

ESPECIES DE ENLACE SENCILLO BORO-E (E= GALIO E INDIO): ESTUDIO DE ACTIVACIÓN DE ENLACE B-F Y B-C

Robles Grana, Alvaro Leonel (1); Serrano Torres, Oracio (2)

1 [Licenciatura en Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato] | [al.roblesgrana@ugto.mx]

2 [Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] |
[oraciosinh@gmail.com]

Resumen

En el presente trabajo se reporta la metodología para la síntesis de la especie de galio(I) de fórmula $[:\text{Ga}(\text{NN})]$ (NN= NacNac dipp) donde el átomo de galio presenta un estado de oxidación y número de coordinación bajo. Dichas propiedades se emplearon para llevar a cabo la activación del enlace B-F mediante la formación del compuesto con enlace sencillo B-Ga.

Abstract

In the present work, we report the methodology and results about the synthesis of gallium (I) species of formula $[:\text{Ga}(\text{NN})]$ (NN = NacNac DIPP) in this species the gallium atom presents a low oxidation state and coordination number . These properties are used to the activation B -F bond by forming molecules with single bond B - Ga .

Palabras Clave

Activación de boranos, ligandos auxiliares, protección estérica

INTRODUCCIÓN

Activación del enlace B-F

Activación del enlace B-F mediante la especie de Ga(I)

- Molécula de Ga(NN)

En el 2000, Power y su grupo de investigación reportaron la síntesis y caracterización del compuesto de galio (I) de fórmula $[:Ga(NN)]$ ($NN = (NDippCMe)_2CH$), el cuál es una especie análoga a los carbenos N-heterocíclicos, donde el átomo de galio presenta un estado de oxidación y número de coordinación bajo.[1]

Debido a su excelente capacidad sigma donadora, además de presentar un orbital p vacío (carácter pi aceptor) y brindar una excelente protección estérica sobre el centro metálico o elemento en cuestión, el compuesto $:Ga(NN)$ han sido empleado como un excelente ligando auxiliar, el cual ha permitido estabilizar especies inusuales tanto de naturaleza organometálica como de coordinación.[2]

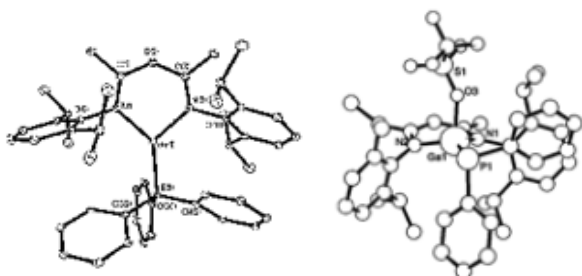


Figura 1. Estructuras de algunos compuestos soportados por el ligando $[:Ga(NN)]$

Sin embargo, la activación selectiva de moléculas pequeñas se encuentra poco estudiada. Digno de mencionar, encontramos la activación de enlaces M-Cl (M= Rh, Zn u Au), E-C (E= Ga, In o Bi) y O-H, para dar los compuestos derivados de la adición oxidante (Figura 2).[3]

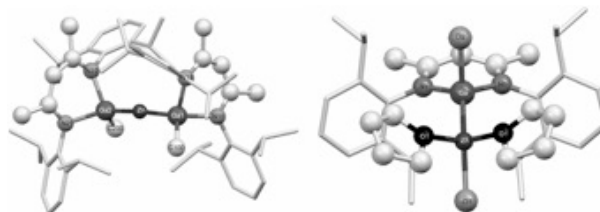


Figura 2. Estructuras de algunos compuestos derivados de la reacción de adición oxidante.

Así, continuando con una de nuestras líneas de investigación, en el presente trabajo se pretende llevar a cabo la síntesis y caracterización de algunos nuevos compuestos conteniendo enlace sencillo B-E (E= Ga o In) y realizar los estudios de activación de enlaces B-F y B-C.

MATERIALES Y MÉTODOS

Obtención de $[:Ga(NN)]$

En un matraz de fondo redondo se colocaron 1 equivalente de acetoacetato de etilo con 2 equivalentes de 2,5-diisopropilanilina usando ácido paratoluensulfónico como catalizador y tolueno como disolvente, se montó en una parrilla de agitación con calentamiento y en un sistema de reflujo con una trampa dean-stark para "atrapar" el agua producto de la condensación, con una temperatura de 180°C y un tiempo de 18hrs se obtuvo el producto el cual se recrystalizó y se almacenó.

Para la síntesis de "Gal" se pusieron en un matraz shclenk previamente seco y desoxigenado 1 equivalente de galio metálico (Ga) con 0.5 equivalentes de yodo (I_2) y se añadieron 60 ml de tolueno seco y desoxigenado; bajo atmosfera de nitrógeno (N_2) se llevó a calentamiento en baño ultrasónico durante 1 hora y se reservó bajo nitrógeno.

En un matraz schleck de fondo redondo se agregó 1 equivalente del ligando "NacNac" producto de la condensación, se disolvió bajo atmosfera de nitrógeno en 50ml de tolueno seco y desoxigenado se llevó a -78°C en baño de acetona con nitrógeno líquido; se adicionó 1 equivalente de n-butillio ($nBuLi$) a la disolución se dejó a esta temperatura y en agitación por lapso de un hora; posteriormente se dejó a temperatura ambiente; se enfrió la

solución que contenía el GaI a -78°C y se filtró por medio de una cánula de transferencia la sal de litio en solución hacia el matraz frío, se dejó por lapso de 90 minutos en el baño de acetona y se retiró para dejar en agitación 2 horas a temperatura ambiente y almacenarse bajo atmósfera de nitrógeno. Se evaporó parte del solvente con ayuda de la bomba de vacío para intentar cristalizarlo, dando un polvo blanco en una solución color ámbar oscura, la cual se transfirió a un matraz seco y desoxigenado por medio de una cánula de transferencia y se llevó a baja temperatura para la obtención de cristales purificados.

Obtención del reactivo de Grignard

En un matraz de fondo redondo se adicionó 1 equivalente de mesitileno con una adición lenta de un equivalente de bromo (Br_2) en baño de hielo (0°C) y con agitación durante 12 horas, el producto, un líquido transparente se almacenó. Para la síntesis del reactivo de Grignard se adicionó a un matraz de tres bocas 1 equivalente de magnesio metálico, en pequeños trozos de lámina, se añadieron 40 ml de THF seco y desoxigenado y se dio agitación en atmósfera de nitrógeno, mediante un embudo de adición de presión compensada se agregó 1 equivalente del bromomesitileno en 50 ml de THF seco y desoxigenado y se llevó a calentamiento a 90°C en baño de arena, se dejó por lapso de 10 horas hasta que no se apreciaba magnesio en la solución, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se almacenó

Activación de enlace B-F

Bajo atmósfera de nitrógeno se adicionó 1 equivalente del aducto del borano con el éter a un matraz shclenk seco y desoxigenado donde previamente se agregó el reactivo de Grignard o el complejo de Ga(I) según sea la reacción, para el caso del reactivo de Grignard se trasvasó mediante una cánula de transferencia y un filtro; para el caso de complejo se trasvasó a un matraz limpio bajo atmósfera de nitrógeno, ambas adiciones se llevaron en baño de acetona a -78°C y se dejaron a temperatura ambiente hasta su posterior caracterización por resonancia magnética nuclear, posteriormente se intentaron

cristalizar pero hasta el momento no se ha tenido éxito en esta tarea.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para las primeras etapas de la síntesis se lograron caracterizar el ligando correspondiente con un rendimiento del 57% y el bromomesitileno con un rendimiento del 65%, el complejo de Ga(I) se analizó mediante RMN y se espera poder caracterizarlo mediante difracción de rayos X los espectros de resonancia que se presentan a continuación corresponden a los productos de la activación mediante el complejo de Ga(I) y el reactivo de Grignard del aducto de BF_3 con éter etílico.

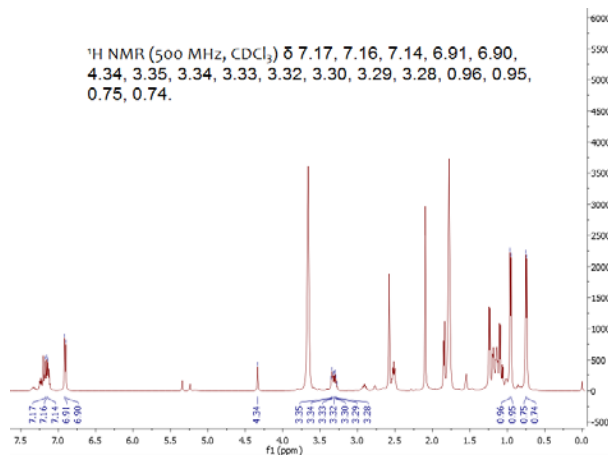


Figura 1. Espectro de RMN de ^1H producto de la reacción con $[\text{Ga}(\text{NN})]$

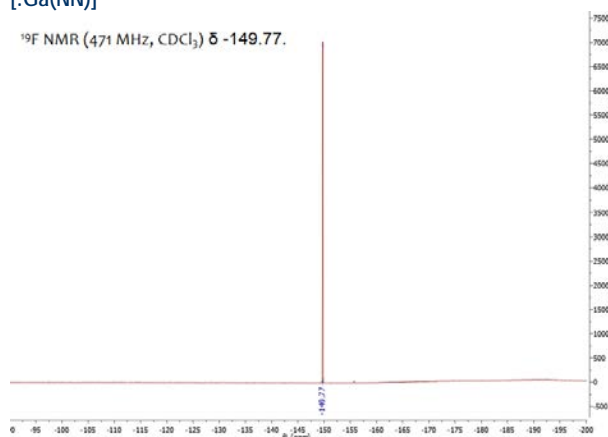


Figura 2. Espectro de RMN de ^{19}F producto de la reacción con $[\text{:Ga}(\text{NN})]$

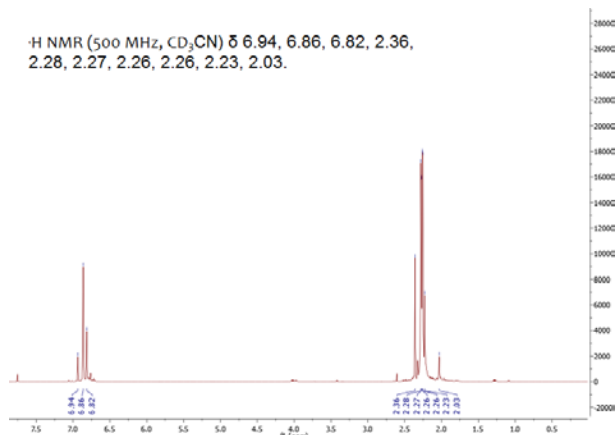


Figura 3. Espectro de RMN de ^1H producto de la reacción con Grignard

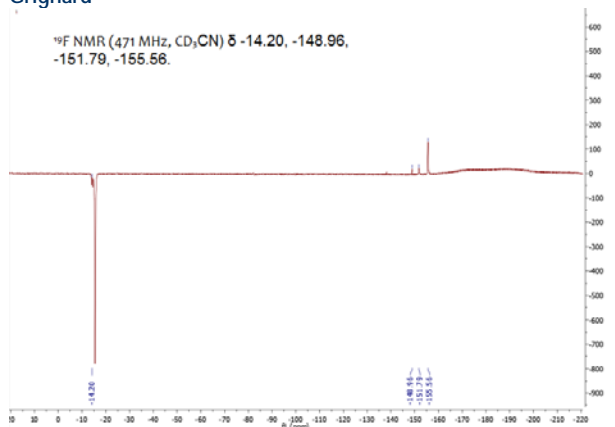


Figura 4. Espectro de RMN de ^{19}F desacoplado, producto de la reacción con Grignard

Los espectros de RMN obtenidos nos dan indicios de que se llevó a cabo la activación del enlace B-F pero no nos otorga datos suficientes para predecir la naturaleza del producto, se esperan los espectros de carbono para poder describir la estructura

CONCLUSIONES

Se logró la síntesis del complejo con en Galio como centro metálico con estado de oxidación 1 se esperan estudios de difracción de rayos X para

corroborarlo y se logró la activación del enlace B-F de una molécula pequeña mediante dos métodos con el reactivo de Grignard y con el complejo de Ga(I).

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue desarrollado gracias al apoyo del Dr. Serrano Torres Oracio, profesor asesor quien me permitió formar parte de su equipo de investigación. Gracias a todos mis compañeros del grupo de investigación por sus consejos y compañerismo

Además se agradece a la Universidad de Guanajuato por haber permitido la participación en el verano de la investigación.

Finalmente, un agradecimiento a mis padres mis amigos y pareja por su apoyo brindado incondicionalmente

REFERENCIAS

- [1] N. J. Hardman, B. E., Eichler, P. P. Power, Chem. Commun., 2000, 1991.
- [2] a) N. Burford, P. J. Ragona, K. N. Robertson, T. S. Cameron, N. J. Hardman, P. P. Power, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 382. b) N. J. Hardman, P. P. Power, J. D. Gorden, C. L. B. Macdonald, A. H. Cowley, Chem. Commun., 2000, 20, 1866.
- [3] A. Kempter, C. Gemel, N. J. Hardman, R. A. Fischer, Inorg. Chem., 2006, 45, 3133.