

# SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DEL DISILANO $\text{Si}_2(\text{NCS})_6$ FRENTE A UN LIGANTE *O,N,N,O* DONADOR TIPO SALEN

Fernández Ramírez Diana Elisa(1), González García Gerardo(2), López J. Jorge A.(3), Puello P. Esneyder(4)

1Licenciatura en Química, División de Ciencias Naturales y Exactas | Dirección de correo electrónico: [dianis\\_fernandy@hotmail.com](mailto:dianis_fernandy@hotmail.com)

2Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato | Dirección de correo electrónico: [gerardog@ugto.mx](mailto:gerardog@ugto.mx)

3Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato | Dirección de correo electrónico: [albinol@ugto.mx](mailto:albinol@ugto.mx)

4 Grupo de Investigación en Oxi/Hidrotratamiento Catalítico y Nuevos Materiales, Programa de Química-Ciencias Básicas Universidad del Atlántico, Barranquilla, Colombia. Dirección de correo electrónico: [snypollqco@yahoo.com](mailto:snypollqco@yahoo.com)

## Resumen

En este trabajo se reporta la síntesis y caracterización por  $^{29}\text{Si}$  RMN de un nuevo disilano tetravalente con las funciones  $-\text{NCS}$ ,  $\text{Si}_2(\text{NCS})_6$ , el cual fue obtenido a partir de hexaclorodisilano,  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  y  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . La reactividad del disilano  $\text{Si}_2(\text{NCS})_6$  se probó frente a un ligante tetradentado *O,N,N,O* donador tipo Salen, con el objetivo de obtener un disilano hexavalente. Sin embargo, solo se observó la ruptura del enlace Si-Si y la formación de la especie monomérica de silicio hexavalente  $(\text{Salen})\text{Si}(\text{NCS})_2$ . Esta especie ya se ha obtenido previamente en nuestro grupo de investigación [1], a partir de  $\text{Si}(\text{NNCCCS})_4$  y el ligante tipo Salen.

## Abstract

In this work, the synthesis and characterization by  $^{29}\text{Si}$  NMR of a new tetravalent disilane  $\text{Si}_2(\text{NCS})_6$  with  $-\text{NCS}$  functional group is reported.  $\text{Si}_2(\text{NCS})_6$  was obtained from hexachlorodisilane,  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  and  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . The reactivity of  $\text{Si}_2(\text{NCS})_6$  was tested against a tetradentate *O,N,N,O* donor Salen-type ligand in order to obtain a hexavalent disilane. However, only the hexavalent silicon compound  $(\text{Salen})\text{Si}(\text{NCS})_2$  was observed due to the cleavage of Si-Si bond. This species has been previously obtained in our research group [1], from  $\text{Si}(\text{NCS})_4$  and the Salen-type ligand.

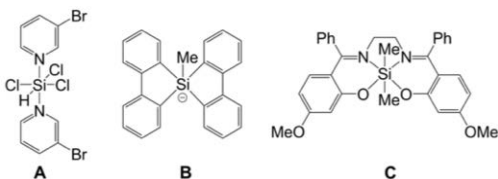
## Palabras Clave

Ligante tipo salen, Disilano, Silicio hexavalente

## INTRODUCCIÓN

Los complejos hipercoordinados de Silicio que contienen ligandos de tipo salen se han estudiado en los últimos años, esto ha dado lugar a nuevos conocimientos en el campo de la química de coordinación del Silicio. La mayoría de estos compuestos han sido sintetizados a partir de precursores de silicio halogenados (-F, -Cl y -Br) y pseudohalogenos (-NCO, -NCS y -NNN).

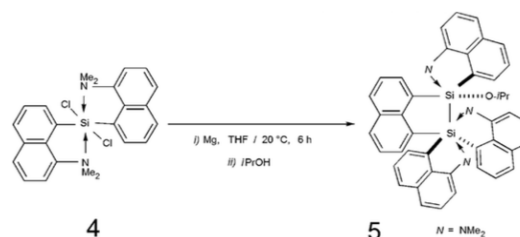
El número de coordinación de silicio tetravalente se puede extender fácilmente (hasta cinco o seis) con la ayuda de ligantes monodentados o grupos quelantes. Mientras que los ligantes monodentados se unen preferentemente a los átomos de silicio que transportan electrones fuertemente a grupos aceptores (por ejemplo, la formación de aductos de piridina de halosilanos, Esquema 1-A), Los grupos quelantes ofrecen mayores oportunidades de creación de compuestos de silicio penta y hexacoordinados incluso, en caso de ausencia de haluros en la esfera de coordinación de silicio (por ejemplo, silicio pentacoordinado con esfera de coordinación  $\text{SiC}_5$ , **B**; y silicio hexacoordinado con un quelante tetradentado y dos grupos  $\text{Si-CH}_3$ , **C**) [2].



Esquema 1: Compuestos de Silicio penta- y hexacoordinados seleccionados con: Ligante monodentado (A); ligante quelantes (B y C).

Hace algunos años, Roewer *et. al.* [3] demostraron que el silicio hexacoordinado contiene un ligando de tipo salen y las funciones  $\text{SiCl}_2$  y  $\text{SiF}_2$ , pueden llevar a cabo una reacción de tipo Wurtz de acoplamiento para producir los primeros ejemplos de oligosilanos y polisilanos que contienen una base de silicio hexacoordinado. Posteriormente, también se intentó polymerizar el complejo de diclorosilicio (**4**) que contiene el ligando 8-dimetilamino-1-naftilo, pero obtuvo disilano (**5**) que involucró la formación de enlaces Si-Si y Si-C, así como la migración de grupos amino (Esquema 2)

[4]. Se ha demostrado mediante estudios de espectrometría de masas MALDI-TOF que la especie de silicio hexavalente  $(\text{Salen})\text{Si}(\text{NCS})_2$  puede concatenarse hasta en ocho unidades [1]. Sin embargo, en la actualidad no se ha podido aislar y caracterizar de manera estructural por medio de difracción de rayos X de cristal único los oligosilanos hexavalentes.



Esquema 2: Disilano producto de polimerización del diclorosilicio.

En este trabajo se obtuvo el disilano  $\text{Si}_2(\text{NCS})_6$  y se probó la reactividad frente a un ligante tetradentado  $\text{O,N,N,O}$  donador tipo Salen. Del crudo de reacción se aisló en forma de cristales la especie monomérica de silicio hexavalente  $\text{Si}(\text{Salen})(\text{NCS})_2$ , la cual involucra una ruptura del enlace Si-Si del precursor  $\text{Si}_2(\text{NCS})_6$ .

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Consideraciones generales

Todas las reacciones se realizaron en atmósfera inerte de nitrógeno usando técnicas de Schlenk. Los disolventes (tolueno, éter etílico y acetonitrilo) usados fueron secados por métodos estandarizados y mantenidos en atmósfera de nitrógeno.

### Síntesis del nuevo disilano $\text{Si}_2(\text{NCS})_6$ .

El disilano nuevo  $\text{Si}_2(\text{NCS})_6$  se obtuvo a partir de la reacción de  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  (2.0 g) con  $\text{NH}_4\text{SCN}$  en exceso (~10 %) en 30 mL tolueno ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ) con reflujo por cuatro horas. Al terminar la reacción se filtró con una cánula de teflón y el líquido obtenido se dejó en reposo a  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  por un día, observándose la formación de cristales incoloros. Los cuales se

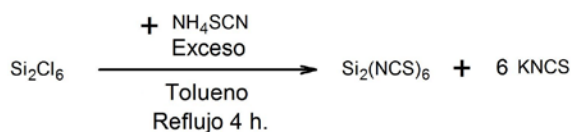
filtran y se secan con éter etílico (10 mL x 2) y se secan a alto vacío.

### Reactividad del disilano $\text{Si}_2(\text{NCS})_6$ frente a un ligante tipo Salen.

La reacción de  $\text{Si}_2(\text{NCS})_6$  (0.55 g, 1.4 mmol) y el ligante Salen (1.37 g, 2.8 mmol) se llevó a cabo usando una relación molar de 1:2 en 30 mL de acetonitrilo y agitación a temperatura ambiente por un día. Posteriormente la mezcla de reacción se calienta a 80 °C, se filtra y el líquido obtenido se deja enfriar lentamente en reposo por un día. Observándose la formación de cristales de color amarillo pálido. Los cuales se filtran y se secan con éter etílico (10 mL x 2) y se secan a alto vacío.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El compuesto  $\text{Si}_2(\text{NCS})_6$  se obtuvo con un rendimiento del 19.0 % (Esquema 3).



Esquema 3: Reacción para obtener el disilano  $\text{Si}_2(\text{NCS})_6$ .

Los cristales incoloros obtenidos se analizaron por  $^{29}\text{Si}$  RMN en disolución ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) saturada usando un 2 % de  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  como agente de relajación. La Figura 1 muestra el espectro obtenido; en el se observa la señal del disilano a -134.35 ppm y la señal de referencia interna usada en este caso de grasa de silicona a -22.00 ppm. La señal ancha alrededor de -110 ppm se debe a la presencia de borosilicato del tubo e inserto de la sonda de RMN.

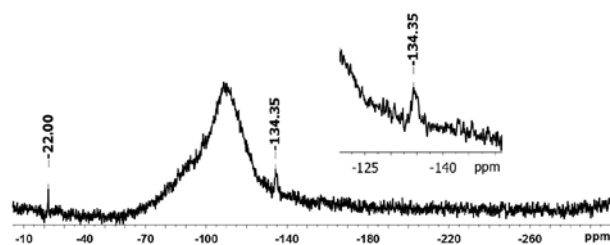


Figura 1. Espectro de RMN  $^{29}\text{Si}$  del precursor  $\text{Si}_2(\text{NCS})_6$ .

En comparación con el desplazamiento químico en  $^{29}\text{Si}$  RMN de la especie monomérica  $\text{Si}(\text{NCS})_4$  ( $^{29}\text{Si}$  MAS RMN: -143.2 ppm) [5], el disilano  $\text{Si}_2(\text{NCS})_6$  aparece desplazado 7.9 ppm hacia campo bajo.

Debido al rendimiento obtenido de 19.0 % para el disilano  $\text{Si}_2(\text{NCS})_6$ . Se analizaron las aguas madres de la filtración (tolueno + éter etílico) después de lavar los cristales de  $\text{Si}_2(\text{NCS})_6$ . El espectro de  $^{29}\text{Si}$  RMN (Figura 2), muestra una señal a -251.31 ppm, la cual sugiere la formación de una especie hexacoordinada aniónico de la forma  $\text{Si}(\text{NCS})_6^{-2}$  [5]. La cual se formaría por medio de la ruptura del enlace Si-Si.

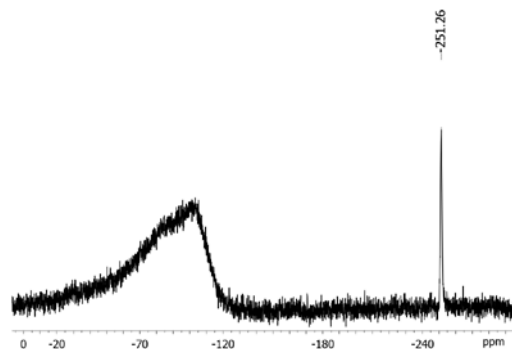
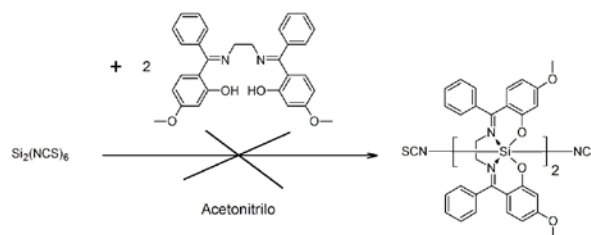


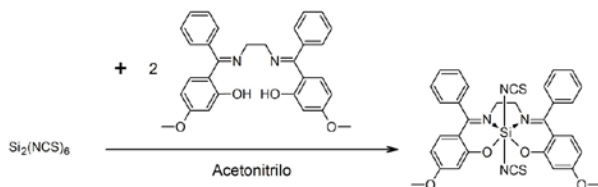
Figura 2. Espectro de RMN  $^{29}\text{Si}$  de las aguas madres (tolueno + éter etílico), mostrando la formación de una especie hexavalente de silicio a -251.26 ppm.

Con una hipótesis inicial de obtener un disilano hexavalente (Esquema 4). Se hizo reaccionar el precursor  $\text{Si}_2(\text{NCS})_6$  con un ligante tipo Salen.



Esquema 4. Propuesta e hipótesis de la reacción del  $\text{Si}_2(\text{NCS})_6$  con el ligante Salen.

Sin embargo, no se dio la formación del disilano hexavalente y se obtuvo la especie monomérica (Salen)Si(NCS)<sub>2</sub>, la cual involucra la ruptura del enlace Si-Si (Esquema 5).



Esquema 5. Obtención de la especie monomérica (Salen)Si(NCS)<sub>2</sub> por ruptura del enlace Si-Si del precursor Si<sub>2</sub>(NCS)<sub>6</sub>.

El compuesto (Salen)Si(NCS)<sub>2</sub> se caracterizó por RMN de <sup>1</sup>H (Figura 3), <sup>13</sup>C, DEPT-135, H-H COSY y HSQC, el cual coinciden con los datos ya reportados en la literatura [1].

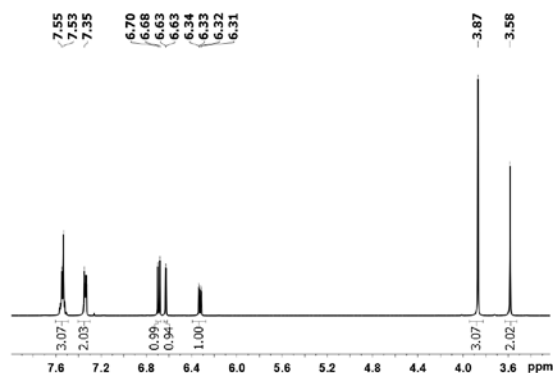


Figura 3. Espectro de RMN <sup>1</sup>H de la especie (Salen)Si(NCS)<sub>2</sub>.

## CONCLUSIONES

Se obtuvo un nuevo disilano tetravalente Si<sub>2</sub>(NCS)<sub>6</sub>. Los análisis por resonancia magnética nuclear de <sup>29</sup>Si permitió identificar la formación de un subproducto de silicio hexavalente del tipo Si(NCS)<sub>6</sub><sup>-2</sup>, en las aguas madres, lo cual indica el rompimiento del enlace Si-Si.

La reactividad del Si<sub>2</sub>(NCS)<sub>6</sub> frente a un ligando tipo Salen, lleva a la formación de la especie monomérica de silicio hexavalente (Salen)Si(NCS)<sub>2</sub>, indicando que rompe también el enlace Si-Si.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero por la Universidad de Guanajuato a través del Proyecto DAIP-1,105/2016 "Caracterización Estructural por Difracción de Rayos X de Cristal Único de Dímeros y Oligómeros de Silicio Hexavalente". GGG Agradece a *The Cambridge Crystallographic Data Centre* por acceso gratuito a la base de datos *CSDS Evaluation Campus*.

## REFERENCIAS

- [1] González García G, Álvarez E, Fernández A. M & Gutiérrez J.A. (2009). Hexacoordinated Oligosilanes from a Hexacoordinated Silicon(IV) Complex Containing an O,N,N,O Salen-type and Thiocyanato-N Ligands. *Inorganic Chemistry*. 48(9), 4231-4236.
- [2] Gerlach D, Brendler E & Wagler J. (2016). Hexacoordinate Silicon Compounds with a Dianionic Tetradentate (N,N,N)-Chelating Ligand *Inorganics*, 4, 8; doi:10.3390/inorganics4020008.
- [3] Mucha, F.; Bohme, U. & Roewer, G. (1998). Preparation, first x-ray structure-analysis and reactivity of hexacoordinate silicon-compounds with a tetradentate azomethine ligand. *Chem. Commun.* 1289-1290.
- [4] Tamao, K.; Asahara, M.; Saeki, T. & Toshimitsu, A. (1999). Reaction of Hypercoordinate Dichlorosilanes Bearing 8-(Dimethylamino)-1-naphthyl Group(s) with Magnesium: Formation of the 1,2-Disilaacenaphthene Skeleton *Angew. Chem. Int. Ed.* 22, 3316-3318.
- [5] Seiler O, Bertermann R, Buggisch N, Burschka C, Penka M, Tebbe D, & Tacke R. (2003). Hexacoordinate Silicon(IV) Complexes Containing Thiocyanato-N Ligands - Syntheses, Structural Characterization, and Computational Studies. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 629, 1403-1409.