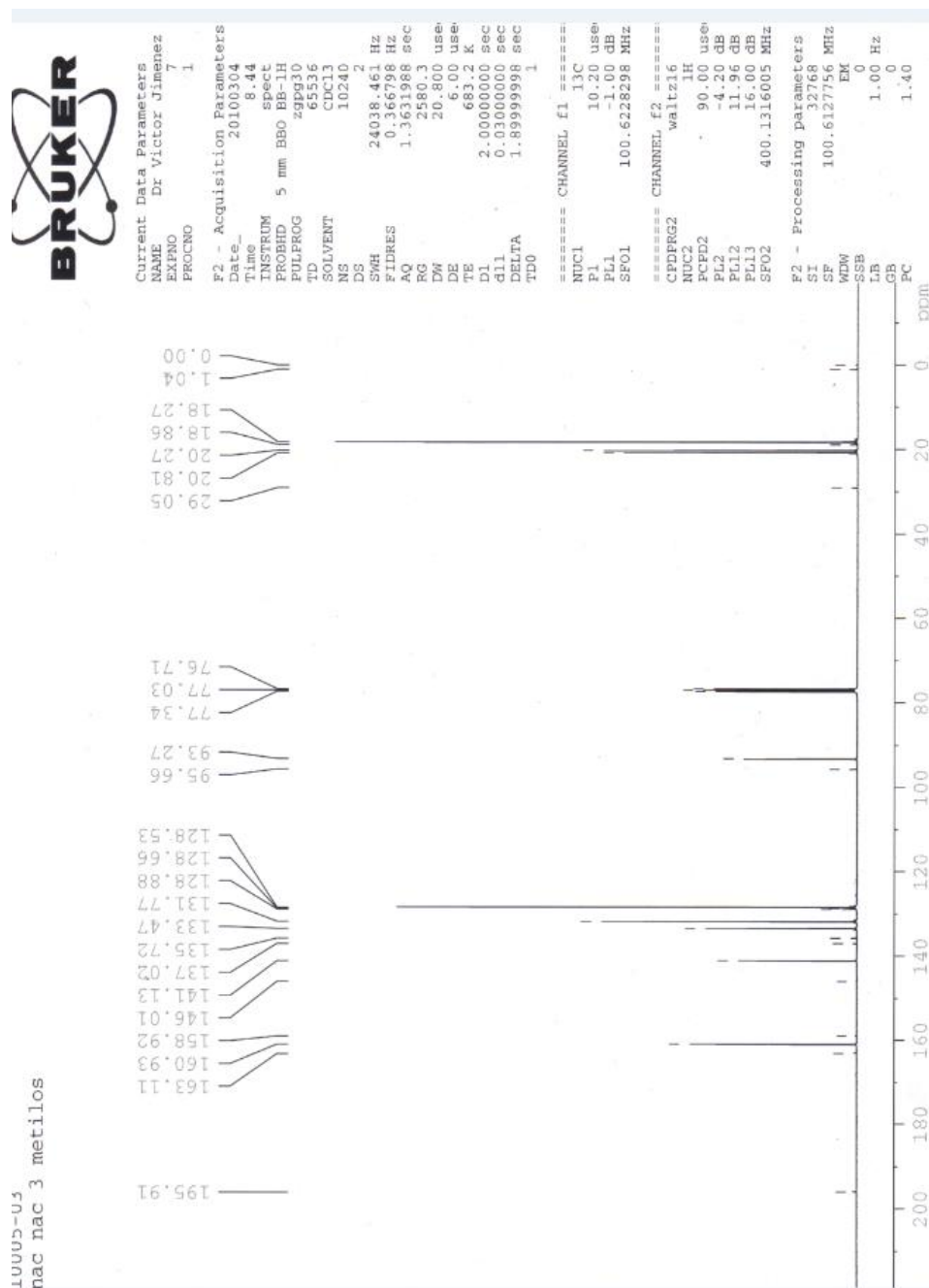
<b>Átomos</b>	<b>Longitud</b>	<b>Átomos</b>	<b>Ángulos</b>
<b>C(1)-N(1)</b>	1.4356(17)	<b>O(1)-Li(1)-H(1)</b>	56.393(339)
<b>N(1)-C(9)</b>	1.3274(15)	<b>C(9)-N(1)-H(1)</b>	120.062(1130)
<b>C(9)-O(1)</b>	1.2288(18)	<b>N(1)-C(9)-O(1)</b>	125.077(130)
<b>O(1)-Li(1)</b>	1.9140(27)	<b>C(1)-N(1)-H(1)</b>	118.154(1118)
<b>N(1)-H(1)</b>	0.8331(178)	<b>N(1)-H(1)-Cl</b>	166.179(1495)
<b>Cl-Li(1)</b>	2.3389(21)	<b>H(1)-Cl-Li(1)</b>	71.416(377)
<b>Li(1)-O(2)</b>	1.9391(27)	<b>Cl-Li(1)-O(2)</b>	109.794(111)
<b>O(2)-C(13)</b>	1.4421(16)	<b>N(1)-C(1)-C(2)</b>	117.616(112)
<b>O(2)-C(10)</b>	1.4392(17)		





Espectro de  $^1\text{H}$  RMN del ligante L5

Espectro de <sup>13</sup>C RMN del ligante L5

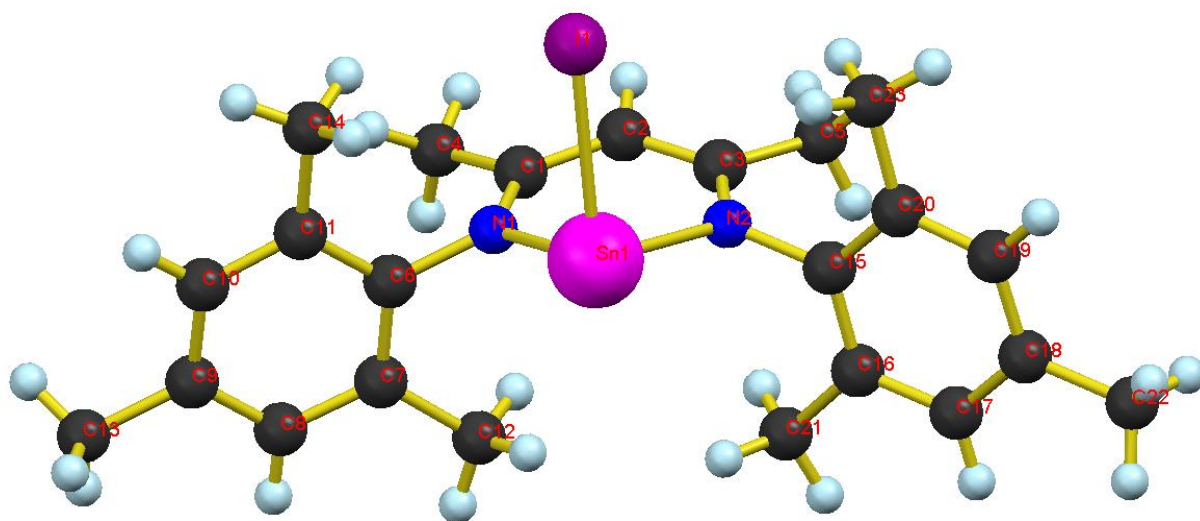


**Tabla 13.** Datos cristalinos y parámetros de colección del **compuesto****14.**

<b>Compuesto</b>	<b>Compuesto 14</b>
Formula química	C <sub>23</sub> H <sub>29</sub> N <sub>2</sub> SnI
Peso Molecular	579.07
Tamaño del cristal [mm]	0.22 x 0.14 x 0.08
Sistema cristalino	Monoclínica
Grupo espacial	P121/c1 (14)
a, [Å]	10.6362(8)
b, [Å]	11.4235(8)
c, [Å]	38.542(3)
α, [°]	90
β, [°]	97.875(1)
γ, [°]	90
V, [Å <sup>3</sup> ]	4638.79(60)
Z	8
ρ(calcd.)[Mg/m <sup>3</sup> ]	1.658
μ [mm <sup>-1</sup> ]	2.442
F000	2272
Intervalos indexados	-13 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 14, -48 ≤ l ≤ 40
2 θ [°]	1.86 – 26.50
Temperatura, [K]	100 (2)
Refl. Colectadas	38255
Refl. Únicas	9627
Refl. Observadas (4sigma)	8336
R(int.)	0.0332
No. Variables	503
Esquema de peso <sup>1</sup> x/y	1/[s <sup>2</sup> (Fo <sup>2</sup> )+(0.0435P) <sup>2</sup> +2.8416P]
GooF	1.053
Final R (4sig)	0.040
Final wR2	0.0805

**Tabla 14.** Selección de longitudes (Å) y ángulos de enlace (°) para el compuesto (14).

Átomos	Longitud	Átomos	Ángulos
C(5)-C(3)	1.5138(45)	C(15)-N(2)-C(3)	119.29
C(3)-N(2)	1.3296(46)	N(2)-Sn(1)-N(1)	85.50
C(3)-C(2)	1.3996(50)	C(2)-C(1)-N(1)	124.53
C(2)-C(1)	1.3952(45)	N(1)-C(6)-C(11)	121.37
C(1)-N(1)	1.3363(39)	C(6)-C(11)-C(14)	121.29
N(2)-Sn(1)	2.1814(29)	N(2)-Sn(1)-I(1)	95.0
Sn(1)-N(1)	2.1767(26)	C(15)-C(20)-C(23)	121.40
N(1)-C(6)	1.4484(40)	C(5)-C(3)-N(2)	119.25
C(6)-C(7)	1.3999(48)	C(5)-C(3)-C(2)	116.68
C(7)-C(8)	1.3949(48)	Sn(1)-N(2)-C(15)	115.25
C(9)-C(10)	1.3824(48)		
C(10)-C(11)	1.3901(48)		
C(11)-C(14)	1.5066(51)		
C(7)-C(12)	1.5184(48)		
N(2)-C(15)	1.4502(43)		
C(15)-C(16)	1.4106(48)		
C(16)-C(17)	1.3995(49)		
C(17)-C(18)	1.3879(49)		
C(18)-C(19)	1.3870(45)		
C(20)-C(15)	1.4939(49)		
C(20)-C(23)	1.5101(49)		
C(16)-C(21)	1.5002(49)		
Sn(1)-I(1)	2.873		



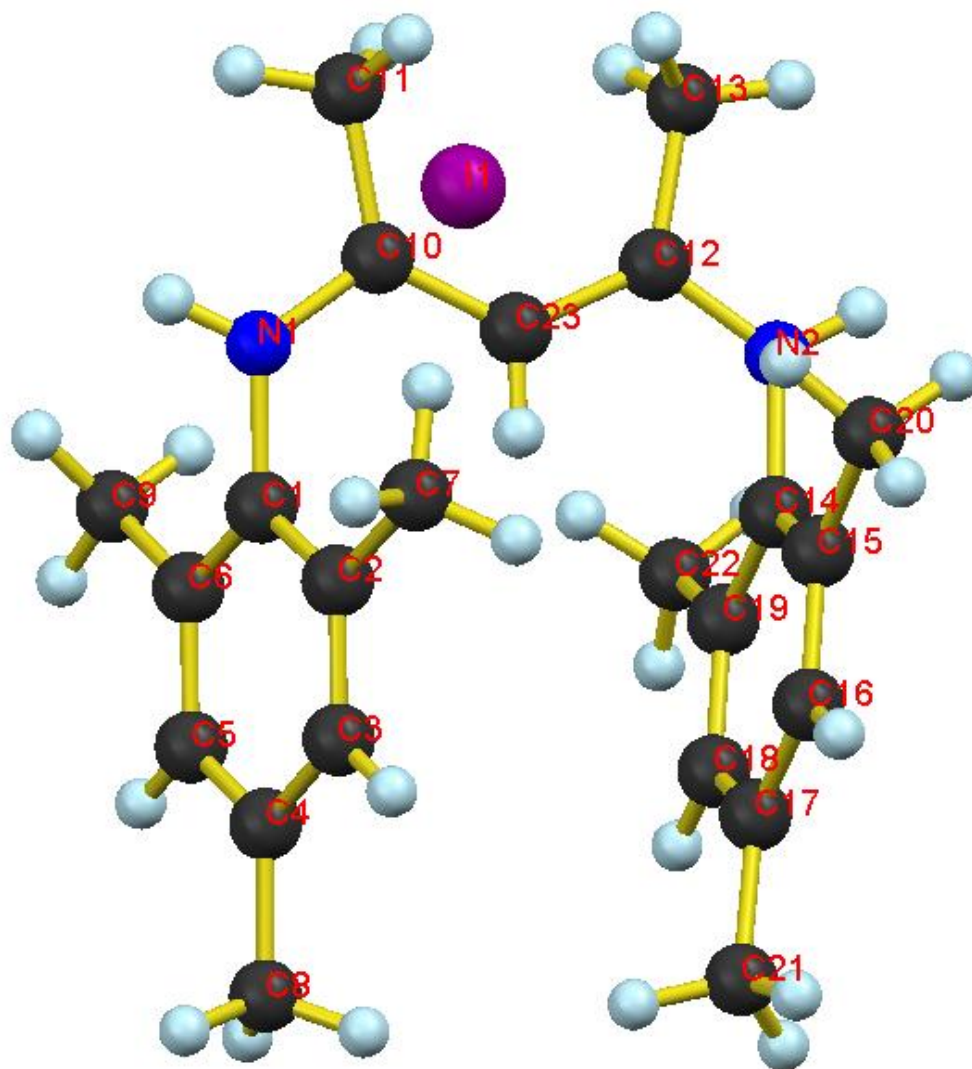
**Tabla 15.** Datos cristalinos y parámetros de colección del **compuesto****15.**

<b>Compuesto</b>	<b>Compuesto 15</b>
Formula química	C <sub>23</sub> H <sub>31</sub> IN <sub>2</sub>
Peso Molecular	462.4 g/mol
Tamaño del cristal [mm]	0.26x0.16x0.08
Sistema cristalino	Monoclinica
Grupo espacial	P2(1)/c
a, [Å]	11.5856(5)
b, [Å]	13.3516(6)
c, [Å]	14.3348(6)
α, [°]	90
β, [°]	92.752(1)
γ, [°]	90
V, [Å <sup>3</sup> ]	2214.84(17)
Z	4
ρ(calcd.)[Mg/m <sup>3</sup> ]	1.38662
μ [mm <sup>-1</sup> ]	1.454
F000	944
Intervalos indexados	-15 ≤ h ≤ 15, -17 ≤ k ≤ 17, -18 ≤ l ≤ 19
2 θ [°]	1.76 – 28.31
Temperatura, [K]	100(2)
Refl. Colectadas	21186
Refl. Únicas	5500
Refl. Observadas	5203
(4sigma)	
R(int.)	0.0212
No. Variables	255
Esquema de peso <sup>1</sup> x/y	1/[σ <sup>2</sup> (Fo <sup>2</sup> )+(0.0369P) <sup>2</sup> +1.4219P]
Goof	1.059
Final R (4sig)	0.0269
Final wR2	0.0656

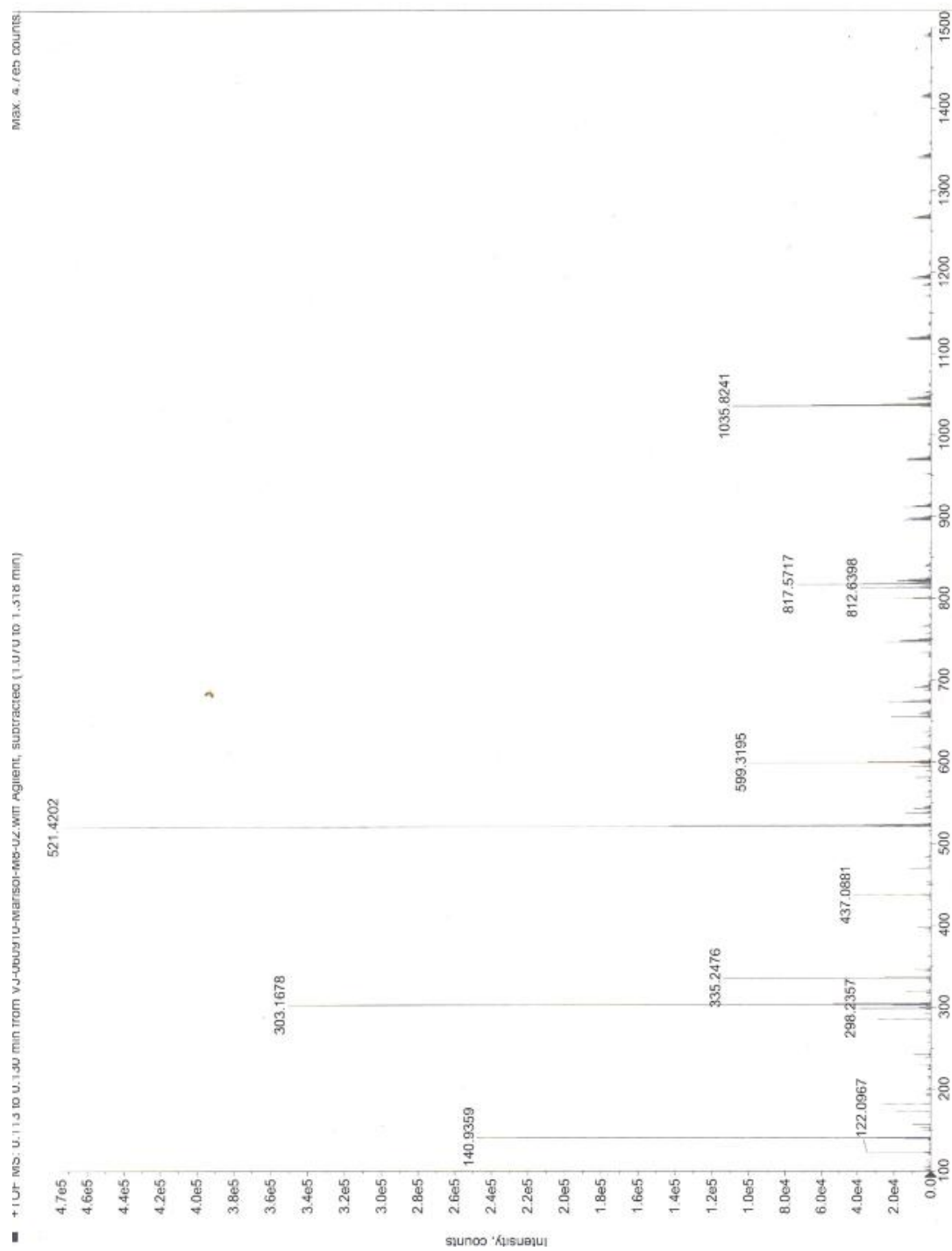
**Tabla 16.** Selección de longitudes (Å) y ángulos de enlace (°) para el compuesto (**15**).

Átomos	Longitud	Átomos	Ángulos
C(1)-C(2)	1.3987(24)	N(1)-C(10)-C(23)	123.32
C(2)-C(3)	1.3953(24)	C(6)-C(1)-N(1)	117.86
C(3)-C(4)	1.3857(26)	C(10)-C(23)-C(12)	129.33
C(4)-C(5)	1.3941(26)	C(7)-C(2)-C(3)	119.59
C(5)-C(6)	1.3938(24)	N(2)-C(14)-C(15)	118.46
C(2)-C(7)	1.5095(25)	C(20)-C(15)-C(16)	120.78
C(6)-C(9)	1.5041		
C(1)-N(1)	1.4369(21)		
N(1)-C(10)	1.3396(21)		
C(10)-C(11)	1.5031(22)		
C(10)-C(23)	1.3913(23)		
C(23)-C(12)	1.3939(24)		
C(12)-C(13)	1.4990(24)		
C(12)-N(2)	1.3338(22)		
N(2)-C(14)	1.4384(21)		
C(14)-C(15)	1.3965(23)		
C(14)-C(19)	1.3969(22)		
C(20)-C(15)	1.5030(26)		
C(19)-C(22)	1.5044(26)		
C(15)-C(16)	1.3966(24)		
C(16)-C(17)	1.3896(24)		
C(17)-C(18)	1.3902(24)		
C(18)-C(19)	1.3934(23)		
C(17)-C(21)	1.5101		
C(4)-C(8)	1.5093(26)		

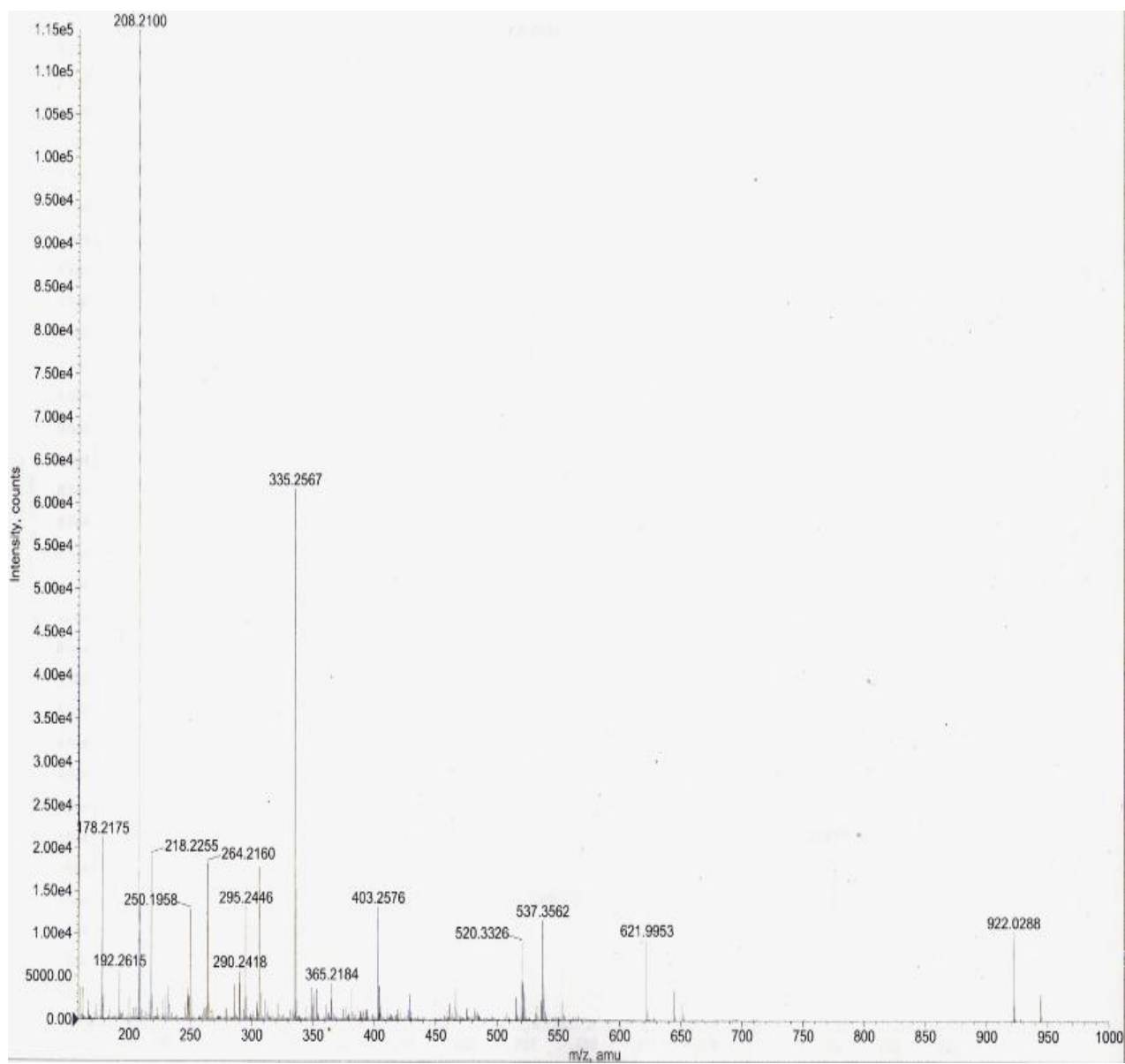




## Espectro de masas para el compuesto (16)



## Espectro de masas para el compuesto (17)



## RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

### MARISOL IBARRA RODRÍGUEZ

Candidato para el grado de  
Maestría en Ciencias con Orientación  
en Química de los Materiales.

#### **Tesis:**

Síntesis de cúmulos de galio estabilizados por heterociclos  
con Ge (II) y Sn (II) análogos al carbeno con  
potenciales propiedades  
de semiconductores.

Campo de estudio: Química de los Materiales.

Biografía: Nacida en Rio Verde, San Luis Potosí el 23 de diciembre 1983.

#### **Educación:**

Licenciatura:

Licenciado en Química Industrial  
Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad Autónoma de Nuevo León 2005

Diplomados y cursos:

- Japanese Lean Manufacturing “Nivel Black Belt”  
Facultad de Ciencias Físico - Matemáticas  
U.A.N.L 2008
- Diplomado en Calidad y Productividad  
Tecnológico de Monterrey  
N.L. 2009
- Auditor Interno ISO 9001:2000 y Formación de Auditores  
Lideres Internos en Sistemas de Gestión

Gestión Empresarial Consultores  
Apodaca N.L. 2007

- Los Nuevos cambios y tendencias de la ISO 9001:2000  
Gestión Empresarial Consultores  
Apodaca N.L. 2008
- 1.- Análisis y evaluación de plásticos, 2.- Propiedades de los plásticos  
Centro de investigación en química aplicada.  
Saltillo, Coahuila 2008

### **Experiencia profesional:**

- Febrero 2004 – Noviembre 2004 Prácticas Profesionales en Cervecería Cuauhtémoc Moctezuma, S.A. DE CV.
- Diciembre 2004 – Marzo 2005 **Químico Analista** en Dir. Aseguramiento de Calidad Investigación y desarrollo. Cervecería Cuauhtémoc Moctezuma.
- Mayo 2005 - Marzo 2006 **Químico Analista (Control de calidad y desarrollo de nuevos productos)**. Fragancias y Contratipos S.A. de C.V.
- Abril 2006 – Enero 2009. **Jefe de Laboratorio y Sistema de Gestión de Calidad. (ISO 9001 2000, Análisis de MP, PP y PT, Control calidad, Apoyo a procesos y producción, Desarrollo de proveedores)** Poloplast Componentes MVC. Empresa dedicada a fabricación de Partes de fibra de vidrio y Componentes Plásticos (termoformados).

### **Participación de proyectos:**

Especiación de metales pesados en los ríos Santa Catarina, San Juan y la Presa El Cuchillo.  
Facultad de Ciencias Químicas, UANL 2004

## 8. REFERENCIAS

- <sup>1</sup> J. Arnold, The renaissance of main group chemistry, Dalton Trans., **2008**, 4334-4335; b) S. Nagendran, H. W. Roesky, The Chemistry of Aluminum(I), Silicon(II), and Germanium(II), Organometallics, **2008**, 27, 457-492; c) A. V. Zavula, F. E. Hahn, Mono- and Bidentate Benzannulated N-Heterocyclic Germylenes, Stannylenes and Plumbylenes, Eur. J. Inorg. Chem., **2008**, 5165-5179; d) R. J. Baker, C. Jones, [The coordination chemistry and reactivity of group 13 metal\(I\) heterocycles](#), Coord. Chem. Rev., **2005**, 249, 1857-1869.
- <sup>2</sup> A. V. Zabula, F. E. Hahn, T. Pape, A. Hepp, Preparation and Coordination Chemistry of Bidentate Benzimidazoline-2-germylenes, Organometallics, **2007**, 26, 1972 – 1980.
- <sup>3</sup> C. U. Doriat, M. Friesen, E. Baum, A. Ecker, H. Schnöckel, Herstellung, struktur und Oxidation von donorstabilisiertem Gallium (I)-iodid : Ga<sub>8</sub>I<sub>8</sub>·6PEt<sub>3</sub>, Angew. Chem., **1997**, 109, 2057 – 2059.
- <sup>4</sup> G. Linti, A. Rodig, Facile synthesis and crystal structure of a Ga<sub>22</sub>R<sub>8</sub> cluster, Chem. Commun., **2000**, 127 – 128.
- <sup>5</sup> Alan Mills, Conference report: Compound semiconductor outlook-2002, III-Vs Review The advanced semiconductor magazine, **2002**, 15, 48 – 53.
- <sup>6</sup> a) I. Akasaki, H. Amamo, Crystal growth and conductivity control of group III nitride semiconductors and their application to short wavelength light emitters, Jpn. J. Appl. Phys., **1997**, 36, 5393-5408.
- <sup>7</sup> Pocha, D. Johrendt, B. Ni, M. Abd-Elmeguid, Crystal Structures, Electronic Properties, and Pressure-Induced Superconductivity of the Tetrahedral Cluster Compounds GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub>, GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>, and GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>R, J. Am. Chem. Soc., **2005**, 127, 8732-8740.
- <sup>8</sup> J. Hagel, M. T. Kelemen, G. Fischer, B. Pilawa, J. Wosnitza, E. Dormann, H. v. Löhneysen, A. Schnepf, H. Schnöckel, U. Neisel, J. Beck, Superconductivity of a Crystalline Ga<sub>84</sub>-Cluster Compound, J. Low Temp. Phys., **2002**, 129, 133-142.
- <sup>9</sup> A. Schnepf, C. Doriat, E. Möllhausen, H. Schnöckel, A simple synthesis for donor-stabilized Ga<sub>2</sub>I<sub>4</sub> and Ga<sub>3</sub>I<sub>5</sub> species and the X-ray crystal structure of Ga<sub>3</sub>I<sub>5</sub>·3PEt<sub>3</sub>, Chem. Commun., **1997**, 2111-2112.

- <sup>10</sup> K. H. Dötz, *Metal Carbenes in Organic Synthesis en Topics in Organometallic Chemistry* 13, Springer, **2006**. b) Guy Bertrand, *Carbene Chemistry: From Feeling Intermediates To Powerful Reagents*, Fontis Media S A and Marcel Dekker, **2002**.
- <sup>11</sup> a) D. Enders, T. Balensiefer. *Nucleophilic Carbenes in Asymmetric Organocatalysis*. *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 534 - 541. b) V. Nair, S. Bindu, V. Sreekumar. *N-Heterocyclic Carbenes: Reagents, Not just Ligands!*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5130 – 5135.
- <sup>12</sup> J. L. Hedrick, P. Kilickiran, G. W. Nyce, R. M. Waymouth, U. S. Patent 6,911,546, **2005**; *Chem. Abstr.* **2004**, 144, 89569.
- <sup>13</sup> S. Ray, R. Mohan, J. K. Sigh, M. K. Samantaray, M. M. Sharikh, D. Panda, P. Ghosh. *Anticancer and Antimicrobial Metallopharmaceutical Agents Based on Palladium, Gold, and Silver N-Heterocyclic Carbene Complexes*. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 15042 – 15053.
- <sup>14</sup> a) A. Melaiye, Z. Sun, K. Hindi, A. Milsted, D. Ely, D. H. Reneker, C. A. Tessier, W. J. Youngs. *Silver(I)-Imidazol Cyclophane gem-Diol Complexes Encapsulated by Electrospun Hydrophilic Nanofibers: Formation of Nanosilver Particles and Antimicrobial Activity*. *Cyc. J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2285 - 2291. b) A. Kascatan-Nebioglu, A. Melaiye, K. Hindi, S. Durmus, M. J. Panzner, L. A. Hogue, R. J. Mallet, C. E. Hovis, M. Coughenour, S. D. Crosby, A. Milsted, D. L. Ely, C. A. Tessier, C. L. Cannon, W. J. Youngs. *Synthesis from Caffeine of a Mixed N-Heterocyclic Carbene – Silver Acetate Complex Active against Resistant Respiratory Pathogens*. *J. Med. Chem.* **2006**, 49, 6811 – 6818.
- <sup>15</sup> A. Kavara, J. W. Kampf, Mark M. Banaszak Holl. *Direct formation of propargyltin Compounds via C – H activation*. *Organometallics.* **2008**, 27, 2896–2897.
- <sup>16</sup> F. Ekkehardt Hahn, A. V. Zabula, T. Pape, A. Hepp, R. Tonner, R. Haunschuld, G. Frenking. *Bonding in Complexes of Benzannulated Biscarbenes, -germylenes, and -stannylenes: An Experimental and Theoretical Study*. *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 10716-10721.
- <sup>17</sup> D. A. Dixon, A. J. Arduengo, III. *Accurate Heats of Formation of the “Arduengo-Type” Carbene and Various Adducts Including H<sub>2</sub> from ab Initio Molecular Orbital Theory*. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, 1968–1974
- <sup>18</sup> a) P.A. Z. Suarez; S.M. Plentz Meneghetti; M. R. Meneghetti; C.R. Wolf. *Transformation of triglycerides into fuels, polymers and chemicals: some applications of catalysis in oleochemistry*. *Quím. Nova.* **2007**, 30, 667-676. b) S.

Einloft, T.O. Magalhaes, A. Donato, J. Dullius, R. Ligabue. Biodiesel from rice brain oil: transesterification by Tin compounds, *Energy & Fuels. A. Chem.* **2008**, 22, 671-674.

<sup>19</sup> a) A. P. Dove, V. C. Gibson, E. L. Marshall, H. S. Rzepa, A. J. P. White, D. J. Williams. Synthetic, structural, Mechanistics, and Computational Studies on Single- Site Diketimate Tin (II) Initiators for the polymerization of rac-Lactide. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9834 - 9843. b) N. Nimitsirawat, V.C. Gibson, E.L. Marshall, M.R. Elsegood. The reversible amination of Tin (II) – Ligated Imines: Latent Initiators for the polymerization of rac – Lactide. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 5417-5424.

<sup>20</sup> a) J. Kobayashi, T. Kushida, T. Kawashima, Synthesis and Reversible Control of the Fluorescent Properties of a Divalent Tin Dipyrromethene, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 10836–10837, b) N. Hollingsworth, G. Kociok-Kohn, K. C. Molloy, A. L. Sudlow, The synthesis and reaction chemistry of new amino-functionalised tin(II) Alkoxides, *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 5446–5452.

<sup>21</sup> A. E. Ayers, T. M. Klapotke, H. V. R. Dias, Azido Derivatives of Germanium(II) and Tin(II): Syntheses and Characterization of [(Mes)<sub>2</sub>DAP]GeN<sub>3</sub>, [(Mes)<sub>2</sub>DAP]SnN<sub>3</sub>, and the Corresponding Chloro Analogues Featuring Heterocyclic Six- $\delta$ -Electron Ring Systems (where [(Mes)<sub>2</sub>DAP] = {N(Mes)C(Me)}<sub>2</sub>CH), *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1000-1005.

<sup>22</sup> a) D. M. P. Mingos, D. J. Wales, Introduction to Cluster Chemistry, Ed. Prentice-Hall, New Jersey, **1990**, 2-5; b) F. A. Cotton, G. Wilkinson. *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley, New York, **1988**, 196.

<sup>23</sup> W. Uhl, M. Layh, T. Hildebrand, [Synthese und Molekülstruktur des Tetrakis\[bis\(trimethylsilyl\)methyl\]digallans\(4\) mit Gallium---Gallium-Bindung](#), *J. Organomet. Chem.*, **1989**, 364, 289-300.

<sup>24</sup> a) J. Su, X.-W. Li, R. C. Crittendon, G. H. Robinson, How Short is a –Ga-Ga-Triple Bond? Synthesis and Molecular Structure of Na<sub>2</sub>[Mes\*<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> –Ga-Ga C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Mes\*<sub>2</sub>](Mes\* 2,4,6-i-Pr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>): The First Gallyne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 5471-5472; b) Y. Xie, P. R. Schreiner, H. F. III. Schaefer, X.-W. Li, G. H. Robinson, Are Cyclogallenes [M<sub>2</sub>(GaH)<sub>3</sub>] (M) Li, Na, K) Aromatic?, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 10635 – 10639.

<sup>25</sup> A. Kempter, C. Gemel, R. A. Fischer, Oxidative Addition of Group 13 and 14 Metal Halides and Alkyls to Ga(DDP) (DDP) Bulky Bisimidate), *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 7279-7285.



- <sup>26</sup> A. F. Richards, M. Brynda, and P. P. Power, Synthesis and Characterization of  $\text{Ge}_2\{\text{Sn}(\text{X})\text{Ar}\}_3$  and  $\text{Ga}_2\{\text{Ge}(\text{X})\text{Ar}\}_3$  ( $\text{Ar}\# = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2$ ),  $\text{X} = (\text{Cl/I})$ : Rare Examples of Mixed Heavier Group 14/14, 13/14 Element Clusters, *Organometallics* **2004**, 23, 4009-4011
- <sup>27</sup> S. P. Green, C. Jones, K. Lippert, D. P. Mills, A. Stasch, Complexes of an Anionic Gallium(I) N-Heterocyclic Carbene Analogue with Group 14 Element(II) Fragments: Synthetic, Structural and Theoretical Studies, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 7242-7251
- <sup>28</sup> G. Prabusankar, A. Kempter, C. Gemel, Marie-Katrin Schröter, and R. A. Fischer,  $[\text{Sn}_{17}\{\text{GaCl}(\text{ddp})\}_4]$ : A High-Nuclearity Metalloid Tin Cluster Trapped by Electrophilic Gallium Ligands, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 7234-7237.
- <sup>29</sup> a) Pierre de la. Breteque, Gallium, *Ind. Eng. Chem.*, **1964**, 56, 54-55; b) A.H. Cowley, R.A. Jones, Single-Source III/V Precursors: A New Approach to Gallium Arsenide and Related Semiconductors, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, 28, 1208-1215.
- <sup>30</sup> a) Gil, B. Group III Nitride Semiconductor Compounds; Oxford Science Publications: Oxford, U.K., 1998. S. Nakamura, S. Pearton, G. Fasol, *The Blue Laser Diode*, 2nd ed.; Springer-Verlag: Berlin, **2000**; b) C. C. Chen, C. C. Yeh, C. H. Chen, M. Y. Yu, H. L. Liu, J. J. Wu, K. H. Chen, L. C. Chen, J. Y. Peng, Y. F. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 2791 - 2798; c) A. Kikuchi, M. Kawai, M. Tada, K. Kishino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2004**, 43, L1524 – L1526; d) J. C. Johnson, H. J. Choi, K. P. Knutsen, R. D. Schaller, P. Yang, R. Saykally, *J. Nat. Mater.*, **2002**, 1, 106; e) Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, C. M. Lieber, *Nano Lett.*, **2002**, 2, 101 – 104.
- <sup>31</sup> a) Kramer, Deborah A.. ["Mineral Commodity Summary 2006: Gallium"](#). United States Geological Survey. **2008**, 64-65. b) Crisp, D., Pathare, A., Ewell, R. C. "The performance of gallium arsenide/germanium solar cells at the Martian surface". *Progress in Photovoltaics Research and Applications* **2004**, 54, 83-101, c) L. R. Bernstein, T. Tanner, C. Godfrey, B. Noll. ["Chemistry and pharmacokinetics of gallium maltolate, a compound with high oral gallium bioavailability"](#). *Metal Based Drugs*, **2000**, 7, 33-47.
- <sup>32</sup> A. J. Arduengo, III, R. L. Harlow, M. Kline, A Stable Crystalline Carbene, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 361-363.
- <sup>33</sup> Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, Stable Heavier Carbene Analogues, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3479–3511.

- <sup>34</sup> a) J. F. Harrison, Electronic structure of carbenes. I. Methylene, fluoromethylene, and difluoromethylene, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 4112-4119; b) C. W. Jr. Bauschlicher, H. F. III. Schaefer, P. S. Bagus, Structure and energetics of simple carbenes methylene, fluoromethylene, chloromethylene, bromomethylene, difluoromethylene, and dichloromethylene, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 7106 - 7110; c) J. F. Harrison, C. R. Liedtke, J. F. Liebman, The multiplicity of substituted acyclic carbenes and related molecules, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 7162-7168.
- <sup>35</sup> a) R. Hoffmann, G. D. Zeiss, G. W. Van Dine, The electronic structure of methylenes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 1485-1499; b) N. C. Baird, K. F. Taylor, Multiplicity of the ground state and magnitude of the T1-S0 gap in substituted carbenes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 1333-1338.
- <sup>36</sup> a) M. K. Denk, A. Thadani, K. Hatano, A. J. Lough, Steric Stabilization of Nucleophilic Carbenes, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 2607-2609; b) P. P. Power, Some highlights from the development and use of bulky monodentate ligands, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 3904-3919; c) A. H. Cowley, [Some past achievements and future perspectives in main group chemistry](#), *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 3866-3872.
- <sup>37</sup> E. Hahn, L. Wittenbecher, Duc Le Van, V. Zabula, Benzimidazolin-2-stannylenes with N,N'-Alkyl (Me and Et) and Lewis Base Functional Groups, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 7662-7667.
- <sup>38</sup> V. M. Jiménez-Pérez, B. M. Muñoz-Flores, H. W. Roesky, T. Schulz, A. Pal, T. Beck, Z. Yang, D. Stalke, R. Santillan, M. Witt, Monomeric Boron and Tin(II) Heterocyclic Derivatives of 1,8-Diaminonaphthalenes: Synthesis, Characterization and X-ray Structures, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2238–2243.
- <sup>39</sup> M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, D. Lentz, A New Type of N-Heterocyclic Silylene with Ambivalent Reactivity, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 9628-9629.
- <sup>40</sup> Y. Segawa, Y. Suzuki, M. Yamashita, K. Nozaki, Chemistry of Boryllithium: Synthesis, Structure, and Reactivity, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 16069–16079.
- <sup>41</sup> R. Ruiz, J. Faus, F. Lloret, M. Julve, Y. Journaux, Coordination chemistry of N,N'-bis(coordinating group substituted)oxamides: a rational design of nuclearity tailored polynuclear complexes, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 193-195, 1069-1117.

- <sup>42</sup> A. V. Zabula, F. E. Hahn, Mono- and Bidentate Benzannulated N-Heterocyclic Germynes, Stannylenes and Plumblyenes, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5165–5179.
- <sup>43</sup> O. Kühl, Can N-Heterocyclic Germynes Behave as Lewis Acids – Is There Another Side to Meller Germynes?. *Cent. Eur. J. Chem.* **2008**, 3, 365–372
- <sup>44</sup> a) W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F. R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, Stable Cyclic Germanediyls (“Cyclogermynes”): Synthesis, Structure, Metal Complexes, and Thermolyses, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1992**, 31, 1485-1488; b) L. A. Leites, S. S. Bukalov, A. V. Zabula, I. A. Garbuzova, D. F. Moser, R. West, The Raman Spectrum and Aromatic Stabilization in a Cyclic Germylene, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 4114-4115; c) I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, V. A. Chudakova, N. M. Khvoynova, A. Y. Baurin, S. Dechert, M. Hummert, H. Schumann, Stable Germynes Derived from 1,2-Bis(arylimino)acenaphthenes, *Organometallics*, **2004**, 23, 3714-3718.
- <sup>45</sup> a) M. Veith, W. Frank, “Stereochemical Activity” of a Lone Pair of Electrons on Low Valent Elements of the 4th Main Group:  $(\text{Ge}^{\text{tBu}})_4 \cdot 2 \text{AlCl}_3$  and  $(\text{Sn}^{\text{tBu}})_4 \cdot 2 \text{AlCl}_3$ , *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1985**, 24, 223-224; b) M. C. Kuchta, J. B. Bonanno, G. Parkin, A Monovalent Gallium Complex Supported by Tris(3,5-di-tert-butylpyrazolyl)hydroborato Ligation: The Syntheses and Structures of  $[\text{Tp}^{\text{tBu}}_2]\text{Ga}$  and Its  $\text{GaI}_3$  Adduct,  $[\text{Tp}^{\text{tBu}}_2]\text{Ga}-\text{GaI}_3^1$ , *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 10914-10915; c) N. J. Hardman, P. P. Power, J. D. Gordon, C. L. B. Macdonald, A. H. Cowley, Gallium–boron donor–acceptor bonds, *Chem. Commun.*, **2001**, 1866–1867; d) N. Burford, P. J. Ragoon, New synthetic opportunities using Lewis acidic phosphines, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 4307–4315; e) N. Burford, P. J. Ragoon, K. N. Robertson, T. S. Cameron, Coordination Chemistry Umpolung: A Gallane Ligand on a Phosphine Lewis Acceptor, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 382-383.
- <sup>46</sup> a) J. D. Masuda, W. W. Schoeller, B. Donnadieu, G. Bertrand, Carbene-Stabilized Diphosphorus, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 14180-14181; b) Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, Carbene-Stabilized Diphosphorus, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 14970-14971; c) B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, A Neutral  $\text{Ga}_6$  Octahedron: Synthesis, Structure, and Aromaticity, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 3168-3169.
- <sup>47</sup> Sanshiro Komiya, *Synthesis of Organometallic Compounds*, Ed. John Wiley & Sons, New York, **1997**, 35-56.
- <sup>48</sup> T. A. Scott, B. A. Ooro, D. J. Collins, M. Shatruk, A. Yakovenko, K. R. Dunbar, Hong-Cai Zhou, [After 118 years, the isolation of two common radical anion reductants as simple, stable solids](#), *Chem. Commun.*, **2009**, 65-67.

- <sup>49</sup> a) F. Shriver Duward and M. A. Drezdson "The Manipulation of Air-Sensitive Compounds" **1986**, J. Wiley and Sons: New York. b) Thomas T. Tidwell, Wilhelm Schlenk: The Man Behind the Flask, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 331- 337.
- <sup>50</sup> T. Wenderski, K. M. Light, D. Ogrin, S. G. Bottc, C. Jeff Harlana, Pd catalyzed coupling of 1,2-dibromoarenes and anilines: formation of N,N-diaryl-o-phenylenediamines, *Tetrahedron Letters.*, **2004**, 45, 6851-6853.
- <sup>51</sup> A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, A. Doring, T. Beck, A. Pal, R. Herbst-Irmer, Facile Access of Stable Divalent Tin Compounds with Terminal Methyl, Amide, Fluoride, and Iodide Substituents *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 193-197.
- <sup>52</sup> a) F. J. M. Martínez, I. I. Padilla. M., M. A. Brito, E. D. Geniz, R. C. Rojas, J. B. R. Saavedra, H. Höpfl, M. Tlahuextl, R. Contreras, Three-center intramolecular hydrogen bonding in oxamide derivatives. NMR and X-ray diffraction study, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1998**, 2, 401-406; b) F. A. Cotton, C. Y. Liu, C. A. Murillo, D. Villagran, X. Wang, Modifying Electronic Communication in Dimolybdenum Units by Linkage Isomers of Bridged Oxamidate Dianions, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 13564-13575.
- <sup>53</sup> R. J. Baker, C. Jones, "Gal": A versatile reagent for the synthetic chemist, *Dalton Trans.*, **2005**, 1341 - 1348.
- <sup>54</sup> M. L. H. Green, P. Mountford, G. J. Smout, S. R. Speel, New synthetic pathways into the organometallic chemistry of gallium, *Polyhedron*, **1990**, 9, 2763-2765.
- <sup>55</sup> William D. Callister, Jr. *Fundamentals of Materials Science and Engineering*, Ed. John Wiley & Sons, New York, **2001**, 365-393.
- <sup>56</sup> D.M. Khramov, A.J. Boydston, C.W. Bielawski. Highly Efficient Synthesis and Solid-State Characterization of 1,2,4,5-Tetrakis(alkyl- and arylamino) benzenes and Cyclization to Their Respective Benzobis(imidazolium)Salts. *Organic Letters*. **2006**, 8, 1831 - 1834.
- <sup>57</sup> Z. B. Maksic, B. Kovacervie, Neutral vs zwitterionic form of arginine-an *ab initio* study, *J. Chem. Soc, Perkin Tr*, **1999**, 2623 - 2629.
- <sup>58</sup> M. N. Hansen, K. Niedenzu, J. Serwatowska, J. Serwatowski, K. R. Woodrum, Tin(II) Poly( 1-pyrazoly1)borates, *Inorg. Chem*,**1991**, 30, 866 - 868.

- <sup>59</sup> B. Piotrkowska, M. Gdaniec, J. Milewska, T. Połonski, Aryl–perfluoroaryl stacking interactions, hydrogen bonding and steric effects in controlling the structure of supramolecular assemblies of N,N9-diaryloxalamides, *Cryst. Eng. Comm.*, **2007**, 9, 868–872.
- <sup>60</sup> a) Y. Ding, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, Hans-G. Schmidt, Synthesis and Structures of Monomeric Divalent Germanium and Tin Compounds Containing a Bulky Diketiminato Ligand, *Organometallics*, **2001**, 20, 1190-1194, b) C. Pettinari, F. Marchetti, R Pettinari, A. Cingolani, E. Rivarola, C. Phillips, J. Tanski, M. Rossi, F. Caruso, Tin(II) and Lead(II) 4-Acyl-5-pyrazolonates: Synthesis, Spectroscopic and X-ray Structural Characterization, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3484-3497.
- <sup>61</sup> S. M. Mansell, C. A. Russell, D. F. Wass, Synthesis and Structural Characterization of Tin Analogues of *N*-Heterocyclic Carbenes, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 11367-11375.
- <sup>62</sup> J. R. Rosman, D. P. Taylor, Isotopic compositions of the elements. *Pure & Appl. Chem.* **1998**, 70, 217-235.
- <sup>63</sup> V. M. Jiménez - Pérez, H. Nöth b, A. Ariza-Castolo, A Flores-Parra, R. Contreras, Optically active pentacyclic binuclear diorganotin compounds, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2006**, 691, 1584–1589.
- <sup>64</sup> C. C. Hsu, R. A. Geanangel, Donor and Acceptor Behavior of Divalent Tin Compounds, *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 111 – 115.
- <sup>65</sup> Archer S J, Koch K R, Schmidt S, Nitrogen donor chelates of bivalent tin chloride 2. The crystal structures of SnCl<sub>2</sub> (1,10-Phenanthroline), *Inorg. Chim. Acta*, **1987**, 126, 209 - 218.
- <sup>66</sup> X. Li, P. Wei, B. C. Beck, Y. Xie, H. F. Schaefer III, J. Su, G. H. Robinson, Synthesis and molecular structure of an unusual –Ga–Ga–Ga– linked Organometallic, *Chem. Commun.*, **2000**, 453–454.
- <sup>67</sup> H. V. Rasika Dias, Wiechang Jin, *N*-Methyl-2-(methylamino)troponimate Complexes of Tin(II), Gallium(III), and Indium(III). Syntheses of [(Me)<sub>2</sub>ATI]<sub>2</sub>Gal and [(Me)<sub>2</sub>ATI]<sub>2</sub>InCl Using the Tin(II) Reagent [(Me)<sub>2</sub>ATI]<sub>2</sub>Sn, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6546-6551.
- <sup>68</sup> J. Martincová, L. Dostál, A. Růžička, J. Taraba, R. Jambor, Palladium<sup>II</sup> Complexes of the (N,C,N) SnCl Stannylene, *Organometallics*, **2007**, 26, 4102-4104.

- <sup>69</sup> J. T. York, V. G. Young, W. B. Tolman, Heterobimetallic Activation of Dioxygen: Characterization and Reactivity of Novel Cu(I)-Ge(II) Complexes, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 4191-4198.
- <sup>70</sup> S. De Angelis, Euro Solari, E. Gallo, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzolit, Mono- and Bis(dibenzotetramethyltetraaza[14]annulene) Complexes of Group IV Metals, Including the Structure of the Lithium Derivative of the Macrocyclic Ligand, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2520-2521.
- <sup>71</sup> H. M. Budzelaar, A. B. van Oorta, A. G. Orpen,  $\sigma$ -Diiminato Complexes of VIII and TIII, Formation and Structure of Stable Paramagnetic Dialkylmetal Compounds, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1485-1494.
- <sup>72</sup> A. F. Richards, M. Brynda, P. P. Power, Synthesis and Characterization of  $\text{Ge}_2\{\text{Sn}(\text{X})\text{Ar}^\#\}_3$  and  $\text{Ga}_2\{\text{Ge}(\text{X})\text{Ar}^\#\}_3$  ( $\text{Ar}^\# = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2$ ),  $\text{X} = (\text{Cl/I})$ : Rare Examples of Mixed Heavier Group 14/14, 13/14 Element Clusters Organometallics, **2004**, 23, 4009 - 4011.
- <sup>73</sup> Y. Ding, H. Hao, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, Synthesis and Structures of Germanium(II) Fluorides and Hydrides, *Organometallics*, **2001**, 20, 4806 – 4811.
- <sup>74</sup> A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, A. Doring, T. Beck, A. Pal, R. Herbst-Irmer, Facile Access of Stable Divalent Tin Compounds with Terminal Methyl, Amide, Fluoride, and Iodide Substituents, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 193–197.
- <sup>75</sup> V. M. Jiménez-Pérez, S. Bernes, B. M. Muñoz, B. I. Kharisov, A. V. Vela, N-[3-(2,6-Dimethylanilino)-1-methylbut-2-enylidene]-2,6-dimethylanilinium chloride, *Acta Cryst.*, **2009**. E65, o1671–o1672.
- <sup>76</sup> N. Wiberg, T. Blank, K. Amelunxen, H. Nth, J. Knizek, T. Habereeder, W. Kaim, M. Wanner, The recently described ring-shaped  $[\text{Ga}_3\text{R}_4]$  ( $\text{R}$ \_supersilyl) species with a mean oxidation state of +1.3 cannot be assigned in this way. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 7, 1719-1727.
- <sup>77</sup> A. Schnepf, G. Stöber, H. Schnöckel,  $[\text{Ga}_{22}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{10}]^{2-}$ : A Metalloid Cluster Compound with a Variation of the  $\text{Ga}_{22}$  Framework, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1882- 1883.
- <sup>78</sup> N. Wiberg, T. Blank, H. Nöth, M. Suter, M. Warchhold, Octagallane  $(\text{tBu}_3\text{Si})_6\text{Ga}_8$  and Its Reduction to  $(\text{tBu}_3\text{Si})_6\text{Ga}_8^{-2}$  On the Existence of Isomeric Gallium Clusters, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 929-934.