

a561472

UNIVERSIDAD AUTONOMA MADRID REGISTRO GENERAL
Entrada 01 PP. 20020001 2566 15/10/02 13:18:10

Q  
C/2935  
B



**FACULTAD DE CIENCIAS**  
**Dpto. de QUÍMICA INORGÁNICA**

***DERIVADOS ORGANOMETÁLICOS CON ACTIVIDAD REDOX  
FUNCIONALIZADOS CON VINILO: INCORPORACIÓN EN  
ESQUELETOS POLIFUNCIONALES BASADOS EN SILICIO***

**Eulalia Ramírez Oliva**  
**TESIS DOCTORAL**  
Madrid, Noviembre 2002

C/2435



FACULTAD DE CIENCIAS  
Dpto. de QUÍMICA INORGÁNICA

*DERIVADOS ORGANOMETÁLICOS CON ACTIVIDAD  
REDOX FUNCIONALIZADOS CON VINILO:  
INCORPORACIÓN EN ESQUELETOS POLIFUNCIONALES  
BASADOS EN SILICIO*

Reg. F. C 30319



**Eulalia Ramírez Oliva**

TESIS DOCTORAL

Madrid, Noviembre 2002

*A la memoria de mis Padres*

***Quisiera expresar mi agradecimiento :***

De manera muy especial a la Dra. Dña. Beatriz Alonso Garrido por su dirección e inapreciable ayuda, sin la cual no habría sido posible para la realización del presente trabajo de Tesis. Gracias Beatriz, por el tiempo que me has dedicado y por los conocimientos que me has transmitido.

A la Dra. Dña. Isabel Cuadrado Sánchez por su dirección, por haberme acogido en su grupo de investigación, así como por el apoyo recibido durante este tiempo.

A la Dra. Dña. Carmen M. Casado por estar siempre dispuesta a brindarme su ayuda, por el interés manifestado en el desarrollo de mi trabajo y por la simpatía que me ha demostrado.

Al Profesor D. Moisés Morán Horillo, Catedrático y Director del Departamento de Química Inorgánica de la U.A.M. por las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo.

Al Profesor D. José Losada del Barrio, Catedrático de la E.T.S.I.I. de Madrid por la colaboración prestada en los estudios electroquímicos.

Al Dr. Jorge Cervantes Jáuregui, Profesor de la Universidad de Guanajuato, México, por haberme iniciado en el interesante mundo de la investigación e impulsado a emprender esta meta.

Este trabajo ha sido financiado por la Dirección General de Investigación Científica y Técnica, proyectos BQU2001-0210 y PB97-0001, así como por la Comunidad de Madrid, proyecto 0TM-0001.

A mis compañeros de laboratorio: Blanca González, Raúl, Magdalena, Blanca de Juan y Belén, gracias por haber contribuido a crear un agradable ambiente de trabajo, por su amistad, por haber acudido en mi ayuda cuando la he pedido. Ha sido un placer trabajar juntos y siempre guardaré un grato recuerdo de vosotros.

A Juan Núñez Cacho, con quién inicié los cursos de doctorado, y tuve la suerte de compartir durante un tiempo el laboratorio, quién siempre me infundió ánimo cuando más lo necesitaba. Gracias Juan, por ser mi amigo.

A la Subsecretaría de Educación Superior e Investigación Científica de la Secretaría de Educación Pública de México – Fideicomiso PROMEP, por haber financiado mis estudios de Doctorado en la Universidad Autónoma de Madrid a través de la Beca PROMEP.

A la Universidad de Guanajuato (México) por el apoyo Institucional para el otorgamiento de la Beca PROMEP.

## ÍNDICE

<b>Capítulo I.- INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>I.1.- Introducción.....</b>	<b>3</b>
<b>I.2.- Objetivos y distribución de la Memoria.....</b>	<b>7</b>
<b>I.3.- Reacciones de hidrosililación.....</b>	<b>14</b>
<b>I.4.- Bibliografía.....</b>	<b>21</b>
<b>Capítulo II.- MACROMOLÉCULAS QUE CONTIENEN EL FRAGMENTO ORGANOMETÁLICO (<math>\eta^5</math>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe(CO)<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> ...</b>	<b>25</b>
<b>II.1.- Introducción y antecedentes .....</b>	<b>27</b>
<b>II.2.- Consideraciones Previas .....</b>	<b>37</b>
<b>II.3.-Estudio Preparativo .....</b>	<b>43</b>
II.3.1.- Síntesis de ( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Fe(CO) <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> .....	45
II.3.2.- Incorporación a esqueletos basados en silicio.....	49
<b>II.4- Caracterización Estructural .....</b>	<b>55</b>
II.4.1.- Espectroscopia Infrarroja.....	55
II.4.2.- Espectroscopia de RMN ( <sup>1</sup> H, <sup>13</sup> C y <sup>29</sup> Si).....	57
II.4.3- Espectrometría de Masas.....	64
<b>II.5.- Estudio Electroquímico.....</b>	<b>69</b>
II.5.1.- Consideraciones Generales.....	69
II.5.2.- Estudio en Disolución.....	72
<b>II.6.- Parte Experimental.....</b>	<b>77</b>
Síntesis de ( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Fe(CO) <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> (1).....	77
Síntesis de (2).....	78
Síntesis de (4).....	80
Síntesis de (5).....	81
<b>II.7.- Bibliografía.....</b>	<b>83</b>

**Capítulo III.- MACROMOLÉCULAS QUE CONTIENEN  
EL FRAGMENTO ORGANOMETÁLICO**

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\mu\text{-CO})(\text{CO})]_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ .....	87
<b>III.1.- Introducción y Antecedentes.....</b>	<b>89</b>
<b>III.2.- Consideraciones Previas.....</b>	<b>99</b>
<b>III.3.- Estudio Preparativo.....</b>	<b>101</b>
III.3.1.- Síntesis del ligando bis (ciclopentadieno)	
$\mu\text{-}\{(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)\}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ .....	101
III.3.2.- Síntesis del dímero	
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\mu\text{-CO})(\text{CO})]_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ .....	102
III.3.3.- Síntesis del derivado	
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{FeI}(\text{CO})_2]_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ .....	104
<b>III.4.- Estudio Estructural.....</b>	<b>107</b>
III.4.1.- Espectroscopia Infrarroja .....	107
II.4.1.1- Isomería cis-trans.....	110
III.4.2.- Espectroscopia de RMN ( $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ y $^{29}\text{Si}$ ).....	116
III.4.3- Espectrometría de Masas.....	125
<b>III.5.- Estudio Electroquímico.....</b>	<b>129</b>
III.5.1.- Electroquímica en $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .....	130
III.5.2.- Electroquímica en $\text{CH}_3\text{CN}$ .....	133
III.5.3.- Electroquímica en THF.....	138
<b>III.6.- Parte Experimental.....</b>	<b>143</b>
Síntesis de $\mu\text{-}\{\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2\}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ( <b>6</b> ).....	143
Síntesis de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\mu\text{-CO})(\text{CO})]_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ ( <b>7</b> ).....	143
Síntesis de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{FeI}(\text{CO})]_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ ( <b>8</b> ).....	144
<b>III.7.- Bibliografía.....</b>	<b>147</b>

**Capítulo IV.- MACROMOLÉCULAS QUE CONTIENEN EL  
FRAGMENTO ORGANOMETÁLICO**

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ .....	153
<b>IV.1.- Introducción y Antecedentes .....</b>	<b>155</b>
<b>IV.2.- Consideraciones previas.....</b>	<b>165</b>
<b>IV.3.- Estudio Preparativo.....</b>	<b>169</b>
IV.3.1- Síntesis del fragmento organometálico	
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ .....	171
IV.3.2.- Incorporación a esqueletos basados en silicio.....	174
<b>IV.4.- Caracterización Estructural.....</b>	<b>179</b>
IV.4.1.- Espectroscopia Infrarroja.....	179
IV.4.2.- Espectroscopia de RMN ( $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ y $^{29}\text{Si}$ ).....	181
IV.4.3.- Espectrometría de masas.....	193
IV.4.4.- Difracción de Rayos-X.....	196
<b>IV.5.- Estudio Electroquímico.....</b>	<b>201</b>
IV.5.1.- Estudio en disolución.....	202
IV.5.2.- Estudio sobre superficies electródicas.....	215
IV.5.3.- Aplicación como sensores electroquímicos.....	231
<b>IV.6.- Parte Experimental.....</b>	<b>245</b>
Síntesis de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ ( <b>9</b> ).....	245
Síntesis de ( <b>10</b> ).....	246
Síntesis de ( <b>11</b> ).....	247
Síntesis de ( <b>12</b> ).....	248
Síntesis de ( <b>13</b> ).....	249
Síntesis de ( <b>14</b> ).....	250
<b>IV.7.- Bibliografía.....</b>	<b>251</b>



**Capítulo V.- CONCLUSIONES.....261**

**Apéndice.- CONDICIONES GENERALES DE TRABAJO.....267**

**Técnicas utilizadas para la caracterización de los compuestos.....269**

**Productos comerciales.....275**

**Productos de partida empleados.....276**

***CAPÍTULO I.- INTRODUCCIÓN***

## I.1.- Introducción

Dos de las principales líneas de trabajo en nuestro grupo de investigación en los últimos años consisten en la síntesis, caracterización estructural y estudio del comportamiento redox de **polímeros y dendrímeros organometálicos**.

Los estudios más recientes se centran en las macromoléculas dendríticas organometálicas.<sup>1</sup> Hasta ahora se han preparado una gran variedad de familias de dendrímeros organometálicos crecidos a partir de derivados de silicio<sup>2</sup> y de diaminobutano<sup>3</sup>, funcionalizados en la superficie con diferentes fragmentos organometálicos, siendo los más numerosos aquellos que contienen ferroceno.<sup>4</sup>

Los dendrímeros o moléculas dendríticas (también llamados árboles moleculares o moléculas en cascada) son un nuevo tipo de macromoléculas tridimensionales, que se caracterizan por presentar una arquitectura regular bien definida y altamente ramificada. El diseño y síntesis de este nuevo e interesante tipo de macromoléculas, que exhiben una combinación única de propiedades físicas y químicas, constituye un nuevo campo de investigación<sup>5</sup> que está experimentando un importante crecimiento en los últimos años<sup>6</sup>, y que ha generado un interés creciente no solo en Química Orgánica, Química Inorgánica, Química Supramolecular, Polímeros, y Ciencias de los Materiales, sino también muy recientemente en Biología y Medicina.

A diferencia de los polímeros, los dendrímeros son macromoléculas con *un número controlado de ramas, estructura ampliamente ordenada, y mono dispersos*, es decir que todas las ramas tienen el mismo peso molecular, estructura y dimensiones. Este control preciso de su estructura tridimensional es prácticamente imposible de lograr en los polímeros convencionales.

Parte del interés en preparar estos sistemas dendríticos surge como continuación de estudios anteriores llevados a cabo en nuestro laboratorio, sobre polímeros y derivados multinucleares organometálicos<sup>7</sup>, y en particular debido a nuestro interés en comprender la relación entre la estructura y las propiedades redox de distintos tipos de materiales funcionalizados con unidades organometálicas.<sup>8</sup>

Como ya hemos señalado, otra de las principales líneas de trabajo de nuestro grupo, ha sido la preparación y caracterización de polímeros organometálicos basados en organosiloxanos. Nuestro interés en obtener y caracterizar este tipo de polímeros, se fundamenta en las propiedades únicas que presentan los poliorganosiloxanos, que no se dan en otros tipos de polímeros inorgánicos, y que son consecuencia de las características estructurales de las unidades -Si-O-Si que constituyen sus esqueletos poliméricos.

En efecto, se trata de soportes extraordinariamente flexibles, con pequeñas barreras energéticas frente a la rotación, lo que permite posibles redistribuciones espaciales. Asimismo, poseen una alta estabilidad térmica que es consecuencia de la gran fortaleza de los enlaces Si-O, que a su vez puede ser modificada en función del tipo de sustituyentes unidos al átomo de silicio.

Presentan además, una considerable utilidad frente a la oxidación y a la degradación causada por la luz UV, y también acusada permeabilidad a los gases, se trata asimismo, de sustancias hidrófobas y biológicamente inertes. Por todas estas características los polisiloxanos han demostrado presentar importantes aplicaciones tecnológicas.

Concretamente, los polímeros basados en ferroceno presentan gran interés para la modificación química de electrodos, como biosensores y mediadores de electrodos, y también como materiales para la construcción de dispositivos electrónicos y de sistemas con propiedades ópticas no lineales.

Teniendo en cuenta la amplia y variada química de los metales de transición, la posibilidad de variar el carácter  $\sigma$  o  $\pi$  del enlace metal-carbono, la flexibilidad en los índices de coordinación, así como la amplia y variada gama de estados de oxidación que exhiben dichos metales, es evidente que la incorporación de unidades organometálicas en estructuras dendríticas y poliméricas representa un reto estimulante, tanto para el campo de los dendrímeros y de los polímeros como para el de los compuestos organometálicos.

Sobre la base de lo que acabamos de exponer, con esta Tesis Doctoral hemos continuado los estudios anteriores llevados a cabo en nuestro laboratorio sobre polímeros y dendrímeros organometálicos, y además hemos comenzado una nueva línea de investigación que consiste en la preparación y estudio de las propiedades de un nuevo tipo de nanoestructuras macromoleculares: polímeros dendronizados.<sup>9</sup> Para ello, serán sintetizados fragmentos organometálicos funcionalizados con un único grupo reactivo, situado en el punto focal, que serán incorporados en polímeros multifuncionales, en concreto en esqueletos de polisiloxanos.

Para la preparación de estas nuevas estructuras podrán ser utilizadas dos vías alternativas de síntesis, que se muestran en la Figura I.1.

- Ruta A: La primera de ellas requiere preparar previamente fragmentos organometálicos de diferentes generaciones y que

contengan un solo grupo reactivo situado en la posición focal, es decir que pueden ser considerados como “monómeros dendríticos”. De esta forma, podrán ser enlazados posteriormente a cadenas poliméricas lineales, que a su vez también estén funcionalizadas con grupos reactivos.

- Ruta B: Una segunda alternativa consiste en polimerizar dichos fragmentos organometálicos ya sea por vía química o electroquímica.

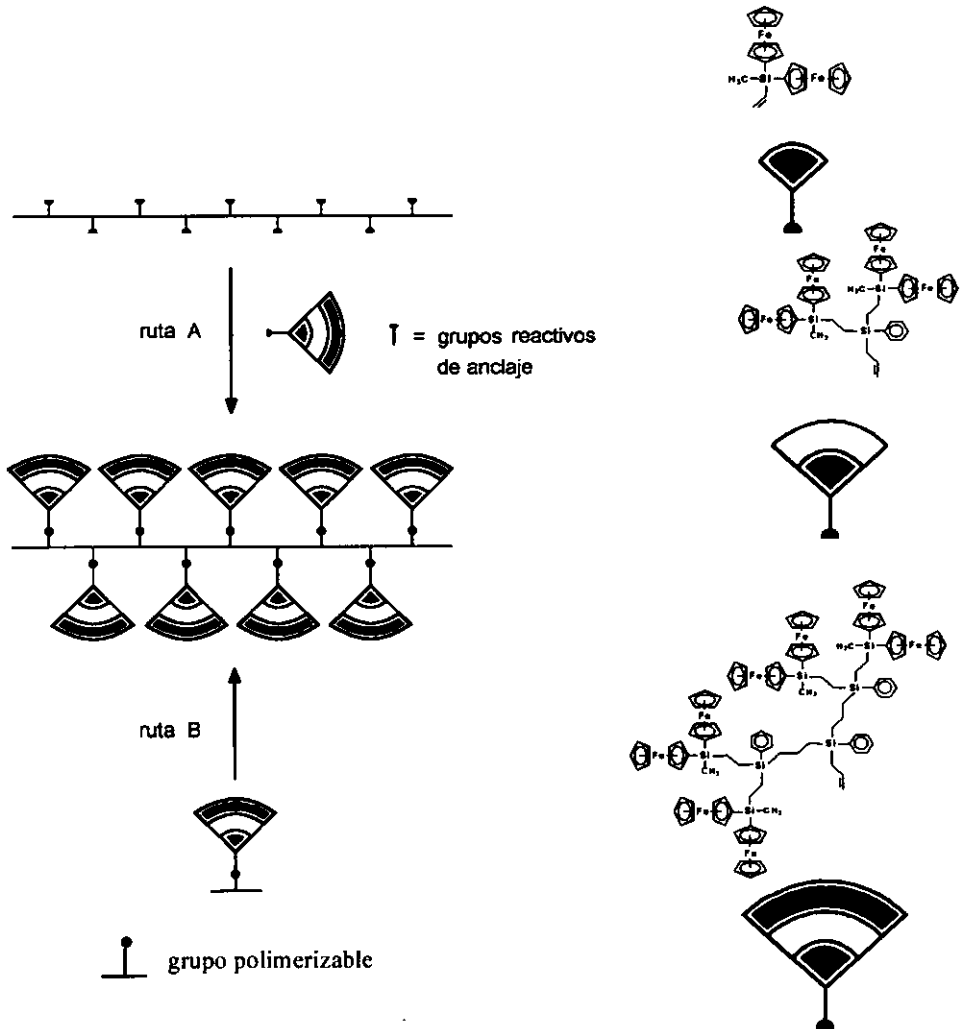
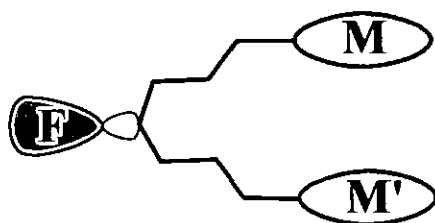


Figura I.1

Por otro lado, es evidente que la presencia simultánea de más de una unidad redox activa en un mismo compuesto, es de gran interés, no sólo porque constituye un verdadero reto de síntesis, pero sobre todo de cara a futuras aplicaciones.



**M ó M' = Grupo Organometálico**  
**F = Grupo Reactivo Focal**

En este sentido, se sintetizarán primero fragmentos organometálicos que contienen ya los grupos bimetálicos y posteriormente se unirán mediante el grupo focal reactivo al núcleo de crecimiento multidireccional adecuadamente funcionalizado.

## I.2.- Objetivos y distribución de la Memoria

Considerando lo expuesto anteriormente, en este trabajo de Tesis Doctoral nos propusimos sintetizar y caracterizar nuevas macromoléculas organometálicas que contengan en su estructura fragmentos organometálicos bimetálicos que presenten actividad redox.

Concretamente, el *primer objetivo* lo constituye la síntesis de unidades o fragmentos organometálicos que contengan un único grupo funcional reactivo

situado en la posición focal, gracias al cual podrán ser incorporados a núcleos polifuncionales.

Pretendíamos además que todos los fragmentos organometálicos tuvieran en su estructura centros metálicos redox activos de hierro. En concreto hemos elegido cuatro fragmentos organometálicos diferentes:

- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2$  (**1**), con *enlace directo Si-Fe*
- $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2]\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$  (**6**), con *enlace Fe-Fe*
- $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{I})(\text{CO})_2]_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$  (**7**), con *enlace Cp-Fe*
- $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$  (**8**), con *enlace Cp-Fe-Cp (metalloceno)*.

Como podremos comprobar, se observan notables diferencias en la estabilidad, reactividad y otras propiedades químicas (por ejemplo comportamiento redox) de estos fragmentos.

Dado que estos derivados poseen todos un enlace C=C en el punto focal será posible introducirlos mediante reacciones de hidrosililación, en esqueletos polifuncionales (funcionalizados con grupos Si-H) basados en silicio, lineales, cíclicos, poliédricos, poliméricos y dendríticos, constituyendo éste nuestro *segundo objetivo*.

En concreto, pensamos utilizar núcleos centrales polifuncionales con diferente direccionalidad y topología, tales como los que se indican en la Figura I.2:



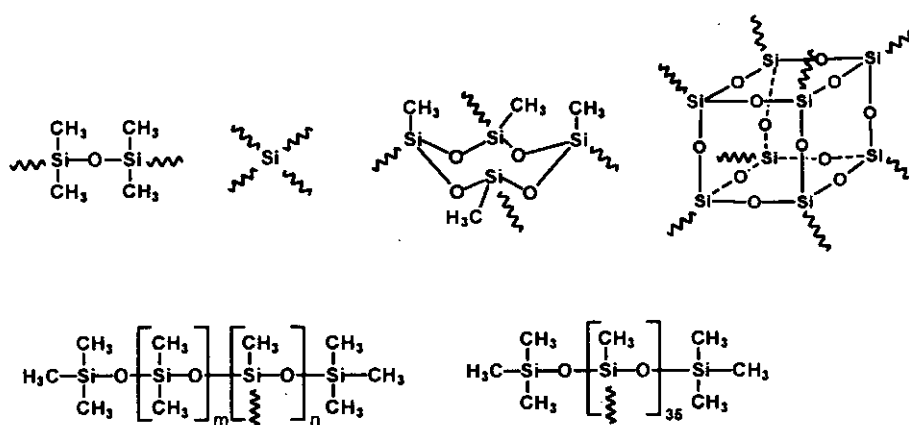


Figura 1.2

Núcleos bidireccionales, tetradireccionales, silsesquioxanos cúbicos octadireccionales y poliméricos.

La importancia de estos compuestos de silicio radica en las propiedades que presentan, que son consecuencia de las características estructurales y de la gran fortaleza de los enlaces  $\text{-Si-O-Si-}$  entre las que podemos destacar las siguientes:

- Alta estabilidad química y termooxidativa.
- Se pueden multifuncionalizar con gran variedad de sustituyentes, algunos de potencial actividad catalítica.
- Presentan propiedades esteroquímicas que pueden ser controladas y modificadas.
- Son susceptibles de modificaciones estructurales sistemáticas sencillas.
- Relativa facilidad en sus procesos de síntesis.

Todas estas características, los convierten en candidatos idóneos para ser utilizados como estructuras base en sistemas catalíticos multifuncionales, estéricamente controlados.

Como vemos, uno de los núcleos elegidos, ha sido el silsesquioxano cúbico,  $[\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ . Los silsesquioxanos constituyen una clase interesante y compleja de derivados tridimensionales de silicio, estructuralmente bien definidos, y que poseen un importante interés teórico y práctico.<sup>10</sup>

En los últimos años, los silsesquioxanos poliédricos en general, y sobre todo los octámeros, han despertado gran interés en áreas muy diferentes de la química.

Así por ejemplo, los octasilsesquioxanos han empezado a utilizarse como unidades base para construir bloques moleculares, en la preparación de materiales cerámicos,<sup>11</sup> y de nuevos derivados organosilíceos polímeros.<sup>12</sup> Se han llegado a preparar metalasilsesquioxanos,<sup>12</sup> lo que sin duda tendrá importantes implicaciones en la química de las superficies de sílice.

Destaca también su utilización en la preparación de un nuevo tipo de cristales líquidos con cadenas laterales, que son el resultado de la combinación de mesógenos y silsesquioxanos esféricos.<sup>13</sup>

Por otra parte, la estructura altamente simétrica de los octasilsesquioxanos  $\text{X}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ , hace que algunos de estos derivados sean especialmente atractivos como compuestos modelo para espectroscopía vibracional (IR y Raman)<sup>14</sup>, y para el estudio de sus estructuras electrónicas, dado que en estos silsesquioxanos octanucleares, la reactividad está dictada por la estructura rígida de la agrupación  $\text{Si}_8\text{O}_{12}$ .<sup>15</sup>

Tanto los policarbosilanos como los siloxanos son moléculas cinética y termodinámicamente muy estables y compatibles con muchos reactivos, lo que posibilita la posterior modificación de la superficie externa con unidades organometálicas.

El *tercer objetivo* de este trabajo de investigación, lo constituye el análisis del comportamiento electroquímico de los fragmentos organometálicos y de los compuestos multimetálicos sintetizados.

Como veremos, los compuestos sintetizados presentan notables diferencias en su comportamiento electroquímico. Mientras que los fragmentos (1), (7) y (8) sufren procesos redox irreversibles, el comportamiento del fragmento organometálico (9) es totalmente diferente, ya que se trata de sistemas redox reversibles, constituidos por unidades ferrocenilo situadas muy próximas en las macromoléculas, enlazadas por puentes que puedan actuar como hilos moleculares entre los metales de transición. Esta situación permite establecer comunicación electrónica entre los centros metálicos.<sup>2d</sup>

Además y en particular para los compuestos funcionalizados con el fragmento organometálico (9), se estudiará su comportamiento electroquímico sobre superficies electródicas.

Por último, el *cuarto objetivo* que nos planteamos alcanzar consistió en estudiar la aplicación práctica de nuestros compuestos multimetálicos funcionalizados, como mediadores de transferencia electrónica en biosensores enzimáticos.

## Distribución de la Memoria

La Memoria consta de cinco capítulos cuya distribución de contenidos se detalla a continuación:

- ✓ En el Capítulo I además de la introducción y objetivos del trabajo de investigación, se describen algunas generalidades sobre las reacciones de hidrosililación.
- ✓ En el Capítulo II se describe la síntesis del fragmento organometálico (1), que posee enlace directo Si-Fe, así como su incorporación en esqueletos polifuncionales basados en silicio. A continuación, se describe el estudio estructural, así como el estudio electroquímico efectuado.
- ✓ En el Capítulo III se describe la síntesis del ligando bisciclopentadieno (7) así como la síntesis del dímero de hierro (8) y el derivado de yodo (9). Asimismo, también se describe el estudio estructural de los compuestos obtenidos, y el estudio electroquímico del dímero de hierro.
- ✓ En el Capítulo IV se describe la síntesis del fragmento organometálico (9), que presenta dos unidades ferroceno unidas por un átomo puente de silicio, así como su incorporación en esqueletos polifuncionales basados en silicio. Asimismo, se describen el comportamiento estructural, estudio electroquímico en disolución y sobre superficies electródicas, de los compuestos obtenidos, así como, sus aplicaciones como biosensores amperométricos.
- ✓ En el Capítulo V se resumen las conclusiones más importantes que se pueden extraer de los resultados encontrados en el desarrollo del trabajo realizado en esta Memoria.

- ✓ En un Apéndice final se describen las condiciones generales de trabajo, las técnicas estructurales y analíticas utilizadas y los reactivos empleados en el trabajo de Tesis.

Cada Capítulo se inicia con una introducción en la que se comentan los antecedentes bibliográficos que ayudarán a situar el tema objeto de estudio. A continuación se incluyen unas consideraciones previas y se describe el estudio preparativo de los nuevos compuestos sintetizados. Posteriormente, se lleva a cabo el estudio estructural y electroquímico de los mismos y la interpretación de los datos obtenidos de la aplicación de las distintas técnicas de análisis, y finalmente se incluye la parte experimental donde se encuentra detallada la descripción de las preparaciones.

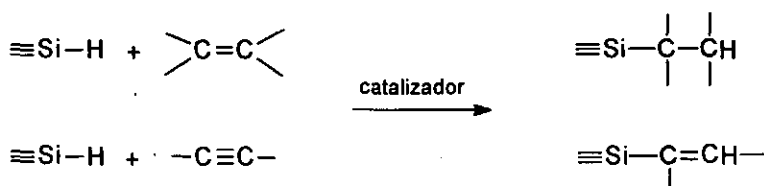
Las referencias bibliográficas utilizadas en la elaboración de cada capítulo de la Memoria se encuentran al final del mismo.

### I.3.- Reacciones de Hidrosililación

Antes de comenzar a describir los diferentes pasos llevados a cabo para la preparación de los nuevos compuestos mutimetálicos de silicio, hemos considerado interesante comentar brevemente la reacción que hemos empleado de forma sistemática para la incorporación de los fragmentos organometálicos, en los núcleos polifuncionales de distinta naturaleza basados en silicio.

Hidrosililación es el término que describe, en general, las reacciones de adición de hidruros de silicio (también llamados hidrosilanos) a enlaces múltiples como carbono-carbono, carbono-nitrógeno, carbono-oxígeno, etc.

De entre estas posibles adiciones de hidruros de silicio, la más interesante, y por tanto la más estudiada, es sin duda la adición oxidativa a enlaces múltiples carbono-carbono.<sup>17-20</sup>



Esquema I.1

El primer ejemplo de este tipo de reacción fue descrito en el año 1947, y desde entonces se ha constituido como el método más importante y más conveniente para formar enlaces Si-C, tanto en el laboratorio como a nivel industrial.

La gran utilidad de la hidrosililación se debe a que estas reacciones permiten la introducción en el átomo de silicio de radicales o fragmentos orgánicos

con grupos funcionales reactivos, proceso que con frecuencia no se puede lograr mediante simples procedimientos organometálicos.<sup>19</sup>

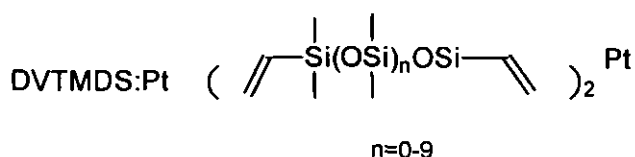
Han sido precisamente este tipo de hidrosililaciones las que hemos utilizado en ese Trabajo de Investigación, como una de las herramientas químicas clave para llevar a cabo la incorporación de los diferentes fragmentos organometálicos sintetizados.

Inicialmente, las adiciones de enlaces Si-H a compuestos insaturados se efectuaban a altas temperaturas ( $> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) en ausencia de catalizador, o bien eran iniciadas mediante luz UV, irradiaciones- $\gamma$  o descargas eléctricas y también en presencia de otros catalizadores de radicales libres como peróxidos. A partir de 1957, empezaron a utilizarse con buenos resultados catalizadores formados por complejos metálicos, sobre todo de platino y otros metales de transición como Rh, Ni y Pd.

Entre el gran número de catalizadores empleados para la hidrosililación de olefinas, los más eficientes son aquellos que contienen complejos de platino, en particular el catalizador de Speier,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  y el catalizador de segunda generación, catalizador de Karstedt, los cuales se utilizan ampliamente en procesos comerciales.

En estudios llevados a cabo en nuestro grupo sobre reacciones de hidrosililación,<sup>8b</sup> se han ensayado estos dos catalizadores: el *catalizador de Speier* (ácido hexacloroplatínico,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , en disolución de isopropanol), y el *catalizador de Karstedt*, éste último ha demostrado ser más eficiente, requiere condiciones de reacción más suaves y reduce la posibilidad de formación de subproductos.

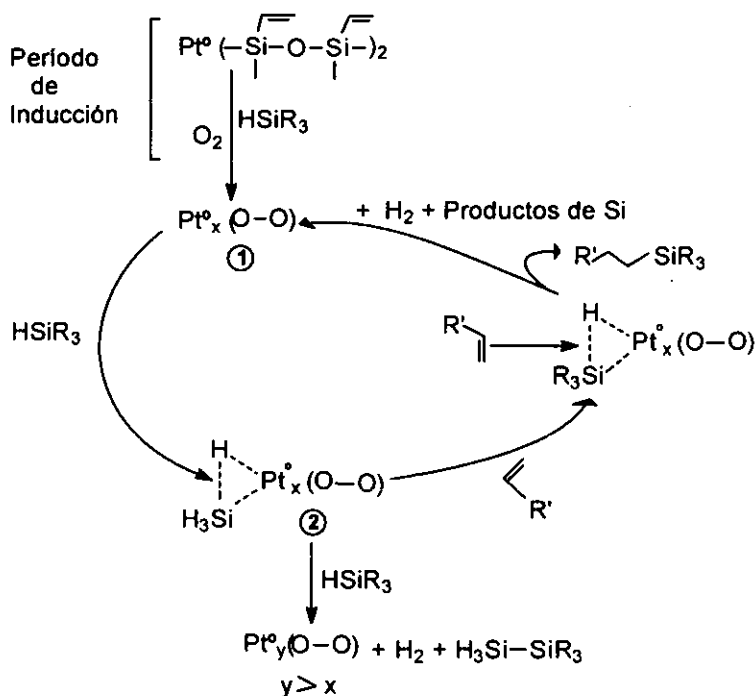
Por ello, como catalizador en todas las hidrosililaciones hemos empleado el *Catalizador de Karstedt*,<sup>21</sup> complejo diviniltetrametildisiloxano Pt(0) en xileno, (DVTMDS:Pt), que demostró ser más eficiente en las hidrosililaciones estudiadas, ya que en su presencia las reacciones tienen lugar en condiciones más suaves y sin formación de subproductos. A pesar de tratarse de un catalizador patentado en el año 1973, su uso no comenzó a generalizarse hasta aproximadamente 1990. Se obtiene por tratamiento térmico de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  con diviniltetrametildisiloxano, resultando una mezcla que responde a la siguiente formulación, cuyo principal componente es la especie con  $n = 0$ .



En la década de 1980 se propuso un mecanismo basado en la formación de coloides, como especies activas en las reacciones de hidrosililación<sup>18, 22, 23, 24</sup> De acuerdo a esta propuesta, el período de inducción se atribuye a la formación de especies coloidales, las cuales son responsables del color de las partículas. Además, durante el período de inducción, las especies de platino se reducen con el hidrosilano a especies coloidales que son estabilizadas por el oxígeno. Los coloides de platino entonces reaccionan con el hidrosilano para formar especies de platino mediante enlace tres centros dos electrones. En la etapa subsiguiente, la olefina se adiciona al hidrosilano coordinado, para formar los productos de hidrosililación.



Resumiendo, en presencia del *catalizador de Karstedt*,<sup>26, 27, 28</sup> los procesos de hidrosililación consisten en reacciones homogéneas catalizadas en realidad por coloides de Pt,<sup>18, 24-26</sup> para las cuales N. Lewis ha propuesto el siguiente mecanismo<sup>25</sup>:



Se trata de un mecanismo que incluye las siguientes etapas:

- ✓ Formación de Pt coloidal, ( $\text{Pt}_x^0 (\text{O}-\text{O})$  n°1 en el esquema), durante el período de inducción.
- ✓ La reacción del hidrosilano precede al ataque de la olefina.
- ✓ Enlace del  $\text{O}_2$  a la especie activa del catalizador.

Es importante destacar la importancia que poseen los efectos estéricos y electrónicos, tanto del silano como del vinilo, en las reacciones de hidrosililación.

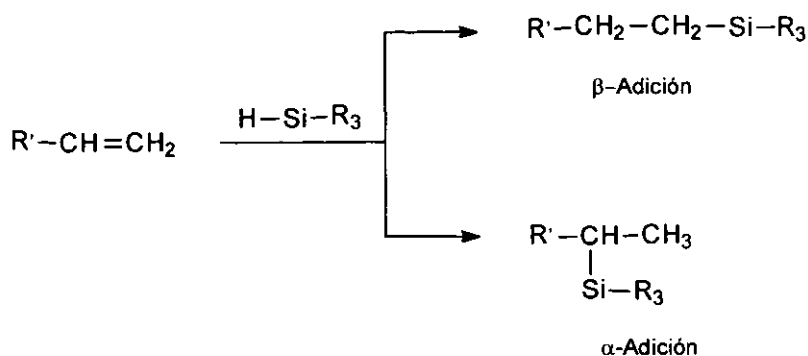
Recientes estudios muestran que la presencia de sustituyentes aceptores de electrones unidos al átomo de silicio del grupo SiH incrementa considerablemente la velocidad de la reacción de hidrosililación<sup>27, 28</sup>. En este sentido, los valores de la frecuencia de vibración  $\nu(\text{SiH})$  en IR de los silanos utilizados puede ser empleada como una medida para evaluar la electronegatividad del silano.<sup>7</sup> Podemos anticipar que los diferentes hidrosilanos seleccionados para llevar a cabo las reacciones estudiadas, con valores de  $\nu(\text{SiH})$  en el rango de 2160-2220  $\text{cm}^{-1}$ , presentan entornos electrónicos alrededor de los centros reactivos de silicio apropiados para la hidrosililación.

Por lo que se refiere a los efectos electrónicos de los grupos vinilo o alilo, las reacciones están más favorecidas para aquellas olefinas que contengan grupos donadores.<sup>27, 28</sup>

Por otra parte, uno de los problemas que consideramos de fundamental importancia a la hora de llevar a cabo la hidrosililación de una olefina asimétrica, con objeto de utilizar estas reacciones, es controlar la regioselectividad de la adición del grupo Si-H.

En la reacción de una olefina terminal  $\text{R}'\text{-CH}=\text{CH}_2$  con un silano  $\text{R}_3\text{SiH}$ , se pueden formar tanto el aducto  $\alpha$ ,  $\text{R}_3\text{SiCH}(\text{R}')\text{CH}_3$ , como el aducto  $\beta$ ,  $\text{R}_3\text{SiCH}_2\text{-CH}_2\text{R}'$ , procedente de la reacción anti-Markovnikov, más favorecida (Esquema I.2).

En nuestro caso el producto deseado en todas las reacciones de hidrosililación es el aducto  $\beta$ , ya que proporcionará cadenas de mayor longitud al esqueleto de siloxano.

**Esquema I.2**

Podemos anticipar sin embargo, que de acuerdo a los datos espectroscópicos, el aducto  $\beta$  ha sido obtenido de forma mayoritaria en todas las hidrosililaciones realizadas (del aducto  $\alpha$  se han observado únicamente trazas en algunos casos).

Han sido precisamente este tipo de hidrosililaciones las que se han utilizado en este trabajo, como uno de los pasos clave para llevar a cabo la síntesis de los nuevos compuestos multimetálicos.

Las ventajas de usar las reacciones de hidrosililación han sido los altos rendimientos, y la posibilidad de controlar y minimizar las reacciones secundarias, resultando por ello un buen método si las condiciones son convenientemente seleccionadas.

Como veremos, esta vía de síntesis nos ha permitido obtener un variado grupo de nuevos compuestos organometálicos, basados en esqueletos de silicio de distinta naturaleza y topología; lineales, cíclicos, dendríticos, cúbicos y poliméricos.

**I.4.- Bibliografía**

- 1 I. Cuadrado, M. Morán, C. M. Casado, B. Alonso, J. Losada. *Coord. Chem. Rev.* (1999), **193-195**, 395.
- 2 (a) B. Alonso, I. Cuadrado, M. Morán, J. Losada. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994), 2575. (b) F. Lobete, I. Cuadrado, C. M. Casado, B. Alonso, M. Morán, J. Losada. *J. Organomet. Chem.* (1996), **509**, 109. (c) I. Cuadrado, M. Morán, A. Moya, C. M. Casado, M. Barranco, B. Alonso. *Inorg. Chim. Acta.* (1996), **251**, 5. (d) I. Cuadrado, C. M. Casado, B. Alonso, M. Morán, J. Losada, V. Belsky. *J. Am. Chem. Soc.* (1997), **119**, 7613. (e) C.M. Casado, I. Cuadrado, M. Morán, B. Alonso, M. Barranco, J. Losada, *Appl. Organomet. Chem.* (1999) **13**, 245.
- 3 (a) I. Cuadrado, M. Morán, C. M. Casado, B. Alonso, F. Lobete, B. García, M. Ibañeta, J. Losada. *Organometallics.* (1996), **15**, 5278. (b) C.M. Casado, B. González, I. Cuadrado, B. Alonso, M. Morán, J. Losada, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (2000) **39**, 2135. (c) B. Alonso, C.M. Casado, I. Cuadrado, M. Morán, A. E. Kaifer. *Chem. Commun.* (2002), 1778.
- 4 B. Alonso, Dendrímeros organometálicos de ferroceno. Tesis Doctoral Madrid octubre 1997.
- 5 Los primeros trabajos sobre dendrímeros aparecieron en el año 1992(a) H. B. Meikelburger, W. Jaworek and F. Vögtle, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, (1992), **31**, 1571 (b) D. D. Tomalia, A. M. Naylor and W. A. Goddard, III, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, (1990), **29**, 138; (c) I. Gitsov, K. L. Wooley and J. M. J. Frechet, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1992), **31**, 1200; (d) G. R. Newkome and C. N. Moorefield, in *Advances in Dendritic Macromolecules*, ed. G. R. Newkome, JAI Press, Greenwich, Connecticut, 1994.

- 6 Dendrimers and Dendrons: Concepts, Synthesis, Applications G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, , VCH, Weinheim, 2001.
- 7 (a) C. M. Casado, I. Cuadrado, M. Morán , B. Alonso, F. Lobete, J. Losada. *Organometallics*. (1995), **14**, 2618. (b) C. M. Casado, M. Morán, J. Losada, I. Cuadrado. *Inorg. Chem.* (1995), **34**, 1668 y referencias citadas.(c) Morán, M.; Cuadrado, I.; Pascual, C.; Casado, C. M.; Losada, J. *Organometallics* (1992), 1210. (d) Morán, M.; Cuadrado, I.; Pascual, C.; Losada, J. *Organometallics* (1993), **12**, 811.
- 8 (a) C. M. Casado, I. Cuadrado, M. Morán , B. Alonso, B. García, B. González, J. Losada. *Coord. Chem. Rev.* (1999), **185-186**, 53. (b) Carmen M. Casado, *Ferrocenil y Cobaltocenil Poliorganosiloxanos Lineales, Cíclicos y Poliédricos. Síntesis, Caracterización y Propiedades Redox*. Tesis Doctoral, Madrid 1993.
- 9 B. Alonso, B. González, B. García, E. Ramírez-Oliva, M. Zamora, C. M. Casado, I. Cuadrado. *J. Organomet. Chem.* (2001), **639**, 652.
- 10 M. G. Voronkov, V. I. Lavrent'yev. *Top Curr.* (1982), **102**, 199.
- 11 V. W. Day, W. G. Klemperer, V. V. Mainz, D. M. Millar. *J. Am. Chem. Soc.* (1985), **107**, 8262.
- 12 D. Hoebel, I. Fitsh, D. Z. Heidemann. *Anorg. Allg. Chem.*, (1991), **592**, 207.
- 13 F. J. Feher, R. L. Blanski. *Organometallics* (1993), **12**, 958.
- 14 F. H. Kreuzer, E. Maurer, P. Spes. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* (1991), **50**, 215.
- 15 (a) P. Bornhauser, G. Calzaferri. *Spectrochim. Acta, Part A* (1990), **46**, 1045. (b) P, Bärtsch, P. Bornhauser, H. Bürgy, G. Calzaferri. *Spectrochim. Acta, Part A* (1991), **47 A**, 1627.
- 16 G. Calzaferri, R. H. Haffman. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1991), 917.

- 17 B. Marciniac, J. Gulinski, W. Urbaniak, Z. W. Kornetka. "Comprehensive Handbook on Hydrosilylation". Marciniac Ed.; Pergamon: Oxford, 1992.
- 18 L.N. Lewis, N. Lewis, R.J. Uriarte. En "Homogeneous Transition Metal Catalyzed Reactions", Moser, W. R., Slocum, D. W. Eds; Advances in Chemistry Series 230; American Chemical Society: Washington DC 1992, p 3541.
- 19 I. Ojma. En "The Chemistry of Organic Silicon Compounds", Part 2, S., Rappoport, Z. Eds., John Wiley & Sons: New York, 1989; p 1479.
- 20 J. L. Speier, *Adv Organomet. Chem.* (1979), **17**, 407.
- 21 B.D. Karstedt, U.S. Patent, 3,775, 452, (1973)
- 22 L. N. Lewis, N. Lewis. *J. Am. Chem. Soc.* (1986), **108**, 7228.
- 23 L. N. Lewis, R. J. Uriarte, N. Lewis. *J. Mol. Cat.* (1991), **66**, 105.
- 24 L. N. Lewis, R. J. Uriarte, *Organometallics* (1990), **9**, 621.
- 25 L.N. Lewis, *Chem. Rev.* (1993), **93**, 2693.
- 26 J. Stein, L.N. Lewis, Y. Gao, R. A. Scott. *J. Am. Chem. Soc.* (1999), **121**, 3693.
- 27 L. N. Lewis. *J. Am. Chem. Soc.* (1990), **112**, 5998.
- 28 J. Stein, L. N. Lewis, K. A. Smith, K. X. *J. Inorg. Organomet. Polym.* (1991), **1**, 325.

***CAPÍTULO II.- MACROMOLÉCULAS QUE CONTIENEN  
EL FRAGMENTO ORGANOMETÁLICO  
( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe(CO)<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>***

## II.1.- Introducción y Antecedentes

La química de los compuestos que contienen enlace  $\sigma$  silicio-metal de transición se ha desarrollado ampliamente en las dos últimas décadas. El estudio de estos derivados comenzó con la preparación del complejo de hierro  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeSiMe}_3$  ( $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) publicado por Wilkinson en el año 1956.<sup>1</sup>

A pesar de su temprano descubrimiento, el desarrollo en este área fue lento durante la siguiente década, y el desarrollo de su química no se impulsó hasta la década de los 70. Desde entonces, sin embargo se han preparado multitud de nuevos complejos y se han explorado importantes aplicaciones industriales como por ejemplo la hidrosililación de olefinas. Se conocen complejos que presentan enlace  $\sigma$  silicio-metal de casi todos los metales de transición y se han utilizado gran variedad de ligandos unidos tanto al centro metálico como al átomo de silicio.<sup>2, 3, 4, 5</sup>

### *Métodos generales de síntesis de complejos con enlace $\sigma$ silicio-metal*

Las rutas sintéticas utilizadas para la preparación de complejos con enlace silicio-metal de transición son muy variadas. En este apartado se señalan los principales y se ilustran con algunos ejemplos. La mayoría de las veces el método de síntesis más conveniente, depende del metal que se quiera utilizar, de los sustituyentes unidos al metal y de los sustituyentes del propio derivado de silicio.

#### a) Adición oxidante de enlaces Si-H

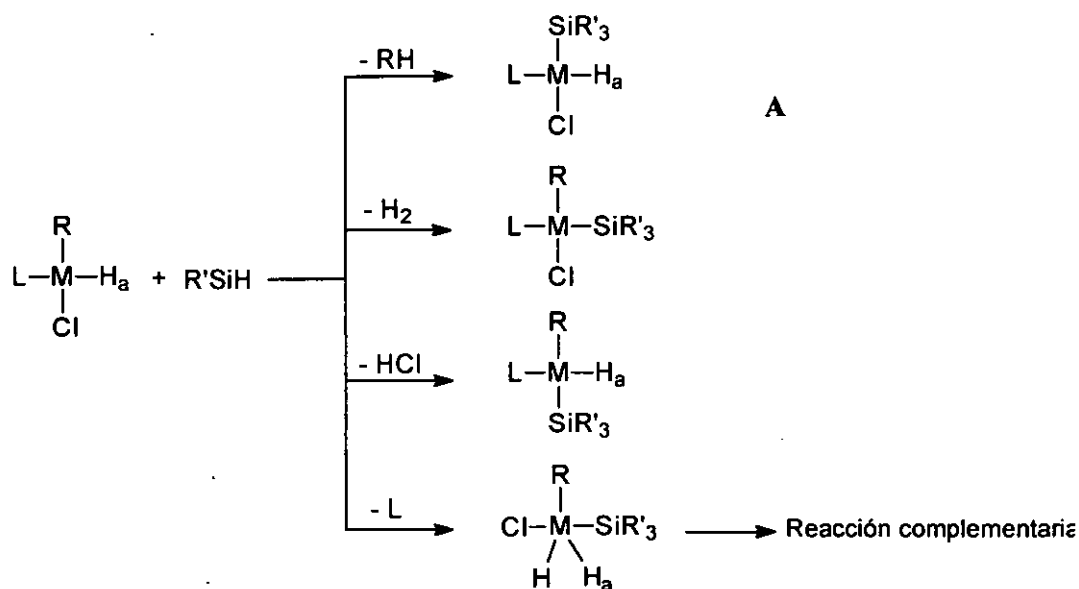
Los hidruros de silicio se utilizan como precursores en la síntesis de numerosos compuestos de silicio incluyendo aquellos complejos que presentan enlace silicio-metal.<sup>6</sup> La adición oxidante o metátesis del enlace Si-H de los



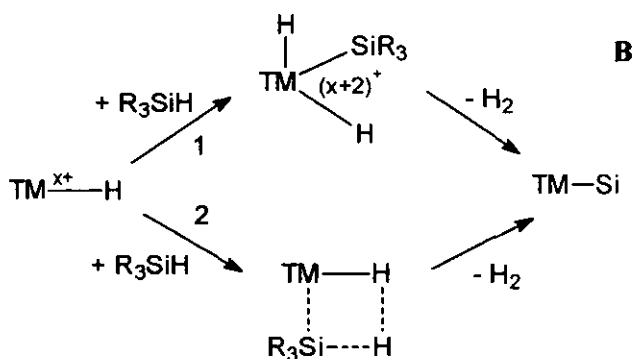
hidruros de silicio ( $\text{SiH}_4$ ,  $\text{RSiH}_3$ ,  $\text{R}_2\text{SiH}_2$  y  $\text{R}_3\text{SiH}$ ) a un centro metálico da lugar a compuestos estables que presentan enlace silicio-metal de transición.

La reacción de adición oxidante a un centro metálico, aumenta el estado de oxidación formal y el número de coordinación del metal.<sup>7</sup> La reacción puede ser reversible dando lugar a la eliminación reductiva de las especies previamente adicionadas. Este tipo de reacciones por lo general se lleva a cabo en condiciones suaves.

La adición de un hidruro de silicio al centro metálico a menudo va acompañado por la eliminación de pequeñas moléculas como  $\text{RH}$  (hidrocarburos),  $\text{H}_2$ ,  $\text{HX}$ , y  $\text{L}$  (ligandos como  $\text{PR}_3$ ) como se ilustra en el esquema II.1A, para un complejo genérico de metal de transición.



Esquema II.1

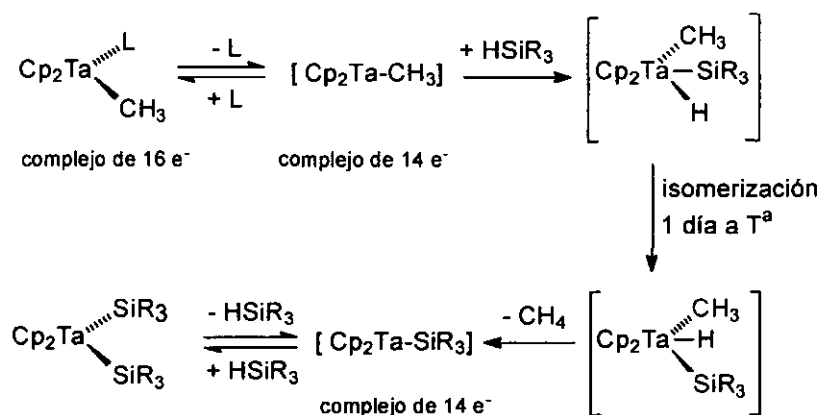


TM = Metal de Transición

**Esquema II.1**

El verdadero proceso que da lugar al complejo final, puede transcurrir por dos mecanismos diferentes, bien por adición oxidante del enlace Si-H al centro metálico (mecanismo 1, en esquema II.1B) así como a través de la metátesis del estado de transición (mecanismo 2, en esquema II.1B). En cualquiera de los casos, se requiere una posición de coordinación vacante en el centro metálico.

En el esquema II.2, se ilustra la secuencia de reacción entre un trialquilsilano con un complejo de tántalo.<sup>8</sup>



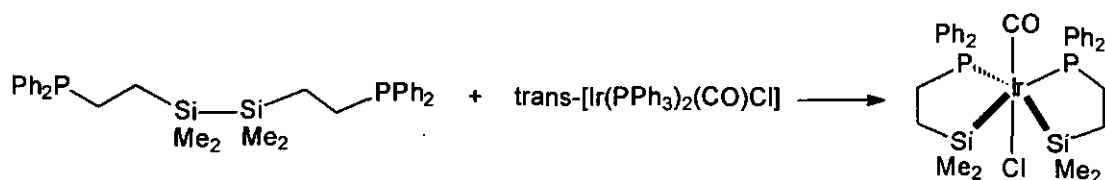
**Esquema II.2**

La eliminación del ligando L del complejo inicial, da lugar a la formación del complejo reactivo de 14 electrones,  $\text{Cp}_2\text{Ta-CH}_3$ , que a continuación reacciona con el hidruro de silicio. La reacción, en este ejemplo en particular, va seguida de isomerización. La etapa siguiente consiste en la eliminación de una molécula de metano para formar el complejo de 14 electrones,  $\text{Cp}_2\text{Ta-SiR}_3$ . La etapa final (reversible) consiste en la adición oxidante de una segunda molécula de  $\text{HSiR}_3$  para formar el producto deseado.

#### b) Adición oxidante de enlaces Si-X ( $X \neq \text{H}$ )

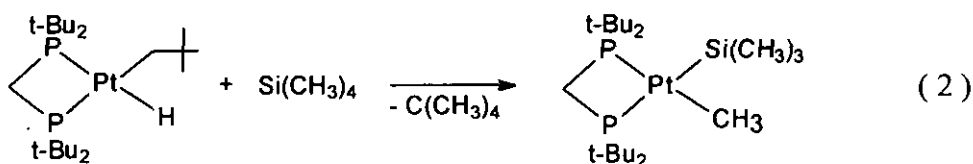
En los dos últimas décadas, ha aumentado el número de publicaciones relacionadas con la reacción de adición oxidante a centros de metales de transición de otros enlaces Si-X diferentes a Si-H ( $X = \text{C}, \text{Si}, \text{halógeno}$ ).<sup>2d, 9</sup>

Ito y colaboradores, describieron el primer ejemplo de adición directa de enlaces Si-Si a Ir(I). El disilano,  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2(\text{Si}(\text{Me})_2)_2\text{Si}(\text{Me})_2\text{-PPh}_2$  reacciona con el complejo *trans*- $\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})$  para formar el complejo de Ir(III) hexacoordinado como se muestra en la ecuación (1).<sup>10</sup>

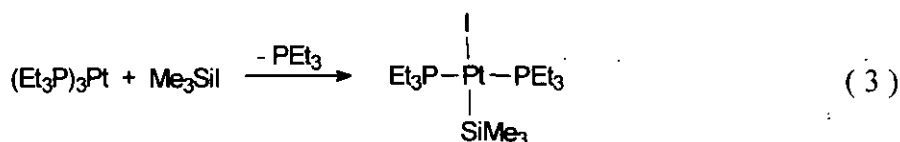


(1)

Existen pocos ejemplos de adición oxidante de enlaces Si-C a centros de metales de transición. La activación del enlace Si-C en el compuesto  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  con  $(\text{dtbpm})\text{-Pt}(\text{H})[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3]$  como se muestra en la ecuación (2) fue publicada por Hofmann y colaboradores.<sup>11</sup>



También se conocen ejemplos de adición oxidante de enlaces Si-X (X = halógeno). Así, Tanaka y colaboradores han examinado la reactividad de halosilanos con complejos de Pt (0).<sup>12</sup> Por ejemplo, la reacción de Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub> con Me<sub>3</sub>SiPtI(PEt<sub>3</sub>) como se muestra en la ecuación (3).

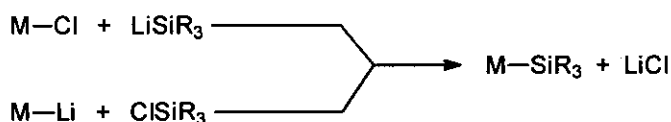


Estos mismos autores han comprobado que la reactividad del enlace Si-halógeno se incrementa en el siguiente orden, el Cl (no reacciona) << Br < I y para el halosilano Me<sub>4-n</sub>SiCl<sub>n</sub> el orden encontrado fue el siguientes: para n = 1 (no hay reacción) << 2 < 3.

También han comprobado que, la naturaleza del ligando fosfina unido a Pt tiene un significativo efecto en el orden de reactividad. Asimismo se ha encontrado que la reactividad de los compuestos PtL<sub>n</sub> (L<sub>n</sub> = fosfina) se incrementa en el orden L = PPh<sub>3</sub>, dppe (no reacciona) << PPh Me<sub>2</sub> < PMe<sub>3</sub> < PEt<sub>3</sub>. En consecuencia, los grupos dadores de electrones unidos a la fosfina aumentan la sensibilidad hacia la reacción de adición oxidante del enlace silicio- halógeno.

### c) Eliminación de sal

El método de eliminación de sal es bastante utilizado y se puede llevar a cabo de dos formas como se ilustra en el esquema II.3.<sup>2a, b, 3 a</sup>



Esquema II.3

La primera de ellas consiste en la reacción entre un haluro metálico y un derivado aniónico de silicio con metales de los grupos principales. El segundo tiene lugar por reacción de una especie aniónica metálica y un haluro de silicio.

Los aniones derivados de silicio más utilizados, son los silillitio que poseen centros de silicio terciarios ( $\text{R}_3\text{SiLi}$ ) donde los grupos unido al átomo de silicio son grupos aromáticos según se muestra en la ecuación (4).



Los aniones de derivados de silicio estables que contienen sustituyentes H en el átomo de silicio son poco comunes. Tilley y colaboradores, han descrito la reacción de  $\text{Mes}_2\text{HSiLi}$  con  $\text{Cp}^*\text{Zr}(\text{Me})\text{Br}$  para formar el complejo  $\text{Cp}^*\text{Zr}(\text{Me})(\text{SiH}\text{Mes}_2)$  y la reacción con  $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2$  que da lugar a un metalacilo.<sup>13a</sup>

Tessier-Youngs y colaboradores, han preparado dímeros con enlace silicio-platino de fórmula  $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}]_2(\mu\text{-SiXPh})(\mu\text{-SiYPh})$  ( $\text{X} = \text{Y} = \text{H}$ ;  $\text{X} = \text{Y} = \text{Cl}$ ;  $\text{X} = \text{H}$ ,  $\text{Y} = \text{Cl}$ ), partiendo de  $\text{Ph}_2\text{HSiLi}$  y  $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ . Esos complejos también fueron preparados por reacción de  $\text{PhSiH}_3$  con  $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$  y  $\text{Na}$ .<sup>13b</sup> Más recientemente, se han preparado sales de litio de derivados de silicio funcionalizados con grupos amino  $[(\text{R}_2\text{N})\text{R}'_2\text{SiLi}]$  o alcoxi  $[(\text{RO})\text{R}'_2\text{SiLi}]$ ,<sup>13c</sup> pero

no se han utilizado todavía en la preparación de complejos con enlace silicio-metal de transición.

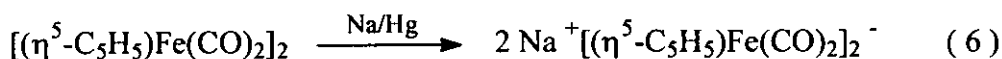
El segundo de los métodos de eliminación de sal comentado anteriormente fue utilizado por Wilkinson para sintetizar el primer compuesto conocido con enlace silicio-metal de transición. La síntesis se llevó a cabo por reacción de una especie aniónica de metal de transición con un clorosilano según la ecuación (5)<sup>1</sup>.



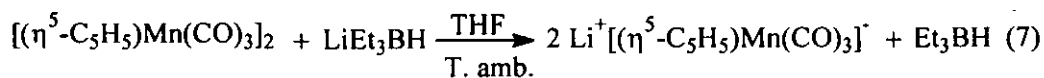
Las especies aniónicas utilizadas en este caso, son los carbonilatos metálicos, los cuales se preparan convencionalmente por los siguientes métodos:

#### 1) Reducción de compuestos dinucleares con enlaces metal-metal

El agente reductor comunmente empleado en la reducción de los dímeros es una amalgama de Na o Li aunque también se pueden utilizar aleaciones Na/K o dispersión de sodio<sup>14</sup>, o reductores con benzofenona potásica o sódica.



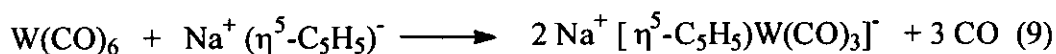
Asimismo, se ha descrito que los trialquilhidruros de litio son capaces de efectuar síntesis de aniones a partir de los dímeros de forma rápida y homogénea<sup>15</sup>. En el caso particular del trietilborohidruro de litio se obtiene trietilborano como subproducto, que es volátil y se puede eliminar con el disolvente.



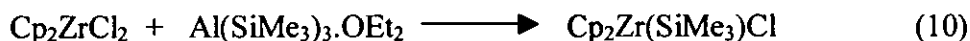
2) Reducción de carbonilos metálicos mononucleares con un metal alcalino



3) Reducción de carbonilos metálicos con un anión metálico previamente sintetizado



Además de Wilkinson otros autores también han utilizado este mismo método para preparar compuestos que presentan enlace Si-metal de transición. Tilley y colaboradores, han utilizado reactivos sililaluminio y mercurio como especies activas organometálicas,<sup>14</sup> un ejemplo se muestra en la ecuación (10).<sup>16a</sup>

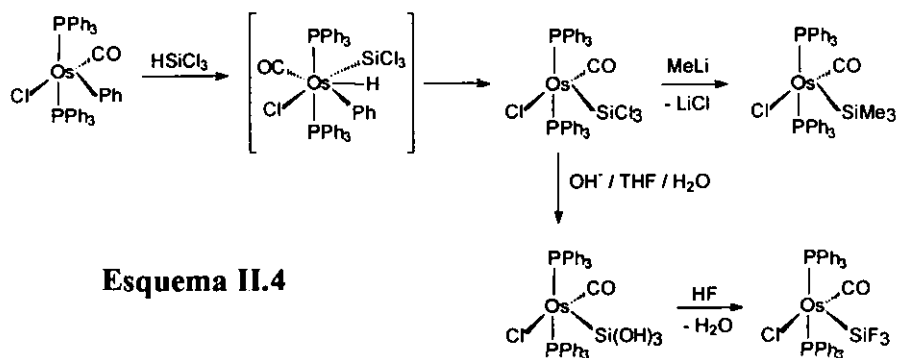


Además de los anteriormente mencionados, se conocen otros métodos para la formación de enlaces Si-metal de transición. Berry y colaboradores, han descrito la preparación de algunos complejos por inserción formal de compuestos silileno a un enlace metal-hidruro como se muestra en la ecuación (11).<sup>17</sup>

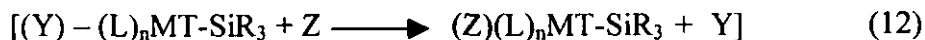


Se cree que la reacción implica especies libres silileno generadas térmicamente a partir de hexametilsilano, sin embargo otros autores han mostrado que una reacción relacionada que involucra al Mo procede por un mecanismo de radicales en cadena.<sup>18</sup>

Cuando se trata de ligandos clorosilano, los ligandos del átomo de silicio unidos al metal de transición, pueden ser modificados por reacciones de sustitución con numerosos reactivos electrófilos y nucleófilos, permaneciendo intacto el enlace Silicio-Metal. Esta propiedad proporciona un buen método para introducir diversos grupos funcionales en el átomo de silicio. Un ejemplo es el complejo de osmio que se representa en el esquema II.4<sup>19</sup>.



Cuando no se dispone de otras rutas de síntesis, las reacciones de sustitución en el átomo de silicio dan lugar a un gran número de nuevos complejos nuevos de silicio. Los complejos  $\text{SiCl}_3$ -metal de transición son normalmente compuestos de partida en las reacciones de sustitución de este tipo y por lo general, se preparan mediante adición oxidante de  $\text{HSiCl}_3$  (productos comerciales disponibles a bajo costo) a especies metálicas apropiadas. También la sustitución de ligandos en el metal, proporciona complejos que contienen enlace Si-metal como se muestra en la ecuación (12):



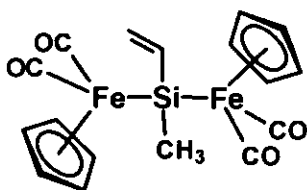


## II.2.- Consideraciones previas

Como ya se indicó en la introducción de esta Memoria la búsqueda de nuevos complejos organometálicos dinucleares adecuadamente funcionalizados para que contengan un solo grupo reactivo, situado en la posición focal y de esta forma, poder ser enlazados posteriormente a organosilanos cíclicos, poliédricos, poliméricos y dendríticos, que a su vez también estén funcionalizadas con grupos reactivos adecuados para reaccionar cuantitativamente con los fragmentos organometálicos fue inicialmente, uno de nuestros objetivos.

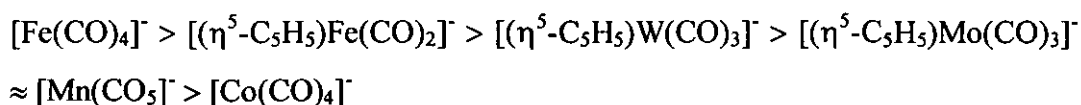
Todo ello animó a nuestro grupo de investigación a abordar el estudio de una nueva unidad organometálica dinuclear que presentara dos características principales:

- Un átomo de silicio puente entre los dos átomos metálicos funcionalizado con un grupo reactivo vinilo.
- Los átomos metálicos unidos al silicio mediante enlace  $\sigma$ .



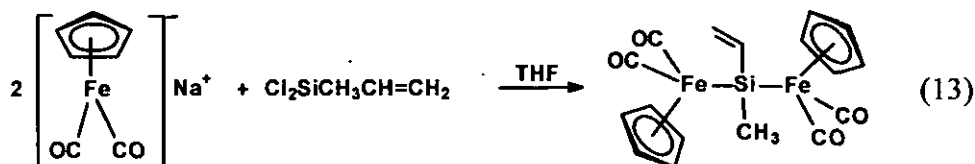
El método que utilizamos para la síntesis del derivado dinuclear, fue el método de *eliminación de sal*, descrito anteriormente ( esquema II.3 ), y que consiste en la reacción de una especie aniónica de metal de transición con un clorosilano, con eliminación de un equivalente de sal.

Este método tiene como aspecto fundamental el carácter nucleófilo de las especies aniónicas formadas, las cuales pueden ser fácilmente alquiladas, metaladas o aciladas por reacción con el electrófilo apropiado. Las especies aniónicas más comúnmente empleadas y el orden de nucleofilia encontrado es el siguiente:<sup>20</sup>



Existe un gran número de compuestos de derivados del fragmento organometálico  $\text{CpFe}(\text{CO})_2$  ( $\text{Fp}$ )<sup>21, 22</sup>, el cual ha demostrado ser un sustrato ideal para unirse con oligosilanos.

Nos dispusimos a efectuar la reacción, siguiendo procedimientos conocidos en la literatura<sup>22</sup>, de acuerdo con la ecuación :



Primeramente, hicimos reaccionar una disolución de diclometilvinilsilano  $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$  en THF añadiéndola gota a gota, a una disolución 0 °C de  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Na}^+$  en THF (preparado a partir de  $\text{Fp}_2$  y amalgama  $\text{Hg}/\text{Na}$ ), se deja que la mezcla adquiriera temperatura ambiente y se deja en agitación toda la noche. Se evaporó el disolvente y se añadió hexano anhidro, para extraer el compuesto.

Tras evaporar el disolvente, se obtuvo un producto con apariencia de polímero, que resultó no ser el compuesto deseado y que no fue posible caracterizar por ser insoluble en los disolventes comunes.

Los resultados obtenidos en nuestros primeros intentos de sintetizar este compuesto en los cuales seguimos uno de los métodos de obtención este tipo de derivados más recientes fueron realmente decepcionantes.

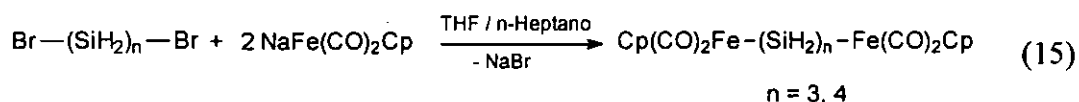
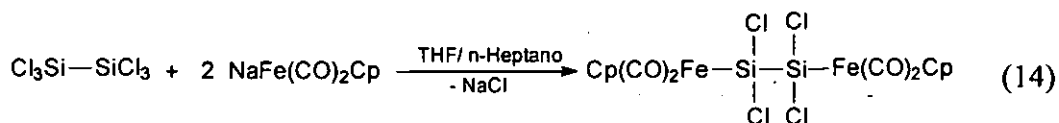
Que la reacción no tuviera éxito probablemente podemos atribuirlo entre otras causas a dos principales:

- 1.- Que en la reacción se utilizó un disolvente muy polar como es el THF
- 2.- La posible polimerización del doble enlace del grupo vinilo.

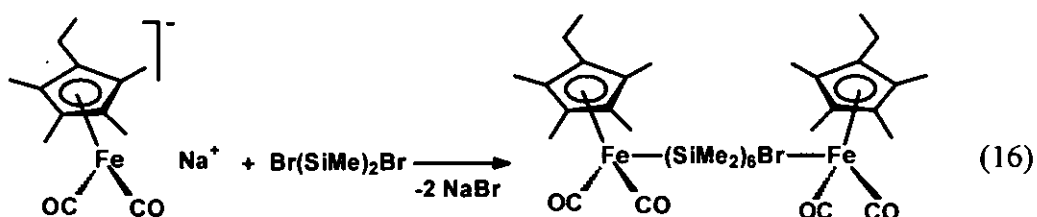
Los estudios publicados sobre estas reacciones han visto, que la naturaleza del disolvente es un factor crítico que puede influir en el curso de esta reacción. En particular, el tetrahidrofurano que es un disolvente apropiado para la preparación de muchos aniones de metales de transición, sin embargo puede ocasionar problemas de dos maneras. Primero, proporciona un medio polar que parece favorecer ataque nucleofílico del oxígeno carbonílico sobre el clorosilano, dando lugar a la formación de especies con enlace silicio-oxígeno usualmente disiloxanos  $(R_3Si)_2O$ .<sup>23-26</sup> Un segundo problema que puede presentarse, es la fácil apertura del anillo del éter (THF) por inserción del enlace silicio metal.<sup>27</sup>

Cuando se presentan esos inconvenientes, se puede utilizar hexano o ciclohexano, que aunque es un disolvente no polar, proporciona un medio adecuado de reacción en esos casos.<sup>28, 29</sup>

Stadelman y colaboradores<sup>30</sup>, han preparado compuestos funcionalizados con  $(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2^-$  (Fp)<sup>-</sup> en las posiciones terminales de un derivado de un derivado de silicio en mezcla de disolventes THF/n-heptano como se observa en las ecuaciones (14) y (15):



Asimismo, Palitzsch y colaboradores<sup>31</sup> han preparado compuestos disustituidos con una cadena más larga de átomos de silicio, utilizando el ligando etiltetrametilciclopentadieno. Por adición de una solución de  $\text{Br}(\text{SiMe}_2)_6\text{Br}$  en pentano gota a gota a una solución de  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2]$  a  $-78^\circ\text{C}$  en THF se obtiene el compuesto que se muestra en la ecuación (16).



Teniendo en cuenta estos antecedentes, procedimos a realizar nuevamente la reacción, variando las condiciones de temperatura y disolventes como se muestra a continuación.

Disolvente : THF/hexano

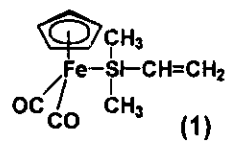
Temperatura de adición del clorosilano :  $-70^\circ\text{C}$

La formación de  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]^-$  se llevó a cabo en THF (30 mL), se enfrió la disolución a  $-70^\circ\text{C}$  y enseguida se añadió gota a gota el

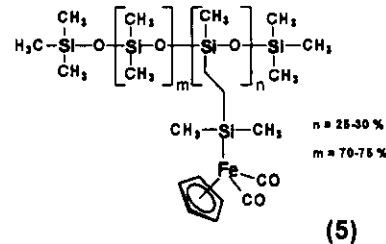
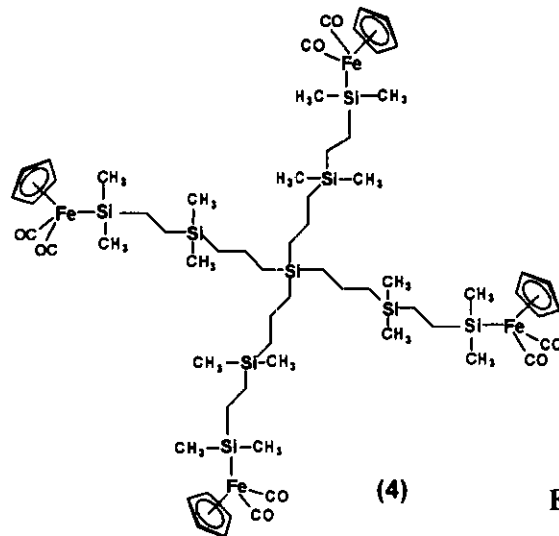
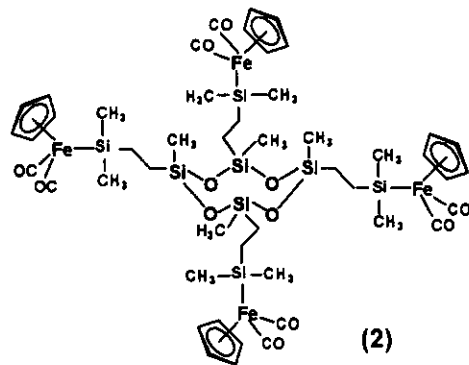
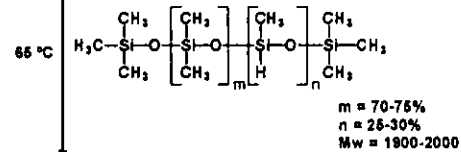
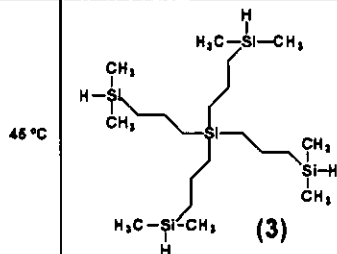
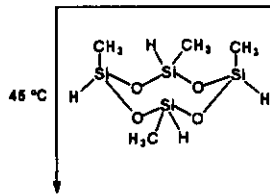
diclometilvinilsilano en disolución de 40 mL de hexano. Se dejó que la mezcla de reacción alcanzara temperatura ambiente, y se dejó en agitación toda la noche. Desafortunadamente al término de la reacción y tras evaporar el disolvente, y extraer con 40 mL de hexano anhidro, obtuvimos un producto con aspecto de polímero, que no fue posible caracterizar por ser insoluble.

Nosotros suponemos que probablemente tuvo lugar la formación de siloxanos en lugar del producto deseado, pero que como mencionamos antes, no fue posible caracterizar el producto por ser insoluble. La reacción la repetimos varias veces con idénticos resultados.

En vista de los resultados obtenidos, y como mencionamos al inicio de este apartado, estamos interesados en incorporar fragmentos organometálicos a diferentes núcleos polifuncionales de silicio de naturaleza dendrítica y polimérica mediante reacciones de hidrosililación, decidimos sintetizar el derivado mononuclear  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2$  (**1**),<sup>32</sup> en iguales condiciones de reacción. En este caso no se presentaron las dificultades que con el derivado dinuclear.



Tolueno  
cat. Karstedt

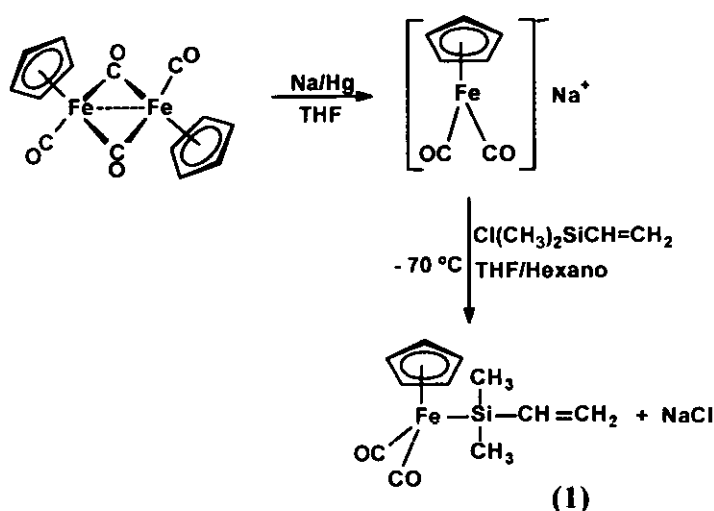


Esquema II.7

## II.3. Estudio Preparativo

### II.3.1.- Síntesis de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (1)

El método empleado para la síntesis del fragmento organometálico que presenta enlace silicio-hierro de este trabajo, se muestra en el siguiente esquema:

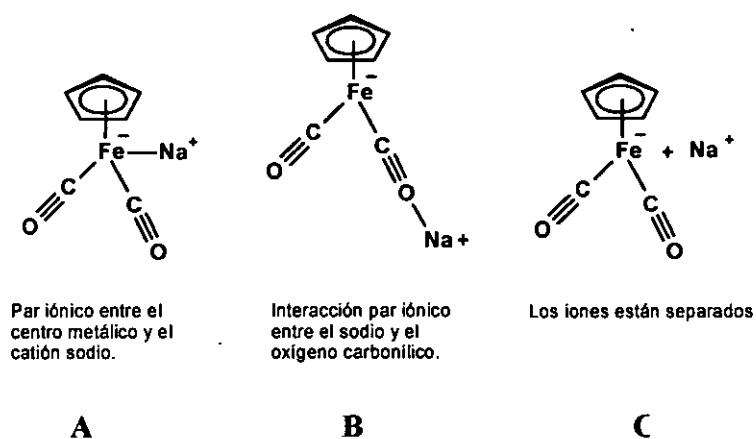


Esquema II.5

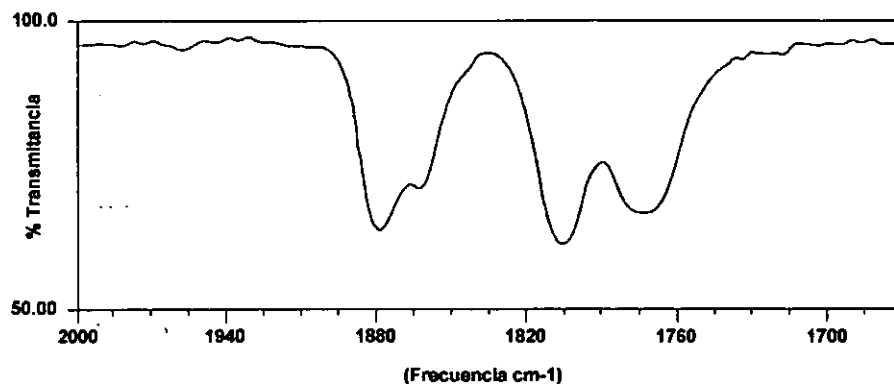
La formación del enlace directo silicio-metal se lleva a cabo por reacción entre  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]^- \text{Na}^+$  y el clorosilano  $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}=\text{CH}_2$  con eliminación de un equivalente de sal. La síntesis de (1) requiere la preparación previa del anión  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]^-$  comúnmente llamado  $(\text{Fp})^-$ , especie altamente nucleófila.

La formación del anión carbonilato se lleva a cabo por reducción del dímero  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  ( $\text{Fp}_2$ ) con amalgama Na/Hg utilizando THF como disolvente. Su formación se detectó por la aparición en el infrarrojo de las

absorciones características de los grupos carbonilo de la especie aniónica resultante como se muestra en el espectro infrarrojo (Figura II.1), observándose dos pares de bandas que corresponden a las tres especies que existen en equilibrio dinámico<sup>32</sup> como se describe en el esquema II.6, y que aparecen a las siguientes frecuencias: **A**  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1879, 1806  $\text{cm}^{-1}$  **B**  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1863, 1775  $\text{cm}^{-1}$  y para **C** solo se observa una absorción a 1863  $\text{cm}^{-1}$ , la otra absorción se encuentra solapada con la banda ancha a 1775  $\text{cm}^{-1}$  de la especie **B** en THF.



**Esquema II. 6.-** Especies que existen en equilibrio dinámico de  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]^- \text{Na}^+$  en THF



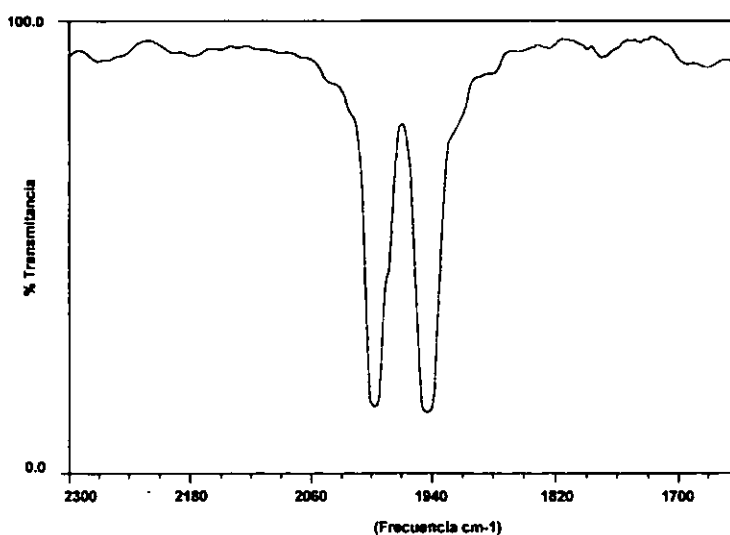
**Figura II.1.-** Espectro IR de  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]^- \text{Na}^+$  en THF



La intensidad de las bandas de las especies mencionadas se interpreta como la mayor o menor influencia de cada par iónico en la reacción. Físicamente la formación del anión se puede apreciar por un cambio de color de la disolución de color rojo intenso a naranja cuando el anión está formado.

Una vez formado el anión, se añade gota a gota una disolución de dimetilvinilclorosilano en hexano. Debido a la gran reactividad del anión  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]^-$ , y que la reacción es exotérmica, la adición del clorosilano se hace a  $-70\text{ }^\circ\text{C}$ . A continuación se deja que la mezcla adquiera temperatura ambiente y se mantiene con agitación. Conforme transcurre la reacción se aprecia precipitación de NaCl.

El progreso de la reacción fue seguido por espectroscopia IR, observándose la desaparición de las bandas características del anión y la aparición de nuevas bandas  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  del compuesto final a  $1998$  y  $1947\text{ cm}^{-1}$  (en hexano), Figura II.2 .



**Figura II.2.-** Espectro IR de (1) en hexano

La purificación del producto se realizó en columna cromatográfica sobre sílice normal, utilizando hexano como eluyente. El producto deseado se aisló con buen rendimiento en forma de aceite de color naranja-marrón.

La caracterización de (**1**) se ha llevado a cabo mediante espectroscopia IR, Resonancia Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{29}\text{Si}$  y espectrometría de masas. Estos estudios han sido de mucha utilidad para la posterior caracterización de las macromoléculas funcionalizadas con este fragmento organometálico.

### II.3.2.- Incorporación de (1) a esqueletos de silicio de distinta naturaleza

Uno de los objetivos de este trabajo, ha sido la incorporación de (1) en diferentes esqueletos polifuncionales derivados de silicio mediante reacción de hidrosililación entre el doble enlace (C=C) del grupo reactivo vinilo, situado en la posición focal, y los grupos Si-H de los diferentes esqueletos polifuncionales.

Para ello, elegimos como núcleos polifuncionales, un compuesto cíclico tetrafuncional (1,3,5,7-tetrametilciclotetrasiloxano)  $[\text{CH}_3\text{OSiH}]_4$ , un esqueleto dendrítico  $[\text{HSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3]_4\text{Si}$  y un copolímero poli(metilhidrosiloxano) poli(dimetilsiloxano),  $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}][(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_m(\text{CH}_3\text{SiHO})_n[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]$  ( $m = 70-75\%$ ,  $n = 25-30$ ).

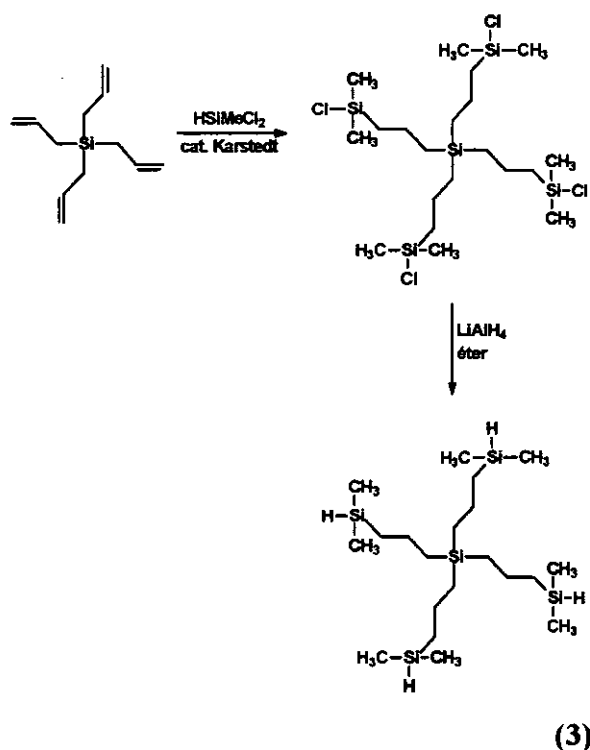
Tanto el derivado tetrametilciclotetrasiloxano como el copolímero son productos comerciales, no así el dendrímero  $[\text{HSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3]_4\text{Si}$ , que fue preparado previamente mediante reacción de hidrosililación de tetraalilsilano con  $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ , para obtener el dendrímero  $[\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3]_4\text{Si}$ , y posterior reducción de los grupos cloro con  $\text{LiAlH}_4$ .

Las reacciones de hidrosililación de (1) con los diferentes hidrosilanos, catalizadas por derivados de platino han permitido sintetizar los compuestos multimetálicos (2), (4) y (5). La síntesis de estos derivados se encuentra resumida en el esquema II.7.

#### Síntesis del esqueleto dendrítico $[\text{HSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3]_4\text{Si}$ (3)

En el Esquema II.8 se muestra la secuencia de reacciones de hidrosililación y reducción llevada a cabo para la síntesis del dendrímero utilizado como reactivo en este estudio.

La síntesis del dendrímero comienza con una reacción de hidrosililación entre el derivado elegido como núcleo central de crecimiento, el tetraalilsilano y un exceso de  $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ , para obtener primeramente el dendrímero  $[\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3]_4\text{Si}$ , en presencia del catalizador de Karstedt a una temperatura aproximada de  $45^\circ\text{C}$ . La reacción de hidrosililación se llevo a cabo utilizando el propio clorosilano en exceso como disolvente, favoreciendo de esta manera la completa funcionalización de todos los grupos terminales.



### Esquema II.8

Después de un periodo de inducción durante el cual se facilita la activación del catalizador de Karstedt, la reacción se vuelve exotérmica, hecho que es esencial para que las reacciones se completen de forma cuantitativa, ya que si no sucede así, se necesitarían tiempos de reacción mucho más largos, favoreciéndose

las posibles reacciones secundarias. Por lo que el control de la temperatura es un factor muy importante para evitar reacciones secundarias como la  $\alpha$ -adición.

El progreso de la reacción se siguió por espectroscopia infrarroja y RMN  $^1\text{H}$  confirmándose el final de la hidrosililación por la desaparición de la banda correspondiente a la vibración  $\nu$  (C=C) de los derivados alílicos en torno a  $1630\text{ cm}^{-1}$ , así como por la ausencia en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de señales en la región característica de la agrupación alilo. Una vez finalizada la reacción, se evapora el exceso de clorosilano a presión reducida. Dado el elevado grado de pureza del dendrímero obtenido, fue innecesario realizar ningún tipo de purificación con objeto de evitar posibles hidrólisis de los grupos Si-Cl terminales.

Posteriormente, la reducción de los grupos Si-Cl de la superficie del dendrímero, se llevó a cabo dejando gotear una disolución del dendrímero  $[\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3]_4\text{Si}$ , en éter sobre un exceso de  $\text{LiAlH}_4$  también en éter y a  $0^\circ\text{C}$ . La reacción se prolonga durante 12 h con agitación y se trata posteriormente con una disolución de HCl 2N para destruir el exceso de  $\text{LiAlH}_4$ . De la fase orgánica se obtiene el dendrímero deseado funcionalizado con cuatro grupos Si-H terminales en forma de aceite incoloro.

El método de síntesis que de forma sistemática hemos utilizado en la preparación de los derivados multimetálicos consiste en agitar una disolución de tolueno que contiene el catalizador de Karstedt y el fragmento organometálico (1) y a continuación, añadir gotearo otra disolución del silano correspondiente también en tolueno (Esquema II.7).

En todos los casos no se aprecia cambio inmediato en el aspecto de las disoluciones, pero conforme transcurren las reacciones, se observa oscurecimiento del color de la mezcla de reacción tras estar un tiempo a la temperatura

correspondiente en cada caso.

El progreso de las hidrosililaciones se sigue por las técnicas de espectroscopia IR y RMN de  $^1\text{H}$ , dándose por finalizadas cuando desaparecen las señales debidas a la función Si-H.

Es importante comentar las diferencias encontradas entre la síntesis de los diferentes derivados multimetálicos y que esencialmente son las siguientes:

- a) La proporción del fragmento organometálico **(1)** ha de aumentarse considerablemente en la preparación del copolímero.
- b) El tiempo y la temperatura requeridos para que se completen las hidrosililaciones es considerablemente mayor en la preparación del copolímero.

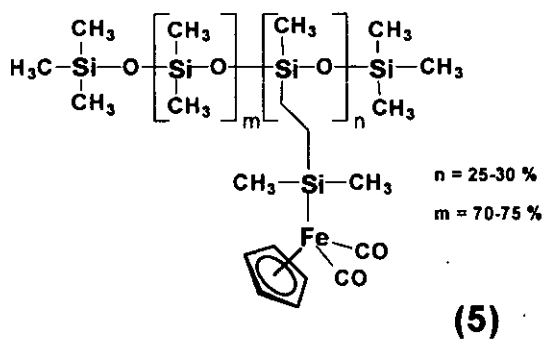
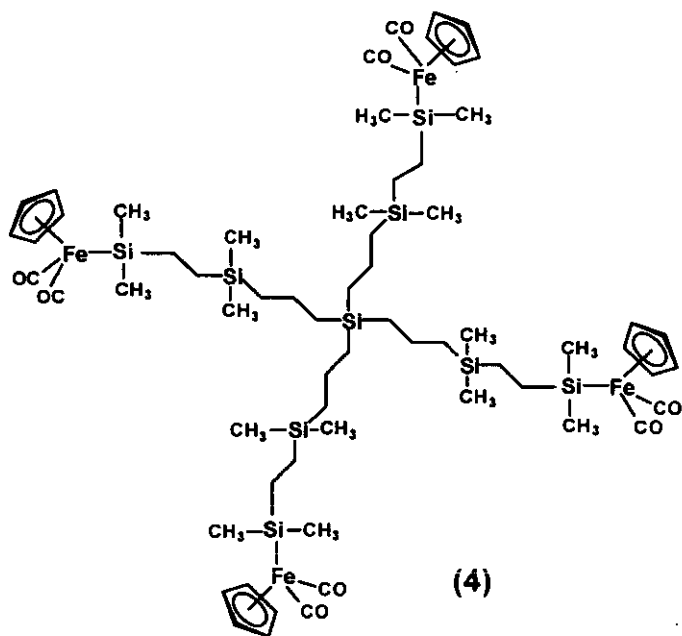
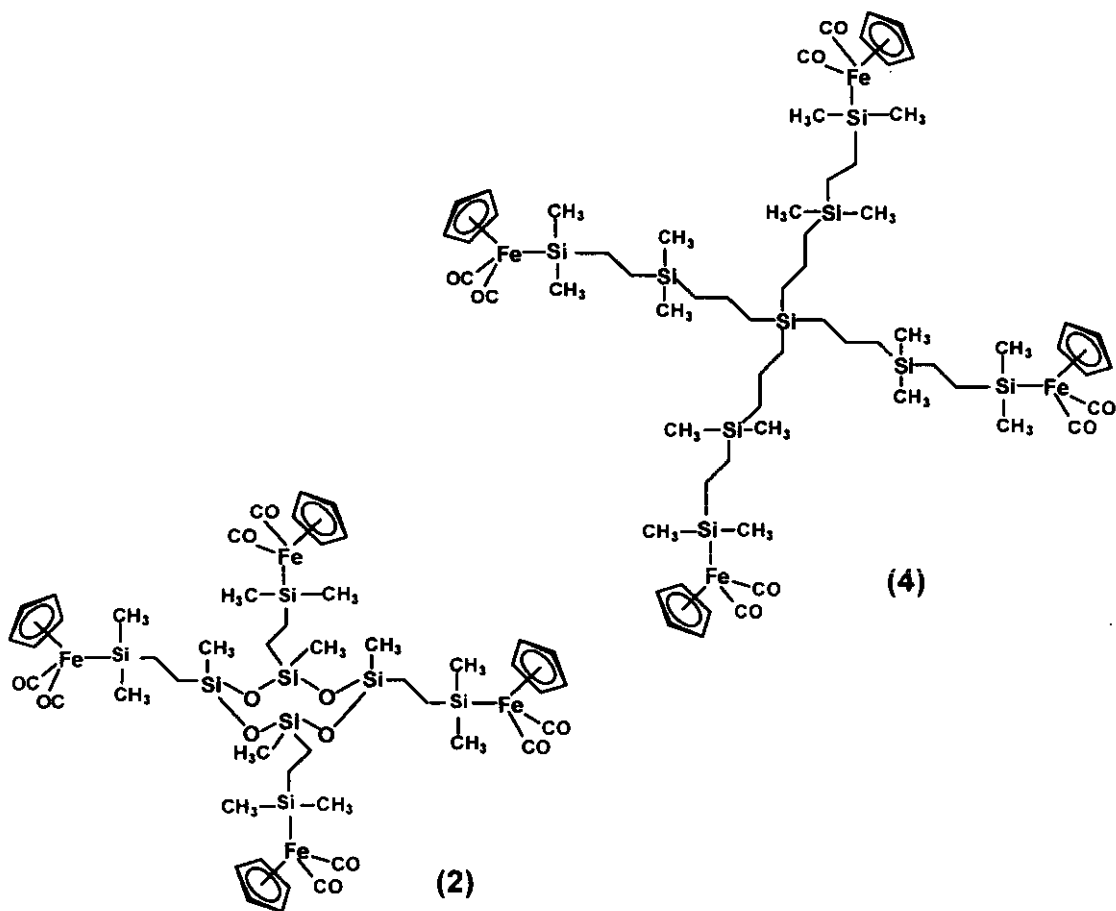
Así, mientras que las reacciones con el tetrametilciclotetrasiloxano y el esqueleto dendrítico se llevan a cabo en 24 horas, en la funcionalización del copolímero es necesario forzar las condiciones, alargando el tiempo de reacción hasta 48 horas a temperatura más elevada.

Una vez que consideramos finalizadas las reacciones, si es necesario se separa el platino metálico que haya podido formarse procedente del catalizador, mediante filtración bajo presión de argón, y se evapora el tolueno a presión reducida.

Los productos obtenidos son aceites densos de color marrón-rojizo. La purificación de los derivados cíclico **(2)** y dendrítico **(4)** se realizó por cromatografía sobre sílice utilizando hexano/THF como eluyentes. El copolímero **(5)**, sin embargo, se purifica por repetidas redisoluciones en hexano y precipitaciones en metanol. Todos los compuestos son inestables al oxígeno y a la

luz, acentuándose esta inestabilidad cuando se encuentran en disolución.

La adecuada caracterización por espectroscopia IR y RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{29}\text{Si}$  y espectrometría de masas, establece que estos compuestos responden a las siguientes formulaciones:



## II.4.- Estudio Estructural

Todos los compuestos sintetizados en este capítulo fueron caracterizados convenientemente mediante las técnicas de espectroscopia IR, resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{29}\text{Si}$  y espectrometría de masas.

### II.4.1.- Espectroscopia Infrarroja

Todos los espectros IR, muestran las absorciones características de anillos de ciclopentadienilo monosustituídos. Así vemos una banda débil alrededor de  $3045\text{ cm}^{-1}$  asignable a la vibración  $\nu(\text{CH})$  del anillo. En la región comprendida entre  $500$  y  $480\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente se localizan las absorciones correspondientes a  $\rho$  y  $\nu_{\text{as}}(\text{Fe-anillo})$ . En todos los espectros, está presente el grupo  $\text{Si-CH}_3$ , el cual se identifica fácilmente por una banda fuerte y aguda sobre  $1257\text{ cm}^{-1}$ , debido a la deformación simétrica del grupo metilo  $\delta_s(\text{CH}_3)$ .

Todos ellos muestran dos vibraciones de tensión  $\nu(\text{CO})$  de los grupos carbonilo terminales que aparecen alrededor de  $1900$  y  $1934\text{ cm}^{-1}$  típicas para este tipo de compuestos.

Por lo que se refiere al fragmento organometálico (1), que tiene un grupo funcional vinilo, además se observa una banda débil a  $1678\text{ cm}^{-1}$  debida a la vibración de tensión del doble enlace  $\nu(\text{C=C})$ .

Asimismo, los espectros de (2) y (5), en los que está presente la agrupación  $\text{Si-O-Si}$ , se caracterizan por la fuerte absorción correspondiente a la tensión asimétrica  $\nu_{\text{as}}(\text{SiOSi})$  en la región  $1130\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  característica de compuestos siloxanos.<sup>33, 34, 35</sup>

Como ejemplos representativos se muestran los espectros IR de (1) y (5) en la Figura II.3.



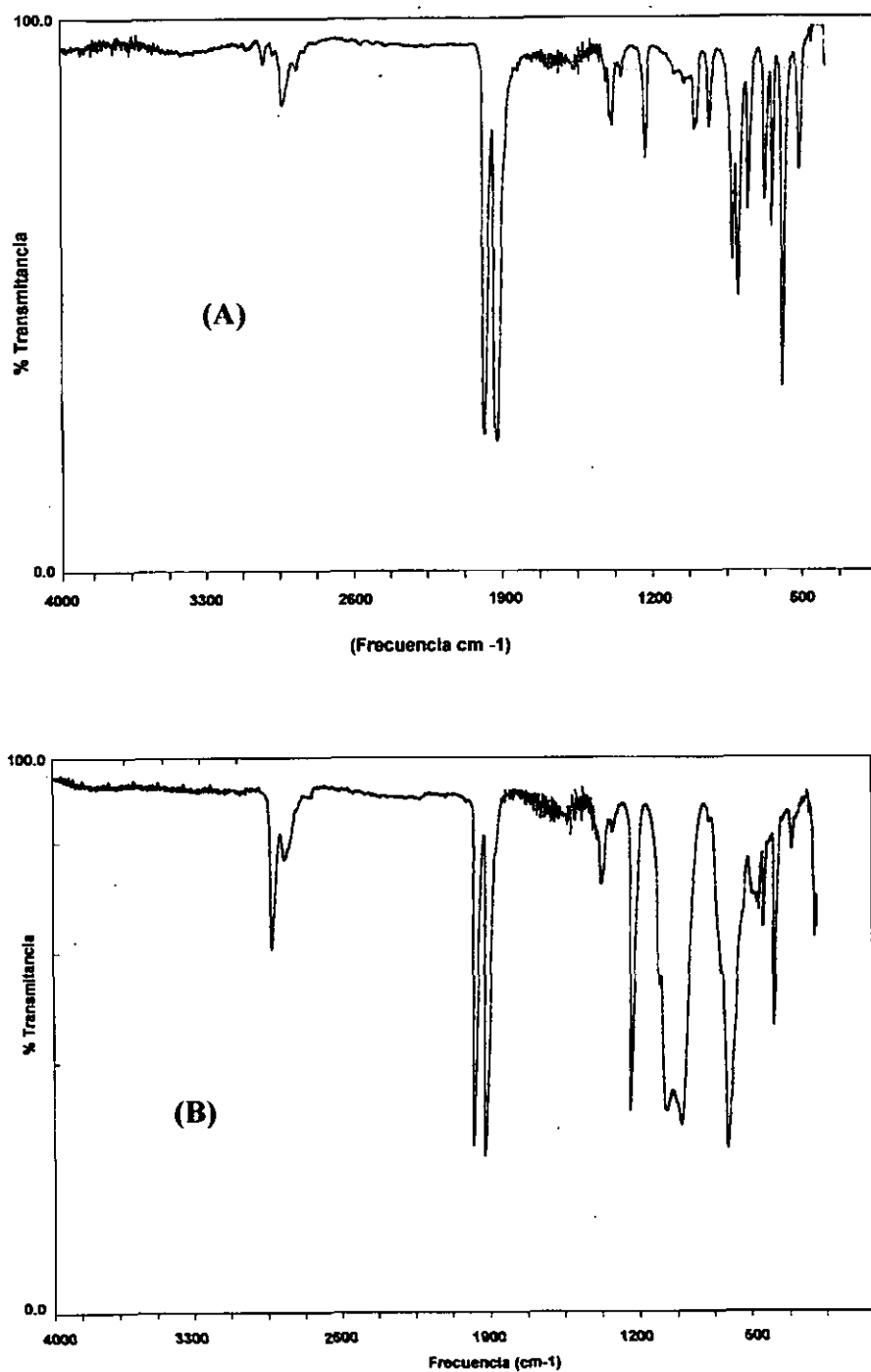


Figura II.3.- Espectros de IR (A) de (1) y (B) de (4)

### **II.4.2.- Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear**

La espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear ha sido una técnica muy útil para la caracterización de las macromoléculas que se estudian en esta Memoria.

Los espectros de RMN han sido registrados en  $\text{CDCl}_3$ , empleando el propio disolvente como referencia para los desplazamientos químicos.

#### **Resonancia Magnética nuclear de $^1\text{H}$**

En la Tabla II.1 se resumen las señales observadas para los compuestos sintetizados en este apartado de la Memoria, así como sus correspondientes asignaciones. En la Figura II.4 se muestran los espectros de (1) y (2) como ejemplos representativos.

En todos ellos es interesante señalar la posición de la señal correspondiente al grupo  $\text{SiCH}_3$  que aparece siempre a valores de campo muy alto. Estas resonancias son muy sensibles al número y naturaleza de los sustituyentes del átomo de silicio, por lo que al observarse claras separaciones en los desplazamientos químicos nos han sido de gran utilidad para confirmar sus asignaciones.

En la agrupación  $-\text{FeSi}(\text{CH}_3)_2$  la señal aparece a campo más bajo, en el rango 0.33- 0.43 ppm, que en la agrupación  $-\text{OSiCH}_3$  que aparecen sobre 0.12 ppm. Las resonancias a campo más alto (-0.04 ppm) las presentan los grupos  $\text{SiCH}_3$  unidos a cadenas alquílicas.

En todos los casos se observan las resonancias características de los grupos  $\text{C}_5\text{H}_5$ , apareciendo un siglete agudo correspondiente a los cinco protones equivalentes del anillo de ciclopentadienilo no sustituido alrededor de 4.68 ppm.

En particular, en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del fragmento organometálico

(1), que hemos incluido como ejemplo en la Figura II.4(A), se observa un singlete intenso a 4.67 ppm, que integra por cinco protones, que se asigna al anillo ciclopentadienilo. Caracterizan al espectro tres dobletes de dobletes a 5.58 ( $^3J=20$  Hz,  $^2J=3.38$  Hz), 5.8 ( $^3J=14.3$  Hz,  $^2J=3.38$  Hz) y 6.42 ( $^3J=20$  Hz,  $^3J=14.6$  Hz) ppm, que corresponden a los protones cis, trans y al Si-CH del grupo vinilo respectivamente.

Por otra parte, los espectros de (2) (Figura II.4(B)), (4) y (5) han confirmado la completa reacción entre (1) que posee un grupo vinilo en el punto focal y los diferentes núcleos funcionalizados con grupos Si-H, ya que aparecen las resonancias propias de los grupos metileno de las macromoléculas polifuncionales en el rango de 0.56-0.80 ppm y no se observa ninguna señal entre 5 y 7 ppm, rango en el que se localizan las resonancias correspondientes al grupo vinilo.

**Tabla II.1.- Desplazamientos químicos ( $\delta$ , ppm) de RMN- $^1\text{H}$ .**

Compuesto	$\text{C}_5\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_2/\text{CH}=\text{CH}_2$
(1)	4.68 (s, 5H, e)	0.42 (s, 6H, d)	5.58 (dd, 1H, cis) 6.10 (dd, 1H, trans) 6.49 (dd, 1H, CH)
(2)	4.69 (s, 20H, e)	0.33 (s, 24H, d) 0.12 (s, 12H, a)	0.79 (m, 8H, c) 0.59 (m, 8H, b)
(4)	4.69 (s, 20H, $\text{C}_5\text{H}_5$ )	0.33 (s, 24 H, $\text{CH}_3\text{SiFe}$ ) -0.04 (s, 24 H, $\text{CH}_3\text{SiCH}_2$ )	1.32 (ancha, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ) 0.69-0.6 (ancha, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ )
(5)	4.68 (s, $\text{C}_5\text{H}_5$ )	0.33 (s, $\text{CH}_3\text{SiFe}$ ) 0.07 (ancha, $\text{CH}_3\text{SiO}$ )	0.83 (m, $\text{CH}_2\text{SiFe}$ ) 0.50 (m, $\text{CH}_2\text{Si}$ )

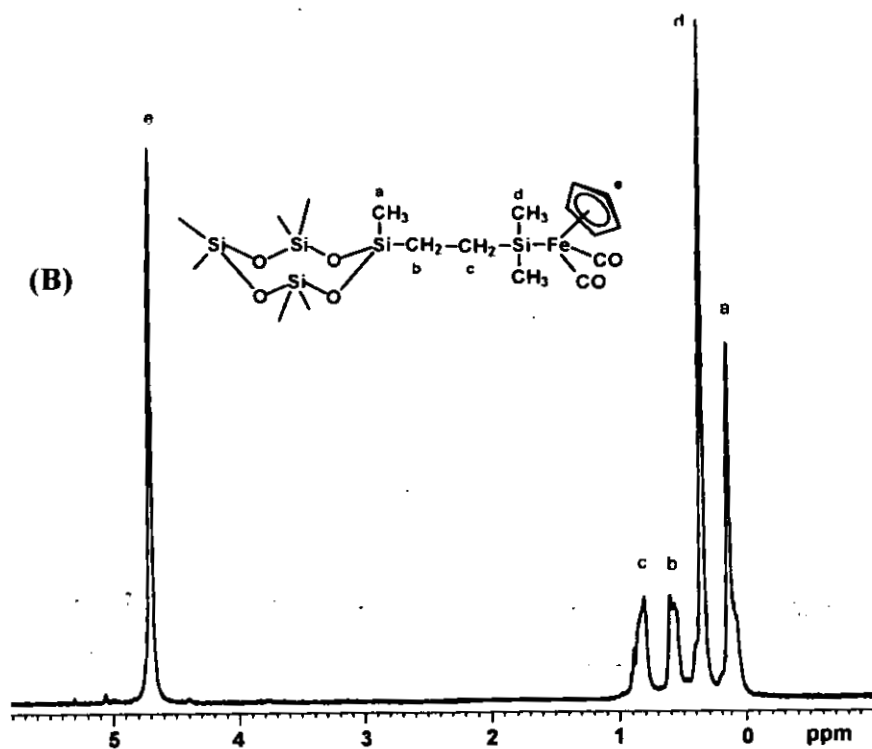
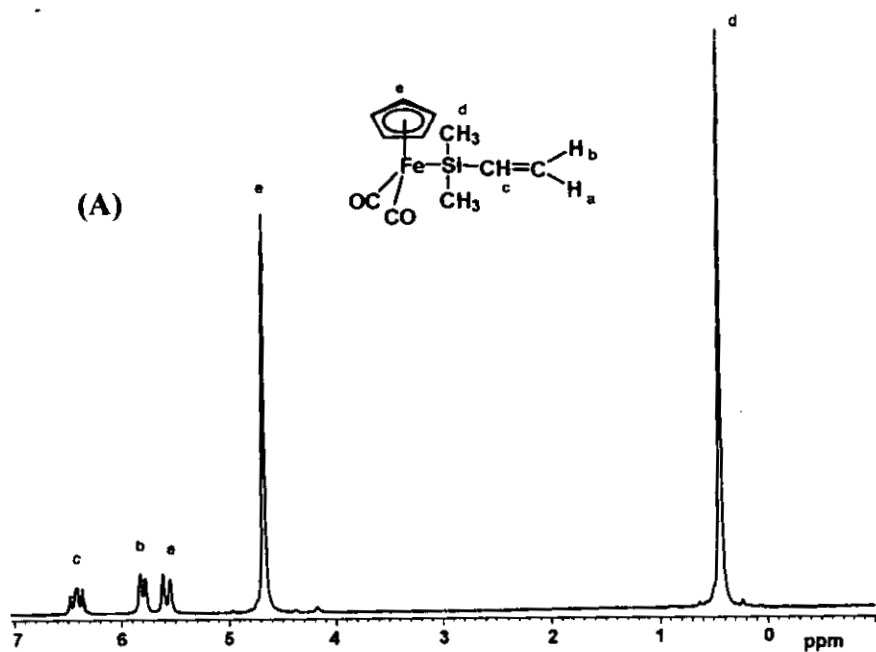


Figura II.4.- Espectros de RMN de <sup>1</sup>H en CDCl<sub>3</sub> de (A) (1) y (B) (2)

### Resonancia Magnética nuclear de $^{13}\text{C}$

Los espectros de  $^{13}\text{C}$  confirman las estructuras propuestas para estos compuestos y sus datos se muestran en la Tabla II.2. Como ejemplo representativo en la Figura II.5 se muestra el espectro de (2).

La resonancia más intensa es la correspondiente a los carbonos equivalentes del anillo ciclopentadienilo que aparece a 84.44 ppm. También es destacable la resonancia del grupo CO que aparece a campo bajo 216 ppm. A campo alto aparecen las resonancias correspondientes a los grupos metilo. En concreto a 4.86 ppm la correspondiente al grupo  $\text{CH}_3\text{SiFe}$  y a  $-0.90$  ppm la resonancia correspondiente al grupo  $\text{OSiCH}_3$  del ciclo. Las resonancias de los grupos metilenos aparecen a 11.3 y a 16 ppm.

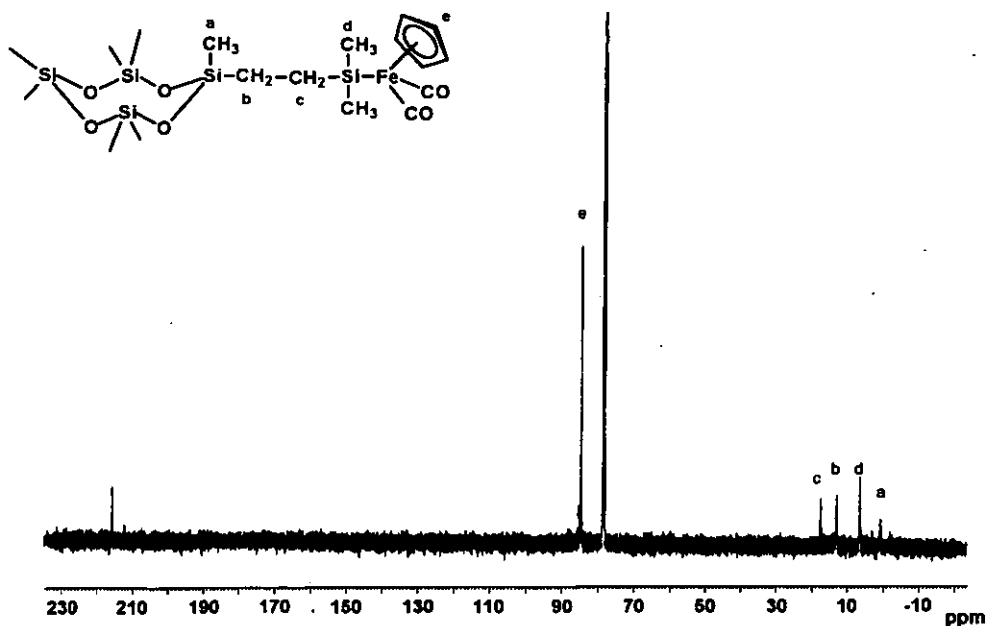


Figura II.5.- Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de (2) en  $\text{CDCl}_3$

Tabla II.2 . Desplazamientos químicos ( $\delta$ , ppm) de RMN- $^{13}\text{C}$ 

Grupo	(1)	(2)	(4)	(5)
CO	215	216	222	215
$\text{C}_5\text{H}_5$	83.70	83.70	83.0	83.18
$\text{CH}_3$	4.52	4.86 $\text{C}_d$ 0.90 $\text{C}_a$	4.37 $\text{CH}_3\text{SiFe}$ -3.78 $\text{CH}_3\text{Si}$	4.25 $\text{CH}_3\text{SiFe}$ 1.71, 0.97 $\text{OSiCH}_3$ -1.15 $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$
$\text{CH}_2$		15.90 $\text{C}_c$ 11.59 $\text{C}_b$	15.53 $\text{CH}_2\text{SiFe}$ 11.35 $\text{CH}_2\text{SiO}$ 20-17.86 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ )	15.47 $\text{CH}_2\text{SiFe}$ 11.10 $\text{CH}_2\text{SiO}$
$\text{CH}=\text{CH}_2$	126.58 ( $\text{CH}_2$ ) 146.32 $\text{C}_b$ (CH)			

### Resonancia Magnética nuclear de $^{29}\text{Si}$

La resonancia magnética nuclear de  $^{29}\text{Si}$  es una técnica muy útil para la caracterización de compuestos de silicio, ya que la interpretación de los espectros es bastante más sencilla que las de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , debido al menor número de átomos de silicio distintos presentes en los compuestos.

En algunos casos, las disoluciones contenían  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ , 0.015 M con el fin de reducir los tiempos de relajación.

Los datos de RMN de  $^{29}\text{Si}$  citados en la bibliografía en lo que se refiere a derivados metilados de silicio de metales de transición, indican que un átomo de silicio directamente unido a un centro metálico, se ve fuertemente desplazado a campo más bajo comparado con los análogos metilados  $\text{MeSiR}_3$ .<sup>36</sup> El átomo de

silicio en posición  $\alpha$  ( $\text{Si}_\alpha$ ) con respecto al hierro se desplaza en promedio a valores de 40 ppm, el átomo de silicio en posición  $\beta$  ( $\text{Si}_\beta$ ) alrededor de 10 ppm y el átomo de silicio en posición  $\gamma$  ( $\text{Si}_\gamma$ ) prácticamente no se ve afectado por la esfera de coordinación del metal.<sup>37</sup>

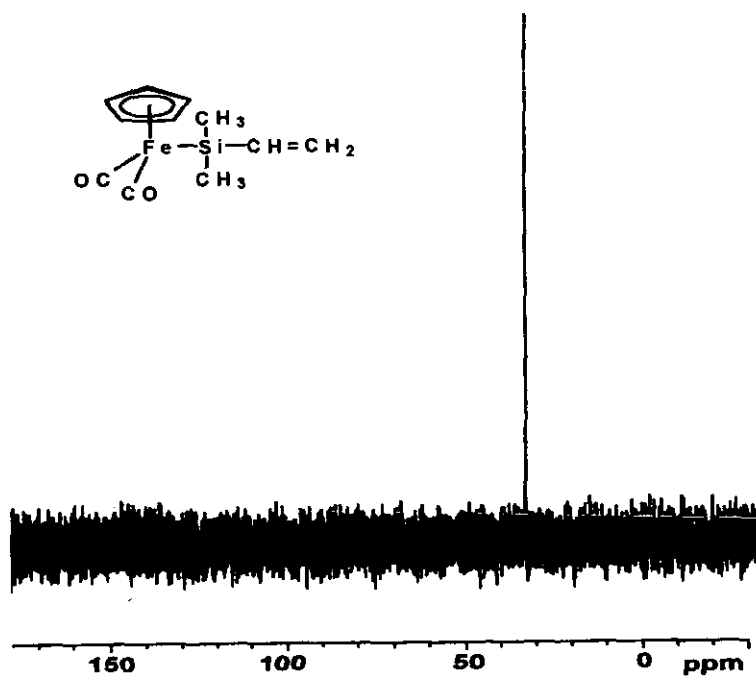
En todos los espectros de los compuestos sintetizados, los átomos de silicio unidos al hierro  $\text{FeSi}(\text{CH}_3)_2$  son los que presentan la resonancia a campo más bajo debido a la influencia del metal. En el espectro de la la Figura II.6, el fragmento organometálico (1) presenta una única señal a 32.87 ppm y por tanto confirma la presencia de un solo tipo de silicio en el fragmento organometálico.

Los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  del resto de los compuestos muestran las señales correspondientes a los distintos tipos de silicio presentes en las moléculas.

Así, el espectro del copolímero (5), representado en la figura II.7, muestra tres señales en las regiones esperadas del espectro. Para los silicios del grupo siloxano  $\text{OSi}(\text{CH}_3)$  internos del esqueleto, aparece una señal a  $-21.82$  ppm dato que entra dentro del rango encontrado en la bibliografía para estas unidades. Se puede asignar fácilmente la resonancia a 8.10 ppm a los silicios terminales del copolímero  $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ . Como vemos ésta aparece con una intensidad menor, debido al menor número de silicios de este tipo de átomos de silicio presentes en la molécula. Los datos de resonancia de los compuestos sintetizados se resumen en la Tabla II.3.

Tabla II.3.- Desplazamientos químicos ( $\delta$ , ppm) de RMN- $^{29}\text{Si}$ .

Grupo	(1)	(2)	(4)	(5)
$\text{FeSi}(\text{CH}_3)_2$	32.87	46.62	29.3	46.21
$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$			3.13	
$\text{SiCH}_2$			0.64	
$\text{OSiCH}_3$		-21.82		8.10
$\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ , $\text{OSi}(\text{CH}_3)\text{O}$				-21.86

Figura II.6.- Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  en  $\text{CDCl}_3$  de (1)



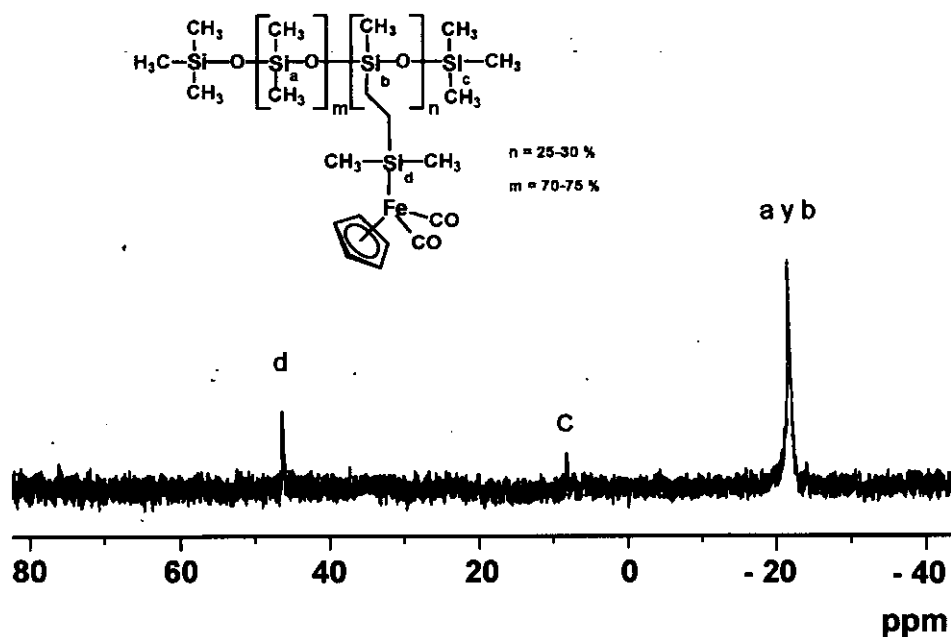


Figura II.7.- Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  en  $\text{CDCl}_3$  de (5)

#### II.4.3.- Espectrometría de masas

La espectrometría de masas es también una técnica adecuada para la caracterización de compuestos de silicio. Los patrones de fragmentación más comunes observados para derivados con grupos carbonilo, consisten en pérdidas sucesivas de grupos CO, pérdidas de sustituyentes del átomo de silicio o con menos frecuencia, ruptura del enlace Si-Metal de transición.<sup>2a</sup>

La estructura del fragmento organometálico (1), ha sido corroborada mediante la técnica de  $\text{FAB}^+$  (bombardeo con átomos rápidos), empleando como matriz m-nitrobencilalcohol.

En el espectro (Figura II.8) no se observa el pico correspondiente al ion

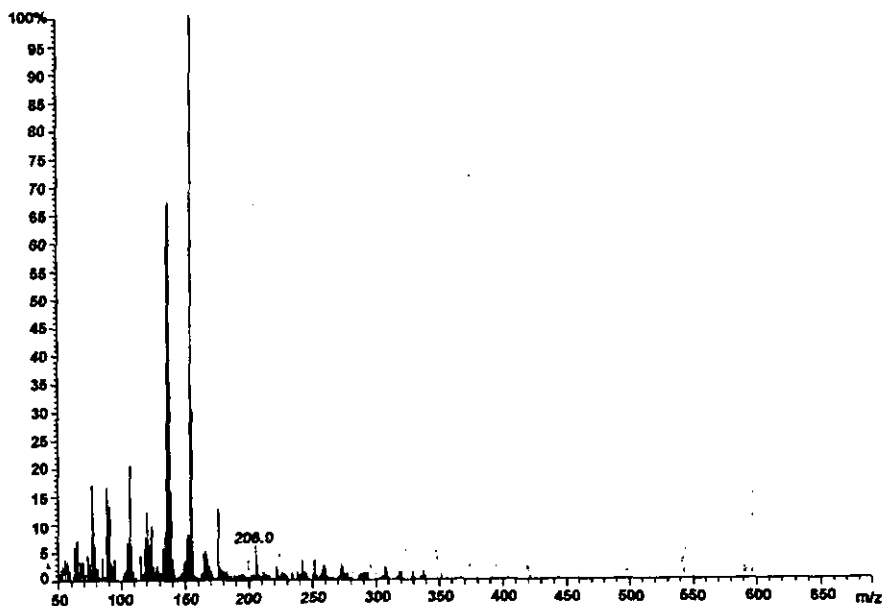
molecular, pero aparece el pico correspondiente a  $[M^+-(2\text{ CO})]$  a  $m/z$  206 y una abundancia relativa del 6%, así como el fragmento  $[M-2\text{ CO}-2\text{ CH}_3]$  a  $m/z$  176 y abundancia relativa del 12 % (Tabla 4).

Todos estos fragmentos que se observan indican, que los grupos unidos tanto al átomo de silicio, como al átomo de hierro sufren una fácil ruptura bajo las condiciones de la técnica de espectrometría de masas.

**Tabla II.4.- Datos de espectrometría de masas (FAB+) de (1)**

Asignación	m/z	Abund. %
$M^+$	262 *	
$[M-2\text{ CO}]$	206	6 %
$[M-2\text{ CO}-2\text{ CH}_3]$	176	12 %

\* no se observó en las condiciones de trabajo del aparato



**Figura II.8.- Espectro de masas FAB+ de (1)**

Por otra parte, los compuestos (2), (4) y (5) se caracterizaron por la técnica de MALDI-TOF (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization-Time of Flight).

En el espectro de masas de (2) de la Figura II.9, se observa el ión molecular a una  $m/z$  de 1289. También se observan otros picos importantes correspondientes a pérdidas de CO,  $[M^+ - 6 CO]$  a  $m/z$  1121 y otro  $[M^+ - 8 CO]$  a  $m/z$  1065 y otros picos a menores valores de  $m/z$  debidos a productos de fragmentación (Tabla II.5).

A pesar de que MALDI-TOF es una técnica de ionización muy suave, en el caso de (4), no se observó el mismo patrón de fragmentación, descrito en los compuestos anteriores. En la Tabla II.6 se presenta un resumen de  $m/z$  de los picos correspondientes a las fragmentaciones producidas.

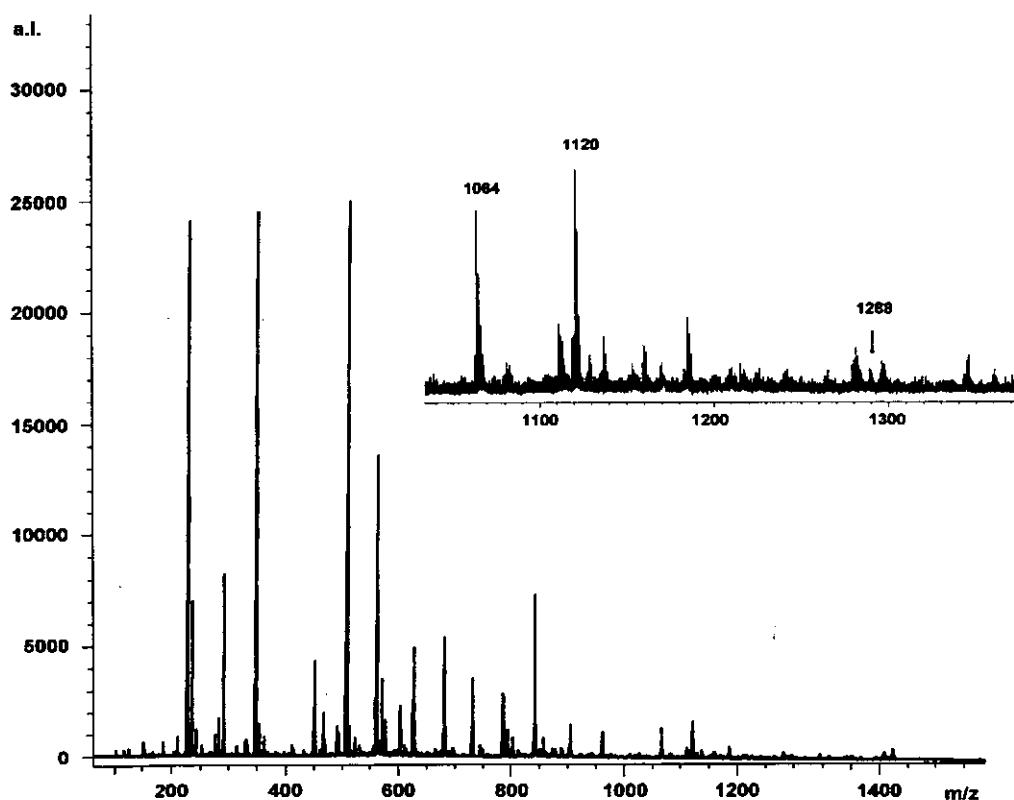


Figura II.9.- Espectro de masas MALDI-TOF de (2)

En el espectro del copolímero (5) aparecen dos picos a  $m/z$  1398 y 854 que corresponden a oligómeros con 2 y 1 unidades de  $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  respectivamente.

**Tabla II.5.- Datos de espectrometría de masas (MALDI-TOF) de (2)**

Asignación	$m/z$
$[\text{CH}_3\text{SiO}]_4[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5]_4^+$	1288
$[\text{M}^+ - 6 \text{ CO}]$	1120
$[\text{M}^+ - 8 \text{ CO}]$	1064
$[\text{M} - 3 (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5) - 2 (\text{CH}_3) - 8 \text{ CO}]$	839
$[\text{M} - (3 (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)) \text{ Fe} - 2 (\text{CH}_3) - 8 \text{ CO}]$	783
$[\text{M} - (3 \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5) \text{ Fe} - 5 (\text{CH}_3) - 8 \text{ CO}]$	628

**Tabla II.6.- Datos de espectrometría de masas (MALDI-TOF) de (4)**

Asignación	$m/z$
$\text{M}^+$	1481.6 *
$[\text{M} - (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe} - \text{CH}_3 - 8 \text{ CO}]$	1121.8
$[\text{M} - (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{FeSi}(\text{CH}_2)\text{CH}_3 - 8 \text{ CO}]$	1064
$[\text{M} - (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe} - (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CH}_2) - 8 \text{ CO}]$	943
$[\text{M} - (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe} - \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{FeCH}_2 - 2(\text{CH}_3) - (\text{SiCH}_3)_2(\text{CH}_2) - 8 \text{ CO}]$	841
$[\text{M} - (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe} - (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{FeCH}_2 - 2(\text{CH}_3) - (\text{SiCH}_3)_2(\text{CH}_2) - (2\text{CH}_2) - 8 \text{ CO}]$	785

\* no se observó en las condiciones de trabajo del aparato.

## II.5.-Estudio del comportamiento electroquímico

### II.5.1.- Consideraciones Generales

La caracterización de los derivados obtenidos en este capítulo, así como los que comentaré más adelante en los otros capítulos de la Memoria, se ha llevado a cabo utilizando las técnicas de Voltametría Cíclica (CV), Voltametría Diferencial de Pulsos (DPV) y electrolisis a potencial controlado.

Para ello se han estudiado los procesos de oxidación-reducción en diferentes disolventes como diclorometano, acetonitrilo y tetrahidrofurano. Se han utilizado electrodos de trabajo de diferentes materiales, platino o carbón, siendo en todos los casos el electrolito soporte hexafluorofosfato de n-tetrabutilamonio  $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ .

El número de electrones transferidos en cada uno de los diferentes procesos electroquímicos estudiados se ha determinado realizando electrolisis exhaustivas a potencial controlado

Además de estudiar el comportamiento redox de los compuestos en disolución, hemos estudiado, para una de las familias en concreto, el comportamiento electroquímico de electrodos modificados con películas electroactivas de los compuestos sintetizados: Electrodos Modificados Químicamente (Capítulo IV de la Memoria).

La incorporación de fragmentos organometálicos redox-activos en el interior o en la periferia de las estructuras dendríticas y poliméricas constituye un reto estimulante, puesto que las nuevas moléculas multimetálicas y tridimensionales son excelentes candidatos para desempeñar papeles clave como

mediadores de transferencia multielectrónica en procesos de importancia, tanto a nivel biológico como industrial.

Uno de los objetivos de esta Tesis Doctoral, ha sido la incorporación de fragmentos organometálicos redox activos en diferentes núcleos polifuncionales, lineales, cíclicos, dendríticos, poliédricos y poliméricos basados en silicio. Otro de los objetivos importantes, ha sido estudiar el comportamiento electroquímico de las macromoléculas resultantes en disolución y sobre superficies electródicas en el caso de las macromoléculas funcionalizadas con unidades ferrocenilo.

Para el estudio en disolución de todos los compuestos que hemos sintetizado en esta Tesis Doctoral, la técnica de *voltametría cíclica (CV)* nos ha proporcionado valiosa información a cerca de:

- 1.- ***La reversibilidad química***, indica si las formas reducida y oxidada de los compuestos son o no suficientemente estables.
- 2.- ***La reversibilidad electroquímica***, que pone de manifiesto si la transferencia electrónica entre el electrodo y los múltiples fragmentos redox-activos que constituyen los compuestos es rápida.
- 3.- ***Si todos los centros electroactivos del compuesto intercambian sus electrones al mismo potencial.***
- 4.- ***Coefficientes de difusión*** para cada compuesto, que proporcionan una medida de la rapidez con que el compuesto difunde hacia la superficie electródica.

5.- *Número total de electrones* implicados en cada uno de los procesos y potenciales redox de los mismos.

Toda esta información es de importancia, no sólo para entender los mecanismos de transferencia electrónica en estas complejas macromoléculas, sino porque además, permitirá seleccionar las condiciones óptimas para futuras aplicaciones de estas macromoléculas multimetálicas.

**II.5.2- Estudio Electroquímico en disolución de las macromoléculas que contienen el fragmento organometálico**



La caracterización electroquímica de todos los compuestos sintetizados en este capítulo se ha realizado mediante Voltametría Cíclica en disoluciones de diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), tetrahidrofurano (THF) y acetonitrilo ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), utilizando como electrodo de trabajo carbón vitrificado.

Vamos a estudiar conjuntamente el comportamiento electroquímico que presentan tanto el fragmento organometálico (1), así como los compuestos sintetizados a partir de él: el derivado cíclico tetranuclear (2), el derivado dendrítico tetranuclear (4) y el copolímero (5).

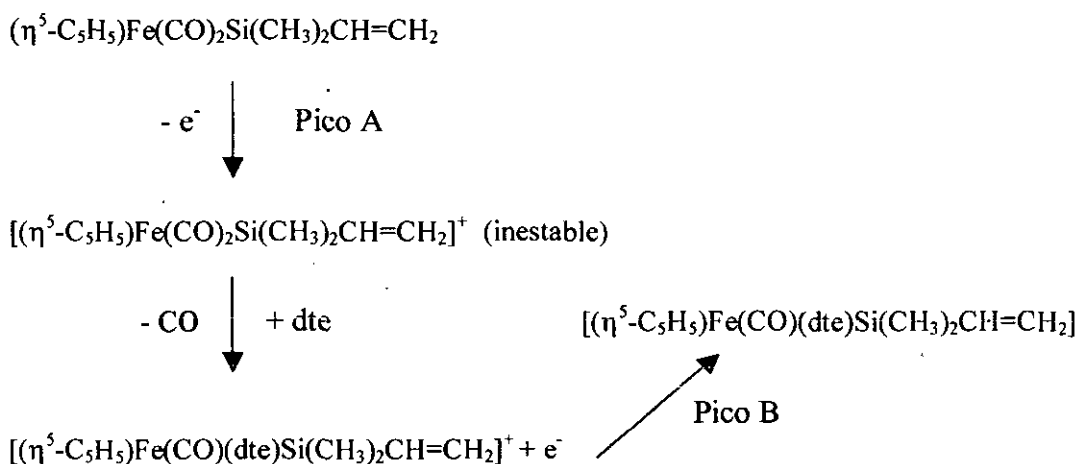
Ejemplos representativos de los CV para (1) y (4) se muestran en las Figuras II.10, II.11 y II.12 y en la Tabla II.7 se resumen los correspondientes parámetros electroquímicos.

En el proceso de oxidación, tanto en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{CH}_3\text{CN}$  como en THF, los ciclovolтамogramas se caracterizan por presentar un pico de oxidación A y un pico catódico B. La separación entre los potenciales de los picos catódico y anódico es muy grande y depende de la velocidad de barrido, cuando éste aumenta, el pico anódico se desplaza hacia potenciales más positivos y los catódicos hacia potenciales más negativos. Estos desplazamientos en los potenciales de pico, indican que la oxidación de los compuestos va seguida de una rápida reacción química. Es decir, el proceso de oxidación electroquímica, está seguido por una reacción química acoplada (mecanismo EC) que hace que la especie catiónica generada sea inestable.



La electrolisis completa de los productos sintetizados, a potenciales 100 mV más positivos que el pico A indican que en el proceso se intercambia 1 electrón

De acuerdo con estos resultados los procesos electroquímicos que tienen lugar en la oxidación de los compuestos puede formularse como se indica en el siguiente esquema:



Como se indica en el esquema, los complejos se oxidan en un proceso monoeléctrico, para dar una especie dicarbonílica de Fe (III) deficiente en electrones (pico A) seguido de eliminación de un grupo CO, de acuerdo con la disminución de la fuerza del enlace  $\pi$  por retroceso del Fe (III) al ligando CO. Esta eliminación de monóxido de carbono está probablemente asistida por el ataque del disolvente dando lugar a la formación de los correspondientes aductos con las especies de Fe (III) deficientes en electrones. Estos aductos  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{dte})\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2]^+$  pueden ser reducidos (pico B) para dar el complejo de Fe (II)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{dte})\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2]$ .

Tabla II.7.- Datos de voltametría cíclica de (1), (2), (4) y (5)

Compuesto	$E_{pA} / E_{pB}^a$	$E_{pA} / E_{pB}^b$	$E_{pA} / E_{pB}^c$
(1)	1.14 / 0.30	1.04 / - 0.30	1.02 / - 0.60
(2)	1.24 / 0.30	1.07 / - 0.31	1.06 / - 0.55
(4)	1.17 / - 0.09	1.04 / - 0.20	1.00 / - 0.52
(5)	1.34 / - 0.06	1.30 / - 0.28	—

- Los potenciales están dados en V, vs SCE; velocidad de barrido 100 mV/s  
a) en disolución de THF, b) en disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y c) en disolución de  $\text{CH}_3\text{CN}$

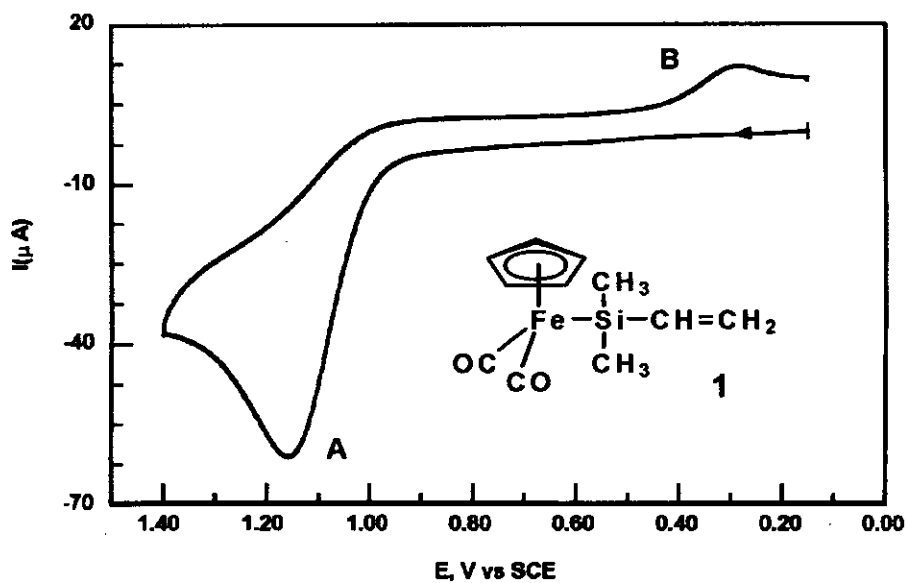
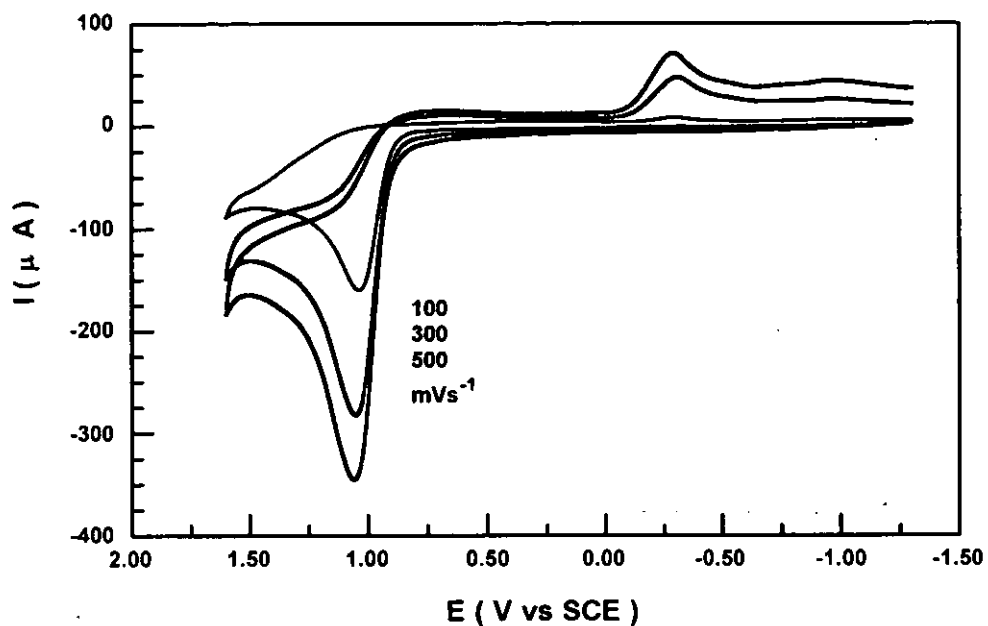


Figura II.10.- Ciclo voltamograma de (1) en disolución de THF.



**Figura II.11.-** Ciclo voltamograma de (1) en disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a diferentes velocidades de barrido.

Hemos observado el mismo comportamiento, para todos los compuestos de esta familia, en todos los disolventes utilizados.

Un ejemplo se muestra en la Figura II.12.

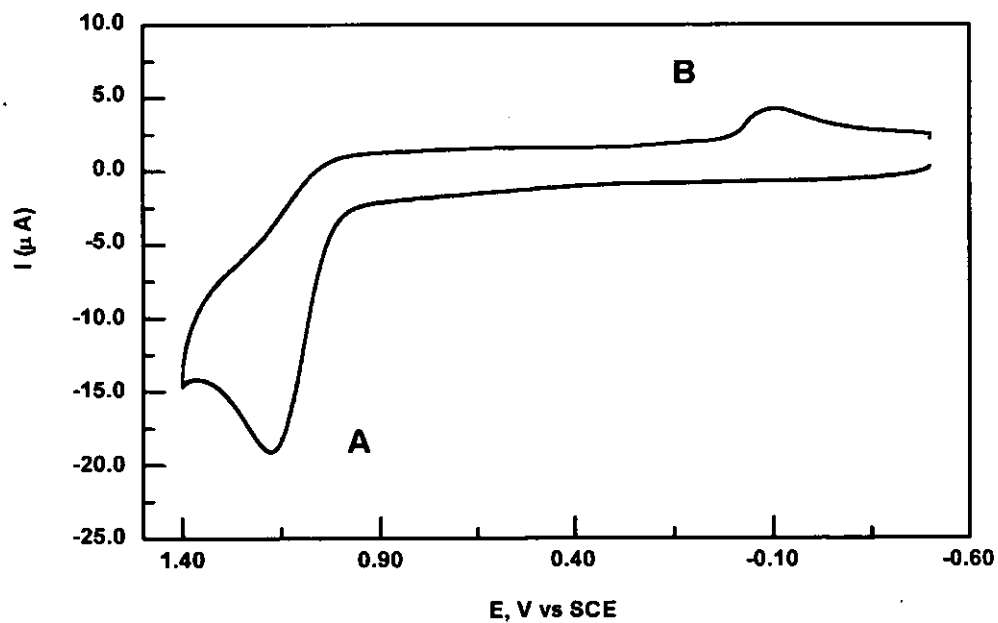
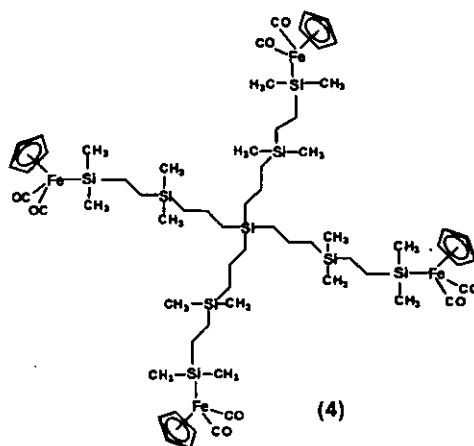


Figura II.12.- Voltamograma cíclico de (4) en disolución de THF.

## II.6.- Parte Experimental

Todas las reacciones y purificaciones que se han descrito en este capítulo, así como la manipulación de todos los reactivos se efectuaron bajo atmósfera inerte de argón, utilizando técnicas de Schlenck.

### Síntesis de $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (1)

En un matraz Schlenck de 250 mL, provisto de agitador magnético y en atmósfera de argón, se añaden 7.4 mL de Hg y 1.15 g (50 mmol) de Na en pequeñas porciones en el seno del mercurio, agitando, hasta que se forme la amalgama de Na/Hg. Se deja enfriar y se añaden 20 mL de THF anhidro, se agita y se añaden 3.0 g (8.47 mmol) del dímero ciclopentadienildicarbonilhierro disueltos en 30 mL de THF anhidro. Se agita vigorosamente la disolución hasta la formación del anión.

Transcurridas 4 horas de agitación, se elimina el mercurio por la salida lateral del matraz. Se enfría la disolución a  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  y a continuación, se añaden gota a gota desde un embudo de presión compensada 1.02 g (8.5 mmol) de clorodimetilvinilsilano, disueltos en 20 mL de hexano anhidro.

Se deja que la mezcla de reacción adquiera temperatura ambiente y se agita durante toda la noche. Se elimina el tolueno bajo presión reducida y se extrae el producto de reacción en 60 mL de hexano anhidro agitando 30 minutos. Se filtra la disolución bajo presión de argón y el filtrado se concentra a presión reducida a un volumen mínimo para su purificación en una columna cromatográfica de sílice normal. Con hexano eluye una banda amarilla de la cual, al eliminarle el disolvente se obtiene un aceite muy denso marrón-rojizo. El rendimiento de la reacción fue del 78 % (1.73 g, 6.6 mmol).  $^1\text{H-RMN}$  (300 MHz,

CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.68 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 5.58 (dd, 1H, *cis*), 6.10 (dd, 1H, *trans*), 6.49 (dd, 1H, CH), 0.42 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (75.43 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 215 (CO), 83.70 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 146.32 (CH), 126.58 (CH<sub>2</sub>), 4.52 (SiCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-RMN (59.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -32.87 (SiFe). EM (FAB+): [M - 2 CO] m/z = 206, [M - 2 CO - 2CH<sub>3</sub>], m/z = 176 con una abundancia relativa de 6 y 12 % respectivamente.

### Síntesis de [CH<sub>3</sub>SiO]<sub>4</sub>{( $\eta$ <sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe(CO)<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>4</sub> (2)

En un matraz de 100 mL de dos bocas, provisto de refrigerante de reflujo, barra de agitación magnética y embudo de presión compensada que contiene 20 mL de tolueno anhidro y exento de oxígeno, se añaden 0.94 g (36 mmol) de ( $\eta$ <sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe(CO)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCH=CH<sub>2</sub> (**1**) disueltos en 20 mL de tolueno anhidro. A continuación se añaden 40  $\mu$ L de catalizador de Karstedt, se agita la disolución, y se añaden entonces lentamente desde un embudo de presión compensada 0.19 g (0.8 mmol) de 1,3,5,7-tetrametilciclotetrasiloxano disuelto en tolueno anhidro. La mezcla de reacción se calienta a 45 °C y se deja en agitación toda la noche.

Transcurrido dicho tiempo, se detiene la agitación y el calentamiento, se evapora el disolvente a presión reducida y se añaden 30 mL de hexano anhidro y exento de oxígeno, se agita durante 30 min y se filtra la disolución. Al filtrado se le elimina el disolvente a un volumen mínimo suficiente para transferirlo para su purificación a una columna cromatográfica con sílice normal. Con una mezcla hexano/THF (20 mL hexano/ 8 mL THF), eluye una banda amarilla-marrón que al eliminarle el disolvente da lugar a un semisólido marrón. El rendimiento de la reacción fue del 52.4 % (0.54 g, 0.42 mmol). <sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.69 (s, 20H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 0.79 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 0.59 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 0.33 (s, 24H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.12 (s, 12H, SiCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (75.43 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 216

(CO), 83.70 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 15.90 (CH<sub>2</sub>), 11.90 (CH<sub>2</sub>), 4.86 (SiCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -0.90 (SiCH<sub>3</sub>). <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-RMN ( 59.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 46.62 (SiFe), -21.82 (SiO). EM (MALDI-TOF): [M<sup>+</sup>]; m/z = 1288, [M<sup>+</sup>- 6CO], m/z = 1120, [M<sup>+</sup>- 8CO], m/z = 1064

### Síntesis del dendrímero [HSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>Si (3)

A una suspensión enfriada con hielo que contiene 1.00g(26.4 mmol) de LiAlH<sub>4</sub> en 100 ml de éter etílico, se añaden goteando desde un embudo de presión compensada, bajo atmósfera de argon, una disolución de [ClSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>Si (6.9 g, 10.5 mmol) en éter.

La mezcla se agita durante toda la noche y después se filtra sobre una capa de celite. El filtrado se adiciona cuidadosamente sobre 140 mL de HCl 2N enfriado con hielo, se observa la aparición de dos fases. Se separa la fase orgánica, y se lava sucesivas veces con agua, y una última vez con disolución saturada de NaCl. La fase orgánica se seca sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro y se filtra sobre una pequeña columna de sílice.

Se elimina el disolvente bajo presión reducida, obteniéndose un aceite incoloro (43%) de rendimiento. <sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.06 (d, 24H, SiCH<sub>3</sub>), 0.68-0.55 (m, 16H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.41 (m, 8H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.84 (m, 4H, SiH). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (75.43 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = - 4.42 (SiCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 16.75 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 10.0 y 18.96 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>). Análisis : %C, 55.34 (55.52); %H, 11.93 (12.12)

### Síntesis de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3]_4\text{Si}$ (4)

En un matraz de 100 mL de dos bocas, provisto de refrigerante de reflujo, barra de agitación magnética y embudo de presión compensada conteniendo 20 mL de tolueno anhidro y exento de oxígeno, se añaden 0.25 g (1.37 mmol) de  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CH}_3)\text{SiCH}=\text{CH}_2$  (1) disueltos en 20 mL de tolueno anhidro. A continuación se añaden 40  $\mu\text{L}$  de catalizador de Karstedt, se agita la disolución, y se añaden entonces desde el embudo de presión compensada 0.095 g (0.22 mmol) de  $[\text{HSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3]_4\text{Si}$  disueltos en tolueno anhidro. La mezcla de reacción se calienta a 45 °C y se deja en agitación toda la noche.

Al día siguiente, se detiene la agitación y el calentamiento. Se elimina el tolueno a vacío y se añaden 50 mL de hexano anhidro y exento de oxígeno y se agita durante 30 minutos. Se filtra la disolución bajo presión de argón y se elimina el disolvente del filtrado a presión reducida. Se obtiene de esta forma un aceite marrón-negruzco. El producto se purificó sobre sílice normal eluyendo con hexano/THF una banda amarilla, de la que al evaporar el disolvente, se obtiene un aceite rojo-marrón viscoso. El rendimiento de la reacción fue del 79 % (0.07 g, 0.17 mmol).  $^1\text{H}$ -RMN (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.69 (s, 20H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 1.32 (ancha, 8H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 0.69-0.6 (ancha, 32H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 0.33 (s, 24H,  $\text{FeSi}(\text{CH}_3)_2$ ), -0.042 (s, 24H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (75.43 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 222 (CO), 83 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 20-17.86 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 4.37( $\text{FeSi}(\text{CH}_3)_2$ ), -3.78 ( $\text{SiCH}_3$ )<sub>2</sub>.  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -RMN (59.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 29.3 ( $\text{SiFe}$ ), 3.13( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ). EM (MALDI-TOF):  $[\text{M}-(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe} - \text{CH}_3 - 8 \text{ CO}]$ ,  $m/z$  = 1121.8,  $[\text{M}-(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{FeSi}(\text{CH}_2)\text{CH}_3 - 8 \text{ CO}]$ ,  $m/z$  = 1064,  $[\text{M}-(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}-(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CH}_2) - 8 \text{ CO}]$ ,  $m/z$  = 943,  $[\text{M}-(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}-(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{FeCH}_2) - 2(\text{CH}_3)-(\text{SiCH}_3)_2(\text{CH}_2) - 8 \text{ CO}]$ ,  $m/z$  = 841,  $[\text{M}-(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}-(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{FeCH}_2) - 2(\text{CH}_3)-(\text{SiCH}_3)_2(\text{CH}_2) - (2 \text{ CH}_2) - 8 \text{ CO}]$ ,  $m/z$  = 785.



**Síntesis de  $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}][(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_m\{\text{CH}_3\text{Si}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]\text{O}\}_n[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]$  ( $m = 70\text{-}75\%$ ,  $n = 25\text{-}30\%$ ) (5)**

En un matraz de 100 mL de dos bocas, provisto de refrigerante de reflujo, barra de agitación magnética y embudo de presión compensada que contiene 20 mL de tolueno anhidro exento de oxígeno, se añaden 0.27 g (1.37 mmol) de  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$  (**1**) disueltos en 20 mL de tolueno anhidro. A continuación se añaden 40  $\mu\text{L}$  de catalizador de Karstedt, se agita la disolución, y se añaden entonces desde el embudo de presión compensada 0.2 g (0.1 mmol) del copolímero poli(metilhidrosiloxano) poli(dimelsiloxano) ( $m=70\text{-}75\%$ ),  $n=25\text{-}30\%$ ) disuelto en tolueno anhidro. La mezcla de reacción se calienta a 65 °C y se deja en agitación toda la noche.

Al día siguiente, se detiene la agitación y el calentamiento. Se elimina el tolueno bajo presión reducida y se añaden 50 mL de hexano anhidro y exento de oxígeno. Se agita durante 30 minutos y se filtra la disolución. Después de evaporar el disolvente a presión reducida, se obtiene un aceite viscoso de color rojo-marrón. Se disuelve en hexano anhidro y por sucesivas precipitaciones con metanol, se obtiene el compuesto deseado, en forma de aceite muy denso y viscoso rojo-marrón (0.14 g).  $^1\text{H}$ -RMN (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.68$  (s, 20H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 0.70 (m,  $\text{CH}_2$ ), 0.42 (m,  $\text{CH}_2$ ), 0.33 (s,  $\text{FeSi}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.083 y 0.07 (ancha,  $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{OSi}(\text{CH}_3)$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (75.43 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 215$  (CO), 83.18 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 15.47 ( $\text{CH}_2$ ), 11.10 ( $\text{CH}_2$ ), 4.25  $\text{Fe}(\text{SiCH}_3)_2$ , 1.71, 0.97 ( $\text{OSi}(\text{CH}_3)$ ,  $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ ).  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -RMN (59.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 46.21$  (SiFe), -21.86 ( $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ ,  $\text{OSi}(\text{CH}_3)\text{O}$ ). EM (MALDI-TOF): oligómero con dos unidades de (**1**) a  $m/z$  1398, y oligómero con una unidad a  $m/z$  854.

**II.7.- Bibliografía**

- 1 T. S. Piper, D. Lemal y G. Wilkinson, *Naturwissenschaften*, (1956), **43**, 129.
- 2 (a) Para revisiones de complejos de silicio con metales de transición ver: T. D. Tilley. In *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*; Patai, S., Rappoport, Z., Eds.; Wiley and Sons: N. Y. 1989; Chapter 24. (b) T. D. Tilley . In *The Silicon- Heteroatom Bond* Chapter 10. (c) U. Schubert. *Transition Met. Chem.* (1991), **16**, 136. (d) U. Schubert *In Progress in Organosilicon Chemistry*; Marciniec, B., Chojnowski J., Eds.; Gordon and Breach: Switzerland, 1995, pp 287.
- 3 Para revisiones generales de silicio-metal de transición publicadas en 1982 o antes ver: B. J. Aylett. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* (1982), **25**, 1.
- 4 Para otras revisiones sobre la química silicio-metal ver: C. Zybilla, H. Handweker, H. Friedrich, *Adv. Organomet. Chem.* (1984), **36**, 229.
- 5 Varias revisiones disponibles sobre complejos de metales del grupo 14 (Si, Ge, Sn y Pb): (a) W. Petz. *Chem. Rev.* (1986), **86**, 1019. (b) K. M. Mackay, B. K. Nicholson. In *Comprehensive Organometallic Chemistry*; Wilkinson, G., Stone, F.G.A. Abel, E. W., Eds.; Pergamon Press: Oxford, 1982; 1043.
- 6 J.Y. Corey. *Adv. Silicon Chem.* (1991), **1**, 327.
- 7 R. J. Crabtree. *Angew. Chem., Int. Engl.* (1993), **35**, 789.
- 8 Q. Jiang, P.J. Carroll, D.H. Berry. *Organometallics* (1991), **10**, 3648.
- 9 U. Schubert. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (1994), **33**, 419.
- 10 M. Murakami, T. Yoshida, Y. Ito. *Chem. Lett.* (1996), **1**, 13.
- 11 (a) P. Hofmann, H. Heiss, P. Neiteler, G. Müller, J. Lauchmann. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* (1990), **29**, 880. (b) P. Hofman. In *Organosilicon Chemistry*; Auner, N., Weis, J., Eds.; VCH: Weiheim, Germany, (1994); pp. 231.

- 12 H. Yamashita, M. Tanaka, M. Goto. *Organometallics* (1997), **16**, 4696.
- 13 (a) D. M. Roddick, R. H. Heyn, T. D. Tilley. *Organometallics* (1989), **8**, 324. (b) E. A. Zarate, C.A. Tessier-Youngs, W. Youngs. *J. Am. Chem. Soc.* (1988), **110**, 4068. (c) A. Kawachi, K. Tamao. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (1997), **70**, 945.
- 14 (a) J. E. Ellis. *J. Organomet. Chem.* (1975), **86**, 1. (b) R. B. King. *Acc. Chem. Res.* (1970), **3**, 417. (c) R. B. King. *Organometallic Syntheses. Academic Press. N. Y. V.1*, 152, pp. 149 (1965). (d) J. E. Ellis, E. A. Flom. *J. Organomet. Chem.* (1975), **99**, 263. (e) D. L. Reger, D. J. Fauth, M. D. Duker. *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* (1977), **7**, 151.
- 15 J. A. Gladysz, G. M. Williams, W. Tan, D. C. Johnson, D. W. Parker, Selover. *Inorganic. Chem.* (1977), **18**, 553.
- 16 A. J. Arnold, D. N. Shina, T. D. Tilley, A. M. Arif. *Organometallics* (1986), **5**, 2037. (b) T. D. Tilley. *Organometallics* (1985), **4**, 1452. (c) J. Arnold, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, S. J. Geib. *Organometallics* (1987), **6**, 473.
- 17 D. H. Berry, Q. Jiang. *J. Am. Chem. Soc.* (1987), **109**, 6210.
- 18 D. H. Berry, J. H. Mitstifer. *J. Am. Chem. Soc.* (1987), **109**, 3777.
- 19 K. Hübler, P. A. Hunt, S. M. Maddock, C.E.F. Richard, W. R. Roper, D. M. Salter, P. Schwerdtfeger, L. J. Wright. *Organometallics* (1997), **16**, 5076. (b) C.E.A. Rickard. W. R. Roper, D. M. Slater, L. J. Wright. *J. Am. Chem. Soc.* (1992) **114**, 9682.
- 20 J. M. Burlitch. *J. Am. Chem. Soc.* (1969), **91**, 4563.
- 21 K. H. Pannell, T. H. Sharma, J. Cervantes, J. L. Mata-Mata, M-C. Braun, F. Cervantes-Le. *Organometallics* (1995), **14**, 4269
- 22 K. H. Pannell, T. Kobayashi, F. Cervantes-Lee, Y. Zhang. *Organometallics*, (2000), **19**, 1.

- 23 M. D. Curtis. *Inorg. Chem.* (1972), **11**, 802.
- 24 W. Jetz y W.A.G.Graham. *J. Organomet. Chem.* (1974), **69**, 383.
- 25 W. Malisch. *J. Organomet. Chem.* (1972), **39**, C28.
- 26 B. K. Nicholson y Simpson. *J. Organomet. Chem.* (1978), **155**, 237.
- 27 K. C. Brinkman y J. A. Gladysz. *Organometallics* (1984), **3**, 147.
- 28 W. Malisch, H. Schmiskaur y M. Kuhn. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (1972) **11**, 512.
- 29 W. Malisch y M. Kuhn. *Chem. Ver.* (1974), **107**, 979.
- 30 B. Statadelmann, P. Lassacher, H. Stüger, E. Hengge. *J. Organomet. Chem.* (1994), **482**, 201.
- 31 W. Palitzsch, U. Böhme, G. Roewer. *J. Organomet. Chem.* (1997), **540**, 83.
- 32 W. Malisch, P. Panster. *Chem. Ver.* (1975), **108**, 2554.
- 33 K. H. Pannell y D. Jackson. *J. Am. Chem. Soc.* (1976), **98**, 4443.
- 34 *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Colthup, N. B., Daly, L. H., Wiberly, S. E., Academic Press, London 1990.
- 35 *The Infrared Spectra Complex Molecules*, Bellamy, I. J. Chapman and Hall, 3<sup>rd</sup> ed. Cambridge, 1975.
- 36 *Silicon Compounds , Register and Review*, Petrarch Systems, Silanes and Silicones . 69 (1987).
- 37 S. Li, D. Johnson, J. Gladysz y L. Servis. *J. Organomet. Chem.* (1979), **166**, 317.
- 38 K. H. Pannell y A. R. Basindale. *J. Organomet. Chem.* (1982), **229**, 1.

***CAPÍTULO III.- MACROMOLÉCULAS QUE CONTIENEN  
EL FRAGMENTO ORGANOMETÁLICO  
[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Fe( $\mu$ -CO)(CO)]<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)CH=CH<sub>2</sub>***

### III.1.- Introducción y Antecedentes

Los complejos dinucleares de metales de transición de fórmula general  $[(ML_n)_2\{\mu-(X)(\eta^5-C_5H_4)_2\}]$  ( $\eta^5-C_5H_4 = Cp$ ) constituyen un importante grupo de especies organometálicas, que presentan una gran variedad en el tipo de estructuras, las cuales dependen, fundamentalmente, de la naturaleza del metal M, de las características de los ligandos L y de la naturaleza del puente X que une los dos anillos de ciclopentadieno.

Gran parte de la química de estos derivados dinucleares, denominados en general dímeros *piano-stool*, se encuentra asociada al fragmento bimetálico Cp-M-M-Cp, que ha demostrado ser muy efectivo en la coordinación de diferentes sustratos orgánicos y especialmente reactivo en diferentes procesos de catálisis<sup>1</sup>.

Los estudios realizados sobre la reactividad de estos dímeros, están generalmente orientados a evaluar en qué medida la mutua participación de ambos centros metálicos puede incrementar o modificar la reactividad que normalmente presentan los correspondientes fragmentos moleculares mononucleares.

A ese respecto, ligandos con dos anillos ciclopentadienilo conectados por un sistema puente  $[\mu-(X)(C_5H_4)_2]$ , resultan muy interesantes y han sido objeto de mucha atención por varios motivos.

En primer lugar porque se trata de ligandos difuncionales capaces de coordinar a la vez a dos centros metálicos, dando lugar a la formación de complejos bimetálicos homo y heteronucleares.

En segundo lugar, pueden ser empleados en la síntesis de ansa-metalocenos, los cuales han mostrado alta selectividad en varios procesos de polimerización del tipo Ziegler-Natta<sup>2</sup>.

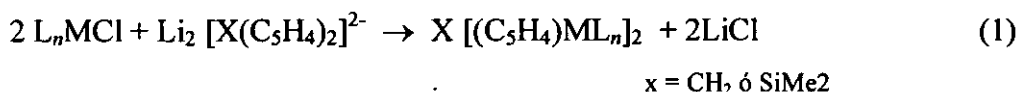
Asimismo, la naturaleza de la cadena de unión entre los ciclopentadienos puede afectar ciertas propiedades de los dímeros metálicos resultantes.

Por otra parte, los complejos metálicos dinucleares con el ligando puente ciclopentadienilo, constituyen complejos que potencialmente pueden ser sistemas modelo de polímeros organometálicos, que presenten propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas<sup>3</sup> que sean interesantes.

En este sentido, a diferencia de otros ligandos<sup>4,5</sup>, el ligando puente bis(ciclopentadienilo) ofrece la ventaja de ser capaz de ajustar la distancia metal-metal variando simplemente la longitud y naturaleza del grupo puente, X.

En la bibliografía se encuentran descritas diversas estrategias para unir dos anillos de ciclopentadienilo que permitan aislar derivados con unas determinadas características electrónicas y estéricas, cada una de las cuales condicionará posteriormente las posibles interacciones entre los fragmentos metálicos que se enlacen a dichos anillos.

La estrategia de síntesis que se emplea convencionalmente para la preparación de complejos binucleares que contienen al ligando ciclopentadienilo puente consiste en la reacción de metátesis de 2 equiv. del haluro organometálico apropiado con la sal de litio correspondiente (ecuación. 1).

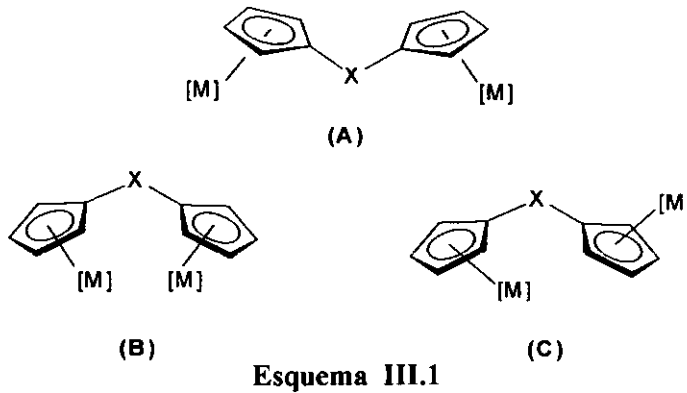


Debido principalmente a la falta de haluros precursores de los primeros metales de transición, la mayoría de los complejos binucleares preparados por esta ruta, contienen fragmentos de grupos carbonilos ricos en electrones<sup>6</sup>.

En particular los derivados bis(ciclopentadienilo), en las que las dos unidades (ciclopentadienilo) están unidas por grupos alquilo o sililo, han sido

objeto de mucha atención.<sup>6a, 7, 8</sup> Dichos enlaces puente presentan características estructurales y de reactividad especiales.

Sistemas del tipo bis(ciclopentadienilo)  $[X(C_5H_5)_2]$  donde el grupo puente  $X = CH_2, SiMe_2, SnMe_2, GeMe_2$ , fuerza a los metales a permanecer próximos uno al otro, favorecen las interacciones entre ellos. Asimismo, la libre rotación de los dos ligandos ciclopentadienilo alrededor del átomo central, causa que los fragmentos dinucleares adopten diversas conformaciones. Hasta ahora se han observado tres tipos de estructuras, como está representado en el esquema III.1.



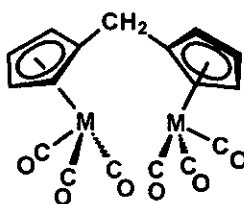
Esquema III.1

- (a) Conformación tipo **A**, los fragmentos metálicos están coordinados en una disposición tipo *exo* con respecto a los anillos del grupo puente, y situados en orientación *cis* dando lugar, a disposiciones *exo-cis*.
- (b) Conformación tipo **B**, los fragmentos metálicos están coordinados de forma *endo* con respecto a los anillos y orientados mutuamente en posición *cis*, (disposición *endo-cis*).
- (c) Conformación tipo **C**, es el resultado de la rotación de uno de los fragmentos  $(\eta^5-C_5H_5)M$  representados en los tipos **A** o **B**, alrededor del correspondiente enlace  $Si-C$ , lo cual da lugar a una disposición *trans*.



En complejos del tipo **B**; los átomos metálicos también pueden unirse por medio de un ligando puente adicional o por un enlace metal-metal, en consecuencia los dos fragmentos metálicos se encuentran más próximos que en los tipos **A** y **C**.

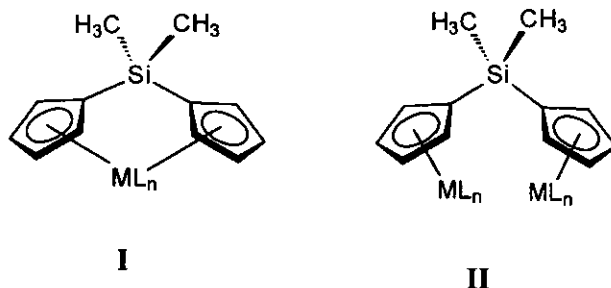
Bitterwolf y col<sup>9</sup> han descrito la síntesis y caracterización de derivados dinucleares de molibdeno y wolframio, en los cuales los anillos ciclopentadienilo están unidos por un grupo puente metileno.



M = Mo, W

Entre los diferentes grupos puente que unen los anillos de ciclopentadienilo, el grupo dimetilsililo es quizá uno de los más estudiados.

El anión (dimetilsilil)bisciclopentadienilo,  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2]^{2-}$ , posee la capacidad de coordinarse a centros metálicos bien como grupo quelato (Tipo I) o como grupo puente (Tipo II) como se muestra en el esquema III.2.

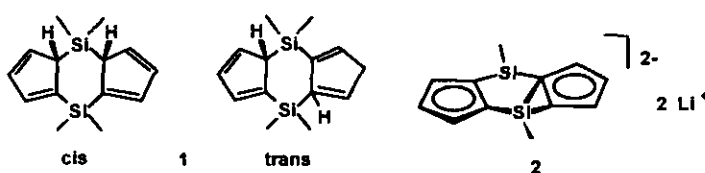


Esquema III.2

Este ligando ha sido utilizado con éxito para estabilizar complejos de metales del grupo 4 de alto y bajo estado de oxidación. Se ha descrito la síntesis de derivados similares halo y alquiltitanio (IV)<sup>10</sup>, así como complejos metalloceno de titanio (II) y (III)<sup>11</sup> que contienen este ligando como un sistema quelato (Tipo I), y complejos dinucleares del tipo II<sup>12</sup>.

Además de por una cadena puente entre los dos anillos de ciclopentadieno, existen muchos ejemplos de ligandos bis(ciclopentadieno) unidos a través de un doble puente. Los ejemplos más comunes descritos en la bibliografía son aquellos en los que las dos cadenas son iguales.

Por ejemplo, Siemeling y colaboradores<sup>7</sup>, han investigado la síntesis y la estructura de complejos metálicos binucleares derivados del sistema **1** (esquema III.3) con doble puente ciclopentadienilo y su sal de dilitio **2**.

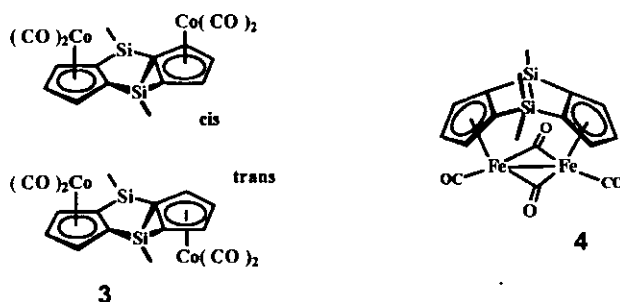


Esquema III.3

En el ligando **1** los dos anillos ciclopentadienilo se encuentran en una posición bastante cercana el uno respecto al otro, la flexibilidad del sistema es muy pequeña debido a la presencia de los dos puentes y además, existe evidencia de que las unidades  $\text{SiMe}_2$  permiten la deslocalización electrónica.<sup>14</sup>

La especie aniónica **2** se forma por deprotonación con 2 equivalentes de n-butillitio.

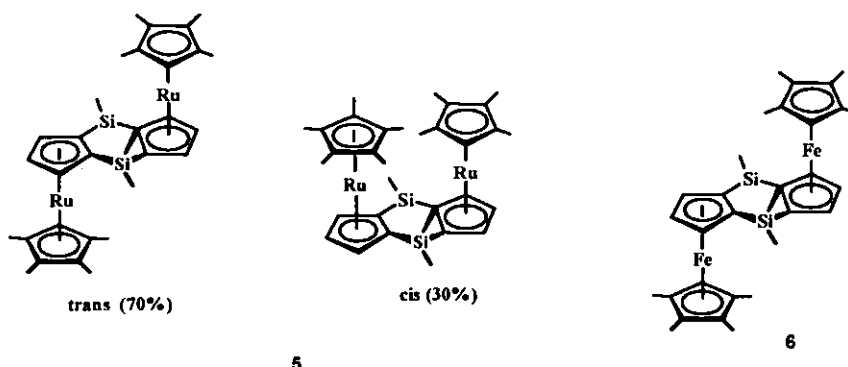
Por reacción de **1** con octacarbonilo de cobalto los autores han sintetizado el complejo dinuclear de cobalto **3** y por reacción del mismo ligando con pentacarbonilo de hierro el dímero **4** (esquema III.4).



**Esquema III.4**

Utilizando la sal **2**, se han sintetizado diferentes compuestos dimetálicos, por ejemplo el complejo de Ru **5** y el derivado de ferroceno **6** según se muestra en el esquema III.5.

En los ejemplos anteriormente mostrados, las cadenas presentan la misma naturaleza. Se han descrito también ejemplos donde las dos cadenas son diferentes y además donde los sustituyentes sobre el átomo puente son diferentes.



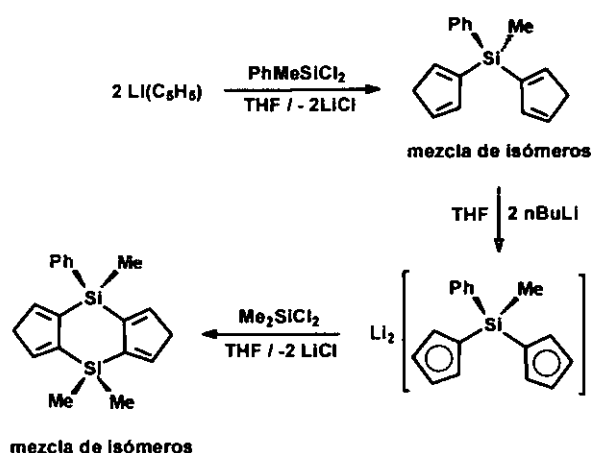
**Esquema III.5**

Esta última, también ha sido estudiado por Köhler y colaboradores<sup>14</sup> y ha

sido utilizado para la preparación de metallocenos mono y oligonucleares.<sup>15</sup>

El ligando  $[\mu-(\text{MePhSi})(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ <sup>16</sup> constituye un ejemplo de ligando bis(ciclopentadienilo) unido por un átomo puente de silicio con dos sustituyentes diferentes (metilo y fenilo), además de ser potencialmente un precursor de complejos bimetálicos y *ansa*-metallocenos con sustitución asimétrica en el puente. En ese sentido, los metallocenos asimétricos últimamente han mostrado buena estereoselectividad en varios procesos catalíticos.<sup>17</sup>

Como puede verse en el esquema III.6, el ligando  $[\mu-(\text{MePhSi})(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$

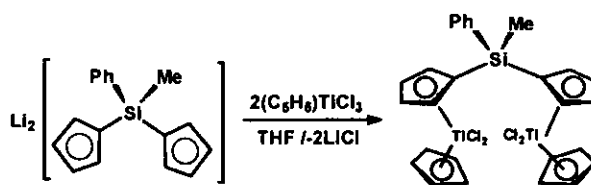


**Esquema III.6**

fue preparado como una mezcla de isómeros posicionales. El compuesto bis(ciclopentadieno) con un átomo puente se usa como material de partida para sintetizar el ligando dipunteado  $[\mu, \mu-(\text{MePhSi})(\text{Me}_2\text{Si})(\text{C}_5\text{H}_4)_2]$  por reacción de protonación de éste con 2 equiv de *n*-BuLi y subsiguiente reacción con 1 equiv de  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ .<sup>16</sup>

La reacción de 2 equivalentes de  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_3$  con la sal de dilithio  $\text{Li}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{SiPhMe}$ , (esquema III.7) en disolución de THF da lugar a la formación

del complejo dinuclear de titanio  $[\mu-(\text{MePhSi})(\text{C}_5\text{H}_4)_2][(\text{C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_2]_2$ .



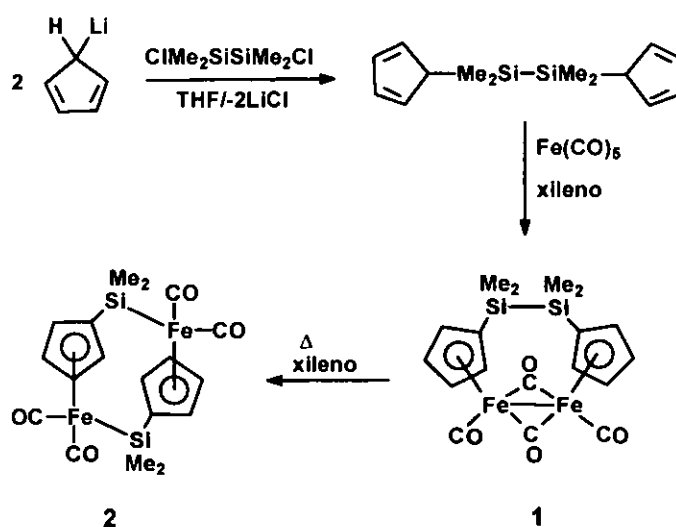
**Esquema III.7**

El procedimiento empleado en la preparación del complejo, es similar al descrito por Cuenca y colaboradores en la preparación de complejos dinucleares análogos con un puente  $\text{Me}_2\text{Si}$ , obtenidos por reacción de  $\text{Ti}_2[(\text{Me}_2\text{Si})(\text{C}_5\text{H}_4)_2]$  y  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_3$  en tolueno a reflujo.<sup>18</sup>

Además de los sustituyentes sobre el átomo puente de silicio, como señalamos antes, se puede modificar la longitud de la cadena que une los dos anillos de ciclopentadienilo.

Así por ejemplo los ligandos ciclopentadieno pueden estar unidos por puentes de cadenas de silano que contengan más de un átomo de silicio.

Sun y colaboradores han sintetizado el complejo dinuclear de hierro  $(\text{Me}_2\text{SiSiMe}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})]_2(\mu\text{-CO})_2$  que presenta un grupo puente con dos átomos de silicio, y han estudiado la reacción de reorganización molecular vía reacción de metátesis entre el enlace Si-Si y el enlace Fe-Fe<sup>19</sup> según el esquema III.8:

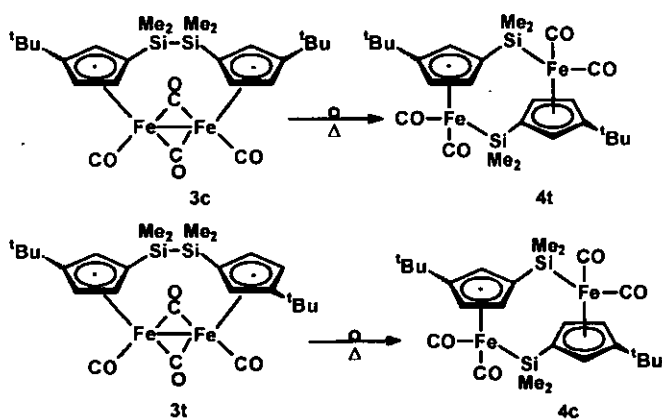


Esquema III.8

Cuando el complejo 1 se calienta a ebullición en xileno, se convierte lentamente en 2. La formación de 2 implica la ruptura de un enlace Si-Si y de uno Fe-Fe y la formación de dos enlaces Si-Fe. Este proceso es algo similar a las migraciones del átomo de Si del metal al anillo Cp inducidas por bases.<sup>20</sup>

Evidentemente, las propiedades electrónicas del ligando ciclopentadienilo pueden ser variadas cuando se introducen sustituyentes en el anillo. Como consecuencia, los efectos estéricos y electrónicos de dichos sustituyentes influirán de forma notable en el carácter covalente del enlace metal-ligando, y determinarán la estructura y reactividad de los compuestos organometálicos que resulten.

En este sentido, los mismos autores, han estudiado el efecto de la presencia de sustituyentes voluminosos en los anillos ciclopentadienilo en la reorganización molecular (esquema III.9) cuando se funcionalizan los anillos de ciclopentadienilo con el grupo *ter*-butilo:<sup>21</sup>



Esquema III.9

### III.2.- Consideraciones Previas

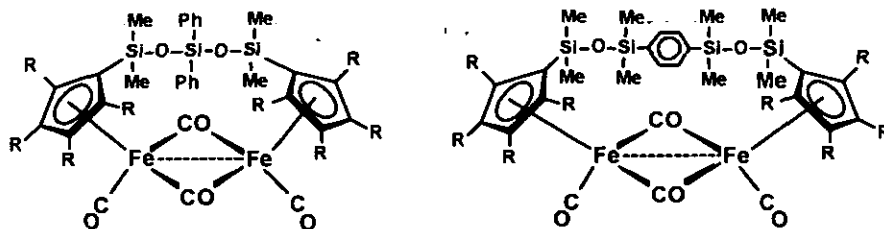
De entre las distintas familias de dímeros de metales de transición, quizás una de las más interesantes es aquella que comprende compuestos organometálicos, en los que, además de por la interacción metal-metal, los centros metálicos se encuentran unidos por ligandos ácidos- $\pi$  puente, por ejemplo carbonilo (CO) y nitrosilo (NO).

En concreto, la química de los dímeros de hierro del tipo general  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\mu\text{-CO})]_2$  ha recibido una especial atención en los últimos años, por tratarse de sistemas que se prestan a interesantes estudios acerca de su síntesis<sup>22</sup>, estructuras electrónicas<sup>23</sup>, reactividad fotoquímica<sup>24</sup>, aspectos mecanísticos y estructurales, etc.<sup>25</sup>

En estos dímeros de hierro, al igual que ocurre en el resto de los derivados de metales de transición con ligandos ciclopentadienilo, la naturaleza de la interacción Metal-Cp es quién determina las características y propiedades de los compuestos.

En los últimos años, se ha llevado a cabo en nuestro grupo de investigación, la síntesis y el estudio del primer polímero de siloxano que contiene la especie  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})(\mu\text{-CO})\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)$  a lo largo de la cadena del polímero<sup>26</sup>. Anteriormente, ya habíamos usado ligandos bis(ciclopentadienilo) unido por puentes de cadenas de siloxano para preparar complejos dinucleares de hierro<sup>27</sup> que presentan enlace Fe-Fe como los que se muestran en la figura.





También hemos estudiado como se ven afectados la estructura, reactividad y propiedades redox de los correspondientes dímeros, con la introducción de grupos metilo en los anillos de bisciclopentadienilo.

Teniendo en cuenta estos hechos, y con la intención de ampliar la química organometálica de los derivados dinucleares de hierro, nuestro objetivo se ha centrado en la preparación de fragmentos organometálicos con anillos de ciclopentadienilo unidos por un átomo puente de silicio funcionalizado a su vez con un grupo reactivo vinilo.

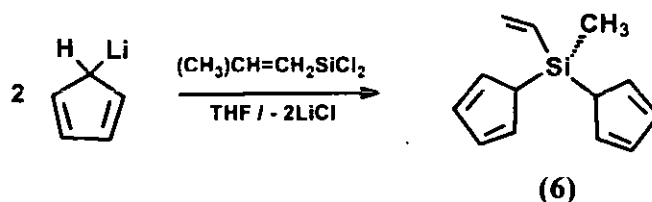
Estos ligandos permitirán mantener los dos centros metálicos relativamente próximos, incluso cuando la verdadera interacción entre los dos átomos de hierro se destruya, como por ejemplo ocurre en los procesos electroquímicos de oxidación y reducción.

Además, la naturaleza reactiva de la agrupación vinilo frente a reacciones de hidrosililación con grupos Si-H, nos ofrecerá la oportunidad de obtener a partir d los dímeros, compuestos macromoleculares o multimetálicos.

### III.3.- Estudio Preparativo

#### III.3.1- Síntesis de $\mu\text{-}\{(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)\}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (6)

La preparación del derivado dinuclear de hierro  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2]$  (7), requiere la síntesis previa del correspondiente bis(ciclopentadieno) con un puente silicio adecuadamente funcionalizado. El método empleado para la síntesis del ligando  $\mu\text{-}\{(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)\}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  fue la reacción de eliminación de sal de dos moles de ciclopentadienuro de litio  $\text{LiC}_5\text{H}_5$  con un exceso de diclorometilvinilsilano  $(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2\text{SiCl}_2$ , añadido gota a gota, a una temperatura de  $-75\text{ }^\circ\text{C}$ , según se muestra en el siguiente esquema:



Esquema III.10

La mezcla adquiere coloración naranja-marrón y se observa precipitación de la sal de  $\text{LiCl}$ . Se usaron condiciones de alta dilución para evitar una posible polimerización del ciclopentadieno sustituido. Para su purificación, la mezcla de reacción se trata con agua, se separa la fase orgánica y se seca sobre  $\text{MgSO}_4$  anhidro, se filtra la solución y el disolvente se evapora a presión reducida obteniéndose el compuesto deseado como un aceite naranja-rojizo.

Dado que ese tipo de compuestos no son fáciles de purificar, se ha tenido

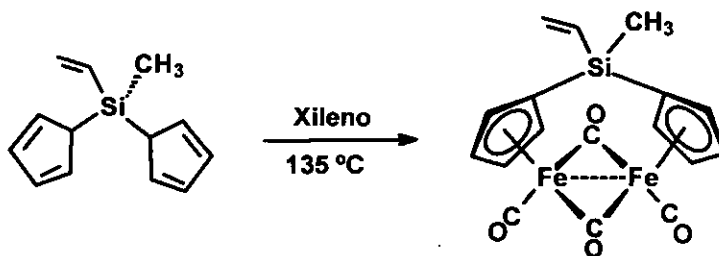
especial cuidado en su síntesis utilizando para ello el ciclopentadieno de partida recién destilado y los disolventes bien secos.

El compuesto es sensible al oxígeno, pero puede almacenarse sin sufrir cambios bajo atmósfera de argón o de nitrógeno a baja temperatura. En nuestro caso siempre se utilizó recién sintetizado. El bisciclopentadieno así obtenido se caracterizó por espectrometría de masas (EI).

La importancia de la síntesis del ligando bisciclopentadieno, radica en que puede ser utilizado como precursor en la obtención de complejos bimetalicos, así como de ansa metallocenos. En nuestro caso, además de lo mencionado antes, el compuesto también posee el grupo reactivo vinilo en el átomo puente de silicio, lo que nos va a permitir incorporarlo en diferentes núcleos polifuncionales de silicio mediante reacciones de hidrosililación.

### III.3.2- Síntesis de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2]$ (7)

La preparación del compuesto dinuclear de hierro, se realizó mediante tratamiento térmico de  $\mu\text{-}\{(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)\}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  (6) con pentacarbonilo de hierro, en xileno como disolvente, a una temperatura próxima a 135°C y en atmósfera de argón de acuerdo al esquema III.11:



Esquema III.11

(7)

La reacción se inicia muy rápidamente como en efecto se comprueba al observar un oscurecimiento progresivo del color amarillo inicial de la disolución, que una vez alcanzados los 135 °C es rojo oscuro. Es importante no sobrepasar en mucho la temperatura de 135 °C, pues de hacerlo, es muy posible que se forme hierro metálico pirofórico (resultante de la descomposición térmica del  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , residuo sólido de muy difícil separación del producto final.

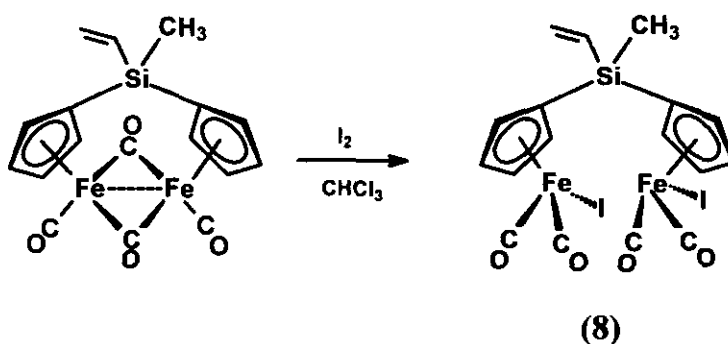
Tras 18 h en estas condiciones, la mezcla de reacción ligeramente caliente, se filtra sobre sílice silanizada, tratamiento que es imprescindible para eliminar los posibles productos sólidos de descomposición formados. Una vez purificado el compuesto se aísla en forma de aceite que tras su tratamiento con hexano en frío, se obtiene en forma de sólido rojo oscuro.

El compuesto es muy soluble en disolventes orgánicos como THF,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , tolueno, siendo menor la solubilidad en hexano. El compuesto es estable en disolución en atmósfera inerte, pero descompone lentamente en contacto con el aire.

Los datos analíticos y espectroscópicos, obtenidos a partir de los espectros IR, RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{29}\text{Si}$  y espectrometría de masas, permiten confirmar que se trata del fragmento organometálico (7) que se muestra en el esquema III.11.

### III.3.2- Síntesis de de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ (8)

La reacción de oxidación con  $\text{I}_2$  del fragmento organometálico (7) con  $\text{I}_2$  se llevó a cabo utilizando como disolvente cloroformo y a  $75^\circ\text{C}$ .



Esquema III.12

El progreso de la reacción se siguió por espectroscopia infrarroja, para lo cual, ocasionalmente se extrae una muestra de la disolución. Así se comprobó que la banda de absorción  $\nu(\text{CO})$  a  $1775\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a los grupos carbonilo puente desaparece y las bandas de absorción  $\nu(\text{CO})$  a  $1950$  y  $1995\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a los grupos carbonilo terminales, se desplazan a valores de mayor energía  $2041$  y  $1990\text{ cm}^{-1}$ .

Posteriormente, la mezcla de reacción es tratada con una disolución de tiosulfato de sodio, para destruir el exceso de  $\text{I}_2$ , y después, la fase orgánica se seca sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Tras la purificación del sólido por precipitación en hexano en frío, el fragmento organometálico fue aislado en forma de sólido negro, soluble en disolventes como  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , THF y tolueno siendo menor la solubilidad en hexano. El compuesto es estable en disolución en atmósfera inerte y en frío, pero descompone lentamente en contacto con la atmósfera, tanto en sólido como en

disolución.

Los datos analíticos y espectroscópicos, obtenidos a partir de los espectros IR, RMNde  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{29}\text{Si}$  y espectrometría de masas, permiten confirmar que se trata del fragmento organometálico (**8**) que se muestra en el esquema III.12.

Todos los intentos realizados para incorporar cualquiera de los dos fragmentos organometálicos preparados en este Capítulo de la Memoria, a diferentes esqueletos de silicio adecuadamente funcionalizados han resultado infructuosos.

### III.4.-Estudio Estructural

El compuesto (6) se ha caracterizado por espectrometría de masas utilizando la técnica de impacto electrónico (EI) y los compuestos (7) y (8) se caracterizaron por las técnicas habituales de espectroscopia infrarroja, RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{29}\text{Si}$ , así como espectrometría de masas y análisis elemental.

#### III.4.1.- Espectroscopia Infrarroja

Los espectros infrarrojo de (7) y (8) han sido registrados entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$ , y corresponden a las Figuras III.1 y III.2. Estas ponen de manifiesto la presencia de ligandos carbonilo  $\nu(\text{CO})$  en la región de 2200 a 1700  $\text{cm}^{-1}$ .

En el espectro de (7) de la Figura III.1, se pone de manifiesto la presencia de ligandos carbonilo puente y terminales típicos de agrupaciones  $[\text{Fe}(\mu\text{-CO})(\text{CO})]_2$ . Este aspecto se comenta con detalle en el apartado III.4.1.1.

La interpretación del espectro nos revela la presencia de ligandos carbonilo terminales con frecuencia de vibración de tensión a 2009 y 1947  $\text{cm}^{-1}$  y de ligandos carbonilo puente a frecuencia  $\nu(\text{CO})$  en torno a 1773  $\text{cm}^{-1}$ .

En el espectro de (8) de la Figura III.2, el primer hecho que destaca al observar los valores correspondientes a las vibraciones de tensión CO, es el notable aumento en la frecuencias  $\nu(\text{CO})$  terminales de este derivado respecto al dímero (7). Esto se explica desde un punto de vista electrónico ya que el átomo de yodo es un aceptor de electrones, lo cual disminuye la densidad electrónica en el entorno del átomo de hierro. En consecuencia y de acuerdo con el modelo de enlace establecido para ligandos carbonilos, se produce una retrodonación desde

orbitales  $d$  del metal a orbitales  $\pi^*$  vacantes del grupo CO. La magnitud de esta retrodonación  $\pi$ ,  $\text{Fe} \rightarrow \text{CO}$  es menos pronunciada por la presencia de un grupo aceptor de electrones en este caso del átomo de yodo y en efecto, el aumento en las frecuencias  $\nu$  (CO) indican un mayor orden de enlace CO, y por tanto una menor fortaleza en los enlaces Fe-CO para el derivado de yodo (8).

Los dos espectros IR muestran las absorciones características de anillos ciclopentadienilo monosustituídos. Así vemos una banda débil alrededor de  $3075 \text{ cm}^{-1}$  asignable a la vibración  $\nu$  (CH). En la región comprendida entre  $700$  y  $450 \text{ cm}^{-1}$  se localizan las absorciones correspondientes a las vibraciones de deformación  $\delta$  (Fe-C-O) y tensión  $\nu$  (Fe-C).

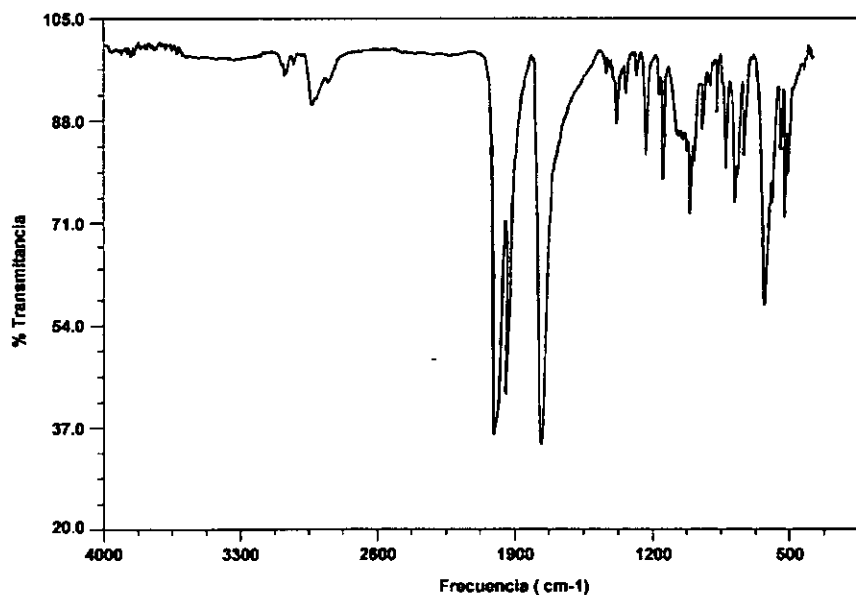


Figura III.1.- Espectro infrarrojo de (7)

La agrupación  $\text{SiCH}_3$  es fácilmente identificable por una banda muy característica, fuerte y aguda sobre  $1260 \text{ cm}^{-1}$  junto con otras también intensas en



el rango de  $865-750\text{ cm}^{-1}$ .

La banda correspondiente a la vibración de tensión del doble enlace  $\nu$  ( $\text{C}=\text{C}$ ) del grupo vinilo alrededor de  $1600\text{ cm}^{-1}$ .

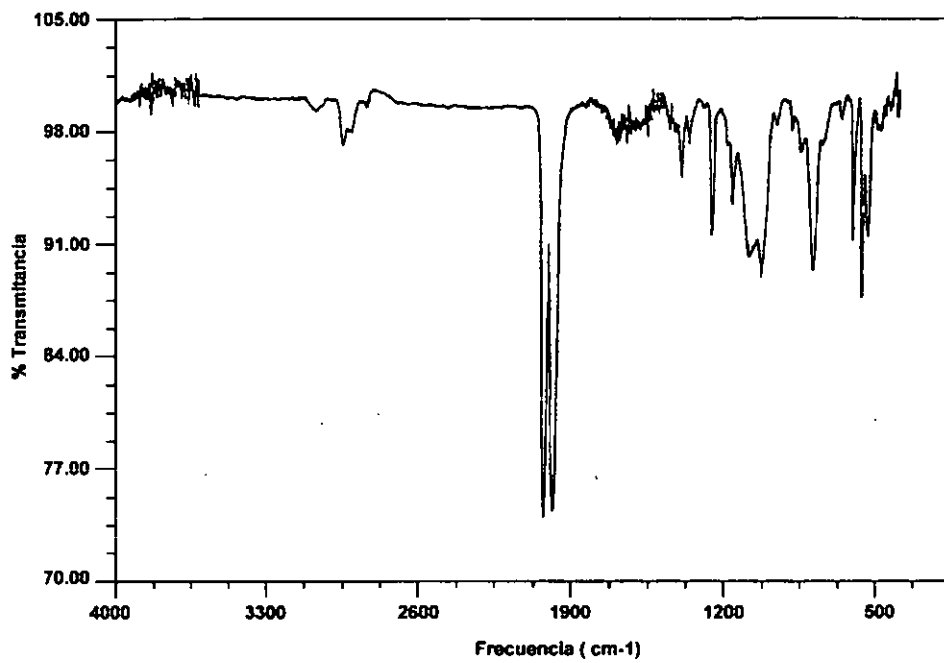


Figura II.2.- Espectro infrarrojo de (8)

#### III.4.1.1.- Estudio de Isomería Cis-Trans

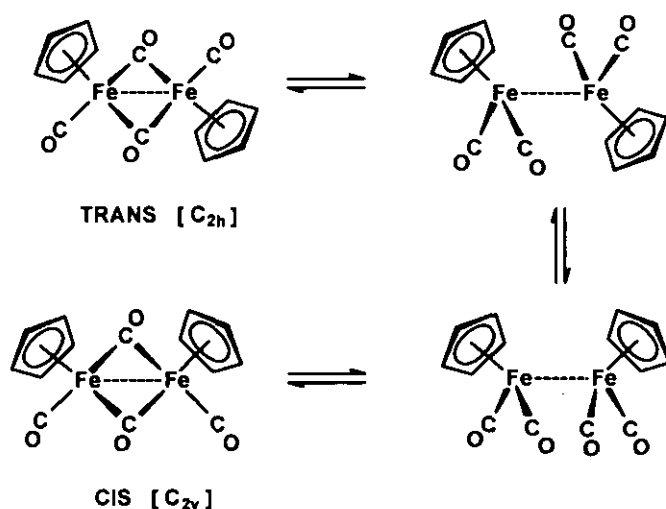
Se han estudiado con detalle el espectro infrarrojo del dímero (7)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\mu\text{-CO})(\text{CO})]_2(\text{CH}_3)\text{SiCH}=\text{CH}_2$  en la región donde se localizan las vibraciones de tensión CO, con el fin de obtener información acerca de la estructura que presenta este dímero.

Para ello se han registrado los espectros IR del dímero en disolución en diferentes disolventes, y corresponden a la Figura III.3, estando los datos de las frecuencias de las bandas  $\nu$  (CO) observadas resumidas en la Tabla III.1. En dicha tabla se presentan los valores de las intensidades relativas de las bandas, calculadas teóricamente a partir de dichos espectros.

Una primera interpretación de los espectros nos revela la presencia de ligandos carbonilo terminales (con frecuencias de vibración de tensión en la zona  $2003\text{-}1930\text{ cm}^{-1}$ ) y de ligandos carbonilo puente (con frecuencias  $\nu$  (CO) en torno a  $1785\text{-}1770\text{ cm}^{-1}$ ).

La estereoquímica que presenta el dímero es similar, aunque no idéntica a la observada en el bis(dicarbonilciclopentadienil hierro),  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})]_2 \equiv (\text{Fp})_2$ .

El  $(\text{Fp})_2$ , presenta en disolución un equilibrio entre las formas *cis* y *trans*, en el que la interconversión entre ambas ocurre necesariamente a través de formas isómeras que no poseen ligandos carbonilo puente (Esquema III.13), si bien ninguna de estas últimas se ha detectado con certeza en los espectros IR a temperatura ambiente. <sup>29, 30, 31, 32</sup>



Esquema III.13

Para el isómero *cis*, la teoría de grupos predice cuatro bandas de tensión  $\nu(\text{CO})$  activas en IR, dos en la región terminal ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ), y dos en la región puente ( $\text{C}=\text{O}$ ). En el isómero *trans* son de esperar una banda activa en IR en la región terminal y una banda activa en IR en la región puente.

La asignación que hemos efectuado para las  $\nu(\text{CO})$  que aparecen en el dímico (6) está basada en los datos anteriores. Así, en los espectros en disolución, hemos señalado como T a las bandas que corresponden las  $\nu(\text{CO})$  de los grupos terminales del isómero *trans*, las señaladas como P corresponden a las  $\nu(\text{CO})$  puente de ambos isómeros y las bandas indicadas como C son debidas a la vibración asimétrica ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ) terminal del isómero *cis*.

Como se aprecia en la Figura III.3, los espectros en disolución del dímico son independientes del disolvente, tal como lo demuestran los valores de las intensidades relativas calculadas de las bandas  $\nu(\text{CO})$  (Tabla III.1).

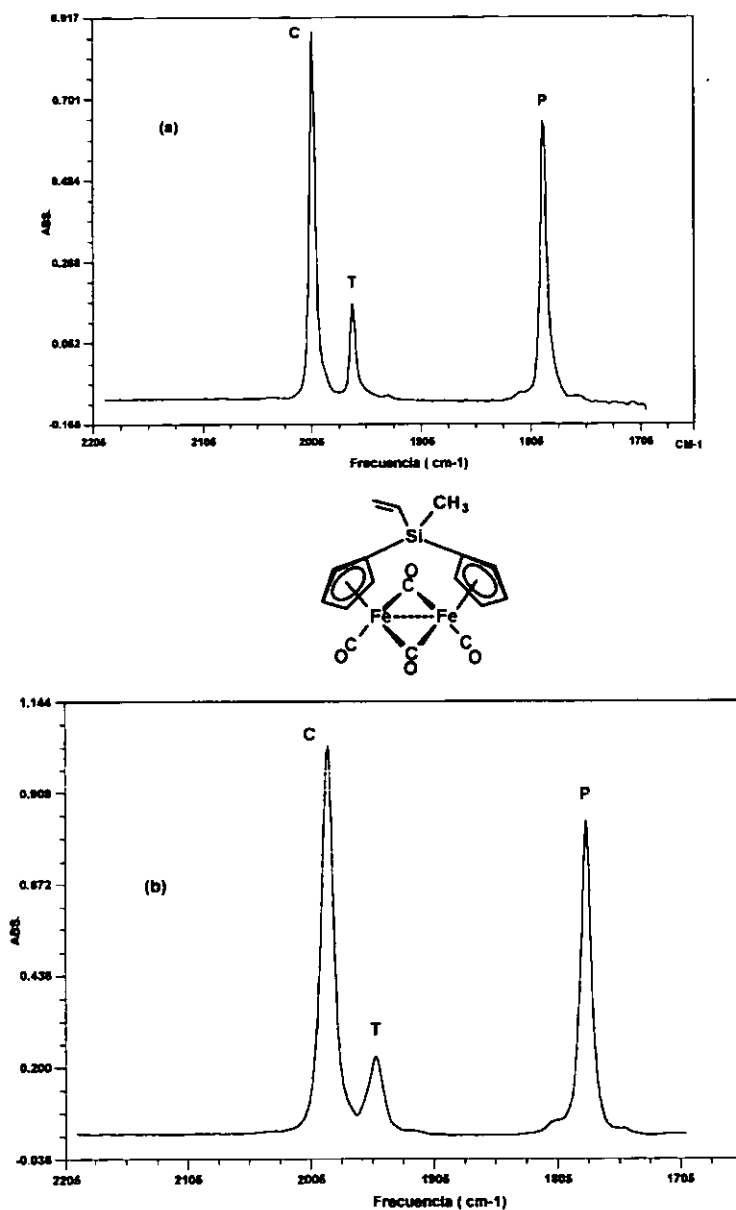
En efecto, la intensidad relativa de las bandas  $\nu(\text{CO})$  terminales **C** y **T** (es decir  $I(\text{C})$  e  $I(\text{T})$ ), supone una medida aproximada de la proporción en que se da cada uno de los isómeros.<sup>29,30</sup> Estas diferencias en las intensidades no pueden ser atribuidas a los llamados "efectos del disolvente"<sup>29</sup>, sino que se deben a que existen diferentes especies en equilibrio en disolución. Dado que las formas *cis* y *trans* de estos compuestos son químicamente equivalentes, es decir presentan el mismo número y el mismo tipo de enlaces, podemos decir que el dímero presenta un típico *comportamiento fluxional*.

**Tabla III.1.- Datos correspondientes a las vibraciones  $\nu(\text{CO})$  de (7) en disolución**

DISOLVENTE	$\nu(\text{CO})$ puente	$\nu(\text{CO})$ terminal	
		<i>trans</i>	<i>cis</i>
Hexano	1773 (10.4)	1967 (3.6)	2003 (13.7)
Diclorometano	1774 (8.5)	1951 (2.7)	1994 (13.7)
THF	1782 (10.5)	1953 (2.7)	1991 (12.9)
CH <sub>3</sub> CN	1776 (9.3)	1949 (2.8)	1990 (13.9)

a)  $\nu(\text{CO})$  en  $\text{cm}^{-1}$ , entre ( ) intensidades relativas.

Al analizar los espectros del dímero (7) en disolución, tanto en disolventes polares como apolares, se observa que el isómero predominante es el *cis*, aún en disolventes apolares como hexano que favorece la forma *trans* éste se observa en

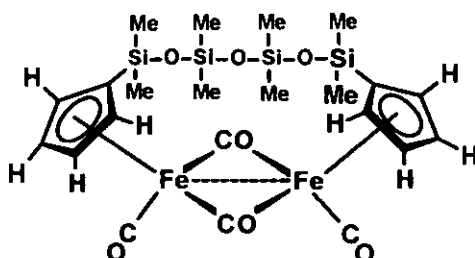


**Figura III.3.-** Espectros IR de (7) en disolución de:  
(a) Hexano, (b) THF

menor proporción. Además las intensidades relativas de ambos isómeros

prácticamente no varían (Tabla III.1). Esto era de esperar, ya que los anillos ciclopentadienilo del dímero se encuentran unidos por un átomo puente de silicio que mantiene rígida a la molécula, impidiendo la rotación y por tanto la interconversión entre las formas *cis* y *trans*.

Una situación diferente se presenta en dímeros en los que el puente que une los anillos ciclopentadienilo está formado por una cadena larga y flexible de siloxano como es el caso de  $\{(\text{SiMe}_2\text{O})_3\text{SiMe}_2\}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\mu\text{-CO})(\text{CO})]_2$ <sup>27</sup>.



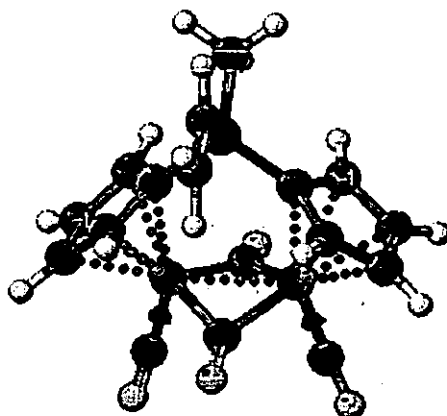
En disolventes polares (THF) se observa que se favorece la forma *cis* y en disolventes apolares (hexano) la forma *trans* es mayoritaria. Las cadenas formadas por unidades de dimetilsiloxano  $(\text{-SiMe}_2\text{O-})_n$  constituyen una de las cadenas más flexibles de moléculas que se conocen, esta flexibilidad facilita redistribuciones espaciales mediante rotación alrededor de los enlaces Si-O-Si del esqueleto de la molécula.

Al analizar las frecuencias de desplazamientos CO del dímero (7), sintetizado en este trabajo en diferentes disolventes, observamos que las frecuencias de tensión CO disminuyen con el incremento en la polaridad del disolvente como se observa en la Tabla III.1, por ejemplo en hexano las vibraciones de  $\nu(\text{CO})$  aparecen a frecuencias de 2003 y 1967  $\text{cm}^{-1}$  para el

isómero *cis* y *trans* respectivamente y en THF a 1991 y 1953  $\text{cm}^{-1}$ , siendo la disminución en frecuencias ( $\Delta\nu$ ) de aproximadamente 13  $\text{cm}^{-1}$ .

Como no ha sido posible realizar estudios de difracción de rayos-X, por no haber logrado cristalizar el compuesto, hemos considerado interesante incluir una de las conformaciones de más baja energía del modelo molecular generado por ordenador, con objeto de obtener información estructural acerca de esta molécula.

Los cálculos de mecánica molecular han sido realizados utilizando el programa CAChe<sup>TM</sup>. En el proceso de minimización de energía molecular se han estudiado todas las conformaciones moleculares hasta conseguir la conformación de más baja energía que es la que tomamos como válida y se muestra en la figura III.4.



**Figura III.4.-** Modelo molecular de (7)

Como se aprecia claramente, la disposición de los anillos de ciclopentadienilo es *cis* y es consistente con los resultados obtenidos en los estudios de infrarrojo.

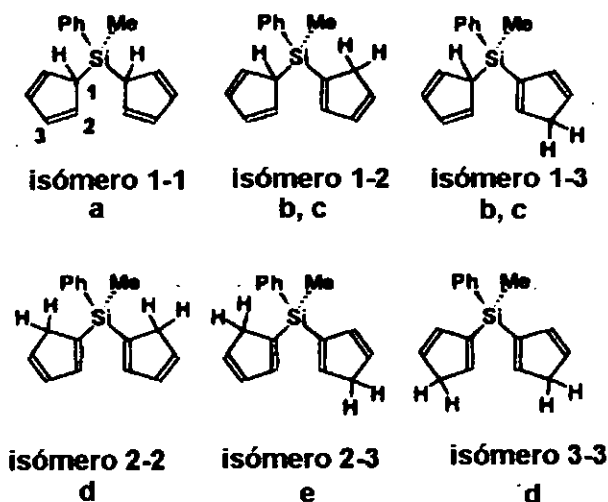
### III.4.2.- Resonancia Magnética Nuclear

#### Resonancia Magnética Nuclear de $^1\text{H}$

En cuanto al estudio estructural de (6), como hemos señalado antes, solo lo hemos caracterizado por espectrometría de masas (EI). No hemos considerado necesario caracterizar el producto obtenido por nosotros por otras técnicas, pues la reactividad que describiremos más adelante, confirma que se trata del compuesto formulado como (6). Sin embargo, comentaremos a continuación, el estudio estructural que se encuentra en la literatura para especies análogas.

El espectro de RMN de la especie  $\text{PhMeSi}(\text{Cp})_2$  con dos sustituyentes diferentes en el átomo puente (Me y Ph), ha sido estudiado en detalle por Huhmann y colaboradores<sup>16</sup>.

Como vemos en el esquema III.14, esta especie presenta una mezcla de seis posibles isómeros posicionales representados por las figuras a-d, cada uno con los protones alifáticos en diferentes posiciones de los dos anillos ciclopentadieno.



Esquema III.14.- Isómeros posicionales de  $\text{PhMeSi}(\text{Cp})_2$  y asignación de los correspondientes isómeros en base a RMN.



Las posiciones de los protones alifáticos están indicados con un número en cada carbono del anillo (1, 2, o 3) como se muestra para el isómero 1-1 en el esquema III.14. Para comprender mejor la discusión sobre el espectro de RMN designaremos al carbono en la posición 1 y al protón que está unido a él como cabeza de puente  $\text{HC}_{\text{Cp}}$  y los carbonos en las posiciones 2 o 3, así como los protones unidos a ellos, se designan como  $\text{H}_2\text{C}_{\text{Cp}}$ . De esta forma, el isómero 1-1 tiene dos protones cabeza de puente  $\text{HC}_{\text{Cp}}$  y el isómero 1-2, tiene un protón cabeza de puente  $\text{HC}_{\text{Cp}}$  y un protón  $\text{H}_2\text{C}_{\text{Cp}}$ .

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en tolueno- $\text{d}_8$  realizado a temperatura variable (en el rango de 97 a  $-33$  °C) muestra la presencia de los cinco isómeros posicionales en la región de los grupos metilo observándose una resonancia para cada isómero. Las asignaciones de los picos en el espectro para los isómeros a-e se muestran para los grupos metilo para los protones cabeza de puente  $\text{HC}_{\text{Cp}}$  en la Figura III.5 (a  $-33$  °C) y en la Figura III.6 para los protones  $\text{H}_2\text{C}_{\text{Cp}}$  (a 97 °C).

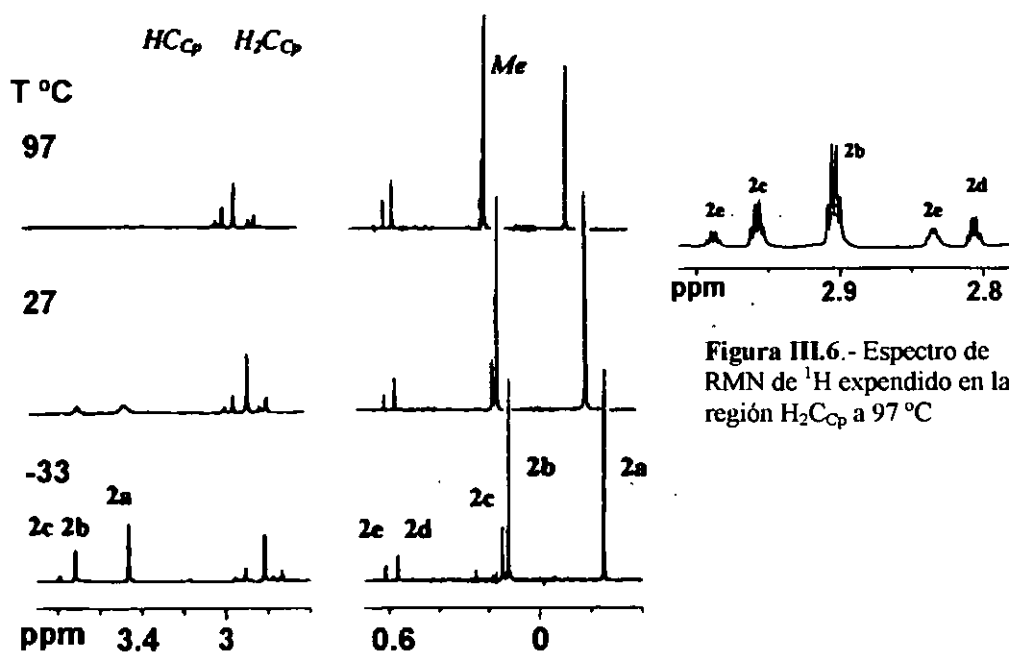


Figura III.6.- Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  expandido en la región  $\text{H}_2\text{C}_{\text{Cp}}$  a 97 °C

Figura III.5- Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  a temperatura variable de los isómeros a-e.

La relación en la que los isómeros están presentes, se determinó midiendo las integrales de los grupos metilo en el espectro de RMN  $^1\text{H}$  a 27 °C. Los cinco metilos aparecen como singletes agudos, los picos en la región  $\text{H}_2\text{C}_{\text{Cp}}$  como cuartetos y las señales de los protones cabeza de puente en la región  $\text{HC}_{\text{Cp}}$  se observa que son anchos y se solapan.

Por otra parte, las asignaciones de los protones  $\text{H}_2\text{C}_{\text{Cp}}$  y cabeza de puente  $\text{HC}_{\text{Cp}}$  de cada isómero específico fueron hechos en base a las integrales relativas para cada  $\text{H}_2\text{C}_{\text{Cp}}$  y  $\text{HC}_{\text{Cp}}$  respecto a la resonancia correspondiente al grupo metilo.

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de (7) fue registrado en acetona- $\text{d}_6$  y el espectro de (8) en  $\text{CDCl}_3$ . En la Tabla III.2 se resumen las señales observadas así como sus correspondientes asignaciones. En las figuras III.7 y III.8 se muestran los espectros de los dos fragmentos organometálicos.

En los espectros de (7) y (8), los protones correspondientes a los anillos bisciclopentadienilo  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{R}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)$  presentan cuatro múltipletes que integran por dos protones cada uno, formando un sistema ABCD para cada grupo  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)$  como resultado de la ausencia de un plano de simetría a través del átomo de silicio, debido a los distintos sustituyentes que presenta este átomo. Para (7) las resonancias del grupo  $\text{C}_5\text{H}_4$  aparecen a 5.66, 5.60, 5.42 y 5.15 ppm y para (8), a 4.62, 4.40, 4.12 y 4.07 ppm. En los dos casos las resonancias de estos protones, aparecen a campo alto, como era de esperar al producirse la coordinación de los anillos de los ligandos ciclopentadienilo a los dos centros metálicos.

Los desplazamientos observados para los protones de los anillos  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{R}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)$  en nuestros dos fragmentos organometálicos están de acuerdo con los datos existentes en la bibliografía para especies organometálicas relacionadas que contiene ciclopentadienilos unidos por algún tipo de puente.<sup>33</sup>

El grupo  $\text{SiCH}_3$  presente en ambos espectros, presenta una resonancia muy característica que aparece en forma de singlete localizado a valores de campo alto. Los desplazamientos químicos observados para estos protones se encuentran a 0.52 ppm en (7) y a 0.61 ppm en (8) que están en concordancia con los descritos en la bibliografía.<sup>34</sup>

Finalmente, los espectros de los dos fragmentos organometálicos se caracterizan por presentar, en la región comprendida entre 5.5 y 6.5 ppm, tres dobletes de dobletes correspondientes al grupo vinílico, a 5.92 ( $^3J = 20 \text{ Hz}$ ,  $^2J = 3.75 \text{ Hz}$ ), 6.19 ( $^3J = 15 \text{ Hz}$ ,  $^2J = 3.75 \text{ Hz}$ ) y 6.38 ( $^3J = 20 \text{ Hz}$ ,  $^2J = 15 \text{ Hz}$ ) ppm, que corresponden los protones cis, trans y al Si-CH respectivamente de (6) (ver Tabla III.2).

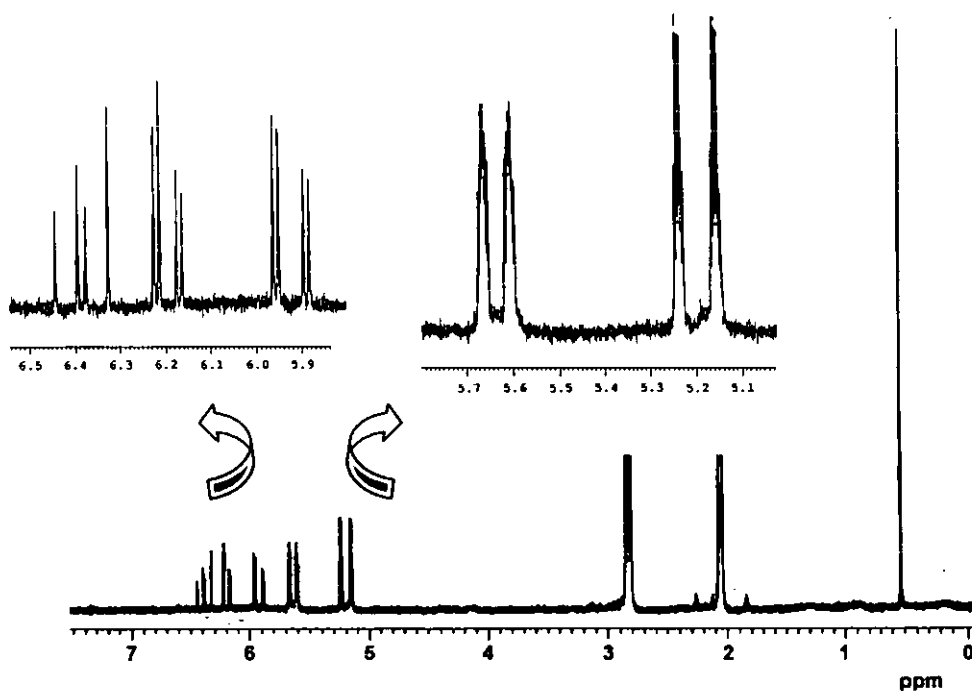


Figura III.7.- Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de (7) en acetona- $d_6$

Tabla III.2.- Desplazamientos químicos de RMN de $^1\text{H}$		
Grupos	(6)	(7)
$\text{C}_3\text{H}_4$	5.66 (m, 2H)	4.62 (m, 2H)
	5.60 (m, 2H)	4.40 (m, 2H)
	5.24 (m, 2H)	4.12 (m, 2H)
	5.15 (m, 2H)	4.07 (m, 2H)
$\text{CH}_3$	0.52 (s, 3H)	0.61
$\text{CH}=\text{CH}_2$	5.92 (dd, 1H <i>cis</i> )	5.59 (dd, H <i>cis</i> )
	6.19 (dd, 1H <i>trans</i> )	6.19 (dd, 1H <i>trans</i> )
	6.38 (dd, 1H, CH)	6.38 (dd, 1H, CH)

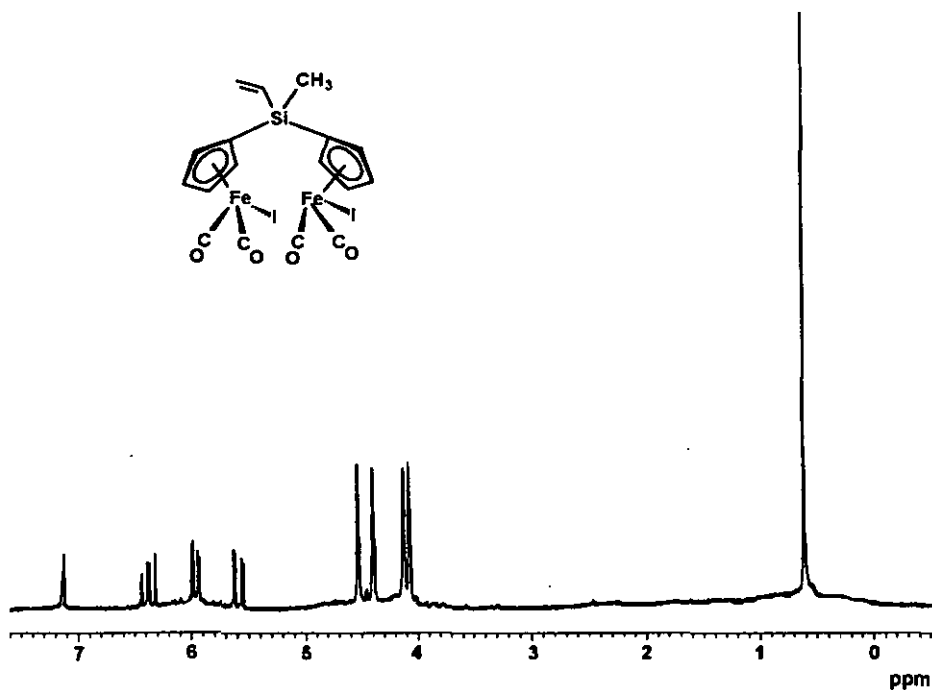


Figura III.8.- Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de (8) en  $\text{CDCl}_3$

### Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$

Por lo que se refiere a los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$ , se encuentran representados en las figuras III.9 y III.10. Las señales que aparecen en ellos, así como las asignaciones de las mismas se han indicado en la Tabla III.3.

Los dos espectros muestran las resonancias propias de los anillos de ciclopentadieno. Así se observan cuatro resonancias correspondientes a los cuatro carbonos del anillo sustituido.

Es destacable también en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de (8) la presencia de la resonancia correspondiente al grupo carbonilo (CO) que aparece a 216 ppm y sin embargo no aparece la señal en el espectro de (7), posiblemente por insuficiente tiempo de acumulación.

Asimismo se han asignado las señales correspondientes a los grupos  $\text{SiCH}_3$ , que aparecen dentro del rango esperado, y que en los dos casos está desplazada hacia campo más alto que es lo que cabría esperar para los compuestos análogos en los que el átomo de silicio fuese un carbono.

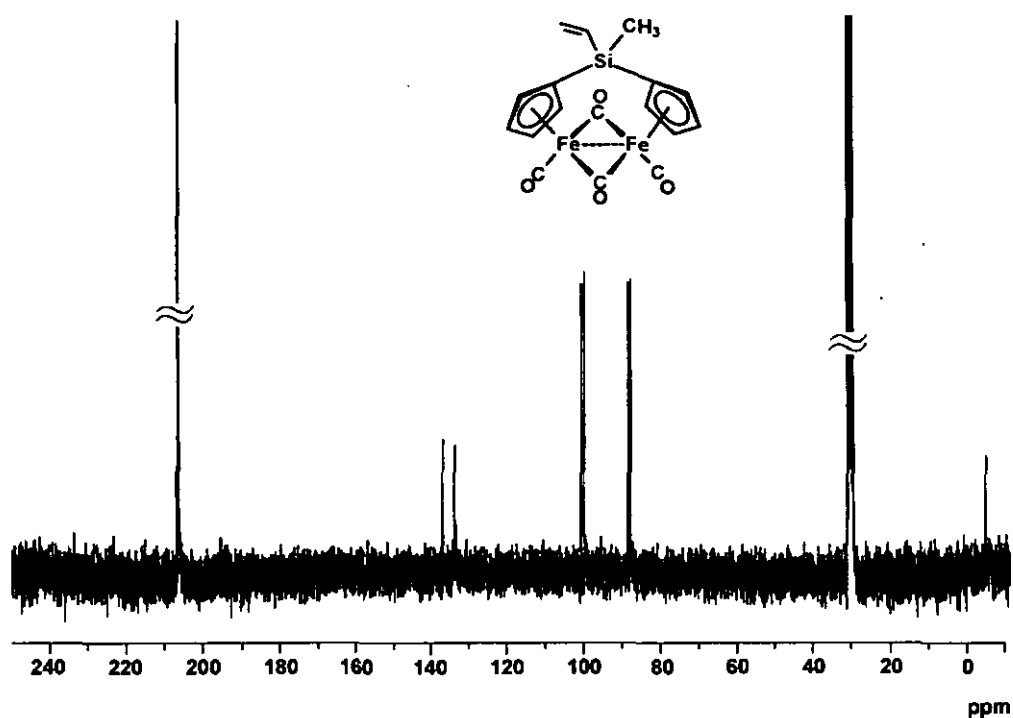


Figura III.9.-Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de (7) en acetona- $d_6$

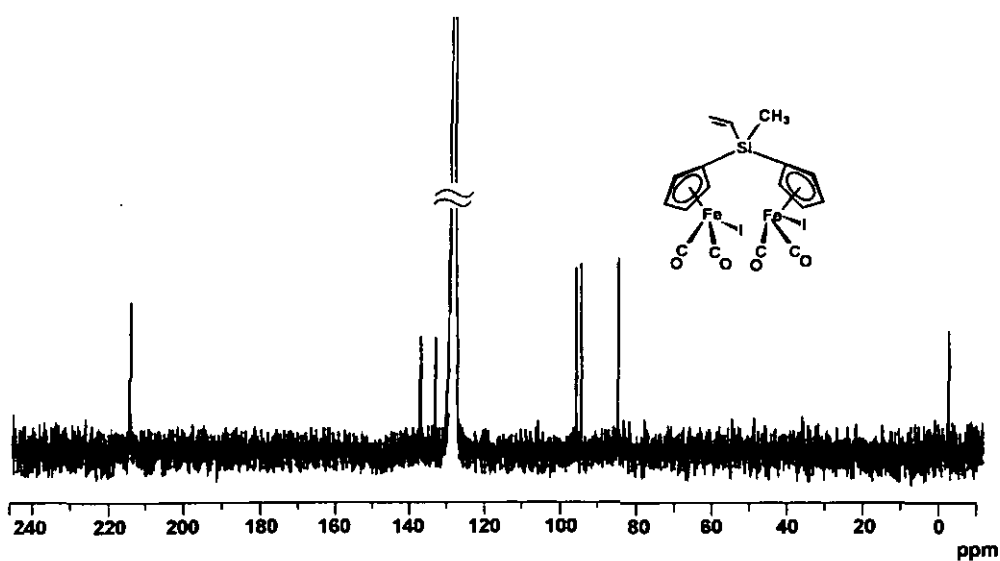


Figura III.10.- Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de (8) en benceno- $d_6$

**Tabla III.3.- Desplazamientos químicos de RMN de  $^{13}\text{C}$**

Grupos	(6)	(7)
CO	No se observa	213.85
$\text{C}_5\text{H}_4$	100.28 99.32 87.95 87.30	95.46 94.33 84.48 81.48
$\text{CH}_3$	- 5.36	-3.20
$\text{CH}=\text{CH}_2$	136.68 CH 133.32 $\text{CH}_2$	136.98 CH 133.13 $\text{CH}_2$

### Resonancia Magnética Nuclear de $^{29}\text{Si}$

Los espectros de  $^{29}\text{Si}$  de los dos fragmentos organometálicos (7) y (8) se han registrado en  $\text{CDCl}_3$ .

La única señal que aparece a  $-18.65$  para (7) y a  $-21.70$  para (8) confirma la existencia de un único tipo de silicio muy apantallado, ya que se encuentra unido a dos anillos de ciclopentadienilo y un grupo vinilo.

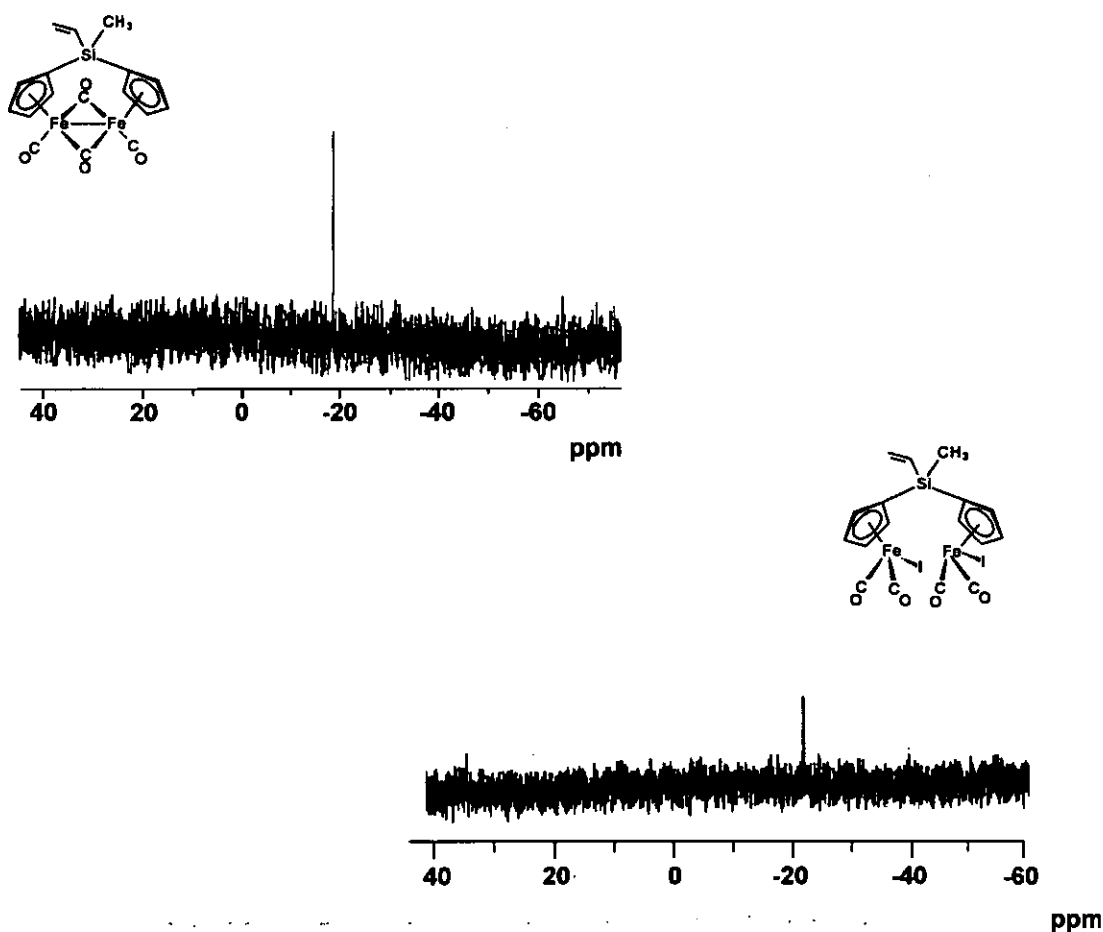


Figura III.11.- Espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de (7) y (8).



### III.4.3.- Espectrometría de Masas

Con el fin de completar la caracterización de los compuestos sintetizados en este capítulo de la Memoria, hemos realizado los respectivos espectros de masas.

Como mencionamos antes para el compuesto (5), hemos realizado el espectro de masas por impacto electrónico. En el espectro de masas de la Figura III.12, se observa el pico correspondiente al ión molecular  $[M^+]$  a  $m/z$  200 con una abundancia relativa del 21.68%, confirmando así la estructura propuesta para el mismo.

El pico base del espectro a  $m/z$  135 corresponde al fragmento  $[M - (C_3H_5)]$ . Una posible secuencia de fragmentaciones para este compuesto se resume en la Tabla III.4.

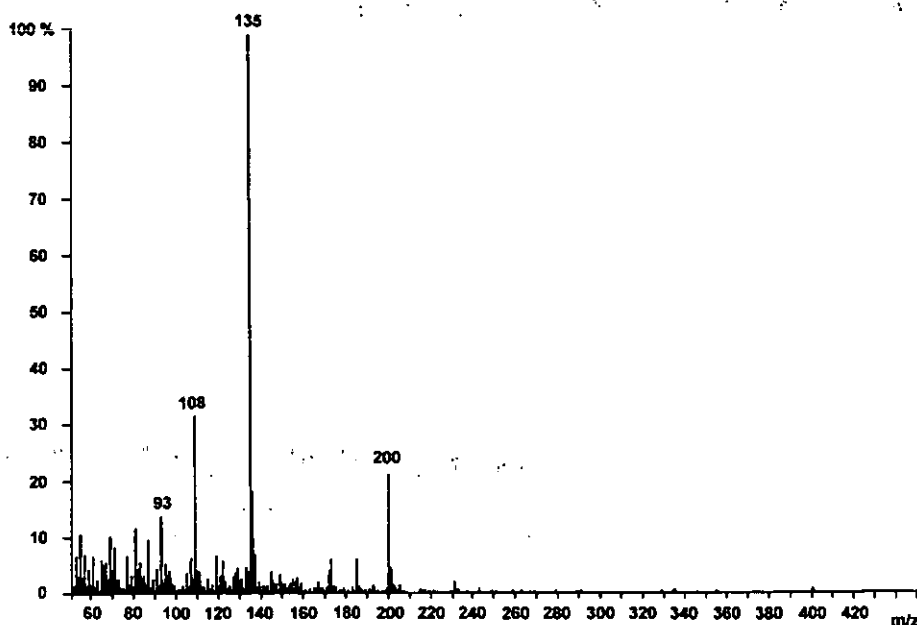


Figura III.12.- Espectro de masas Impacto Electrónico (EI) de (6).

Tabla III.4.- Datos de espectrometría de masas (EI) de ( 6 )		
Asignación	m/z	Abund. %
M <sup>+</sup>	200	21.68
[M- C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ]	135	100
[M- (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )- (CH=CH <sub>2</sub> )]	109	31.62
[M- (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )- (CH <sub>3</sub> )- (CH=CH <sub>2</sub> )]	93	13.85

El patrón de fragmentación que presenta (5), es similar al observado por Huhmann y colaboradores para derivados análogos.

La caracterización de los compuestos (7) y (8), se ha realizado utilizando la técnica de FAB+, utilizando como matriz m-nitrobencilalcohol. En las Tablas III.5 y III.6 hemos resumido los picos más importantes y sus asignaciones.

En el espectro de masas de (7) (Figura III.13) se observa el pico correspondiente al ion molecular M<sup>+</sup> a m/z 422 con una abundancia relativa de 8.22 %. También se observan otros picos correspondientes a pérdidas sucesivas de grupos carbonilo CO, [M<sup>+</sup>- 2CO] a m/z 366, [M<sup>+</sup>- 3CO] a m/z 338, [M<sup>+</sup>- 4CO] a m/z 310, así como el pico más intenso del espectro que corresponde al fragmento [M<sup>+</sup>- Fe-4CO] a m/z 254 (Tabla III.5).

Por lo que se refiere al espectro del fragmento organometálico (8), no se observó el mismo patrón de fragmentación. No se observa el pico correspondiente al ión molecular, pero si otros picos correspondientes a productos lógicos de fragmentación: [M<sup>+</sup>- Fe-2CO-I] a m/z 437, [M<sup>+</sup>- Fe-4CO-2I] a m/z 254 y [M<sup>+</sup>- (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)-2Fe-4CO-2I] a m/z 143 (Tabla III.6).

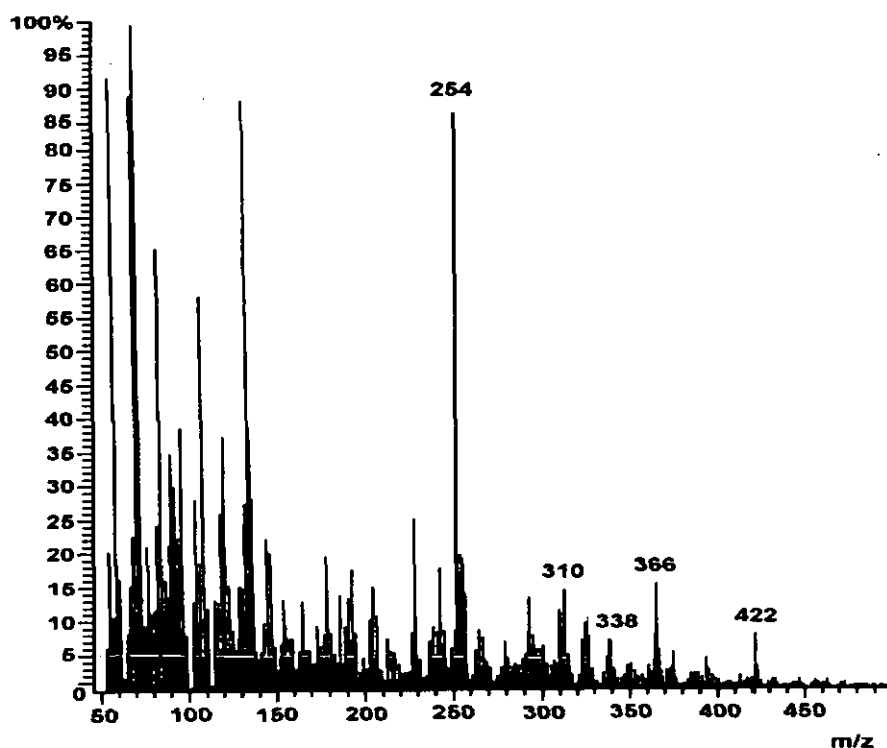


Figura III.13.- Espectro de masas (FAB+) de (7).

Tabla III.5.- Datos de espectrometría de masas (FAB+) de (7)		
Asignación	m/z	Abund. %
M <sup>+</sup>	422	8.22
[M- 2 CO]	366	16
[M- 3 CO]	338	7.47
[M- 4 CO]	310	12.11
[M- Fe- 4 CO]	254	85.65

**Tabla III.6.- Datos de espectrometría de masas (FAB+) de ( 8 )**

Asignación	m/z	Abund. %
M <sup>+</sup>	634.8	*
[M- 2CO - I]	437	19.43
[M- Fe - 4 CO - 2I]	254	59.21
[M- (C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> - 2Fe-4 CO - 2I)]	134	67.22

\* no se observa en las condiciones de operación del aparato.

### III.5.-Comportamiento Electroquímico del Compuesto Dinuclear de Hierro $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\mu\text{-CO})(\text{CO})]_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ (7)

El estudio del comportamiento electroquímico del dímero sintetizado, se ha estudiado mediante Voltametría Cíclica. Para ello hemos analizado los procesos de oxidación-reducción en disolución, en diferentes disolventes con distinto carácter nucleófilo: diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), tetrahidrofurano (THF) y acetonitrilo ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ). En todas las medidas se ha utilizado hexafluorofosfato de tetrabutilamonio ( $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ ) como electrolito soporte.

El comportamiento redox del derivado de hierro  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\mu\text{-CO})(\text{CO})]_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$  (7) en el que, además de por enlace Fe-Fe y de los puentes carbonilo, los dos átomos de hierro están enlazados a través de los dos anillos de ciclopentadienilo unidos por un átomo puente de silicio, es muy interesante. La presencia del puente de silicio, se encuentra relacionada con la estabilidad de las especies generadas electroquímicamente, que es diferente de la observada en compuestos dinucleares de hierro que no contienen puente entre los anillos ciclopentadienilo.<sup>35</sup>

Asimismo, la naturaleza de las especies aniónicas y catiónicas formadas depende, sobre todo, del distinto carácter nucleófilo del disolvente utilizado en el estudio.

### III.5.1.-Comportamiento Redox de (7) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

En la Figura III.14, se representa el voltamograma cíclico correspondiente al dímero  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\mu\text{-CO})(\text{CO})]_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$  (7).

El ciclo voltamograma se caracteriza por presentar en el proceso de oxidación dos picos anódicos indicados en la Figura III.14 como **A** y **B**. El primer proceso anódico **A** ( $E_{pa} = +0.72$  V) es reversible pues, como vemos, aparece el correspondiente pico catódico **A'** ( $E_{pc} = +0.67$  V). Los valores de la relación de intensidades  $i_c / i_a$  (1.05) son muy próximos a la unidad y la separación entre los potenciales de los picos anódico y catódico (**A** y **A'**) de esta primera oxidación es del orden de  $\Delta E_p(E_A - E_{A'}) \approx 56$  mV.

Las medidas de coulombimetría, realizadas a potenciales 0.1 V más positivos que los del primer pico anódico **A** indican que la transferencia electrónica en esta primera oxidación es de un electrón.

Si se amplía el rango de potencial de barrido hacia valores más positivos, aparece un segundo pico de oxidación, **B** ( $E_{pb} = +1.32$  V) que es químicamente irreversible, como sugiere la total ausencia de pico catódico de reducción en el barrido de vuelta, incluso cuando se emplean altas velocidades de barrido (ej. 5 V s<sup>-1</sup>).

Los hechos anteriores permiten concluir que el primer proceso anódico corresponde a la oxidación del dímero inicial a una especie catiónica binuclear del tipo  $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\mu\text{-CO})(\text{CO})]_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2\}^+$ , que conserva los grupos carbonilo puente así como la interacción Fe-Fe y que es estable químicamente en la escala de tiempo de la ciclo voltametría en medios no coordinantes como es el

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La estabilidad de este tipo de especies es consecuencia de la existencia de los dos puentes carbonilo entre los átomos de hierro y el puente de silicio que enlaza los anillos de ciclopentadienilo que ayudan a mantener la estructura binuclear del monocatión.

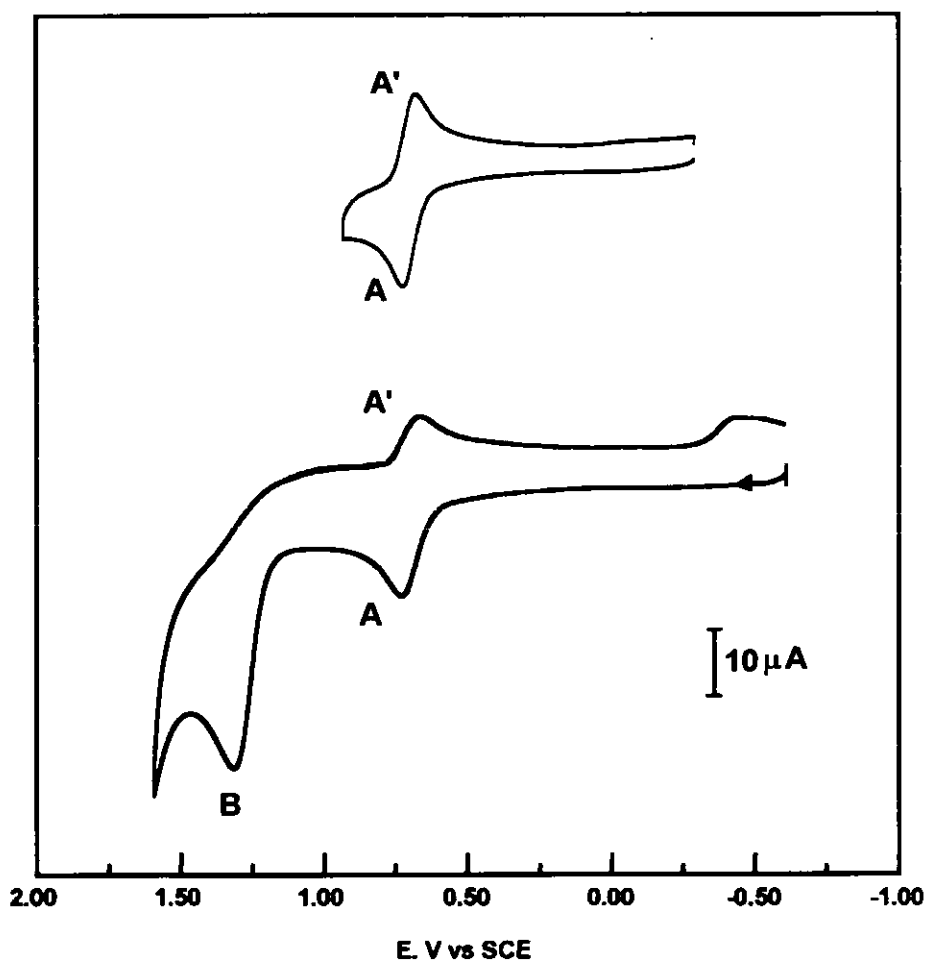
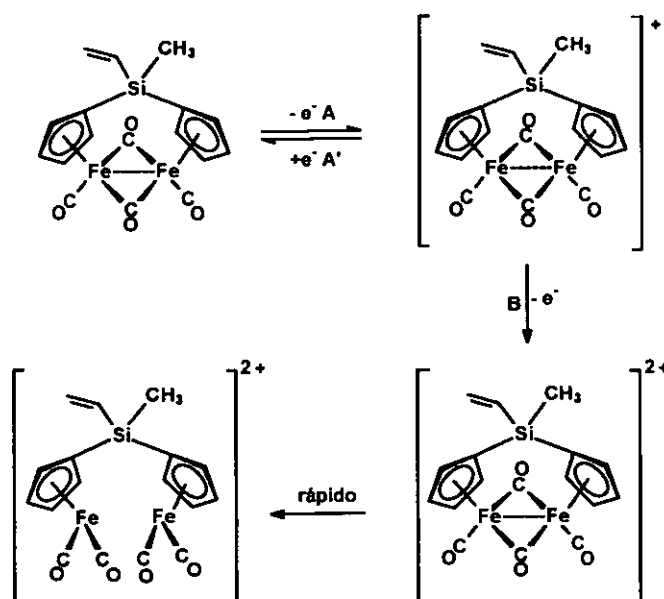


Figura III.14.- Ciclovotamograma de (7) en disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Velocidad de barrido  $200 \text{ mVs}^{-1}$ .

La segunda oxidación irreversible puede asignarse a la oxidación directa de estos monocationes a posteriores especies dicatiónicas, que se transforman rápidamente generando nuevas especies dímeras deficientes en electrones ( $16e^-$  en el entorno de cada átomo de Fe), y que posiblemente no contienen carbonilo puente.

Estos resultados se resumen en el siguiente esquema de transferencia electrónica:



Esquema III.15

El monocatione dímico  $\{[(\eta^5-C_5H_4)Fe(\mu-CO)(CO)]_2Si(CH_3)CH=CH_2\}^+$  es estable en un medio no coordinante como es la combinación disolvente/electrolito:  $CH_2Cl_2/[n-Bu_4N][PF_6]$ . Sin embargo, como veremos más



adelante, estas especies son inestables en presencia de nucleófilos (por ejemplo acetonitrilo) pues es este caso, experimentan una rápida reacción de desproporción inducida por el propio disolvente.

### III.5.2.-Comportamiento Redox de (7) en CH<sub>3</sub>CN

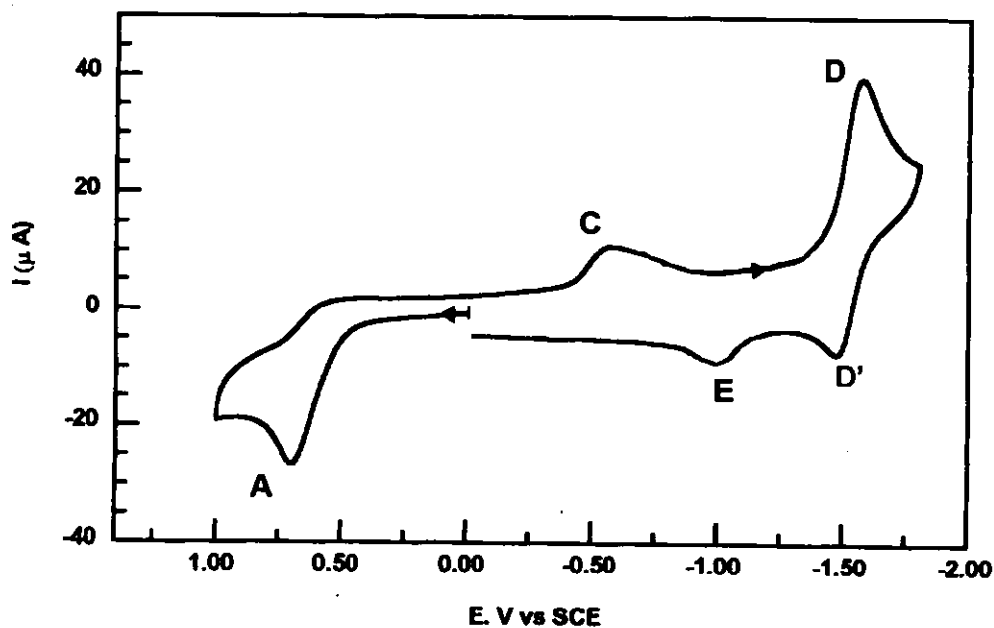
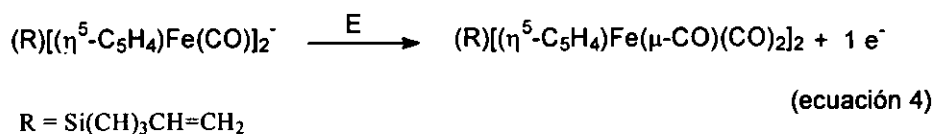
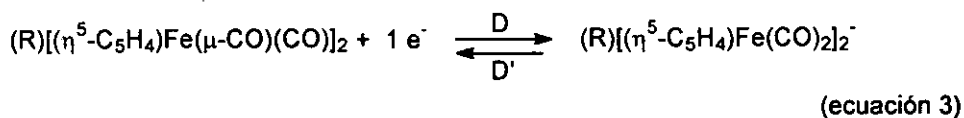
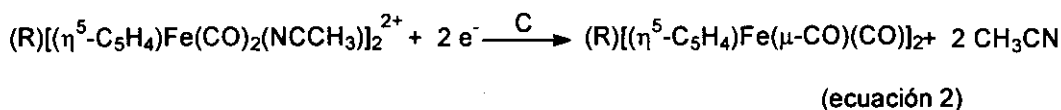
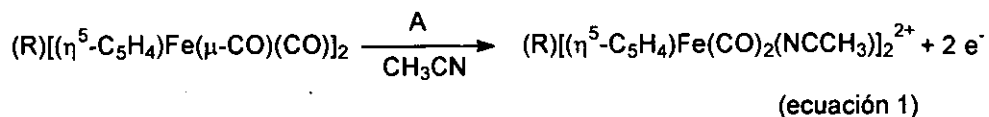
El comportamiento redox que presenta el dímero de hierro  $[(\eta^5\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2]$  (7), en un disolvente coordinante, como acetonitrilo, es distinto al observado en medios no coordinantes. El ciclovoltamograma típico que presenta este dímero en disolución de CH<sub>3</sub>CN/([n-Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>]), se representa en la Figura III.15.

El compuesto (7) experimenta dos procesos redox completos:

- Una oxidación neta de dos electrones
- Una reducción, también neta, de dos electrones

Ambos procesos implican la ruptura del enlace formal Fe-Fe, resultando especies dimeras (catiónicas o aniónicas), que no contienen carbonilos puente, y en los que la unión entre los átomos de hierro se produce únicamente mediante los anillos ciclopentadienilo unidos a través del puente de silicio. A su vez, cada uno de estos procesos está relacionado con un pico adicional (catódico y anódico respectivamente) en el voltamograma cíclico.

Los cinco picos indicados en el CV de la figura III.15, corresponden a los siguientes procesos redox:



**Figura III.15.** Ciclovotamograma de (7) en disolución de CH<sub>3</sub>CN. Velocidad de barrido 200 mVs<sup>-1</sup>.

Las medidas de coulombimetría a potencial controlado, indican que, tanto la oxidación como la reducción del dímero  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\mu\text{-CO})(\text{CO})]_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$  corresponden a transferencias de dos electrones.

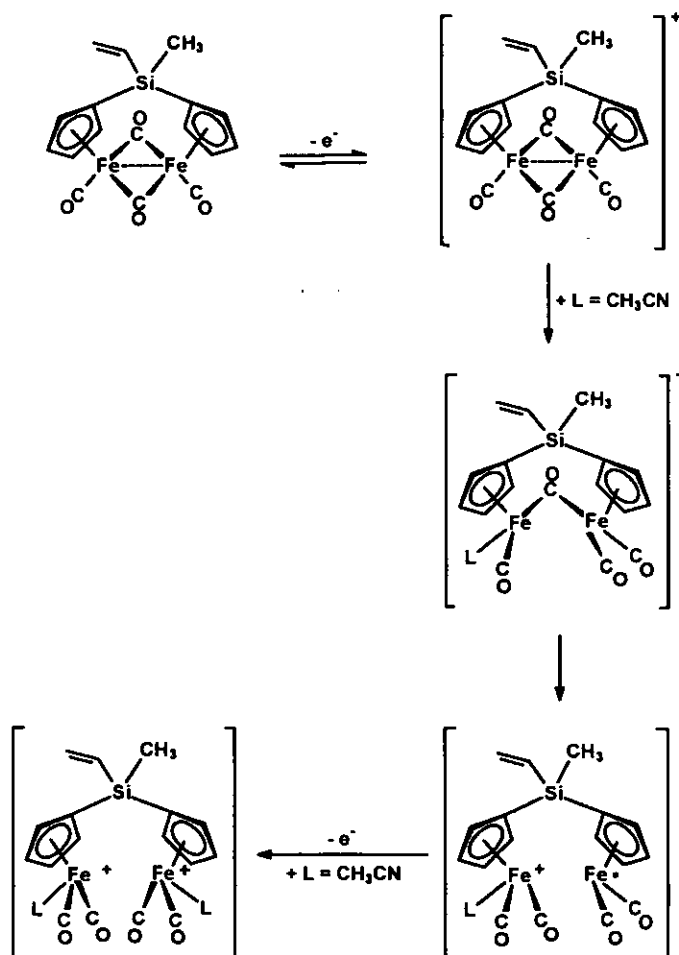
Así, el dímero inicial que corresponde al CV de la Figura III.15  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\mu\text{-CO})(\text{CO})]_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$  se oxida al potencial  $E_p(\text{A}) = + 0.70$  V en un proceso de dos electrones dando lugar, mediante ruptura de los puentes carbonilo y del enlace Fe-Fe, a la especie dímera catiónica  $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\mu\text{-CO})(\text{CO})]_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2\}^{2+}$  quien se reduce a  $E_p(\text{C}) = - 0.57$  V para generar el dímero de partida. Este, se reduce entonces mediante la transferencia de dos electrones a  $E_p(\text{D}) = - 1.57$  V, dando lugar a la especie aniónica  $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2\}^{2-}$  que tampoco contiene  $\mu\text{-CO}$ .

La reducción del dímero inicial al anión dímero  $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\mu\text{-CO})(\text{CO})]_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2\}^-$  que conserva los puentes  $\mu\text{-CO}$ , generado como producto de una primera reducción es estable a altas velocidades de barrido (Figura III.15), correspondiendo el pico D' a la oxidación de este anión. Finalmente, el proceso se completa a  $E_p(\text{E}) = - 1.00$  V. A este potencial la especie aniónica  $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2\}^-$  se oxida para generar el dímero inicial.

El mecanismo de la oxidación electroquímica puede ser comprendido a partir del correspondiente estudio ciclovoltamétrico analizando detalladamente el comportamiento electroquímico estudiado por CV en el rango de potenciales 0 +1.0 V.

La anchura de los picos de oxidación ( $E_p - E_{p/2}$ ), es aproximadamente del orden de 100mV. Este valor es considerablemente mayor de lo esperado para un proceso de dos electrones controlado por difusión, para el que corresponderían

valores de  $(E_p - E_{p/2}) = 30 \text{ mV}$ .<sup>36</sup> Asimismo se observa, que los potenciales de pico varían en función de la velocidad de barrido de forma que a medida que aumenta la velocidad, la reacción de oxidación se ve más dificultada desplazándose el potencial hacia valores más positivos. En consecuencia, a partir de estos hechos podemos concluir que la oxidación neta, de dos electrones, ocurre probablemente a través de un mecanismo electroquímico del tipo ECE<sup>37</sup> que proponemos en el siguiente esquema de transferencia electrónica:



Esquema III.16

Este esquema resume como tiene lugar la oxidación electroquímica en diferentes disolventes. Tanto en medios no coordinantes como muy coordinantes el dímero (7) se oxida inicialmente mediante transferencia de un solo electrón generando los monocaciones dímeros  $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\mu\text{-CO})(\text{CO})]_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2\}^+$  que conservan la estructura  $\mu\text{-CO}$  del dímero original. En medios no coordinantes (Ej.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ ), estos cationes dímeros poseen un tiempo de vida relativamente largo en la escala de tiempo de la ciclovoltametría y se oxidan directamente en el electrodo en un segundo proceso de un electrón. Pero éstas especies deficientes en electrones, son muy susceptibles de sufrir el ataque de nucleófilos y de experimentar reacciones rápidas de desproporción inducidas por ligandos.

Por ello, en un medio coordinante como  $\text{CH}_3\text{CN} / [\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$  los monocaciones dímeros reaccionan con nucleófilos (que en este caso son las moléculas del disolvente), de manera que se forma una posible especie binuclear intermedia en la que existe una molécula de  $\text{CH}_3\text{CN}$  coordinada.<sup>38</sup> Este complejo intermedio descompone rápidamente al sufrir la ruptura del puente  $\mu\text{-CO}$  dando lugar a un catión radical que se oxida rápidamente en el electrodo. En resumen el proceso global corresponde a una oxidación irreversible de dos electrones que genera como especie final oxidada el catión binuclear con  $\text{CH}_3\text{CN}$  coordinado, de  $36 e^-$ ,  $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\mu\text{-CO})(\text{CO})]_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2\}^{2+}$ .

### III.5.3.-Comportamiento Electroquímico de (7) en THF

En la Figura III.16 se representa el voltamograma cíclico correspondiente de  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\mu\text{-CO})(\text{CO})]_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$  (7) registrado en THF, a temperatura ambiente.

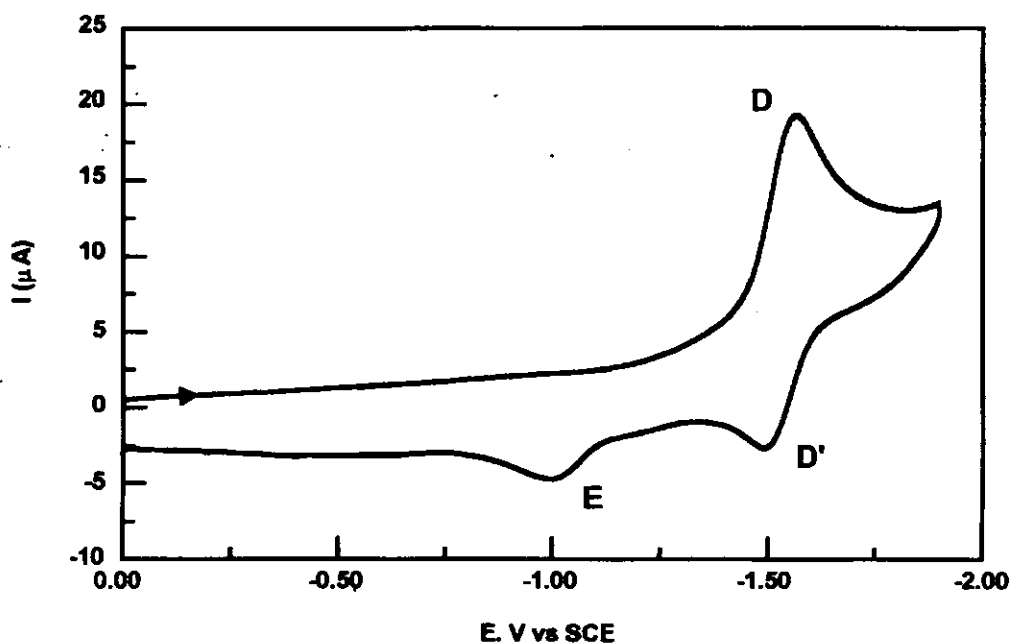
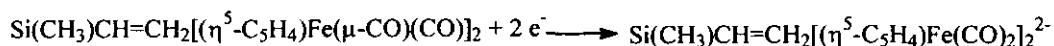


Figura III.16.- Ciclovoltamograma de (7) en disolución de THF. Velocidad de barrido  $200 \text{ mVs}^{-1}$ .

Como vemos el ciclovoltamograma de reducción presenta un pico catódico D y en el barrido de vuelta dos picos anódicos D' y E.

La comparación de las corriente límite (obtenida a partir de RDE) para la reducción de este dímero con respecto al  $(\text{Fp})_2$  indican que la transferencia electrónica es de dos electrones.

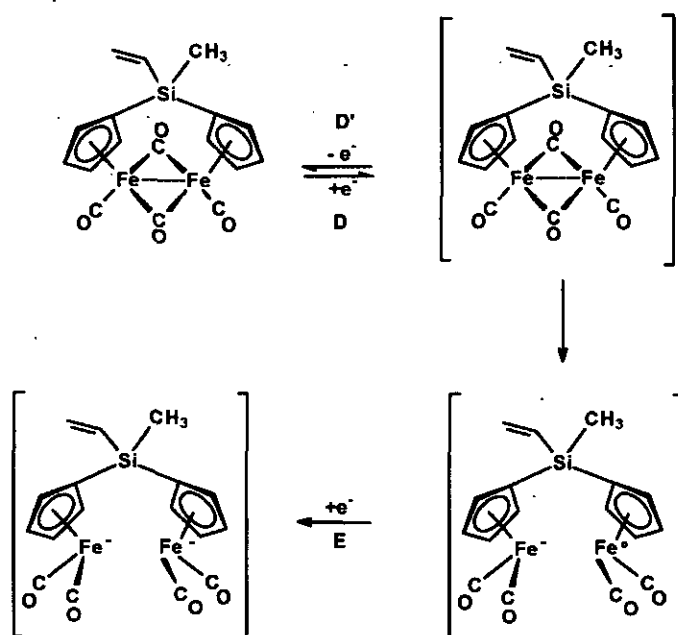
En consecuencia, el pico **D** corresponde a una reducción neta de dos electrones, en la que los productos de reducción son los aniones  $\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2^{2-}$ , que resultan de la ruptura simétrica de los enlaces Fe-Fe y de los puentes carbonilo en los dímeros iniciales.



El pico de oxidación, **D'** puede ser asignado a la oxidación del anión dímero  $\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2^-$  resultante de la reducción de un electrón.<sup>39</sup>

En estas condiciones el anión dímero  $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\mu\text{-CO})(\text{CO})]_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2\}^-$  que conserva los puentes ( $\mu\text{-CO}$ ), generado como producto de una primera reducción, es parcialmente estable en disolución y tiene lugar una reacción de disociación dando lugar a una especie anión radical. La rápida adición de un electrón a este radical (pico E) conduce a la especie aniónica final, sin puentes ( $\mu\text{-CO}$ ),  $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2\}^{2-}$  dando así una reducción global de dos electrones.

Los resultados descritos indican que la reducción de este dímero puede ser interpretada según el mecanismo ECE indicado en el siguiente esquema:

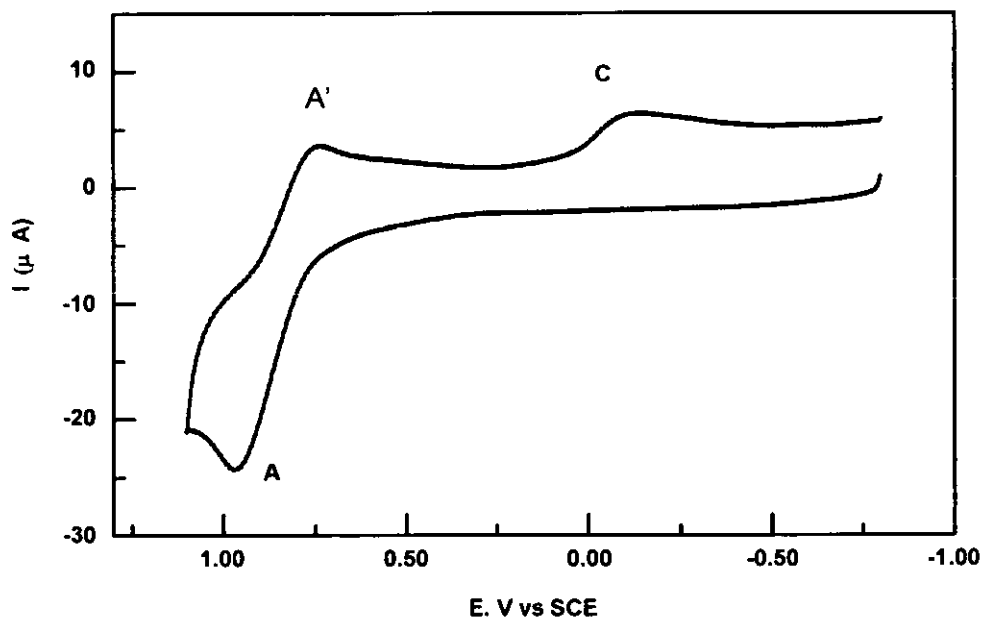


Esquema III.17

Solo nos resta comentar el comportamiento que presenta el dímero frente a la oxidación en THF. Como vemos en la Figura III.17 el dímero se oxida en un proceso que no es totalmente irreversible. Es decir el dicatión que se forma en este caso tiene cierta estabilidad en la escala de tiempo de la voltametría cíclica y ésta aumenta a altas velocidades de barrido ( $v \geq 500 \text{ mVs}^{-1}$ ). En estos casos la comparación de la corriente límite obtenida a partir de RDE con respecto al ( $\text{Fc}_2$ ), indica que la transferencia es de dos electrones. Sin embargo, a bajas velocidades de barrido los sistemas reversibles desaparecen, y tienen lugar un proceso irreversible, que también corresponden a transferencias de dos electrones, observándose entonces nuevos picos de reducción (C) a potenciales de reducción menos positivos.



Este resultado para la oxidación del dímero en THF sugiere, por un lado, que en estos procesos la transferencia electrónica tiene lugar con la participación del ataque nucleófilico del THF, si bien por otra parte también indican que la presencia del puente de silicio que une los anillos ciclopentadienilo ayuda a que se conserve la geometría inicial del dímero. De este modo, los dos átomos de hierro se encuentran muy próximos uno del otro, de forma que la reacción electroquímica resulta reversible en la escala de tiempo de la ciclo voltametría a altas velocidades de barrido.



**Figura III.17 .** Voltamograma cíclico de (7) en THF. Velocidad de barrido 500  $\text{mVs}^{-1}$ .



### III.6.- Parte Experimental

#### Síntesis de $\mu\text{-}\{(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)\}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (6)

Sobre 200 mL de THF anhidro y enfriado a  $-80^\circ\text{C}$  se añaden (94.4 mL, 1.6 M) de n-BuLi y 10.0 g de CpH. Se mantiene la agitación y la temperatura aproximadamente una hora. Se deja que la mezcla adquiera temperatura de  $0^\circ\text{C}$ , y enseguida se añaden gota a gota y con agitación constante durante aproximadamente 1 hora, desde el embudo de presión compensada 10.65 g, (75.5 mmol) de diclorometilvinilsilano disuelto en 20 mL de THF anhidro. Una vez terminada la adición, se deja que la mezcla adquiera temperatura ambiente y se continúa con la agitación durante 15 horas. Se detiene la agitación y la mezcla de reacción se transfiere a un embudo de decantación, se trata varias veces con agua destilada. A continuación se separa la fase orgánica de la acuosa, se juntan las porciones de la fase acuosa y se tratan dos veces con 50 mL de éter etílico, la fase etérea se combina con la fase orgánica antes separada y la mezcla se seca sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro. A continuación, se filtra la disolución, y se evaporan los disolventes a presión reducida, obteniéndose un aceite amarillo naranja con un rendimiento del 82.8 % (12.5 g, 62.5 mmol). EM (EI) : m/z (intensidad relativa %),  $[\text{M}^+]$  200 (21.68),  $[\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_5]$  135 (100),  $[\text{M}^+ - (\text{CH}=\text{CH}_2) - \text{C}_5\text{H}_5]$  108 (31.62),  $[\text{M}^+ - (\text{CH}_3) - (\text{CH}=\text{CH}_2) - \text{C}_5\text{H}_5]$  93 (13.85).

#### Síntesis $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ (7)

En un matraz de 100 mL de dos bocas, provisto de refrigerante de reflujo, barra de agitación magnética y embudo de presión compensada, conteniendo 50

ml de xileno anhidro exento de oxígeno, se añaden 0.77g, (3.85 mmol) de  $\mu\text{-}\{(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)\}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  (**6**). A continuación se añaden gota a gota 1.1 g (5.61 mmol) de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  desde el embudo de presión compensada. La mezcla de reacción se mantiene en agitación y se calienta a 135 °C durante toda la noche.

Se detiene la agitación y se deja enfriar la mezcla, a continuación, se filtra en una frita sobre sílice silanizada. Se lava la frita varias veces con xileno. Al filtrado se le evapora el disolvente a sequedad obteniéndose un sólido aceitoso rojo oscuro, el cual se trata con hexano anhidro y se deja que cristalice en frío el producto deseado en forma de sólido rojo oscuro. El rendimiento fue del 20% (0.84 g, 2.0 mmol).  $^1\text{H}$ -RMN (300 MHz, Acetona- $d_6$ ):  $\delta$  = 5.66 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 5.60 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 5.24 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 5.15 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 5.92 (dd, 1H, *cis*), 6.19 (dd, 1H, *trans*), 6.30 (dd, 1H, CH), 0.52 (s, 3H,  $\text{SiCH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (75.43 MHz, Acetona- $d_6$ ):  $\delta$  = 100.28, 99.32, 87.95 y 87.30 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 136.68 (CH), 133.32 ( $\text{CH}_2$ ), -5.32 ( $\text{SiCH}_3$ ).  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -RMN (59.3 MHz, Acetona- $d_6$ ):  $\delta$  = -18.65 ( $\text{SiFe}$ ). EM (FAB+): m/z (intensidad relativa %),  $[\text{M}^+]$  422 (8.22),  $[\text{M}^+ - 2\text{CO}]$  366 (16),  $[\text{M}^+ - 3\text{CO}]$  338 (7.47),  $[\text{M}^+ - 4\text{CO}]$  310 (12.11),  $[\text{M}^+ - \text{Fe} - 4\text{CO}]$  254 (85.65).

### Síntesis de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ (**8**)

En un matraz de 100 mL de dos bocas, provisto de refrigerante de reflujo, barra de agitación magnética y embudo de presión compensada, se introducen 0.2 g (0.47 mmol) de  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\mu\text{-CO})(\text{CO})]_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$  (**7**) disueltos en 10 mL de  $\text{CHCl}_3$  anhidro. A continuación se añaden 0.16 g (0.65 mmol) de  $\text{I}_2$  disueltos en 10 mL de  $\text{CHCl}_3$ . La mezcla de reacción se mantiene en agitación y a 75 °C durante aproximadamente 45 min. Transcurrido ese tiempo, la mezcla se deja enfriar a temperatura ambiente, se añade solución de tiosulfato de sodio para

hacer reaccionar el exceso de  $I_2$ . Se agita la mezcla y se transfiere a un embudo de decantación, se separa la fase orgánica negra de la acuosa, este procedimiento se repite tres veces. A continuación la fase orgánica se seca sobre sulfato de sodio anhidro. Se filtra la disolución y se elimina el disolvente a un volumen de 2 mL, y se añaden 15 mL de hexano anhidro. Se precipita en frío un sólido negro con rendimiento de 30% (0.094 g, 13.9 mmol). Análisis elemental para  $C_{17}H_{14}O_4Fe_2I_2$   
Calculado: C 30.18; H 2.07 Experimental: C 30.88; H 2.61.  $^1H$ -RMN (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 4.62 (m, 2H,  $C_5H_4$ ), 4.40 (m, 2H,  $C_5H_4$ ), 4.12 (m, 2H,  $C_5H_4$ ), 4.07 (m, 2H,  $C_5H_4$ ), 5.59 (dd, 1H, *cis*), 6.19 (dd, 1H, *trans*), 6.38 (dd, 1H, CH), 0.61 (s, 3H,  $SiCH_3$ ).  $^{13}C\{^1H\}$ -RMN (75.43 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 213.85 (CO), 95.46, 94.33, 84.48 y 81.48 ( $C_5H_4$ ), 136.98 (CH), 133.12 ( $CH_2$ ), -3.20 ( $SiCH_3$ ).  $^{29}Si\{^1H\}$ -RMN (59.3 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = -21.70 (SiFe). EM (FAB+): m/z (intensidad relativa %) ,  $[M^+ - Fe-2CO-I]$  43 (19.43),  $[M^+ - Fe-4CO-2I]$  254 (59.21),  $[M^+ - (C_5H_4)Fe-4CO-2I]$  143(67.22).

**III.7.-Bibliografia**

- 1 *Comprehensive Organometallic Chemistry*; G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel, Eds.; Pergamon: Oxford, 1982; Vols. 3-6.
- 2 (a) A.M. Thayer. *Chem. Eng. News* (1995) 73 (Sept 11), 15. (b) B. Rieger, G. Jang, R Fawzi, M. Steimann. *Organometallics* (1994) **13**, 647.
- 3 M.C. Böhm. *Lect. Notes Chem.* (1987), 45.
- 4 (a) K.P.C. Vollhardt, T.W. Weidman. *Organometallics* (1984), **3**, 82. (b) K.P.C. Vollhardt, T.W. Weidman. *J. Am. Chem. Soc.* (1983), **105**, 1976.
- 5 (c) M.J. Freman, A.G. Orpen, N.G. Connelly, I. Manners, S.J. Raven. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1985), 2283. (d) M. Lacoste, D. Astruc, M.-T. Garland, F. Varret. *Organometallics* (1988), **7**, 2253.
- 6 (a) J. Weaver, P. Woodward. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1973), 1439. (b) P.A. Wegner, V.A. Uski, R.P. Kiester, S. Dabestani, V.W. Day. *J. Am. Chem. Soc.* (1977), **99**, 4846. (c) R.G. Bergman. *Acc. Che. Res.* (1980), **13**, 113. (d) G.O. Nelson, M.E. Wright. *J. Organomet. Chem.* (1981), **206**, C21. (e) M.E. Wright, T.M. Mezza, G.O. Nelson, N.R. Armstrong, V.W. Day, M.R. Thompon. *Organometallics* (1983), **2**, 1711. (f) H. Werner, H.J. Scholz, R. Zolk. *Chem. Ber.* (1985), **118**, 4531. (g) A. Walter, J. Heck. *J. Organomet. Chem.* (1986), 303, C8. (i) T.E. Bitterwolf. *J. Organomet. Chem. Chem.*(1986), 312, 197. (j) T.E. Bitterwolf, A.L. Rheingold. *Orgnometallics* (1987), **6**, 2138. (k) T.J. Katz, N. Acton. G. Martin. *J. Am. Chem. Soc.* (1969), **91**, 2804. (l) A. Cassens, P. Eilbracht, A. Nazzal, W. Prossdorf, U.T. Muller-Westerhoff. *J. Am. Chem. Soc.* (1981), **103**, 6337. (m) N. Hock, W. Oroschin, G. Paolucci, R.D. Fisher. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* (1986), **25**, 738.
- 7 U. Siemeling, P. Jutzi, B. Neumann, H.-G. Stammler, M.B. Hursthouse. *Organometallics* (1992), **11**, 1328.

- 8 (a) E. Weis, W. Hübel. *Chem. Ber.* (1962), **95**, 1186. (b) P.M. Cardle. *J. Chem. Soc. D.* (1969), 1310. (c) K.D. Janda, W.W. McConnell, G.O. Nelson, M.E. Wright. *J. Organomet. Chem.* (1983), **259**, 139. (c) M. Morán, I. Cuadrado, J.R. Masaguer. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1988), 833. (d) M. G. Cox, A.R. Manning. *J. Organomet. Chem.* (1994), **469**, 189. (e) W. Berg van den, C.E. Boot, J.G.M. van der Linden, W.P. Bosman, J.M.M. Smits, P.T. Beurskens, J. Heck. *Inorg. Chim. Acta* (1994), **216**, 1.
- 9 T. E. Bitterwolf. *Organometallics* (1991), **10**, 3856.
- 10 (a) R. Gómez, T. Cuenca, P. Royo, W.A. Herrmann, E. Herdweck. *J. Organomet. Chem.* (1990), **382**, 103. (b) R. Gómez, T. Cuenca, P. Royo, E. Hovestreydt. *Organometallics* (1991), **10**, 2516.
- 11 (a) R. Gómez, T. Cuenca, P. Royo, M.A. Pellinghelli, A. Tiripicchio. *Organometallics* (1991), **10**, 1505. (b) T. Cuenca, R. Gómez, P. Gómez-Sal, P. Royo. *J. Organomet. Chem.* (1993), **453**, 105.
- 12 (a) P.A. Wegner, V.A. Uski, R.P. Kiester, S. Dabestani, V.W. *J. Am. Chem. Soc.* (1977), **99**, 4846. (b) M.E. Wright, T.M. Nelson, G.O. Nelson, N.R. Armstrong. *Organometallics* (1983), **2**, 1711. (c) W. Abrienland, L. Heck. *J. Organomet. Chem.* (1986), **302**, 363. (e) N. Hock, W. Oroschin, G. Paolucci, R.D. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* (1986), **32**, 3608.
- 13 P. Jutzi, M. Meier, H.V.R. Dias, P.P. Power. *J. Am. Chem. Soc.* (1990), **112**, 4841.
- 14 J. Hiermeier, F. H. Köhler, G. Müller. *Organometallics* (1991), **10**, 1787.
- 15 (a) H. Atzkern, J. Hiermeier, F.H. Köhler, A. Steck. *J. Organomet. Chem.* (1991), **408**, 281. (b) H. Atzkern, J. Hiermeier, B. Kanellakopulos, F.H. Köhler, G. Müller, O. Steigelmann. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1991), 977. (c) M. Fritz, J. Hiermeier, N. Hertkorn, F.H. Köhler, G.

- Müller, G. Reber, O. Steigelmann. *Chem. Ber.* (1991), **124**, 1531.
- 16 J.L. Huhmann, J.Y. Corey, P.R. Nigam. *Organometallics* (1996), **15**, 4063.
- 17 B. Rieger, G. Jang, R. Fawzi, M. Steimann. *Organometallics* (1994), **13**, 647.
- 18 T. Cuenca, J.C. Flores, R. Gomez, P. Gomez-Sal, M. Parra-Hake, P. Royo. *Inorganic. Chem.* (1993), **32**, 3608.
- 19 H. Sun, X. Zhou, S. Xu, H. Wang, R. Wang, X. Yao. *J. Organomet. Chem.* (1993), **444**, C41.
- 20 (a) S. R. Berryhill, B.J. Sharenow. *J. Organomet. Chem.* (1981), **221**, 143. (b) G. Thum, W. Ries, W. Malisch. *J. Organomet. Chem.* (1983), **252**, C67. (c) S. R. Berryhill, G.L. Clevenger, Y.P. Burdurli. *Organometallics* (1985), **4**, 1509. (d) P.C. Heal, J.A. Gladysz. *J. Am. Chem. Soc.* (1984), **106**, 7636. (e) G.L. Crocco, J.A. Gladysz. *J. Chem. Soc., Chem. Commun* (1985), 283. (f) K.H. Pannell, J.M. Rozell, J. Lii, S-Y- Tien-Mayr. *Organometallics* (1988), **7**, 2555. (g) K.H. Pannell, C. Hernandez, J. Cervantes, J. Cassias, S.P. Vincenti. *Organometallics* (1986), **5**, 1056. (h) J.L. Crocco, C.S. Young, K.E. Lee, J.A. Gladysz. *Organometallics* (1988), **7**, 2158. (i) K.H. Pannell, J. Cervantes, L. Parkanyi, F. Cervantes.Lee. *Organometallics* (1990), **9**, 859.
- 21 X. Zhou, Y. Zhang, X. Wenhua, S. Shansheng, J. Sun. *Organometallics* (1997), **16**, 3481.
- 22 (a) B.E. Bursten, R.H. Cayton, M.G. Gatter, *Organometallics* (1988), **7**, 1342. (b) E.D. Jemmis, A.R. Pinhas, R. Hoffman. *J. Am. Chem. Soc.*, (1980), **102**, 2576.
- 23 Gmelin *Handbook of Inorganic Chemistry*, Organocation Compounds. Parte. C-4 (1981). Springer Verlag.



- 24 (a) T.J. Meyer, J.V. Caspar. *Chem. Rev.* (1985), **85**, 187. (b) A.S. Goldman, D.R. Tyler. *Inorg. Chem.*, (1987), **26**, 253.
- 25 *Comprehensive Organometallic Chemistry*; G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel, Eds., Pergamon: Oxford, 1982; Vol. 4. Pag. 513.
- 26 M. Morán, I. Cuadrado, C. Pascual, J. Losada. *Organometallics* (1993), **12**, 811.
- 27 Beatriz Alonso Garrido. Compuestos Dinucleares de Hierro con Ciclopentadienilos unidos por cadenas de siloxano., *Memoria de Licenciatura*. Madrid, Julio 1993.
- 28 H. Yasuda, K. Nagasuna, M. Akita, K. Lee, A. Nakamura. *Organometallics* (1984), **3**, 1470.
- 29 A.R. Manning, *J. Chem. Soc.* (1968), (A), 1319.
- 30 *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*. Organocompounds. Part. C-4. Springer-Verlag. Berlín (1981).
- 31 G.R.A. Hunt. *J. Chem. Educ.* (1976), **53**, 53.
- 32 (a) R.D. Adams, F.A. Cotton. *J. Am. Chem. Soc.* (1973), **95**, 6589. (b) R.M. Kirchner, T.J. Marks, J.S. Kristoff. *J. Am. Chem. Soc.* (1973), **95**, 6602.
- 33 (a) M. E. Wright, T. M. Mezza, G. O. Nelson, N.R. Armstrong, V. W. Day, M. R. Thomson. *Organometallics* (1983), **2**, 1711. (b) K. D. Janda, W. W. McConnell, G. O. Nelson, M. E. Wright. *J. Organomet. Chem.* (1983), **259**, 139.
- 34 I. Ojima, *In the Chemistry of Organic Silicon Compunds*, parte 1. Patai, Z. Rappoport Eds.; John Wiley & Sons: N. Y. 1989; p. 511.
- 35 M. Morán, I. Cuadrado, J.R. Masaguer, J. Losada. *Organometallics* (1987), **6**, 2341.
- 36 (a) R.S. Nicholson, I. Shain. *Anal. Chem.* (1964), **36**, 706. (b) R.S.

- Nicholson, I. Shain. *Anal. Chem.* (1965), **37**, 178.
- 37 K.M. Kadish, D.A. Lacombe, J.E. Anderson. *Inorg. Chem.* (1986), **25**, 2246.
- 38 K.M. Mann, J.P. Bullock, M.C. *Inorg. Chem.* (1991), **30**, 1284.
- 39 R. W. Murray, E. F. Dalton, S. Ching. *Inorg. Chem.* (1991), **30**, 2642.

***CAPÍTULO IV.- MACROMOLÉCULAS QUE CONTIENEN  
EL FRAGMENTO ORGANOMETÁLICO  
[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)]<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)CH=CH<sub>2</sub>***

## IV.1.- Introducción y Antecedentes

Desde el descubrimiento del ferroceno, bis( $\eta^5$ -ciclopentadienil)hierro, en 1951<sup>1</sup> y la posterior elucidación de su estructura, el estudio de los complejos metálicos bis(ciclopentadienilo) ha ido en expansión. Las modificaciones orgánicas a ligandos del tipo ciclopentadienilo y a los propios metallocenos han permitido la síntesis de una gran variedad de moléculas que contienen más de una unidad metalloceno.

En particular, la química de las estructuras basadas en ferroceno ha recibido especial atención debido a la importancia que presentan en muchos campos como la electroquímica, ciencia de los materiales, síntesis orgánica y catálisis<sup>2-5</sup>. Esto se debe a que la unidad de ferroceno es una especie estructural muy versátil con excelente estabilidad térmica y fotoquímica así como a su conocida reversibilidad en procesos de oxidación-reducción. El ferroceno constituye una unidad organometálica muy útil para la preparación de materiales con propiedades de alto interés científico.

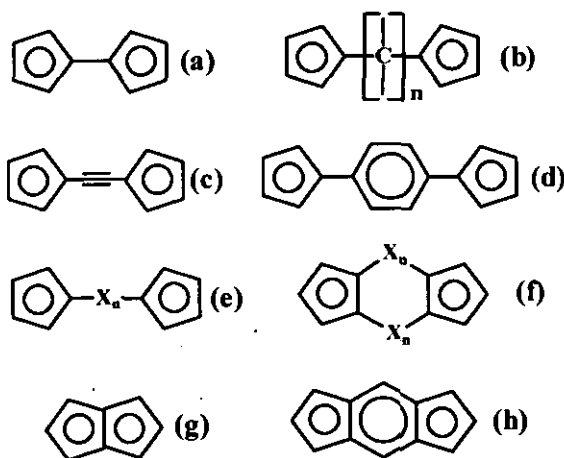
Por ejemplo, el ferroceno ha sido incorporado de forma exitosa en polímeros en los cuales el ferroceno forma parte integral del esqueleto del polímero y también en cadenas que penden del esqueleto del polímero.<sup>6-8</sup>

En los últimos cinco años, los dendrímeros funcionalizados con ferroceno han alcanzado una gran relevancia ya que se trata de una nueva generación de materiales macromoleculares que presentan fascinantes características estructurales y avanzadas propiedades<sup>9-22</sup>. Las macromoléculas basadas en poli(ferrocenilo) son interesantes por su aplicación en la modificación química de electrodos, como mediadores de electrodos, sensores electroquímicos, así como materiales para la

construcción de cristales líquidos, dispositivos electrónicos, sistemas ópticos no lineales (NLO)<sup>23</sup> y como ligandos quirales en catálisis asimétrica.

El principal interés en la síntesis de moléculas que contienen más de una unidad metaloceno, se ha enfocado principalmente en el fenómeno asociado con la interacción entre los centros metálicos. Es decir, el estudio de compuestos que poseen unidades organometálicas redox-activas situadas muy próximas, enlazadas por puentes que pueden actuar como hilos moleculares entre los metales de transición. Esta situación permite establecer comunicación electrónica entre los centros metálicos y permite acceder a nuevas macromoléculas organometálicas con interesantes propiedades redox, electrónicas y magnéticas: macromoléculas de valencia mixta.

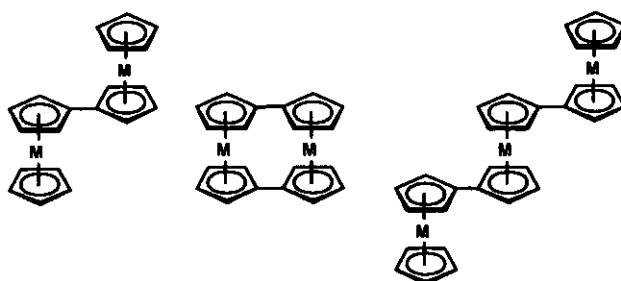
Se han descrito y han sido sintetizados varios tipos de metalocenos unidos directamente o a través de puentes de cadenas de distinta naturaleza<sup>24</sup>. En el esquema IV.1 se muestran algunos de los diferentes tipos de unión entre ellos:



Esquema IV.1

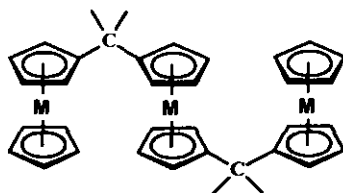
Como vemos en el esquema las dos unidades metaloceno pueden estar unidas de diferentes formas y a través de diferentes tipos de átomos. Hemos representado sólo algunos ejemplos para cada grupo.

- a) Sistemas fulvaleno: los dos metalocenos están unidos por un enlace sencillo

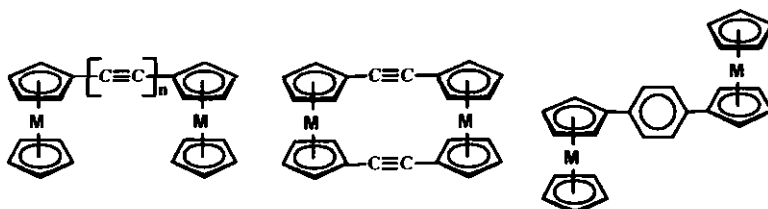


- b) Metalocenos unidos por puentes de átomos de carbono

- b.1) puentes formados por átomos de carbono saturados.

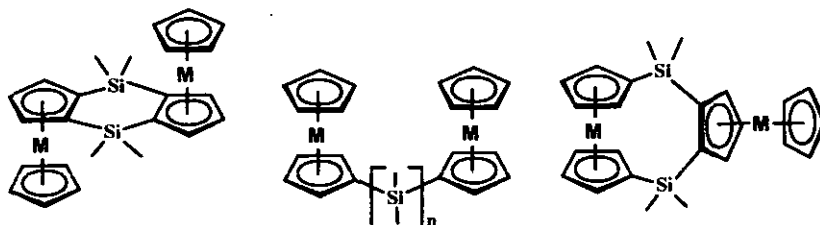


- b.2) puentes formados por átomos de carbono insaturados.



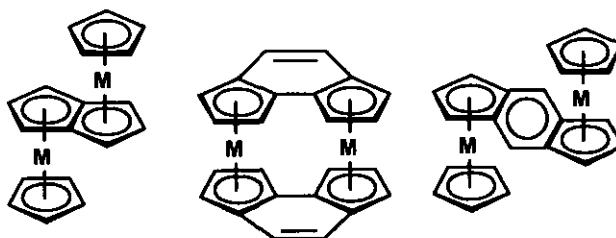
c) Metallocenos unidos a través de heteroátomos.

c.1) puentes de silicio



c.2) puentes de germanio, estaño y plomo. Esos compuestos son mucho más escasos que las especies con puentes de carbono o silicio

d) Metallocenos unidos a través de anillos cíclicos que presentan deslocalización electrónica.



De la gran variedad de metallocenos unidos por puentes de silicio que se conocen, describiremos algunos ejemplos representativos. La interacción metal-metal en muchas de esas moléculas ha sido estudiada por electroquímica y muy pocos ejemplos se han estudiado por otras técnicas.

Dement'ev y colaboradores<sup>25</sup> mostraron, mediante estudios por voltametría cíclica, que las interacciones metal-metal decrecen a medida que aumenta la longitud de la cadena que forma el puente en la serie  $\text{Fc}_2(\text{SiMe}_2)_n$ , Figura IV.1,

esos compuestos fueron preparados por reacción de  $\text{FcLi}$  con  $\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_n\text{Cl}$ .

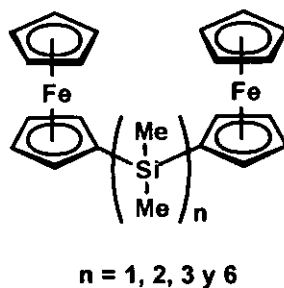


Figura IV.1

De manera significativa encontraron que para un valor dado de  $n$ , en los metalocenos unidos por puentes de silicio, la interacción metal-metal es mayor que para las análogas con puente de carbono, a pesar de las grandes distancias metal-metal producidas por la longitud de los enlaces C-Si y Si-Si. Esos datos indican que existe al menos alguna contribución ya sea a través del enlace, así como a través del espacio en la interacción metal-metal en las especies con puentes de silicio.

Una especie relacionada es el Ferrocenilo sustituido ferrocenofano,  $[\text{1}]\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{SiMeFc}$ <sup>26, 27</sup> para el que se han observado mediante estudios de voltametría cíclica que existe interacción entre los dos átomos de hierro. Figura IV.2.

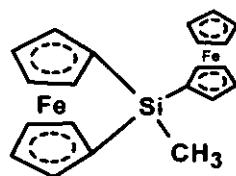
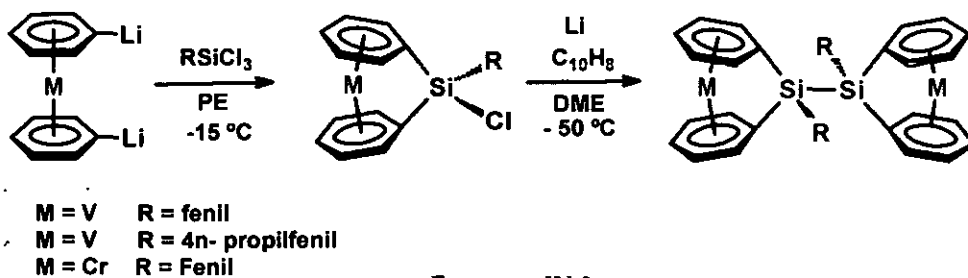


Figura IV.2



Las moléculas estudiadas por Elschenbroich y colaboradores<sup>28</sup> están formadas por dos unidades bis(areno)vanadio y cromo en las que los átomos de silicio están unidos por enlace directo.



Esquema IV.2

Rulkens y colaboradores<sup>29</sup> han estudiado la electroquímica de oligómeros de la serie  $\text{Fc}(\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4)_{n-1}\text{H}$  con  $n = 2-8$ .

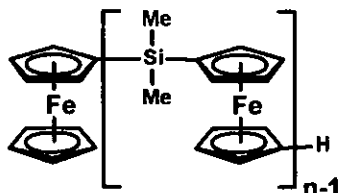


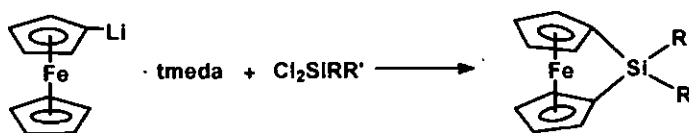
Figura IV.3

Los oligómeros fueron preparados por reacción entre ferrocenilitio,  $\text{FcLi}$ , con el ferrocenofano inclinado  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{SiMe}_2$ , seguido por tratamiento acuoso, y purificado por columna cromatográfica.

Para el miembro de la serie con  $n = 2$ , se observó el mismo comportamiento electroquímico que observaron Borcarsly y colaboradores<sup>30</sup> y Dement'ev y colaboradores.<sup>25</sup>

Se han preparado una amplia variedad de polímeros de alto peso molecular poli[Fe(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiRR'] mediante polimerización por apertura de anillo de [1]ferrocenofanos, Fe(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiRR', ya sea iniciada por radiación  $\gamma$ <sup>31</sup>, aniónica,<sup>29, 32, 33</sup> térmica<sup>26, 27, 34, 35</sup> o catalizada por metales nobles.<sup>35, 36, 37</sup> Asimismo también se han preparado polímeros donde los anillos ciclopentadienilo tienen grupos trimetilsililo<sup>38</sup> o varios grupos metilo.<sup>39</sup>

El primer [1]ferrocenofano que contiene un solo átomo de silicio en el puente, (R= R' = Ph) fue sintetizado en 1975 mediante reacción entre dilitioferroceno.tmda con difenildiclorosilano en hexano.<sup>40</sup>

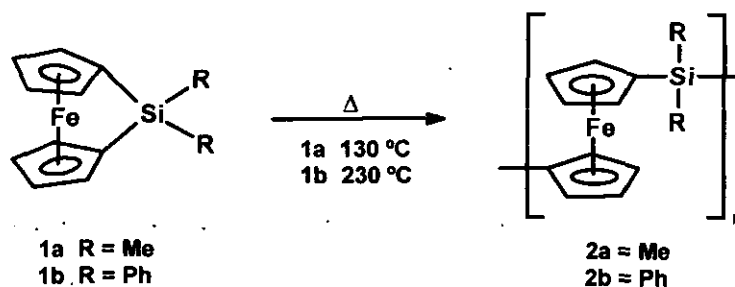


Esquema IV.3

La determinación de la estructura por difracción de rayos-X ha mostrado que los ligandos ciclopentadienilo están inclinados uno con respecto del otro con un ángulo de 19.1 (10)°, lo cual sugiere que el compuesto está apreciablemente contraído, siendo esta una diferencia con respecto al ferroceno donde los ligandos ciclopentadienilo están paralelos.

Posteriormente varias especies análogas similares se han preparado usando el dicloroorganosilano apropiado.

Manners y colaboradores<sup>34</sup> describieron los primeros ejemplos de síntesis de poli(ferrocenilsilanos) obtenidos mediante reacción polimerización por apertura de anillo de  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{SiRR}'$  a altas temperaturas.



Esquema IV.4

La variedad de polímeros que se ha obtenido muestran un amplio rango en su solubilidad, propiedades reológicas y electroquímicas. Así, el poli $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{SiPh}_2]$  y poli $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{SiMe}_2]$  son insolubles en todos los disolventes con los que se trataron,<sup>27, 34, 39</sup> mientras que poli $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{SiMe}_2]$  es muy soluble en los disolventes comunes como benceno, THF, y diclorometano.<sup>34, 41</sup>

El [1,1]ferrocenofano con puente  $\text{SiMe}_2$  que se muestra en la Figura IV.4, ha sido publicado de forma independiente por tres grupos diferentes,<sup>42-44</sup> y se ha preparado por dos diferentes rutas: a partir de la reacción de  $\text{SiMe}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{Li})_2$  y cloruro de hierro (II)<sup>42, 44</sup> y por reacción de  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{Li})_2$  (preparada a partir de  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$ ) y cloruro de hierro (II).<sup>43</sup>

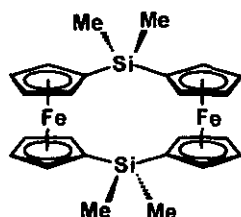


Figura IV.4

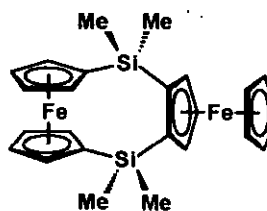


Figura IV.5

La última metodología también ha permitido la síntesis de [1,1]ferrocenofanos mixtos de hierro-rutenio usando  $\text{RuCl}_2(\text{Me}_2\text{SO})_4$  en lugar de cloruro de hierro (II).

La inusual molécula de la Figura IV.5 se obtuvo como producto minoritario de la pirólisis de  $\text{poli}[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{SiMe}_2]$ .<sup>45,46</sup>

El ligando  $(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{SiMe}_2)_2$ ,<sup>47-50</sup> en el que los anillos ciclopentadienilo están unidos por una cadena formada por dos átomos de silicio puente  $\text{SiMe}_2$  ha sido utilizado para sintetizar un gran número de compuestos organometálicos incluyendo metalocenos.<sup>51</sup>

Las interacciones metal-metal en el sistema mostrado en la Figura IV.6 ha sido estudiado por varias técnicas.<sup>52</sup>

Köhler y su grupo han preparado compuestos bimetalicos y trimetalicos de que presentan estructuras como la forma indicada en la Figura IV.7. Asimismo, han preparado las especies dicromo, dihierro, dicobalto y diníquel,<sup>53-55</sup> así como las hetero y homotrimetalicas con  $\text{M} = \text{Fe}$ ,  $\text{M}' = \text{V}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Fe}$ , y  $\text{Co}$ ;  $\text{M} = \text{Co}$ ,  $\text{M}' = \text{Cr}$ ;  $\text{M} = \text{Ni}$ ,  $\text{M}' = \text{Cr}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ .<sup>56,53,57,58</sup>

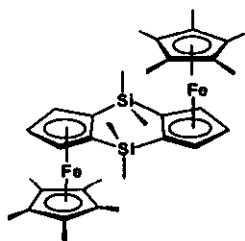


Figura IV.6

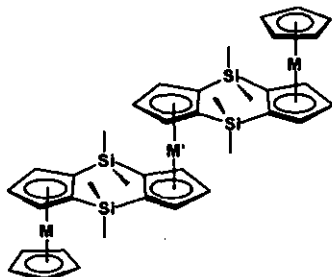


Figura IV.7

### Poli (metallocenos) dendríticos

Una nueva y particular clase de dendrímeros organometálicos que contienen ferroceno, ha sido descrita recientemente por nuestro grupo de investigación.<sup>12</sup> La síntesis de los nuevos dendrímeros (que se muestran en la parte inferior) que poseen unidades ferrocenilo interaccionantes se llevó a cabo, mediante reacción de hidrosililación de un núcleo dendrítico polifuncionalizado con grupos Si-H y especies organometálicas que contienen dos unidades ferroceno unidas a través de un puente formado por un solo átomo de silicio. Los estudios electroquímicos mostraron la existencia de una significativa comunicación electrónica entre las dos unidades ferroceno.

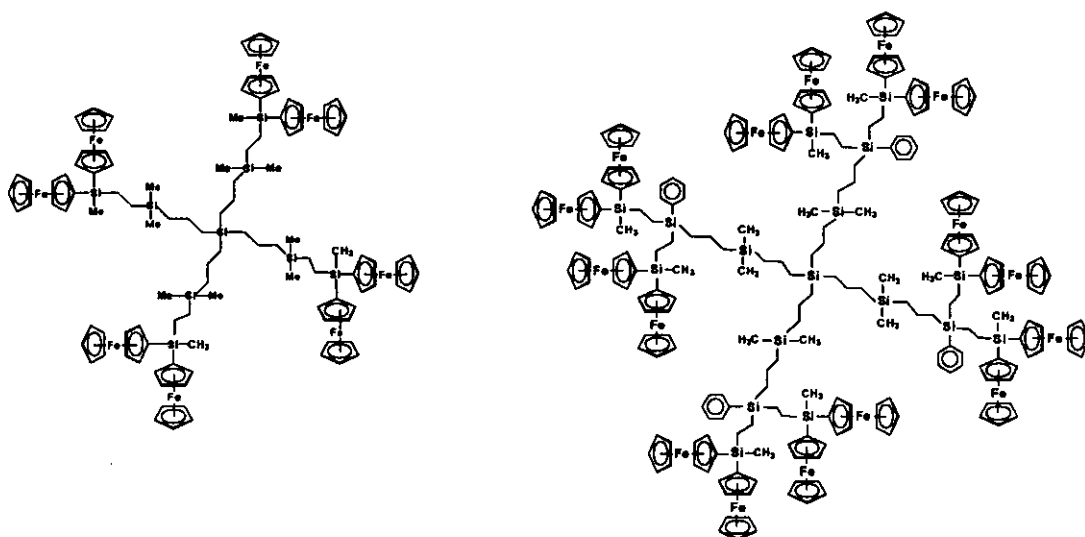
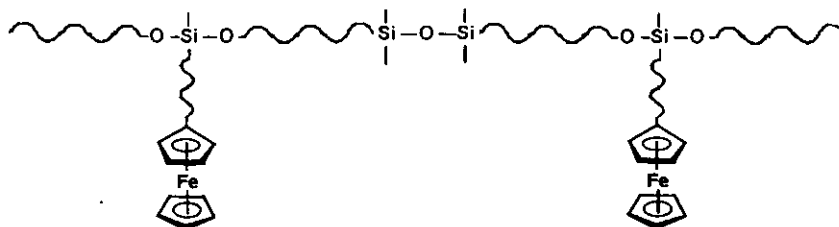


Figura IV.8

Por otra parte, fue posible preparar por primera vez, electrodos modificados con películas de estos dendrímeros que poseen un número controlado de centros metálicos interaccionantes.

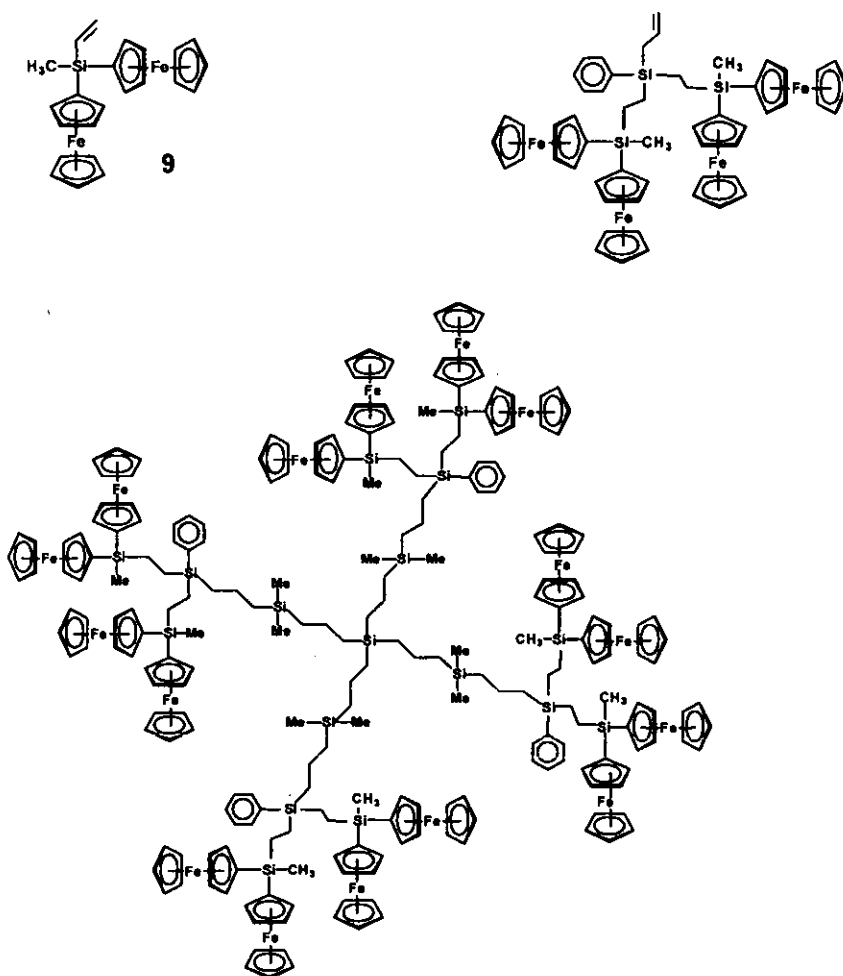




En esos sistemas multimetálicos las unidades ferrocenilo se comportan como unidades electrónicamente aisladas, y las macromoléculas sufren transferencias multielectrónicas simultáneas al mismo potencial.

En el momento de iniciar el trabajo de esta Tesis Doctoral, nuestro grupo había descrito con anterioridad la síntesis y propiedades redox de los primeros ejemplos de dendrímeros organometálicos en los cuales las unidades de ferroceno están situadas muy próximas unas de otras estableciéndose comunicación electrónica<sup>12</sup>, dando como resultado estructuras dendríticas polifuncionalizadas con unidades ferrocenilo como se muestran en la Figura IV.9.

Como objetivo de síntesis de este capítulo de la Memoria nos propusimos construir nuevos materiales macromoleculares en los cuales las unidades de ferroceno estén situadas muy próximas unas de otras en las estructuras dendríticas y poliméricas, con objeto de que pueda establecerse comunicación electrónica.

**Figura IV. 9**

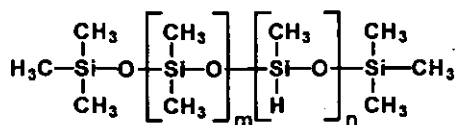
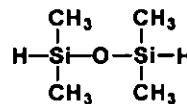
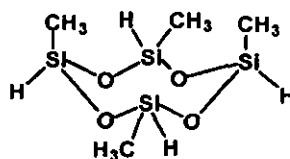
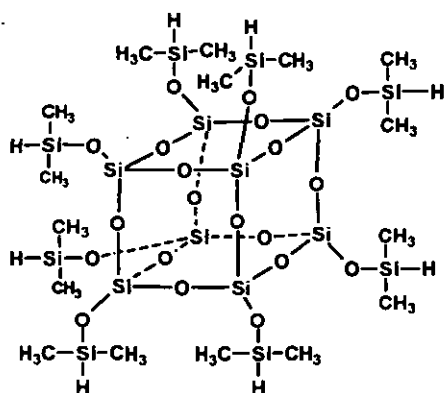
Como fragmento organometálico de partida en la síntesis de los derivados de ferroceno multimetálicos, hemos sintetizado un biferroceno (9), en el que las unidades organometálicas se encuentran muy próximas una de otra, unidas entre sí por un átomo puente de silicio. Como veremos tanto la proximidad física como la



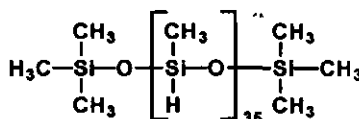
existencia del puente de silicio, permitirán la comunicación electrónica entre los centros metálicos de hierro en las diferentes estructuras.

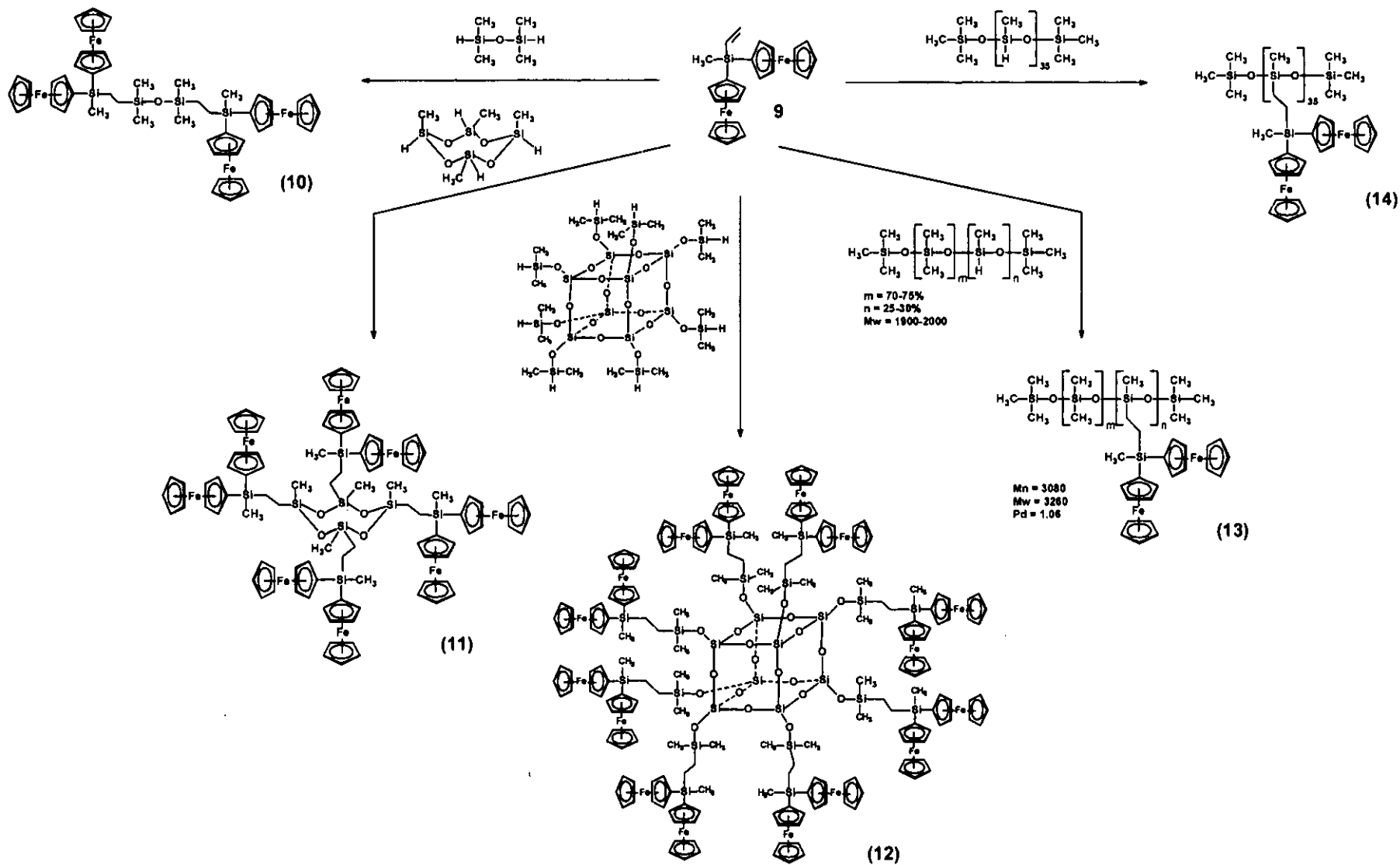
Este fragmento organometálico, contiene el grupo reactivo vinilo unido al átomo de silicio puente, que permitirá su incorporación en esqueletos polifuncionales adecuadamente funcionalizados.

Como esqueletos polifuncionales sobre los que se enlaza el fragmento organometálico (9) hemos utilizado estructuras de poli(siloxanos) lineales, cíclicos, poliméricos y silsesquioxanos cúbicos que poseen grupos reactivos SiH.



$m = 70-75\%$   
 $n = 25-30\%$   
 $M_w = 1900-2000$





Esquema IV.5

### IV.3.-Estudio Preparativo

#### IV.3.1.-Síntesis de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ (9)

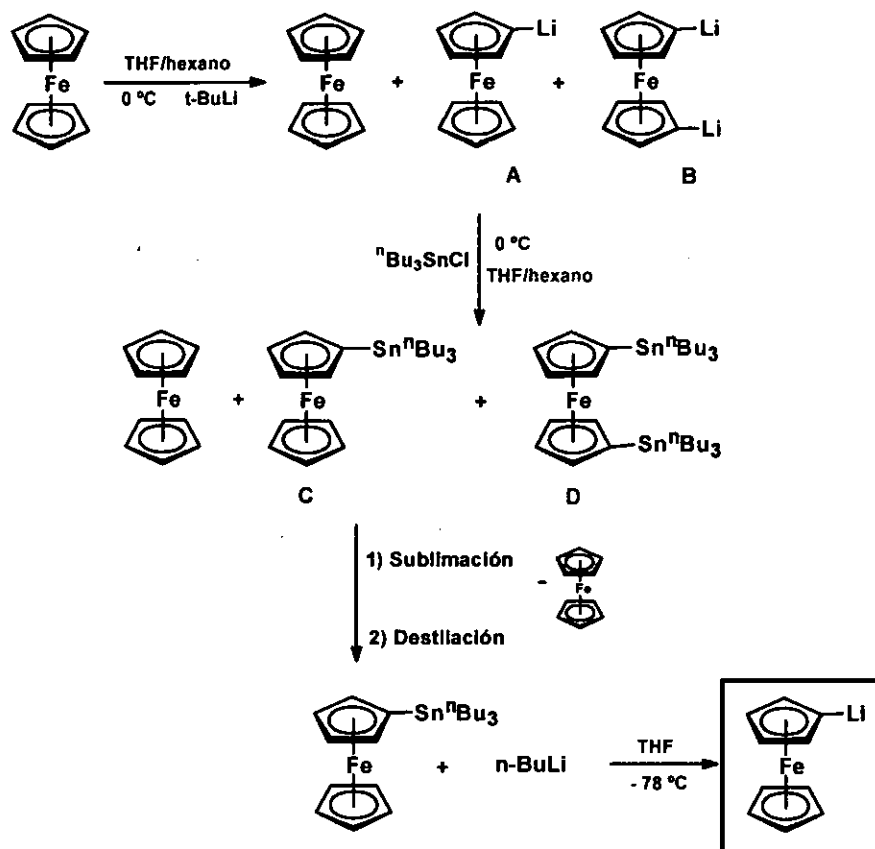
Para preparar el fragmento organometálico (9), funcionalizado con dos unidades de ferroceno que posee además un grupo reactivo vinilo en la posición focal, hemos aprovechado la alta reactividad de los grupos Si-Cl del compuestos diclorometilvinilsilano.  $(\text{CH}_2=\text{CHSiCH}_3\text{Cl}_2)$  frente a una especie también muy reactiva como es el ferrocenillitio  $\text{FcLi}$ .

La principal dificultad con que nos encontramos en el momento de llevar a cabo esta reacción, es la síntesis previa de la especie monolitiada de ferroceno. La obtención de ferrocenillitio es una reacción conocida desde hace varias décadas, y sin embargo, los métodos que han sido descritos en la bibliografía<sup>61</sup> son en unos casos demasiado tediosos, en otros no son siempre reproducibles, y sobre todo no permiten la obtención de la especie monolitiada pura.

En nuestro grupo de trabajo la funcionalización de moléculas dendríticas de silicio con unidades ferrocenilo constituye una parte importante de las investigaciones que se están llevando a cabo y por tanto, el deseo de optimizar estas síntesis nos han llevado a experimentar diversos métodos de obtención de monolitioferroceno.<sup>62</sup>

Siguiendo el procedimiento que ya se había utilizado en nuestro grupo de investigación comenzamos la síntesis de monolitioferroceno obteniendo la especie intermedia pura (tri-*n*-butilestannil)ferroceno.<sup>63</sup>

En el siguiente esquema se incluye la secuencia de la síntesis, que transcurre mediante una reacción intermedia de litiación.



Esquema IV.6

Como podemos observar en el Esquema IV.6, en el primer paso de la reacción además de la especie monolitiada se obtienen ferroceno y el derivado dilitiado.

La separación del ferroceno libre es una tarea sencilla que se puede realizar mediante cromatografía o por sublimación. Lo que no resulta fácil es

separar los compuestos mono y dilitiado, A y B, mientras que los compuestos C y D se pueden separar por destilación a vacío de forma selectiva.

Los factores más importantes a tener en cuenta en esta síntesis son: por una parte obtener la mayor conversión posible de ferroceno a las especies C y D y por otra parte que la relación C/D sea lo más alta posible para posteriormente obtener con el mejor rendimiento la especie monolitiada de ferroceno.

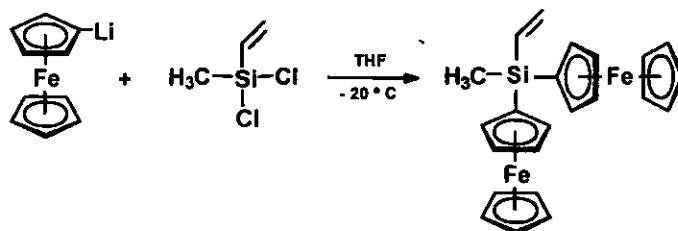
Se observa experimentalmente que las mejores relaciones C/D se obtienen empleando como disolventes THF/ hexano a una temperatura de 0 °C y utilizando cantidades equimoleculares de ferroceno y *t*-BuLi.

Sin embargo, la máxima conversión de ferroceno a ferrocenil tanto a mono como dilitiado se obtiene con relaciones 1:2 ferroceno/*t*-BuLi, este es el motivo por el que se eligen estas relaciones para llevar a cabo la reacción.

Por otra parte un exceso de *n*-Bu<sub>3</sub>SnCl origina que se forme la especie monosustituida con buenos rendimientos, razón por la cual se trabaja con un exceso de *n*-Bu<sub>3</sub>SnCl del 50%.

Una vez obtenidos C y D se separan mediante destilación a vacío. Posteriormente y mediante una reacción de transmetalación de C con una cantidad equimolecular de *n*-BuLi en THF y a -78 °C, se obtiene monolitioferroceno puro.

Una vez obtenido el ferroceno metalado, el paso siguiente para llevar a cabo la síntesis de (9), es la adición *in situ* a -20 °C, de CH<sub>2</sub>=CHSiCH<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> sobre la disolución en THF de FcLi recién preparado, como se indica en el Esquema IV.7.



Esquema IV.7

Después de su preparación, el fragmento organometálico fue purificado por cromatografía en columna de sílice. Empleando como eluyente hexano se separa limpiamente en una primera fracción el derivado  $\text{Sn}^n\text{Bu}_4$ . En una segunda fracción, con una mezcla hexano /THF 100:1 se aísla con buen rendimiento el producto deseado en forma de sólido cristalino amarillo-naranja, soluble en disolventes orgánicos tales como diclorometano, cloroformo y tetrahidrofurano, y parcialmente soluble en hexano y en acetonitrilo.

#### *IV.3.2.- Incorporación de (9) a esqueletos de silicio de distinta naturaleza*

El procedimiento de síntesis que hemos utilizado para la incorporación del fragmento organometálico (9) a diferentes núcleos polifuncionales basados en siloxanos lineales, cíclicos, dendríticos, poliméricos y silsesquioxanos cúbicos es muy parecido al que empleamos en el capítulo II (apartado II.3) de la Memoria.

Las reacciones de hidrosililación entre los diferentes polimetilsiloxanos multifuncionales catalizadas por derivados de platino han permitido sintetizar los compuestos (10), (11), (12), (13) y (14).

La funcionalización de los diferentes siloxanos con unidades ferrocenilo, se llevó a cabo, mediante reacción de hidrosililación entre el grupo reactivo

vinilo del fragmento organometálico (9) con los grupos reactivos Si-H de los compuestos basados en siloxanos empleados en este trabajo.

El método de síntesis que hemos utilizado consiste en agitar una disolución de tolueno que contiene el catalizador de Karstedt y el fragmento organometálico (9) y a continuación, añadir goteando otra disolución del siloxano correspondiente también en tolueno.

De la misma manera, en todos los casos se añade un exceso del fragmento organometálico (9), con el propósito de funcionalizar completamente los grupos Si-H de los esqueletos de siloxano utilizados. Este exceso es muy fácil de separar del producto de reacción, por cromatografía en columna sobre sílice.

Mientras que las reacciones entre 1,1,3,3 – tetrametildisiloxano, 1,2,3,4 – tetrametiltetracilosiloxano y el silsesquioxano cúbico,  $[\text{H}(\text{CH}_3)\text{SiO}]_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$  se llevan a cabo en 3 horas a 45 °C para los dos primeros núcleos y a 50°C con el último, en la preparación del copolímero y homopolímero es necesario forzar las condiciones de reacción, elevando la temperatura y alargando los tiempos de reacción hasta 24 horas.

La espectroscopía de RMN  $^1\text{H}$  nos ha permitido seguir el progreso de las reacciones, dándose por finalizadas cuando desaparecen la resonancia próxima a 4.7 ppm correspondiente a los grupos Si-H.

Como señalamos antes, fue necesario emplear condiciones de reacción más forzadas en la preparación del copolímero y del homopolímero, aplicando temperaturas de 110° C durante 24 horas.

La purificación de los productos obtenidos **(10)**, **(11)** y **(12)** se realizó por cromatografía sobre sílice utilizando hexano /THF como eluyentes. Los productos obtenidos son sólidos cristalinos de color naranja, estables al aire y solubles en los disolventes más comunes.

La purificación de los derivados de multimetálicos **(13)** y **(14)** se efectuó por repetidas disoluciones en diclorometano, y por precipitación con etanol en el caso del copolímero **(13)** y con hexano en el caso del homopolímero **(14)**.

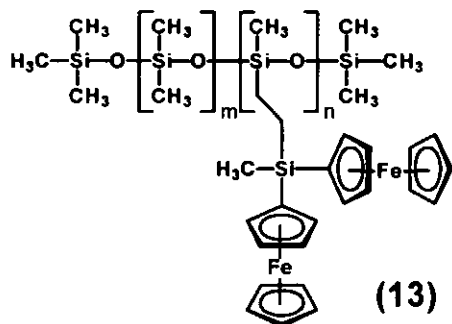
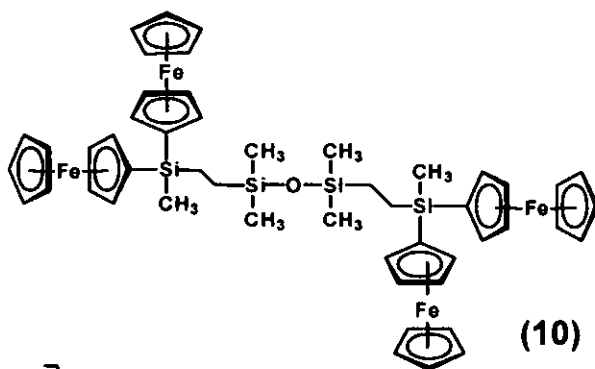
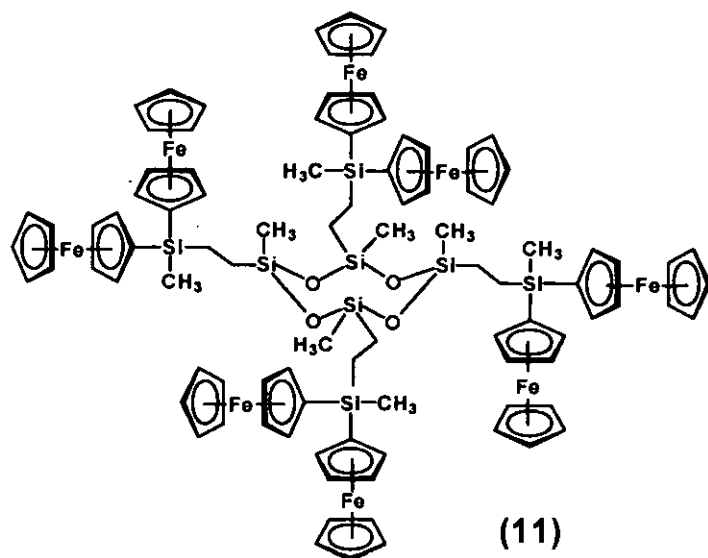
Los compuestos aislados son estables al aire. El copolímero **(13)** es un aceite gomoso de color naranja-marrón, soluble en diclorometano y THF. El homopolímero **(14)** es un sólido de color naranja-marrón brillante, soluble en diclorometano y THF e insoluble en hexano y DMF.

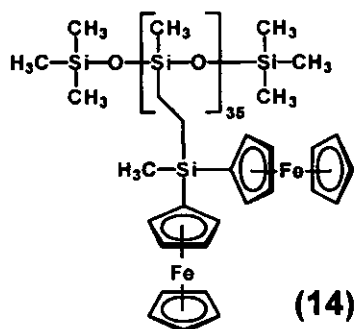
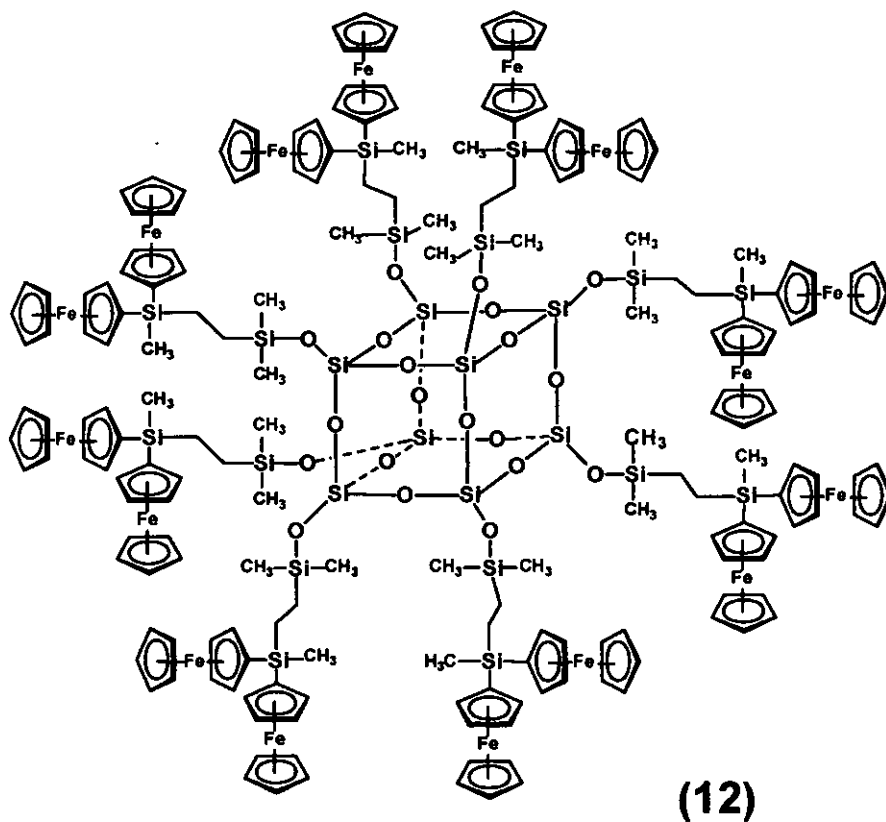
La caracterización estructural de los derivados **(10)** y **(11)** ha sido de gran ayuda para la posterior caracterización de los polímeros relacionados.

Todos los compuestos multimetálicos funcionalizados con la unidades ferrocenilo interaccionantes, se caracterizaron mediante espectroscopia infrarroja, Resonancia Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{29}\text{Si}$ , análisis elemental y espectrometría de masas. En el caso de **(10)** también se caracterizó por difracción de rayos-X de un monocristal.



Los datos analíticos y espectroscópicos de estos compuestos están de acuerdo con las siguientes formulaciones:





## IV.4.-Estudio Estructural

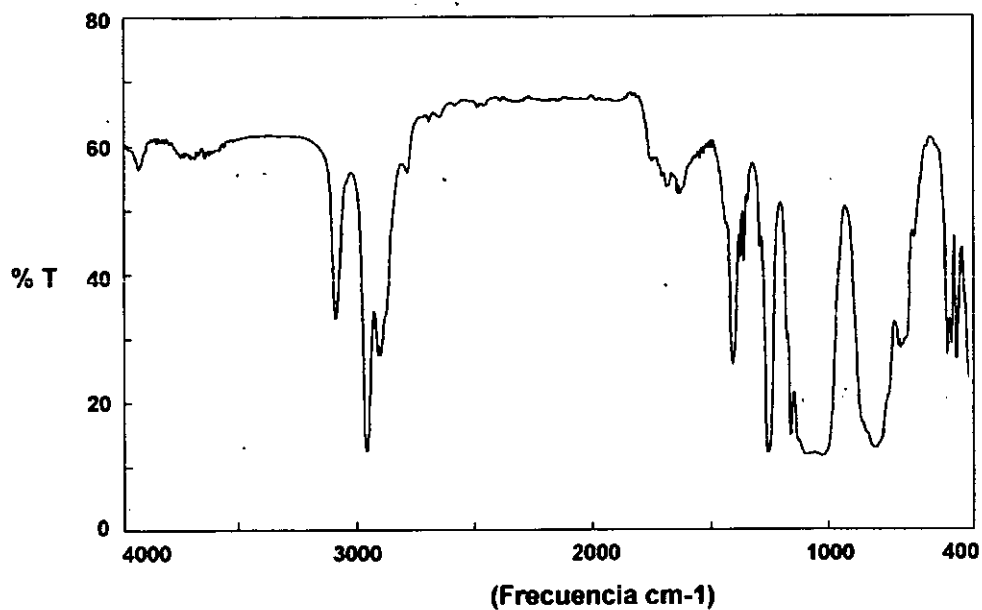
El estudio estructural de los compuestos multimetálicos (10), (11), (12), (13) y (14) obtenidos, se ha llevado a cabo mediante la aplicación de las técnicas de espectroscopia IR, RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{29}\text{Si}$ , análisis elemental de carbono e hidrógeno y espectrometría de masas.

### IV.4.1-Espectroscopia Infrarroja

Los espectros IR de todos los compuestos han sido registrados entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$ . Todos ellos muestran las absorciones características de los anillos de ferroceno, que aparecen alrededor de 3090  $\text{cm}^{-1}$  la tensión  $\nu$  (CH) y en la región comprendida entre 500 y 480  $\text{cm}^{-1}$  se localizan las absorciones correspondientes a  $\rho$  y  $\nu_{\text{as}}$  (Fe-anillo).

En todos los espectros está presente el grupo Si-CH<sub>3</sub>, el cual se identifica fácilmente por una banda fuerte y aguda sobre 1250  $\text{cm}^{-1}$  debida a la deformación simétrica del grupo metilo  $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ .

Asimismo, todos los espectros IR de los compuestos multimetálicos funcionalizados con el fragmento organometálico (9), en los que está presente la agrupación siloxano (Si-O-Si), se caracterizan por una fuerte absorción en la región 1100-1300  $\text{cm}^{-1}$  asignada a la tensión asimétrica  $\nu_{\text{as}}(\text{SiOSi})$ , y que es característica de este tipo de agrupación<sup>64</sup>. Como ejemplo representativo se muestra en la Figura IV.10 el espectro IR del copolímero (13)



**Figura IV.10.-** Espectro de IR del copolímero (13) en película de KBr.

#### IV.4.2.- Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{29}\text{Si}$  han sido registrados en  $\text{CDCl}_3$ , estando los desplazamientos químicos, ppm, referidos al propio disolvente.

##### Resonancia Magnética Nuclear de $^1\text{H}$

En la Tabla IV.1 se recogen las señales observadas en RMN de  $^1\text{H}$  para las macromoléculas sintetizadas en este apartado de la Memoria, así como sus correspondientes asignaciones. En las Figuras IV.11 y IV.12 se muestran los espectros de (10), (11) y (12) como ejemplos representativos.

En todos los casos se observan las resonancias características de los grupos ferrocenilo, apareciendo un singlete agudo correspondiente a los cinco protones equivalentes del anillo de ciclopentadienilo no sustituido alrededor de 4.09 ppm, que es fácilmente asignable. Los protones correspondientes al anillo monosustituido forman un sistema AA'BB' y aparecen como dos múltipletes debidos a los dos tipos de protones del anillo monosustituido en el rango 4.12-4.36 ppm.

En todos los espectros es importante señalar la posición de la señal correspondiente al grupo  $\text{SiCH}_3$  que aparece siempre a valores de campo muy alto.<sup>65</sup>

La agrupación  $-\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Fc}$  presenta una señal que aparece a campo más bajo, en el rango 0.46-0.57 ppm que la observada para la agrupación  $-\text{OSiCH}_3$  que aparece en el rango 0.07-0.16 ppm como cabe esperar al presentar el silicio como sustituyente un átomo de oxígeno.

Por otra parte, los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de **(10)**, **(11)** y **(12)** Figuras IV.11 y 12 han confirmado la completa reacción entre el fragmento organometálico **(9)** que posee un grupo vinilo en la posición focal con los diferentes núcleos polifuncionales que poseen grupos SiH, ya que aparecen las resonancias propias de los grupos metileno de las macromoléculas (en el rango 0.61-0.90 ppm) y no se observa ninguna señal entre 5 y 7 ppm, rango en el que se localizan las resonancias correspondientes al grupo vinilo.

Además, la total funcionalización de los grupos reactivos de los diferentes núcleos de siloxano con cuatro, ocho y dieciseis unidades ferrocenilo respectivamente, se comprueba por la relación de intensidades de las señales de los metilos internos, y los protones de los ferrocenos periféricos, que son de 1:3 para el derivado tetranuclear **(10)**, de 1:6 para el derivado octanuclear **(11)** y de 1:3 para el derivado con 16 unidades ferrocenilo **(12)**.

Los datos de desplazamiento químico en RMN de  $^1\text{H}$  del fragmento  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$  **(9)** ya se han descrito con anterioridad, pero hemos considerado conveniente incluirlos en la Tabla IV.1 con el fin de compararlos con los compuestos multimetálicos funcionalizados con este fragmento.

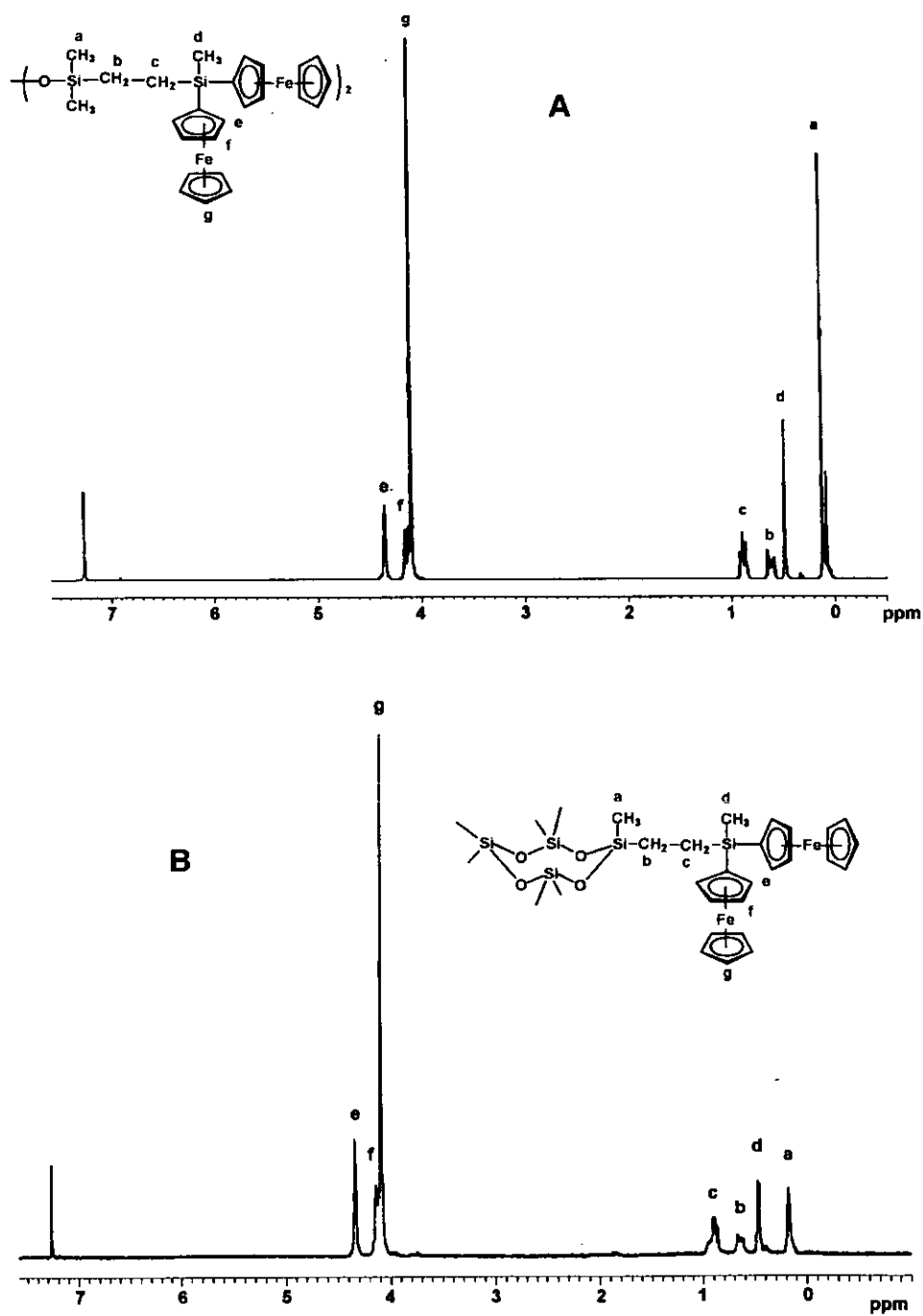


Figura IV.11.- Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  : A de (10) y B de (11)

Por lo que respecta al octasilsesquioxano cúbico (12), el espectro del compuesto es bastante claro al igual que los de los dos compuestos modelo (Figura IV.12).

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los polímeros poli(ferrocenilo) (13) y (14) presentan señales más anchas y menos definidas (Figura IV. 13).

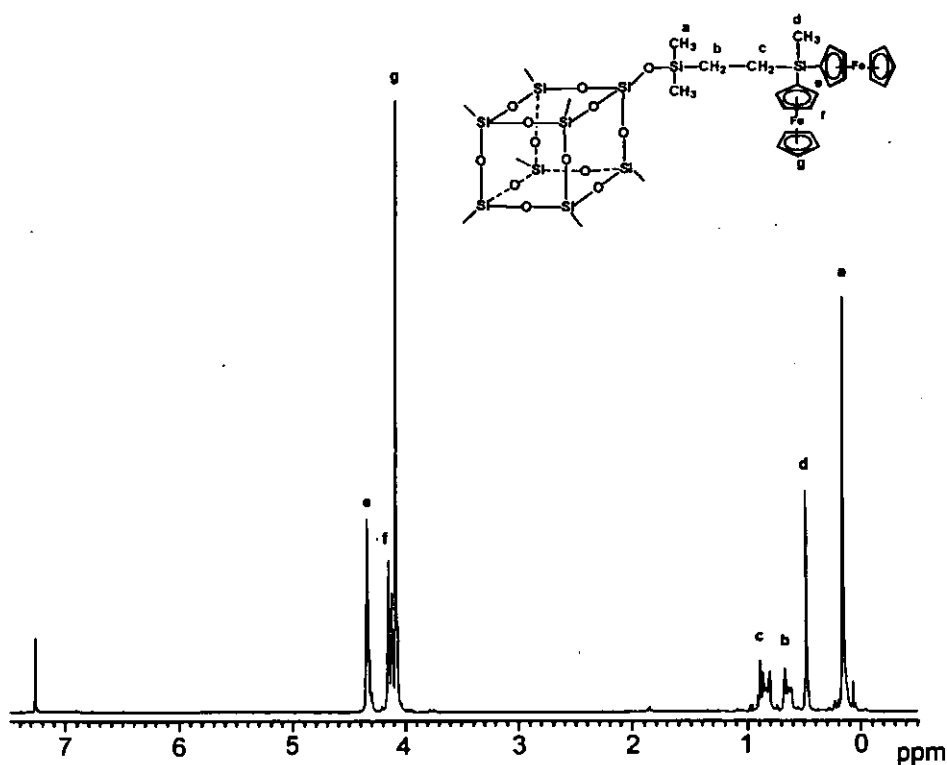


Figura IV.12.- Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de (12) en  $\text{CDCl}_3$ .



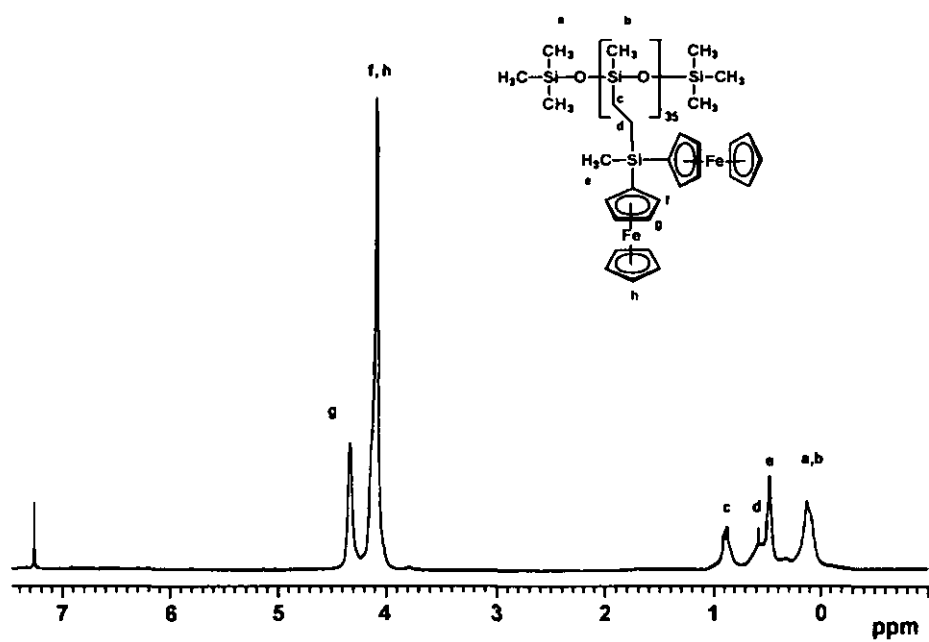


Figura IV.13.- Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de (14) en  $\text{CDCl}_3$

**Tabla IV.1.- Desplazamientos químicos de RMN de  $^1\text{H}$  de (9), (10), (11), (12), (13) y (14)**

Compuesto	$\text{C}_5\text{H}_2/\text{C}_5\text{H}_4$	$\text{CH}_2/\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3$
(9)	4.36 (m, 4H, $\text{C}_5\text{H}_4$ ) 4.14 (m, 4H, $\text{C}_5\text{H}_4$ ) 4.11 (s, 10 H, $\text{C}_5\text{H}_5$ )	5.83 (dd, 1H, cis ) 6.10(dd, 1H, H trans ) 6.49 (dd, 1H, CH )	0.58 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{SiFc}$ )
(10)	4.35 (m, 8H, e) 4.14 (m, 8H, f) 4.09 (s, 20 H, g)	0.88 (m, 4H, c) 0.61 (m, 4H, b)	0.47 (s, 6H, d) 0.11 (s, 12H, a)
(11)	4.33 (m, 16H, e) 4.13 (m, 16H, f) 4.08 (s, 40H, g)	0.90(m, 8H, c) 0.67 (m, 8H, b)	0.46 (m, 12H, d) 0.16(m, 12H, a)
(12)	4.33 (m, 32H, e) 4.12 (m, 32H, f) 4.07 (s, 80H, g)	0.86 (m, 16H, b) 0.63 (m, 16H, c)	0.48 ( s, 24H, d) 0.15 (s, 48H, a)
(13)	4.33, 4.12( ancha, $\text{C}_5\text{H}_4$ ) 4.07 (s, $\text{C}_5\text{H}_5$ )	0.86 (m, $\text{SiCH}_2$ ) 0.58 (m, $\text{OSiCH}_2$ )	0.47 (s, $\text{CH}_3\text{SiFc}$ ) 0.09, 0.07 (ancha, $\text{OSiCH}_3$ )
(14)	4.32, 4.12 (ancha, $\text{C}_5\text{H}_4$ ) 4.07 (anch, $\text{C}_5\text{H}_5$ )	0.86, 0.55 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ )	0.47 (s, $\text{CH}_3\text{SiFc}$ ) 0.12 (ancha, $\text{OSiCH}_3$ )

### Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$

Las estructuras propuestas de los compuestos sintetizados queda confirmada por los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  que son si cabe, más sencillos que los espectros de RMN  $^1\text{H}$ . Todos los espectros muestran las señales esperadas para cada uno de los diferentes grupos presentes y sus datos se muestran en la Tabla IV.2.

Como ejemplos representativos hemos incluido en la Figura IV.14 los espectros del compuesto octanuclear (11) y del copolímero (13).

En ambos espectros las resonancias más intensas son las correspondientes a los carbonos equivalentes del anillo ciclopentadienilo no sustituido, (que aparece en torno a 68 ppm) y las correspondientes a los carbonos del anillo monosustituido desplazados hacia campo más bajo en el rango de 74.8-70.45 ppm.

Cuando cuatro equivalentes del fragmento organometálico (9) se unen al núcleo central  $[\text{HSiMeO}]_4$  mediante reacción de hidrosililación, para dar lugar al compuesto mutimetálico (11), las señales del grupo vinilo desaparecen completamente del espectro y aparecen las resonancias de los carbonos metilénicos 9.63 y 7.49 ppm (Figura IV.14.A). En el espectro del copolímero (13) de la Figura IV.14.B tales resonancias aparecen a 10.31 y 7.89 ppm.

En cuanto al resto de las señales que aparecen en los espectros, corresponden a los grupos metilo sobre los átomos de silicio que aparecen en el extremo de campo de los espectros.

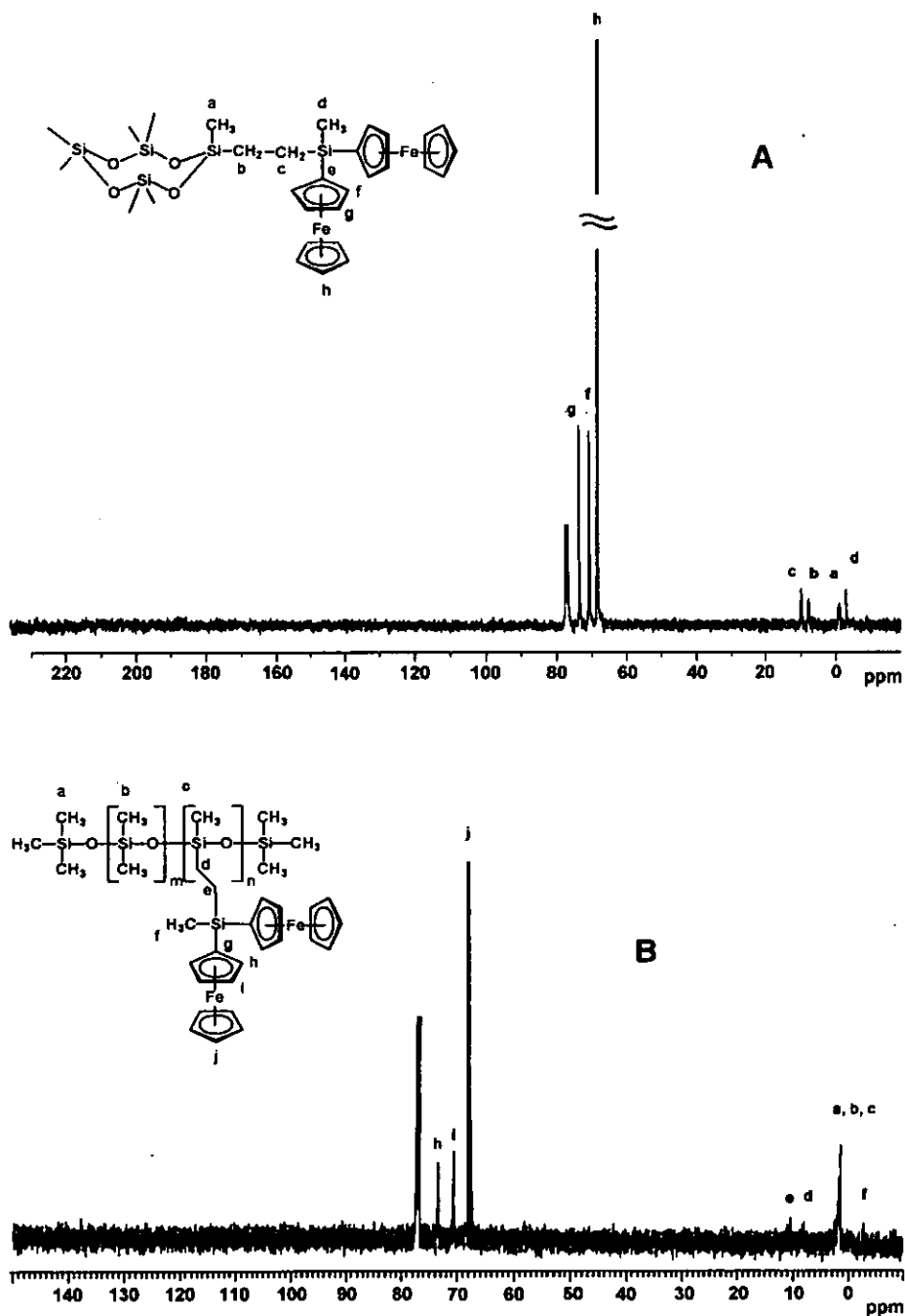


Figura IV.14.-Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  en  $\text{CDCl}_3$  de: A (11) y B (13)

Tabla IV.2.- Desplazamientos químicos de RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$  ppm) de (10), (11), (12),(13) y (14)

Compuesto	$\text{C}_5\text{H}_3/\text{C}_5\text{H}_4$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_3$
(10)	74.72 $\text{C}_5\text{H}_4$ 71.86 $\text{C}_5\text{H}_4$ 69.50 $\text{C}_5\text{H}_5$	11.62 $\text{CH}_2\text{Si}$ 80.47 $\text{OSiCH}_2$	0.69 $\text{OSiCH}_3$ -3.21 $\text{CH}_3\text{SiFc}$
(11)	73.4 $\text{C}_f$ 70.55 $\text{C}_g$ 68.23 $\text{C}_h$	9.63 $\text{C}_c$ 70.49 $\text{C}_b$	-1.19 $\text{C}_a$ 3.21 $\text{C}_d$
(12)	73.43 $\text{C}_5\text{H}_4$ 70.45 $\text{C}_5\text{H}_4$ 68.22 $\text{C}_5\text{H}_5$	10.0 $\text{SiCH}_2$ 7.58 $\text{OSiCH}_2$	-3.0 $\text{CH}_3\text{SiFc}$ -0.80 $\text{OSiCH}_3$
(13)	73.81, 70.97 $\text{C}_{h,i}$ 68.63 $\text{C}_j$	10.31 $\text{C}_c$ 7.89 $\text{C}_d$	1.43 $\text{C}_{a,b,c}$ -2.85 $\text{C}_f$
(14)	73.91, 71.10 $\text{C}_5\text{H}_4$ 68.74 $\text{C}_5\text{H}_5$	10.51 $\text{SiCH}_2$ 8.33 $\text{OSiCH}_2$	-0.07 $\text{OSiCH}_3$ -2.59 $\text{CH}_3\text{SiFc}$

### Resonancia Magnética Nuclear de $^{29}\text{Si}$

La resonancia magnética nuclear de  $^{29}\text{Si}$ , es una técnica usual para la caracterización de compuestos de silicio, ya que ofrece la posibilidad de distinguir entre silicios que presentan entornos químicos diferentes, pues las señales aparecen claramente separadas y son fácilmente asignables. Los datos de los compuestos se encuentran resumidos en la Tabla IV.3.

Así el espectro del derivado tetranuclear (**10**) representado en la Figura IV.15A muestra dos señales correspondientes a las dos tipos diferentes de átomos de silicio presentes en el compuesto. Para el silicio del grupo siloxano OSiCH<sub>2</sub> aparece una señal a 8.31 ppm y a campo más alto la señal del silicio de la agrupación SiCH<sub>3</sub>Fc, que aparece a -4.21 ppm, ya que el átomo de silicio se encuentra más apantallado.

En el espectro de la Figura IV.15B del copolímero (**13**), las resonancias de los diferentes átomos de silicio aparecen a campo alto. Así, la resonancia del átomo de silicio del grupo SiCH<sub>3</sub>Fc aparece a -3.96 ppm. Hemos de aclarar que la resonancia correspondiente a los átomos de silicio situados en los extremos del copolímero ((OSiCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), no se observan debido a la menor proporción de éstos en el copolímero. Asimismo, se observan dos resonancias a -21.38 y -21.69 ppm, asignables a los átomos de silicio de los grupos (OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O) y OSi(CH<sub>3</sub>)O dato que entra dentro del rango encontrado en la bibliografía para estas unidades.<sup>66, 67</sup>

De igual manera, para el homopolímero (**14**), los átomos de silicio unidos a un átomo de oxígeno da lugar a una señal en el espectro a 7.26 ppm, y los silicios unidos a dos átomos de oxígeno aparecen a campo más alto a -21.77 ppm.

En cuanto al espectro del silsesquioxano cúbico (**12**), hay que destacar la resonancia que se observa a -108.66 ppm asignable a los átomos de silicio unidos a cuatro átomos de oxígeno.<sup>68</sup> Este último átomo es el que se encuentra más apantallado debido a que posee el mayor número de átomo de oxígeno como sustituyentes.

Tabla IV.3.- Desplazamiento químicos de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de (10), (11), (12), (13) y (14)

Grupo	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)
OSiCH <sub>2</sub>	8.31 Si <sub>a</sub>		-4.21		
OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>				7.93.8 Si <sub>a</sub>	7.26
SiCH <sub>3</sub> Fe	-4.33 Si <sub>b</sub>	-4.25	13.12	-3.96 Si <sub>d</sub>	-3.88
OSiO		-19.20			
OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O				-21.69 Si <sub>b</sub>	
OSi(CH <sub>3</sub> )O				-21.38 Si <sub>c</sub>	-21.77
Si(O) <sub>4</sub>			-108.66		

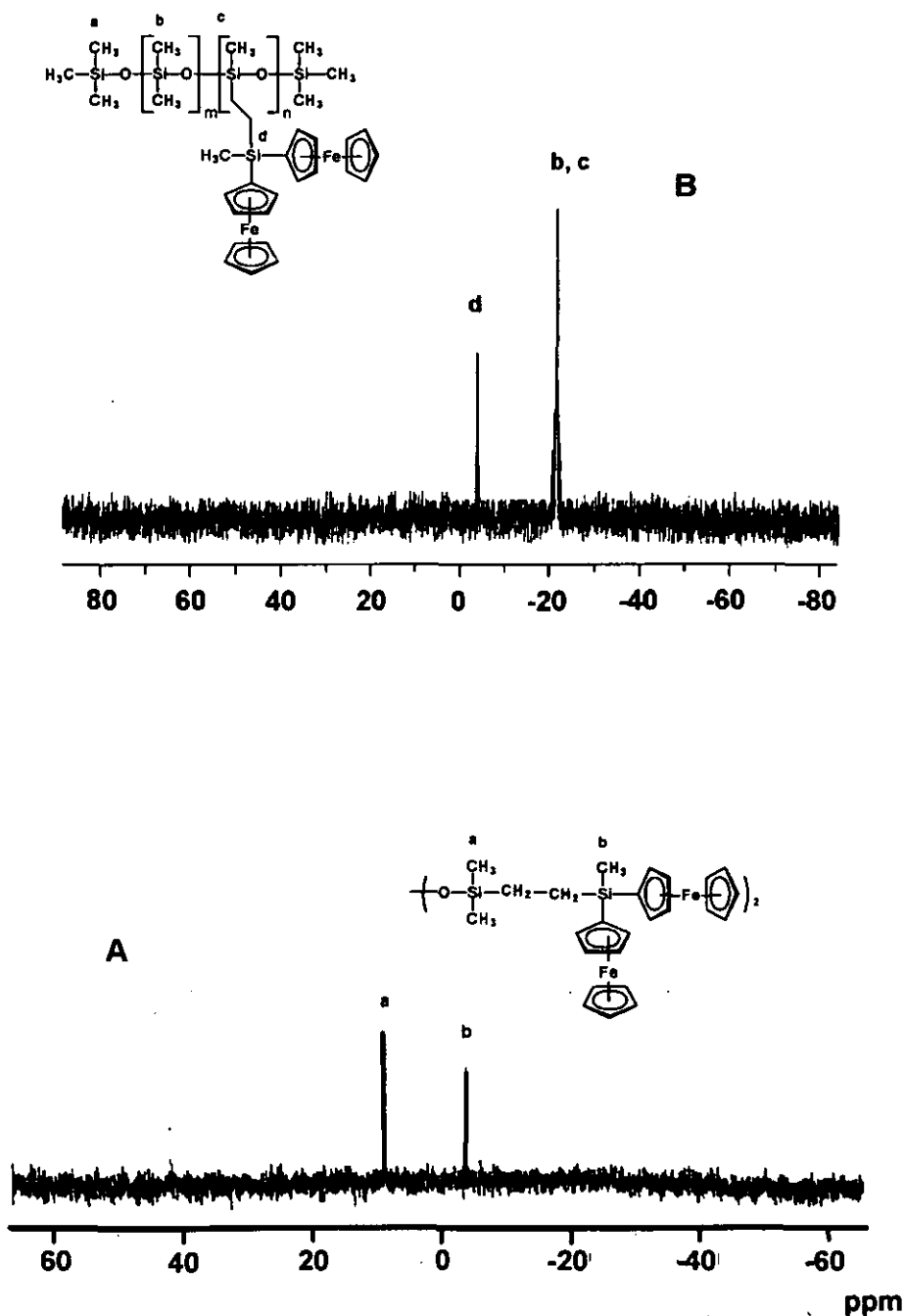


Figura IV.15.-. Espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de: A (10) y B (13)



### IV.4.3.-Espectrometría de Masas

Los espectros de masas de los compuestos (10), (11), (12), y (14) se registraron empleando la técnica de MALDI-TOF lo que nos ha permitido confirmar las estructuras propuestas.

El espectro de masas de (11) (Figura IV.16) muestra el pico correspondiente al ion molecular  $[M^+]$  a  $m/z$  2001.3, que además coincide con el pico base del espectro como se observa en la Figura.

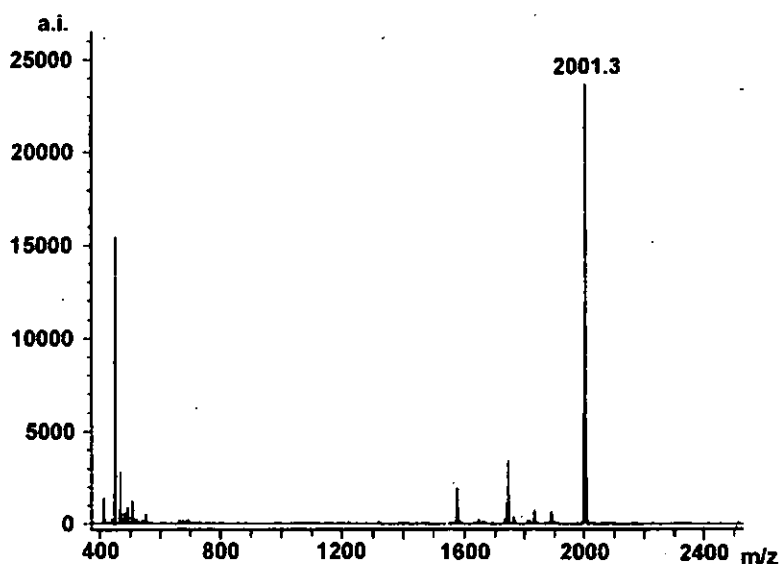
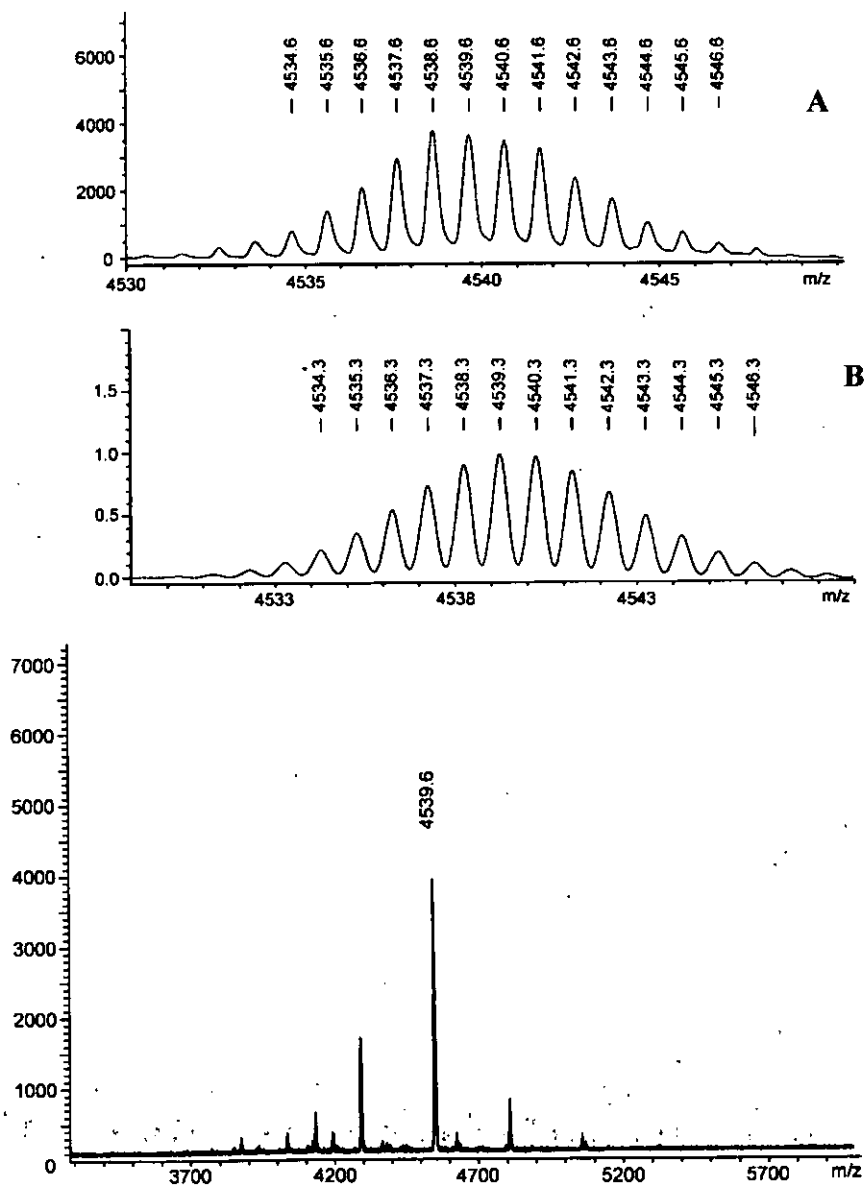


Figura IV.16 . Espectro de masas (MALDI-TOF) de (11)

Por otra parte el espectro del octasilsesquioxano (12), (Figura IV.17) muestra el pico correspondiente al ion molecular  $[M^+]$  a  $m/z$  4539.6 . También en la Figura IV.17.A y B, están representadas las distribuciones experimental y teórica para el ión molecular  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-$

$C_5H_4\}}_2SiCH_2CH_2(CH_3)Si(CH_3)_2O]_8Si_8O_{12}^+$  que, como se puede observar, son muy similares .



**Figura IV.17.-** Espectro de masas (MALDI-TOF) de (12). Se incluyen la distribución isotópica real (A) y teórica (B) para el ión molecular ( $P_m=4539.6$ ).

En ambos casos, el ión molecular es el pico base, indicando la alta estabilidad de estos compuestos en las condiciones usadas al registrar el espectro de masas.

El espectro de masas MALDI-TOF del copolímero (13) (Figura IV.18) presenta cuatro grupos de picos mayoritarios, cada uno de ellos con una curva Gaussiana, que corresponde a los oligómeros con 3, 4, 5 y 6 unidades biferrocenilo unidos por el átomo puente de silicio. En esos grupos, los picos de intensidad más alta se observaron a  $m/z$  2033, 2682, 3332, y 3979. Cada uno de esos picos va acompañado de varios otros picos, igualmente espaciados en 74 unidades de masa, los cuales corresponden a la masa de la unidad que se repite  $\text{Me}_2\text{SiO}$ . El peso molecular medio en número ( $M_n$ ), el peso molecular medio en peso ( $M_w$ ) y el índice de polidispersidad ( $\text{PDI} = M_w/M_n$ ) puede ser calculados a partir del espectro de masas MALDI-TOF<sup>69</sup> siendo  $M_n = 3080$ ,  $M_w = 3260$  y  $\text{PDI} = 1.06$ .

En el caso de (14) no fue posible obtener el espectro MALDI-TOF.

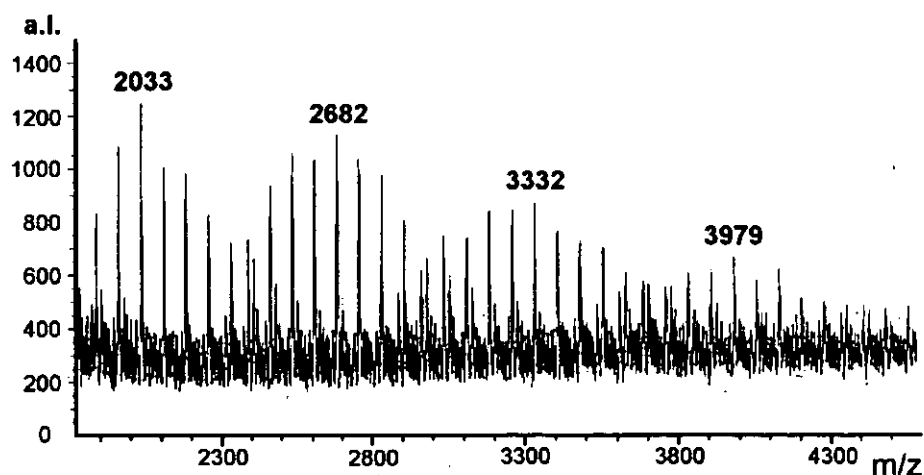


Figura IV.18.- Espectro de masas (MALDI-TOF) de (13)

#### ***IV.4.4.-Determinación Estructural por Difracción de Rayos-X***

La estructura del compuesto modelo (10), ha sido confirmada mediante difracción de Rayos-X de un monocristal, obtenido por difusión de vapores de cicloxano de una disolución concentrada en diclorometano.

En la Figura IV.19 se muestra el diagrama ORTEP de (10) e ilustra el sistema de nomenclatura utilizado. Se han omitido los hidrógenos para mayor claridad. Asimismo, en la Figura IV.20, se muestra la celda unitaria.

La Tabla IV.4 contiene un resumen de los datos cristalográficos y en las Tablas IV.5 y IV.6 se incluye una selección de la longitud y ángulos de enlace de la estructura cristalina.

Uno de los rasgos más interesantes de la estructura cristalina de (10) es la orientación casi perpendicular las dos unidades bis(ferrocenilo) unidos por el átomo puente de silicio a ambos extremos de la molécula. El ángulo que forman los grupos ferrocenilo que contienen a los átomos de hierro Fe1 y Fe2 es de 85.8°, mientras que el correspondiente a Fe3 y Fe4 es de 88.45°.

Otros datos importantes son por ejemplo, las distancias entre los átomos de hierro, que tiene un valor para Fe1-Fe2 y Fe3-Fe4 de 6.075 y 6.072 Å respectivamente. Así como las distancias entre los átomos de hierro y el centro del anillo ciclopentadienilo (Fe-Cp centroide) que se encuentra en el rango 2.326 – 2.458 Å con una media de 2.376 Å, y las distancias Fe-C que presentan valores entre 1.94 y 2.127 Å.

Cabe destacar, que en todas las unidades ferrocenilo los anillos ciclopentadienilo están inclinados, formando los planos que los contienen

ángulos de 3, 1.96, 4.26 y 3.57 ° correspondientes a las unidades ferrocenilo que contienen los átomos de hierro Fe1, Fe2, Fe3 y Fe4 respectivamente, presentando los anillos ciclopentadienilo conformaciones ligeramente alternadas.

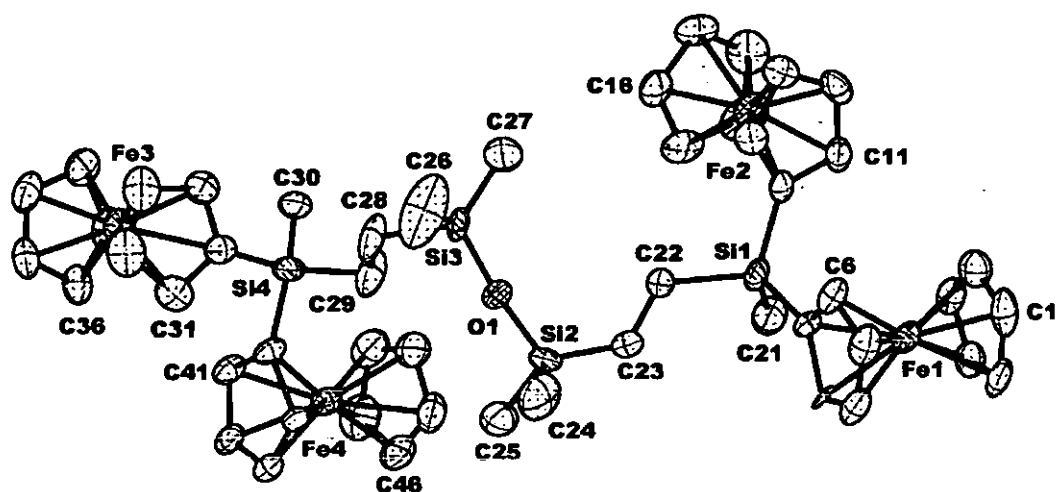


Figura IV.19.- Estructura de rayos-X de (10)

Tabla IV.4.- Resumen de datos cristalográficos de (10)

Fórmula empírica	$C_{50}H_{62}Fe_4OSi_4$
Peso Molecular	1014.76
Temperatura	296(2) K
Difractómetro	Bruker Smart 1K
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	Cc
Dimensiones de la celda unidad	$a$ (Å) 23.202(2) $\alpha = 90^\circ$ $b$ (Å) 7.5035(7) $\beta = 91.670(2)^\circ$ $c$ (Å) 27.848(3) $\gamma = 90^\circ$
Volumen, Z	4846.2(8) (Å) <sup>3</sup> , 4
Densidad (calculada)	1.391 Mg/m <sup>3</sup>
Coefficiente de absorción	1.308 mm <sup>-1</sup>
Radiación	Grafito monocromado Cu K $\alpha$ , ( $\lambda = 0.71073$ Å)
F (000)	2120
Tamaño del cristal	0.06 × 0.06 × 0.3 mm
Rango de $\theta$ , para la medida de datos	3.62 a 26.37°
Índices límite	$-21 \leq h \leq 28, -9 \leq k \leq 9, -34 \leq l \leq 33$
Reflexiones medidas	10865
Reflexiones independientes	6286 ( $R_{int} = 0.0878$ )
Completeness to $\theta = 26.37^\circ$	91.6%
Corrección de absorción	Ninguna
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Nº datos/restricciones/parámetros	6286 / 705 / 538
Bondad del ajuste en F <sup>2</sup>	0.853
Índices R finales [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0551, wR2 = 0.0981
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.1320, wR2 = 0.1196
Parámetro de estructura absoluta	0.00
Largest diff. Peak and hole	0.330 y -0.313 eÅ <sup>-3</sup>

---

**Tabla IV.5.- Selección de distancias ( Å ) de (10)**

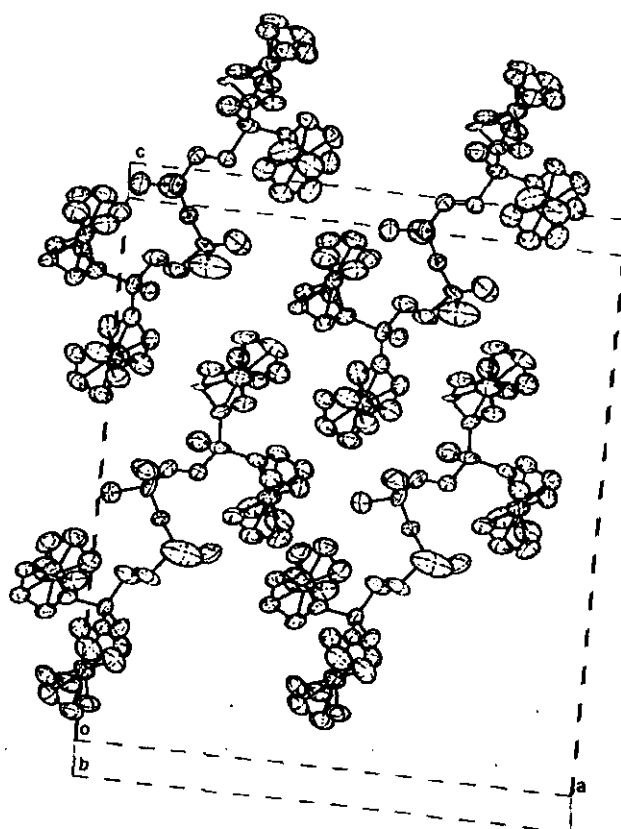

---

Fe1-C1	2.03 (2)	Fe1-C2	2.045 (17)	Fe1-C3	2.089 (18)
Fe1-C4	1.99 (2)	Fe1-C5	1.987 (19)	Fe1-C6	1.94 (2)
Fe1-C7	1.977 (19)	Fe1-C8	2.076 (17)	Fe1-C9	1.99 (15)
Fe1-C10	2.000 (18)	Fe2-C11	2.107 (16)	Fe2-C12	2.069 (19)
Fe2-C13	2.048 (19)	Fe2-C14	2.00 (2)	Fe2-C15	2.034 (15)
Fe2-C16	1.971 (16)	Fe2-C17	1.97 (2)	Fe2-C18	2.02 (2)
Fe2-C19	2.02 (2)	Fe2-C20	2.085 (17)	Fe3-C31	2.074 (18)
Fe3-C32	2.090 (19)	Fe3-C33	2.113 (19)	Fe3-C34	2.054 (17)
Fe3-C35	2.127 (15)	Fe3-C36	2.064 (17)	Fe3-C37	2.029 (19)
Fe3-C38	2.025 (19)	Fe3-C39	1.978 (19)	Fe3-C40	2.062 (18)
Fe4-C41	2.019 (18)	Fe4-C42	2.042 (18)	Fe4-C43	2.08 (2)
Fe4-C44	2.012 (17)	Fe4-C45	2.014 (17)	Fe4-C46	2.06 (2)
Fe4-C47	1.973 (19)	Fe4-C48	2.106 (18)	Fe4-C49	2.08 (2)
Fe4-C50	2.002 (2)	Si1-C11	1.84 (2)	Si1-C9	1.909 (17)
Si1-C21	1.84 (2)	Si1-C22	1.944 (16)	C22-C23	1.420 (19)
Si2-C24	1.93 (2)	Si2-C25	1.893 (18)	Si2-O1	1.611 (18)
Si3-O1	1.612 (18)	Si3-C26	1.74 (2)	Si3-C27	1.74 (2)
Si4-C29	1.839 (17)	Si4-C30	1.912 (19)	Si4-C35	1.795 (18)
Si4-C45	1.886 (18)				

---

**Tabla IV.6.- Selección de ángulos de enlace (°) de (10)**

C11-Si1-C9	106.5 (8)	C23-C22-Si1	117.2 (11)	C21-Si1-C22	119.0 (9)
C21-Si1-C11	109.6 (9)	C23-Si2-O1	112.8 (7)	O1-Si2-C25	103.6 (9)
O1-Si2-C24	104.6 (8)	Si2-O1-Si3	170.7 (12)	O1-Si3-C26	115.7 (11)
O1-Si3-C27	114.4 (11)	O1-Si3-C28	105.2 (8)	C29-Si4-C30	107.8 (10)
C35-Si4-C45	109.2 (8)	C35-Si4-C30	112.2 (8)		


**Figura IV.20.- Celda unidad de (10)**



## **IV.5.- Estudio Electroquímico de los compuestos multimetálicos funcionalizados con el fragmento organometálico (9)**

Uno de los objetivos de esta Tesis Doctoral, ha sido la incorporación de fragmentos organometálicos redox activos en diferentes núcleos polifuncionales de silicio. En este sentido, la unidad de ferroceno es sin duda un centro redox activo especialmente atractivo para ser incorporado en diferentes estructuras, no solo por su excelente comportamiento electroquímico, pues es capaz de intercambiar su electrón de forma totalmente reversible tanto en medios orgánicos como acuosos, sino porque además, dicha transferencia electrónica generalmente no causa ningún tipo de reorganización o de fragmentación en el esqueleto molecular original.

En este capítulo de la memoria, hemos obtenido 5 nuevos compuestos multimetálicos, en los cuales las unidades organometálicas redox activas se encuentran muy próximas unas de otras, enlazadas por puentes de átomos de silicio, de tal forma que se establece comunicación electrónica entre los diferentes centros metálicos de las distintas moléculas. Esta situación origina que la transferencia electrónica se produzca en varias etapas.

Un aspecto importante de este trabajo es evaluar las propiedades redox de los nuevos poli(metilsiloxanos) funcionalizados con unidades de ferroceno, tanto en disolución como confinados sobre la superficie de electrodos.

### IV.5.1.- Estudio Electroquímico en Disolución

El comportamiento redox en disolución que presentan todas las macromoléculas sintetizadas ha sido investigado mediante las técnicas de Voltametría Cíclica (CV) y Voltametría Diferencial de Pulsos (DPV), que nos permiten calcular el grado de comunicación electrónica entre las unidades ferrocenilo adyacentes.

En particular, para esta nueva familia de moléculas, los compuestos tetranuclear (**10**) y octanuclear (**11**), constituyen valiosos compuestos modelo por lo que se refiere al comportamiento electroquímico de las correspondientes macromoléculas de más alta nuclearidad.

Como vemos en la Figura IV.21A, el ciclo voltamograma del tetraferrocenildisiloxano (**10**), registrado en disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , en presencia de  $[\textit{n}\text{-Bu}_4\text{N}] [\text{PF}_6]$  0.1 M, se caracteriza por presentar dos ondas reversibles de oxidación, claramente separadas y de igual intensidad, localizadas a  $E_1^0 = + 0.40$  y  $E_2^0 = + 0.59$  V vs SCE (Tabla IV.7).

Un CV similar se observa para el fragmento organometálico (**9**)<sup>12</sup> cuyos datos se incluyen en la Tabla IV.7 a efectos de poder ser comparados con las macromoléculas sintetizadas a partir de él.

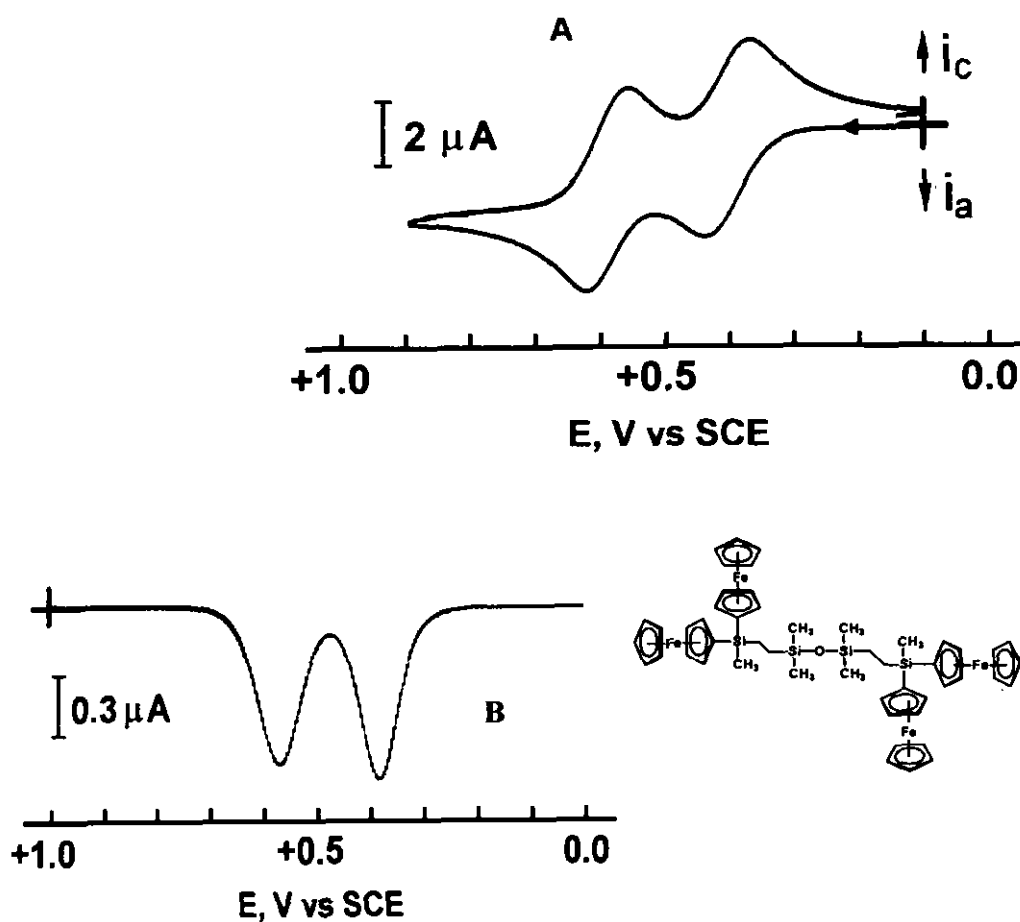


Figura IV.21.-Voltamograma cíclico (A) y DPV (B) de (10) en disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

La aparición de estas dos ondas pone de manifiesto la existencia de una importante interacción electrónica entre las unidades de ferroceno que se encuentran unidas por el átomo puente de silicio.

Esto significa que el efecto de la carga positiva que se genera en uno de los átomos de hierro de una unidad de ferroceno como resultado de la primera

oxidación, se transmite al segundo centro metálico, cuya oxidación es entonces energéticamente menos favorable, y por ello tiene lugar a potenciales más altos.

Para cada una de las ondas de oxidación, se encuentra que:

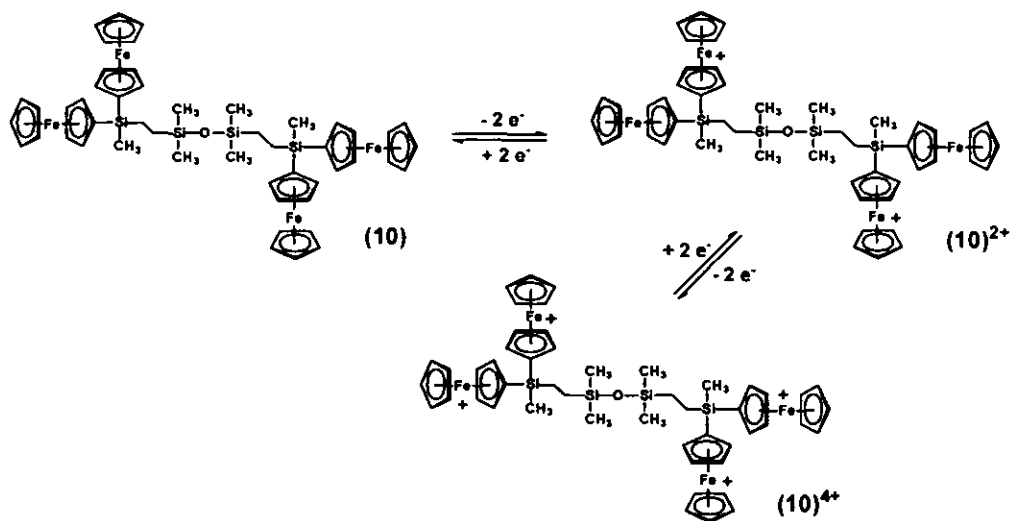
- Los valores de la relación de intensidades de pico  $i_p/i_{pa}$  es igual a la unidad.
- La función de corriente anódica  $i_{pa}/v^{1/2}$  es independiente de la velocidad de barrido
- Los valores de la separación entre los potenciales de los picos anódicos y catódicos  $\Delta E_p = (E_{pa} - E_{pc})$  varían entre 180mV y 100 mVs<sup>-1</sup> (Tabla IV.7).

Todos estos hechos indican que los procesos de transferencia electrónica están controlados por difusión.<sup>70, 71 y 72</sup>

De la misma manera, la voltametría diferencial de pulsos (DPV) para (10), muestra dos ondas de oxidación simétricas y de igual intensidad (ver Figura IV.21-B), lo que indica que se transfieren igual número de electrones en ambos procesos redox.

Por otra parte, las medidas de coulombimetría realizadas a potencial controlado 100 mV más positivos que el segundo proceso anódico indican la transferencia de cuatro electrones por molécula.

Los resultados sugieren que el compuesto neutro (10), sufre dos oxidaciones sucesivas; primeramente se forma el dicatión (10)<sup>+2</sup> y en segundo lugar la especie tetracatiónica (10)<sup>+4</sup>.



La reversibilidad electroquímica de ambas etapas de oxidación confirma que la sucesiva eliminación de electrones de los centros metálicos de hierro no causa ningún tipo de reorganización estructural en el esqueleto.

**Tabla IV.7 . – Datos de voltametría cíclica para los derivados poli(ferrocenilo) (9)-(14)**

Compuesto	$E^{\theta}_1$ (V)	$E^{\theta}_2$ (V)	$\Delta E$ (mV)
(9)	0.45 <sup>a</sup>	0.63 <sup>a</sup>	180
(10)	0.40 <sup>a</sup>	0.59 <sup>a</sup>	190
(10)	0.39 <sup>b</sup>	0.57 <sup>b</sup>	180
(11)	0.39 <sup>b</sup>	0.55 <sup>b</sup>	160
(12)	0.42 <sup>b</sup>	0.53 <sup>b</sup>	150
(13)	0.41 <sup>b</sup>	0.57 <sup>b</sup>	160
(14)	0.45 <sup>c</sup>	0.55 <sup>c</sup>	100

Potenciales en V, vs SCE; electrodo de Pt, velocidad de barrido 100 mV/s

<sup>a</sup> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; <sup>b</sup> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>CN (5:1,5); <sup>c</sup> esos valores corresponden a  $E_{pa}$

Las respuestas redox que se obtienen en disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  para el resto de las macromoléculas sintetizadas se muestran en las Figuras IV.22 y IV.23. Como puede observarse, también aparecen dos ondas de oxidación, hecho que indica que también están constituidas por unidades de ferroceno interaccionantes.

Sin embargo, existe una diferencia importante entre los CV de (10) y los CV del octaferrocenil-ciclotetrasiloxano (11), el silsesquioxano cúbico (12), el copolímero (13) y el homopolímero (14) registrados en las mismas condiciones. Al variar el estado de oxidación se produce un cambio interesante en la solubilidad de los compuestos (11)-(14).

De los compuestos poli(ferrocenilo) estudiados en este apartado, el complejo tetranuclear (10) fue el único, en el que el proceso de oxidación y de reducción, no se ve afectado por la solubilidad de la molécula.

Como se puede apreciar en la Figuras IV.22-A y IV.23-A la primera onda de oxidación tiene la forma típica de un proceso difusional, en el segundo proceso el pico de reducción es anormalmente agudo. La forma de este pico de reducción es característica de sistemas redox en los cuales *la especie oxidada es insoluble y la reducida es soluble* y se produce en el proceso catódico un típico pico de redisolución (stripping peak).<sup>73, 74</sup>

Eso quiere decir, que la oxidación completa de (11)-(14) da como resultado la formación de especies policatiónicas que son más insolubles en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  que los compuestos neutros y como consecuencia, los sistemas polimetálicos oxidados precipitan sobre la superficie del electrodo. Sin embargo, en el barrido de vuelta, los poli(ferrocenilsiloxanos) se redisuelven a medida que se reducen, dando lugar así al agudo pico catódico.

Otra característica importante de los ciclo voltamogramas de las moléculas (11)-(14) es que a medida que se realizan sucesivos barridos de potencial entre +0.2 y +0.8 V vs SCE, se produce un aumento continuo en la intensidad de los picos anódico y catódico de las ondas redox. Este hecho indica que está teniendo lugar la formación de una película electroactiva sobre la superficie del electrodo, como se puede observar en la Figura IV.22B que incluye dos barrido cíclicos.

Sin embargo, en el caso de (11), (12) y (13) si se añade una pequeña cantidad de CH<sub>3</sub>CN (solo unas gotas) a la disolución de los compuestos en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, entonces el pico agudo de precipitación desaparece (Figura IV.22C y IV.23B), y los ciclo voltamogramas se vuelven similares al que hemos descrito para el compuesto modelo tetranuclear (10).

El análisis de estos voltamogramas cíclicos revela parámetros característicos de comportamientos reversibles para ambos proceso redox: la relación de intensidades  $i_c/i_a$  es igual a uno, la función de corriente anódica  $i_a/v^{1/2}$  es constante, y la separación de potenciales de pico es del orden de 160 mV a 100 mV (Tabla IV.7).

Asimismo, la voltametría diferencial de pulsos de (11), (12) y (13) ha sido registrada en mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN, se observan dos ondas de oxidación de igual altura, como se ha observado para (10).

Por lo que respecta al homopolímero (14), se ha observado que al oxidarse se deposita en la superficie del electrodo no solo en disolución de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, sino también en la mezcla de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN y en otros disolventes como benzonitrilo y THF, lo cual indica que (14) en su forma oxidada es extremadamente insoluble en esos medios.

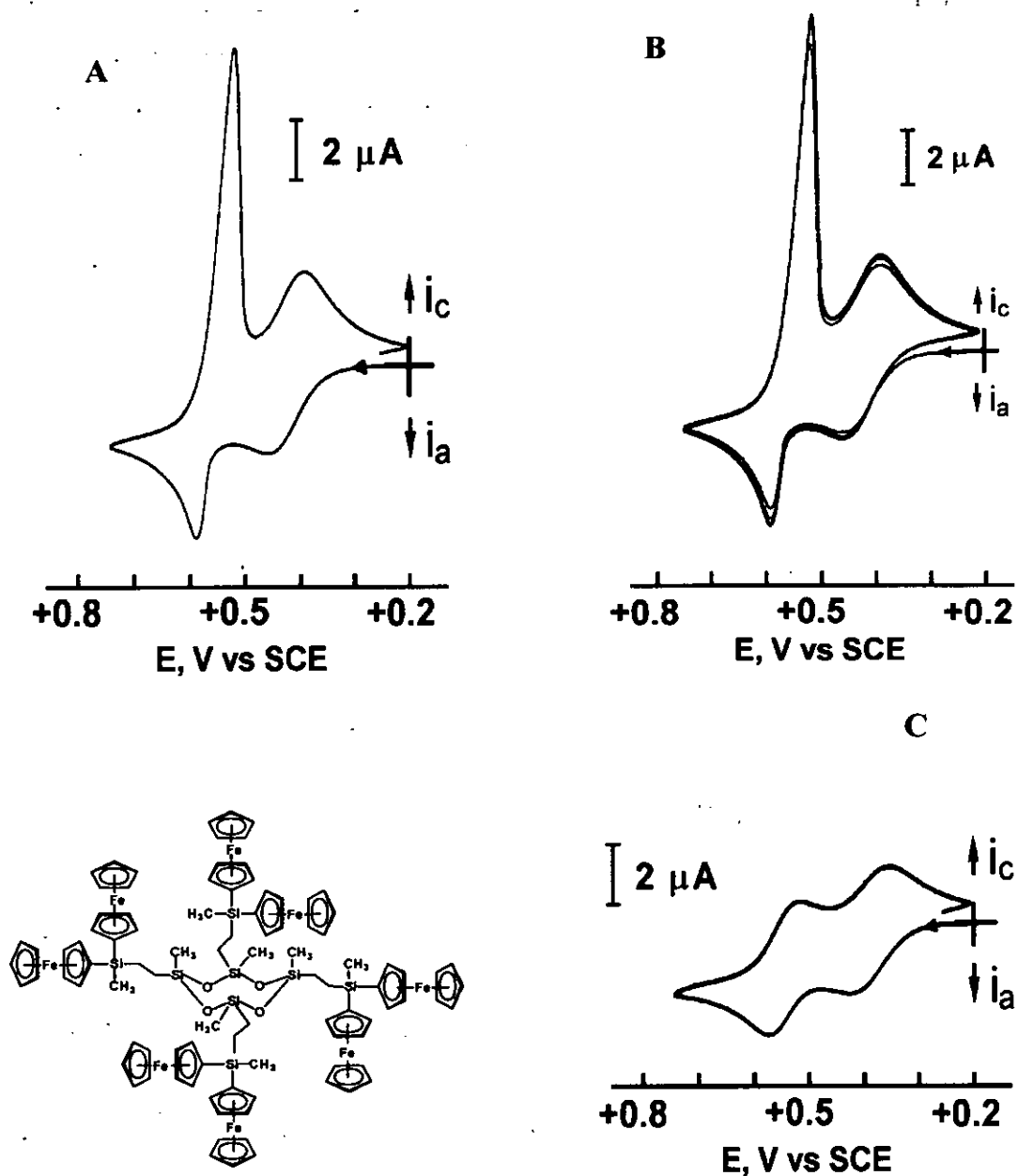


Figura IV.22.- (11): (A) Voltamograma cíclico en disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , (B) CV en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , varios barridos, (C) CV en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ .



Teniendo en cuenta el comportamiento diferente que presentan el copolímero (13) y el homopolímero (14), es evidente que la solubilidad de los polímeros de ferroceno basados en esqueletos de siloxano se ve afectada por el número de fragmentos organometálicos por cadena de siloxano. La solubilidad del homopolímero (14) se ve más afectada por el estado de carga en las unidades de ferroceno que en el caso del copolímero (13), el cual por el contrario posee posiciones redox adicionales no activas, fragmentos dimetilsiloxano solubles.

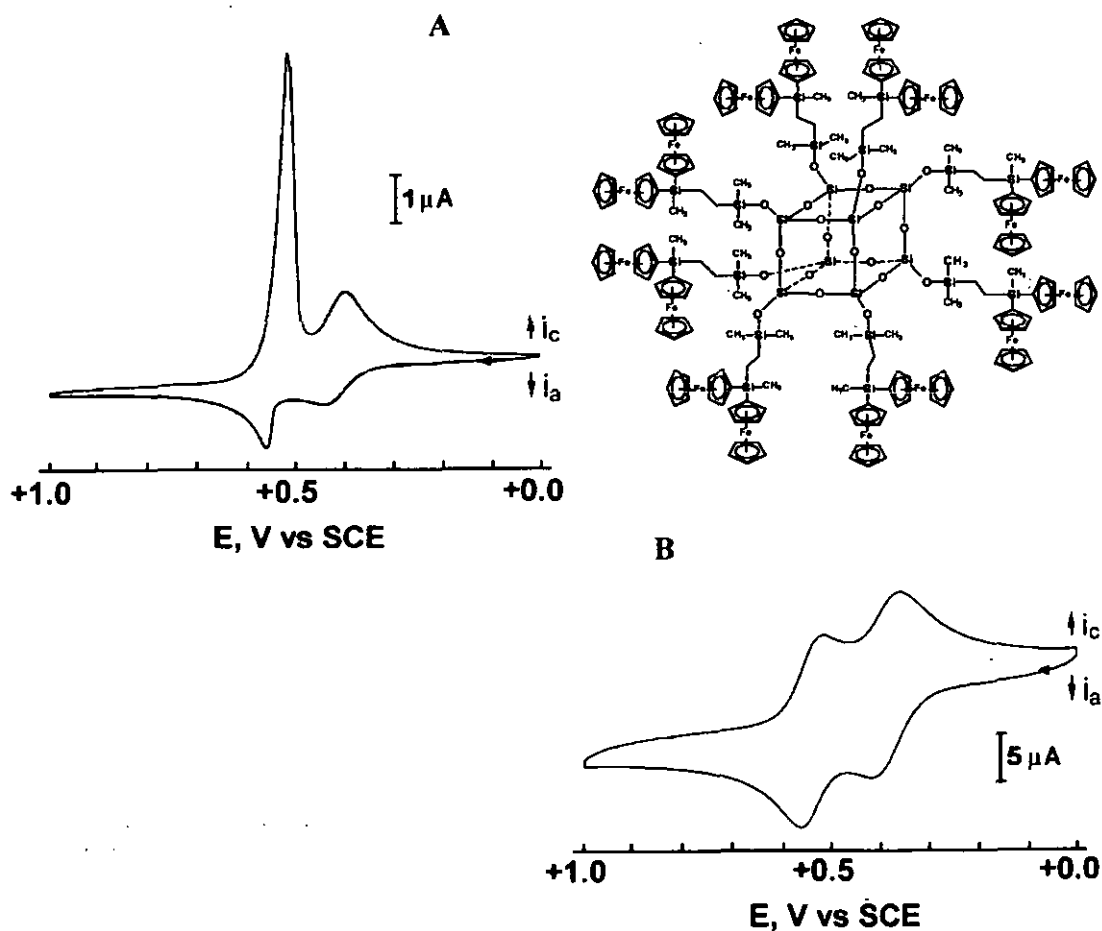
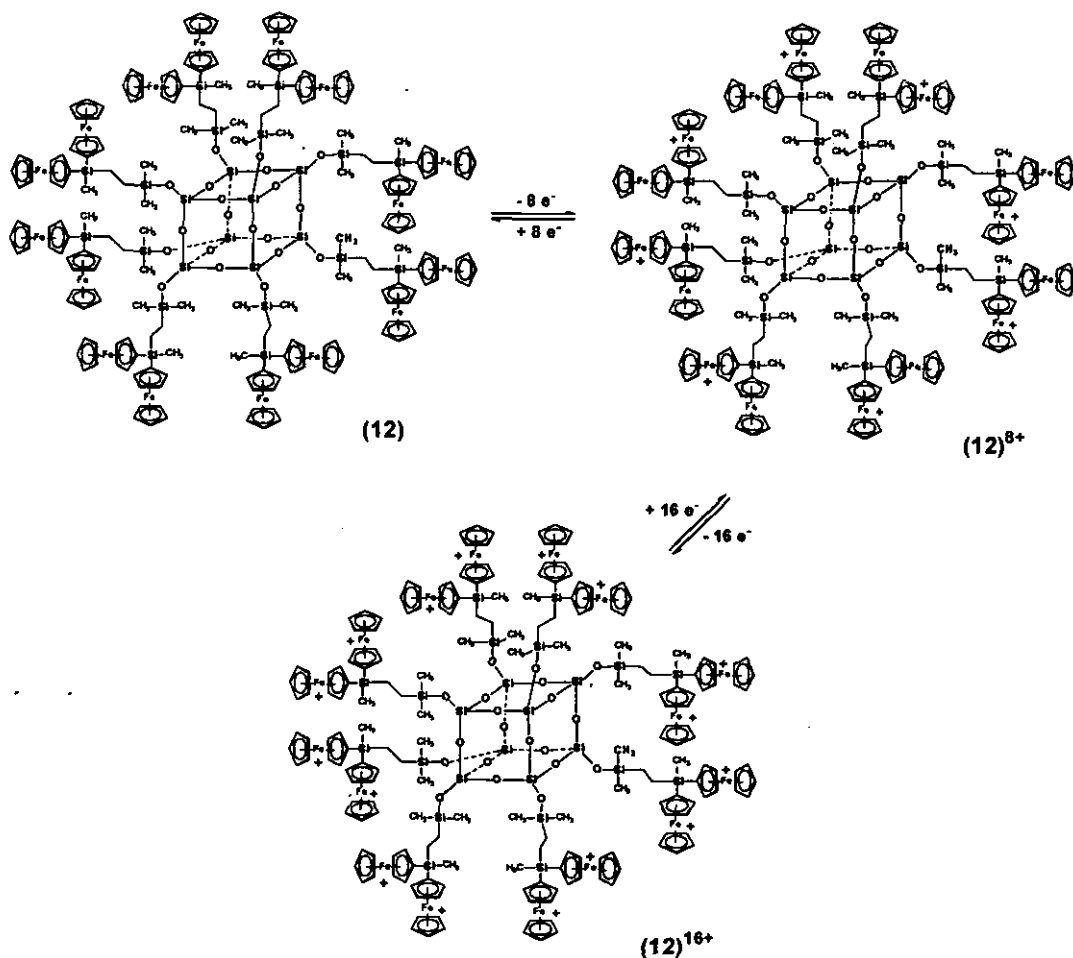


Figura IV.23.- Voltamogramas cíclicos de (12) en disolución de (A)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y (B) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ .

El comportamiento electroquímico descrito para (11)-(14) está de acuerdo pues con la existencia de apreciables interacciones electrónicas entre los fragmento de ferroceno situados en las diferentes estructuras.



Como vemos en el esquema anterior, la primera oxidación de (11), (12), (13) y (14) se produce en los fragmentos organometálicos en unidades de ferroceno no adyacentes y esto hace que la posterior de electrones de los restantes centros de ferroceno, vecinos a los que previamente han sido oxidados, se vea energéticamente más dificultada y por eso tiene lugar a potenciales más altos.

La presencia de dos ondas de oxidación observadas para los poli(ferrocenilsiloxanos) es congruente con la existencia de apreciables interacciones entre los dos centros de hierro en la fragmento organometálico, los cuales están unidos entre sí por un átomo puente de silicio. Esta respuesta de dos ondas redox es similar a la encontrada en oligo- y poli(ferrocenilsilanos)<sup>26, 29, 30, 43, 75</sup> en los cuales por el contrario, los grupos ferrocenilo son parte integral de la cadena principal del polímero. De esta manera, la primera oxidación de los compuestos **(11)**-**(14)** ocurre en los ferrocenos no adyacentes lo cual provoca que la siguiente eliminación de electrones de los centros ferrocenilo restantes, se vea más dificultada.

Por otra parte, es importante comentar que en especies con grupos redox interaccionantes la separación de potenciales de pico de las dos ondas ( $\Delta E^0 = E^0_1 - E^0_2$ ), proporciona una útil medida del grado de interacción metal-metal.<sup>24</sup>

En nuestro caso, como se aprecia en la Tabla IV.7, la separación entre los potenciales redox del sistema  $Fe^{II}Fe^{II}/Fe^{II}Fe^{III}$ ,  $E^0_1$ , y el potencial del sistema  $Fe^{II}Fe^{III}/Fe^{III}Fe^{III}$ ,  $E^0_2$ , está comprendido entre 100 mV para **(14)**, 150 mV para **(12)**, 160 mV para **(13)** y hasta un máximo de 180 mV para el compuesto tetranuclear **(10)**. Estos valores de  $\Delta E^0$  ponen de manifiesto apreciables interacciones entre los centros metálicos de hierro.

Si comparamos los valores de  $\Delta E^0$ , para el compuesto tetranuclear **(10)** (180 mV) y para el derivado octanuclear **(11)** (160 mV) medidos en el mismo medio, esos valores indican que la magnitud de la interacción entre los átomos de hierro vecinos en **(10)**, es ligeramente mayor que en **(11)**, siendo estos resultados un tanto sorprendentes. En el compuesto tetraferrocenilo **(10)**, después que los

dos primeros electrones son eliminados en el primer proceso redox, la carga +2 hace que la posterior eliminación de electrones se vea más dificultada. Por otro lado, en (11) después de que los primeros cuatro electrones son eliminados durante el barrido anódico, una carga +4 debe hacer más difícil la eliminación de los cuatro electrones restantes, lo cual debería verse reflejado en un valor de  $\Delta E^0$  mayor para (11) que para (10), sin embargo, experimentalmente se observa lo contrario.

Las variaciones de  $\Delta E^0$  pueden ser causadas por varios motivos:

- Cambios en la estructura electrónica de puente debidos a una variación de los efectos inductivos de los sustituyentes sobre el átomo de silicio.
- Efectos conformacionales producidos al variar las generaciones de las moléculas dendríticas, que pueden provocar que los centros metálicos estén en mayor o menor proximidad.

A este respecto, se ha visto que en sistemas ferrocenilo unidos por puentes de distinta naturaleza,  $\Delta E^0$  no solo depende de la separación entre los centros metálicos, sino también de la naturaleza del puente entre las unidades ferroceno.<sup>24</sup>

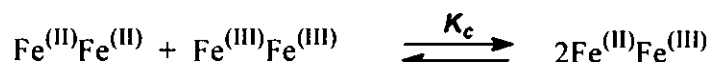
En nuestro caso, la diferencia entre los sustituyentes del átomo de silicio puente entre las unidades ferrocenilo en los compuestos (10) y (11), vemos que el número de átomos de oxígeno sobre el silicio que está unido a la cadena de metilenos adyacente al átomo puente de silicio, es insuficiente para producir alguna influencia electrónica. Por tanto, una explicación para esta variación en los valores de  $\Delta E^0$  probablemente radica en las diferentes separaciones de carga en las especies parcialmente oxidadas relacionadas con efectos conformacionales, pero nosotros hasta ahora no tenemos una explicación satisfactoria.

Sin embargo, el comportamiento redox descrito confirma que para estos compuestos en las cuales los centros redox se encuentran muy próximos unos de otros, unidos por puentes de silicio, existe comunicación entre los átomos de hierro de la estructura.

Hemos de indicar que para aquellas especies que experimentan procesos de transferencia de carga en múltiples etapas, la separación de potenciales de pico obtenidos a partir de la voltametría cíclica,  $\Delta E^0$ , está relacionada con la constante de comproporciónación  $K_c$  entre las diferentes formas redox, que puede calcularse utilizando la expresión:<sup>93</sup>

$$K_c = \exp((\Delta E)F/RT)$$

Así, para los derivados poli(ferrocenilo) de esta familia con centros de hierro interaccionantes hemos calculado la constante de coproporciónación  $K_c$  para el siguiente equilibrio entre las tres formas redox existentes en estas moléculas.



El valor de  $K_c$  representa una medida de la estabilidad electroquímica del estado de valencia mixta  $\text{Fe}^{II}\text{Fe}^{III}$  respecto a los estados  $\text{Fe}^{II}\text{Fe}^{II}$  y  $\text{Fe}^{III}\text{Fe}^{III}$ .

Los valores calculados a partir de la ecuación anterior se incluyen en la (Tabla IV.8) y están comprendidos entre 507 para (13) y 1629 para (10). Estos valores de  $K_c$  nos permiten concluir que tanto el compuesto modelo (10) y (11) el octasiesquiloxano (12) así como el copolímero (13) y homopolímero (14) constituyen ejemplos representativos de *especies de valencia mixta de la Clase II* de acuerdo con la clasificación de Robin y Day.<sup>72, 76, 77</sup>

Es decir se trata de *compuestos en los cuales los centros metálicos de hierro tienen entornos similares pero se encuentran en dos diferentes estados de oxidación de modo que el estado de valencia mixta está localizado*, situación conocida como *estado de valencia atrapada*.

Como es sabido, las especies de valencia mixta son de gran interés no sólo por tratarse de sistemas ideales para estudiar procesos de transferencia electrónica sino además debido a su enorme potencial en la producción de nuevos materiales con super- y semi-conductividad y también por su papel relevante en importantes sistemas biológicos.<sup>72, 78, 79</sup>

**Tabla IV.8.- Valores de K<sub>c</sub> para los derivados (9), (10), (11), (12), (13) y (14)**

Compuesto	$\Delta E$	K <sub>c</sub>
9	180 <sup>a</sup>	1104
10	190 <sup>a</sup>	1629
10	180 <sup>b</sup>	1104
11	160 <sup>b</sup>	507
12	150 <sup>b</sup>	343
13	160 <sup>b</sup>	507
14	100 <sup>c</sup>	

Potenciales en V, vs SCE; electrodo de Pt, velocidad de barrido 100 mV/s

<sup>a</sup> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; <sup>b</sup> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>CN (5:1,5)

#### ***IV.5.2.-Estudio Electroquímico sobre Superficies Electrónicas***

Sin ninguna duda, el aspecto más notable del comportamiento redox de los derivados sintetizados, que contienen unidades ferrocenilo, es la capacidad que tienen para modificar la superficie de electrodos. De esta forma, la especie electroactiva queda confinada sobre la superficie electrónica, lo que constituye una ocasión única para estudiar la transferencia multielectrónica.

La transferencia multielectrónica simultánea es un proceso muy eficiente para la conversión molecular, siendo aplicable entre otros a sistemas catalíticos para un amplio rango de proceso redox.

Antes de pasar a describir con detalle el comportamiento redox de los compuestos multimetálicos sobre la superficie de electrodos, consideramos necesario comentar previamente algunos aspectos significativos acerca de lo que se conoce como ***Electrodos Modificados Químicamente***, y sobre todo, establecer los conceptos electroquímicos básicos que caracterizan, y que permiten diferenciar, las respuestas redox de especies que difunden libremente en disolución de aquellas especies que se encuentran inmovilizadas o confinadas sobre la superficie de un electrodo.

## **Electrodos Modificados Químicamente**

El origen, desarrollo y creciente interés que existe por la modificación de electrodos radica en conseguir uno de los objetivos principales de las investigaciones electroquímicas : *controlar deliberadamente la reactividad en la interfase electrodo-disolución.*

En el caso de lograrse dicho control, éste tendrá aplicaciones fundamentales en áreas tan importantes como en electrocatálisis, corrosión, electroanálisis, nuevos dispositivos, etc.

La reactividad de una superficie electródica está determinada básicamente por dos factores:

### **1.- *Potencial aplicado al electrodo.***

Este se gobierna instrumentalmente y su control permite sólo pequeñas variaciones energéticas en la interfase. En concreto, determinará si las moléculas en contacto con el electrodo están en sus formas dadoras oceptoras.

### **2.- *Inmovilización de sustancias químicas sobre superficies electródicas.***

Sin duda alguna, esta segunda posibilidad es mucho más versátil ya que las propiedades de la superficie del electrodo se verán modificadas en función de la distinta naturaleza y reactividad de las moléculas inmovilizadas, constituyendo lo que se conoce como electrodos modificados químicamente. <sup>80-83</sup>



Tras la inmovilización, el electrodo presentará las mismas propiedades químicas, electroquímicas y ópticas (entre otras) que las moléculas inmovilizadas.

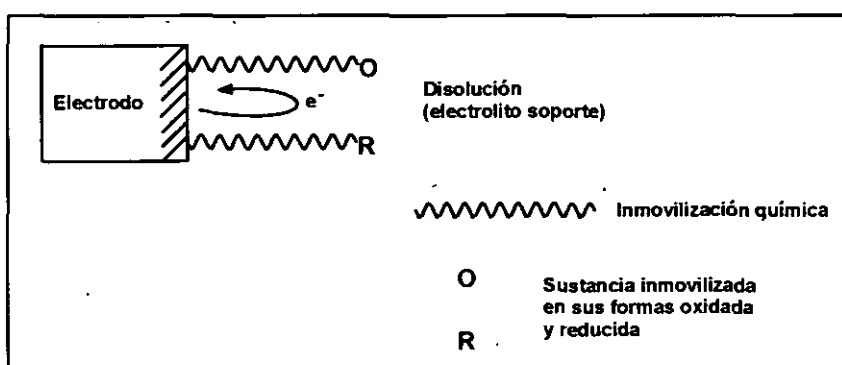
Como quiera que puedan seleccionarse las moléculas fijadas de acuerdo con sus propiedades conocidas o deseadas, los electrodos modificados han encontrado aplicación como agentes de transferencia rápida de esfera externa, centros quirales, mediadores de transferencia electrónica, en fotoelectroquímica, o también, como inhibidores de corrosión, sensores químicos, análisis de contaminantes orgánicos, etc.<sup>80-83</sup>

En general, lo que se pretende es una *inmovilización física y químicamente estable de la molécula deseada*. La caracterización de esta estabilidad constituye un punto importante en la modificación de electrodos. El criterio típico es que: *las especies inmovilizadas permanezcan sobre la superficie del electrodo cuando éste se pone en contacto o se lava con una disolución con electrolito, y además, cuando el potencial del electrodo se varía entre aquellos límites que producen una adecuada electroactividad*.

De entre las sustancias químicas que pueden ser inmovilizadas, las más interesantes y por tanto las más estudiadas, son obviamente aquellas electroquímicamente reactivas. Si una sustancia inmovilizada puede, directa o indirectamente, intercambiar electrones con la superficie del electrodo, éste exhibirá respuestas electroquímicas para la oxidación o reducción de la sustancia; dichas respuestas reciben el nombre de *ondas de superficie*.

Características importantes de las moléculas electroactivas inmovilizadas son su estabilidad frente a repetidas oxidaciones y reducciones y una buena reversibilidad química y electroquímica.

La transformación electroquímica interfacial se puede representar de la siguiente forma :



Para que la reacción esquematizada se produzca y se observe la respuesta redox, no es necesario que la especie oxidada (O) o la reducida (R) se encuentren presentes en la disolución, sino que simplemente, el electrodo ha de estar en contacto con una disolución que contenga iones inertes del electrolito soporte.

Las investigaciones iniciales con electrodos modificados implicaban la inmovilización de *monocapas* de agentes electroactivos adsorbidos sobre superficies electródicas. Actualmente, se presta mayor atención a la modificación con *películas de capas multimoleculares redox-activas*, ya que al contener numerosos centros electroactivos, su respuesta redox es observada más fácilmente y su eficacia electrocatalítica es mayor.

Existen diferentes vías que pueden utilizarse para incorporar sustancias redox sobre superficies de electrodos :

- 1.- Adsorción.
- 2.- Formación de enlaces covalentes entre el electrodo y la especie electroactiva.
- 3.- Formación de películas de especies electroactivas sobre el electrodo.

La adsorción, o quizá más adecuado la *quimisorción*, es uno de los fenómenos electroquímicos conocido más antiguo, y quizás constituye la vía más sencilla para inmovilizar centros redox sobre superficies de electrodos de platino, y en especial sobre electrodos de carbón pirolítico y carbón vitrificado. Sin embargo, supone un proceso de equilibrio y con frecuencia implica interacciones poco estables <sup>80-82</sup>. Por ello, no es uno de los métodos más utilizados dado que el material puede desorber, más o menos lentamente, desde el electrodo, dando lugar así a electrodos modificados con tiempos de vida muy cortos.

En consecuencia, tanto la formación de enlaces covalentes entre superficies de electrodos funcionalizados, como la formación de capas multimoleculares de especies electroactivas sobre el electrodo, constituyen métodos de inmovilización mucho más aconsejables y versátiles, siendo por ello hoy en día una de las áreas de mayor interés en el campo de la modificación de electrodos.

Antes de pasar a describir y discutir la modificación de electrodos con los compuestos poli(ferrocenilo) sintetizados, creemos necesario considerar

brevemente cómo es la respuesta electroquímica de aquellas sustancias que contienen centros redox y que se encuentran fijadas o inmobilizadas sobre superficies de electrodos, ya que evidentemente es muy diferente de la respuesta obtenida cuando dichas sustancias pueden difundir libremente en una disolución.

La *voltametría cíclica* es la técnica que vamos a emplear para el estudio de los electrodos modificados, por ser la más habitualmente utilizada y porque permite caracterizar la electroactividad de capas de especies redox, tanto mono como multimoleculares. <sup>80-83</sup>

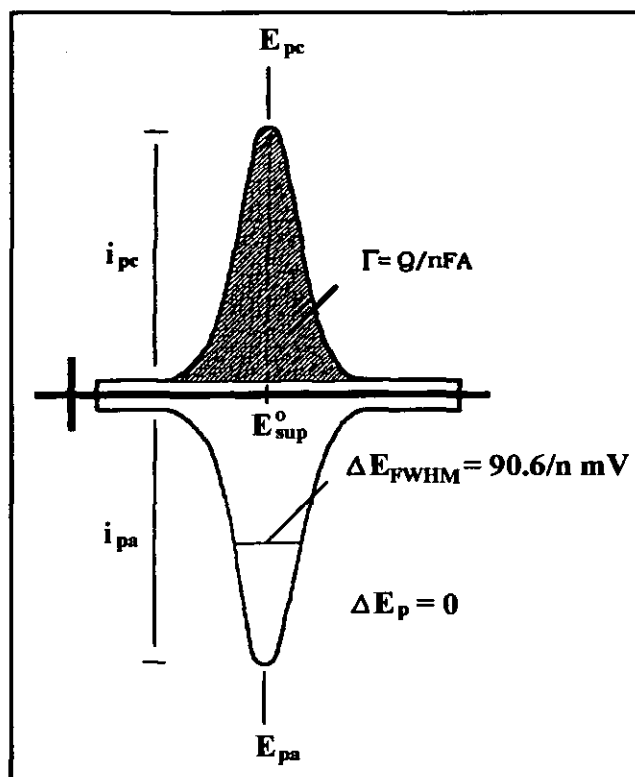


Figura IV.24.- CV ideal correspondiente a una especie redox inmobilizada sobre un electrodo

La Figura IV.24 muestra el voltamograma cíclico característico de un electrodo modificado con una capa de sustancia electroactiva, que presenta un potencial formal  $E^{\circ}_{\text{superficial}}$ .

La reacción que tiene lugar, tanto en capas mono como multimoleculares comprende al menos dos partes:

- a) **Transporte de moléculas redox**, dentro de la matriz de inmovilización, hacia aquellas posiciones donde se produzca la reacción de transferencia electrónica.
- b) La propia etapa de **transferencia electrónica**.

Como vemos en la Figura IV.24, a medida que se varía el potencial en un cierto sentido se produce un rápido y brusco incremento en la intensidad de corriente, para valores de potencial muy próximos a  $E^{\circ}_{\text{superficial}}$ , y también se aprecia que igualmente rápida es la disminución de la misma, resultando así una respuesta voltamétrica simétrica. Se observa asimismo, que el barrido inverso es una imagen especular del de ida.

Esta respuesta difiere considerablemente de las observadas para especies libres en disolución, en las que el material electroactivo difunde desde la disolución hacia la superficie del electrodo, dando lugar a ciclovoltamogramas que presentan típicas *colas difusionales*, tal y como hemos podido comprobar en todos los ejemplos que hemos analizado anteriormente en el estudio de los compuestos en disolución (Apartado IV.5.1).

*La distinta respuesta redox del electrodo modificado es debida a que en este caso no existe difusión de material electroactivo hacia el electrodo, puesto que toda la sustancia está confinada en dicha superficie electródica.*

La Figura anterior corresponde a la respuesta de un sistema constituido por una capa redox que experimenta una reacción reversible, es decir, que tanto el transporte de moléculas redox, como la transferencia electrónica, son rápidas en la escala de tiempo de la ciclovoltametría.

En estas condiciones, las características más significativas de las ondas de superficie correspondientes a sistemas química y electroquímicamente reversibles<sup>80, 83</sup> vienen determinadas por los siguientes parámetros:

- *Relación entre las intensidades de pico :  $i_{pc}/i_{pa} = 1$*
- *Separación entre los potenciales de pico :  $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 0$*
- *Intensidad de pico  $i_p$  linealmente dependiente de la velocidad de barrido  $v$ :  $i_p \propto v$*
- *Anchura de los picos :  $\Delta E_{FWHM} = 90.6/n \text{ mV}$  (FWHM = anchura total a la mitad del máximo,  $n$  = número de electrones que se transfieren por molécula)*

La cantidad de material electroactivo que recubre el electrodo, *recubrimiento superficial*,  $\Gamma$  (moles/cm<sup>2</sup>)<sup>84</sup>, se obtiene a partir de la carga  $Q$ , mediante integración de la onda de superficie, según la expresión:

$$\Gamma = \frac{Q}{n F A}$$

$Q$  = carga  
 $n$  = número de electrones  
 $A$  = área del electrodo

Como veremos ahora en el estudio de los diferentes derivados poli(ferrocenilo) sobre superficies electródicas, las curvas intensidad–potencial que en general se observan experimentalmente para electrodos modificados con especies redox, presentan formas y parámetros electroquímicos que difieren considerablemente del comportamiento redox ideal que hemos descrito anteriormente.

### **Electrodos Modificados con los derivados poli(ferrocenilo) constituidos por Centros Redox Interaccionantes**

Los electrodos modificados químicamente se han preparado mediante electrodeposición de películas electroactivas de los compuestos multimetalicos funcionalizados con grupos ferroceno sobre superficies electródicas de platino.

Para ello, se prepararon disoluciones de las diferentes macromoléculas (de concentración aproximadamente  $10^{-3}$  M en centros de ferroceno) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  conteniendo  $[\textit{n}\text{-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$  ( $10^{-1}$  M), y una vez introducido el electrodo de trabajo, la formación de películas puede efectuarse de dos formas:

- a.- Manteniendo el electrodo de trabajo a un valor constante de potencial 100 o 150 mV más positivo que el potencial anódico  $E_a$ . La cantidad de material electrodepositado es función de los tiempos de electrólisis empleados.
- b.- Efectuando mediante voltametría cíclica continuos y sucesivos barridos, entre aquellos límites de potencial que comprenden la

total oxidación/reducción de las unidades de ferroceno. (en general entre 0 y +1 V, vs SCE). En este caso, la cantidad de sustancia electroactiva que se deposita sobre la superficie del electrodo se controla mediante el número de barridos completos de potencial que se realizan.

Una vez efectuada la modificación por cualquiera de los dos métodos indicados, los electrodos son sacados de la disolución de diclorometano que contiene el correspondiente compuesto disuelto y se lavan varias veces, también con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , para eliminar posibles restos de sustancia electroactiva contenida en la disolución anterior. Posteriormente se dejan secar al aire.

Los electrodos así modificados, se estudiaron mediante voltametría cíclica en una nueva disolución recién preparada formada únicamente por el electrolito soporte [*n*-Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub> y  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

En el estudio electroquímico en disolución de los derivados poli(ferrocenilo) (11)-(14), destacamos algunas características especiales de los ciclo voltamogramas.

Así, la presencia en el barrido de reducción de picos catódicos agudos indica, como ya explicamos antes, la precipitación sobre el electrodo del compuesto oxidado. Asimismo, los sucesivos barridos de potencial producen un aumento en las intensidades de ambas ondas redox, hecho que sugiere que está produciéndose la formación de una película electroactiva de los compuestos sobre la superficie del electrodo. Estos efectos de precipitación oxidativa nos hacen suponer que dichos compuestos son candidatos adecuados para modificar electrodos.



Concretamente, la preparación de electrodos de platino modificados con películas de los compuestos multimetálicos (11)-(13) se efectuó manteniendo el electrodo sumergido en una disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  /  $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$  que contenía los compuestos disueltos y aplicando un potencial constante de  $E_{\text{aplicado}} \approx +0.9$  V o bien realizando sucesivos barridos cíclicos de potencial entre 0 y +1.0 V vs SCE.

Al observar la superficie del electrodo cubierta con la película, después de lavarle con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  para remover cualquier resto de los compuestos en disolución y de secarlo al aire, claramente se observa la presencia de una película insoluble azul-oscura, característica de especies ferricinio.

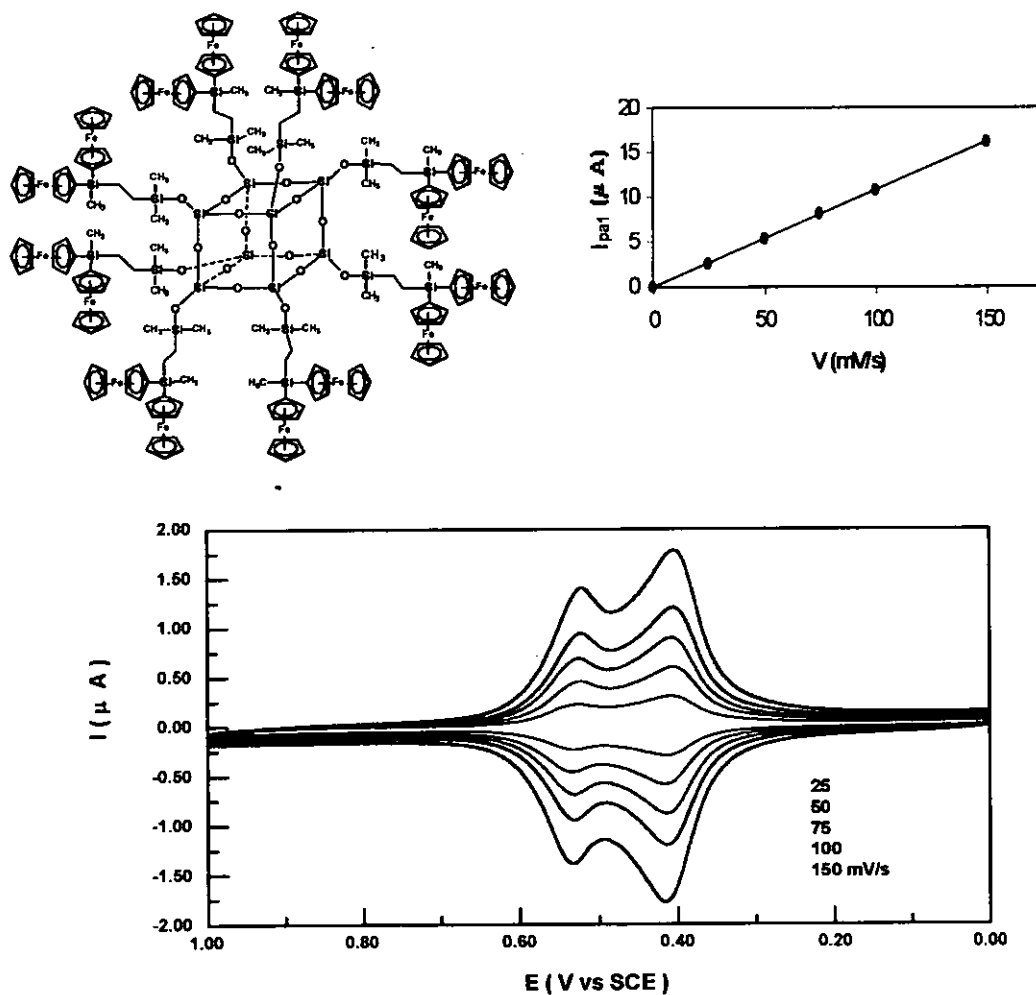
Las respuestas voltamétricas de un electrodo de platino modificado con películas electrodepositadas del silsesquioxano cúbico (12), del copolímero (13) y del homopolímero (14), registrados en una disolución fresca de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , que contiene únicamente electrolito soporte se muestran en la Figuras IV.25, IV.26 y IV.27.

Se observan claramente definidas dos ondas sucesivas reversibles de oxidación- reducción, con valores de potenciales formales  $E^0_1 = 0.42$  y  $E^0_2 = 0.53$  V para (12)  $E^0_1 = 0.42$  y  $E^0_2 = 0.57$  V para (13) y  $E^0_1 = 0.42$  y  $E^0_2 = 0.53$  V vs SCE para (14) respectivamente ( ver Tabla IV.8).

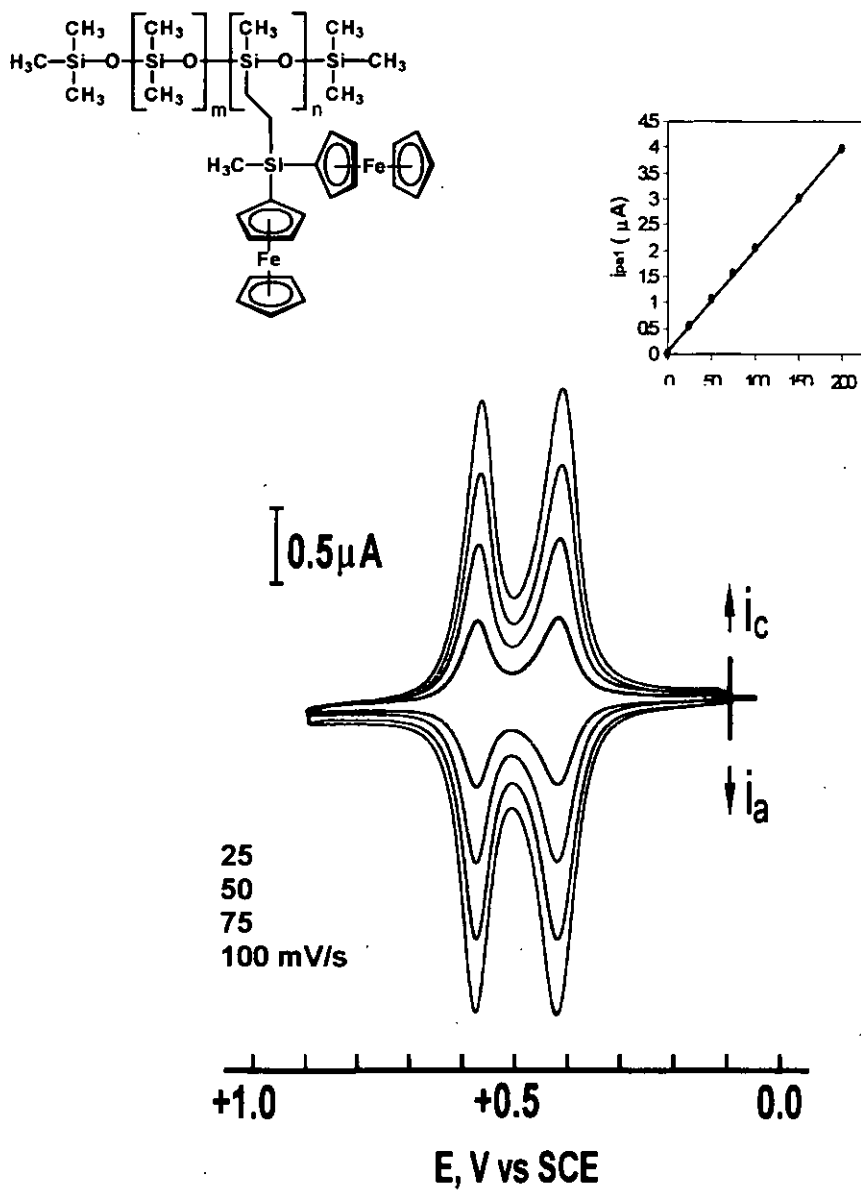
Como se comprueba en las gráficas incluidas en la Figuras IV.25 y IV.26 la intensidad de pico anódico varía linealmente con la velocidad de barrido para velocidades comprendidas entre 25 y 200  $\text{mVs}^{-1}$ . Asimismo, la diferencia de potenciales entre los picos anódico y catódico es aproximadamente 0. mV a una velocidad de barrido de 25  $\text{mVs}^{-1}$  y de 10 mV a 200  $\text{mVs}^{-1}$ , lo cual indica que la

velocidad de transferencia electrónica es rápida en el tiempo de escala de la ciclovoltametría.

*Estas características voltamétricas demuestran que la película del copolímero está confinada sobre la superficie electrodoica.*



**Figura IV.25.-** Respuesta voltamétrica de un electrodo de platino modificado con una película de (12) registrado en  $CH_2Cl_2$ . Gráfica: Dependencia de la corriente del pico anódico con la velocidad de barrido



**Figura IV.26.-** Respuesta voltamétrica de un electrodo de Pt modificado con una película de (13) registrado en  $CH_2Cl_2$ . Recuadro: Dependencia de la corriente del pico anódico con la velocidad de barrido

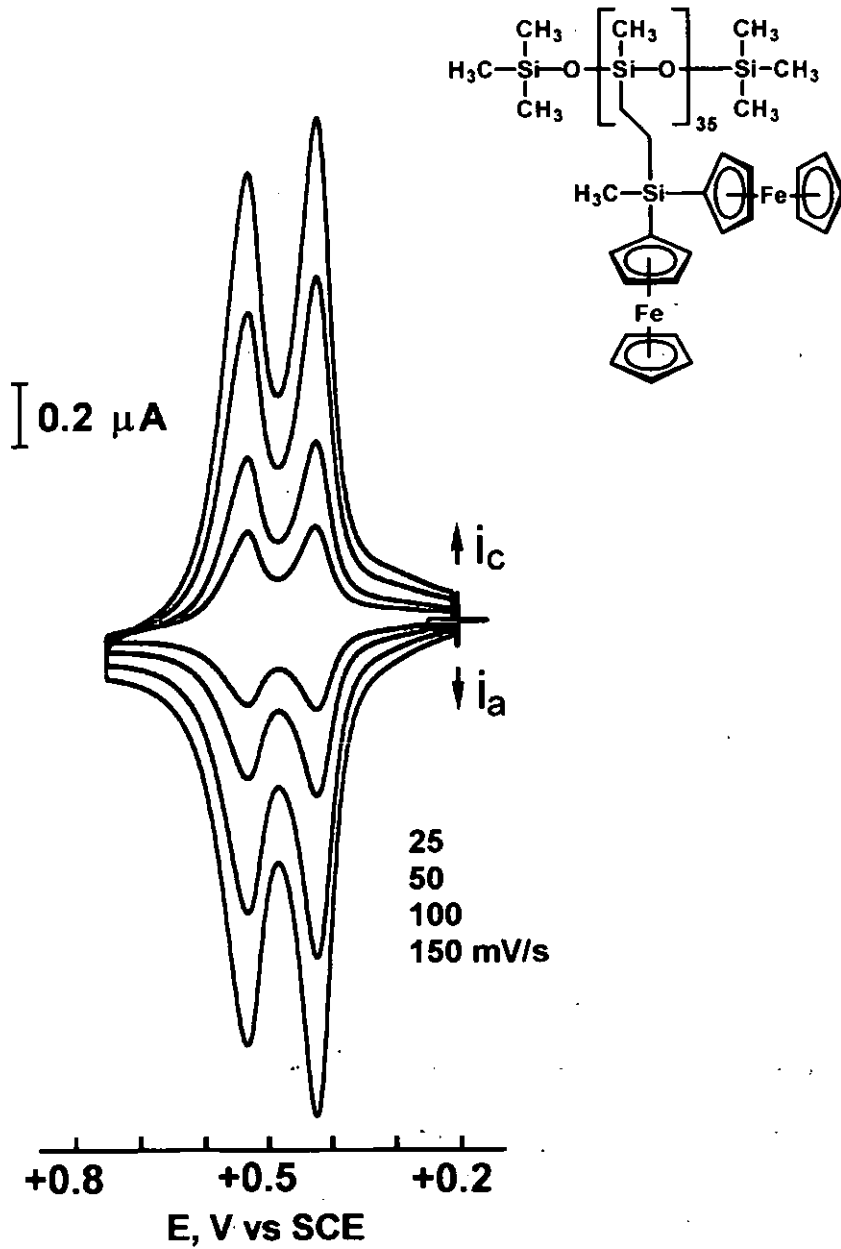
El valor de la constante de coproporciónación  $K_c$  de la película del copolímero (13) electrodepositada, calculado a partir de los datos de voltametría cíclica, representa una medida de la estabilidad del sistema polimérico en que los centros metálicos presentan estados de oxidación mixtos  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$  en relación con con los estados  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$  y  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}$ . Se obtiene un valor de  $K_c = 507$  (para  $\Delta E = 160$  mV), que sugiere que el estado de valencia mixta corresponde a la *clase II* dentro de la *clasificación de Robin y Day*<sup>76</sup>, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos en el estudio de los derivados poli(ferrocenilo) en disolución.

La cantidad de material electroactivo depositado sobre la superficie del electrodo,  $\Gamma$ , se determinó a partir de la carga, mediante integración de la onda de superficie, y para el ejemplo estudiado de la Figura IV.26, se encontró que  $\Gamma = 8.9 \times 10^{-10}$  mol de ferroceno  $\text{cm}^2$ . Se obtuvieron respuestas voltamétricas similares para los electrodos modificados con una película del del octasilsesquioxano (12) y el homopolímero (14) (Figuras IV.25 y IV.27) (Tabla IV.8)

**Tabla IV.8.-** Parámetros electroquímicos de electrodos modificados con películas electrodepositadas de (11)-(14)<sup>a</sup>.

Compuesto	$E^0_1$ (mV)	$E^0_2$ (mV)	$\Gamma$ (mol/cm <sup>2</sup> )
(11)	0.42	0.55	$7.5 \times 10^{-10}$
(12)	0.42	0.53	$5.05 \times 10^{-10}$
(13)	0.42	0.57	$8.9 \times 10^{-10}$
(14)	0.42	0.53	$2.4 \times 10^{-10}$

<sup>a</sup> Medidos a 100 mV en electrodos de Pt.



**Figura IV.27.-** Respuesta voltamétrica de un electrodo de platino modificado con una película del homopolímero (14) registrado en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

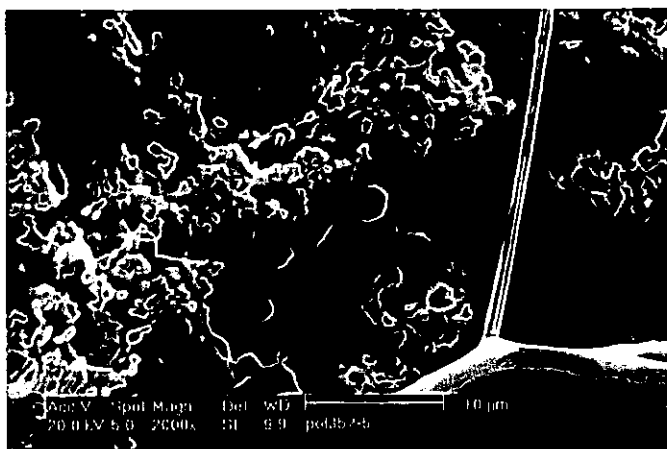
Una de las características más marcadas de los electrodos modificados con películas de (11)-(14) es que son estremadamente estables y reproducibles. La forma de la onda no experimenta ninguna variación, y es independiente de la velocidad de barrido entre 5 y 1000  $\text{mVs}^{-1}$ . Sucesivos barridos de potencial (más de cien barridos cíclicos) tampoco alteran los voltamogramas, lo que indica que las películas de los compuestos multimetálicos (11)-(14) son estables en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

También después de exponerlas al aire por varias semanas, prácticamente no se observó cambio en la respuesta redox ni pérdida del material electroactivo.

Por último, para completar el estudio de electrodos modificados con películas electrodepositadas, hemos examinado la microestructura que presentan dichas superficies mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Para ello, las películas de los derivados poli(ferrocenilo) fueron electrodepositadas sobre un electrodo de trabajo consistente de un hilo de platino fino, de 0.25 mm de diámetro.

Como puede apreciarse en la micrografía de la Figura IV.28 la película del homopolímero (14), presenta una morfología que recuerda el aspecto de arrecifes de coral.



**Figura IV.28.-**  
Microscopía Electrónica  
de Barrido de una película  
de (14) electrodepositada  
en un hilo de platino  
(diámetro 0,25 mm)

### IV.5.3.- Aplicación como Sensores Amperométricos

En este apartado de la Memoria vamos a describir las aplicaciones de electrodos de platino modificados con el copolímero (13) basado en un esqueleto de siloxano funcionalizado con el fragmento organometálico que posee unidades de ferroceno comunicadas electrónicamente en :

- ✓ *Detección Electrocatalítica de peróxido de hidrógeno*
- ✓ *Biosensor Enzimático de Glucosa*

#### *-Determinación de Peróxido de Hidrógeno*

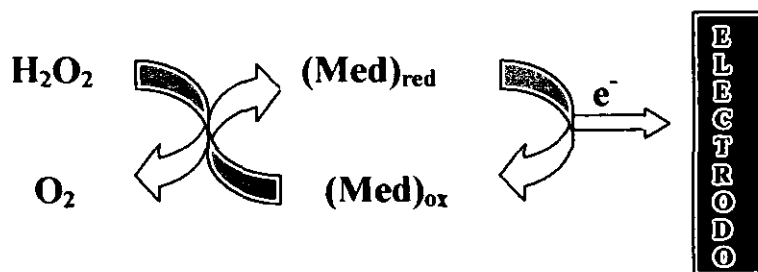
La determinación de peróxido de hidrógeno es de gran importancia práctica tanto en el campo clínico como en el medioambiental. Debido a ello, la medida de peróxido de hidrógeno es necesaria para el desarrollo de muchos sensores basados en enzimas oxidasa.<sup>85</sup>

Un principio experimental ampliamente utilizado, es la detección electroquímica de peróxido de hidrógeno mediante su oxidación utilizando electrodos de diferente naturaleza. Sin embargo, la principal limitación de estas técnicas es que la oxidación electroquímica de  $H_2O_2$  ocurre a altos sobrepotenciales, lo que posibilita reacciones interferentes por parte de especies fácilmente oxidables como ascorbato, urato, paracetamol y neurotransmisores, muy comunes en las muestras clínicas.<sup>86</sup> Por lo tanto, una de las líneas de investigación más actual es intentar disminuir el potencial aplicado para la detección electroquímica.

Con el fin de evitar estos inconveniente, se han propuesto varios métodos alternativos. Uno de los métodos empleados con el fin de minimizar las

interferencias y mejorar la sensibilidad de transducción electroquímica, es la utilización de mediadores que pueden disminuir el sobrevoltaje de la reacción de óxido-reducción del peróxido de hidrógeno.<sup>87, 88</sup>

En ese sentido, el polímero redox poli(vinilferricinio) ha demostrado ser un electrocatalizador útil para la electrooxidación del  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Los centros de ferricinio actúan como mediadores de transferencia electrónica en la oxidación del peróxido de hidrógeno, presente en la disolución o bien formado como consecuencia de una reacción catalizada por una enzima.<sup>89</sup>



Con el objeto de establecer la capacidad que posee como especie mediadora de electrones el copolímero **(13)** en el cual las unidades de ferroceno están comunicadas electrónicamente, hemos llevado a cabo un estudio de la eficacia y aplicabilidad de electrodos modificados con este copolímero.<sup>90</sup>

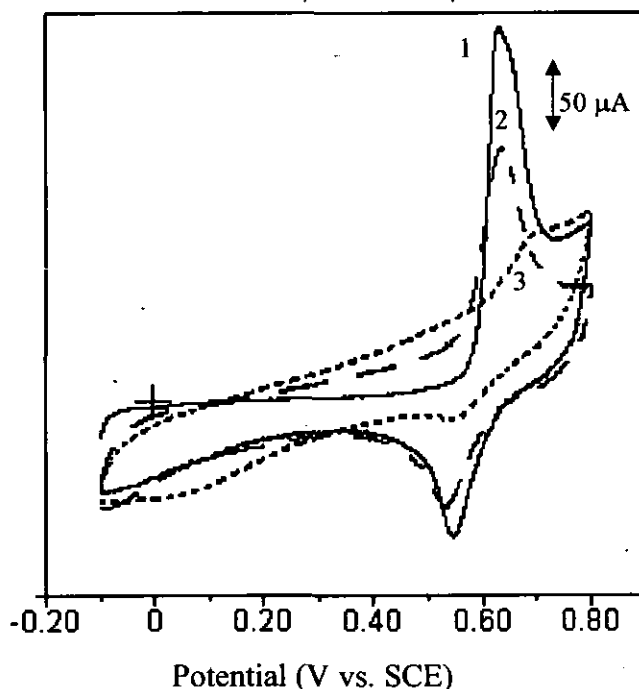
En la Figura IV.29 se muestran los voltamogramas cíclicos correspondientes a sucesivos barridos de potencial del electrodo modificado, en disolución acuosa de tampón de fosfato. Puede observarse que en el primer barrido los picos correspondientes a las unidades de ferroceno interaccionantes aparecen prácticamente solapadas. Este comportamiento electroquímico en disolución acuosa, tan diferente al obtenido en disoluciones de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (apartado IV.5.2) puede ser debido a la presencia de un disolvente polar que provoca que las



dos ondas redox se solapan. La inclusión de moléculas de disolvente polares entre las unidades de ferroceno posiblemente contrarrestan las interacciones electroquímicas dando lugar a un sólo sistema electroquímico y, por consiguiente, a una sola onda.<sup>91</sup> Un cambio similar en las respuestas del voltamograma causado por la presencia de disolventes polares, se ha encontrado en el caso de películas de poli(dialquilsililferroceno).<sup>92</sup>

Por otro lado, la forma de los ciclovoltamogramas cambia con sucesivos barridos de potencial. Las intensidades de los picos correspondientes al par redox ferroceno/ferricinio disminuyen gradualmente, observándose además un ensanchamiento de las ondas. Tras varios sucesivos barridos se obtiene el voltamograma cíclico correspondiente al estado estacionario, que presenta una separación entre los potenciales de pico de  $\Delta E_p = 0.15$  V, y donde el comienzo de la corriente de oxidación se produce en la región de potencial +0.2-+0.3 V. Este mismo comportamiento se ha relacionado en la bibliografía con el efecto de la variación en la naturaleza y concentración de los contraiones.<sup>93, 94</sup> Cuando el ferroceno se oxida a ferricinio, los aniones se mueven a la interfase electrodo-disolución para contrarrestar la carga positiva de la película del copolímero.

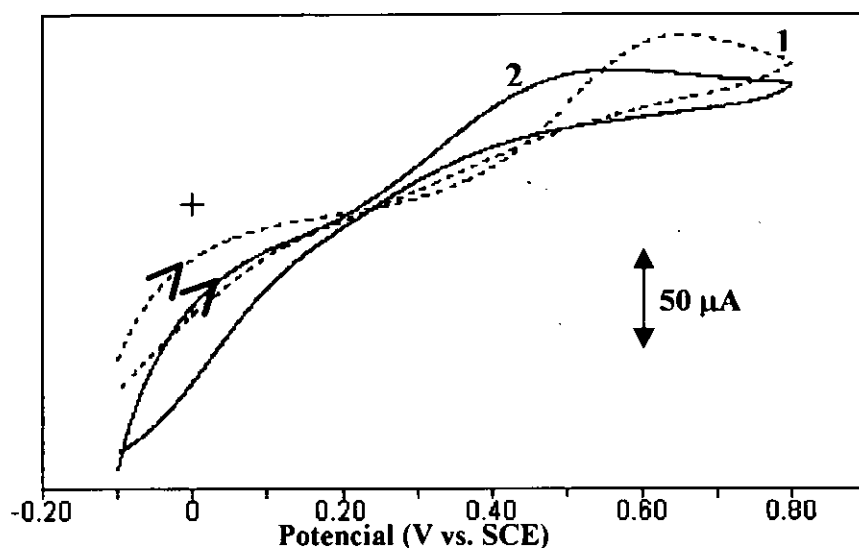
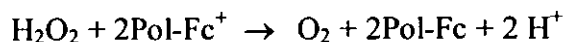
Por otra parte, los cambios en la electroactividad del sistema ferroceno-ferricinio, en el electrodo modificado tras el intercambio del anión, probablemente se producen debido al efecto de los aniones de la disolución tampón de fosfato incorporados en la estructura del polímero, a la velocidad del proceso de transferencia de carga.<sup>95</sup>



**Figure IV.29.-** Voltamogramas cíclicos del primer (1), segundo (2) y tercer (3) estado estacionario del electrodo de platino modificado con el copolímero (13) en disolución tampón de fosfato 0.1M. Velocidad de barrido 50 mV/s.

La Figura IV.30, muestra los voltamogramas cíclicos correspondientes a una disolución 5mM de peróxido de hidrógeno en una disolución acuosa de tampón fosfato utilizando un electrodo de platino limpio (---) y el mismo electrodo modificado con el copolímero (13) (—). Como puede observarse, con el electrodo modificado el potencial de oxidación del  $H_2O_2$  experimenta un desplazamiento catódico de 200 mV respecto al electrodo limpio, indicando claramente una disminución en la energía de oxidación para esa reacción.

Las unidades de ferricinio actúan como mediadores en la oxidación electrocatalítica de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de la siguiente forma:



**Figura IV.30.-** Voltamogramas cíclicos de un electrodo de Pt registrado a 50 mV/s en disolución tampón de fosfato (pH 7.0) en presencia de 5 mM de peróxido de hidrógeno, sin modificar (- - -) y modificado (—) con el copolímero (13) (recubrimiento de  $1.7 \times 10^{-9}$  mol.cm<sup>-2</sup>).

El voltamograma también muestra un desplazamiento anódico del potencial junto con un aumento de la corriente en la respuesta catódica del electrodo modificado. Estos resultados son característicos de un comportamiento electrocatalítico.

Debido a que la oxidación/reducción del  $\text{H}_2\text{O}_2$  requiere la transferencia simultánea de dos electrones ( $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+$ ), la actividad

electrocatalítica del mediador puede estar favorecida ya que éste puede llevar a cabo transferencias multielectrónicas. La comunicación electrónica y la corta distancia entre ferrocenos adyacentes en la película del copolímero facilita la interacción simultánea de una molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$  con dos unidades ferrocenilo.

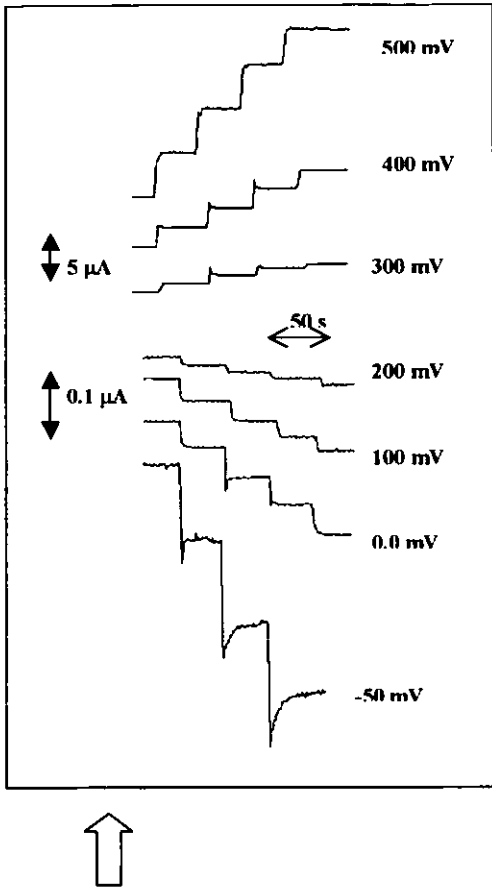
En la Figura IV.31, se comparan las respuestas amperométricas del electrodo modificado, a diferentes potenciales, frente a sucesivas adiciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  0.1 mM.

A potenciales aplicados inferiores o iguales a 200 mV, se observa respuesta catódica al  $\text{H}_2\text{O}_2$  lo que indica que tiene lugar la reducción electroquímica del peróxido de hidrógeno. La corriente catódica aumenta cuando el potencial aplicado se desplaza a valores menos positivos.

Por otro lado, a potenciales de 300 mV, se observa respuesta anódica correspondiente a la electro-oxidación del peróxido de hidrógeno, que aumenta al desplazarse el potencial de electrodo hacia valores más positivos.

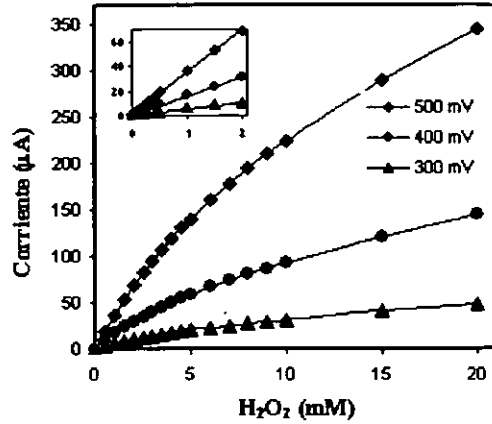
Las Figuras IV.32 y IV.33 muestran la relación entre la respuesta del electrodo y la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a diferentes potenciales. Estas gráficas indican linealidad hasta una concentración 2 mM.

Es interesante comentar que se ha observado un efecto significativo del espesor de película de copolímero en la respuesta del electrodo.

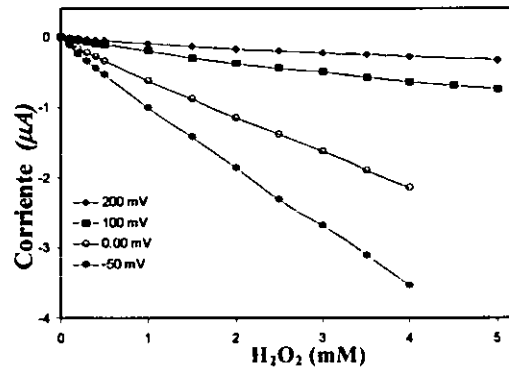


**Figura IV.31.-**Respuesta del electrodo de Pt modificado con el copolímero (área del electrodo de Pt = 0,07 cm<sup>2</sup> con un recubrimiento de 1.7 x 10<sup>-9</sup> mol.cm<sup>-2</sup>) a la adición de alícuotas de peróxido de hidrógeno a varios potenciales aplicados, en disolución tampón de fosfato 0.1 M (pH 7.0).

La Figura IV.34 muestra la variación de la corriente del estado estacionario de electrodos modificados con diferentes recubrimientos del copolímero, para disoluciones que contienen 1 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> cuando se aplica un potencial de trabajo de 400 mV. La respuesta máxima se obtuvo con un recubrimiento de copolímero de  $\Gamma = 1.7 \times 10^{-9}$  mol.cm<sup>-2</sup>. Para películas más

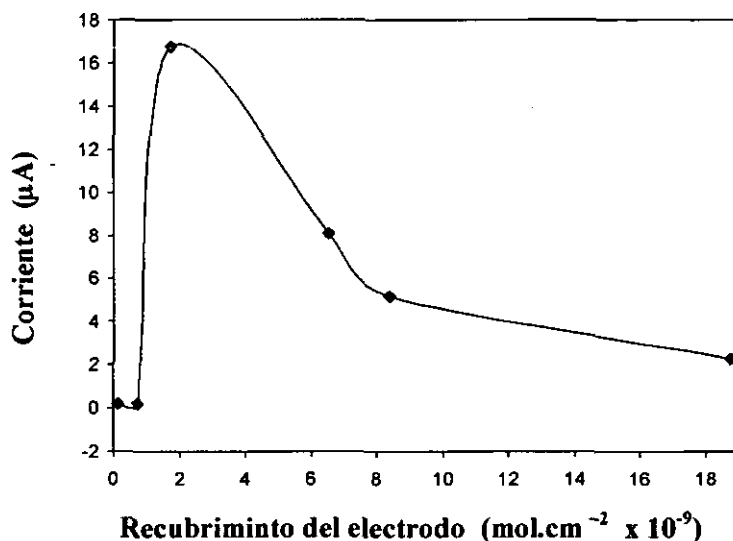


**Figura IV.32.-**Curvas de calibrado



**Figura IV.33.-** Curvas de calibrado

gruesas ( $\Gamma > 6.5 \times 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}$ ) la respuesta disminuye. La disminución en la eficacia catalítica puede atribuirse a limitaciones debidas a la propagación de la carga a través de la película.



**Figura IV.34.-** Efecto del recubrimiento del polímero en la respuesta del electrodo de platino modificado con el copolímero (13). Medidas de la corriente en estado estacionario a 400 mV vs SCE en disolución de tampón fosfato 0.1M (pH 7.0). Cada valor es la media de cinco electrodos.

Después de la adición de cada muestra de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , el tiempo necesario para conseguir la corriente de estado estacionario fue inferior a 15 s.

Se ha estudiado el efecto que produce un típico interferente químico en las medidas de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , el L-ascorbato. A un potencial aplicado inferior o igual a 0.0 V, se observa que la adición de ácido ascórbico 0.1 mM a una disolución de  $\text{H}_2\text{O}_2$  1 mM no provoca disminución apreciable de la corriente de reducción.

### ***-Determinación de Glucosa***

En las tres últimas décadas, desde el primer trabajo de Clark y Lyons<sup>96</sup> sobre un sensor electroquímico de glucosa empleando glucosa-oxidasa, ha existido un progreso significativo en el desarrollo de sensores enzimáticos para una amplia variedad de sustratos incluyendo, glucosa, etanol, colesterol, colina, purina y aminoácidos. Sin embargo, la detección de la glucosa continúa siendo foco principal de atención debido a su importancia clínica, industrial y comercial.

Es bien conocido que la glucosa-oxidasa (Gox) es una flavoenzima que cataliza la oxidación de la glucosa a gluconolactona y esta propiedad es utilizada en la fabricación de sensores amperométricos.

Dado que los centros redox de la glucosa-oxidasa están aislados eléctricamente en el interior de la molécula de la enzima, la transferencia directa de electrones en la superficie de un electrodo convencional es extremadamente lenta, de forma que puede ser medida.

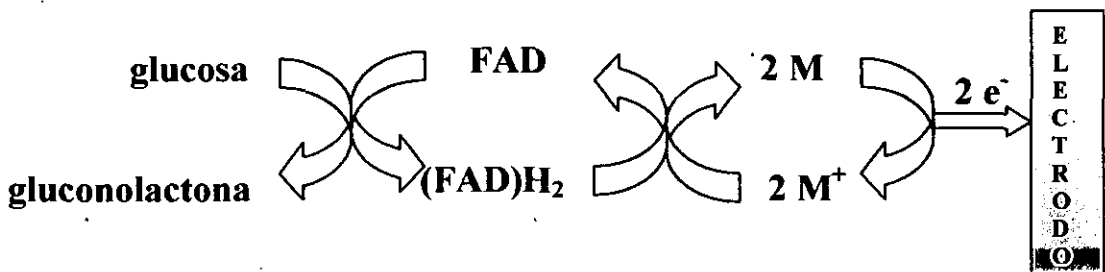
Los dispositivos clásicos para la determinación de glucosa se basan en el seguimiento de la consumición de oxígeno, o de la producción de peróxido de hidrógeno, que tiene lugar en la reacción enzimática natural:



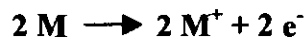
donde el oxígeno actúa como aceptor de electrones de la glucosa oxidasa.

Estos dispositivos tienen varios inconvenientes tales como su sensibilidad a la concentración de oxígeno y la necesidad de aplicar un alto sobrepotencial con el número de interferencias que esto supone. En los dispositivos más recientes, se emplean *mediadores redox* sustituyendo al oxígeno, el aceptor electrónico natural.

En esta segunda generación de sensores amperométricos los mediadores sintéticos, actúan como transmisor de electrones entre los centros redox de la enzima y la superficie del electrodo siguiendo el siguiente mecanismo:



En el electrodo:



donde FAD y FADH<sub>2</sub> son la forma oxidada y reducida de la enzima y M y M<sup>+</sup> las formas reducidas y oxidadas del mediador electroquímico.

Entre los muchos mediadores utilizados con éxito el ferroceno y sus derivados han proporcionado excelentes resultados, que han sido recogidos extensamente en la bibliografía.

La solubilidad de la forma oxidada de los mediadores monoméricos constituidos por ferroceno y ferrocenos monosustituídos, introduce una fuente de inestabilidad del sensor a largo plazo, debido a la pérdida de iones ferricinio que

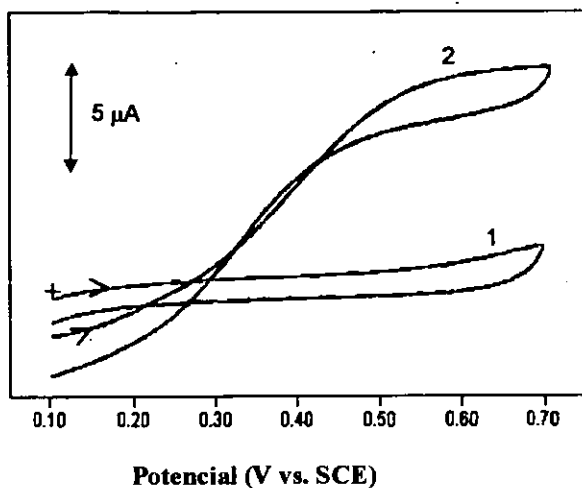


pueden difundir desde el electrodo a la disolución. El aumento del peso molecular del mediador debe decrecer significativamente esta posible pérdida. Con este fin algunos grupos han investigado sistemas en los cuales el mediador está unido covalentemente a materiales poliméricos como polipirrol, polivinilpiridina, polisiloxano y óxido de polietileno,<sup>97</sup> habiéndose encontrado que la alta flexibilidad conformacional del esqueleto de siloxano da lugar a un contacto muy próximo entre el mediador ferroceno y los centros activos de la glucosa oxidasa (FAD).

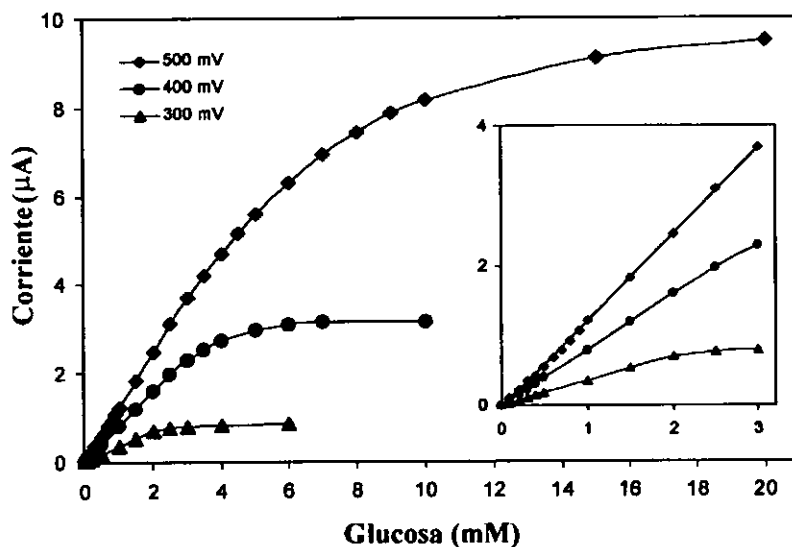
Con objeto de establecer la capacidad que posee para actuar como especie mediadora de electrones el copolímero (13) hemos llevado a cabo un estudio de la eficacia y aplicabilidad de electrodos de Pt modificados con GOx y el copolímero (ver Apéndice para la preparación del electrodo).

La Figura IV.35, muestra el voltamograma cíclico de un electrodo de platino modificado con el copolímero (13) y la enzima, Gox, en ausencia y presencia de 5 mM de glucosa registrado a 10 mV/s en tampón fosfato (pH 7.0).

La respuesta a la adición de glucosa del electrodo de Pt-copolímero-Gox se determinó a varios potenciales aplicados (Figura IV.36). En todos los casos, el tiempo necesario para alcanzar el valor de la corriente en el estado estacionario fue menor de 25 s. La corriente anódica aumenta continuamente al aumentar el potencial aplicado y la correspondiente curva de calibrado indica linealidad hasta una concentración 2 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con sensibilidades (pendientes de las curvas en las regiones lineales iniciales) de 1.21, 0.8 y 0.35  $\mu\text{A}/\text{mM}$  para potenciales aplicados de 500, 400 y 300 mV, respectivamente.



**Figura IV.35.-** Voltamograma cíclico del sensor enzimático (área del electrodo de Pt = 0,07 cm<sup>2</sup> con un recubrimiento de  $1.7 \times 10^{-9}$  mol.cm<sup>-2</sup> del copolímero) en disolución tampón fosfato 0.1 M saturada de aire (pH 7.0). Velocidad de barrido 10 mV/s. (1) en ausencia y (2) en presencia de glucosa 5 mM



**Figura IV.36.-** Curvas de calibrado en el rango de +300 +500 mV vs. SCE de un electrodo de Pt modificado con el copolímero (13) (área del electrodo de Pt = 0,07 cm<sup>2</sup>, recubrimiento de  $1.7 \times 10^{-9}$  mol.cm<sup>-2</sup>) en disolución tampón de fosfato 0.1M (pH 7.0) saturada de aire. Cada curva es la media de cinco electrodos.

Las constantes aparentes de Michaelis-Menten,  $K_m$ , determinadas a partir de las gráficas de Lineweaver-Burke son 12.6, 4.5 y 1.6 para potenciales aplicados de 500, 400 y 300 mV, respectivamente.

La estabilidad del sensor de glucosa ha sido evaluada mediante repetidas medidas de su respuesta a una disolución de glucosa 5 mM durante un periodo de 12 h. La respuesta permaneció inalterada durante este tiempo y la desviación estándar relativa de 50 medidas fue de aproximadamente el 1%. Se observó una disminución la respuesta inicial a la glucosa de sólo el 20% para un electrodo guardado a 4 °C al aire durante 8 semanas. Es interesante hacer notar, que después de hacer varios barridos cíclicos de potencial entre 0.0 y 0.8 V, se recuperó la respuesta inicial frente a la glucosa.

## IV.6.-Parte Experimental

### Síntesis $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ (9)

En un matraz de 250 ml de capacidad, provisto de refrigerante de reflujo, barra de agitación magnética y embudo de presión compensada, que contiene 3.4 g (17.7 mmol) de ferrocenillitio disueltos en THF y a temperatura de  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ , se añaden 1.12 g (7.96 mmol) de vinildicmetilsilano disueltos en 15 ml de THF.

Se deja alcanzar temperatura ambiente y se mantiene la agitación durante 12 horas. Terminada la reacción en el matraz se observa precipitada la sal de LiCl. Se concentra el volumen de la disolución y se añade hexano para completar la precipitación. Después de filtrar bajo presión de argón se obtiene una disolución naranja y se elimina el disolvente bajo presión reducida.

La purificación del compuesto se realizó en primer lugar por sublimación, para eliminar el exceso de ferroceno y posteriormente el residuo restante se purificó tres veces por cromatografía sobre sílice utilizando hexano como eluyente. En todas las cromatografías se separa una primera fracción amarilla clara que corresponde a ferroceno. Con una mezcla hexano/THF 90:1 eluye una segunda fracción naranja fuerte que después de evaporar el disolvente a presión reducida se obtiene el producto deseado como un sólido naranja con un rendimiento de 0.73 g (65%). Por evaporación lenta de una disolución saturada del compuesto en hexano, se obtienen cristales en forma de láminas. Análisis elemental para  $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{Si}$ : calc.(exp) % C, 62.70 (62.72); % H, 5.59 (5.50).  $^1\text{H}$ -RMN (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.36$  (m, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.14 (m, H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.11 (s, 10H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 5.83 (dd, 1H,  $\text{H}_{\text{cis}}$ ), 6.10 (dd, 1H,  $\text{H}_{\text{trans}}$ ), 6.49 (dd, 1H, CH), 0.58 (s, 3H,  $\text{SiCH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (125.76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 73.73$ , 70.8, 69.1( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 68.3 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 137.9 (CH), 132.3 ( $\text{CH}_2$ ), -2.9 ( $\text{SiCH}_3$ ).  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -RMN (59.3 MHz,

$\text{CDCl}_3$ :  $\delta = -13.7$  ( $\text{SiCH}_3$ ). EM (FAB+):  $[\text{M}^+]$ ,  $m/z = 440$ , abundancia relativa del 100 %,  $[\text{M}-(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]^+$   $m/z = 375$ , abund. relativa del 26 %.

### Síntesis de $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}\}_2$ (10)

En un matraz de dos bocas de 100 ml de capacidad, provisto de refrigerante de reflujo, barra de agitación magnética y embudo de presión compensada, se introducen 0.35 g (0.80 mmol) de (9) disueltos en 40 ml tolueno, y 40  $\mu\text{L}$  de cat. Karstedt. A dicha disolución, se añaden lentamente desde un embudo de presión compensada 0.05 g (0.3 mmol) de 1,1,3,3-tetrametildisiloxano disueltos en tolueno. La mezcla se calienta a 45 °C. El transcurso de la reacción se sigue por RMN de  $^1\text{H}$ , dándose por finalizada cuando desaparece la resonancia correspondiente al grupo SiH. A continuación, se detiene la agitación, se deja enfriar la mezcla, se filtra y se evapora el disolvente a presión reducida. El sólido de color naranja obtenido, se purifica por cromatografía sobre sílice normal. Con hexano eluye una primera fracción que contiene el exceso de (9) y posteriormente con una mezcla n-hexano/THF (100:1), eluye una segunda fracción, que contiene el producto deseado. Se evapora el disolvente y se obtiene un sólido cristalino naranja estable al aire con un rendimiento del 75% (0.23 g, 0.27 mmol). Análisis elemental para  $\text{C}_{10}\text{H}_{62}\text{Fe}_4\text{OSi}_4$  calc (exp) ; % C, 59.18 (58.92); % H, 6.16 (6.022).  $^1\text{H}$ -RMN (300MHZ,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.35$  (m, 8H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.14 (m, 8H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.09 (s, 20H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 0.88 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 0.61 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 0.47 (s, 6H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.11 (s, 12H,  $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (125.76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 74.72$ , 71.86 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 69.50 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 11.62 ( $\text{CH}_2$ ), 8.47 ( $\text{CH}_2$ ), 0.69( $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$ ), -2.53( $\text{SiCH}_3$ ).  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -RMN (59.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.31$  ( $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$ ), -4.33( $\text{SiCH}_3$ ). EM (MALDI-TOF):  $[\text{M}^+]$ ,  $m/z = 1014.0$

**Síntesis de  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}_4$  (11)**

Se disuelven 0.35 g (0.80 mmol) de **(9)** en una disolución que contiene 40  $\mu\text{L}$  de cat. Karstedt en 40 ml tolueno. A dicha disolución, se añaden 0.03 g (0.13 mmol) de 1,3,5,7-tetrametilciclotetrasiloxano disuelto en tolueno goteando lentamente, desde un embudo de adición. La mezcla de reacción se mantiene, en agitación y se calienta a 45 °C durante 3 horas apreciándose un oscurecimiento en el color de la misma. El progreso de la reacción se sigue por RMN de  $^1\text{H}$  y confirmándose el final de la misma cuando la resonancia SiH ha desaparecido totalmente.

La mezcla de reacción se filtra y el disolvente se elimina a presión reducida. El residuo resultante se purifica por cromatografía sobre sílice normal. Utilizando como eluyente hexano, obtenemos una primera fracción que es el compuesto de partida y posteriormente con una mezcla n-hexano/THF (20:1) para recoger una segunda fracción que resulta ser el compuesto deseado. Se elimina el disolvente a presión reducida y se obtiene un sólido cristalino naranja estable al aire con un rendimiento del 62% (0.16 g, 0.08 mmol). Análisis elemental para  $\text{C}_{96}\text{H}_{112}\text{Fe}_8\text{O}_4\text{Si}_8$  calc(exp); %C, 57.61 (57.28); %H, 5.28 (5.93).  $^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.33 (m, 16H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.13 (m, 16H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.08 (s, 40H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 0.90 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 0.67 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 0.46 (m, 12H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.16 (m, 12H,  $\text{OSi}(\text{CH}_3)$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (75.43 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 73.4, 70.55 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 68.23 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 9.63 ( $\text{CH}_2$ ), 7.49 ( $\text{CH}_2$ ), -1.19 ( $\text{OSi}(\text{CH}_3)$ ), -3.21 ( $\text{SiCH}_3$ ).  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -RMN (59.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -4.25 ( $\text{SiCH}_3$ ), -19.20 ( $\text{SiO}$ ). EM (MALDI-TOF):  $[\text{M}^+]$ ,  $m/z$  = 2001.3.

**Síntesis de  $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}\}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$  (12)**

En un matraz de dos bocas de 100 ml de capacidad, provisto de refrigerante de reflujo, barra de agitación magnética y embudo de presión compensada, se introducen 0.86 g (1.95 mmol) de (9) disueltos en 40 ml tolueno y 40  $\mu\text{L}$  de catalizador de Karstedt. A dicha disolución, se añaden lentamente 0.22 g, (0.21 mmol)  $[\text{H}(\text{CH}_3)\text{SiO}]_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ , octa(hidrodimetilsiloxi)silsesquioxano disuelto en tolueno, desde un embudo de adición. La mezcla de reacción se mantiene en agitación y se calienta a 50 °C durante 3 horas y se sigue el progreso de la misma por RMN de  $^1\text{H}$ .

Durante el calentamiento, el color naranja inicial de la disolución cambia a naranja-marrón. Una vez completada la reacción, se detiene la agitación, y se deja enfriar la mezcla, se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. El residuo de color naranja se purifica mediante sucesivas cromatografías sobre sílice utilizando hexano/ THF como eluyentes. El compuesto deseado se aísla en forma de sólido cristalino naranja estable al aire con un rendimiento del 40 % ( 0.39, 0.086 mmol).  $^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.33 (m, 32H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.12 (m, 32H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.07 (s, 40H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 0.86 (m, 16H,  $\text{SiCH}_2$ ), 0.63 (m, 16H,  $\text{OSiCH}_2$ ), 0.48 (s, 24H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.15 (s, 48H,  $\text{OSiCH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (75.43 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 73.4, 70.55 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 68.23 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 10.31 ( $\text{SiCH}_2$ ), 7.58 ( $\text{OSiCH}_2$ ), -0.80 ( $\text{OSiCH}_3$ ), -3.0 ( $\text{SiCH}_3\text{Fc}$ ).  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -RMN (59.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.12 ( $\text{SiCH}_3\text{Fc}$ ) -4.21 ( $\text{OSiCH}_2$ ), -108.66 ( $\text{SiO}_4$ ). EM (MALDI-TOF):  $[\text{M}^+]$ ,  $m/z$  = 4539

**Síntesis de  $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}][(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_m[(\text{CH}_3)\text{Si}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{O}]_n[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]$  ( $m = 70\text{-}75\%$ ,  $n = 25\text{-}30\%$ ) (13)**

En un matraz de dos bocas de 100 ml de capacidad, provisto de refrigerante de reflujo, barra de agitación magnética y embudo de presión compensada, se introducen 0.25 g (0.57 mmol) de (9) disueltos en 40 ml tolueno, y 40  $\mu\text{l}$  del catalizador de Karstedt. A dicha disolución, se añaden gota a gota 0.25 g (0.57 mmol) del copolímero  $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}][(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_m[(\text{CH}_3)\text{SiOH}]_n[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]$  ( $m = 70\text{-}75\%$ ),  $n = 25\text{-}30\%$ ), poli(metilhidrosiloxano) poli(dimelsiloxano), disuelto en tolueno, desde un embudo de presión compensada. La mezcla de reacción se mantiene en agitación y se calienta a 110 °C toda la noche. Durante este tiempo, el color naranja claro inicial de la disolución se oscurece.

Enseguida, se detiene la agitación, se deja enfriar la mezcla y se filtra bajo presión de argón. Se elimina el disolvente bajo presión reducida y se obtiene un aceite marrón. El aceite resultante se purifica por sucesivas reprecipitaciones de disoluciones concentradas del producto en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sobre etanol frío aislándose el copolímero en forma de aceite gomoso naranja-marrón con un rendimiento del 0.11 g.  $^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.33$ , 4.12 (br,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.07 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 0.86 (m,  $\text{SiCH}_2$ ), 0.58 (m,  $\text{OSiCH}_2$ ), 0.47 (m,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.09, 0.07 (ancha,  $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{OSi}(\text{CH}_3)$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (125.76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 73.81$ , 70.97 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 68.63 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 10.31,  $\text{SiCH}_2$ ), 7.89 ( $\text{OSiCH}_2$ ), 1.43 ( $\text{OSiCH}_3$ ), -2.85 ( $\text{SiCH}_3\text{Fe}$ ).  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -RMN (99.36 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.93$  ( $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ ), -3.96 ( $\text{SiCH}_3\text{Fe}$ ), -21.38, -21.69 ( $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ ,  $\text{OSi}(\text{CH}_3)\text{O}$ ). EM (MALDI-TOF):  $M_n = 3080$ ,  $M_w \approx 3260$ , PDI = 1.06.



**Síntesis de  $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}][(\text{CH}_3)\text{Si}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\}\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{O}]_{35}$   
 $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]$  (14)**

En un matraz de dos bocas de 100 ml de capacidad, provisto de refrigerante de reflujo, barra de agitación magnética y embudo de presión compensada, se introducen 0.35 g, (0.80 mmol) de bis(ferrocenil)metilvinilsilano (9) disueltos en 40 ml tolueno, y 40  $\mu\text{l}$  del catalizador de Karstedt. A dicha disolución, se añaden gota a gota (0.042 g, 0.019 mmol) del homopolímero  $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}][\text{Si}(\text{CH}_3)\text{HO}]_{35}[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]$  ( $n \approx 35$ ), poli(metilhidrosiloxano) disuelto en tolueno, desde un embudo de presión compensada. La mezcla de reacción se calienta a 110 °C toda la noche con agitación. Durante este tiempo, el color naranja claro inicial de la disolución se oscurece.

Transcurrido dicho tiempo, se detiene la agitación, se deja enfriar la mezcla, se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. El residuo naranja-marrón aceitoso resultante se disuelve en una pequeña cantidad de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se precipita dos veces con hexano formándose un sólido naranja-marrón brillante con un rendimiento de 0.10 g.  $^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.32, 4.12$  (br,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.07 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 0.86, 0.55, 0.86 (br,  $\text{CH}_2$ ), 0.47 (m,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.12 (br,  $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2, \text{OSi}(\text{CH}_3)$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (125.76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 73.91, 71.10$  ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 68.74 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 10.51, ( $\text{SiCH}_2$ ), 8.33 (O  $\text{SiCH}_2$ ), -0.07 ( $\text{OSi}(\text{CH}_3)$ ), -2.59 ( $\text{SiCH}_3\text{Fc}$ ).  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -RMN (99.36 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.26$  ( $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ ), -3.88 ( $\text{SiCH}_3\text{Fc}$ ), -21.77 ( $\text{OSi}(\text{CH}_3)\text{O}$ ).

**IV. 7.- Bibliografía**

- 1 (a) T. J. Kealy, P. L. Pauson. *Nature* (1951), 1039. (b) S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine. *J. Chem. Soc.* (1952), 632.
- 2 A. Togni, T. Hayashi (Eds.), *Ferrocenes. Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science*, VCH, Weinheim, 1995.
- 3 A. Togni, R.L. Halterman (Eds.), *Metallocenes. Synthesis, Reactivity, Applications*, Wiley-VCH, New York/Weinheim, 1998.
- 4 N.J. Long, *Metallocenes. An Introduction to Sandwich Complexes*, Blackwell Science, London, 1988.
- 5 J.C. Johnson, *Metallocene Technology*, Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, 1973.
- 6 (a) T.J. Peckman, P. Gómez-Elípe, I. Manners en A. Togni, R. L. Halterman (Eds.), *Metallocenes. Synthesis, Reactivity, Applications*. Wiley/VCH, New York/Weinheim, 1998, p. 723. (b) P. Nguyen, P. Gómez-Elípe, Ian Manners. *Chem Rev.* (1999), **99**, 1515.
- 7 K.E. Gonsalves, X. Chen, en : A. Togni, T. Hayashi (Eds.), *Ferrocenes. Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science*, VCH, Weinheim, 1995, p. 497.
- 8 (a) J.E. Sheats, C.E. Carraher Jr., C.U. Pittman Jr. (Eds.), *Metal-Containing Polymeric Materials*, Plenum Press, New York, 1985. (b) J.E. Sheats, C.E. Carraher Jr., C.U. Pittman Jr., M. Zeldin, B. Currell (Eds.), *Inorganic and Metal-Containing Polymeric Materials*, Plenum Press, New York, 1990.
- 9 (a) I. Cuadrado, M. Morán, C. M. Casado, B. Alonso, J. Losada. *Coord. Chem. Rev.*(1999), **193-195**, 395. (b) I. Cuadrado, M. Morán, J. Losada, C. M. Casado, C. Pascual, B. Alonso, F. Lobete, en: G. R. (Ed.), *Newkome* ,

- Advances in Dendritic Macromolecules*, vol. 3, JAI Press, Greenwich, Connecticut, 1996, p. 151.
- 10 (a) B. Alonso, I. Cuadrado, M. Morán, J. Losada. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 2575. (b) B. Alonso, M. Morán, C. M. Casado, F. Lobete, J. Losada, I. Cuadrado. *Chem. Mater.* (1995), **71**, 1440.
- 11 I. Cuadrado, M. Morán, C. M. Casado, B. Alonso, F. Lobete, B. García, M. Ibisate, J. Losada. *Organometallics* (1996), **15**, 5278. (b) R. Castro, I. Cuadrado, B. Alonso, C. M. Casado, M. Morán, A. Kaifer. *J. Am. Chem. Soc.* (1997), **119**, 5760. (c) K. Takada, D. J. Díaz, H. Abruña, I. Cuadrado, C. M. Casado, B. Alonso, M. Morán, J. Losada. *J. Am. Chem. Soc.* (1997), **119**, 10763.
- 12 I. Cuadrado, C.M. Casado, B. Alonso, M. Morán, J. Losada, V. Belsky. *J. Am. Chem. Soc.* (1997), **119**, 7613.
- 13 C. M. Casado, I. Cuadrado, M. Morán, B. Alonso, M. Barranco, J. Losada. *Appl. Organomet. Chem.* (1999), **13**, 245.
- 14 C. M. Casado, B. González, I. Cuadrado, B. Alonso, M. Morán, J. Losada. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (2000), **39**, 2135.
- 15 (a) C. Valerio, J.-L. Fillaut, J. Ruiz, J. Guittard, J.-C. Blais, D. Astruc. *J. Am. Chem. Soc.* (1997), **119**, 2588. (b) C. Valerio, E. Alonso, J. Ruiz, J.-C. Blais, D. Astruc. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (1999), **38**, 1747. (c) S. Nlate, J. Ruiz, J.-C. Blais, D. Astruc. *Chem. Commun.* (2000), 417. (d) S. Nlate, J. Ruiz, V. Sartor, R. Navarro, J.-C. Blais, D. Astruc. *Chem. Eur. J.* (2000), **6**, 2544.
- 16 (a) Y. Wang, C. M. Cardona, A. E. Kaifer. *J. Am. Chem. Soc.* (1999), **121**, 9756. (b) C. M. Cardona, A. E. Kaifer. *J. Am. Chem. Soc.* (1998), **120**, 4023.
- 17 C.-F. Shu, H.-M. Shen. *J. Mater. Chem.* (1997), **7**, 47.

- 18 S. Achar, C. E. Immoos, M. G. Hill, V. J. Catalano. *Inorg. Chem.* (1997), **36**, 2314.
- 19 (a) R. Deschnaux, E. Serrano, A.-M. Levelut. *Chem. Commun.* (1997) 1577. (b) B. Dardel, R. Deschenaux, M.E.E. Serrano. *Macromolecules* (1999), **32**, 5193.
- 20 P. Jutzi, C. Batz, B. Neumann, H.-G. Stammer. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (1996), **35**, 2118.
- 21 (a) C. Köllner, B. Pugin, A. Togni. *J. Am. Chem. Soc.* (1998), **120**, 10274. (b) R. Schneider, C. Köllner, I. Weber, A. Togni. *Chem. Commun.* (1999) 2415.
- 22 G.E. Osterom, R.J. van Haaren, J.N.H. Reek, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen. *Chem. Commun.* (1999) 1119.
- 23 H. K. Sharma, K.H. Pannell, I. Ledoux, J. Zyss, A. Ceccanti, P. Zanello. *Organometallics* (2000), **19**, 770.
- 24 S. Barlow and D. O'Hare. *Chem. Rev.* (1997), **97**, 637 y referencias citadas en el mismo.
- 25 V.V. Dement'ev, F. Cervantes-Lee, L. Parkanyi, H. Sharma, K. H. Pannell, M.T. Nguyen, A. Diaz. *Organometallics* (1993), **12**, 1983.
- 26 K.H. Pannell, V. Dement'ev, H. Li, F. Cervantes-Lee, M.T. Nguyen, A.F. Diaz, *Organometallics* (1994), **13**, 3644.
- 27 D.A. Foucher, R. Ziembinski, R. Petersen, J. K. Pudelski, M. Edwards, Y. Z. Ni, J. Massey, C.R. Jaeger, G.J. Vansco, I. Manners. *Macromolecules* (1994), **27**, 3992.
- 28 C. Elschenbroich, A. Brestscheneider-Hurley, J. Hurley, W. Massa, S. Wocadlo, T. Pebler, E. Reijerse, *Inorg. Chem.* (1993), **32**, 5421.
- 29 R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* (1994), **116**, 797.

- 30 A. B. Bocarsly, E. G. Walton, M. G. Bradley, M. S. Wrighton. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* (1979), **100**, 283.
- 31 J. Rasburn, R. Petersen, T. Jahr, R. Rulkens, I. Manners, G. J. Vansco. *J. Chem. Mater.* (1995), **7**, 871.
- 32 R. Rulkens, Y. Z. Ni, I. Manners. *J. Am. Chem. Soc.* (1994), **116**, 12121.
- 33 Y. Z. Ni, R. Rulkens. *J. Am. Chem. Soc.* (1996), **118**, 4102.
- 34 D.A. Foucher, B.-Z. Tang, I. Manners. *J. Am. Chem. Soc.* (1992), **114**, 6246.
- 35 D. L. Zechel, K. C. Hultsch, R. Rulkens, D. Balaishis, Y. Z. Ni, J. K. Pudelski, A. J. Lough, I. Manners. *Organometallics* (1996), **15**, 82.
- 36 Y. Z. Ni, R. Rulkens. *J. Am. Chem. Soc.* (1996), **118**, 4102.
- 37 N. P. Reddy, H. Yamashita, M. Tanaka. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995), 2263.
- 38 T. J. Peckham, D.A. Foucher, I. Manners. *Can. J. Chem.* (1995), **73**, 2069.
- 39 J. K. Pudelski, D.A. Foucher, P. M. Macdonald, C. H. Honeyman, I. Manners, S. Barlow, D. O'Hare. *Macromolecules* (1996) in press.
- 40 A. G. Osborne, R.H. Whiteley. *J. Organomet. Chem.* (1975), **101**, C27.
- 41 D.A. Foucher, R. Ziembinski, B.-Z. Tang, P. M. Macdonald, J. Massey, C. R. Jaeger, G. J. Vansco, I. Manners. *Macromolecules* (1993), **26**, 2878.
- 42 J. Park, Y. Seo, S. Cho, D. Whang, K. Kim, T. Chang. *J. Organomet. Chem.* (1995), **489**, 23.
- 43 D. L. Zechel, D.A. Foucher, J. K. Pudelski, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, I. Manners. *J. Chem. Soc., Dalton Trans* (1995), 1893.
- 44 M. Herberhold, T. Z. Bärt. *Naturforsch.* 50B (1995) 1692.
- 45 B.-Z. Tang, R. Petersen, D.A. Foucher, A. Lough, N. Coombs, R. Sodhi, I. Manners. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1993), 523.

- 46 R. Petersen, D.A. Foucher, B.-Z. Tang, A. Lough, N.P. Raju, J. E. Greedan, I. Manners. *Chem. Mater.* (1995), **7**, 2045.
- 47 Y. Nakadeira, H. Sakaba, H. Sakurai. *Chem. Lett.* (1980), 1071.
- 48 T. J. Barton, G. T. Burns, E. V. Arnold, J. Clardy. *Tetrahedron Lett* (1981), **22**, 7.
- 49 N. N. Zemelyanskii, L. I. V. Borisova, Y. N. Luzikov, Y. A. Ustynyuk, N. D. Kolosova, I. P. Belestskaya. *J. Org. Chem. USSR (Engl. Trans)* (1981), **17**, 1174.
- 50 P. R. Jones, J. M. Rozell, B. M. Campbell. *Organometallics* (1985), **41**, 321.
- 51 U. Siemeling, P. Jutzi, B. Neumann, H.-G. Stammeir, M. B. Hurst-house. *Organometallics* (1992), **11**, 1328.
- 52 U. Siemeling, P. Jutzi, E. Bill, A. X. Trautwein. *J. Organomet. Chem.* (1993), **463**, 151.
- 53 H. Atzkern, J. Hiermeier, F. H. Köhler, A. Steck. *J. Organomet. Chem.* (1991), **408**, 281.
- 54 H. Atzkern, J. Hiermeier, B. Kanellakopulos, F. H. Köhler, G. Müller, O. Steigelmann. *J. Chem. Soc. m Chem. Commun.* (1991), 997.
- 55 H. Atzkern, P. Bergerat, M. Fritz, J. Hiermeier, O. Kahn, B. Kanellakopulos, F. H. Köhler, M. Ruhs. *Chem. Ver.* (1994), **10**, 1787.
- 56 P. Bergerat, J. Blümel, M. Fritz, J. Hiermeier, J. P. Hudeczek, O. Kahn, F. H. Köhler. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* (1992), **31**, 1258.
- 57 M. Fritz, J. Hiermeier, N. Hertkorn, M. Paul, F. H. Köhler, G. Müller, G. Reber, O. Steigelmann. *Chem. Ber.* (1991), **124**, 1531.
- 58 H. Atzkern, P. Bergerat, H. Beruda, M. Fritz, J. Hiermeier, P. Hudeczek, O. Kahn, F. H. Köhler, M. Paul, B. J. Weber. *J. Am. Chem. Soc.* (1995) **117**, 997.

- 59 (a) C. M. Casado, M. Morán, J. Losada, I. Cuadrado. *Inorg. Chem.* (1995) **34**, 1668. (b) M. Morán, C.M. Casado, I. Cuadrado, J. Losada. *Organometallics* (1993), **12**, 4327. (c) C.M. Casado, I. Cuadrado, M. Morán, B. Alonso, F. Lobete, J. Losada. *Organometallics* (1995), **14**, 2618.
- 60 B. García, C.M. Casado, I. Cuadrado, B. Alonso, M. Morán, J. Losada. *Organometallics* (1999), **18**, 2349.
- 61 (a) F. Rebiere, O. Samuel, H. B. Kagan. *Tetrahedron Lett.* (1990), **31**, 3121. (b) R. A. Benkeser, D. Goggin, G. Scholl. *J. Am. Chem. Soc.* (1954), **76**, 4025. (c) D. Mayo, P. Shaw, M. Rausch. *Chem and Ind.* (1958), 1388. (d) D. W. Slocum, T. R. Engelmann, C. Ernest, C. A. Jennings, W. Jones, B. Koonsvitsky, J. Lewis, P. Shenkin. *J. Chem. Ed.* (1969), **66**, 144. (d) S. I. Goldberg, L. H. Keith, T. S. Prokopov. *J. Org. Chem.* (1963), **28**, 850. (e) F. C. Hedberg, H. Rosenberg. *Tetrahedron Lett.* (1969), **10**, 4011. (f) D. Seyferth, H. P. Huffman, R. Burton, J. F. Helling. *Inorg. Chem.* (1962), **1**, 414.
- 62 B. Alonso, *Dendrimeros Organometálicos de Ferroceno*. Tesis Doctoral, Madrid Octubre 1997.
- 63 D. Guillaneux, H. Kagan. *J. Org. Chem.* (1965), **60**, 2502.
- 64 *Silicon Compounds, Register and Review*, Petrarch Systems. Silanes and Silicones, 69 (1987).
- 65 E. Williams., *NMR Spectroscopy of Organosilicon Compounds*, in "The Chemistry of Organic Silicon Compounds" Part 1, Patai, S. and Rappoport, Z. Eds., John Wiley & Sons, N. Y. (1989), p. 511.
- 66 A. L. Smith (Ed), *The Analytical Chemistry of silicones*. John Wiley & Sons, New York (1991).

- 67 "Silicone Compounds, Register and Review", Petrarch Systems. Silanes and Silicones. 69, (1987).
- 68 "Chemistry and Technology of Silicones", Noll W. Ed., Academic Press, New York, 1968.
- 69 G. Montaudo, M. S. Montaudo, C. Puglisi, F. Samperi. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* (1995), **9**, 1158.
- 70 R. S. Nicholson, I. Shain. *Anal. Chem.* (1964), **36**, 706.
- 71 A. J. Bard, L. R. Faulkner. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Aplicaciones*, Wiley: New, York, 1982.
- 72 Astruc, D. *Electron-Transfer and Radical Processes in Transition- Metal*
- 73 A. Mertz, A. J. Bard. *J. Am. Chem. Soc.* (1978), **100**, 3222.
- 74 D. Albagly, G. Bazan, M. S. Wrigton, R. R. Schrock. *J. Am. Chem. Soc.* (1992), **114**, 4150.
- 75 (a) I. Manners, *Adv. Organomet. Chem.* (1995), **37**, 131. (b) R. Rulkens, A. L. Lough, I. Manners, S. R. Lovelace, C. Grant, W. E. Geiger. *J. Am. Chem. Soc.* (1996), **118**, 12683.
- 76 M. B. Robin, P. Day, A. dv. *Inorg. Radiochem.* (1967), **10**, 247.
- 77 Creutz, C. *Progr. Inorg.* (1983), **30**, 1.
- 78 (a) D.L. Compton, T.B. Rauchfuss. *Organometallics* (1993), **12**, 1983. (b) P.F. Brandt, T.B. Rauchfuss. *J. Am. Chem. Soc.* (1992), **114**, 1926.
- 79 *Mixed-Valence Compounds*, D. B. Brown, D. Reiden: Boston, M. A. 1980
- 80 Murray, R.W. *Electroanalytical Chemistry* Vol. **13**, Bard, A.J., Ed., Marcel Dekker, New, York. 1984.
- 81 Abruña, H. D., *Electrode Modification with Polimeric Reagentes*. En *Electroresponsive Molecular and Polymeric Systems*, Skotheim, T., Ed., Marcel Dekker, New York 1988.
- 82 H. D. Abruña. *Coord. Chem. Rev.* (1988), **86**, 135.



- 83 Murray, R. W. *Introduction to the Chemistry of Molecular designed Electrode Surfaces*. En *Molecular Design of Electrode Surfaces*, Murray, R. W. Ed. *Techniques of Chemistry Series*, Vol. XXII, John Wiley & Sons, Inc. N. Y. 1992.
- 84 Sobre la base de modelos moleculares se admite que una monocapa de material electroactivo contiene  $9 \cdot 10^{-11}$  mol/cm<sup>2</sup>.
- 85 M. F. Cardosi, A. P.F. Turner *Advances in Biosensors*, vol. 1, JAI Press, London, 1991, p. 125.
- 86 S. F. White, A. P. F. Turner, U. Bilitewski, R. D. Schmid, J. Bradley. *Anal. Chim. Acta* (1994), **295**, 243.
- 87 J. Liu, F. Lu, J. Wang. *Electrochem. Commun.* (1999), **1**, 341.
- 88 R. Garjonyte, A. Malinauskas, *Sens. Actuators* (1999), B **56**, 93.
- 89 H. Gülce, H. Özyörük, S.S. Celebi, A. Yildiz, *J. Electroanal. Chem.* **394** (1995) 63.
- 90 P. García Armada, J. Losada, I. Cuadrado, B. Alonso, B. González, E. Ramírez-Oliva, C. M. Casado. *Sensors and Actuators, B. Chemical*, 2002 (*en prensa*).
- 91 P. D. Beer, P. A. Gale, G. Z. Chen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, (1999) 1897.
- 92 M. T. Nguyen, A. F. Diaz, V. V. Dement'ev, K. H. Pannell. *Chem. Mater.* (1994), **6**, 952.
- 93 H. Gülce, H. Özyörük, A. Yildiz. *Electroanálisis*. (1995), **7**, 178.
- 94 H. Ju, D. Leech, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* (1997), **93**, 1371.
- 95 G. Inzelt, L. Szabo. *Electrochim. Acta* **31** (1986)
- 96 L. C. Clark, C. Lyons. *Aun. N. Y. Acad. Sci.* **102** (1962) 29.

- 97 P. D. Hale, H. I. Lan, L. I. Bogulavsky, H. I. Karan, y. Okamoto, I. A. Skothein. *Anal. Chim. Acta*, **251** (1991) 121 y las referencias que se citan en el mismo.

***CAPÍTULO V.- CONCLUSIONES***

### V.-Conclusiones

- 1.- Mediante reacciones de hidrosilación del grupo Si-Vinilo del fragmento organometálico dicarbonilciclopentadienilhierro metilvinilsilano (1), con diferentes núcleos polifuncionales basados en silicio funcionalizados con grupos reactivos Si-H se obtuvieron los compuestos multimetálicos (2), (4), (5) que contienen enlaces directos Si-Fe. El estudio estructural por los diferentes técnicas analíticas y espectroscópicas nos ha confirmado las formulaciones propuestas de los mismos.
- 2.- El estudio electroquímico en disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , THF de los compuestos multimetálicos con enlace Si-Fe, nos ha mostrado que estos sistemas, presentan procesos de oxidación irreversibles, ya que no se observa el correspondiente pico de reducción. Después de la oxidación electroquímica, tiene lugar una reacción química de la especie antes oxidada.
- 3.- El ligando bis(metilvinilsilil)diciclopentadieno (6), se puede sintetizar mediante la reacción de  $\text{Me}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{SiCl}_2$  con 2 equivalentes de  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_5)$  en THF a  $-75^\circ\text{C}$ .
- 4.- El tratamiento térmico de pentacarbonilo de hierro con el ligando bisciclopentadieno (6), en xileno como disolvente, nos ha permitido aislar el compuesto dinuclear de hierro (7). Los datos analíticos y espectroscópicos confirman que responde a la formulación propuesta.
- 5.- El tratamiento del compuesto dinuclear (7) con yodo produce la ruptura del enlace Fe-Fe dando lugar al complejo (8) unido por un átomo puente de silicio.

6.- El comportamiento electroquímico del dímero de hierro, **(8)** se ha estudiado en disolventes de distinto carácter nucleófilo ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , THF), encontrándose que la estabilidad de las especies catiónicas y aniónicas formadas en los procesos de oxidación-reducción depende de la capacidad coordinante del disolvente.

7.- Las reacciones de hidrosililación, en presencia del catalizador de Karstedt, entre el fragmento organometálico **(9)** y diferentes esqueletos basados en silicio funcionalizados con agrupaones Si-H, han permitido aislar los compuestos multimetálicos **(10)**, **(11)**, **(12)**, **(13)**, y **(14)** funcionalizados con *unidades ferrocenilo*.

8.- Del estudio electroquímico en disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  de los compuestos multimetálicos funcionalizados con bis(ferrocenilmetil)metilvinilsilano **(9)**, se puede concluir que se establece una importante interacción electrónica entre las unidades de ferroceno que se encuentran enlazadas por el átomo puente de silicio, ya que para todos los compuestos se observan dos procesos redox reversibles.

Sin embargo, se han observado aspectos diferentes en los ciclovolтамogramas para **(10)** y el resto de los derivados de ferroceno registrados en mezcla de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ , lo cual está relacionado con cambios en la solubilidad del compuesto, que se producen al variar el estado de carga en las unidades de ferroceno

9.- Hemos demostrado que es posible modificar superficies de electrodos de diferente naturaleza, utilizando los derivados multimetálicos **(11)**, **(12)**, **(13)**, y **(14)**, los cuales se encuentran comunicados electrónicamente.

10.- Se ha estudiado la aplicación de estos electrodos modificados con películas del copolímero **(14)** en la detección electrocatalítica de peróxido de hidrógeno y hemos desarrollado biosensores de glucosa basados en la enzima glucosa-oxidasa inmovilizada sobre la superficie de los electrodos modificados previamente con el copolímero.

***APÉNDICE.- CONDICIONES GENERALES  
DE TRABAJO***

## Condiciones Generales de Trabajo

Todas las reacciones y manipulaciones de compuestos, reactivos y disolventes descritas en esta Memoria han sido realizadas en atmósfera inerte de argón seco y exento de oxígeno, utilizando para ello técnicas Schlenk.

Los disolventes utilizados en todas las preparaciones fueron secados y purificados según los métodos tradicionales descritos en la bibliografía <sup>1</sup>, siendo destilados y recogidos bajo atmósfera inerte de argón en el momento de su utilización. El hexano, diclorometano, cloroformo y el pentano se secaron a reflujo sobre pentóxido de fósforo, el tetrahidrofurano, el éter etílico y el xileno sobre sodio en presencia de benzofenona.

La purificación de muchos de los compuestos se llevó a cabo mediante cromatografía en columna, utilizando como fase estacionaria sílice normal.

## Técnicas de caracterización

### *-Espectroscopía Infrarroja*

Los espectros infrarrojo fueron registrados en un espectrofotómetro de transformada de Fourier, BOMEN MB-100, en el rango de frecuencias de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

---

<sup>1</sup> D. D.; Amarego, W.L.F.. Purification of Laboratory Chemicals, Perrin, 2<sup>nd</sup> Ed. Pergamon Press, Oxford., 1980.



Los espectros infrarrojo de los compuestos sólidos se realizaron en suspensión de KBr, en el caso de los compuestos que eran aceites, las muestras se aplicaron disponiendo directamente sobre ventanas de CsI.

Los espectros IR realizados en disolución, para seguir el progreso de las reacciones, se registraron utilizando una célula de líquidos con ventanas de KBr de 0.1 mm de espesor, en el rango más adecuado dependiendo del experimento realizado.

#### ***-Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear***

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  han sido registrados en un espectrómetro FT-BRUKER-AMX ( $^1\text{H}$ , 300 MHz;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , 75.43 MHz,  $^{29}\text{Si}$ , 59.3 MHz).

Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) se dan en ppm, tomando como referencia la señal residual del disolvente utilizado.

Los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN han sido registrados usando como referencia :

- Cloroformo deuterado: singlete a 7.24 ppm
- Acetona deuterada : quintuplete a 2.04 ppm

Los espectros de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - RMN han sido registrados usando como referencia:

- Cloroformo deuterado: triplete a 77 ppm
- Acetona deuterada: heptuplete a 29.8 ppm

Los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  se registraron con desacoplamiento de protón con onda inversa para minimizar los efectos nucleares Overhauser (NOE). En algunos casos, las disoluciones contenían  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ , 0.015 M con el fin de reducir los tiempos de relajación.

### *Análisis elemental de C e H*

Los análisis cuantitativos de carbono e hidrógeno de los compuestos sintetizados han sido realizados mediante microanálisis orgánico en un analizador PERKIN ELMER-2400, en el Servicio Interdepartamental de Investigación (S.I.d.I.) de la Universidad Autónoma de Madrid (U.A.M.).

Los datos obtenidos para los compuestos sintetizados se incluyen en la parte experimental en los apartados correspondientes.

### *Espectrometría de Masas*

Los espectros de masas se realizaron en los laboratorios del S.I.D.I. de la UAM y fueron obtenidos mediante diversas técnicas.

Para la técnica de FAB+ (Bombardeo con átomos rápidos), en un espectrómetro de masas VG AutoSpec, equipado con cañon de iones cesio, y acoplado a un cromatógrafo de gases Carlo Erba. Se utilizó como matriz *m*-nitrobencil alcohol.

En cuanto a la técnica de MALDI-TOF (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time of Flight) se utilizó un espectrómetro Reflex<sup>TM</sup> III de la casa Bruker, equipado con un láser de nitrógeno ( $\lambda = 337 \text{ nm}$ ) y un dispositivo DE (Delay Extraction) para mejorar la resolución, después de la ionización hay un tiempo en el que no se aplica campo eléctrico. La matriz fue ditranol.

### ***Microscopía Electrónica de Barrido***

La microestructura de la película de (7) electrodepositada en un electrodo de platino, se ha examinado con un aparato Philips XL-30, en el servicio Interdepartamental de Investigación de la Universidad Autónoma de Madrid.

### ***Difracción de Rayos-X***

La determinación estructural por difracción de rayos-X del compuesto (10) se llevó a cabo a partir de un monocristal adecuado obtenido por difusión de vapores de ciclohexano en una disolución del compuesto en diclorometano. El difractómetro utilizado fue un Bruker Smart 1K.

La resolución de la estructura cristalina fue llevada a cabo en el laboratorio de Difracción de Rayos-X del SIDI de la Universidad Autónoma de Madrid.

### ***Medidas Electroquímicas***

Los estudios de voltametría cíclica se han efectuado en una célula electroquímica de tres electrodos de 5 ml de capacidad, empleando como electrolito fondo para las medidas con disolventes orgánicos hexafluorofosfato de tetrabutilamonio  $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$  en concentración  $10^{-1}$  M, recristalizado en etanol y secado posteriormente a vacío a 60 °C.

Las medidas de ciclovoltametría (CV) se realizaron utilizando un potenciostato BAS CV-27 junto con un BAS CV-50W. Las medidas de coulombimetría se realizaron utilizando un potenciostato PAR 362 y coulombímetro

digital PAR 379. Otras técnicas como voltametría diferencial de pulsos (DPV), y electrolisis se llevaron a cabo utilizando tanto un BAS CV-50W como un BAS 100 B/W.

Como electrodos de trabajo se han utilizado un electrodo de disco de platino ( $A = 0.020 \text{ cm}^2$ ), y un electrodo de carbón glassy o vitrificado ( $A = 0.070 \text{ cm}^2$ ), según el caso. Cada uno de ellos fue pulido previamente a su uso, utilizando para ello pasta de diamante de  $1 \mu\text{m}$  (Buehler) o/y una suspensión de alúmina de  $0.05 \mu\text{m}$  en agua, y aclarados con agua desionizada. El electrodo auxiliar ha sido un hilo de platino y el de referencia un electrodo de calomelanos saturado (SCE).

Las medidas electroquímicas se realizaron en acetonitrilo, diclorometano y THF previamente secados y destilados en atmósfera de argón.

Los estudios de determinación de peróxido de hidrógeno y de glucosa, se realizaron en el Departamento de Ingeniería Química Industrial de la ETSII de la Universidad Politécnica de Madrid. Las medidas electroquímicas se realizaron usando un Ecochemie BV AutolaB PGSTAT 12.

Todos los experimentos se realizaron  $20\text{-}21 \text{ }^\circ\text{C}$  en una celda de tres electrodos. Como electrodo de trabajo se ha utilizado un electrodo de disco de platino de  $3 \text{ mm}$  de diámetro. El electrodo auxiliar has sido un hilo de Pt, y el de referencia un electrodo de calomelanos saturado (SCE). Para algunas de las medidas, se utilizó un electrodo rotatorio Metrom 628-10.

Las medidas de amperometría se realizaron en una solución tampón de fosfato  $0.1 \text{ M}$  con KCl  $0.1 \text{ M}$  (pH 7.0). En la determinación de peróxido de hidrógeno, todas las soluciones se desoxigenaron burbujeando al menos durante

15 minutos con nitrógeno de alta pureza. Las disoluciones para la determinación de glucosa se saturaron con aire.

#### *Preparación del electrodo:*

El electrodo de Pt fue pulido previamente a su uso, utilizando para ello una suspensión de polvo de alúmina de 0.1  $\mu\text{m}$  en agua, y aclarados con agua desionizada en un baño de ultrasonido. La superficie del electrodo fue acondicionada ciclando entre los límites de evolución del hidrógeno y del oxígeno en una disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M hasta obtener ciclovoltamogramas bien definidos, y posteriormente el electrodo se aclara con agua desionizada.

A continuación, la modificación de la superficie de los electrodos con el copolímero (13) se llevo a cabo a potencial controlado de +0.9 V (vs SCE) de una disolución de electrolito fondo hexafluorofosfato de tetrabutilamonio 0.1 M en diclorometano, conteniendo las especies redox activas (ferroceno) en concentración 1mM. Una vez modificados los electrodos, se sacan de la disolución de electrolito fondo y se aclaran con diclorometano.

#### *Inmovilización de la Enzima*

El sensor glucosa fue preparado por entrecruzamiento usando un grupo bifuncional. La inmovilización se llevo a cabo mezclando 5  $\mu\text{l}$  de solución de enzima glucosa oxidasa (10 mg/ml) y 5  $\mu\text{l}$  de solución BSA, en una disolución tampón de fosfato 0.1 M (pH = 7.0), y 5  $\mu\text{l}$  de glutaraldehído al 25% y aplicando esta mezcla a la superficie del electrodo modificada con el copolímero. El electrodo preparado con la enzima se dejo secar al aire, y se aclaró con solución tampón.

Los electrodos modificados con el copolímero y con la enzima, se guardan a temperatura ambiente y a 4°C respectivamente cuando no se utilizan.

La superficie de recubrimiento  $\Gamma$ , de la película de (13) en el electrodo, se determinó por integración del área bajo la curva de las ondas CV.

### Productos Comerciales

**Aldrich:**  $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}=\text{CH}_2$ ; n-butillitio (1.6 y 2.5 M en hexano), tolueno, tetraalilsilano, 97%  $(\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2)_4\text{Si}$ , 1,3,5,7,9,11,13,15-Octakis(dimetilsililoxi)pentaciclo octa-siloxano ú octakis(dimetilsililoxi)silsesquioxano, 97 %.

### ABCR (Petrarch Systems):

diviniltetrametildisiloxano Pt(0) (3-3.5%) en xileno, 1,3,5,7-tetrametilciclotetrasiloxano.

**Fluka:** dicitropentadieno,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ ; diclorometilvinilsilano,  $\text{Cl}_2\text{CH}_2\text{SiCH}=\text{CH}_2$ ; dímero ciclopentdienildicarbonilhierro,  $\text{Fp}_2$ ; sílice (0.063-0.200 mm mesh ASTM); sílice silanizada (0.063-0.200 mm, 70-230 mesh ASTM); acetona- $\text{d}_6$ , copolímero poli(metilhidrosiloxano)(25-30%)poli(dimetilsiloxano)(70-75%), poli(metilhidrosiloxano), 1,1,3,3,-tetrametildisiloxano.

**Scharlau:** acetonitrilo para síntesis.

**SdS:** diclorometano para síntesis; xileno puro para análisis,  $\phi$ -CH<sub>3</sub>; tetrahidrofurano para análisis, diclorometano, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; cloroformo-d, CDCl<sub>3</sub>; benceno-d<sub>6</sub>.

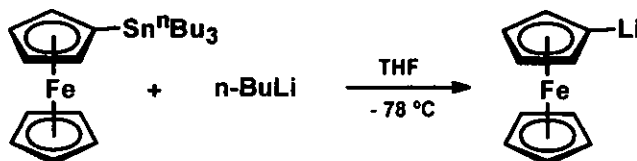
**Strem Chemicals:** pentacarbonilo de hierro, Fe(CO)<sub>5</sub>.

**Panréac:** yodo sublimado, I<sub>2</sub>; mercurio, Hg<sup>0</sup>; sodio metálico, Na<sup>0</sup>.

## Productos Sintetizados

### *Síntesis de monolitioferroceno*

-Transmetalación entre tributilestannilferroceno y *n*-butillitio



En un matraz de 3 bocas de 500 ml de capacidad, provisto de refrigerante de reflujo y embudo de presión compensada, se añaden 100 ml de una mezcla al 50 % de THF/hexano, donde se disuelven 9 g (48.4 mmol) de ferroceno. Una vez disuelto se lleva la temperatura del baño a 0°C.

A continuación, se añaden 58 ml de *t*-BuLi, 1.7 M en pentano (98.6 mmol) bajo presión de argón. Se observa un cambio de color, de naranja intenso a rojo bermellón.

Se deja en agitación 45 minutos a temperatura de 0°C. Transcurrido este tiempo y a esa misma temperatura se incorporan 20 ml de *n*-Bu<sub>3</sub>SnCl (72 mmol) recién destilado, en un lapso de 20 minutos. La disolución resultante se mantiene una hora en baño de hielo y otra hora a temperatura ambiente con agitación.

Poteriormente, la disolución se trata con 50 ml de una disolución de NaOH 2 M, con el fin de hidrolizar el exceso de *n*-BuLi, tornándose la misma de color rojizo. Se hace una extracción con éter, y se seca la fase orgánica con MgSO<sub>4</sub>.

Se filtra la disolución bajo presión de argón, y se evapora el disolvente a presión reducida, se obtiene un aceite rojo oscuro. Dicho aceite es una mezcla del mono y del bis(tributil)estaño ferroceno FcSnBu<sub>3</sub>, que se separan por destilación a presión de 0.05 mm Hg y a una temperatura de 140 °C, obteniéndose un aceite incoloro.

Enseguida, en un matraz de 500 ml de capacidad, provisto de barra de agitación y refrigerante de reflujo, se disuelven 10 g ( 21 moles) de FcSnBu<sub>3</sub> en 25 ml de THF. Esta disolución se enfría hasta alcanzar -78 °C, a continuación se comienza a añadir 13 ml de *n*-BuLi (1.6 M en hexano, 21 mmol) y se mantiene la temperatura a -78 °C durante 90 minutos más, después de finalizar la adición. El producto así preparado se utiliza in-situ para posteriores síntesis.





Reunido el tribunal que suscribe en el día  
de la fecha, acordó calificar la presente Tesis  
doctoral con Notable con honores

MADRID 21 de Enero 2003