

UCH-FC  
MAG-Q  
382ps  
r.1



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACION DE  
CICLOTRIFOSFACENOS FUNCIONALIZADOS CON  
GRUPOS SILILOS  
Y SU INCORPORACION DE FRAGMENTOS  
ORGANOMETALICOS.**

Tesis

Entregada a la

Universidad de Chile

En cumplimiento parcial de los requisitos

Para optar al grado de

Magíster en Química

Por

Víctor Daniel Bravo Arancibia



Director de Tesis: Dr. Carlos Díaz Valenzuela, Universidad de Chile, Chile

2007

**FACULTAD DE CIENCIAS**  
**UNIVERSIDAD DE CHILE**  
**INFORME DE APROBACION**  
**TESIS DE MAGISTER**

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Magíster presentada por el candidato.

**Víctor Daniel Bravo Arancibia**

Ha sido aprobada por la comisión de evaluación de la tesis como requisito para optar al grado de Magíster en Química, en el examen de Defensa de Tesis rendido el día 02 de Marzo de 2007.

**Director de Tesis:**

Dr. Carlos Díaz Valenzuela



**Comisión de Evaluación de la Tesis**

Dr. Jaime Retuert De la Torre (Q.E.P.D)

Dr. Nicolás Yutronic Sáez

Dr. Mehrdad Yazdani Pedram







Victor Daniel Bravo Arancibia; nacido en Santiago el 27 de noviembre de 1967, hijo de Guillermina Arancibia y Williams Bravo; sus estudios secundarios fueron realizados en Liceo de Aplicación, en tanto sus estudios superiores fueron realizados en la Universidad Tecnológica Metropolitana donde obtuvo el título de Químico Laboratorista (1993, con distinción); contrajo matrimonio el 17 de septiembre de 1994, con Sandra Cáceres de la misma carrera; en 1997 realiza un Post-grado en Ingeniería de Calidad en la Universidad de Santiago; en el año 2004 integra junto a su esposa, el programa de Post-grado de Magíster en Química en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile.

## AGRADECIMIENTOS

- A mi director de tesis Dr. Carlos Díaz Valenzuela, por su dedicación permanente y en el fortalecimiento de los conocimientos científicos que forman parte de las bases fundamentales de este trabajo.

Agradezco la formación que me ha brindado, su guía, y en forma muy especial su amistad.

- A los integrantes de mi Comisión de Evaluación: Dr. Nicolás Yutronic, Dr. P. Yazdani, Dr. Jaime Retuert (Q.E.P.D) y Dra. Cecilia Rojas directora de Post-Grado de ésta facultad.
- Un especial agradecimiento al Dr. Jaime Retuert (Q.E.P.D), por sus valiosos aportes mientras estuvo con nosotros, principalmente en los fundamentos específicos de este trabajo, en lo que respecta a la caracterización y desviaciones de resultados logrados.
- Finalmente agradezco a todos los compañeros de laboratorio que de un modo u otro, compartieron tanto su amistad como su conocimiento, en especial a Soraya López, Karin Brown y Luis Zúñiga.



## RESUMEN

Debido a la demanda creciente de nuevos materiales se hace necesario desarrollar nuevos tipos de polímeros y oligómeros que combinen propiedades físicas y químicas novedosas y que a la vez puedan servir de precursores de un nuevo tipo de materiales, los nanomateriales.

En este sentido, los ciclotrifosfacenos que consisten en ciclos con unidades alternadas de átomos de fósforo y nitrógeno y con fórmula general  $N_3P_3X_6$ , presentan un interés creciente. No obstante esto, la literatura muestra relativamente pocos métodos de preparación de derivados organosililados. Por otra parte la utilización de estos triorganosililados, en la formación de materiales nanoestructurados es un campo aun poco explorado. En este contexto, la presente tesis pretende preparar una serie de triorganosililados, la incorporación a ellos, de fragmentos organometálicos y la posible formación de nanoestructuras metálicas a partir de su pirólisis. Esta tesis se realizará a través de los siguientes objetivos específicos:

1).-Síntesis y caracterización de los trimeros de ciclotrifosfacenos funcionalizados con ligantes sililos, del tipo:

- $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_6$
- $N_3P_3 [NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3 [NH(CH_3)(CH_2)_2CN]_3$
- $N_3P_3 [NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3 [OC_6H_4(CH_2)CN]_3$



2).- Síntesis y caracterización de sus derivados organometálicos

- $N_3P_3 [NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3 [NH(CH_3)(CH_2)_3CN \bullet TiClCp_2(PF_6)]_3$
- $N_3P_3 [NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3 [OC_6H_4(CH_2)CN \bullet TiClCp_2(PF_6)]_3$

3).- Estudio de las pirólisis en aire y caracterización de productos.

Se espera que estos compuestos puedan ser preparados convenientemente usando métodos de síntesis convencionales, caracterizados por técnicas usuales y que la pirólisis bajo aire, de lugar a la formación de materiales nanoestructurados conteniendo silicio y titanio.



## ABSTRACT

Due to the increasing demand of new materials it's necessary to develop new polymers and oligomers type that combining both the physical and chemical advantageous properties can serve as a new type of materials, the nanomaterials.

In this context, the cyclotriphosphazenes, cyclic molecules containing alternating nitrogen and phosphorus atoms of general formula  $N_3P_3X_6$  presents an increasing interest. However relatively few routes to the obtention of silicon containing derivatives have been reported. On the other hand the formation of nanostructured materials from triorganosililated compounds is an unexplored field. Then the aim of the present thesis is the preparation and characterization of a series of triorganophosphazene sililated compounds, their incorporation of organometallic derivatives and their formation of metallic nanostructures from the pyrolysis of the precursors. The thesis involves the following subjects:

### 1.- Synthesis and characterization of the cyclotriphosphazenes:

- $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_6$
- $N_3P_3 [NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3 [NH(CH_3)(CH_2)_2CN]_3$
- $N_3P_3 [NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3 [OC_6H_4(CH_2)CN]_3$



2.- Synthesis and characterization of the organometallic derivatives:

- $N_3P_3 [NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[NH(CH_3)(CH_2)_3CN \bullet TiClCp_2]_3$
- $N_3P_3 [NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[OC_6H_4(CH_2)CN \bullet TiClCp_2]_3$

3.- Study of the pyrolysis and characterization the products.

It is expected that the silylated derivatives of cyclotriphosphazenes and their organometallic derivatives can be prepared conveniently and their pyrolysis affords metallic nanostructured materials containing silicon and titanium.

## INDICE DE MATERIAS

	<b>Página</b>
<b>1. INTRODUCCION</b>	<b>1</b>
1.1 Polifosfacenos	1
1.2 Hexaclorociclotrifosfaceno	3
1.3 Química de coordinación de los derivados del $N_3P_3Cl_6$	9
1.4 Ciclotrifosfacenos con silicio	7
1.5 Nanomateriales	9
1.6 Hipótesis	10
1.7 Objetivos Especificos	11
<b>2.0 PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>12</b>
2.1 Reactivos	12
2.2 Condiciones Generales de Reacción	14
2.3 Técnicas Instrumentales	15
2.4 Procedimiento Experimentales	18
2.4.1 Síntesis y caracterización de los trímeros de ciclotrifosfacenos funcionalizados con ligantes sililos.	18
2.4.1.1 Síntesis $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_6$	18
2.4.1.2 Síntesis $N_3P_3 [NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[N(CH_3)(CH_2)_2CN]_3$	20
2.4.1.3 Síntesis $N_3P_3 [NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[OC_6H_4(CH_2)CN]_3$	22

2.4.2	Síntesis y caracterización de sus derivados organometálicos	24
2.4.2.1	Síntesis $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[N(CH_3)(CH_2)_2CN \bullet TiCp_2Cl(PF_6)]$	24
2.4.2.2	Síntesis $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[OC_6H_4(CH_2)CN] \bullet TiCp_2Cl(PF_6)$	26
2.4.2.3	Síntesis $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3$ $[N(CH_3)(CH_2)_2CN \bullet CpFe(dppe)]_3$	28
2.4.2.4	Síntesis $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[OC_6H_4(CH_2)CN \bullet CpFe(dppe)]_3$	29
2.4.2.5	Síntesis $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[N(CH_3)(CH_2)_2CN] \bullet W(CO)_5]_3$	30
2.4.2.6	Síntesis $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[OC_6H_4(CH_2)CN \bullet W(CO)_5]_3$	33
<b>3.0</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSION</b>	<b>36</b>
3.1	Síntesis y Caracterización de los trímeros de ciclotrifosfacenos funcionalizados con ligantes sililos.	36
3.1.1	Síntesis $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_6$	36
3.1.2	Síntesis $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[N(CH_3)(CH_2)_2CN]_3$	37
3.1.3	Síntesis $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[OC_6H_4(CH_2)CN]_3$	38
3.2	Síntesis y Caracterización de sus derivados organometálicos.	39
3.2.1	Síntesis $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[N(CH_3)(CH_2)_2CN \bullet TiCp_2Cl(PF_6)]$	39
3.2.2	Síntesis $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[OC_6H_4(CH_2)CN] \bullet TiCp_2Cl(PF_6)$	40
3.2.3	Síntesis $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[N(CH_3)(CH_2)_2CN] \bullet W(CO)_5]_3$	41
3.2.4	Síntesis $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[OC_6H_4(CH_2)CN \bullet W(CO)_5]_3$	43

3.3	Estudio de las pirólisis en aire y caracterización de productos.	45
3.3.1	Pirólisis $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_6$	45
3.3.2	Pirólisis $N_3P_3 [NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3 [N(CH_3)(CH_2)_2CN]_3$	47
3.3.3	Pirólisis $N_3P_3 [NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3 [OC_6H_4(CH_2)CN]_3$	49
3.4	Estudio de las pirólisis en aire de los derivados organometálicos	51
3.4.1	Pirólisis $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[NCH_3(CH_2)_2CN \bullet TiCp_2Cl(PF_6)]$	51
3.4.2	Pirólisis $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[OC_6H_4(CH_2)CN \bullet TiCp_2Cl(PF_6)]$	53
3.4.3	Pirólisis $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3 [NCH_3(CH_2)_2CN \bullet W(CO)_5]_3$	55
3.4.4	Pirólisis $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[OC_6H_4(CH_2)CN \bullet W(CO)_5]_3$	57
3.5	Posible mecanismo de formación de las nanoestructuras metálicas	60
3.6	Formación de nanotubos	66
4.0	<b>CONCLUSIONES</b>	67
5.0	<b>ANEXOS</b>	69
6.0	<b>BIBLIOGRAFIA</b>	99

## INDICES DE TABLAS

		<b>Página</b>
1.	Reactivos empleados.	12
2.	Solventes empleados.	13
3.	Equipos empleados en la caracterización	15
4.	Análisis Elemental de $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_6$	19
5.	Caracterización por RMN de $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_6$	19
6.	Caracterización por IR de $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_6$	19
7.	Análisis Elemental de $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[N(CH_3)(CH_2)_2CN]_3$	21
8.	Caracterización por RMN de $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[N(CH_3)(CH_2)_2CN]_3$	21
9.	Caracterización por IR de $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[N(CH_3)(CH_2)_2CN]_3$	21
10.	Análisis Elemental de $[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[OC_6H_4(CH_2)CN]_3$	23
11.	Caracterización por RMN de $[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[OC_6H_4(CH_2)CN]_3$	23
12.	Caracterización por IR de $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[OC_6H_4(CH_2)CN]_3$	23
13.	Análisis Elemental de T1: $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[N(CH_3)(CH_2)_2CN \bullet TiCp_2Cl(PF_6)]_3$	25
14.	Análisis Elemental de T2: $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[N(CH_3)(CH_2)_2CN \bullet TiCp_2Cl(PF_6)]_3$	25
15.	Caracterización por RMN de T1: $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[N(CH_3)(CH_2)_2CN \bullet TiCp_2Cl(PF_6)]_3$	25
16.	Caracterización por RMN de T2: $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[N(CH_3)(CH_2)_2CN \bullet TiCp_2Cl(PF_6)]_3$	25
17.	Caracterización por IR de T1: $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[N(CH_3)(CH_2)_2CN \bullet TiCp_2Cl(PF_6)]_3$	25
18.	Análisis Elemental de: $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[OC_6H_4(CH_2)CN] \bullet TiCp_2Cl(PF_6)]_3$	26

19.	Caracterización por RMN de: N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> [NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si(OEt) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> [OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> )CN]•TiCp <sub>2</sub> Cl(PF <sub>6</sub> ) <sub>3</sub>	26
20.	Caracterización por IR de: N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> [NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si(OEt) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> [OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> )CN]•TiCp <sub>2</sub> Cl(PF <sub>6</sub> ) <sub>3</sub>	27
21.	Análisis Elemental de sintetizado por el método A: N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> [NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si(OEt) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> [N(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN] •W(CO) <sub>5</sub> ] <sub>3</sub>	31
22.	Caracterización por IR sintetizado por el método A de: N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> [NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si(OEt) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> [N(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN] •W(CO) <sub>5</sub> ] <sub>3</sub>	31
23.	Análisis Elemental del producto sintetizado por el método B: N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> [NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si(OEt) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> [OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> )CN • W(CO) <sub>5</sub> ] <sub>3</sub>	43
24.	Caracterización por IR del producto sintetizado por el método B: N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> [NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si(OEt) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> [OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> )CN • W(CO) <sub>5</sub> ] <sub>3</sub>	43

## INDICES DE FIGURAS

		Página
1.	Formula general de los Fosfacenos	1
2.	Obtención del polidiclorofosfaceno	2
3.	Modelos de Fosfacenos cíclicos	3
4.	Reacciones de Sustitución de los átomos de Cl en $N_3P_3Cl_6$	4
5.	Reacción de formación de derivados $N_3P_3(OR)_nCl_{6-n}$	5
6.	Coordinación de ciclofosfacenos con metales de transición	6
7.	Reacciones de ciclotrifosfacenos con agentes organometálicos	8
8.	Hexaclorociclotrifosfaceno parcialmente funcionalizado con grupo organosil derivados del tipo $N_3P_3Cl_4RCH_2SiMe_3$	8
9.	Pentafenoxiciclotrifosfacenos del tipo $N_3P_3(PhO)_4NH(CH_2)_3SiR_3$	9
10.	Reacción de formación de hexa-aminopropiltriatoxisilano de ciclotrifosfaceno	18
11.	Reacción de formación de bencilciano-aminopropiltriatoxisilano de ciclotrifosfaceno.	23
12.	Sistema para la Irradiación de $W(CO)_6$ y síntesis de $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[N(CH_3)(CH_2)_2CN \bullet W(CO)_5]_3$	30
13.	SEM (a) , EDAX(b) , TEM (c) y espectro infrarrojo (d) del producto pirolítico de $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_6$	46
14.	SEM de los productos pirolíticos de $N_3P_3 [NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3 [N(CH_3)(CH_2)_2CN]_3$ (a) a 800 °C , (b) a 1000 °C y EDAX(c) e IR(d) del producto a 800 °C.	48

15.	SEM(a), EDAX(b), TEM(c) e IR(d) del producto pirolítico de $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[OC_6H_4(CH_2)CN]_3$	50
16.	SEM(a), EDAX(b), RX(c) y TEM(d) del producto pirolítico de $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[N(CH_3)(CH_2)_2CN \bullet TiCp_2Cl(PF_6)]_3$	52
17.	SEM (a), EDAX (B), RDX (c) y TEM del producto pirolítico de $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[OC_6H_4(CH_2)CN \bullet TiCp_2Cl(PF_6)]_3$	54
18.	SEM (a), EDAX (b) y TEM (c) del producto pirolítico de $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[N(CH_3)(CH_2)_2CN \bullet W(CO)_5]_3$ $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[OC_6H_4(CH_2)CN \bullet W(CO)_5]_3$	56
19.	SEM de los productos de pirólisis de $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[OC_6H_4(CH_2)CN \bullet W(CO)_5]_3$ obtenidos por el método A (a), método B (b) , EDAX (c) y TEM , método B (d) y método A (e) .	58
20.	Representación esquemática de la composición de la composición probable de los nanotubos sintetizados.	59
21.	TGA en aire de $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_6$	60
22.	TGA en nitrógeno de $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_6$	62
23.	DSC en aire de $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_6$	63
24.	DSC en nitrógeno de $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_6$	64
25.	Modelo para la estabilización de nanopartículas	65



## ANEXOS

		Página
1.	Espectro NMR $^1\text{H}$ $\text{N}_3\text{P}_3[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{Oet})_3]_6$	79
2.	Espectro NMR $^1\text{H}$ $\text{N}_3\text{P}_3[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{Oet})_3]_3[\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{CN}]_3$	80
3.	Espectro NMR $^1\text{H}$ $\text{N}_3\text{P}_3[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{Oet})_3]_3[\text{OC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)\text{CN}]_3$	81
4.	Espectro NMR $^1\text{H}$ $\text{N}_3\text{P}_3[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{Oet})_3]_3[\text{NCH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CN}\bullet\text{TiCp}_2\text{Cl}(\text{PF}_6)]_3$	82
5.	Espectro NMR $^1\text{H}$ $\text{N}_3\text{P}_3[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{Oet})_3]_3[\text{OC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)\text{CN}]\bullet\text{TiCp}_2\text{Cl}(\text{PF}_6)]_3$	83
6.	Espectro NMR $^1\text{H}$ $\text{N}_3\text{P}_3[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{Oet})_3]_3[\text{NCH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CN}]\bullet\text{W}(\text{CO})_5]_3$	84
7.	Espectro NMR $^1\text{H}$ $\text{N}_3\text{P}_3[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{Oet})_3]_3[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)\text{CN}\bullet\text{W}(\text{CO})_5]_3$	85
8.	Espectro IR $\text{N}_3\text{P}_3[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{Oet})_3]_6$	87
9.	Espectro IR $\text{N}_3\text{P}_3[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{Oet})_3]_3[\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{CN}]_3$	88
10.	Espectro IR $\text{N}_3\text{P}_3[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{Oet})_3]_3[\text{OC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)\text{CN}]_3$	89
11.	Espectro IR $\text{N}_3\text{P}_3[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{Oet})_3]_3[\text{NCH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CN}\bullet\text{TiCp}_2\text{Cl}(\text{PF}_6)]_3$	90
12.	Espectro IR $\text{N}_3\text{P}_3[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{Oet})_3]_3[\text{OC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)\text{CN}]\bullet\text{TiCp}_2\text{Cl}(\text{PF}_6)]_3$	91
13.	Espectro IR $\text{N}_3\text{P}_3[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{Oet})_3]_3[\text{NCH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CN}]\bullet\text{W}(\text{CO})_5]_3$	92
14.	Espectro IR $\text{N}_3\text{P}_3[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{Oet})_3]_3[\text{OC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)\text{CN}\bullet\text{W}(\text{CO})_5]_3$	93
15.	Espectro IR Pirolizado $\text{N}_3\text{P}_3[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{Oet})_3]_6$	95
16.	Espectro IR Pirolizado $\text{N}_3\text{P}_3[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{Oet})_3]_3[\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{CN}]_3$	96
17.	Espectro IR Pirolizado $\text{N}_3\text{P}_3[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{Oet})_3]_3[\text{OC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)\text{CN}]_3$	97

18.	Espectro IR Pírolizado N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> [NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si(OEt) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> [NCH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN•TiCp <sub>2</sub> Cl(PF <sub>6</sub> )] <sub>3</sub>	98
19.	Espectro IR Pírolizado N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> [NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si(OEt) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> [OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> )CN]•TiCp <sub>2</sub> Cl(PF <sub>6</sub> ) <sub>3</sub>	99
20.	Espectro IR Pírolizado N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> [NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si(OEt) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> [NCH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN]•W(CO) <sub>5</sub> <sub>3</sub>	100
21.	Espectro IR Pírolizado N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> [NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si(OEt) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> [OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> )CN]•W(CO) <sub>5</sub> <sub>3</sub>	101
22.	RDX N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> [NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si(OEt) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub>	103
23.	DRX N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> [NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si(OEt) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> [N(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN] <sub>3</sub>	104
24.	RDX N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> [NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si(OEt) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> [OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> )CN] <sub>3</sub>	105
25.	RDX N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> [NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si(OEt) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> [NCH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN]•W(CO) <sub>5</sub> <sub>3</sub>	106
26.	RDX N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> [NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si(OEt) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> [OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> )CN]•W(CO) <sub>5</sub> <sub>3</sub>	107

## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>Abreviatura</b>	<b>Significado</b>
IR	Espectroscopia Infrarroja
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
Ppm	Partes por millón
DSC	Análisis Calorimétrico Diferencial
Tg	Temperatura de transición vítrea
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
RX	Espectroscopia de Rayos X
Cp	Ciclopentadienilo
Dppe	Difenilfosfina
Bu	Butil
Et	Etilo
CDCl <sub>3</sub>	Cloroformo Deuterado

## 1.- INTRODUCCIÓN

### 1.1. Polifosfacenos

Los Fosfacenos son moléculas inorgánicas que contienen nitrógeno y fósforo formando estructuras cíclicas o lineales del tipo  $-[N=P(X \text{ ó } R)_2]_n-$ <sup>[1]</sup>

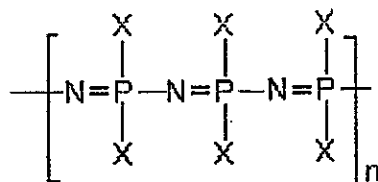
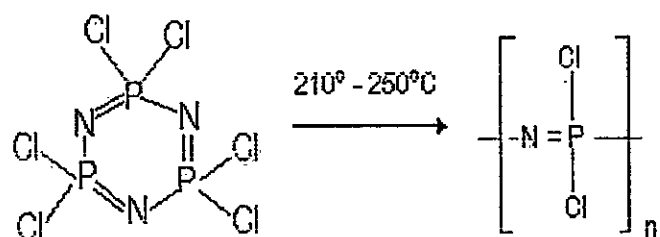


Figura 1: Formula general de los Fosfacenos.

El derivado más simple, donde  $n=3$  y  $X=Cl$ ;  $N_3P_3Cl_6$  fue descubierto en 1834 por Liebig<sup>[2]</sup> y Rose<sup>[3]</sup>, y posteriormente en 1965 Allcock<sup>[4a]</sup> mostró que este ciclo es un importante precursor del polímero  $[N=PCl_2]_n-$ , cuyos derivados orgánicos han encontrado importantes aplicaciones debido a sus propiedades elastoméricas, anticombustibles, resistentes a la temperatura, como materiales biomédicos, etc. Son importantes también las propiedades de inclusión que poseen algunos derivados de tipo  $N_3P_3(OR)_6$ , cuyas estructuras presentan en estado sólido canales a través de redes tridimensionales<sup>[4b]</sup>.

Para obtener el poly(diclorofosfaceno)  $(N=PCl_2)_n$  lineal soluble, se han planteado varias rutas de síntesis dentro de las cuales la mas común es la polimerización térmica a 250°C con apertura del anillo del hexaclorociclotrifosfaceno  $(N=PCl_2)_3$ .



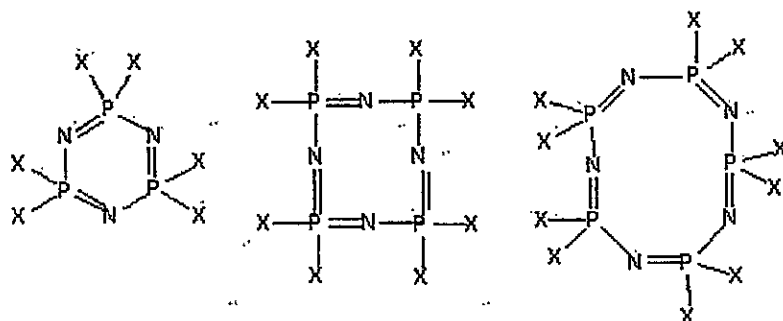
**Figura 2:** Obtención del Polidiclorofosfaceno

Sin embargo, el polidiclorofosfaceno obtenido de esta forma permaneció como una curiosidad química de laboratorio, debido a su inestabilidad hidrolítica y a su insolubilidad. Para evitar reacciones de entrecruzamiento es necesario una adecuada selección de tiempo y temperatura de reacción.

Alrededor de los años 1960 Allcock, Kugel y Vallan<sup>[5]</sup> mostraron que un material soluble puede ser obtenido por pirólisis controlada del  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ , el cual a su vez puede ser fácilmente convertido en derivados orgánicos del tipo  $[\text{N}=\text{P}(\text{OR})]_n$ - por reacción con alcoholatos.

La sustitución de los átomos de Cl en los enlaces P-Cl por reactivos organometálicos da lugar a polímeros con propiedades químicas similares a los alcoxi derivados, pero con propiedades físicas que dependen del sustituyente R.

Una aproximación al estudio de los sistemas poliméricos complejos ha sido el uso de moléculas cíclicas pequeñas tales como:  $\text{N}_3\text{P}_3\text{X}_6$ ,  $\text{N}_4\text{P}_4\text{X}_8$  y  $\text{N}_5\text{P}_5\text{X}_{10}$  (figura N° 3) y sus derivados, los cuales son excelentes modelos de reacciones exploratorias que pueden ser aplicadas posteriormente en los polímeros más complejos<sup>[6]</sup>.



**Figura 3:** Modelos de Fosfacenos cíclicos

### 1.2.- $N_3P_3Cl_6$

Ciclofosfacenos son una familia importante de sistemas con anillo inorgánico que tradicionalmente han llamado la atención por las siguientes razones.

- a).- La substitución de enlaces P-X en  $[NPX_2]_n$  ( $X = Cl$  o  $F$ ;  $n = 3$  o  $4$ ) por muchos reactivos nucleofílicos han sido estudiados en detalle para sintetizar una variedad de organociclofosfacenos que contienen enlaces exocíclicos de P-N, P-O, P-S o P-C.
- b).- Una segunda razón de interés de éste sistema de compuestos es la relación estrecha que existe entre éstos sistemas de anillos con el alto peso molecular de los polifosfacenos. Estos últimos normalmente son obtenidos por apertura de anillos de los trímeros respectivos.
- c).- Una tercera razón de interés de la química de los ciclofosfacenos que era conocida, pero que ha recibido sólo atención los recientes años, es la capacidad de éstos anillos para competir en la coordinación con metales de transición.

De los modelos cíclicos utilizados, el más conocido y estudiado es el  $N_3P_3Cl_6$ . (hexaclorociclotrifosfaceno) descubierto por los años 1800, pero no es sino hasta el año 1950 en que se comienza su estudio sistemático.

Este puede ser preparado por reacción de  $\text{PCl}_5$  con  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (ó  $\text{NH}_3$ ) en estado sólido, sin embargo, el producto contiene una mezcla de ciclos los cuales deben purificarse. Actualmente se expende un producto comercial bastante puro.

Los estudios principales de reactividad involucran sustituciones nucleofílicas en las posiciones que ocupan los átomos de Cl

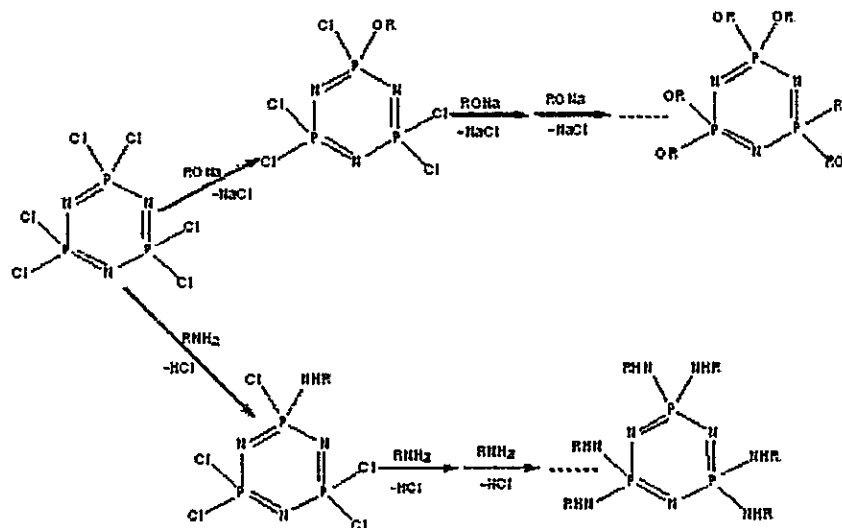


Figura 4: Reacciones de Sustitución de los átomos de Cl en  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$

El método para la obtención de los derivados  $\text{N}_3\text{P}_3(\text{OR})_n\text{Cl}_{6-n}$ , usando alcoholatos de sodio ha sido extensamente usado, especialmente por Allcock, su descubridor, siendo esta metodología de trabajo engorrosa, y dando en muchos casos rendimientos bajos y con mezclas de difícil separación<sup>[4a]</sup>.

Un nuevo método que ha sido publicado recientemente, supera las desventajas del método anterior. Este consiste en la reacción de  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$  con derivados fenólicos<sup>[7]</sup> del

tipo HO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-X usando acetona como disolvente y K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como el reactivo que captura al HCl.

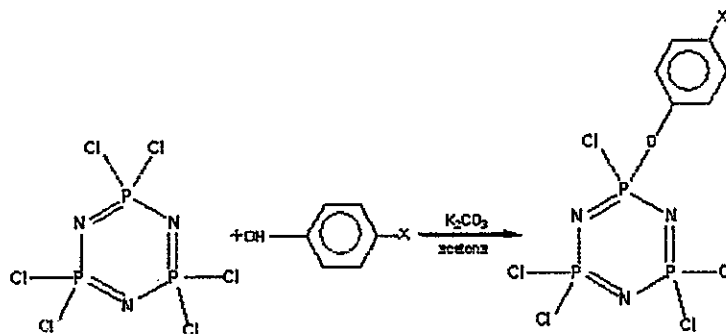


Figura 5: Reacción de formación de derivados N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>(OR)<sub>n</sub>Cl<sub>6-n</sub>

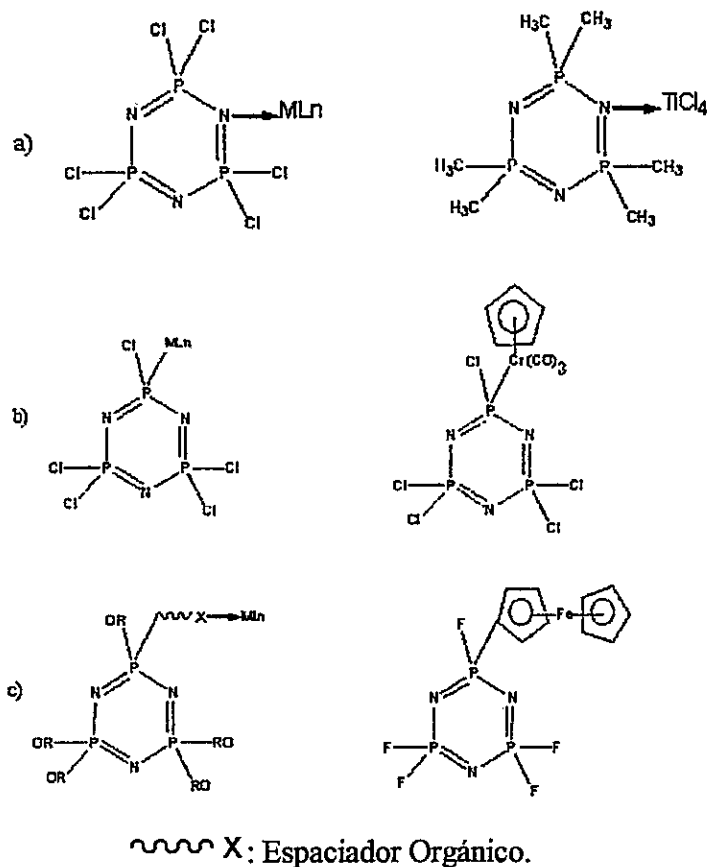
### 1.3.- Química de Coordinación de los Derivados del N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>

La posibilidad de usar derivados del Hexaclorociclotrifosfaceno como ligandos ha atraído la atención de muchos investigadores en esta área. Este interés se debe en parte a que, en general, estos derivados ofrecen a lo menos tres formas de coordinación con metales de transición [8,9].

- a) Coordinación a través del átomo de nitrógeno del anillo.
- b) Coordinación a través del átomo de fósforo, formando enlaces covalentes M-P.
- c) Coordinación a través de un átomo dador ubicado en un grupo espaciador unido al P del anillo.

Algunos ejemplos representativos de estas coordinaciones se muestran en la figura N°6.





**Figura 6: Coordinación de Ciclofosfacenos con metales de transición.**

En la coordinación tipo a, el átomos de nitrógeno del esqueleto en estos anillos, pueden actuar como base de Lewis frente a ácidos de Lewis <sup>[9]</sup>. La basicidad de los átomos de nitrógeno del anillo puede ser reforzada por la presencia de un electrón disponible, proveniente de la salida de un sustituyente del fósforo. Sin embargo, se ha observado que la presencia de un electrón disponible no asegura que los ciclofosfacenos funcionen eficazmente como ligantes. Además se ha encontrado que aumentando el tamaño del anillo inorgánico, se refuerza la flexibilidad y permite una mayor y más eficaz interacción con los iones de metal de transición.

En la coordinación tipo b, el átomo de fósforo <sup>[9]</sup> del anillo ciclofosfaceno puede estar unido al metal en forma directa a través de un enlace covalente. Lo anterior se logra por la sustitución del halógeno por un nucleófilo del agente organometálico.

En la coordinación tipo c, que es la más usual, el grupo espaciador generalmente es un puente orgánico que debe contener en el extremo un átomo o grupo dador.

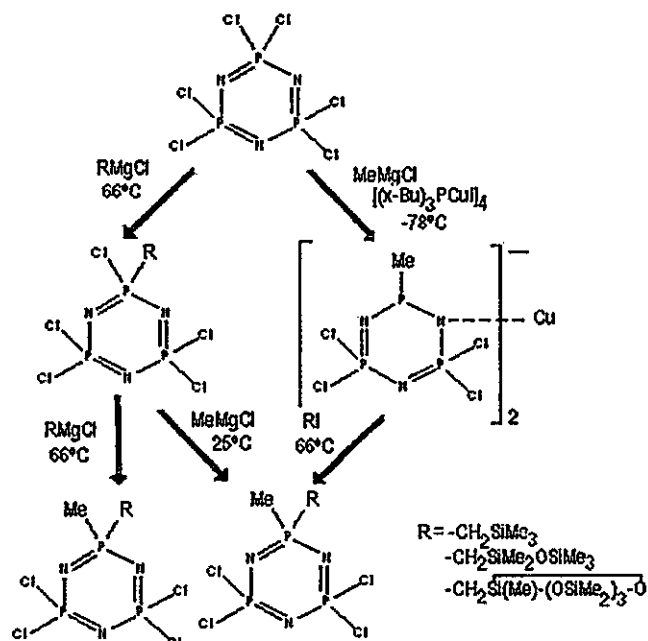
#### 1.4.- Ciclotrifosfacenos con Silicio <sup>[10-12]</sup>

De la serie  $N_3P_3(NR_2)_6$  o  $N_3P_3(OC_6H_4X)_6$  se conoce una gran cantidad de derivados con varios tipos de sustituyentes R y X, pero aquellos que contienen grupos silicios son escasos; Los primeros intentos de obtener ciclotrifosfacenos funcionalizados con grupos silicio datan del año 1985 los que fueron realizados por Allcock <sup>[10]</sup>, así las reacciones de  $(NPCl_2)_3$  con  $(OSiMe_2)_n$   $n = 3,4$ , no condujo al esperado ciclotrifosfaceno conteniendo  $(OSiMe_2)_n$ .

Posteriormente Allcock <sup>[11]</sup> en el año 1986, prepara el primer

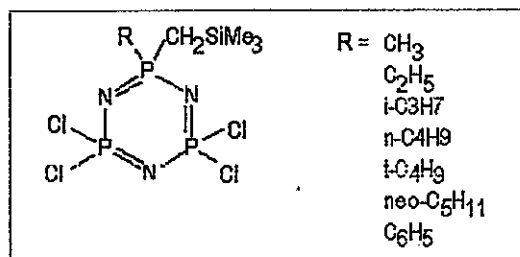
Ciclotrifosfaceno del tipo  $N_3P_3Cl_{6-n}R_n$  con

$R = \overbrace{-CH_2SiMe_3, -CH_2SiMe_2OSiMe_3} \text{ o } -CH_2SiMe-(OSiMe_2)_3-O$ , usando el esquema de reacción que se muestra en la fig.7.



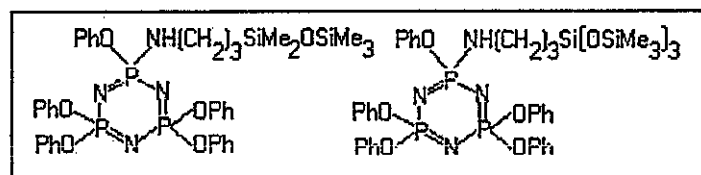
**Figura.7: Reacciones de ciclotrifosfacenos con agentes organometálicos**

En años posteriores, el mismo grupo de Allcock, preparó otros derivados del tipo mostrado en fig. 8 <sup>[11][12]</sup>



**Figura 8: Hexaclorociclotrifosfaceno parcialmente funcionalizado con grupos organosilil derivados del tipo  $N_3P_3Cl_4RCH_2SiMe_3$**

Derivados organosililados usando amino-sililos-derivados del tipo  $H_2NH(CH_2)_3SiMe_2OSiMe_3$  y  $H_2NH(CH_2)_3Si(OSiMe_3)_3$  fueron preparados también por Allcock, en los años 1990, <sup>[13]</sup> ver Fig.9



**Figura 9: Pentafenoxiclotrifosfacenos del tipo  $N_3P_3(PhO)_4NH(CH_2)_3SiR_3$**

De los estudios anteriores, llama la atención que no se han informado hexaderivados del tipo  $N_3P_3R_6$  siendo R= un grupo conteniendo silicio.

En esta tesis como objetivo general, se propone la síntesis y caracterización de una serie de derivados funcionalizados del  $N_3P_3Cl_6$  con grupos conteniendo silicio y grupos dadores, como también sus derivados organometálicos.

### 1.5. Nanomateriales

Las nanomateriales pueden ser definidos como aquellos con al menos una dimensión en el rango de la escala nanométrica, esto es en el rango 1-10nm; estos incluyen –entre otros- nanopartículas nanoclusters, nanonotubos, capas delgadas, etc. <sup>[14,15]</sup> La principal característica de este tipo de materiales es que ellos presentan propiedades diferentes a aquellas que exhibe el material en tres dimensiones (bulk). Existen dos métodos de preparación de este tipo de materiales: método físico y método químico. El método químico general consiste en la reducción de una sal metálica con un reductor adecuado en presencia de un agente estabilizante (detergentes, polímeros ligandos etc.) y usando un disolvente. Pocos métodos de obtención de nanopartículas en estado sólido han sido informados <sup>[16-18]</sup>. Una aproximación informada recientemente involucra la pirólisis en aire, de un derivado organometálico de un polifosfaceno. <sup>[19]</sup>

En este contexto, en esta tesis se propone también estudiar la formación de posibles nanoestructuras metálicas a partir de la pirólisis de los derivados sililados del hexaclorociclofosfaceno.

La realización de esta tesis involucra los objetivos específicos descritos más adelante.

### 1.6 Hipótesis

$N_3P_3Cl_6$  se podrá funcionalizar con grupos conteniendo silicio usando reacciones secuenciales de sustitución del tipo  $N_3P_3Cl_{6-n}[NH(CH_2)_3Si(OEt_3)]_n$ , los que a su vez podrán ser funcionalizados con ligandos conteniendo grupos dadores del tipo  $NH(CH_3)(CH_2)_3CN$  y  $HOC_6H_4(CH_2)CN$ .

Los derivados organometálicos del tipo:

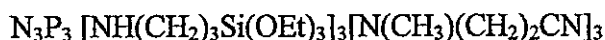
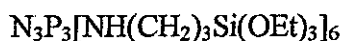
- $N_3P_3 [NH(CH_2)_3Si(OEt_3)]_3 [N(CH_3)(CH_2)_2CN \bullet TiCp_2Cl(PF_6)]_3$
- $N_3P_3 [NH(CH_2)_3Si(OEt_3)]_3 [OC_6H_4(CH_2)CN \bullet TiCp_2Cl(PF_6)]_3$

Podrán prepararse por una reacción directa de sustitución del trímico con el organometálico.

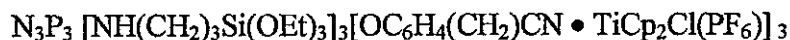
Al pirolizarse en aire los derivados organometálicos anteriores formaran nanoestructuras metálicas del tipo  $MxOy / SiO_2$  o  $M_xP_yO_z / SiO_2$

## 1.7 Objetivos Específicos

### 1.7.1 Síntesis y caracterización de los trimeros de ciclotrifosfacenos funcionalizados con ligantes sililos



### 1.7.2. Síntesis y caracterización de sus derivados organometálicos:



### 1.7.3. Estudio de las pirólisis en aire y caracterización de productos.

Se espera que estos compuestos puedan ser preparados convenientemente usando métodos de síntesis convencionales, caracterizados por técnicas usuales y que la pirólisis bajo aire, de lugar a la formación de materiales nanoestructurados conteniendo silicio y titanio.

## 2.- PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Reactivos

Hexaclorociclotrifosfaceno $N_3P_3Cl_6$	PM = 347,66 g/mol	Aldrich Chemistry
Cloruro de dicitopentadienilo titanio (IV) $Cp_2TiCl_2$	PM = 249,00 g/mol	Merck
Nitrilo de n-metil-b-alanina $NH(CH_3)(CH_2)_2CN$	PM = 84 g/mol	Aldrich Chemistry
Yoduro de Difencilfosfina de ciclopentadienilo de Fe(III) $CpFe(dppe)I$	PM = 432.35 g/mol	Sintetizado en Laboratorio
Hexa Carbonil Wolframio $W(CO)_6$	PM = 351.85 g/mol	Alfa Products
Hexafloroamonio Fósforo $NH_4PF_6$	PM = 163,00 g/mol	Sigma
4-hidroxi bencilcianuro $HOC_6H_4(CH_2)CN$	PM = 133,15 g/mol	Aldrich Chemistry
Carbonato de Potasio $K_2CO_3$	PM = 140,0 g/mol	Merck
Bromuro de Tetrabutilamonio $BrNBu_4$	PM = 322,3 g/mol	Fluka. Ag
Celite ( tierra de diatomeas)	-	Aldrich Chemistry
Trietilamina $N(CH_2CH_3)_3$	PM = 101.19 g/mol	Merck
Aminopropiltrietoxysilano $NH_2(CH_2)_3Si(OEt)_3$	PM = 221.37 g/mol	Aldrich

**Tabla 1:** Reactivos empleados.

## Solventes

Benceno $C_6H_6$	PM= 78,00 g/mol	Merck
Tolueno $C_6H_5(CH_3)$	PM= 92,14 g/mol	Merck
Diclorometano $CH_2Cl_2$	PM= 84,93 g/mol	Merck
<i>n</i> -Hexano $C_6H_{14}$	PM= 86,18 g/mol	Winkler
Éter Etilico $(CH_3-CH_2)_2O$	PM= 74,12 g/mol	Winkler
Metanol $CH_3OH$	PM= 32,04 g/mol	Aldrich Chemistry

**Tabla 2:** Solventes empleados.

Para las técnicas de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) se utilizó acetona deuterada, cloroformo deuterado ( $CDCl_3$ ).

Para las Espectroscopia Infrarroja se utilizó como medio de soporte para las pastillas, KBr p.a. (bromuro de potasio, PM= 119,01 g/mol, Merck).



## 2.2 Condiciones Generales de Reacción

Todas las reacciones fueron llevadas a cabo bajo atmósfera de  $N_2$ ; el  $K_2CO_3$  empleado en algunas reacciones, fue secado a  $140^\circ C$  antes de usado, algunos reactivos como la trietilamina debieron ser destiladas previamente antes de ser usadas bajo atmósfera de nitrógeno.

Concluida cada reacción de síntesis, el producto es filtrado empleando para ello una frita conectada a un kitasato conectado a la línea de vacío, luego el filtrado y el sólido obtenido (cuando se presente), son secados al vacío, para finalmente ser lavados con una mezcla de eter dietílico y hexano.

Las reacciones, que implican reflujo, consideran un bulbo relleno con lana de vidrio y KCl, conectada al terminal del refrigerante orientado verticalmente al schlenk de reacción, para retener la entrada de humedad ambiental al sistema.

### 2.3 Técnicas Instrumentales

<b>EQUIPO</b>	<b>MARCA</b>	<b>MODELO</b>
RMN (Resonancia Magnética Nuclear)	Broker	Avance 400
IR. (Infrarrojo)	Broker	Vector 22
XDR (Difracción Rayos X)	Siemens	D5000
SEM-EDAX (Microscopia de Barrido)	Jeol/Noran	5410
TEM (Microscopia de Transmisión)	Jeol	SX 100
PIRÓLISIS (Horno Cuadrado)	Thermolyne	Thermolyne controlado con Dubuque II
ATG (Termogravimetría)	Metler	TA 4000
DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido)	Metler	DSC 3000

Tabla 3 Equipos empleados en la caracterización

- **Espectroscopia IR**

Los espectros IR, han sido realizados en un espectrofotómetro Bruker Vector 22 (Universidad Católica), en pastillas de KBr seco de calidad analítica. Se han registrado en las zonas comprendidas entre 4000 y 450  $\text{cm}^{-1}$ . Las intensidades relativas están expresadas en inglés (m, s, vs, w, vw, br).

- **Resonancia Magnética Nuclear**

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$ , se realizaron en un espectrómetros Broker AC-300 (Universidad Católica), usando  $\text{CDCl}_3$ . Todos los valores de desplazamientos químicos ( $\delta$ ) están expresados en ppm.

- **Análisis Elemental**

Los análisis de Carbono, Hidrógeno, Nitrógeno (% en peso), fueron obtenidos mediante un microanalizador Fissons CE instruments modelo AE-1108 (Universidad Católica)

- **Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).**

Las diferentes muestras se colocaron en el portamuestra adecuado y se recubrieron con una capa de oro por algunos minutos a vacío en una cámara dispersora. Las fotografías SEM fueron realizadas en un microscopio electrónico JOEL/NORAN 5410 disponible en la Universidad de Santiago de Chile.

- **Difracción de RX**

Los difractogramas fueron medidos entre 25 y 300°C, con un difractograma Siemens D-5000.

- **Termogravimetría (ATG):** El análisis térmico gravimétrico fue realizado con un instrumento Mettler TA 4000. Las muestras fueron calentadas a una velocidad de 10°C/min desde temperatura ambiente hasta 800°C y mantenidas por 30 min a esa temperatura bajo flujo constante de nitrógeno.
- **Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC):** Los valores de temperatura de transición vítrea (Tg) fueron medidos en un Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC) 300 equipado con un computador TA 1100 en un rango de temperatura de -50 a 250°C, salvo que se especifiquen condiciones diferentes. Las muestras se calentaron a una velocidad de 10°C/min. bajo flujo constante. de nitrógeno.

## 2.4.-Procedimientos Experimentales

### 2.4.1. Síntesis y caracterización de los trímeros de ciclotrifosfacenos funcionalizados con ligantes sililos.

#### 2.4.1.1 Síntesis $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_6$

En un schlenk equipado con un condensador de reflujo que lleva en su extremo terminal un tubo con cloruro de calcio, se mezclan 5 gr. (14.4 mmol) 2,2,4,4,6,6 hexaclorociclotrifosfaceno en 20 ml de tolueno, solución que fue añadida gota a gota a 21.03 g (95 mmol) 3-aminopropil(trietoxysilano) y 10.57 gr. (105 mmol) trietilamina diluidos en 50 ml de tolueno a temperatura ambiente, la mezcla es calentada con reflujo por 4 hr., con agitación magnética, durante este período se forma un precipitado blanco el que es removido por filtración. El solvente fue evaporado al vacío desde el filtrado y los residuos de 3-aminopropiltriethoxysilano y trietilamina, fueron evaporados bajo vacío a 100°C, se obtuvo un líquido opaco con un alto rendimiento.

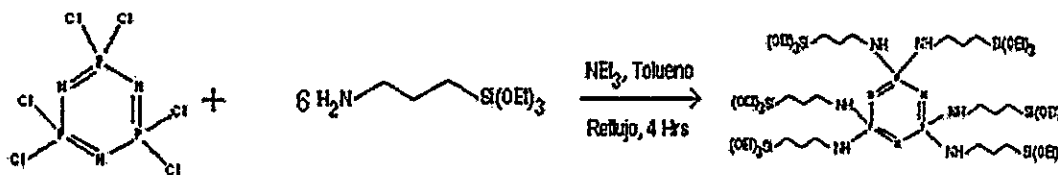


Figura.10: Reacción de formación de hexa-aminopropiltriethoxisilano de ciclotrifosfaceno

El compuesto fue caracterizado por Análisis Elemental y Espectroscopia IR, y Resonancia Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  y de  $^{31}\text{P}$ ; algunos datos obtenidos son:

#### CARACTERIZACION

ANALISIS ELEMENTAL			
Elemento	C(%)	H (%)	N(%)
Calculado	44.5	9.13	8.65
Experimental	40.0	9.60	8.26

**Tabla 4:** Análisis Elemental de  $\text{N}_3\text{P}_3[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt}_3)]_6$

RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR	
$^{31}\text{P}$ NMR (ppm, $\text{CDCl}_3$ )	0.72
$^1\text{H}$ NMR (ppm, $\text{CDCl}_3$ )	2.24 (m), 1.18 (m), 1.27 (m), 0.84 (m).

**Tabla 5:** Caracterización por RMN de  $\text{N}_3\text{P}_3[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt}_3)]_6$

Nota: El espectro  $^1\text{H}$  NMR muestra, por comparación, las señales típicas del grupo  $\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt}_3)$ .

IR (Kbr, $\text{cm}^{-1}$ )						
$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C-CH}_3)$	$\nu(\text{C-CH}_2)$	$\delta(\text{Si-CH}_2)$	$\nu(\text{PN})$	$\nu(\text{Si-O})$	$\delta(\text{C-CH}_3)$ .
3373	2975	2928, 2886	1483	1189, 1162	1103, 1081, 957	791, 772

**Tabla 6:** Caracterización por IR de  $\text{N}_3\text{P}_3[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt}_3)]_6$

#### 2.4.1.2 Síntesis $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[N(CH_3)(CH_2)_2CN]_3$

En un schlenk equipado con un condensador de reflujo que lleva en su extremo terminal una tubo con cloruro de calcio, se mezclan 5 gr. (14.3 mmol) de 2,2,4,4,6,6 hexaclorociclotrifosfaceno, 21.03 gl de Trietilamina ( 95 mmol), 50 ml de tolueno como solvente, 3.62 g (43.14 mmol) de **nitrilo de n-metil-b-alanina** y 9.54 g. (43.14 mmol) de 3 aminopropiltriétoxysilano, la mezcla es calentada con reflujo por un período de 6 hr., con agitación magnética; durante este período se forma un precipitado café rojizo, el que es removido luego por filtración empleando para ello una columna cromatográfica rellena con alúmina neutra; El solvente fue evaporado al vacío desde el filtrado y los residuos de 3-aminopropiltriétoxysilano y trietilamina, fueron evaporados bajo vacío a 100 °C , se obtuvo un líquido de consistencia viscosa y de color pardo, con un alto rendimiento.

El compuesto fue caracterizado por Análisis Elemental y Espectroscopia IR, y Resonancia Magnética Nuclear de  $^1H$  y de  $^{31}P$ ; algunos datos obtenidos son:

## CARACTERIZACION

Elemento	ANALISIS ELEMENTAL		
	C(%)	H (%)	N(%)
Calculado	44.6	8.88	10.62
Experimental	42.21	9.44	12.6

**Tabla 7:** Análisis Elemental de  $N_3P_3 [NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3 [N(CH_3)(CH_2)_2CN]_3$

RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR	
$^{31}P$ NMR (ppm, $CDCl_3$ )	20.8(m), 17.97(m).
$^{29}Si$ NMR (ppm, $CDCl_3$ )	45.36 Si (OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
$^1H$ NMR (ppm, $CDCl_3$ )	2.35(s), 2.45(m), 2.49(m), 2.79(m), 2. (m), 3.79(m); 1.55 (m), 1.20(m) 0.58(m).

**Tabla 8:** Caracterización por RMN de:  
 $N_3P_3 [NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3 [N(CH_3)(CH_2)_2CN]_3$

Nota: El espectro  $^1H$  NMR muestra, por comparación, las señales típicas del grupo  $NH(CH_2)_3Si(OEt)_3$  y  $N(CH_3)(CH_2)_2CN$  respectivamente.

IR (Kbr, $cm^{-1}$ )							
$\nu(N-H)$	$\nu(C-CH_3)$	$\nu(C-CH_2)$	$\delta(Si-CH_2)$	$\nu(PN)$	$\nu(Si-O)$	$\delta(C-CH_3)$	$\nu(CN)$
3354, 3222	2974	2927, 2885	1443	1190, 1167	1102, 108, 957	791, 770	2247.6

**Tabla 9:** Caracterización por IR de:  
 $N_3P_3 [NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3 [N(CH_3)(CH_2)_2CN]_3$



### 2.4.1.3 Síntesis $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[OC_6H_4(CH_2)CN]_3$

En un schlenk equipado con un condensador de reflujo que lleva en su extremo terminal una tubo con cloruro de calcio, se mezclan 5 gr. (14.3 mmol) de 2,2,4,4,6,6 hexaclorociclotrifosfaceno, en 20 ml de tolueno fue añadida gota a gota a una solución de 9.54 gr. (43.14 mmol) 3-aminopropiltrióxysilano y 10.57 g. (105 mmol) trietilamina en 50 ml de tolueno a temperatura ambiente por 20 min., la mezcla es calentada con reflujo por 1.5 hrs. con agitación magnética, durante este período se forma un precipitado blanco el que es removido por filtración. El solvente fue evaporado al vacío desde el filtrado y los residuos de 3-aminopropiltrióxysilano y trietilamina, fueron evaporados bajo vacío a 100°C; luego en una segunda etapa el producto final es mezclado con 4.88 gr. (43.14 mmol) de 4 hidroxibencilciano en 50 ml de acetona, se adicionan 11.64 gr. (35,75 mmol) de carbonato de potasio y 11.52 gr. (35.75 mmol) de  $[NBu_4]Br$ , la mezcla es calentada con reflujo por 6 hrs., con agitación magnética, durante este período se forma un precipitado de color café oscuro, el que es removido luego por filtración empleando para ello una columna cromatográfica rellena con alúmina neutra; El solvente fue evaporado al vacío desde el filtrado, luego de la extracción se ejecutan consecutivos lavados con  $CH_2Cl_2$ , el que es extraídos al vacío.

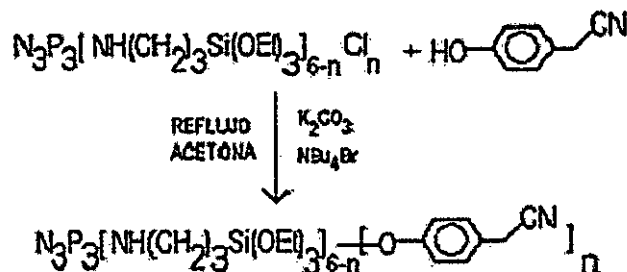


Figura.11: Reacción de formación de bencilciano-aminopropiltri-etoxisilano de ciclotrifosfaceno.

### CARACTERIZACION

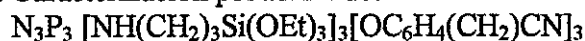
Elemento	ANALISIS ELEMENTAL		
	C(%)	H(%)	N(%)
Calculado	46.67	8.53	9.42
Experimental	50.53	11.18	6.82

Tabla 10: Análisis Elemental de:



RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR	
$^{31}\text{P}$ NMR (ppm, $\text{CDCl}_3$ )	20.89, 18.69.
$^1\text{H}$ NMR (ppm, $\text{CDCl}_3$ )	7.06 (s), 3.78(m), 3.36(m), 2.15(m), 1.65(m), 1.45(m), 1.19(m), 0.97(m)

Tabla 11: Caracterización por RMN de:



Nota: El espectro  $^1\text{H}$  NMR muestra, por comparación, las señales típicas del grupo  $\text{OC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)\text{CN}$  y  $\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$  respectivamente.

IR (Kbr, $\text{cm}^{-1}$ )							
$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C-CH}_3)$	$\nu(\text{C-CH}_2)$	$\delta(\text{Si-CH}_2)$	$\nu(\text{PN})$	$\nu(\text{Si-O})$	$\delta(\text{C-CH}_3)$	$\nu(\text{CN})$
3417	2967	2934, 2876	1486	1189, 1167	1104, 1089, 958	793, 771	2240

Tabla 12: Caracterización por IR de:



## 2.4.2 Síntesis y caracterización de sus derivados organometálicos

### 2.4.2.1 Síntesis $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[N(CH_3)(CH_2)_2CN \bullet TiCp_2Cl(PF_6)]_3$

En un schlenk, se agregaron 1.6024 gr. (1.534 mmol) de  $N_3P_3 [NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3 [N(CH_3)(CH_2)_3CN]_3$ , 1.1465 gr.(4.6 mmol) de  $TiCp_2Cl_2$  y 1.1252 gr.(6.9 mmol) de  $NH_4PF_6$ , manteniendo una relación de 1:3:4.5 respectivamente, luego se adicionó 60 cc., de metanol, la mezcla es agitada por un período de 8 hrs. a temperatura ambiente, durante este período se forma un sólido rojizo el que se adhiere a las paredes del schlenk; el sólido ( $T_1$ ) se filtro y se seco a vacío, mientras que la solución fue tratada como se detalla a continuación.

El solvente fue removido a presión reducida y el sólido resultante ( $T_2$ ), se lavó con una mezcla 1:1 n-hexano/eter di etílico un par de veces y él sólido resultante se terminó de secar al vacío.

Los dos productos obtenidos fueron caracterizados por análisis elemental, resonancia magnética nuclear de  $^1H$  y de  $^{31}P$  y espectroscopias IR; algunos datos obtenidos son:

## CARACTERIZACION

T-1	ANALISIS ELEMENTAL		
Elemento	C(%)	H (%)	N(%)
Calculado	39.08	7.58	5.85
Experimental	42.00	5.52	7.93

**Tabla 13:** Análisis Elemental de:



T-2	ANALISIS ELEMENTAL		
Elemento	C(%)	H (%)	N(%)
Calculado	39.08	5.52	7.93
Experimental	36,80	5,84	6,20

**Tabla 14:** Análisis Elemental de:



T-1	RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR
$^{31}\text{P}$ NMR (ppm, $\text{CDCl}_3$ )	1.25 - 2.53 (PF6- : -144,22 heptuplete)
$^1\text{H}$ NMR (ppm, $\text{CDCl}_3$ )	7.26(s), 6.51(m), 6.50(m), 3.79(m), 3.76(m),, 3.46(m), 3,26(m), 1.90(s), 1.65(m), 1.46(m), 1,01 (m), 0.003(s)

**Tabla 15:** Caracterización por NMR de:



T-2	RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR
$^{31}\text{P}$ NMR (ppm, $\text{CDCl}_3$ )	1.71 - 1.72 (PF6- : -144,2 heptuplete)
$^1\text{H}$ NMR (ppm, $\text{CDCl}_3$ )	6.6 (m), 6.55(m), 6.5(m), 3.79(s), 3.76(s), 3.21(t), 1.64(t), 1.44(m)

**Tabla 16:** Caracterización por NMR de:



El espectro  $^1\text{H}$  NMR muestra, por comparación, las señales típicas del grupo  $\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiOEt}_3$ .

IR (Kbr, $\text{cm}^{-1}$ )							
$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C-CH}_3)$	$\nu(\text{C-CH}_2)$	$\delta(\text{Si-CH}_2)$	$\nu(\text{PN})$	$\nu(\text{Si-O})$	$\delta(\text{C-CH}_3)$	$\nu(\text{CN})$
3419	2965	2879	1442	1125, 1105	1047,101 957	736, 720	2362

**Tabla 17:** Caracterización por IR de



El Análisis por espectroscopia IR (Kbr,  $\text{cm}^{-1}$ ): idéntico a T1

### 2.4.2.2 Síntesis $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[OC_6H_4(CH_2)CN] \bullet TiCp_2Cl(PF_6)_3$

En un schlenk, se agregaron 0.3063 gr. (0.345 mmol) de  $N_3P_3 [NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[OC_6H_4(CH_2)CN]_3$ , 0.2577 gr.(1.035 mmol) de  $TiCp_2Cl_2$  y 0.2530 gr.(1.55 mmol) de  $NH_4PF_6$ , manteniendo una relación de 1:3:4.5 respectivamente, luego se adicionó 60 cc., de metanol, la mezcla es agitada por un período de 8 hrs. a temperatura ambiente, durante este período se forma un sólido rojizo el que se adhiere a las paredes del schlenk; el solvente fue removido a presión reducida, luego el sólido se lavó con una mezcla 1:1 n-hexano/eter di etílico un par de veces y el sólido resultante se terminó de secar al vacío. Los análisis y datos espectroscópicos indican que el compuesto no se obtiene muy puro

#### CARACTERIZACION

Elemento	ANALISIS ELEMENTAL		
	C(%)	H (%)	N(%)
Calculado	42,09	4,86	5,67
Experimental	38.59	6.52	4.87

Tabla 18: Análisis Elemental de:



RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR	
NMR (ppm, $CDCl_3$ )	9.1 ( $PF_6^-$ : -144,11 heptuplete)
$^1H$ NMR (ppm, $CDCl_3$ )	(s), 6.62(s), 6.61(m), 6.51(s), 3.42(m), 2.82(m), 2.03(s), 2.02(m), 2.01(m), 1.44(m), 1.26(d), 0.95(s), 0.93(s), -0.02(t)

Tabla 19: Caracterización por NMR de:



Nota: El espectro  $^1H$  NMR muestra, por comparación, las señales típicas del grupo  $NH(CH_2)_3Si(OEt)_3$ .

IR (Kbr, cm <sup>-1</sup> )							
v(N-H)	v(C-CH <sub>3</sub> )	v(C-CH <sub>2</sub> )	δ(Si-CH <sub>2</sub> )	v(PN)	v(Si-O)	δ(C-CH <sub>3</sub> )	v(CN)
3314	3111	2965, 2878	1442	1250	1047, 957	736, 720	2361

**Tabla 20:** Caracterización por IR de  
 $\text{N}_3\text{P}_3[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3]_3[\text{OC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)\text{CN}] \bullet \text{TiCp}_2\text{Cl}(\text{PF}_6)_3$

### 2.4.2.3 Síntesis $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[NCH_3(CH_2)_2CN \bullet CpFe(dppe)]_3$

En un schlenk, se agregaron 0.1030 gr. ( 0.098 mmol) de  $N_3P_3 [NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3 [NH(CH_3)(CH_2)_3CN]_3$ , 0.1281 gr.(0.296 mmol) de  $CpFe(dppe)I$  y 0.0723 gr.(0.44 mmol) de  $NH_4PF_6$ , manteniendo una relación de 1:3:4.5 respectivamente, luego se adicionó 60 cc., de metanol, la mezcla es agitada por un período de 20 hrs. a temperatura ambiente, durante este período se forma un precipitado de color caramelo el que es secado al vacío; posteriormente el sólido es disuelto en  $CH_2Cl_2$ . el que el que fue filtrado a través de celite y llevado a sequedad por medio de vacío, finalmente el producto es lavado con una mezcla 1:1 n-hexano/eter di etílico un par de veces y él sólido resultante se terminó de secar al vacío. Los análisis y datos espectroscópicos indican que no se formó el compuesto.

#### 2.4.2.4 Síntesis $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[OC_6H_4(CH_2)CN \bullet CpFe(dppe)]_3$

En un schlenk, se agregaron 0.0479 gr. ( 0.166 mmol) de  $N_3P_3 [NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[OC_6H_4(CH_2)CN]_3$ , 0.2162 gr.(0.499 mmol) de  $CpFe(dppe)I$  y 0.1085 gr.(0.66 mmol) de  $NH_4PF_6$ , manteniendo una relación de 1:3:4.5 respectivamente, luego se adicionó 60 cc., de metanol, la mezcla es agitada por un período de 20 hrs. a temperatura ambiente, durante este período se forma un precipitado de color gris el que es secado al vacío; posteriormente el sólido es disuelto en  $CH_2Cl_2$ . el que el que fue filtrado a través de celite y llevado a sequedad por medio de vacío, finalmente el producto es lavado con una mezcla 1:1 n-hexano/eter di etílico un par de veces y él sólido resultante se terminó de secar al vacío. Los análisis y datos espectroscópicos indican que no se formó el compuesto.



#### 2.4.2.5 Síntesis de $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3 [N(CH_3)(CH_2)_2CN] \bullet W(CO)_5]_3$

a).- **Método A:** Por reacción de  $W(CO)_5MeOH$  con:



Se pesaron 0.6 gr. (0.1705 mmol) de  $W(CO)_6$ , los que fueron vertidos en la celda de radiación a la cual se añadieron luego 80 cc., de metanol, incluyendo en el sistema agitación magnética y flujo de  $N_2(g)$  ver fig. N°1, posteriormente fue sometido a irradiación UV por un período de 90 minutos; transcurrido este período, se agregan 0.5917 gr. (0.568 mmol) de  $N_3P_3 [NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3 [N(CH_3)(CH_2)_2CN]_3$ , y se dejó reaccionar conservando la agitación por un período de 20 Hr; transcurrido ese período el producto de la reacción es filtrado empleando una frita acoplada a un Kitasato ejerciendo presión negativa, producto de ello se obtiene una fase insoluble ( $W_1$ ) y una fase soluble ( $W_2$ ) ambas de color amarillo. Estas fracciones fueron secadas al vacío y luego lavadas con una mezcla 1:1 n-hexano/eter di etílico un par de veces para luego volver a secar al vacío.

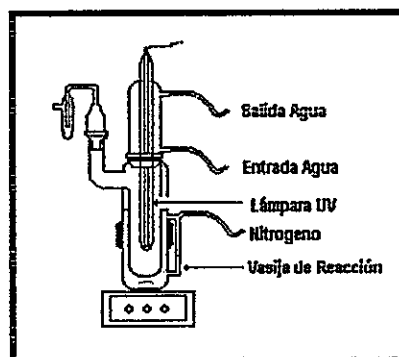


Figura.12: Sistema para la Irradiación de  $W(CO)_6$  y síntesis de  $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3 [N(CH_3)(CH_2)_2CN \bullet W(CO)_5]_3$

## CARACTERIZACION

W1	ANALISIS ELEMENTAL		
Elemento	C(%)	H (%)	N(%)
Calculado	32.15	4.31	8.34
Experimental	25.5	4.29	9.09

**Tabla 21:** Análisis Elemental del producto sintetizado por el método A:  
 $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3 [N(CH_3)(CH_2)_2CN] \bullet W(CO)_5]_3$

Nota: El análisis elemental W2, muy semejante a W1

Nota: Las fracciones W1 y W2 no son solubles en los solventes habitualmente usados para el análisis de RMN, por lo cual no se puede usar ésta técnica para la caracterización

IR ( Kbr, $cm^{-1}$ )									
Fracción	$\nu(N-H)$	$\nu(C-CH_3)$	$\nu(C-CH_2)$	$\delta(Si-CH_2)$	$\nu(PN)$	$\nu(Si-O)$	$\delta(C-CH_3)$	$\nu(CN)$	$\nu(CO)$
W-1 Insoluble	3407	2935	2886	1458	1255, 1196	1100,1047, 904	750, 695	2250	2075.2(w) 1981.4(w,s) 1925.4(vs)
W-2 Soluble	3423.4	2925	2855	1439	1260, 1193	1121,1081, 932,	738, 691	2372	2059.8(w), 1988.3(w,s), 1936.6(vs)

**Tabla 22:** Caracterización por IR del producto sintetizado por el Método A  
 $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3 [N(CH_3)(CH_2)_2CN] \bullet W(CO)_5]_3$

b).- **Método B:** Por reacción de  $W(CO)_6$  con:

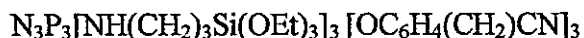
$N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[N(CH_3)(CH_2)_2CN]_3$  en MeOH y bajo irradiación UV.

Se pesaron 0.6 gr. (0.1705 mmol) de  $W(CO)_6$ , los que fueron vertidos en la celda de irradiación junto a los 0.5917 gr. (0.568 mmol) de  $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[N(CH_3)(CH_2)_2CN]_3$ , en 80 cc., de metanol, incluyendo en el sistema agitación magnética y flujo de  $N_2(g)$  ver Fig.Nº 1. Posteriormente fue sometido a irradiación UV por un período de 90 minutos; transcurrido este período, se procedió a la separación del producto en forma similar a la utilizada en a).

**Caracterización.** El compuesto presenta un espectro IR idéntico al obtenido bajo el método A, por lo que no se realizó una caracterización adicional.

#### 2.4.2.6 Síntesis $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[OC_6H_4(CH_2)CN \bullet W(CO)_5]_3$

a).- **Método A:** Por reacción de  $W(CO)_5MeOH$  con:



Se pesaron 0.60 gr. (1.70 mmol) de  $W(CO)_6$ , los que fueron vertidos en un balón a la cual se añadieron luego 80 cc., de metanol, incluyendo en el sistema agitación magnética y flujo de  $N_2(g)$  ver Fig. N°12, posteriormente fue sometido a irradiación UV por un período de 90 minutos; transcurrido este período, se agregan 0.5917 gr. (0.568 mmol) de  $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[OC_6H_4(CH_2)CN]_3$ , y se dejó reaccionar conservando la agitación por un período de 20 Hr; transcurrido ese período el producto de la reacción es filtrado empleando una frita acoplada a un Kitasato ejerciendo presión negativa, producto de ello se obtiene una fase insoluble de color café claro ( $W_1'$ ) y una fase soluble ( $W_2'$ ) de color amarillo. Estas fracciones fueron secadas al vacío y luego lavadas con una mezcla 1:1 n-hexano/eter di etílico un par de veces para luego volver a secar al vacío.

## CARACTERIZACION

W1'			
ANALISIS ELEMENTAL			
Elemento	C(%)	H (%)	N(%)
Calculado	35.65	3.68	3.96
Experimental	35.67	5.76	3.03
W2'			
ANALISIS ELEMENTAL			
Elemento	C(%)	H (%)	N(%)
Calculado	35.65	3.68	3.96
Experimental	36.06	5.31	4.07

**Tabla 23:** Análisis Elemental del producto sintetizado por el método B:  
 $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3 [OC_6H_4(CH_2)CN \bullet W(CO)_5]_3$

IR ( Kbr, $cm^{-1}$ )									
Fracción	$\nu(N-H)$	$\nu(C-CH_3)$	$\nu(C-CH_2)$	$\delta(Si-CH_2)$	$\nu(PN)$	$\nu(Si-O)$	$\delta(C-CH_3)$	$\nu(CN)$	$\nu(CO)$
W-1'	3380	2937	2879	1443	1262,1196	1099,1049, 918	760,	2372	2079.5(w), 1965.5(w,s), 1927.5(vs),
W-2'	3417	2965, 2937	2877	1483	1192,1176	1151,1055, 941	740	2362	2063(w), 1964(w,s), 1894(vs),

**Tabla 24:** Caracterización por IR del producto sintetizado por el Método B:  
 $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3 [OC_6H_4(CH_2)CN \bullet W(CO)_5]_3$

b).- **Método B:** Por reacción de  $W(CO)_6$  con:

$N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[OC_6H_4(CH_2)CN]_3$  en MeOH y bajo irradiación UV.

Se procedió similarmente al usado en el método B anterior.

### 3. -RESULTADOS Y DISCUSIONES

#### 3.1 Síntesis y Caracterización de los trímeros de ciclotrifosfacenos funcionalizados con ligantes sililos.

##### 3.1.1 Síntesis $[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3]_6$

La reacción de  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$  con  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ , conduce a la formación de un aceite incoloro, el cual fue caracterizado por  $^1\text{H}$  NMR,  $^{31}\text{P}$  NMR, Análisis Elemental e IR.

El análisis de este producto, está en un satisfactorio acuerdo con la fórmula propuesta. Las desviaciones en los % de C, H, N, son razonables, respecto a los valores teóricos calculados, las variaciones en los valores pueden deberse a que se ha encontrado que compuestos conteniendo el grupo siloxano se hidrolizan fácilmente. Además compuestos derivados del ciclofosfaceno conteniendo grupos silicios normalmente dan valores de análisis algo desviados.

Los espectros IR muestran las bandas características de los grupos constituyentes; así para el anillo fosfacénico, se observan las la bandas  $\nu(\text{NP})$  a 1189, 1162  $\text{cm}^{-1}$ ; el grupo sililado muestra las bandas  $\nu(\text{NH})$  3373  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{Si}-\text{CH}_2)$  1483  $\text{cm}^{-1}$  y  $\nu(\text{Si}-\text{O})$  a 1103, 1081 y 957  $\text{cm}^{-1}$ .

Por otra parte la caracterización por NMR  $^1\text{H}$ , muestran las señales características del grupo siloxano 2.24 (m), 1.18 (m), 1.27 (m), 0.84 (m).

### 3.1.2 Síntesis $[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3]_3[\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{CN}]_3$

La reacción de  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$  con  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ , conduce a la formación de un aceite incoloro, el cual fue caracterizado por  $^1\text{H}$  NMR,  $^{31}\text{P}$  NMR, Análisis Elemental, e IR.

El análisis de este producto, está en un satisfactorio acuerdo con la fórmula propuesta. Las desviaciones en los % de C, H, N, son razonables, respecto a los valores teóricos calculados, las variaciones en los valores pueden deberse a que se ha encontrado que compuestos conteniendo el grupo siloxano se hidrolizan fácilmente.

Los espectros IR muestran las bandas características de los grupos constituyentes; así para el anillo fosfacénico, está representada por la banda (NP)  $1190, 1167 \text{ cm}^{-1}$ ; el grupo sililado está representado por las bandas (NH)  $3354, 3222 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{Si}-\text{CH}_2)$   $1443 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Si}-\text{O})$   $1102, 108, 957 \text{ cm}^{-1}$ .

Por otra parte la caracterización por NMR  $^1\text{H}$ , muestran las señales características del grupo  $\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$  y  $\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{CN}$ : 2.35(s), 2.45(m), 2.49(m), 2.79(m), 2.88 (m), 3.79(m); 1.55 (m), 1.20(m), 0.58(m).



### 3.1.3 Síntesis $[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3][\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)\text{CN}]_3$

La reacción de  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$  con  $\text{HOC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)\text{CN}$ , conduce a la formación de un aceite café oscuro, el cual fue caracterizado por  $^1\text{H}$  NMR,  $^{31}\text{P}$  NMR, Análisis Elemental e IR.

El análisis de este producto, está en un satisfactorio acuerdo con la fórmula propuesta. Las desviaciones en los % de C, H, N, son razonables, respecto a los valores teóricos calculados, las variaciones en los valores pueden deberse a que se ha encontrado que compuestos conteniendo el grupo siloxano se hidrolizan fácilmente.

Los espectros IR muestran las bandas características de los grupos constituyentes; así para el anillo fosfacénico, está representada por la banda (NP)  $1189, 1167 \text{ cm}^{-1}$ ; el grupo sililado está representado por las bandas (NH)  $3417 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{Si}-\text{CH}_2)$   $1486 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Si}-\text{O})$   $1104, 1082, 958 \text{ cm}^{-1}$ .

Por otra parte la caracterización por NMR  $^1\text{H}$ , muestran las señales características del grupo  $\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$  y  $\text{OC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)\text{CN}$ : 7.06 (s), 3.78(m), 3.36(m), 2.15(m), 1.65(m), 1.45(m), 1.19(m), 0.97(m)

### 3.2. Síntesis y Caracterización de sus derivados organometálicos.

#### 3.2.1 Síntesis $[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3]_3[\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{CN}]_3 \bullet \text{TiCp}_2\text{Cl}_3$

La reacción de  $\text{N}_3\text{P}_3$   $[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3]_3[\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{CN}]_3$ , con  $\text{TiCp}_2\text{Cl}_2$ , conduce a la formación de un sólido rojizo. El compuesto sintetizado fue caracterizado por: Análisis Elemental, IR,  $^{31}\text{PNMR}$ ,  $^1\text{HNMR}$ , observando que el análisis está en un satisfactorio acuerdo con la fórmula propuesta.

En el Análisis Elemental, Las desviaciones en los % de C, H, N para el producto sintetizado puede deberse a que el precursor sililado es un aceite, lo cual dificulta su manipulación y además se ha encontrado que compuestos conteniendo el grupo siloxano se hidrolizan fácilmente.

**Nota:** Resultados para T1 (fracción insoluble) y T2 (fracción soluble), resultaron ser muy semejantes.

Los espectros IR, muestran las bandas características de los grupos constituyentes; así para el anillo fosfacénico, se observan las bandas  $\nu(\text{NP})$  en  $1125, 1105 \text{ cm}^{-1}$ ; para el grupo siloxano se observan las bandas  $\text{Si-CH}_2$  en  $1442 \text{ cm}^{-1}$  y  $\text{Si-O}$  en  $1047, 1011, 957 \text{ cm}^{-1}$ ; para el ligante nitrilo de n-metil-b-alanina se observa la esperada banda  $\nu(\text{CN})$  a  $2362 \text{ cm}^{-1}$ ; en tanto el grupo organometálico muestra la banda  $\nu(\text{CH})$  correspondiente al anillo ciclopentadienilo a  $1016 \text{ cm}^{-1}$ .

Por otra parte la caracterización por NMR  $^1\text{H}$ , muestran las señales características del grupo  $\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$  y  $\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{CN}$ : 7.26(s), 6.51(m), 6.50(m), 3.79(m), 3.76(m),, 3.46(m), 3,26(m), 1.90(s), 1.65(m), 1.46(m), 1,01 (m), 0.003(s)

### 3.2.2 Síntesis $[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3]_3[\text{OC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)\text{CN}\bullet\text{TiCP}_2\text{Cl}]_3$

La reacción de  $\text{N}_3\text{P}_3$   $[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3]_3[\text{OC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)\text{CN}]_3$  (aceite), con  $\text{TiCp}_2\text{Cl}_2$  (sólido), conduce a la formación de un sólido café. El compuesto sintetizado fue caracterizado por: Análisis Elemental, IR,  $^{31}\text{PNMR}$ .  $^1\text{HNMR}$ , observando que el análisis está en un satisfactorio acuerdo con la formula propuesta.

En el Análisis Elemental, las desviaciones en los % de C, H, N para T1 (precipitado) y T2 (producto en el solvente), puede deberse a que el precursor sililado es un aceite, lo cual dificulta su manipulación; Además, los análisis y datos espectroscópicos **indican que este compuesto no se obtiene muy puro**, conforme se ha encontrado que compuestos conteniendo el grupo siloxano se hidrolizan fácilmente.

### 3.2.3 Síntesis $[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3]_3[\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{CN} \bullet \text{W}(\text{CO})_5]_3$

La reacción de  $\text{N}_3\text{P}_3[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3]_3[\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{CN}]_3$  con  $\text{W}(\text{CO})_5$  conduce a la formación de un sólido amarillo. El compuesto sintetizado fue caracterizado por: Análisis Elemental e IR, observando que el análisis está en un satisfactorio acuerdo con la fórmula propuesta.

En el Análisis Elemental, las desviaciones observadas en los % de C, H, N., puede deberse a que el precursor sililado es un aceite, lo cual dificulta su manipulación y además se ha encontrado que compuestos conteniendo el grupo siloxano se hidrolizan fácilmente.

Nota: Resultados para W1 (fracción insoluble) y W2 (fracción soluble), resultaron ser muy semejantes, lo mismo para los productos sintetizados por el método A y método B

Los espectros IR para los productos sintetizados por el método 1, muestran las bandas características de los grupos constituyentes; así para el anillo fosfacénico, se observa la banda  $\nu(\text{NP})$  en 1255, 1196  $\text{cm}^{-1}$ , para el grupo siloxano se observan las banda  $\delta(\text{Si}-\text{CH}_2)$  en 1458  $\text{cm}^{-1}$  y  $\delta(\text{Si}-\text{O})$  en 1100, 1047, 904  $\text{cm}^{-1}$ . para el ligante nitrilo de n-metil-b-alanina se observa la esperada banda  $\nu(\text{CN})$  en 2250  $\text{cm}^{-1}$ ; en tanto el grupo organometálico muestra la banda características  $\nu(\text{CO})$  en 2075.2  $\text{cm}^{-1}$ , 1981.4(w,s)  $\text{cm}^{-1}$ , 1925.4(vs)  $\text{cm}^{-1}$ .

Los espectros IR para los productos sintetizados por el método 2, muestran las bandas características de los grupos constituyentes; así para el anillo fosfacénico, se observa la banda  $\nu(\text{NP})$  en  $1260,1193 \text{ cm}^{-1}$ ; para el grupo siloxano se observan las banda  $\delta(\text{Si-CH}_2)$  en  $1439 \text{ cm}^{-1}$  y Si-O en  $1121,1081, 932 \text{ cm}^{-1}$ ; para el ligante nitrilo de n-metil-b-alanina se observa la esperada banda  $\nu(\text{CN})$  en  $2372 \text{ cm}^{-1}$ ; en tanto el grupo organometálico muestra la banda característica  $\nu(\text{CO})$  en  $2059.8(\text{w}) \text{ cm}^{-1}, 1988.3(\text{w,s}) \text{ cm}^{-1}, 1936.6(\text{vs}) \text{ cm}^{-1}$ .

Estos valores dan cuenta de la formación del compuesto planteado.

Por otra parte no fue posible la caracterización por NMR  $^1\text{H}$ , por cuanto los productos sintetizados fueron insolubles en los solventes habitualmente usados (cloroformo, diclorometano, acetona).

### 3.2.4 Síntesis $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[OC_6H_4(CH_2)CN \bullet W(CO)_5]_3$

La reacción de  $N_3P_3 [NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[OC_6H_4(CH_2)_2CN]_3$  (aceite), con  $W(CO)_5$  (sólido), conduce a la formación de un sólido amarillo. El compuesto sintetizado fue caracterizado por: Análisis Elemental e IR, observando que el análisis está en un satisfactorio acuerdo con la fórmula propuesta.

En el Análisis Elemental, las desviaciones observadas en los % de C, H, N., puede deberse a que el precursor sililado es un aceite, lo cual dificulta su manipulación y además se ha encontrado que compuestos conteniendo el grupo siloxano se hidrolizan fácilmente.

**Nota:** El Análisis Elemental representado, corresponde al producto soluble en el solvente o sea W'2; en tanto el producto insoluble (precipitado) W'1, resultó con desviaciones considerables, principalmente en lo que respecta al %C..

Los espectros IR para los productos sintetizados por el método 1, muestran las bandas características de los grupos constituyentes; así para el anillo fosfacénico, está representada por la banda NP en  $1262, 1196 \text{ cm}^{-1}$ ; para la funcionalización sililada está representada por la banda Si-CH<sub>2</sub> en  $1443 \text{ cm}^{-1}$  y Si-O en  $1099, 1049, 918 \text{ cm}^{-1}$ ; para la funcionalización de nitrilo de n-metil-b-alanina está representada por la banda CN en  $2372 \text{ cm}^{-1}$ ; en tanto la fracción organometálica está representada por la banda CO en  $2079.5(w), 1965.5(w,s), 1927.5(vs)$ .

Las señales obtenidas en el espectro IR para el producto obtenido tanto en el precipitado como en el solvente, son semejantes y representativos.

Los espectros IR para los productos sintetizados por el método 2, muestran señales en los mismos rangos obtenidos por el método A.

Por otra parte la caracterización por NMR  $^1\text{H}$ , muestran las señales características del grupo  $\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$  y  $\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{CN}$ : 3.41(t), 2.83(s), 2.02(m), 1.80(m), 1.40(m), 0.95(m), -0.03(d).

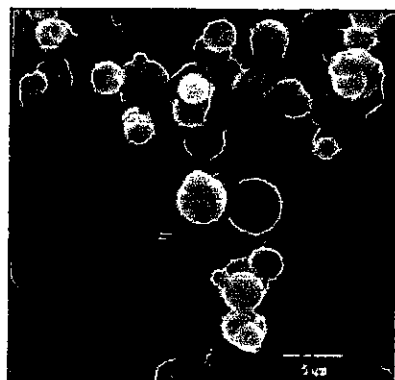
### 3.3 Estudio de las pirólisis en aire y caracterización de productos.

Las pirólisis fueron realizadas pesando la muestra sobre un crisol y calcinando en un Horno cuadrado usando temperaturas de 600, 800 y 1000 °C al aire. Los productos Pirolíticos son sólidos blancos a grises con rendimientos en el rango de 20.0% a 49.39 %. Su caracterización se realizó por microscopia electrónica de barrido, microscopia electrónica de transmisión, análisis elemental EDAX, difracción de Rayos X de polvo y espectroscopia IR.

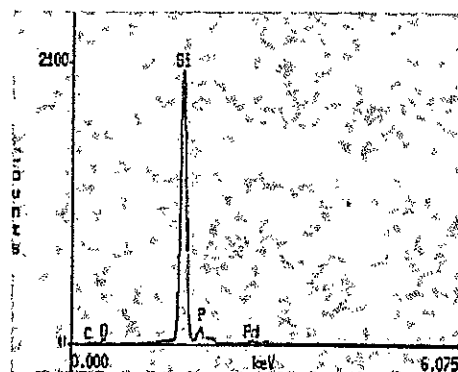
#### 3.3.1 Pirólisis $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt_3)]_6$

Conduce a la formación de un sólido de color blanco en un rendimiento de un 32.3% La morfología vista por SEM depende de la temperatura de pirólisis. Así por ejemplo a 800°C se obtienen (ver figura N° 13a) micro-esferas de diferentes tamaños y de contorno regular. El análisis EDAX (ver figura 13b) indica la presencia de silicio, fósforo y oxígeno. La difracción de Rayos X muestra un patrón complejo de señales entre las que se pudieron identificar óxidos de fósforo ( $P_4O_7$  entre otros),  $SiO_2$  y fosfato de silicio. La microscopia TEM (ver figura 13c) muestra nanopartículas cuyo tamaño depende de la temperatura alcanzando dimensiones de 20 nm en la pirólisis a 800°C. El espectro IR es muy simple mostrando absorciones a 1107, 797 y 460  $cm^{-1}$  asignadas a vibraciones  $\nu(PO)$  y  $\nu(Si-O)$  las que sin embargo absorberían en la misma región respectivamente (ver figura 13d).

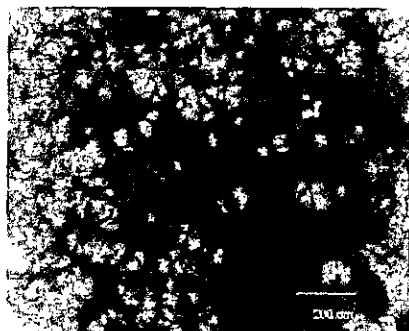




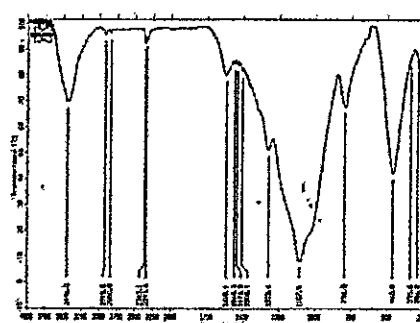
(a)



(b)



(c)

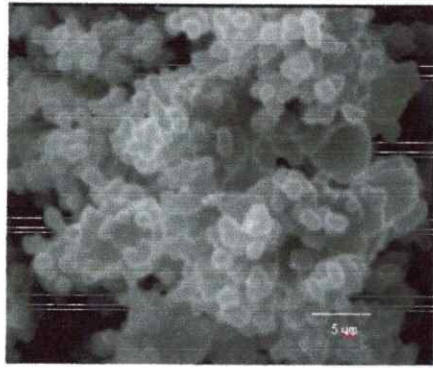


(d)

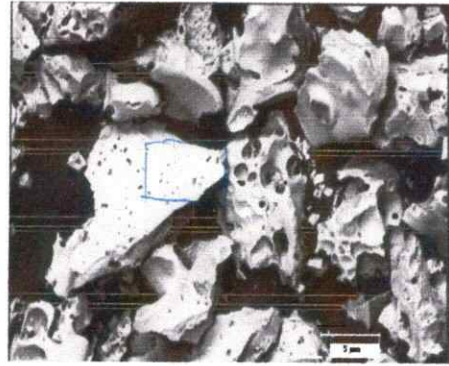
**Figura 13:** SEM (a) , EDAX(b) , TEM (c) y espectro infrarrojo (d) del producto pirolítico de  $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_6$

### 3.3.2 Pirólisis $N_3P_3$ $[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3$ $[N(CH_3)(CH_2)_2CN]_3$

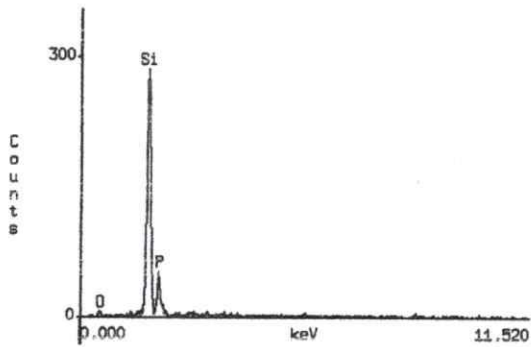
En este caso la pirólisis a 800 °C conduce a la formación de un sólido de color gris en un rendimiento pirolítico de un 29.49 %. La morfología vista por SEM (ver figura 14a,) muestra indica una gran cantidad de racimos compuestos de formas no muy regulares las que pueden ser descritas como círculos deformados. A 1000 °C la morfología cambia a una estructura densa con algunos poros (ver figura 14b). El análisis EDAX (Fig.14c), muestra la presencia de Si, P y algo de oxígeno. El patrón de difracción de Rayos X muestra también un patrón complejo de señales, entre las que se pudieron identificar un fosfato de silicio dióxido de silicio de composición  $Si_3(PO_4)_4/3 SiO_2 \cdot 2P_2O_5$ ,  $Si_5(PO_4)_6O$  y  $SiO_2$  monoclinico. No se observan diferencias significativas en la composición del material, a las tres diferentes temperaturas. El TEM muestra una estructura densa sin observarse formación de nanoestructuras metálicas a las tres temperaturas ensayadas. El espectro IR esta de acuerdo con la composición del producto pirolítico (fig. 14e), observándose principalmente dos bandas de absorción intensas y anchas a  $1112\text{ cm}^{-1}$  y a  $745\text{ cm}^{-1}$  los cuales pueden contener vibraciones  $\nu$  (Si-O-Si) <sup>[19-20]</sup> .



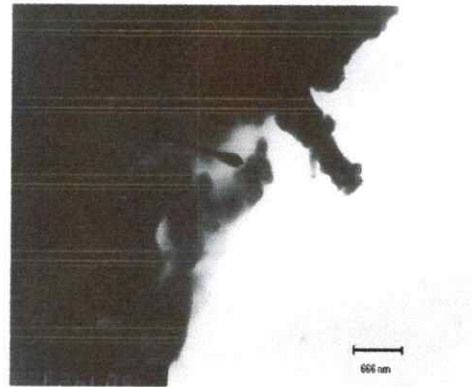
(a)



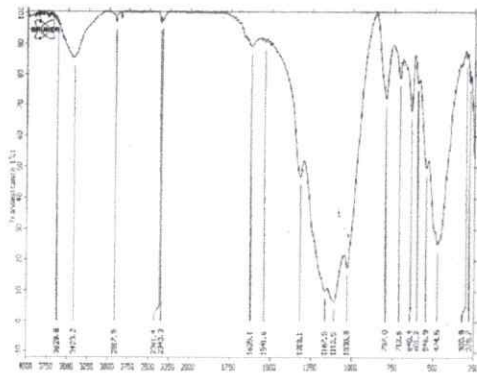
(b)



(c)



(d)

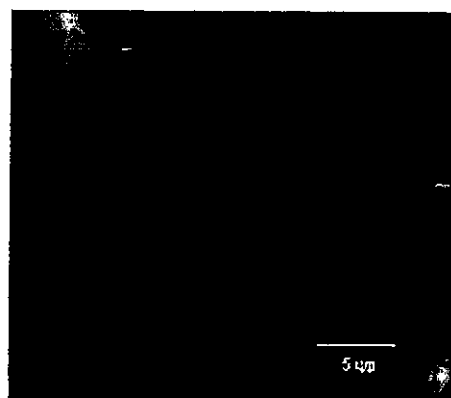


(e)

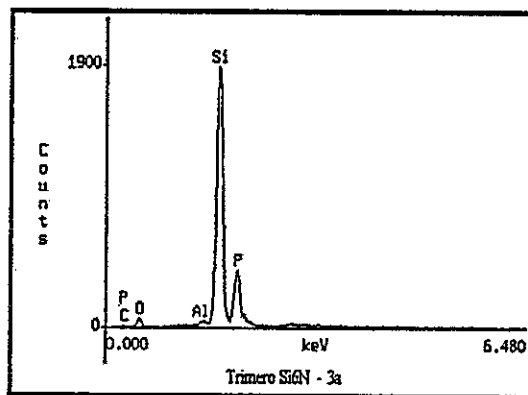
**Figura 14:** SEM de los productos pirolíticos de  $N_3P_3$   $[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3$   $[N(CH_3)(CH_2)_2CN]_3$  (a) a 800 °C , (b) a 1000 °C ; EDAX (c) ; TEM 800°C (d); IR del producto a 800 °C (e);

### 3.3.3 Pirólisis $N_3P_3 [NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3 [OC_6H_4(CH_2)CN]_3$

La pirólisis de este compuesto conduce a la formación de un sólido color café oscuro, en un 20.08% de rendimiento. La morfología vista por SEM muestra una estructura mesoporosa a todas las temperaturas ensayadas como se muestra en la figura 15a. El análisis EDAX (Fig. 15b) muestra la presencia de Si, P y algo de oxígeno. El patrón de difracción de Rayos X muestra un patrón algo más simple que el encontrado para los trímeros de silicio anteriores identificándose como productos principales  $Si_5(PO_4)_6O$  y  $Si_3(PO_4)_4/3 SiO_2 \cdot 2P_2O_5$ . No se observan diferencias significativas en la composición del material, a las tres diferentes temperaturas. El TEM muestra la formación de nanoestructuras en el orden de los 100 nm., muy similares para las tres temperaturas con formas circulares unidas entre sí por puentes como se muestra en la figura 15c. El espectro IR (Fig. 15d) está de acuerdo con la composición del producto pirolítico, siendo similar al de los productos anteriores.



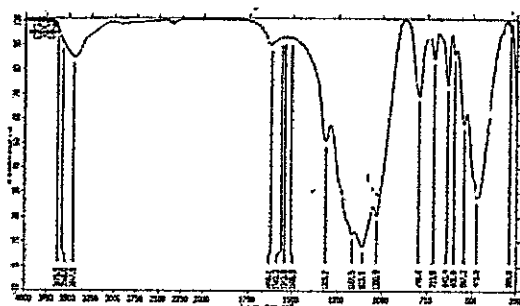
(a)



(b)



(c)



(d)

**Figura 15:** SEM(a), EDAX(b), TEM(c) e IR(d) del producto pirolítico de  $N_3P_3 [NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3 [OC_6H_4(CH_2)CN]_3$

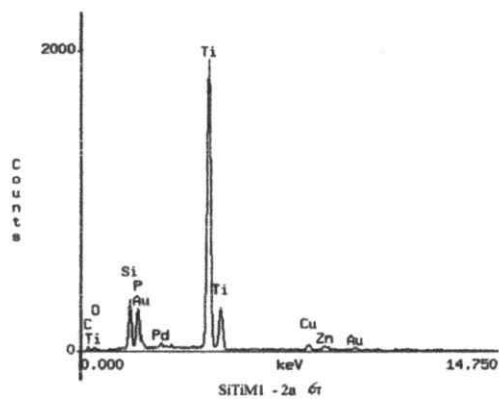
### 3.4. Estudio de las pirólisis en aire de los derivados organometálicos

#### 3.4.1 Pirólisis $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[NCH_3(CH_2)_2CN \cdot TiCp_2Cl_3(PF_6)]_3$

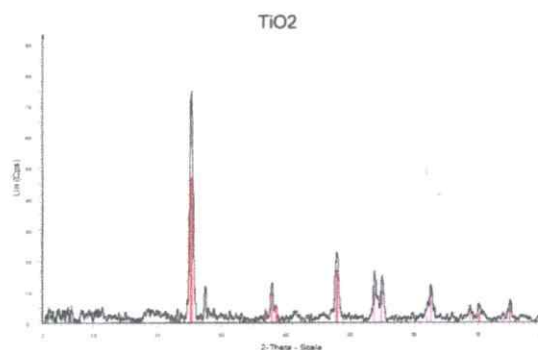
La morfología vista por SEM muestra una estructura mesoporosa como se muestra en la figura 16a. El análisis EDAX (Fig. 16b), muestra la presencia de Ti y algo menor de Si y P. El patrón de difracción de Rayos X (Fig. 16c), es bastante mas limpio y muestra la presencia de  $TiO_2$  tetragonal. Algunas señales anchas y menos intensas podrían corresponder a  $SiO_2$  y a  $P_4O_7$ , este último óxido ha sido encontrado como matriz estabilizante de nanoestructuras metálicas, en la pirólisis de derivados organometálicos de polifosfacenos y trifosfacenos [1-3]. El TEM muestra la formación de agregados en el orden de los 100 nm, muy similares para las tres temperaturas con formas circulares unidas entre si por puentes como se muestra en la figura 16d. El espectro IR está de acuerdo con la composición del producto pirolítico (anexo 18),



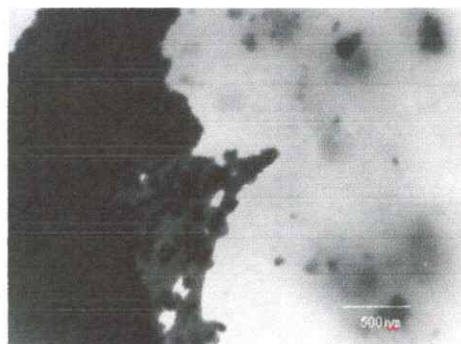
(a)



(b)



(c)



(d)

**Figura 16:** SEM(a), EDAX(b), RX(c) y TEM(d) del producto pirolítico de  $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[NCH_3(CH_2)_2CN \bullet TiCp_2Cl(PF_6)]_3$

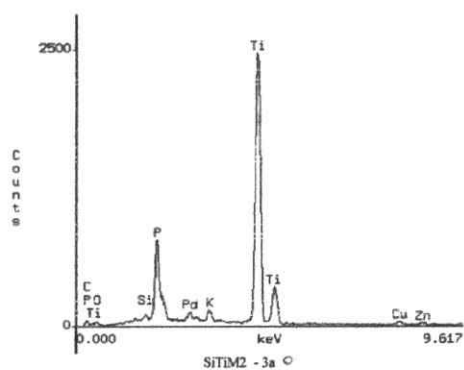
### 3.4.2 Pirólisis $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[OC_6H_4(CH_2)CN \bullet TiCp_2Cl(PF_6)]_3$

La pirólisis de este compuesto conduce a un sólido con un 23.58% de rendimiento. La morfología vista por SEM muestra una estructura mesoporosa en forma de “coliflor” como se muestra en la figura 17a. El análisis EDAX como se muestra en la figura 17b. (muestra la presencia de Ti y algo menor de Si y P. El patrón de difracción de Rayos X (Fig. 17c), indica claramente la presencia esencialmente de  $TiO_2$  tetragonal. Algunas señales anchas y menos intensas podrían corresponder a  $SiO_2$  y a  $P_4O_7$ . Este último óxido ha sido encontrado como matriz estabilizante de nanoestructuras metálicas, en la pirólisis de derivados organometálicos de polifosfacenos y trifosfacenos. El TEM muestra la formación de agregados no observándose estructuras más discretas en las condiciones de las mediciones, como se muestra en la figura 17d. El espectro IR (anexo 19), está de acuerdo con la composición del producto pirolítico, manteniendo una banda ancha a  $1064\text{ cm}^{-1}$ , una de intensidad media de  $603\text{ cm}^{-1}$  y una a  $350\text{ cm}^{-1}$ , los cuales contienen entre otras  $\nu(PO_4)$ ,  $\nu(Si-O-Si)$ . [19-20]

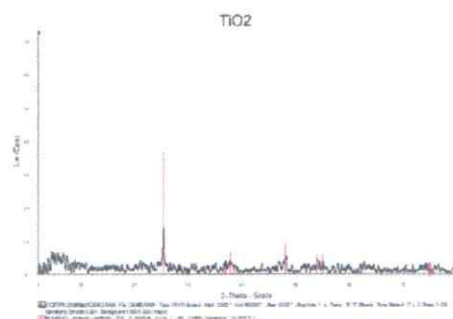




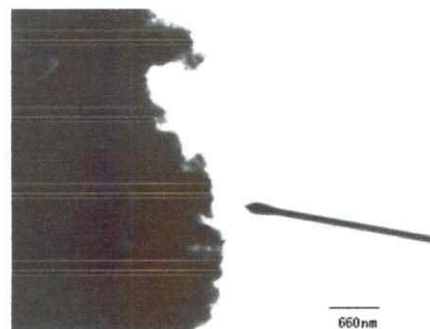
(a)



(b)



(c)

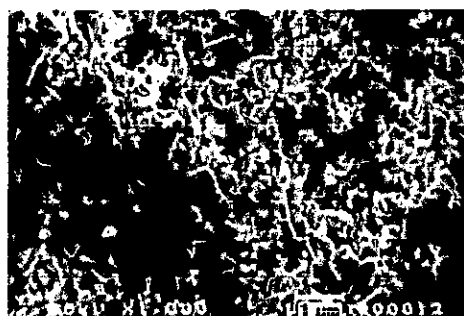


(d)

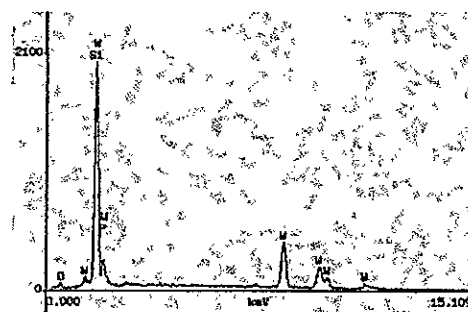
**Figura 17:** SEM (a), EDAX (B), RDX (c) y TEM del producto pirolítico de  $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[OC_6H_4(CH_2)CN \bullet TiCp_2Cl(PF_6)]_3$

### 3.4.3 Pirólisis $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3 [N(CH_3)(CH_2)_2CN \bullet W(CO)_5]_3$

La pirólisis de este compuesto conduce a un sólido con un 47.46% de rendimiento, La morfología vista por SEM, muestra una estructura en forma de “flores” algo mesoporosa como se muestra en la figura 18a. El análisis EDAX (Fig. 18b).muestra la presencia de W y Si, algo menor de P y O. El patrón de difracción de Rayos X es complejo e indica una mezcla de productos entre las cuales se puede identificar la presencia de óxidos de fósforo, a  $SiO_2$   $SiP_2O_7$  y probablemente óxido de tungsteno. El TEM muestra la formación de agregados no observándose estructuras más discretas en las condiciones de las mediciones, como se muestra en la figura 18c. El espectro IR esta de acuerdo con la composición del producto pirolítico.



(a)



(b)



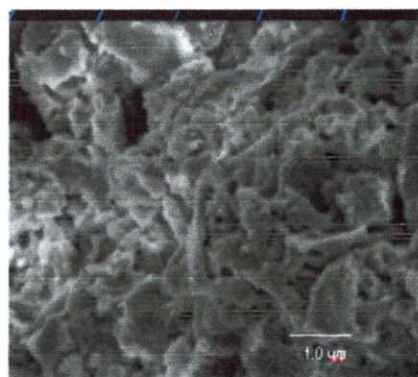
(c)

**Figura 18:** SEM (a), EDAX (b) y TEM (c) del producto pirolítico de  
 $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3 [NCH_3(CH_2)_2CN \bullet W(CO)_5]_3$   
 $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3 [OC_6H_4(CH_2)CN \bullet W(CO)_5]_3$

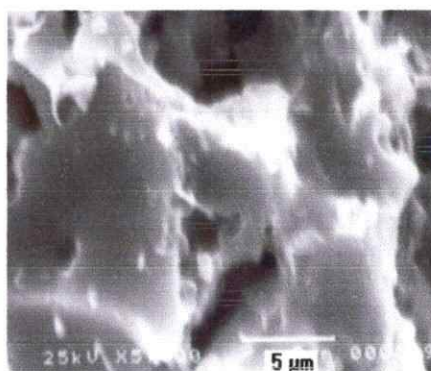
#### 3.4.4 Pirólisis $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3][OC_6H_4CH_2CN \bullet W(CO)_5]_3$

La pirólisis de estos compuestos conduce a sólidos con un 37.23% de rendimiento pirolítico. La morfología vista por SEM muestra una estructura algo dependiente de la forma de preparar el compuesto con W. Una forma algo mesoporosa se obtiene al pirolizar el producto obtenido por el método (a) descrito en el procedimiento experimental como se muestra en la figura 19a, mientras que una forma más densa se obtiene usando el método de síntesis (b) como se observa en la figura 19b. El análisis EDAX (Fig. 19c) es similar para ambos y muestra la presencia de W, Si y P. El patrón de difracción de Rayos X es complejo e indica una mezcla de productos entre las cuales se puede identificar la presencia de óxidos de fósforo, a  $SiO_2$ ,  $SiP_2O_7$ ,  $WP_2O_7$  y en uno de los casos también  $WO_3$ . El TEM muestra la formación de nanotubos rellenos en un caso y “brazos de pulpo” en el otro (ver Fig. 19d y 19e).

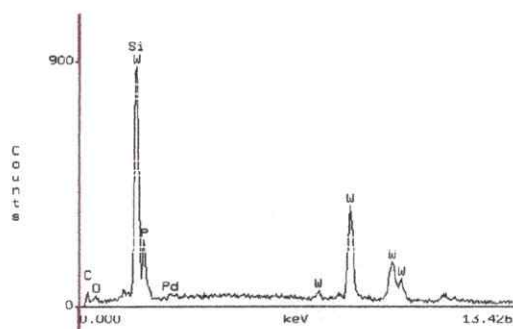
Una representación esquemática de la composición probable de estos nanotubos, se muestran en la figura 20. Este modelo de nanotubos aquí preparados será corroborado en el futuro con estudios de Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución HRTEM.



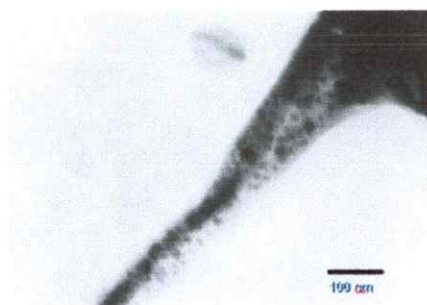
(a)



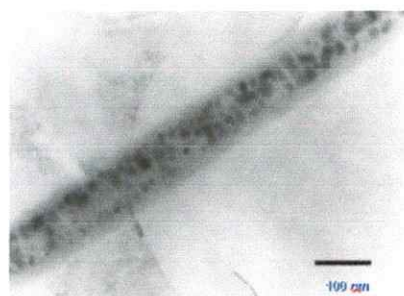
(b)



(c)

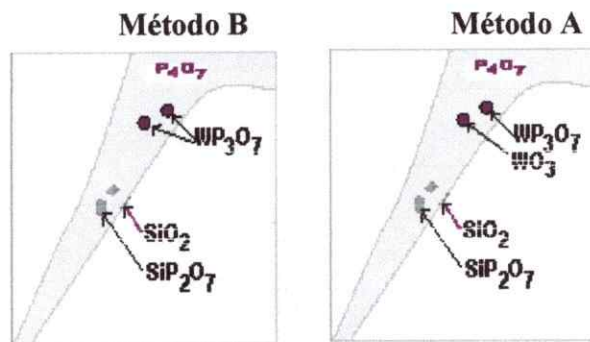


(d)



(e)

**Figura 19:** SEM de los productos de pirólisis de:  
 $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(Oet)_3][OC_6H_4(CH_2)CN \bullet W(CO)_5]_3$  obtenidos  
 por el método A (a), método B (b), EDAX (c) y TEM, método B  
 (d) y método A (e)



**Figura 20:** Representación esquemática de la composición probable de los nanotubos sintetizados.

### 3.5.- Posible mecanismo de formación de las nanoestructuras metálicas.

Para obtener información del posible mecanismo de formación de las nanoestructuras metálicas en la pirólisis de los compuestos se realizaron los TGA y DSC en aire y en nitrógeno.

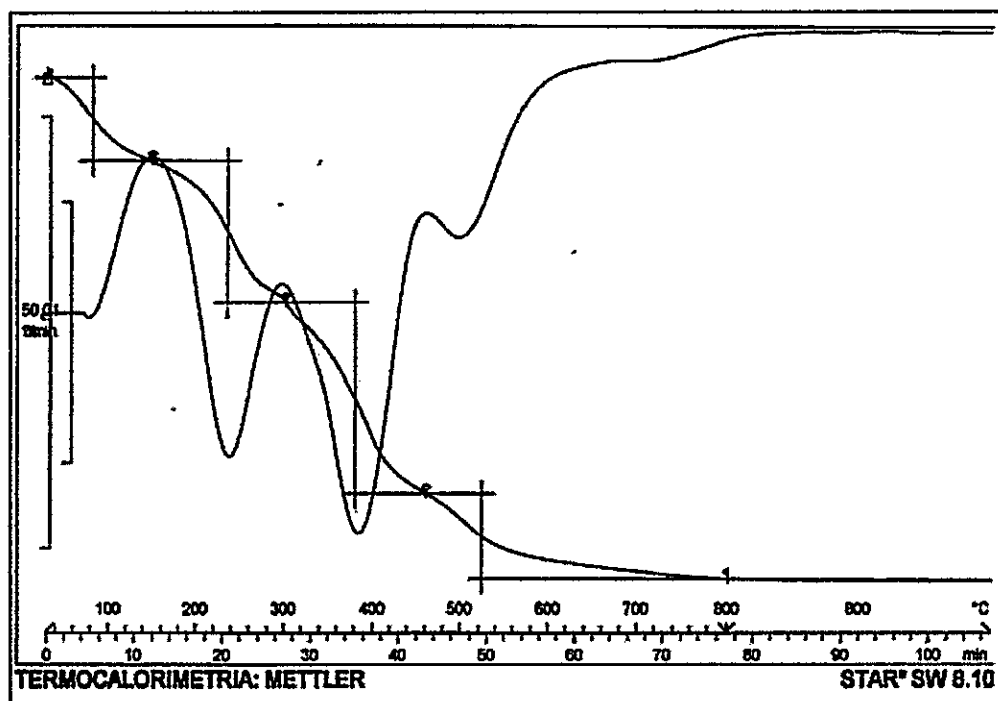
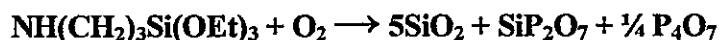


Figura.21: TGA en aire de  $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_6$

La figura N° 21, muestra el termograma para el compuesto en aire. La primera pérdida de peso de un 9.31% puede ser atribuida a una pérdida de NO<sub>2</sub> producida por oxidación del nitrógeno de la cadena fosfacénica (pérdida calculada 14.84 %). La siguiente caída de peso de un 16.46 % puede ser atribuida a la oxidación de parte de los átomos de carbono, específicamente los del grupo NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>- como CO<sub>2</sub> mientras que la siguiente a 31.89 (con una pequeña inflexión) puede ser asignada a la pérdida de CO<sub>2</sub> producida por oxidación de los átomos de carbono del grupo SiOEt<sub>3</sub>, (pérdida de masa calculada 29.69. Finalmente el residuo pirolítico experimental 41.19 % considerando la reacción:



es bastante aproximado con el teórico de 38.55%. Es interesante destacar que el TG registrado en nitrógeno y que se muestra en la figura 22, es similar al realizado en aire lo que sugiere que en ambos ambientes ocurrirían mecanismos similares de combustión; en el último caso el oxígeno para la combustión saldría del contenido de oxígeno de los grupos siloxanos.

Una estimación cuantitativa por estequiometría indica que esto es factible.



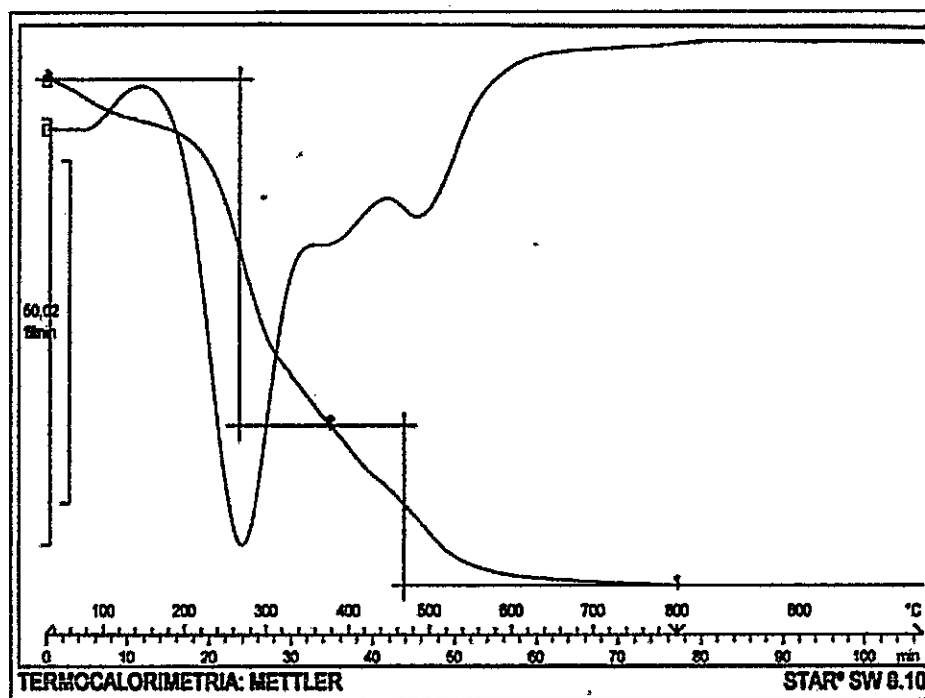


Figura 22 TGA en nitrógeno de  $N_3P_3[Ni(Cl_2)_3Si(OLt)_3]_6$

El DSC mostrado en la figura 23, también esta de acuerdo con estos resultados. Los picos exotérmicos a 250° C y 300 ° C han sido atribuidos a la combustión de la materia orgánica <sup>[20]</sup> . Un pequeño pico exotérmico a aproximadamente 30 °C también puede ser atribuido a la oxidación de los grupos conteniendo nitrógeno para dar NO<sub>2</sub>. Los picos que aparecen a 390°C y 514° C pueden ser asignados también a la combustión de los otros grupos orgánicos.

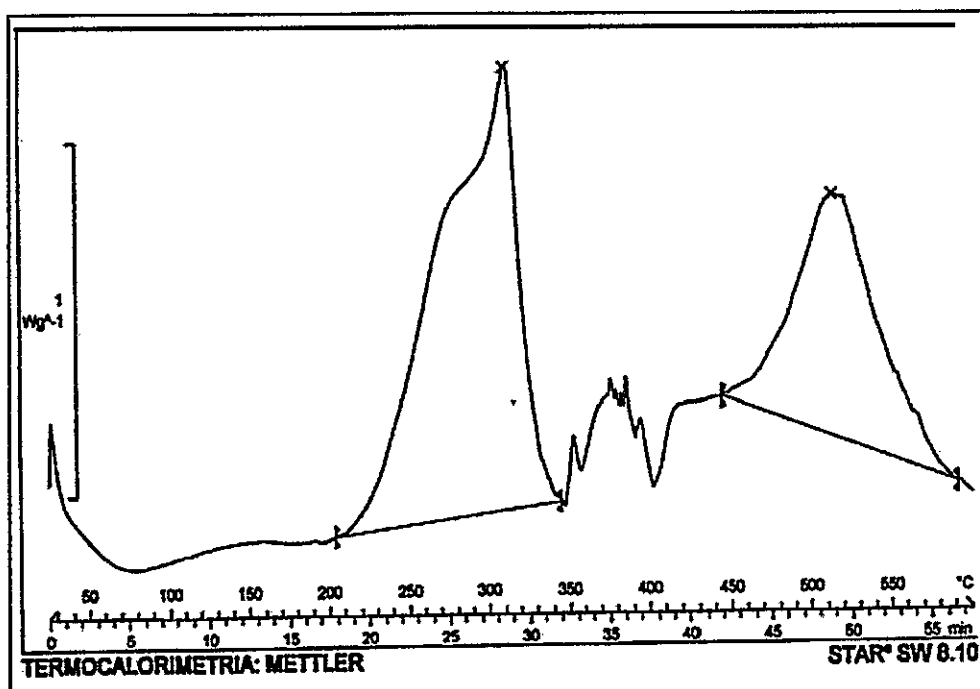


Figura 23: DSC en aire de  $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_6$

El DSC en nitrógeno, mostrado en la figura 24, arroja resultados similares respecto al ensayado en aire.

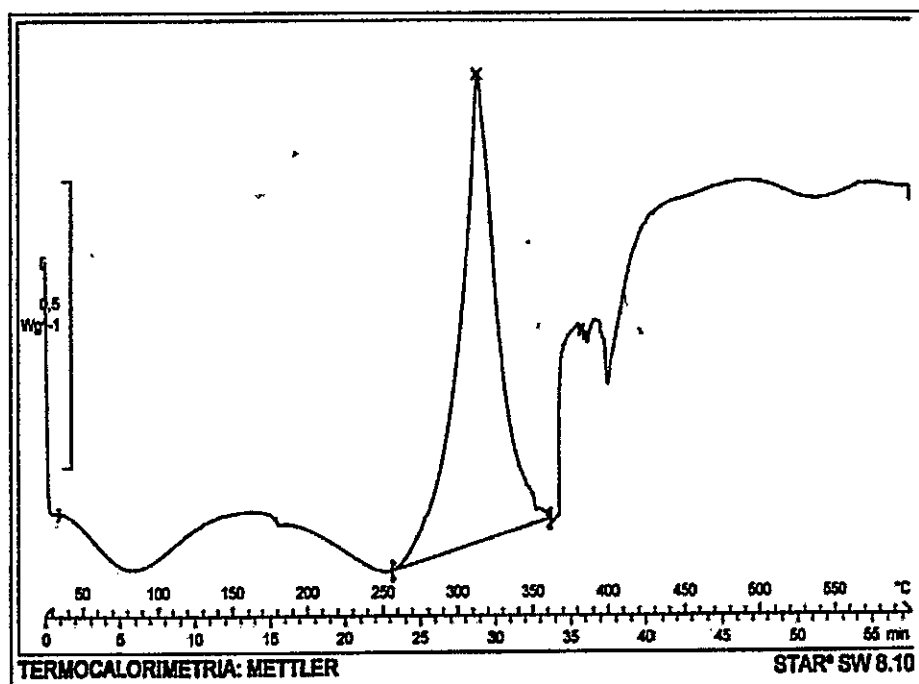


Figura 24: DSC en nitrógeno de  $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_6$

De acuerdo a esto, el mecanismo de formación de las nanoestructuras puede ser explicado en tres pasos:

1.- Oxidación de la materia orgánica y grupos con nitrógeno. Esto produce agujeros que permiten que se vayan incorporando los centros metálicos.

2.- Aglomeración y crecimiento de los centros metálicos. Con la temperatura los centros metálicos se sueltan y se comienzan a aglomerar en los agujeros previamente formados.

3.- La oxidación de los átomos de fósforo de la cadena polimérica, produce óxidos de fósforo que actúan como estabilizadores de los aglomerados metálicos. Esto es consistente con la frecuente estabilización de nanopartículas metálicas en solución por compuestos con grupos P=O tales como  $R_3P=O$  [21-24].

De acuerdo a esto se propone el modelo mostrado en la figura N°24, para la estabilización de nanopartículas con Si, Ti y W en estado sólido.



Figura 25: Modelo para la estabilización de nanopartículas

### 3.6 Formación de Nanotubos

La forma nanoestructurada, de nanotubo, fue descubierto por Iijima para nanotubos de carbono <sup>[31]</sup>.

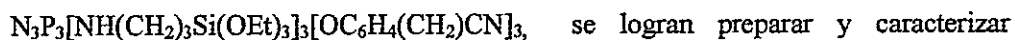
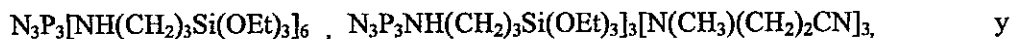
Hoy en día existen además una serie de nanotubos inorgánicos <sup>[32]</sup>. Por otra parte los nanotubos de carbomo “reellenos” también surgen con el “llenado” de diversas especies tales como: metales <sup>[33, 34]</sup>, sales inorgánicas <sup>[35, 36]</sup> y otras especies <sup>[37]</sup>. Sin embargo también existen nanotubos inorgánicos, por ejemplo: metálicos tales como Au y Metales Nobles <sup>[38]</sup>, Si <sup>[39]</sup>, SiO<sub>2</sub> <sup>[40]</sup> y otros <sup>[41]</sup>. Algunos de estos también pueden ser reellenos con otros metales <sup>[40, 41]</sup>.

De acuerdo a lo conocido en la literatura, los nanotubos obtenidos a partir de los precursores:

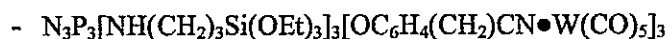
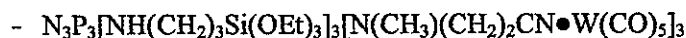
$$\text{N}_3\text{P}_3[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3]_3[\text{NCH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CN}] \bullet \text{W}(\text{CO})_5]_3$$
 y 
$$\text{N}_3\text{P}_3[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3]_3[\text{OC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)\text{CN} \bullet \text{W}(\text{CO})_5]_3$$
, son los únicos conocidos reellenos con SiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y WP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Las zonas mas oscuras que aparecen en el TEM de estos nanotubos, deberían ser SiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y/o WP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y/o WO<sub>3</sub>, puesto que estos compuestos o similares nanoestructurados (por ejemplo fosfatos metálicos nanoestructurados), aparecen como zonas oscuras en el TEM <sup>[42]</sup>. Los diferentes grados de oscurecimiento en los TEM, podría ser consistente con más de un tipo de nanoestructuras metálicas. Por otra parte la composición misma de los nanotubos (las zonas mas claras) podrían corresponder a SiO<sub>2</sub> y/o P<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. De hecho en el TEM, SiO<sub>2</sub> aparece como una zona gris clara <sup>[43]</sup>.

#### 4.- CONCLUSIONES

4.1.- Los siguientes ciclotrifosfacenos funcionalizados con ligandos sililados:



convenientemente; así también sus derivados organometálicos :



No obstante, los derivados con  $\text{CpFe}(\text{dppe})\text{I}$  no se forman como se esperaba

4.2.- La pirólisis de los compuestos  $\text{N}_3\text{P}_3[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3]_6,$   
 $\text{N}_3\text{P}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3[\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{CN}]_3,$

$\text{N}_3\text{P}_3[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3]_3[\text{OC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)\text{CN}]_3$  conducen a sólidos nanoestructurados.

La morfología de estos, depende tanto de la temperatura de la pirólisis como de la naturaleza del grupo espaciador unido al átomo de fósforo cíclico.

La composición de los sólidos indica una mezcla compleja de: óxidos de fósforo ( $\text{P}_4\text{O}_7$  entre otros), fosfato de silicio;  $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4/3 \text{SiO}_2 \bullet 2\text{P}_2\text{O}_5,$   $\text{Si}_5(\text{PO}_4)_6\text{O}$  y  $\text{SiO}_2$  monoclinico y  $\text{Si}_5(\text{PO}_4)_6\text{O}.$

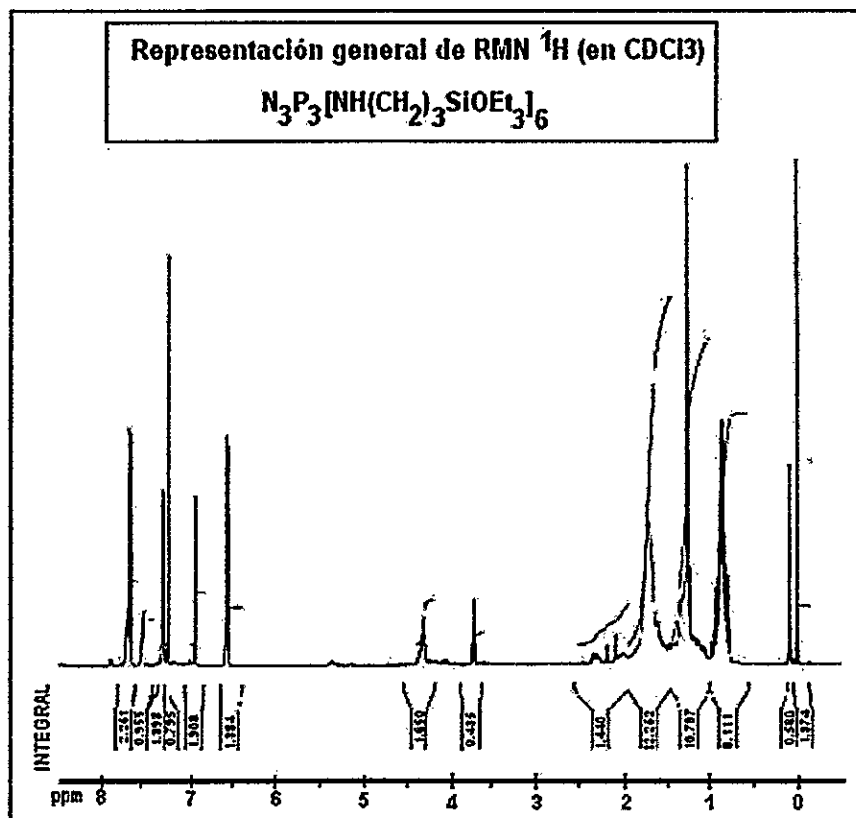
4.3.-La pirólisis de los derivados organometálicos de Ti y W conduce a sólidos nanoestructurados cuya morfología es muy sensible al método de preparación de los precursores pirolíticos. La composición de los productos es variable. Así por ejemplo con Ti a 800°C y con ambos precursores  $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[N(CH_3)(CH_2)_2CN]_3$  y  $N_3P_3[NH(CH_2)_3Si(OEt)_3]_3[OC_6H_4(CH_2)CN]_3$ , se logra obtener  $SiO_2$  nanoestructurado. En contraste de la pirólisis de los precursores de W se obtiene mezclas de óxidos de fósforo,  $SiO_2$  y  $SiP_2O_7$ ,  $WP_2O_7$  y en uno de los casos también  $WO_3$ .

4.4.-Los ciclotrifosfacenos actúan como “moldes” para la preparación de compuestos metálicos nanoestructurados, obteniéndose en algunos casos interesantes nanoestructuras tales como esferas, nanotubos rellenos y brazos de pulpo. Estas son las primeras nanoestructuras que se obtienen con estas formas usando fosfacenos como “molde”.

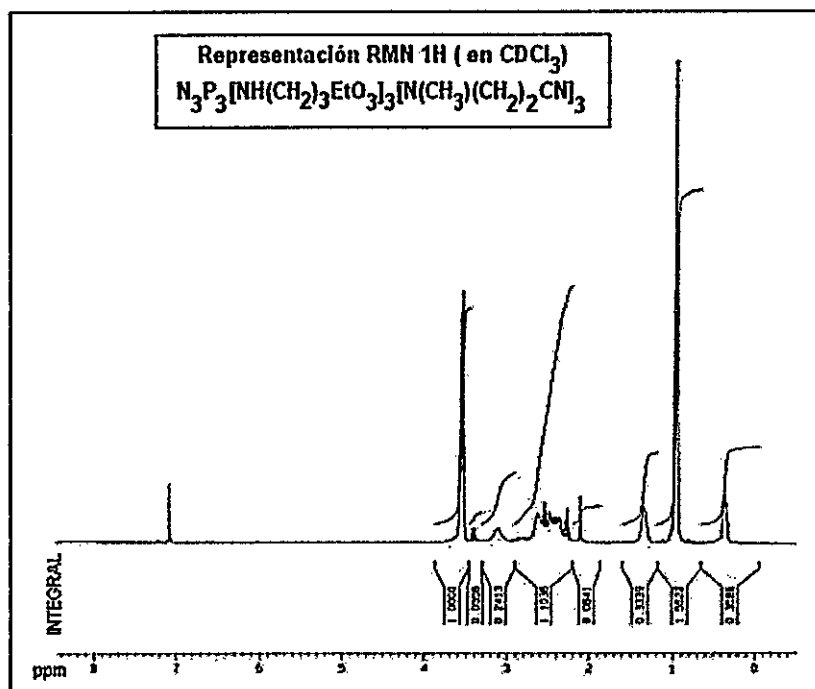
**ESPECTROS  $^1\text{H}$  RMN**



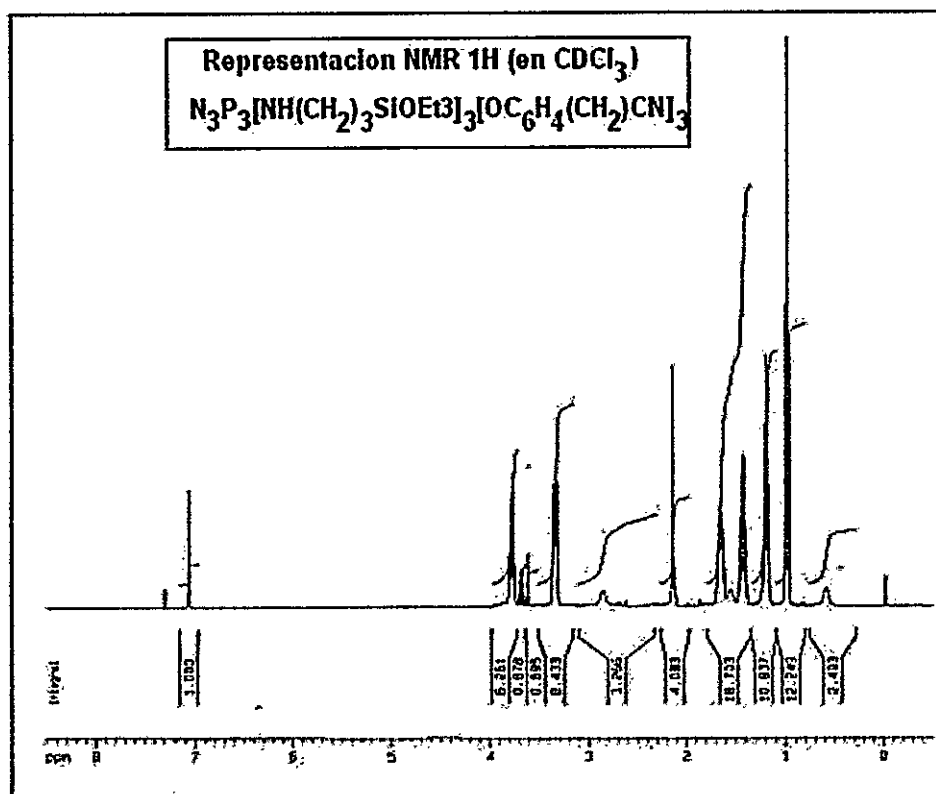
# ANEXO 1



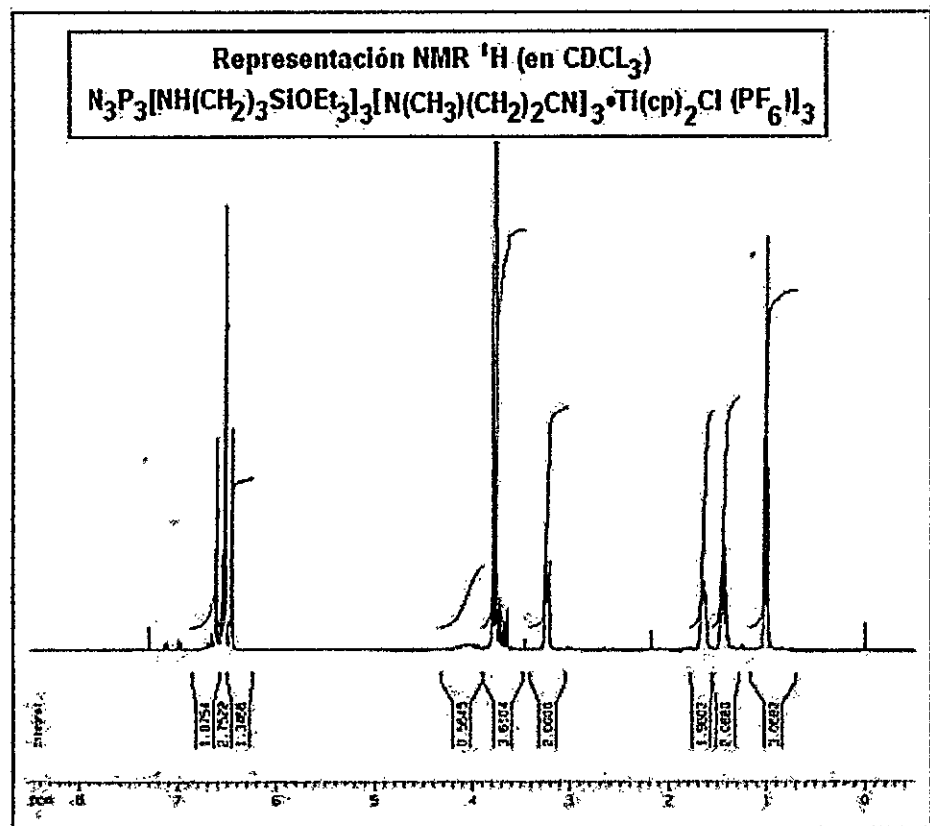
## ANEXO 2



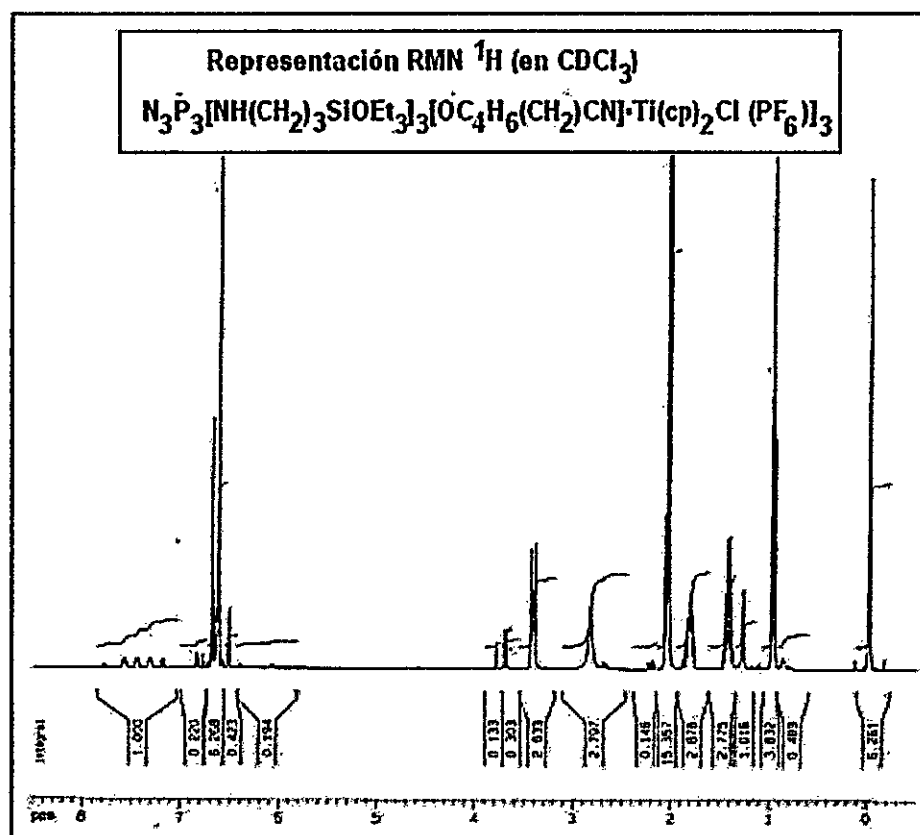
ANEXO 3



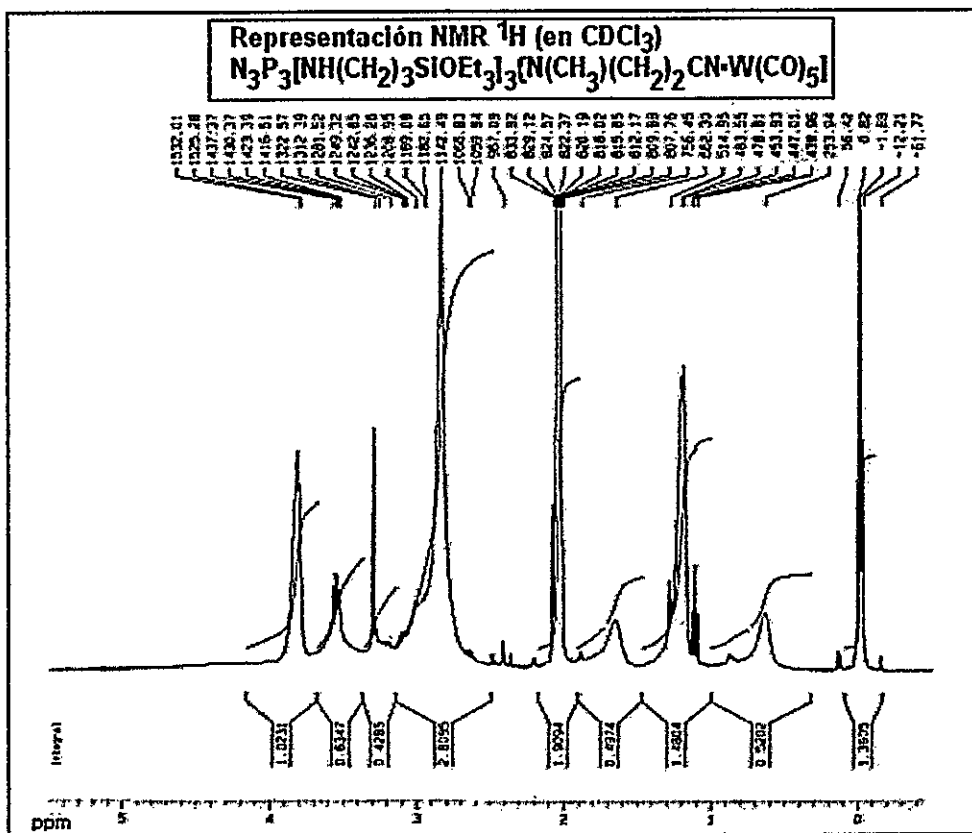
ANEXO 4



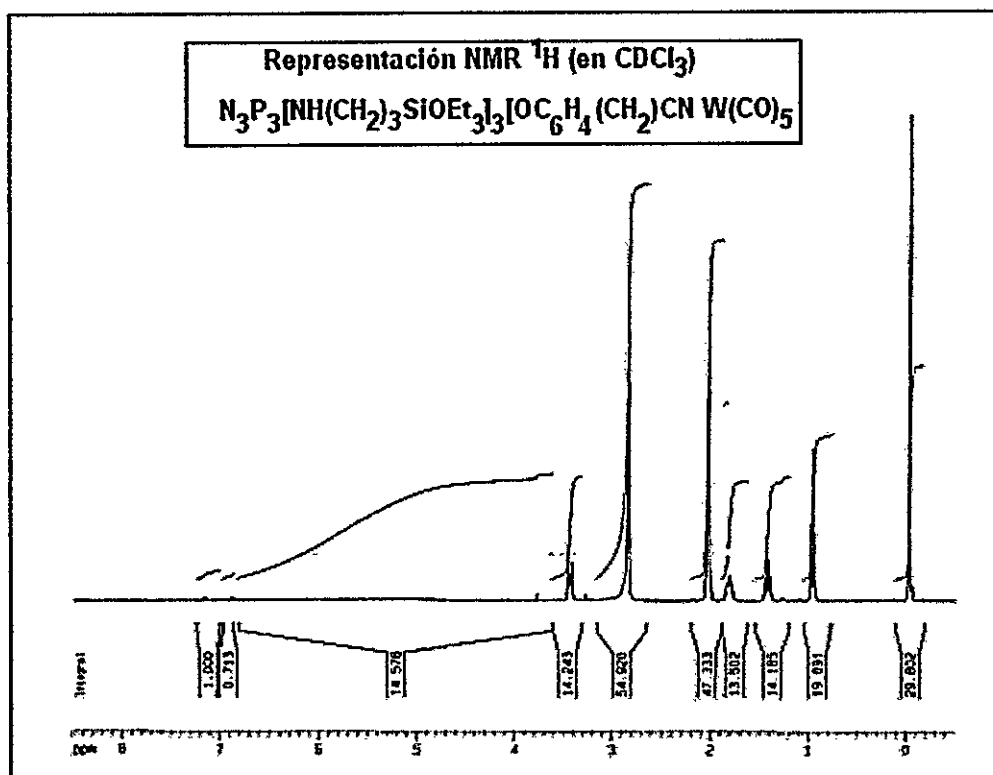
ANEXO 5

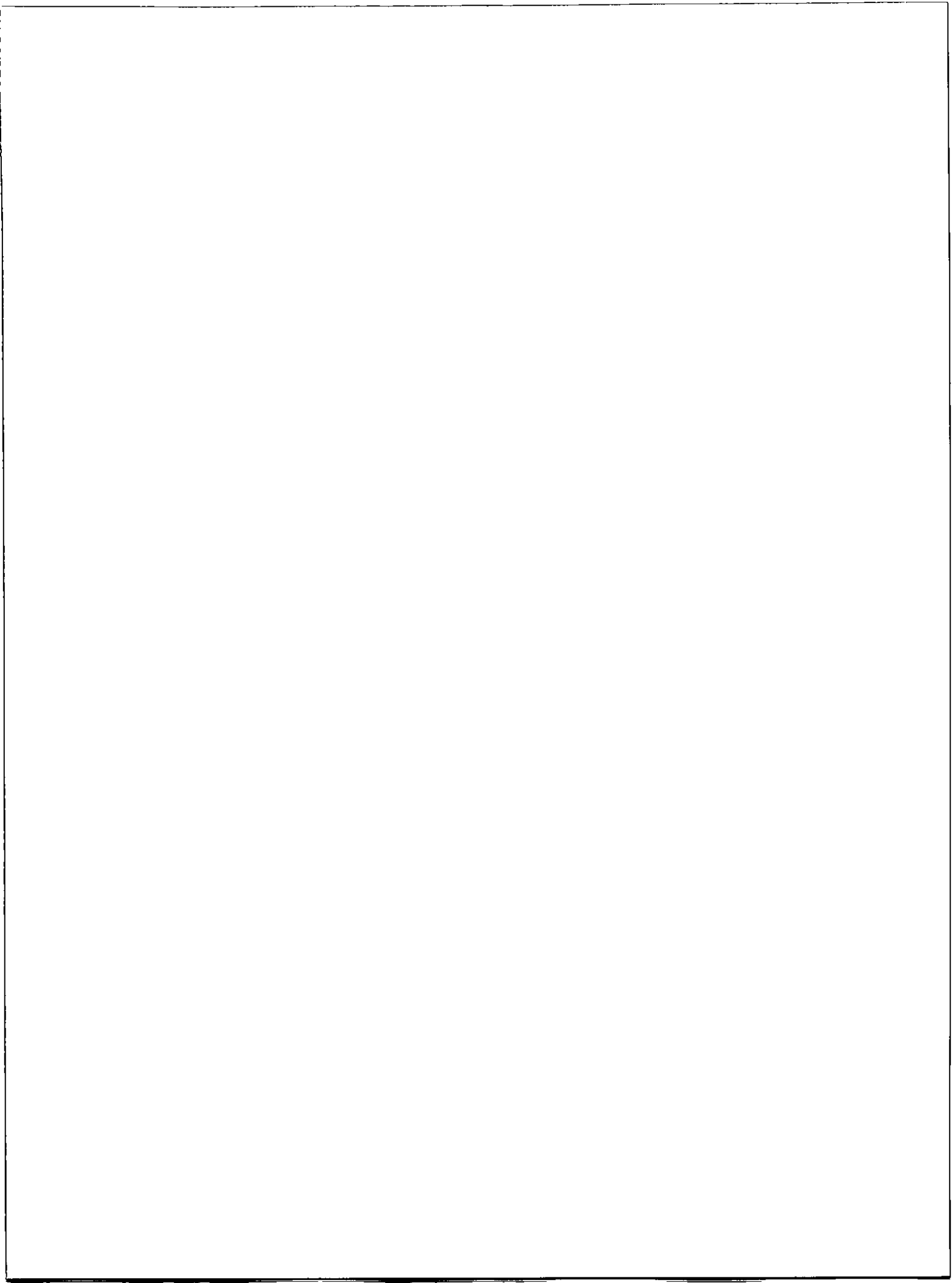


ANEXO 6

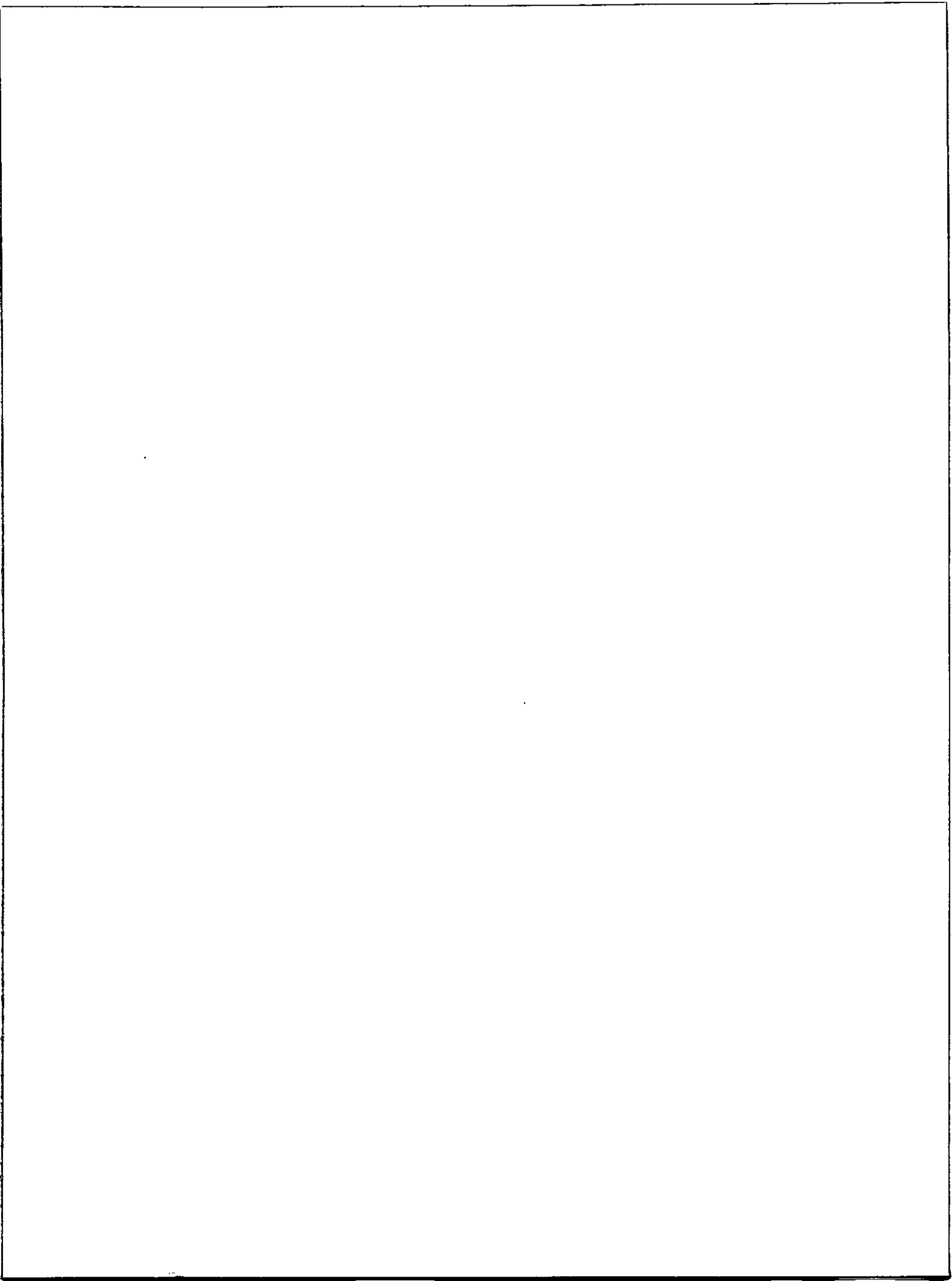


# ANEXO 7



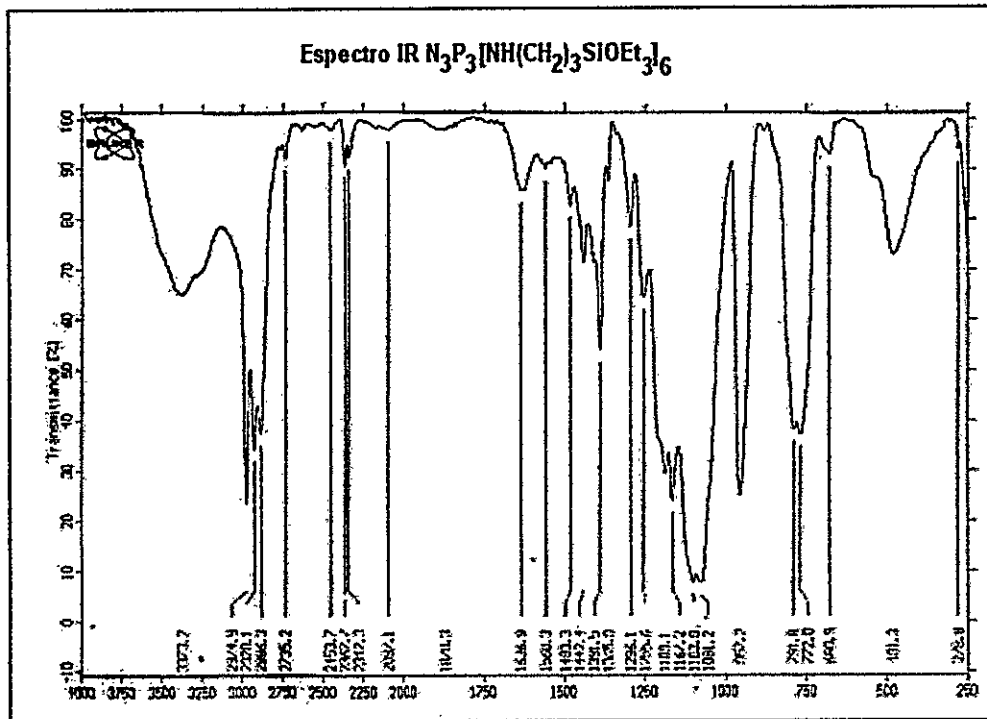




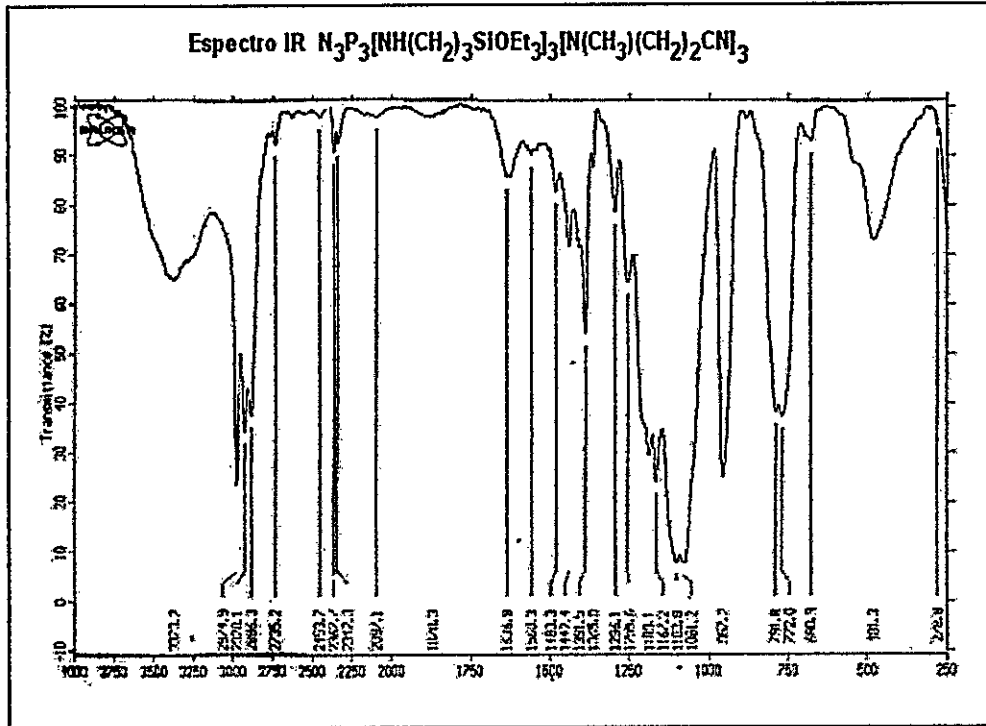


**ESPECTROS IR**

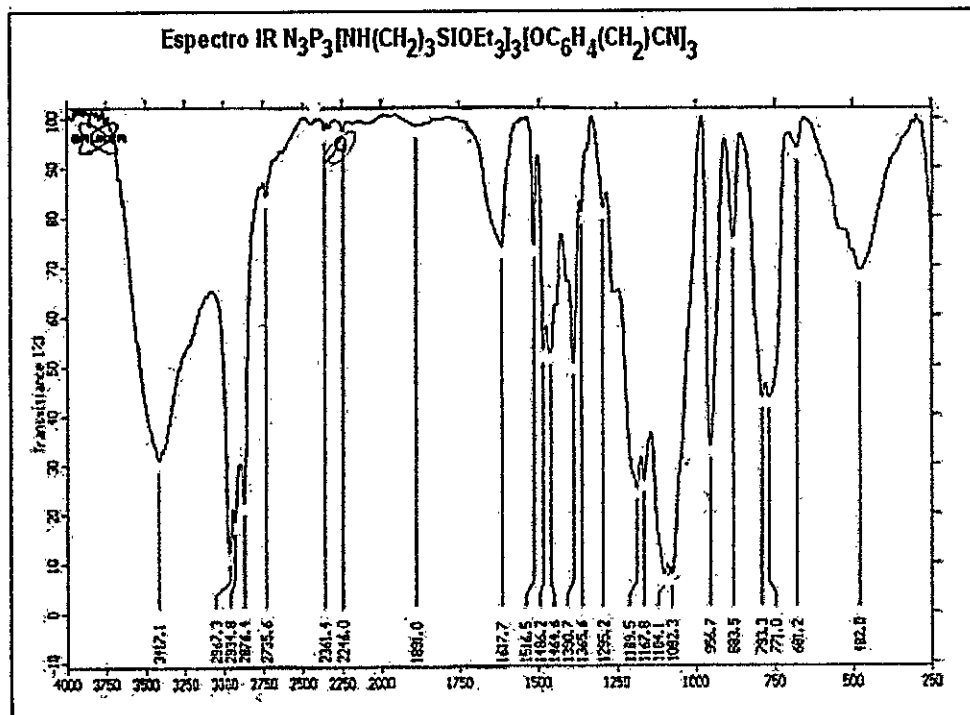
# ANEXO 8



# ANEXO 9

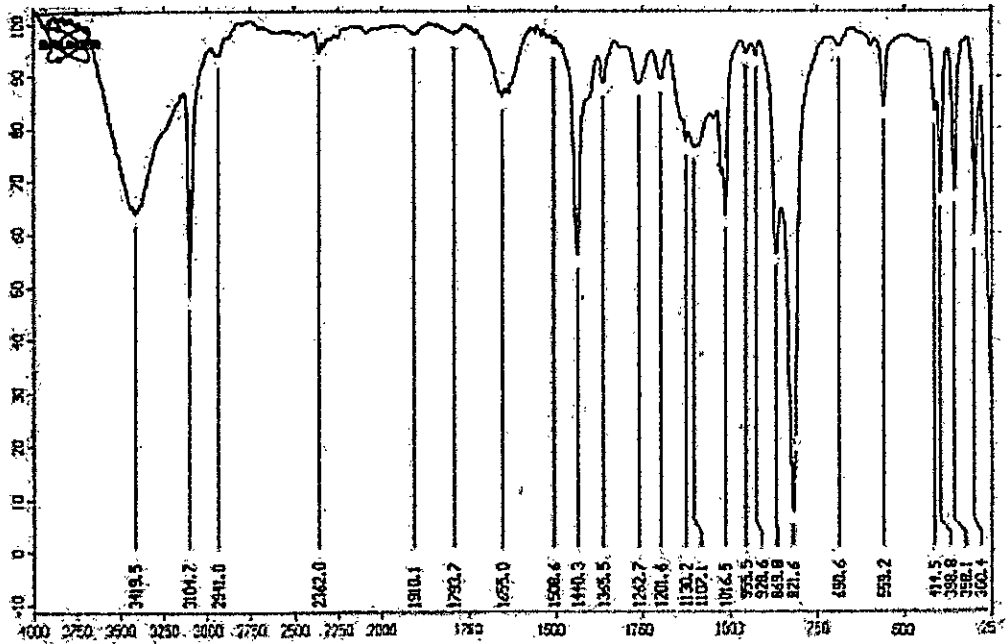


# ANEXO 10

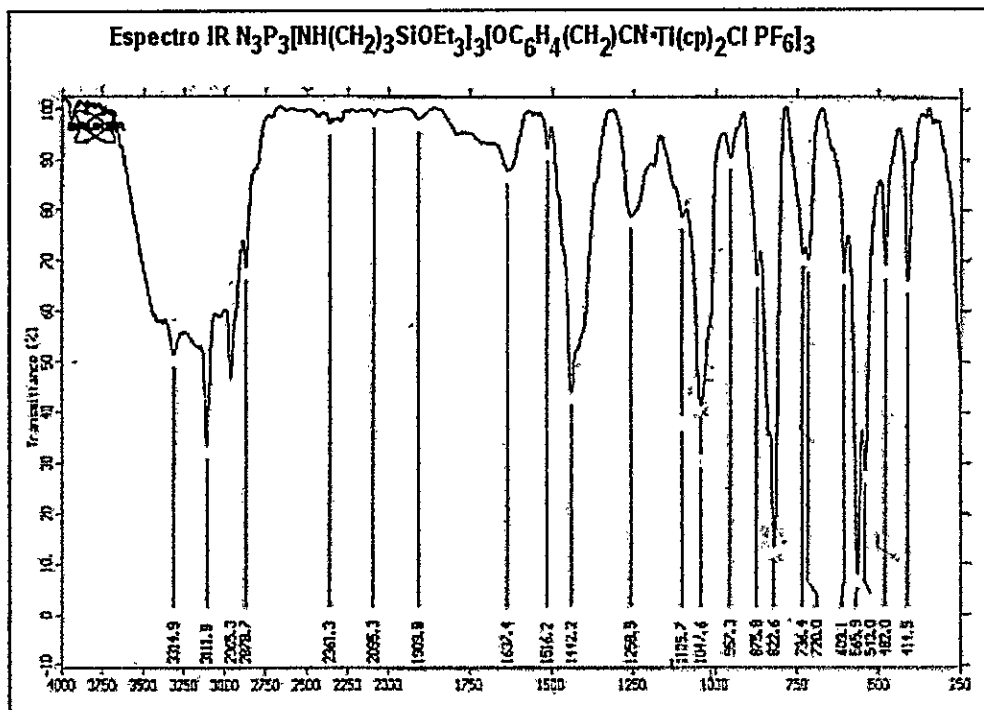


# ANEXO 11

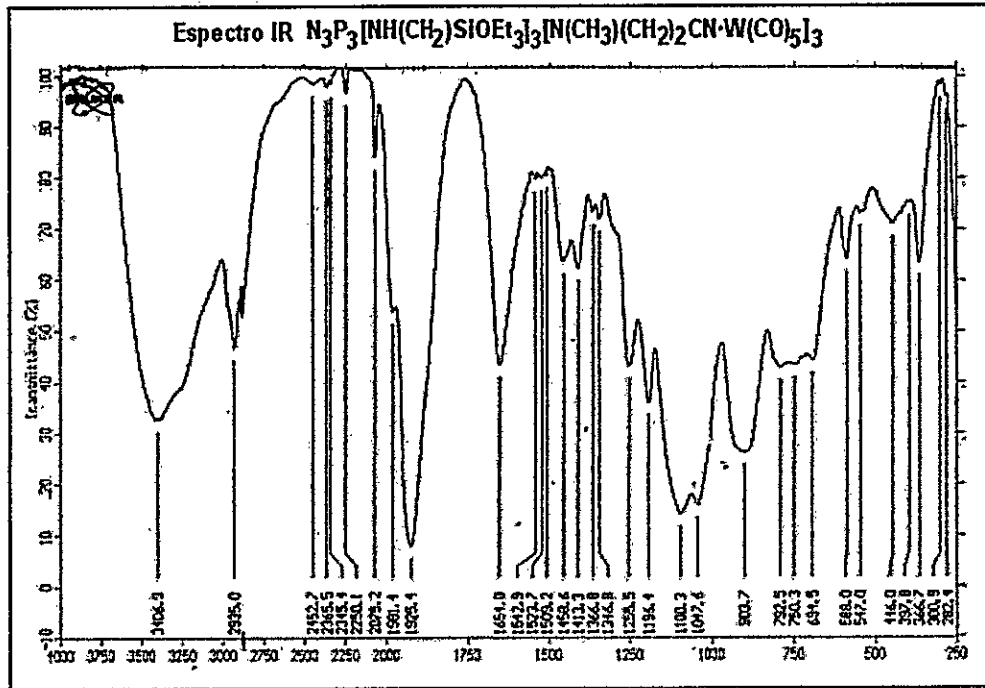
Espectro IR  $N_3P_3[NH(CH_2)_3SiOEt_3]_3[N(CH_3)(CH_2)_3CN-Ti(cp)_2Cl(PF_6)]_3$



## ANEXO 12

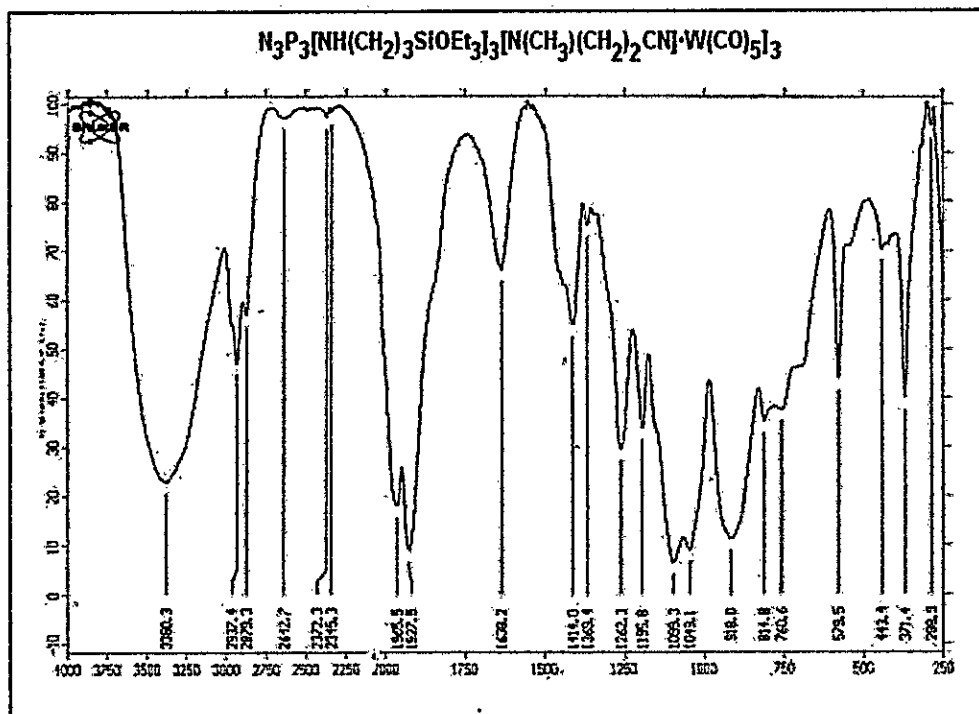


# ANEXO 13



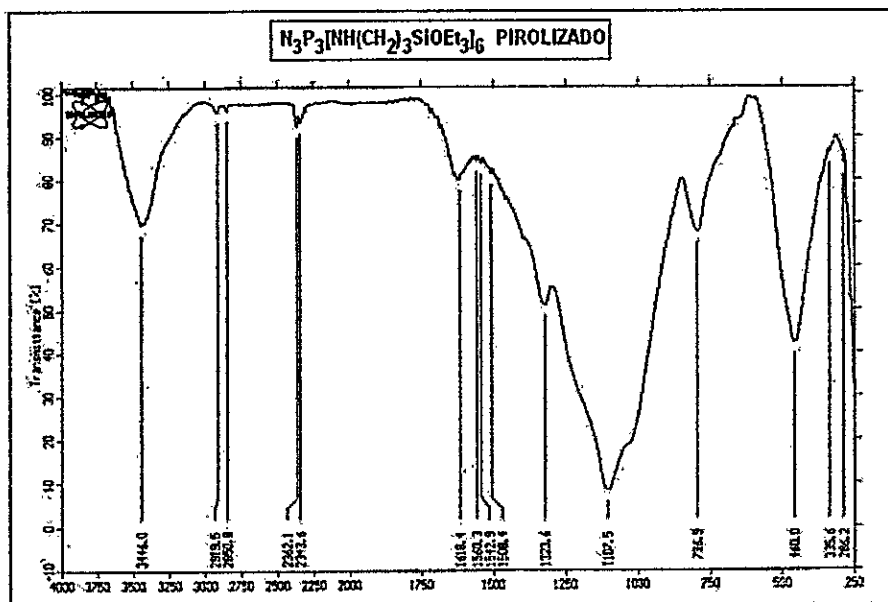


# ANEXO 14

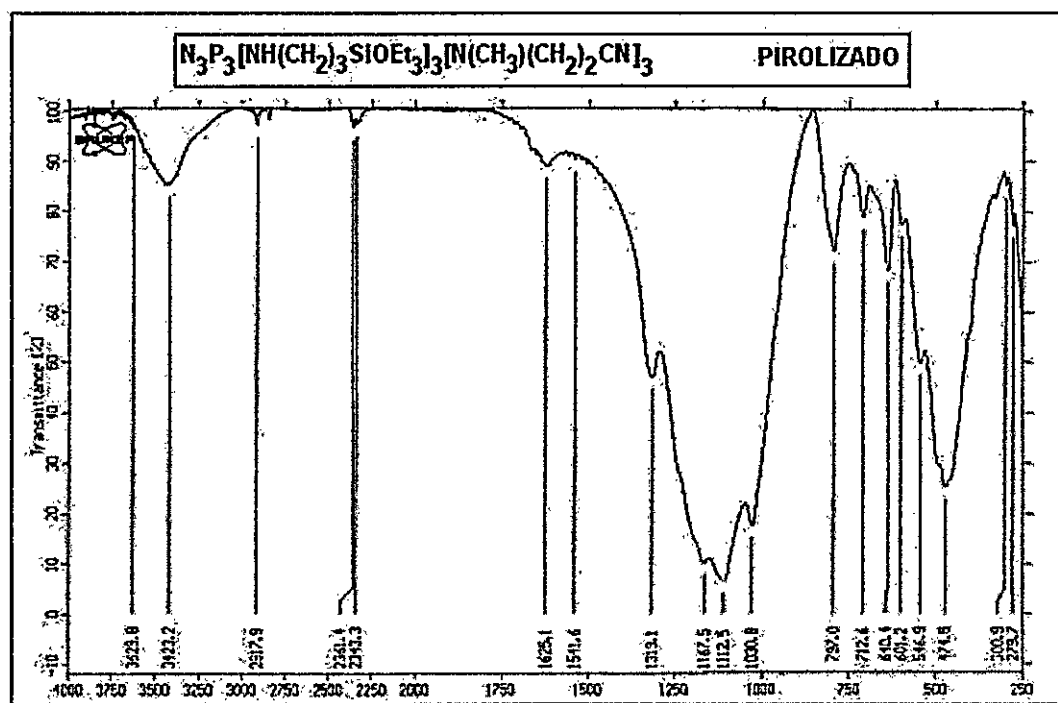


**ESPECTROS IR**  
**PRODUCTOS PIROLIZADOS**

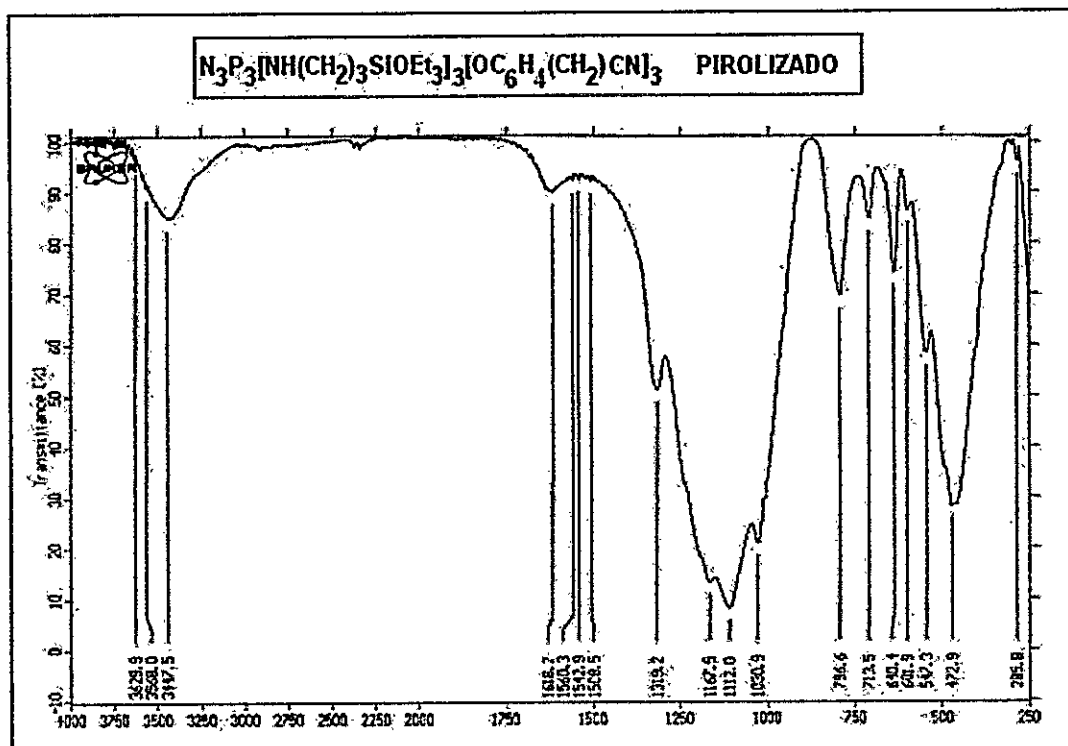
# ANEXO 15



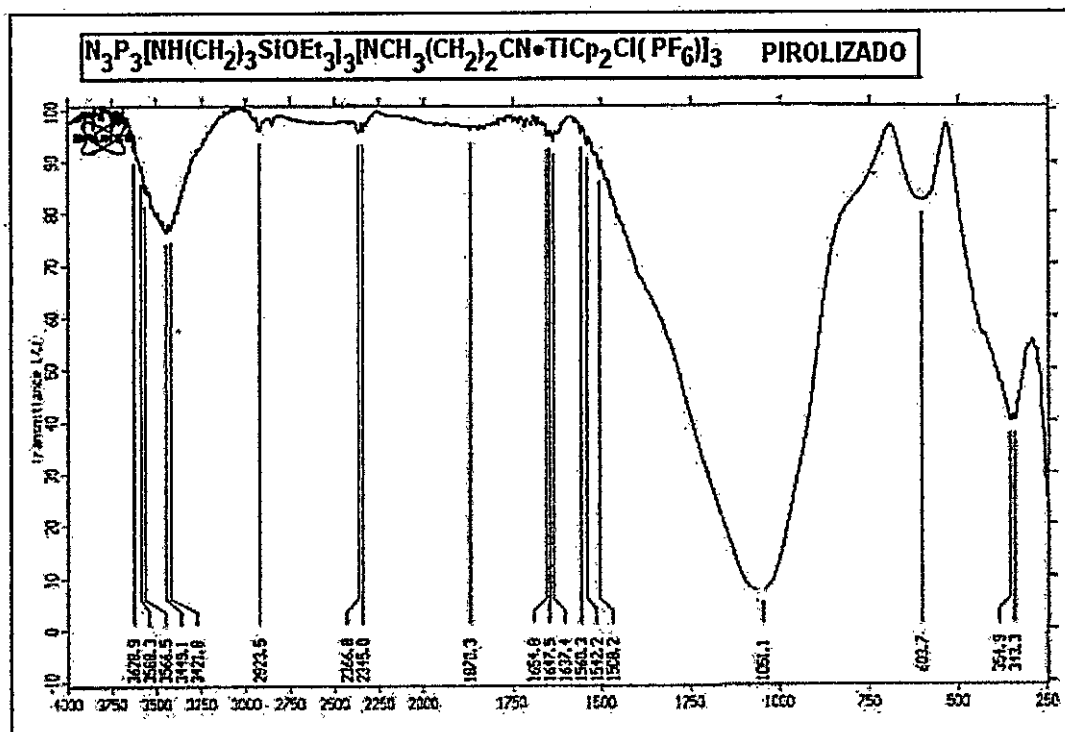
# ANEXO 16



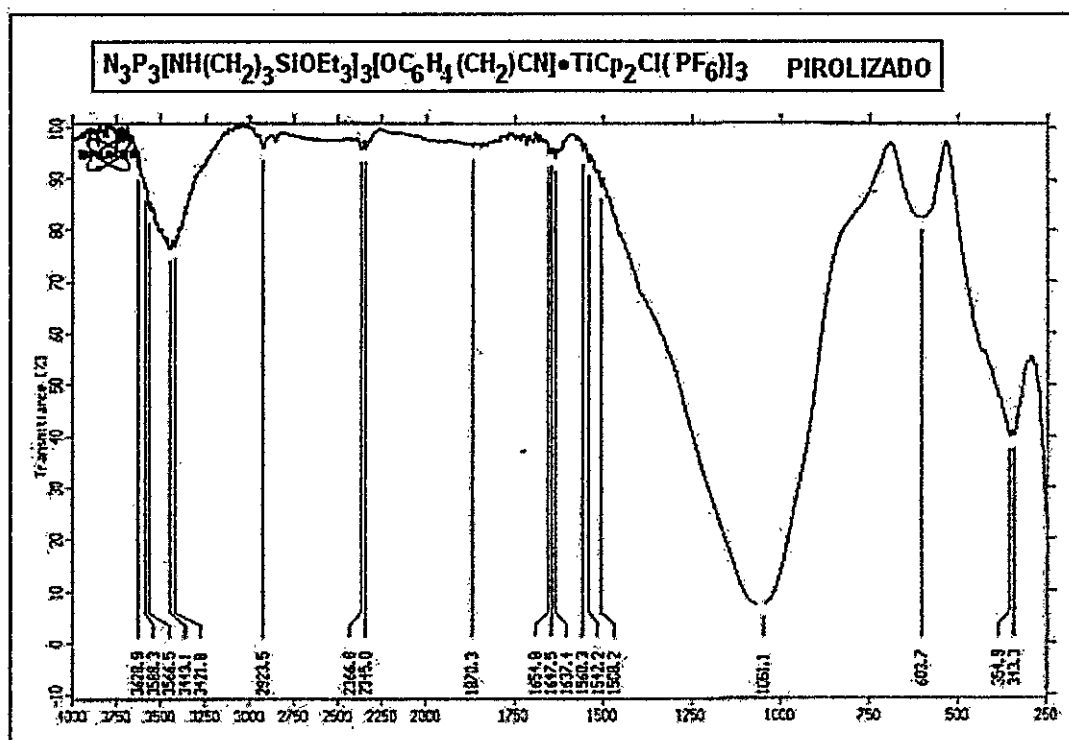
ANEXO 17



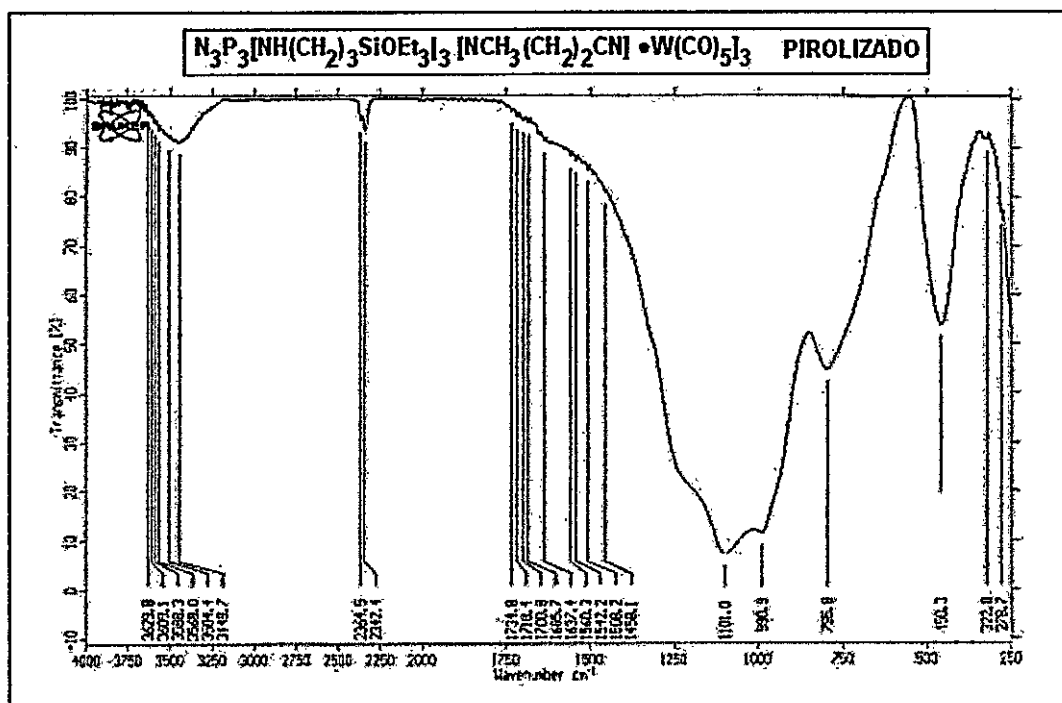
# ANEXO 18



# ANEXO 19

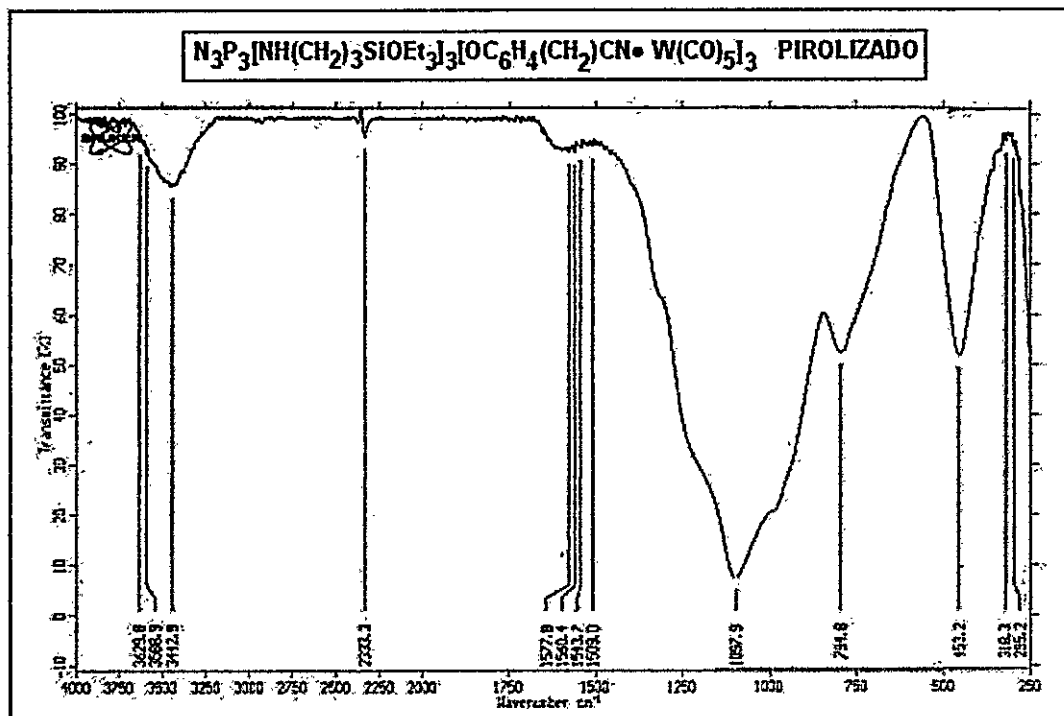


# ANEXO 20





# ANEXO 21

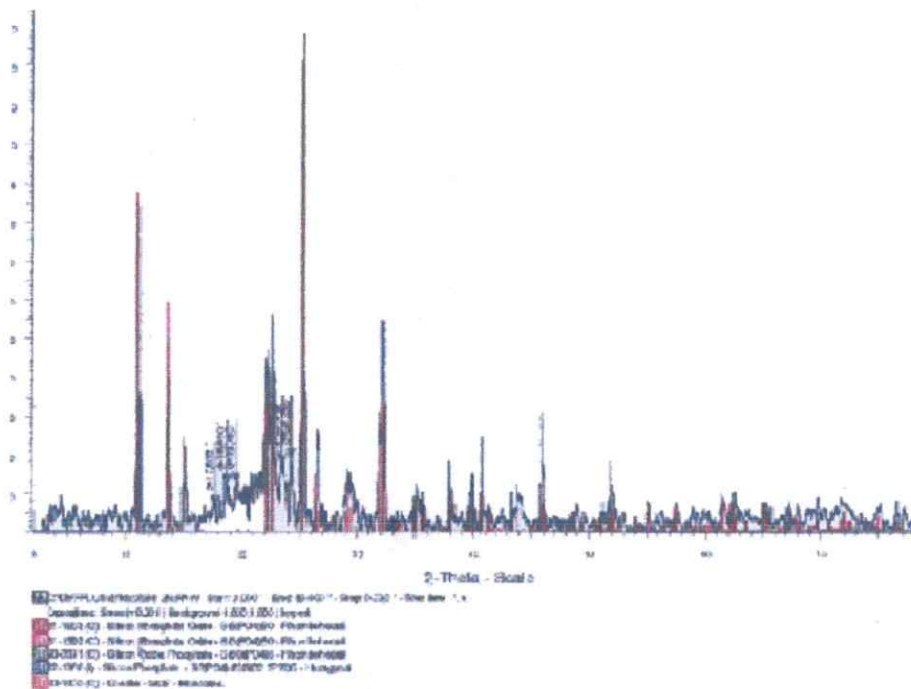


**DIFRACTOGRAMAS**

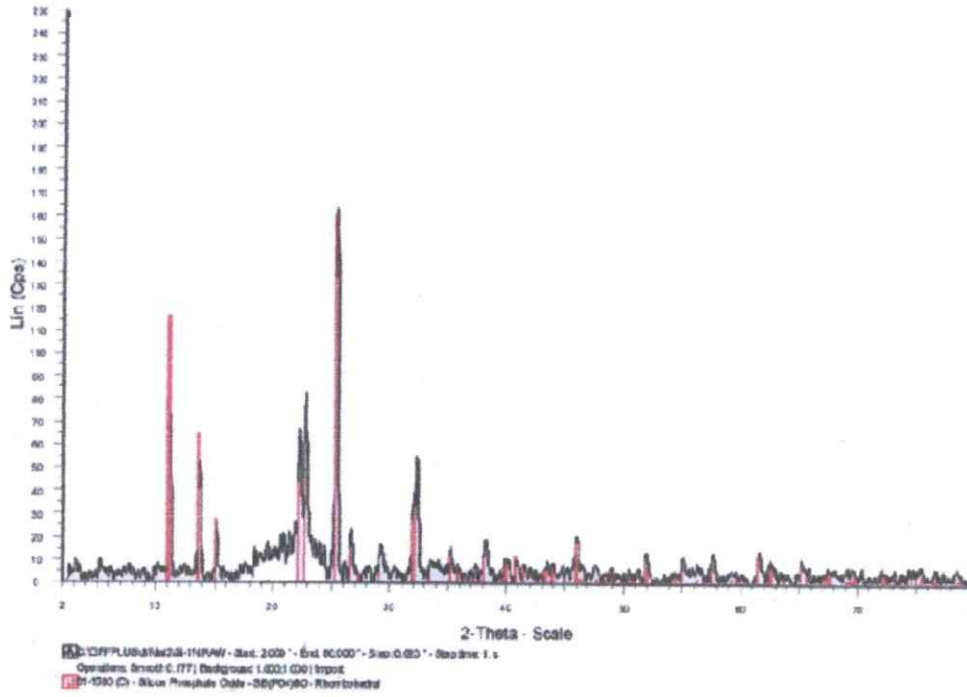
**RDX**



# ANEXO 23



# ANEXO 24

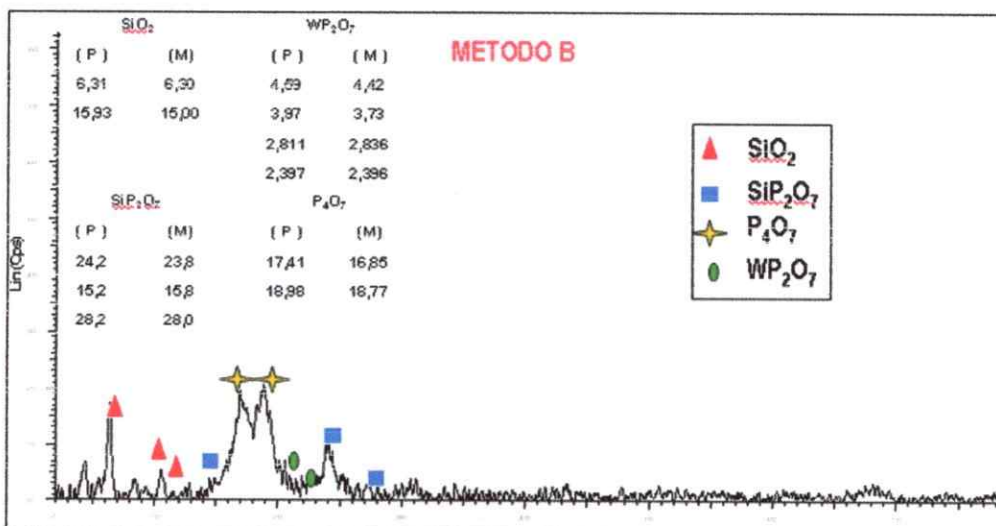
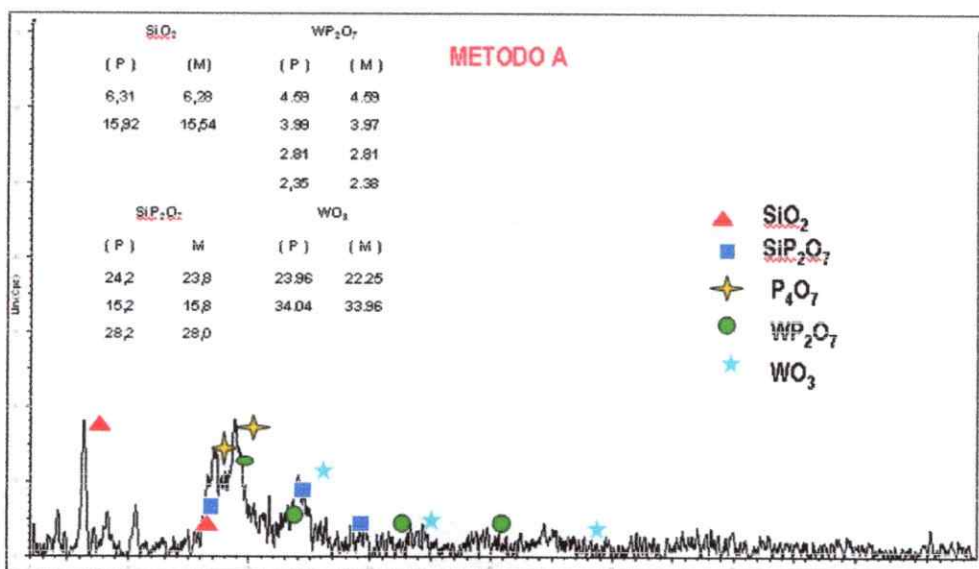




## ANEXO 26



Sintetizado por el método A y B



## 6. BIBLIOGRAFIA

- 1.- I.E.Marck, H.R. Allcock and R. West. "Inorganic Polymers", Prentice Hall (1992), Cap.3
- 2.-J.Liebig. Ann.Chem. II (1834), 139.
- 3.-H.Rose Ann.Chem. II (1834), 131.
- 4.- a) H.R. Allcock and R.Kugel.J.Am.Chem.Soc. 87, (1965)4216.  
b) H.R. Allcock, M.L. Turner and K.B. Vissher, Inorg.Chem. 31, (1992) 4354.
- 5.- H.R. Allcock and R.Kugel and K.Valan. Inorg.Chem. 5, (1966) 4216.
- 6.- H.R. Allcock Acc. Chem.Res. 112, (1979), 351.
- 7.- G. A.Carriedo, L.Fernandez Catuxo, E.J.Garcia Alonso, P.Gomez Felipe, P.A. Gonzalez, Macromolecules 29, (1996), 1520.
- 8.- H.R. Allcock , J.L. Desorcie and G.H. Riding, Polyhedron. 6, (1987), 119.
- 9.- (a)Vadapalli Chandrasekhar and Selvarajan Nagendran, Chem. Soc. Rev. (2001), 193.  
(b)V. Chandrasekhar and K.R. Justin Thomas, Applied Organomet. Chem. , 7, (1993), 1
- 10.-Harry R. Allcock, David J. Brennan, James M. Graaskamp, and Masood Parvez Organometallics, 5 (1986), 2435.
- 11.-Harry R. Allcock, David J. Brennan, and Beverly S. Dunn, Macromolecules 22, (1989) 1534.
- 12.-Harry R. Allcock, David J. Brennan, and Beverly S. Dunn Inorg.Chem. 27, (1988) 3226-7.
- 13.- Harry R.Allcock, and William D. Coggio, Macromolecules, 23, (1990), 1627.
- 14.-A.S.Edelstein and R.C. Cammarata, "Nanomaterials: Synthesis Properties and Applications", J.W. Arrowsmith Ltda, Bristol, (2000).
- 15.-K.J. Klabunde, "Nanoscale Materials in Chemistry", Wiley, Interscience, New York( (2001).
- 16.-M. Ginzburg, M.J.MacLachlan, S.MingYang, N.Goombs, T.W.Coyle, N.Praju, J.E.Greendan, R.H.Herber, G .A. Ozin, and I.Manners. J. Am. Chem. Soc. 124, (2002), 2625.
- 17.-T.Terenish, S.Hasegawa, T.Shimizu, and M.Miyake. Ad. Mater. 13, (2001), 1699.
- 18.-T.Shimizu, T.Teranishi, S.Hasegawa, and M.Miyake. J. Phys. Chem. 107, (2003), 2719.
- 19.- T. Uma and M. Nogami Notes.Chem, Phys 98, (2006), 382.
- 20 - J. Roman, S.Padilla, M Vellet-Regi, Chem. Mater. 15 (2003), 708
- 21.- S. Perera, N.Zelenski and E. Guilan, Chem Notes 28 231 (2006)
- 22.- C. Diaz, and M.L. Valenzuela, Macromolecules 39, (2006), 103
- 23.- C. Diaz, P. Castillo and M.L. Valenzuela, Cluster Science 16, (2005), 515.
- 24.-C. Diaz , M.L.Valenzuela I. Inorgánica Organomet. Poly, Notes 16, (2006), 123
- 25.-C. Diaz, J. of the Chil. Chem. Soc.50, (2005), 417.



- 26.- E.R.Laite , N.L. Carreño, e. Longo F.M.Pontes , A. Barison, A.G.Ferreira, Y. Maniette and A.G.Varela Chem Mater. 14, 3722, (2002).  
D.L. Boxall, E.A.Kenic and C.M. Lukehart Chem Mater. 14, 1715 (2002).
- 27.- J.Tang, F. Redl, Y. Zhu, T. Siegrist, L.E. Brus and M.L. Steigerwald , Nano Lett. 5, 543, (2005).
- 28.- J. Tang, J. Fabbri, R.D. Robinson, Y. Zhu, I.P. Herman, ML. Steigerwald and E. Brus , Chem .Mater. 16, 1336, (2004).
- 29.- I. Too, T. Yu, , W. Kim, H.M. Park, F. Wu, J.Z. Zhang and T. Yeon, J. Am. Chem. Soc. 125, 6553, (2005).
- 30.- T.J. Trentler , T.E. Denler, J. F. Bertone , A. Agrawal and V.L. Colvin J. Am. Chem. Soc. 121, 1613, (1999).
- 31.- S. Iijima, Nature, (1991), 354, 56.
- 32.- C.N. Rao y M. Noth, Dalton Trans. (2003), 1-24
- 33.- A.Chu, Y.Cook, R y R. Heeson, J Y.Hutchison, M.L.H, Green and Y. Sloan, Chem Meter. (1996), 8, 2751
- 34.- S. Liu, J. Zhu, Y. Mostai, Y. Felner y A. Gedanken, Chem.Mater. 2000,12, 2205.
- 35.- K. Predhan, T. Toba, T. Kyoteni y A. Tomita, Chem. Mater. (1998) 10, 2510
- 36.- G. Korneva, H. Ye, Y.Gogotsi. D. Malverson, G. Friedman, Y.C. Bradley y K G. Kornev, Nano Lett. 5 , (2005), 879.
- 37.- M .B. Kins y S. Sinha y H. Ban, Nano Lett (2004), 4, 2203
- 38.- N. R. Jana, L. Geoheart y C. J. Murphy, J .Phys. Chem B (2001), 105, 4065.
- 39.- A.A. Saranin, A.V. Zotov, V.G. Kotlyar, T.V. Kasyanova, O. A.Utas. H. Okado, M. Katayama y K. Oura, Nano Lett. (2004), 4, 1469.
- 40.- L. Ru and M Wask, Chem. Mater. (2005), 17 5728.
- 41.- J. Bao, D.Xu, G.Zhor and Z.Xu, Chem.Notes (2002), 14 4709
- 42.- X. Wang and M. Gao, J. Mater. .Chem 16, 1360, (2006)
- 43.-C.N. Rao, A. Müller, A.K. Cheethan, "The Chemistry of Nanomaterial; Synthesis, propietes and applications", Wiley-VCH, Weinheim, (2004).  
Volumen I, Cap. 8, pag. 270