

COMPLEJOS DE SILICIO HIPERCOORDINADO CON UN LIGANTE *O,N,N,O* DONADOR TIPO SALEN

Guajardo García, Joel Alejandro (1), González-García, Gerardo (2), López Jiménez Jorge A. (3)

¹Escuela de Nivel Medio Superior de Salvatierra, Bachillerato, joel_alexandro2000@hotmail.es

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

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

Resumen

En este trabajo se estudia la reactividad de los compuestos PhSiCl_3 (**1**) y $\text{PhSi}(\text{NCS})_3$ (**2**) como precursores para la obtención de especies hipercoordinadas de silicio(IV). Los compuestos **1** y **2** se hicieron reaccionar con un ligante *O,N,N,O* donador tipo Salen (**3**). Al utilizar PhSiCl_3 (**1**) se obtiene un complejo catiónico pentacoordinado (**4**), mientras que a partir de $\text{PhSi}(\text{NCS})_3$ (**2**) se obtiene un complejo neutro hexacoordinado (**5**). La síntesis se realizó a temperatura ambiente y sin la presencia de base auxiliar para la extracción de protones del ligante. El análisis estructural del precursor **2** y los complejos **3** y **4** se realizó por difracción de rayos X de monocristal. El precursor **2** y el complejo **5** cristalizaron en el sistema ortorrómbico y grupo espacial *Pnma* (no. 62), mientras que el complejo **4** cristalizó en el sistema triclínico y grupo espacial *P-1* (no. 2). Los complejos **4** y **5** presentaron geometría de coordinación de pirámide de base cuadrada y octaédrica respectivamente con esqueleto de coordinación de SiCN_2O_2 y SiCN_3O_2 .

Abstract

In this work, is reported the reactivity of PhSiCl_3 (**1**) and $\text{PhSi}(\text{NCS})_3$ (**2**) as precursors for the synthesis of hypercoordinated silicon(IV) complexes toward an *O,N,N,O* donor type Salen (**3**) ligand. A pentacoordinated cation complex (**4**) was obtained by using PhSiCl_3 (**1**), and a hexacoordinated neutral complex (**5**) was obtained by starting from $\text{PhSi}(\text{NCS})_3$ (**2**). The synthesis of both complexes was carried out at room temperature and without the presence of an auxiliary base for the extraction of protons. The structural analysis of precursor **2** and complexes **3** and **4** was carried out by single-crystal X-ray diffraction spectroscopy. The precursor **2** and complex **5** crystallized in the orthorhombic crystalline system and space group *Pnma* (No. 62), while complex **4** crystallized in the triclinic crystalline system and space group *P-1* (No. 2). Complexes **4** and **5** showed pyramid square and octahedral geometries respectively with coordination skeleton at silicon atom of SiCN_2O_2 and SiCN_3O_2 .

Palabras Clave

Química de coordinación, Silicio; Hipercoordinación, Difracción de rayos X de monocristal.

INTRODUCCIÓN

El átomo de silicio tiene la capacidad de expandir su número de coordinación de cuatro hasta siete, por medio de la formación de complejos con ligandos principalmente O, N, donadores. Esta clase de compuestos son de interés desde un punto de vista estructural y de su reactividad. Diferentes precursores de silicio tetravalentes se han utilizado como material de partida, entre los que se encuentran principalmente los clorosilanos; SiCl_4 [1], HSiCl_3 [2], PhSiCl_3 [3] y los pseudohalogenuros de silicio; $\text{Si}(\text{NCX})_4$, X = O, S [4], $\text{Si}(\text{N}_3)_4$ [5], $\text{HMeSi}(\text{NCS})_2$ [6], $\text{RSi}(\text{NCO})_3$, R = Me, Ph [7], etc. En este trabajo se reporta la síntesis y caracterización estructural de dos nuevos complejos de silicio hipercoordinado de silicio con un ligante O,N,N,O donadores tipo Salen. Un complejo de silicio(IV) pentacoordinado catiónico se obtuvo utilizando PhSiCl_3 como precursor, mientras que un complejo de silicio(IV) hexacoordinado neutro se obtiene al usar el derivado pseudohalogeno $\text{PhSi}(\text{NCS})_3$.

MATERIALES Y MÉTODOS

Consideraciones generales

Todas las reacciones se realizaron en atmósfera inerte de nitrógeno (INFRA ultra alta pureza 99.999 %) usando técnicas de Schlenk. Los disolventes usados acetonitrilo y tolueno fueron secados utilizando CaH_2 y Na metálico respectivamente. Se destilaron a presión atmosférica y mantuvieron bajo atmósfera de nitrógeno. La caracterización estructural por difracción de rayos X de monocristal se realizó en un equipo Supernova Agilent-Rigaku. Las estructuras se resolvieron utilizando el programa Olex2 [8] utilizando métodos directos con ShelXT [9] y se refinaron con ShelXL [10] usando el método de mínimos cuadrados. Los análisis de resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{13}C y ^{29}Si en disolución se realizaron en un equipo Bruker 400 MHz utilizando CDCl_3 (**2**) y $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ (**4** y **5**) como disolventes. Tetrametilsilano (TMS) se usó como referencia interna a 0.0 ppm o empleando la señal residual del disolvente; CHCl_3 y $(\text{CHD}_2)_2\text{SO}$ a 7.26 y 2.50 ppm para ^1H RMN y 77.26 y 39.52 ppm para ^{13}C RMN. El precursor **2** [11] y ligante **3** [12] se sintetizaron por medio de metodologías reportadas, para el caso del precursor **2** se utilizó tolueno como disolvente en lugar de benceno.

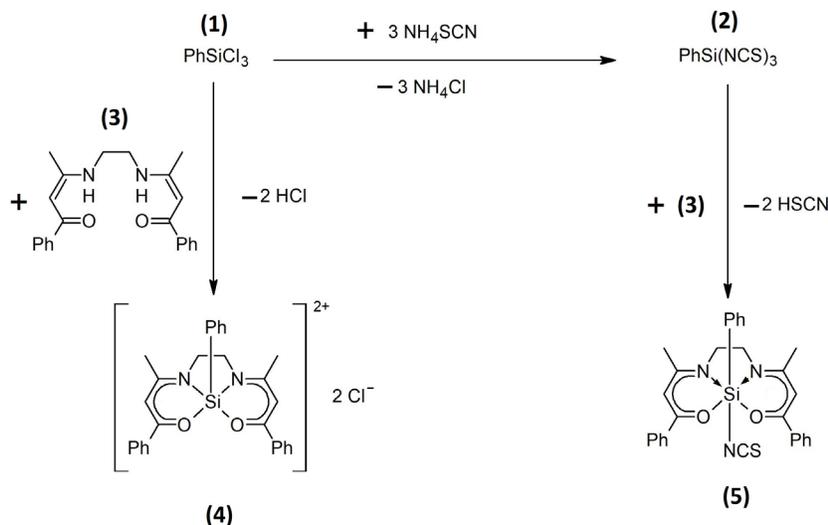
Síntesis del precursor 2. 12.0 g (5.7 mmol) de PhSiCl_3 se adicionan a una suspensión de 17.0 g (22.3 mmol) de NH_4SCN en 70 mL de tolueno. La reacción se deja en reflujo por 4 h, luego se deja enfriar a temperatura ambiente, se filtra y la disolución obtenida, el tolueno es destilado a presión normal, posteriormente el precursor **2** se destiló a alto vacío (2×10^{-3} mbar) con un rango de temperatura 110-114 °C. Posteriormente se deja enfriar lentamente a hasta -10 °C por una noche y se obtienen cristales incoloros. Rendimiento 11.5 g (4.1 mmol), 71 %. ^1H RMN (500 MHz, CDCl_3) δ 7.68–7.64 (m, 2H), 7.61–7.56 (m, 1H), 7.48 (t, J = 7.6 Hz, 2H). ^{13}C RMN (126 MHz, CDCl_3) δ 144.64 (s), 133.51 (s), 133.31 (s), 128.94 (s). ^{29}Si RMN (99 MHz, CDCl_3) δ -88.5.

Síntesis del complejo 4. 1.1 g (3.2 mmol) de ligante **3** se adicionan a una disolución de 0.8 g (3.1 mmol) de PhSiCl_3 en 10 mL de acetonitrilo. La reacción se deja en agitación por 5 minutos a temperatura ambiente y luego se calienta hasta obtener una disolución clara. Posteriormente se deja enfriar lentamente a temperatura ambiente por 12 h y se obtienen cristales amarillo pálido. La disolución se filtra y el sólido obtenido es secado a alto vacío por 3 h. Rendimiento (0.8 g, 1.5 mmol), 50 %. ^1H RMN (500 MHz, DMSO) δ 8.07–8.02 (m, 4H), 7.57–7.53 (m, 6H), 7.25–7.21 (m, 2H), 6.96 (d, J = 3.7 Hz, 3H), 6.33 (s, 2H), 4.02–3.85 (m, 4H), 2.31 (s, 6H). ^{13}C RMN (126 MHz, DMSO) δ 173.51 (s), 167.86 (s), 150.63 (s), 134.74 (s), 132.54 (s), 131.77 (s), 129.03 (s), 126.71 (s), 126.54 (s), 126.43 (s), 98.10 (s), 44.48 (s), 22.68 (s).

Síntesis del complejo 5. Procedimiento similar a la obtención del complejo **4**. Las cantidades usadas fueron 1.6 g (4.6 mmol) de ligante **3** y de 1.2 g (4.3 mmol) de precursor **2** en 10 mL de acetonitrilo. Rendimiento (1.5 g, 3.0 mmol) 70 %. ^1H RMN (400 MHz, DMSO- D_6) δ 8.09–7.98 (m, 4H), 7.61–7.52 (m, 6H), 7.28–7.20 (m, 2H), 6.98 (m, 3H), 6.32 (m, 2H), 3.91 (t, J = 6.2 Hz, 4H), 2.31 (s, 6H). ^{13}C RMN (101 MHz, DMSO- D_6) δ 173.38 (s), 167.89 (s), 150.70 (s), 134.68 (s), 132.46 (s), 131.73 (s), 128.98 (s), 126.65 (s), 126.52 (s), 126.39 (s), 97.97 (s), 44.36 (s), 22.57 (s). ^{29}Si RMN (79 MHz, DMSO- D_6) δ -165.8.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El precursor $\text{PhSi}(\text{NCS})_3$ (**2**) con un rendimiento del 71 % a partir de PhSiCl_3 (**1**) y utilizando un exceso de NH_4SCN en tolueno. Cada precursor **1** y **2** se hicieron reaccionar con un ligante *O,N,N,O* donador tipo Salen (**3**) en proporción 1:1 molar. Al emplear **1** como material de partida, se obtiene un complejo catiónico de silicio(IV) pentacoordinado (**4**), mientras que al usar **2**, se obtiene un complejo neutro de silicio(IV) hexacoordinado (**5**), como se muestra en el Esquema 1. Los rendimientos de **4** y **5** fueron del 50 y 70 % respectivamente.



Esquema 1.

El precursor **2** fue purificado por destilación en alto vacío y los cristales adecuados para difracción de rayos X de monocristal se obtuvieron al colocar el líquido obtenido a $-10\text{ }^\circ\text{C}$ por un día. En la figura 1 se muestra el diagrama ORTEP del precursor **2** y datos selectos de distancias y ángulos de enlaces, donde al silicio presenta una geometría tetraédrica distorsionada.

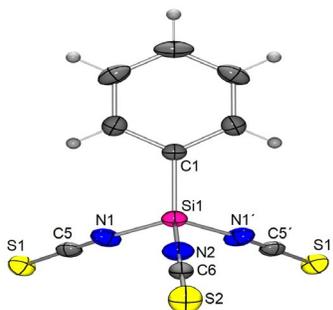


Figura 1. Diagrama ORTEP del precursor **2** mostrando las distancias de enlace en (Å) y ángulos de enlace ($^\circ$) selectos. Si1–N1 1.6962(17), Si1–N2 1.690(2), Si1–C1 1.831(3); C1–Si1–N1 110.87(7), C1–Si1–N2 113.66(11), N1–Si1–N1' 108.51(12). Transformación de simetría usada para generar los átomos equivalentes: $1+X, 3/2-Y, +Z$.

Los cristales adecuados para difracción de rayos X de los complejos **4** y **5** se obtuvieron directamente de reacción después de mezclar y calentar hasta obtener una disolución clara de precursor y ligante en

proporción 1:1 en acetonitrilo seco. En las Figuras 2 y 3 se muestran los diagramas ORTEP de los complejos **4** y **5** respectivamente. El complejo **4** cristalizó en el sistema triclínico y la esfera de coordinación del silicio se puede describir como una pirámide base cuadrada con un esqueleto de coordinación SiCO_2N_2 .

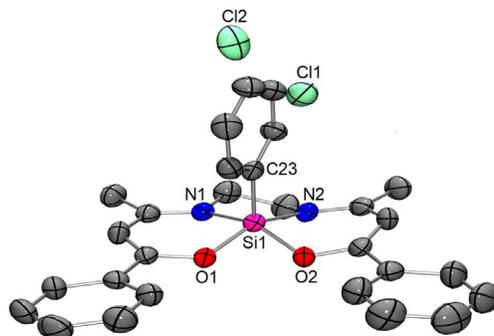


Figura 2. Diagrama ORTEP mostrando las distancias de enlace en (Å) y ángulos de enlace ($^\circ$) selectos del complejo **4**. Si1–O1 1.714(2), Si1–O2 1.739(2), Si1–N1 1.885(2), Si1–N2 1.851(3), Si1–C23 1.858(3); C23–Si1–O1 105.53(12), C23–Si1–O2 104.53(12), C23–Si1–N1 103.47(12), C23–Si1–N2 104.39(12), N1–Si1–N2 83.42(11), O1–Si1–O2 82.12(10), O1–Si1–N1 90.26(10), O2–Si1–N2 150.08(12), O1–Si1–N2 152.00(12), O2–Si1–N1 152.00(12). Se omiten los átomos de hidrógenos para mayor claridad de la estructura molecular.

El complejo **5** cristalizó en el sistema ortorrómbico con una geometría de coordinación del silicio que se puede describir como un sistema octaédrico ligeramente distorsionado y un esqueleto de coordinación de SiCN_3O_2 . El desplazamiento químico en ^{29}Si RMN en disolución de $\text{DMSO}-d_6$ del complejo **5** aparece a -165.8 ppm lo cual es consistente con un átomo de silicio hexacoordinado [6, 13] y está desplazado a campo alto mas de 77 ppm con respecto su precursor $\text{PhSi}(\text{NCS})_3$ (-88.5 ppm, CDCl_3).

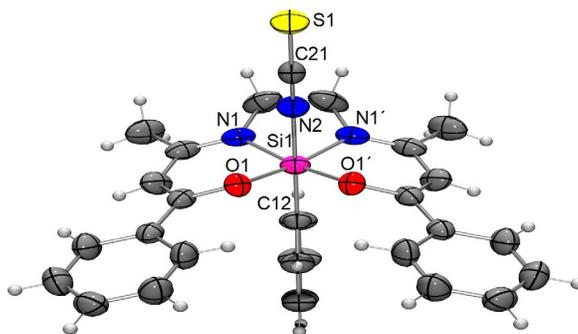


Figura 3. Diagrama ORTEP mostrando las distancias de enlace en (Å) y ángulos de enlace ($^\circ$) selectos del complejo **5**. Si1–O1 1.7503(14), Si1–N1 1.8908(18), Si1–N2 1.931(3), Si1–C12 1.929(3); C12–Si1–N2 179.74(12), O1–Si1–N1 171.39(8), N1–Si1–N2 85.78(8), O1–Si1–N2 85.84(7). Transformación de simetría usada para generar los átomos equivalentes: $1+X, 1/2-Y, +Z$.

CONCLUSIONES

En este trabajo se demostró que los precursores PhSiCl_3 (**1**) y $\text{PhSi}(\text{NCS})_3$ (**2**) tienen diferente reactividad frente a un ligante O,N,N,O donador tipo Salen (**3**). Al emplear **1** como precursor se obtiene un complejo catiónico de silicio(IV) pentacoordinado (**4**), mientras que el usar el precursor **2**, se obtiene un complejo neutro de silicio(IV) hexacoordinado (**5**). El análisis por difracción de rayos X de monocristal permitió comprobar las

estructuras cristalinas del precursor **2** y los dos nuevos complejos hipercoordinados de silicio (**4** y **5**). RMN de ^{29}Si en disolución permitió demostrar que el complejo **5** mantiene el átomo de silicio en estado hexacoordinado.

AGRADECIMIENTOS

JAGG agradece apoyo económico por la Universidad de Guanajuato a través del Programa Verano de la Investigación Científica 2018. GGG agradece apoyo financiero Proyecto DAIP-1,105/2016-2017. Se agradece apoyo al Laboratorio Nacional de Caracterización de Propiedades Físicoquímicas y Estructura Molecular (CONACYT-México, Project: 123732) y Laboratorio de Cristalografía-Difracción de Rayos X de Monocristal (CONACYT-INFR-2014-01-225496).

REFERENCIAS

1. Baus J.A. & Tacke R. Neutral six-coordinate bis(dithiocarbamato)silicon(IV) complexes with an SiCl_2S_4 skeleton. (2017). *Dalt. Trans.* 46(27), 8751-8755. doi:10.1039/C6DT03264H.
2. Fester G.W., Eckstein J., Gerlach D., Wagler J., Brendler E. & Kroke E. Reactions of hydridochlorosilanes with 2,2'-bipyridine and 1.10-phenanthroline: Complexation versus dismutation and metal-catalyst-free 1.4-hydrosilylation. (2010). *Inorg. Chem.* 49(6), 2667-2673. doi:10.1021/ic901620e.
3. Metz S., Burschka C., Platte D. & Tacke R. Pentacoordination of silicon by five different ligand atoms: Neutral silicon(IV) complexes with SiClSONC and SiISONC skeletons. (2007). *Angew. Chemie - Int. Ed.* 46(37), 7006-7009. doi:10.1002/anie.200700910.
4. Seiler O., Burschka C., Fischer M., Penka M. & Tacke R. Synthesis and Structural Characterization of Novel Neutral Hexacoordinate Silicon(IV) Complexes with SiO_2N_4 Skeletons Containing Cyanato-N or Thiocyanato-N Ligands. (2005) *Inorg. Chem.* 44(7), 2337-2346. doi:10.1021/ic0485211.
5. Portius P., Filippou A.C., Schnakenburg G., Davis M. & Wehrstedt K.D. Neutral lewis base adducts of silicon tetraazide. (2010) *Angew. Chemie- Int. Ed.* 49(43), 8013-8016. doi:10.1002/anie.201001826.
6. González-García G., Gutiérrez J.A., Álvarez E., López J.A. & Jiménez-Halla J.O.C. Synthesis, stereoisomerism and crystal structures of neutral hexacoordinate silicon(IV) complexes with Salen-O,N,N,O and thiocyanato-N ligands. (2015). *Inorganica Chim. Acta.* 428, 93-99. doi:10.1016/j.ica.2014.12.024.
7. Cota S, Beyer M, Bertermann R, et al. Neutral penta- And hexacoordinate silicon(IV) complexes containing two bidentate ligands derived from the α -amino acids (S)-alanine, (S)-phenylalanine, and (S)-tert-leucine. (2010). *Chem. - A Eur. J.* 16(22), 6582-6589. doi:10.1002/chem.201000294.
8. Dolomanov O. V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K. & Puschmann H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. (2009). 42, 339-341. doi:10.1107/S0021889808042726.
9. Sheldrick GM. SHELXT – Integrated space-group and crystal- structure determination. (2015). *Acta Crystallographica Section A.* A71, 3-8. doi:10.1107/S2053273314026370.
10. Sheldrick GM. Crystal structure refinement with SHELXL. (2015). *Acta Crystallographica Section C.* C71, 3-8. doi:10.1107/S2053229614024218.
11. Voronkov M.G. & Dolgov B.N. Isothiocyano-substituted silanes. (1954). *Zhurnal Obs Khimii.* 24, 1082-1087.
12. McCarthy P.J., Hovey R.J., Ueno K. & Martell A.E. Inner Complex Chelates. I. Analogs of Bisacetylacetonediimine and its Metal Chelates. (1955). *J. Am. Chem. Soc.* 77(22), 5820-5824. doi:10.1021/ja01627a011.
13. González-García G., Álvarez E., Marcos-Fernandez A. & Gutiérrez J.A. Hexacoordinated Oligosilanes from a Hexacoordinated Silicon(IV) Complex Containing an O,N,N,O Salen-type and Thiocyanato-N Ligands. (2009). *Inorg. Chem.* 48(9), 4231-4238. doi: 10.1021/ic8024364.