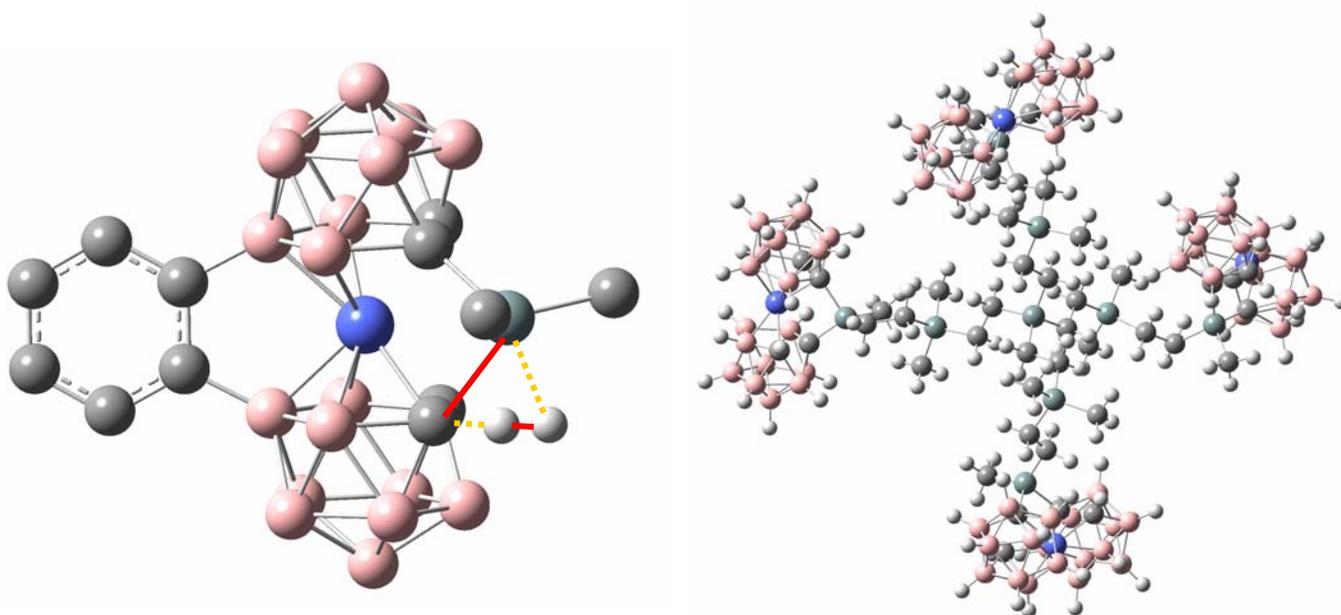


Nuevos C-derivados de cobaltocarborano con grupos silano enfocados a la funcionalización de estructuras dendriméricas.



Treball de recerca del pla de doctorat de Químiques

Àrea de Química Inorgànica

Directora:

Alumno:

M^a Rosario Núñez Aguilera

Emilio José Juárez Pérez

Septiembre 2006



Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Institut De Ciència de Materials de Barcelona

Campus de la UAB. E-08193- Bellaterra. España.
Tel. +34 93 580 18 53 Fax +34 93 580 57 29

La Dra. M^a ROSARIO NÚÑEZ AGUILERA, Científica Titular del Consejo Superior de Investigaciones Científicas en el Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona

CERTIFICA

Que EMILIO JOSÉ JUÁREZ PÉREZ, licenciado en Ingeniería Química, ha realizado bajo mi dirección el TREBALL DE RECERCA titulado **”Nuevos C-derivados de cobaltocarborano con grupos silano enfocados a la funcionalización de estructuras dendriméricas”** y que se recoge en esta memoria para optar al grado de Magíster en Químicas.

Y para que así conste y tenga los efectos oportunos, firmo este certificado en Bellaterra, a 4 de septiembre de 2006.

Dra. M^a Rosario Núñez Aguilera

Este trabajo de investigación está financiado por la *Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología*, CICYT, mediante los proyectos MAT2001-1575 y MAT2004-01108; por la *Generalitat de Catalunya* mediante el proyecto 2005/SGR/00709; y por la *European Comission*, mediante el proyecto FP6-508854; y se ha podido realizar gracias a una beca de postgrado del Programa Nacional para la Formación de Profesorado Universitario, concedida por el *Ministerio de Educación y Ciencia*.

Agradecimientos.

Me gustaría comenzar agradeciendo a la Dra. Rosario Núñez la dirección de este trabajo, así como su corrección y la infinita paciencia que ha tenido conmigo.

También quería agradecer a los Prof. Francesc Teixidor y Clara Viñas por acogerme en su grupo de investigación y por ayudarme siempre que lo pedí.

Agradezco al Dr. Carles Miratvilles, Director del Institut de Ciència de Materials de Barcelona del CSIC, la acogida en el centro.

Agradezco al Dr. Lluís Escriche el haber aceptado la tutoría de este trabajo en el Pla de Doctorat de Químiques de la Universitat Autònoma de Barcelona.

Agradezco al Dr. Raikko Kivekäs (Universidad de Helsinki, Finlandia) y al Dr. Reijo Sillanpää (Universidad de Jyväskylä, Finlandia) la resolución de la estructura cristalina presentada en este trabajo.

También quiero agradecer al Prof. Norberto Farfán y Arturo Abreu, del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional de México, la cesión de uno de los compuestos de partida.

Agradezco a Jordi Cortés su ayuda y disponibilidad en el laboratorio. También quiero dar las gracias a Anna Fernández por la resolución de los espectros RMN y MALDI-TOF.

Agradezco a los Dres. José Giner y Frederic Lerouge por sus consejos y explicaciones.

También y muy especialmente a mis compañeros de laboratorio, el trío de las “Supremas de Bellaterra” Arancha, Mila y Laia, por su disponibilidad, la ayuda prestada y simpatía en general y especialmente a la Dr. Arancha González por iniciarme en esto de los dendrímeros. A los nuevos compañeros: Ari, y los Dres. Dana y Cristian. A mis

compañeros Albert, Pau y Sasi por lo que me ayudaron en el laboratorio y por toda la música que me dejaron.

También agradecer a otros compañeros del Instituto, a María, Ana, Montse e Ingrid.

A todos los profesores que tuve y que enseñaban con ilusión.

A todos mis amigos y en especial a mis amigos de Porcuna (Jaén): Carmen, Ángel, Raquel, Javi, Rebeca, Cheo, Yeko y Manuel y de otros sitios: Kusheila, Héctor, Ito, David, Susana, Inma, Elena y Amalia.

A Nadine.

A toda mi familia y en especial a mis primos Juanfran y Antonio y mis titos Juanín y Francisco.

A mis hermanos Curro y Manuel Jesús.

Y finalmente, a mis padres.

A todos, GRACIAS!!

Abreviaturas

$C_c = C_{\text{clúster}}$: átomo de carbono del clúster de carborano o del ligando dicarballuro.

H_{terminal} : átomo de hidrógeno enlazado a un átomo de boro del clúster.

$B(n)$: átomo de boro situado en el vértice n del clúster.

n-BuLi: n-butillitio

THF: tetrahidrofurano

DME: 1,2-dimetoxietano

Et₂O: éter dietílico

EtOH: etanol

MeOH: metanol

AcOEt: acetato de etilo

liq.: fase líquida

EM: espectrometría de masas.

En espectros de RMN.

δ (ppm): desplazamiento químico en ppm.

I: spin

s: singulete

d: doblete

t: triplete

m: multiplete

sept: septuplete

a: amplio

${}^nJ(A,B)$: constante de acoplamiento

entre los átomos A y B a n enlaces.

TMS: tetrametilsilano.

En espectros de IR.

I: intensa

mI: muy intensa

pI: poco intensa

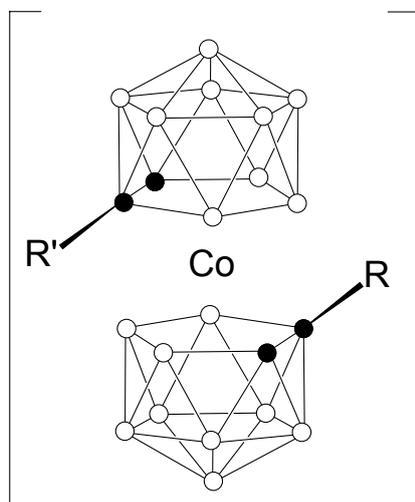
v: vibración de tensión

δ : deformación

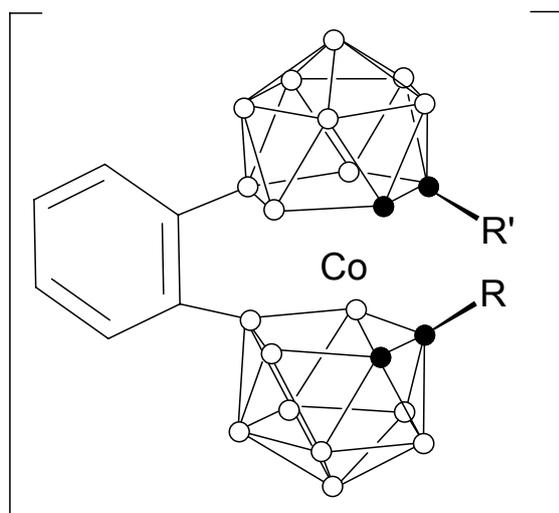
γ : vibración esquelatal

Figuras de los compuestos presentados

Metalocarboranos



| compuesto | R | R' |
|-----------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| 1 | H | H |
| 3 | SiH(CH ₃) ₂ | H |
| 4 | μ-Si(CH ₃) ₂ | μ-Si(CH ₃) ₂ |
| 5 | μ-SiH(CH ₃) | μ-SiH(CH ₃) |
| 6 | Si(CH ₃) ₃ | Si(CH ₃) ₃ |
| 7 | Si(CH ₃) ₂ OH | H |
| 8 | SiH(CH ₃)OH | H |



| compuesto | R | R' |
|-----------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| 2 | H | H |
| 9 | μ-Si(CH ₃) ₂ | μ-Si(CH ₃) ₂ |
| 10 | μ-SiH(CH ₃) | μ-SiH(CH ₃) |
| 11 | Si(CH ₃) ₂ OH | H |
| 12 | SiH(CH ₃)OH | H |

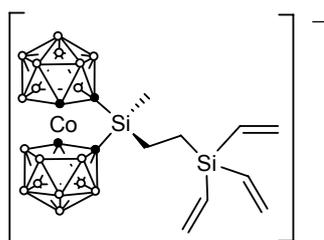
NOTA IMPORTANTE:

En las figuras de los clústeres de este trabajo, si no se expresa lo contrario mediante otra conexión adicional, los dos colores de las esferas representan:

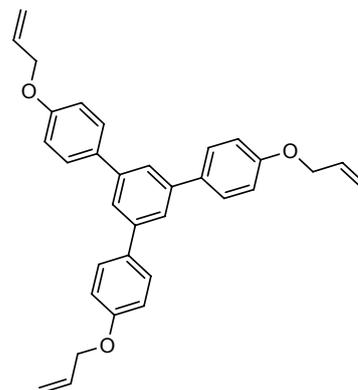
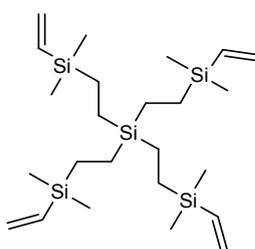
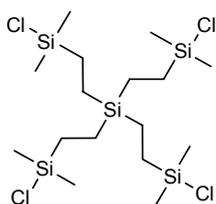
● : C_C-H

○ : B-H_{terminal}

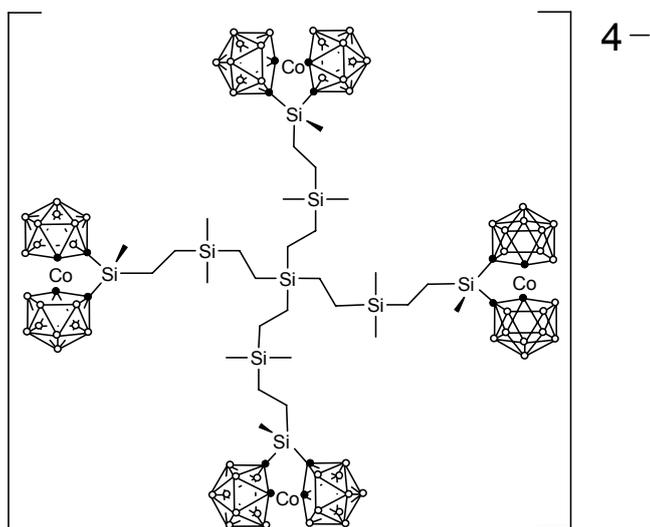
Dendrones, dendrimeros y metalodendrimeros



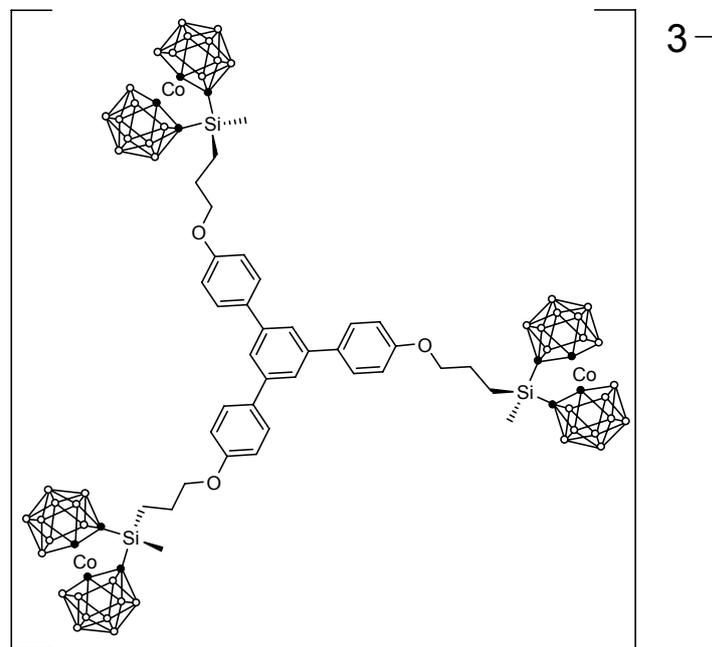
Compuesto (13): $[1,1'-\mu\text{-Si}(\text{CH}_3)\{(\text{CH}_2)_2\text{-Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\}\text{-3,3}'\text{-Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^-$



Compuesto (14): $1\text{G}_{\text{CSi}}\text{-Cl}_4$ **Compuesto (15):** $1\text{G}_{\text{CSi}}\text{-Vi}_4$ **Compuesto (17):** $1\text{G}_{\text{POB}}\text{-Al}_3$



4-



3-

Compuesto (16): $2\text{G}_{\text{CSi}}\text{-[cobalto-bis(dicarballuro)]}_4$

Compuesto (18): $1\text{G}_{\text{POB}}\text{-[cobalto-bis(dicarballuro)]}_3$

0 Resumen

En este trabajo se han sintetizado dos nuevas familias de cobaltocarboranos con grupos silano. Una de ellas a partir del $[3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^-$, **(1)**, y otra a partir del $[8,8'\text{-}\mu\text{-}(1'',2''\text{-C}_6\text{H}_4)\text{-}3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^-$, **(2)**. La derivatización con el grupo silano persigue facilitar el anclaje de estos compuestos a estructuras dendriméricas.

Se ha obtenido a partir del compuesto **(1)**, un C-derivado monosustituido en uno de los clústeres con la función Si-H, el anión $[1\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}\text{-}3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1',2'\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]^-$, **(3)**. Durante la síntesis de este derivado se ha observado una reacción intramolecular producida sobre el mismo, según la cual la función Si-H reacciona con un C-H del ligando vecino, dando lugar al pinzamiento de los clústeres y formándose el compuesto $[1,1'\text{-}\mu\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-}3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^-$, **(4)**. Por el contrario, no se observa la formación del correspondiente derivado monosustituido de **(2)**, obteniéndose siempre el pinzado $[8,8'\text{-}\mu\text{-}(1'',2''\text{-C}_6\text{H}_4)\text{-}1,1'\text{-}\mu\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-}3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_9)_2]^-$, **(9)**. Se proponen dos mecanismos para esta reacción intramolecular y se calcula teóricamente la estructura del posible estado de transición, así como diversas variables de estado termodinámicas. Se han realizado cálculos teóricos para la optimización de las estructuras de los isómeros rotacionales y estructurales de estos C-derivados, y así conocer sus energías relativas. Adicionalmente, mediante el método GIAO, unos cálculos de desplazamiento químico de los átomos de boro han permitido identificar los isómeros observados experimentalmente.

Haciendo uso de la tendencia a que los dos ligandos dicarballuro se pinzen, se sintetizan los compuestos $[1,1'\text{-}\mu\text{-Si}(\text{CH}_3)\text{H}\text{-}3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^-$, **(5)**, y $[8,8'\text{-}\mu\text{-}(1'',2''\text{-C}_6\text{H}_4)\text{-}1,1'\text{-}\mu\text{-Si}(\text{CH}_3)\text{H}\text{-}3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_9)_2]^-$, **(10)**, con una función Si-H unida simultáneamente a ambos clústeres, empleando el correspondiente diclorosilano. Estos C-derivados de cobaltocarborano, que contienen la función Si-H, permiten llevar a cabo reacciones de hidrosililación sobre la periferia de dendrímeros funcionalizados con dobles enlaces. Entre estos dos, el anión **(5)** es el mejor candidato para tal fin, debido a su mayor rendimiento y pureza isomérica, dando lugar a metalodendrímeros polianiónicos funcionalizados en la periferia con cobaltocarboranos. Así, se ha sintetizado y caracterizado el dendrón monoaniónico $[1,1'\text{-}\mu\text{-Si}(\text{CH}_3)\{(\text{CH}_2)_2\text{-Si}(\text{CHCH}_2)_3\}\text{-}3,3'\text{-Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^-$, **(13)**, por reacción de hidrosililación del tetravinilsilano con un equivalente del derivado **(5)**. Se ha preparado un metalodendrímero con cuatro cargas negativas en la periferia, $2\text{G}_{\text{CSi}}\text{-}[\text{cobalto-bis}(\text{dicarballuro})]_4$, **(16)**, a partir de un dendrímero de tipo carbosilano con cuatro grupos vinilo y el compuesto **(5)**. Finalmente, utilizando un dendrímero con núcleo aromático y con tres grupos alilo en su periferia, se ha obtenido por hidrosililación de éste con **(5)**, un metalodendrímero con tres cargas negativas en la periferia: $1\text{G}_{\text{POB}}\text{-}[\text{cobalto-bis}(\text{dicarballuro})]_3$, **(18)**.

Índice

| | |
|--|-----------|
| 1 INTRODUCCIÓN | 1 |
| EL BORO, UNOS ANTECEDENTES HISTÓRICOS..... | 1 |
| BORANOS, CARBORANOS Y METALOCARBORANOS..... | 2 |
| APLICACIONES DE LOS METALOCARBORANOS..... | 7 |
| DENDRÍMEROS Y METALODENDRÍMEROS..... | 8 |
| APLICACIONES DE LOS METALODENDRÍMEROS..... | 10 |
| 2 OBJETIVOS..... | 11 |
| 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 12 |
| 3.1 NUEVOS DERIVADOS DE COBALTOCARBORANO FUNCIONALIZADOS CON GRUPOS SILANO..... | 12 |
| 3.1.1 Síntesis de derivados de $Cs[3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{11})_2]$ funcionalizados con grupos silano..... | 12 |
| 3.1.2 Síntesis de derivados de $Cs[8,8'-\mu(1'',2''-C_6H_4)-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{10})_2]$ funcionalizados con grupos silano..... | 16 |
| 3.1.3 Caracterización de los derivados de cobaltocarborano funcionalizados con grupos silano..... | 18 |
| 3.1.4 Estudios Teóricos relacionados con la formación y estructura de los compuestos (3), (4), (5), (6), (9) y (10)..... | 27 |
| 3.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS DENDRIMÉRICOS DE CORTA GENERACIÓN QUE INCORPORAN UNIDADES DE COBALTOCARBORANO..... | 37 |
| 3.2.1 Síntesis del dendrón $Cs[1,1'-\mu-Si(CH_3)\{(CH_2)_2-Si(CHCH_2)_3\}-3,3'-Co(C_2B_9H_{10})_2]$ | 37 |
| 3.2.2 Síntesis del dendrímero $2G_{CSi}$ -[cobalto-bis(dicarballuro)] ₄ | 39 |
| 3.2.3 Síntesis del dendrímero $1G_{POB}$ -[cobalto-bis(dicarballuro)] ₃ | 39 |
| 3.2.4 Caracterización de compuestos dendriméricos de corta generación que incorporan unidades de cobaltocarborano..... | 40 |
| 4 CONCLUSIONES..... | 45 |
| 5 EXPERIMENTAL..... | 47 |
| 5.1 TÉCNICAS EXPERIMENTALES E INSTRUMENTAL UTILIZADO..... | 47 |
| 5.2 REACTIVOS Y DISOLVENTES USADOS..... | 49 |
| 5.3 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS NUEVOS DERIVADOS DE SILICIO A PARTIR DE LOS COMPUESTOS Cs(1) Y Cs(2)..... | 49 |
| 5.3.1 $Cs[1-Si(CH_3)_2H-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{10})(1'',2''-C_2B_9H_{11})]$ Cs(3)..... | 49 |
| 5.3.2 $Cs[1,1'-\mu-Si(CH_3)_2-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{10})_2]$ Cs(4)..... | 50 |
| 5.3.3 $Cs[1,1'-\mu-Si(CH_3)H-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{10})_2]$ Cs(5)..... | 52 |
| 5.3.4 $Cs[1,1'-Si(CH_3)_3-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{10})_2]$ Cs(6)..... | 54 |
| 5.3.5 $[N(CH_3)_4][8,8'-\mu(1'',2''-C_6H_4)-1,1'-\mu-Si(CH_3)_2-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_9)_2]$ [N(CH ₃) ₄](9)..... | 54 |
| 5.3.6 $[N(CH_3)_4][8,8'-\mu(1'',2''-C_6H_4)-1,1'-\mu-Si(CH_3)H-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_9)_2]$ [N(CH ₃) ₄](10)..... | 56 |
| 5.4 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS DENDRIMÉRICOS DE CORTA GENERACIÓN QUE INCORPORAN UNIDADES DE COBALTOCARBORANO..... | 57 |
| 5.4.1 $Cs[1,1'-\mu-Si(CH_3)\{(CH_2)_2-Si(CHCH_2)_3\}-3,3'-Co(C_2B_9H_{10})_2]$ Cs(13)..... | 57 |
| 5.4.2 Dendrúmero $2G_{CSi}$ -[cobalto-bis(dicarballuro)] ₄ Cs ₄ (16)..... | 57 |
| 5.4.3 Dendrúmero $1G_{POB}$ -[cobalto-bis(dicarballuro)] ₃ Cs ₃ (18)..... | 58 |
| 6 BIBLIOGRAFÍA..... | 59 |
| 7 ANEXO | 61 |

1 Introducción

El Boro, unos antecedentes históricos.

El modelo homogéneo de la nucleosíntesis en el Big Bang (BBN), predice las abundancias primordiales de los elementos ligeros en el origen del Universo: H, D, T, He y ${}^7\text{Li}$; pero este modelo es incapaz de producir una cantidad observable del elemento boro.¹ Se piensa que la formación del B, su origen, ocurre en un proceso consistente en la ruptura de núcleos más pesados que éste, a causa del bombardeo de rayos cósmicos (cosmic ray spallation).² Se estima que en el universo la abundancia del elemento boro es de 0.001 ppm, en el sol es de 0.002 ppm, en los meteoritos carbonáceos de 1.6 ppm, en las rocas de la corteza terrestre 8.7 ppm, en el mar 4.4 ppm y en el cuerpo humano, su abundancia es de 0.7 ppm.³

El boro es el único elemento del grupo 13 de carácter no metálico y al igual que los elementos carbono y silicio es capaz de enlazarse consigo mismo y formar estructuras de tipo clúster. En la naturaleza se encuentran dos isótopos de boro, ${}^{11}\text{B}$ (80,1%) y ${}^{10}\text{B}$ (19,9%), y no es posible encontrarlo en su forma elemental, sino como $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (tetraborato de sodio decahidratado o bórax). Este compuesto de boro se conoce desde hace miles de años, los primeros depósitos fueron encontrados en el Tíbet y fue llevado a Europa por los árabes. Se conoce que las civilizaciones egipcia, china y romana hicieron un amplio uso de este compuesto. En 1808 los químicos franceses Gay-Lussac y L. J. Thenard, e independientemente el inglés Sir Humphry Davy, obtuvieron boro elemental con una pureza del 50% aproximadamente,⁴ aunque ninguno de ellos reconoció la sustancia como un nuevo elemento, algo que haría Jöns Jacob Berzelius en 1824. Es en el año 1912, con las investigaciones del químico alemán Alfred Stock,⁵ cuando se sintetizaron los primeros boranos, compuestos basados en hidrógeno y boro. El carbono y el boro son los únicos elementos capaces de formar una serie compleja y extendida de hidruros, siendo la gran diferencia entre ambos que los hidruros de carbono, o hidrocarburos, se dan con mucha frecuencia en la naturaleza y los boranos son prácticamente inexistentes y de un origen artificial. Otra gran diferencia entre ambos son las formas estructurales que adoptan, los primeros suelen ser lineales o cíclicos y las estructuras de los boranos son tridimensionales, esqueletos de boro poliédricos o clústeres de boro, muy diferentes de las familiares estructuras químicas orgánicas. Hasta 1948 ningún borano, a excepción del diborano, se encontraba caracterizado estructuralmente, y así se hubiera seguido de no haber sido por la gran inyección de dinero que recibió en 1946 esta especialidad de la Química, tanto dólares como rublos. Se pensó que los hidruros de boro B_5H_9 y $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$, podrían servir como combustibles para cohetes, idea que

no llegó a buen puerto, pero que sirvió para profundizar en el estudio y asentar las bases de estos hidruros de boro o boranos. En las siguientes décadas, se produjeron unos hechos muy significativos para la química de los boranos: se introdujo el concepto del *enlace 3 centros - 2 electrones* por H.C. Longuet-Higgins.⁶ En los años cincuenta H.C. Brown⁷ elaboró nuevos boranos y métodos más eficientes para obtenerlos. Finalmente, los estudios sobre la estructura tridimensional que forman los boranos, que realizó W.N. Lipscomb, asentaron las bases de estos apasionantes compuestos químicos.⁸ Estos dos últimos científicos recibieron el Premio Nóbel de Química en 1979 y 1976, respectivamente.⁹

A pesar de la gran cantidad de información y estudios llevados a cabo durante el siglo pasado, la química de los clústeres de boro no está tan desarrollada como la química orgánica. La predicción exitosa del comportamiento químico de estos compuestos ocurre en contadas ocasiones, ya que, el conocimiento de estos compuestos denominados “*deficientes en electrones*” es aún insuficiente.

Boranos, Carboranos y Metalocarboranos.

La química de los compuesto de boro se puede situar como intermedia entra la Química Orgánica y la Inorgánica. Los boranos, como se mencionó anteriormente, son clústeres de boro formados por poliedros de caras triangulares, cuyos vértices están formados por la unidad B-H. La substitución de estos vértices por algún heteroátomo genera los denominados heteroboranos y entre éstos, los más estudiados son los carboranos (o carbaboranos),¹⁰ en el que uno o más átomos de boro ha sido substituido por carbono. La fórmula empírica de estos compuestos es:

$$[C_n B_m H_{n+m+p}]^{x-} = [(CH)_n (BH)_m H_p]^{x-},$$

donde n: número de átomos de carbono en los vértices del clúster.

m: número de átomos de boro en los vértices del clúster.

p: número de átomos de hidrógeno pontal.

Los clústeres de boranos y carboranos siguen unos requisitos electrónicos, que han sido estudiados por Wade, Rudolph, Mingos y Willians, y son conocidos como “Las reglas de Wade”.^{11,12,13} Así, a partir del número de vértices ocupados y el número de pares de electrones disponibles para formar el esqueleto del clúster se determina una estructura tridimensional. Si el número de pares de electrones que mantiene cohesionado el clúster es n+1 (siendo n el número de vértices del poliedro) el compuesto tiene estructura *closo*; si es n+2 es un compuesto *nido*; si el número de pares de electrones es n+3, el compuesto es *arachno* y si es n+4 el compuesto es *hypho*. **Figura 1.1.**

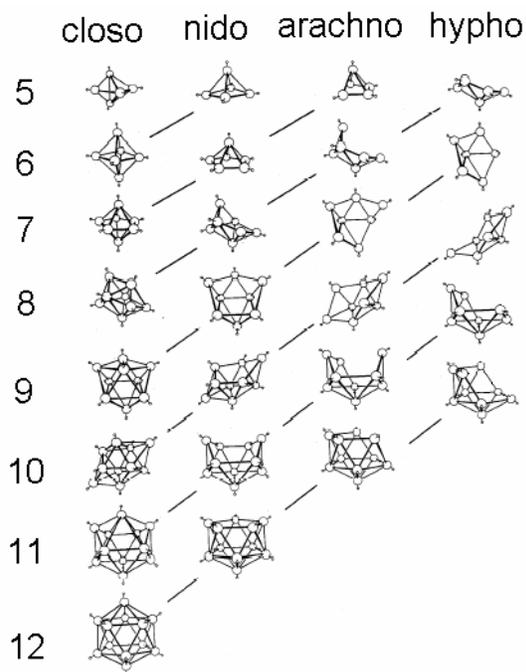


Figura 1.1 Principales redes de boranos y heteroboranos.

Un vértice constituido por una unidad B-H aporta dos electrones al clúster, provenientes del átomo de boro. Si un vértice está formado por una unidad C-H, el carbono aporta 3 electrones al clúster. Un hidrógeno pontal aportaría un solo electrón al clúster. De entre todos los carboranos, el más conocido es el clúster que tiene dos átomos de carbono, llamado dicarba-*closo*-dodecaborano, y responde a la fórmula empírica $C_2B_{10}H_{12}$. Siguiendo las reglas de Wade, este sistema tiene $n+1=13$ pares de electrones, de los cuales 3 pares de electrones los aportan las dos unidades C-H y 10 pares de electrones las unidades B-H, no existen H pontales y, por tanto, el se deduce que el compuesto es neutro en la forma *closo*.

Para este sistema *closo* existen tres isómeros de posición dependientes de la ubicación de los átomos de carbono en el clúster, C_c , **figura 1.2**: a) 1,2-dicarba-*closo*-dodecaborano o *orto*-carborano, b) 1,7-dicarba-*closo*-dodecaborano o *meta*-carborano, y c) 1,12-dicarba-*closo*-dodecaborano o *para*-carborano.

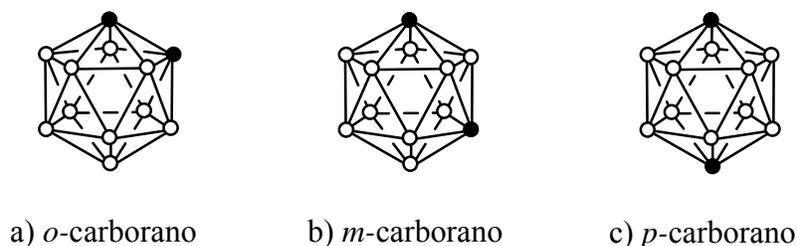


Figura 1.2 Estructura de los isómeros del dicarba-*closo*-dodecaborano.

El sistema icosaédrico del 1,2-*o*- $C_2B_{10}H_{12}$ se descubrió en 1963 y la síntesis la llevaron a cabo dos grupos industriales diferentes, que al mismo tiempo describieron un gran número de derivados de carboranos.¹⁴ Todos estos clústeres son relativamente estables termodinámicamente y químicamente, y esta estabilidad está relacionada con la deslocalización electrónica en el clúster.¹⁵ Entorno a 460-500 °C se produce la isomerización a 1,7-*m*- $C_2B_{10}H_{12}$, y sobre los 700 °C se forma 1,12-*p*- $C_2B_{10}H_{12}$, que es el más estable termodinámicamente de los tres isómeros.¹⁰

El desarrollo de la química de los carboranos se podría dividir en tres grandes bloques:

1. La introducción de sustituyentes en el clúster.

La sustitución de un hidrógeno en los átomos de C_c o en los átomos de B por otro átomo determina la síntesis de diferentes derivados que otorguen unas características especiales al clúster.¹⁶ En bibliografía encontramos clústeres de carborano con una gran variedad de elementos de los grupos principales unidos al C_c . Mayoritariamente C,¹⁷ P,¹⁸ S,¹⁹ pero también con Si,²⁰ Se²¹ o Ge,²² entre otros. Los protones unidos a C_c son más ácidos que los unidos a átomos de boro, debido a la mayor electronegatividad de los átomos de C (2.5 frente a 2 en la escala de Pauling). El carácter relativamente ácido permite sustituirlos por metales alcalinos o alcalinotérreos utilizando bases como el n-BuLi o NaH, **figura 1.3**. Posteriormente, se hacen reaccionar estas sales con haluros para obtener los correspondientes derivados.¹⁰

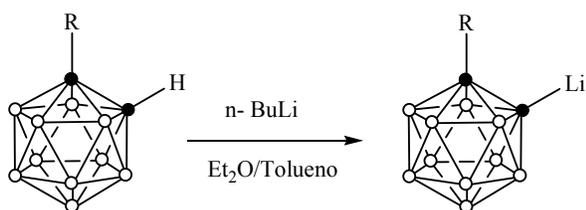


Figura 1.3 Reacción de sustitución de los hidrógenos unidos a los carbonos del clúster.

2. Degradación parcial del clúster por eliminación de un vértice.

Una de las modificaciones que se pueden realizar en el clúster de 1,2-*o*-C₂B₁₀H₁₂ es la decapitación o degradación parcial del mismo, que consiste en la eliminación de un vértice B-H. Esta reacción data de 1964 cuando Wiesboeck y Hawthorne aislaron en alto rendimiento el [7,8-*nido*-C₂B₉H₁₂]⁻, utilizando reactivos nucleofílicos,²³ **figura 1.4**.

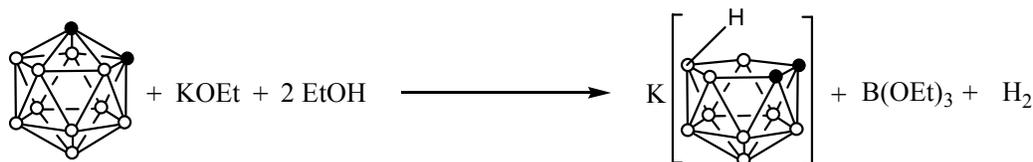


Figura 1.4 Reacción de degradación parcial del *o*-carborano.

El mayor carácter electronegativo de los C_c , respecto a los átomos de B, provoca una polarización de los enlaces C_c -B, dejando una mayor densidad de carga positiva sobre los dos núcleos de B unidos directamente a ellos. En 1,2-*o*-C₂B₁₀H₁₂, hay dos átomos de boro unidos simultáneamente a un C_c , la eliminación de uno de estos átomos de boro (formalmente un B⁺) por el ataque de un nucleófilo deja el clúster con una cara pentagonal abierta, C₂B₃, donde se sitúa un átomo de hidrógeno y el clúster *nido* resultante es monoaniónico, ver **figura 1.4**. El átomo de hidrógeno

situado a la cara abierta del clúster *nido*, denominado hidrógeno puente o pontal, es ácido y se puede eliminar en medio acuoso fuertemente básico o en medio anhidro con n-BuLi, NaH o K^tBuO.²⁴ Una vez eliminado este hidrógeno pontal se obtiene un clúster *nido* dianiónico, con fórmula empírica $[\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^{2-}$, que se denomina dicarballuro. En este dianión puede considerarse que los átomos de la cara pentagonal abierta tienen orbitales híbridos sp^3 dirigidos hacia la posición vacante dejada por el B^+ . La semejanza estructural y electrónica con el anión ciclopentadienuro, $[\text{C}_5\text{H}_5]^-$, llevó al descubrimiento de los metalocarboranos tipo sándwich, **figura 1.5**.

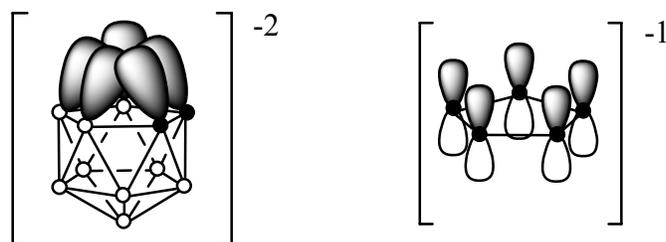


Figura 1.5 Representaciones esquemáticas del anión dicarballuro y el anión ciclopentadienuro.

3. Complejación de metales.

Los primeros metalocarboranos se prepararon en el año 1965 cuando Hawthorne y su grupo obtuvieron el primer clúster de boro y carbono que contenía Fe, $[\text{3,3}'\text{-Fe}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$,²⁵ utilizando dos ligandos dianiónicos dicarballuro. Pocos meses después se publicó el cobalto-bis(dicarballuro), $[\text{3,3}'\text{-Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$,²⁶ también llamado *cosane*. Estos metalocarboranos pueden verse como complejos tipo sándwich análogos a los metalocenos, pero con dos ligandos dicarballuro. Una diferencia entre éstos y los metalocenos es que los metalocarboranos son mucho menos reactivos y el anión dicarballuro permite estabilizar estados de oxidación elevados.²⁷

Existen también complejos mixtos con ligando dicarballuro y difenilfosfinas, como por ejemplo el compuesto semi-sandwich $[\text{RhHC}_2\text{B}_9\text{H}_{11}(\text{PPh}_3)_2]$, el cual presenta actividad catalítica en hidrogenación e isomerización de alquenos terminales en condiciones suaves de presión y temperatura.²⁸ Se conocen metalocarboranos de casi todos los metales de transición, con estados de oxidación que van desde el Cu(I), d^{10} , hasta Ni(IV), d^6 , por citar algunos ejemplos de la amplia bibliografía existente.²⁹

El metalocarborano en el que se centra este trabajo, el anión cobalto-*bis*(dicarballuro), $[\text{3,3}'\text{-Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$, (**1**), consiste en un átomo de cobalto central en estado de oxidación +3, que está unido mediante enlaces π (y cierta componente σ) a dos ligandos dicarballuro. Cada dicarballuro tiene dos cargas negativas y por tanto la especie global es monoaniónica. La carga negativa se deslocaliza por todo el gran volumen de la molécula, por esto se dice que es un anión de baja

densidad de carga. En la **figura 1.6** se representa este anión con la numeración indicada en los vértices. Este anión presenta dos puntos diferentes de reactividad, los vértices de C-H y los B-H. Las sustituciones en los átomos de boro han sido mucho más estudiadas que las sustituciones en los átomos de carbono,³⁰ y existe relativa facilidad para la formación de derivados que tienen conectados los átomos de boro B(8) y B(8'). Así, por tratamiento del anión cobalto-bis(dicarballuro) con benceno se obtiene una especie con un puente fenil entre las dos cajas de carborano, **(2)**,³¹ que se representa en la **figura 1.7**.

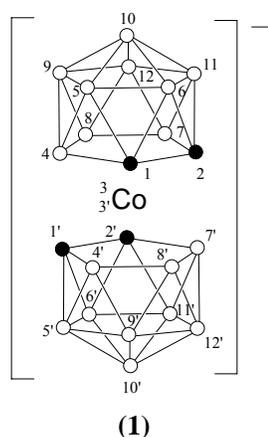


Figura 1.6 $[3,3'\text{-Co}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$

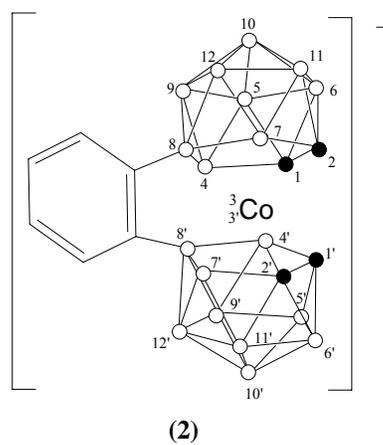


Figura 1.7 $[8,8'\text{-}\mu\text{-(1'',2'')-C}_6\text{H}_4\text{)-}3,3'\text{-Co}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$

Hasta hace poco tiempo, las sustituciones en los átomos de C_c de los derivados de cobalto-bis(dicarballuro) discurría de forma paralela a la propia síntesis de **(1)**. Se preparaba el *o*-carborano sustituido en los átomos de C_c, a continuación se degradaba para obtener la especie monoaniónica $[7\text{-R-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^-$, seguido de la desprotonación del hidrógeno pontal para dar el dianión dicarballuro, el cual finalmente se hacía reaccionar con CoCl₂.³² Este método de síntesis de C-derivados del cobaltocarborano requiere muchos pasos, cada uno de los cuales necesita un balón de reacción diferente e implica al menos cuatro purificaciones, lo que conduce a rendimientos bajos y sólo permite sustituyentes idénticos en los ligandos dicarballuro. El mayor inconveniente, además, es que no permite introducir grupos funcionales que no soporten las condiciones alcalinas empleadas durante la preparación del anión dicarballuro. Por todo esto, recientemente se están desarrollando nuevos métodos y estrategias para simplificar la síntesis de C-derivados del cobalto-bis(dicarballuro). Un procedimiento impulsado por Chamberlin y colaboradores en 1997³³ y por nuestro grupo,³⁴ emplea el propio cobalto-bis(dicarballuro) como producto de partida y consiste en adicionar n-BuLi para formar las correspondientes sales litiadas por desprotonación de C_c-H, para después éstas hacerlas reaccionar con derivados halogenados.

Aplicaciones de los metalocarboranos.

Actualmente, la principal aplicación del anión cobalto-*bis*(dicarballuro) y sus derivados es la extracción de radionúclidos.^{32,35} Debido a la gran solubilidad de estas sales en disolventes orgánicos, propiedad que los hace fácilmente extraíbles desde fases acuosas, y su gran estabilidad química, térmica y resistencia a la radiación, el anión cobalto-*bis*(dicarballuro) es uno de los compuestos químicos más idóneos como agente extractante de iones metálicos procedentes de aguas residuales de centrales nucleares. Durante el funcionamiento de las centrales nucleares se producen residuos líquidos con núcleos radioactivos de larga, media o baja actividad. La separación selectiva de estos núcleos es un punto clave en el tratamiento de los residuos nucleares. El anión cobalto-*bis*(dicarballuro) se usa como agente extractante selectivo de ¹³⁷Cs y ⁹⁰Sr.

Otras aplicaciones relevantes para los cobaltocarboranos han sido la introducción de estos como aniones dopantes en polímeros conductores y para la construcción de electrodos selectivos de iones.³⁶

En medicina y farmacología, los cobaltocarboranos encuentran aplicaciones debido a la anteriormente mencionada estabilidad y a su naturaleza “artificial” que los hace invisibles al metabolismo de los seres vivos, y por tanto presentan baja toxicidad en el cuerpo humano. A pesar de esto pueden ser funcionalizados con fragmentos orgánicos según las necesidades. La aplicación de los metalocarboranos en ramas de la medicina tales como la radioinmunoterapia/radioinmunodiagnos y el desarrollo de agentes citotóxicos está siendo estudiado. Los aniones *bis*(dicarballuro) con puentes intramoleculares entre las dos cajas de carborano, funcionan como “Venus Flytrap” (VFT) reagents” y pueden complejar irreversiblemente radionúclidos como el ⁵⁷Co, ⁹⁹Tc, ¹⁸⁶Re, dando lugar a radiofármacos.³⁷ También se conoce que ciertas sales de ferroceno tienen propiedades antitumorales,³⁸ debido a la similitud del ligando ciclopentadienuro con alguno carboranos, se sintetizaron unos complejos semi-sándwich de Fe análogos con un ligando carborano [MeC₃B₇H₉]⁻ y éste presentó propiedades citotóxicas contra algunas variedades de células tumorales.³⁹ Por último, los clústeres yodados de metalocarboranos o carboranos se pueden emplear como agentes de contraste en técnicas de rayos X, debido a la opacidad de los átomos de yodo a este tipo de radiación.⁴⁰

En catálisis homogénea, se conoce que los roda- y rutenocarboranos presentan actividades catalíticas en reacciones de hidrogenación, hidrosililación, ciclopropanación y reacción de Kharasch.⁴¹ Además, los metalocarboranos con metales de transición del grupo IV (Ti, Zr, Hf) son activos en la catálisis de polimerización de olefinas e incluso la sal de Li⁺ del *cosane*, ha sido

reportada como un ácido de Lewis, en el cual el ión de litio débilmente coordinado al anión $\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})^-$ cataliza la reacción de adición de acetales silil-cetenes sobre compuestos insaturados carbonílicos.⁴² De nuevo, es la estabilidad térmica y química mucho mayor que sus homólogos metallocenos; y también la solubilidad en un amplio rango de disolventes, la posibilidad de poder modular el clúster con sustituyentes y, además, operar en condiciones de temperatura y presión suaves, lo que confiere a los metalocarboranos interés desde el punto de vista catalítico.

Dendrímeros y Metalodendrímeros.

Los dendrímeros son una nueva clase de macromoléculas cuya síntesis tiene lugar a finales de los 70, cuando Vötgler y colaboradores describen una síntesis en *cascada* que permitía el crecimiento de forma controlada de un polímero de poliamida ramificada acíclica.⁴³ En 1984, Tomalia acuña el término *dendrímero* para su polímero de poli(amidoamina) (PAMAM),⁴⁴ coincidiendo con la comunicación de la síntesis de *arbores* de Newkome.⁴⁵ Desde entonces el número de publicaciones relacionadas con los dendrímeros ha aumentado, sobre todo en la síntesis de nuevos tipos de dendrímeros y en la actualidad la investigación se centra en funcionalizarlos y en las aplicaciones que tienen en diversas áreas de la Ciencia.

El término *dendrímero* deriva del griego *dendra* (árbol) y de *meros* (parte), el término *arborol* tiene su raíz en la palabra *arbor* (árbol). La palabra *cascada* se refiere a las distintas etapas que son necesarias para hacer crecer el *dendrímero*.

Los dendrímeros son macromoléculas tridimensionales de medida controlada, idealmente monodispersas y con una estructura ramificada bien definida. La gran diferencia con los polímeros ramificados es que en estos últimos su síntesis es aleatoria y poseen un amplio rango de polidispersión. La estructura de un dendrímero puede ser dividida en tres regiones: a) core o núcleo, donde nacen las diferentes ramas; b) ramas que se repiten ramificándose y dando lugar a las generaciones del dendrímero; y c) periferia, donde se encuentran los grupos funcionales, que serán los responsables de propiedades como la solubilidad, viscosidad, comportamiento térmico y químico,⁴⁶ **figura 1.8**

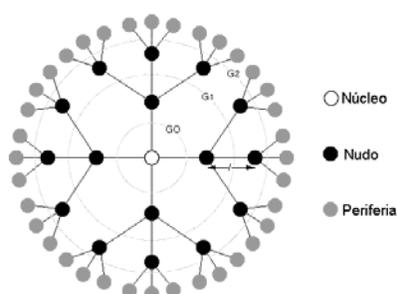


Figura 1.8 Estructura de un dendrímero de segunda generación.

Uno de los dendrímeros usados en este trabajo está construido a base de átomos de C y Si, llamado de tipo carbosilano. Estos dendrímeros presentan la ventaja de una síntesis sencilla y una amplia versatilidad a la hora de construir diferentes estructuras ramificadas, siguiendo una misma estrategia de síntesis y cambiando simplemente el tipo de reactivos empleados. Son estables termodinámicamente, ya que, tienen una alta energía de disociación del enlace Si-C y una baja polaridad del mismo. Las primeras síntesis de este tipo de dendrímero se sitúan alrededor de 1992,⁴⁷ para las cuales se usó el método divergente. Este método consiste en una etapa de reacción de hidrosililación de alquenos utilizando clorosilanos y catalizada con Pt^0 , y a continuación una alquenización con un reactivo de Grignard para hacer crecer las ramas. Alternando sucesivamente hidrosililación y alquenización se formarían las diferentes generaciones del dendrímero, **figura 1.9**.

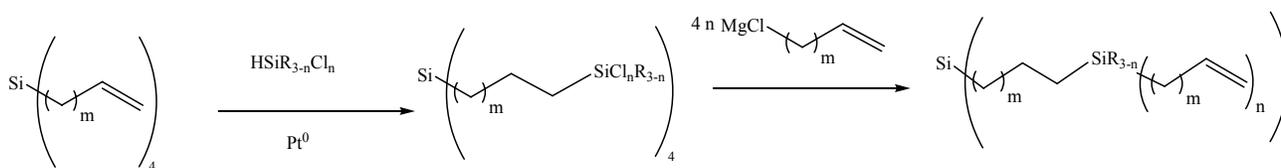


Figura 1.9 Síntesis divergente de dendrímeros de tipo carbosilano. En nuestro caso $m=0$, $n=1$ y $R= -\text{CH}_3$.

En los últimos años se está haciendo énfasis en funcionalizar toda clase de dendrímeros con grupos funcionales con el fin de obtener nuevos materiales con propiedades específicas. En nuestro grupo,^a se han sintetizado dendrímeros con carboranos en la periferia anclados directamente sobre el dendrímero, utilizando un átomo de silicio como nexo de unión entre C_c y el dendrímero.

De otro lado, los metales de transición pueden dotar de propiedades de interés a un dendrímero. El primer metalodendrímero se sintetizó en 1992,⁴⁸ y desde entonces este campo ha estado en continua expansión, llegándose a superar en 2003 las 30 publicaciones. Los *reviews* sobre este tema son muchos pero destacamos el de Newkome en 1999, y otros también muy citados en el campo de la investigación de los “*Metallo dendrimers*”.⁴⁹

La incorporación de un metal de transición a un dendrímero puede realizarse de varias formas: en el *core*⁵⁰ o núcleo del mismo; como parte de la unidad repetitiva;⁵¹ o en la superficie como grupo terminal.⁵² La elección de uno u otro lugar depende de las propiedades buscadas. Se han preparado metalodendrímeros de Au, Co, Cr, Fe, Gd, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, Ru, W y Zn, algunos de los cuales presentan propiedades interesantes luminiscentes, redox o catalíticas.⁵³ Recientemente, Grimes ha publicado un metalodendrímero con metalocarboranos de tamaño pequeño y neutros

en la periferia, usando un dendrímero basado en polidiaminobutano o DAB.⁵⁴ Según nuestro conocimiento es el único dendrímero con metalocarboranos que existe en bibliografía.

Aplicaciones de los metalodendrimeros.

Los metalodendrimeros tienen un amplio campo de aplicaciones, que abarcan disciplinas tan dispares como catálisis, materiales, nanoelectrónica, detección molecular y medicina.

En catálisis por ejemplo, las propiedades catalíticas de unos complejos metálicos unidos a la periferia de un dendrímero, situaría estos centros catalíticos en la interfase entre la catálisis homogénea y la heterogénea. En un metalodendrímero, la actividad de los centros catalíticos periféricos es similar a la encontrada en los complejos monometálicos usados en catálisis homogénea, pero la estructura dendrítica sobre la que van soportados podría permitir una separación y recuperación sencilla del catalizador por filtración.

Otra aplicación de los dendrímeros que se está desarrollando intensamente es la de utilizarlos como dosificadores de fármacos o sistemas para “*drug delivery*”. Los fármacos pueden ser encapsulados en el interior de los dendrímeros para después ser dosificados al organismo de forma controlada. También se pueden formar un conjugado entre el dendrímero y los agentes bioactivos. Esto permitiría atravesar las membranas celulares objetivo, reduciéndose así el riesgo de acumulación de fármaco en otros tejidos del cuerpo humano como las células hepáticas.

El alto nivel de control que se tiene en la síntesis para la forma y diseño del dendrímero, así como el hecho de poder modular la superficie de éste, número y tipo de cargas, los convierte en un portador de fármacos óptimo.⁵⁵

Se postula que la sinergia entre estos dos tipos de compuestos, dendrímeros y metalocarboranos, ampliaría aún más el de por sí gran abanico de posibles aplicaciones que ya presentan separadamente.⁵⁶

2 Objetivos

Recientemente, en nuestro grupo de investigación se ha abierto una nueva línea de trabajo enfocada a la preparación y funcionalización de sistemas dendriméricos con diferentes derivados de clústeres de carborano y metalocarborano. La incorporación de éstos derivados permite el diseño de un amplio número de compuestos, en los que se puede modular sus propiedades y aplicaciones según el tipo de molécula dendrímica utilizada como núcleo y el clúster incorporado en la misma. En este trabajo, nos planteamos como objetivo principal la *funcionalización de estructuras dendriméricas con derivados de cobaltocarborano aniónicos, con la intención de obtener metalodendrimeros polianiónicos.*

Para poder llevar a cabo este propósito, otro de los objetivos de este trabajo es sintetizar nuevos derivados del cobalto-*bis*(dicarballuro), que faciliten el anclaje mediante enlace químico a la estructura dendrímica. Para ello se llevará a cabo un estudio completo sobre la síntesis, caracterización y propiedades de unos *nuevos C-derivados de cobaltocarborano que poseen funciones silano exo-clúster.* De esta familia de derivados de cobaltocarborano, los que contengan la función Si-H nos permitirán llevar a cabo reacciones de hidrosililación sobre la periferia de dendrimeros de corta generación con dobles enlaces, lo que nos conducirá al objetivo principal de este trabajo, que es la síntesis de metalodendrimeros, en nuestro caso con el metal Co(III). Como resultado se obtendrían macromoléculas polianiónicas que poseen las cargas negativas localizadas en la superficie de las mismas. Se espera que estos nuevos metalodendrimeros posean interesantes propiedades y que puedan ser aplicados en un futuro en diferentes campos.

Para la síntesis de estos compuestos se utilizarán técnicas de Schlenck y líneas de vacío. Los compuestos serán caracterizados mediante métodos espectroscópicos de IR, RMN (^1H , ^{13}C , ^{11}B y ^{29}Si), espectrometría de masas y difracción de rayos X siempre que sea posible. Por último, se utilizarán métodos de cálculo teórico, ampliamente usados en la actualidad, para estudiar sus propiedades, comprender aspectos de su formación y su caracterización.

3 Resultados y discusión

Este trabajo está dividido en dos partes bien diferenciadas, en la primera de ellas se discute la síntesis y caracterización de una familia de nuevos derivados de cobaltocarborano, que poseen grupos silano enlazados a los átomos de carbono de los clústeres de dicarballuro.

En la segunda parte de este trabajo describimos la preparación de dendrímeros mediante la reacción de hidrosililación de dobles enlaces, con derivados de cobaltocarborano que tienen una función Si-H enlazada *exo*-clúster.

3.1 Nuevos derivados de cobaltocarborano funcionalizados con grupos silano.

En este apartado se describe la síntesis y caracterización de los nuevos derivados de cobaltocarborano, que contienen grupos silano enlazados *exo*-clúster a los carbonos de las unidades C_2B_9 , utilizando como productos de partida $Cs[3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{11})_2]$, **Cs(1)** y $Cs[8,8'-\mu-(1'',2'')-C_6H_4]-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{10})_2]$, **Cs(2)**.

3.1.1 Síntesis de derivados de $Cs[3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{11})_2]$ funcionalizados con grupos silano.

En una primera aproximación a nuestro objetivo de funcionalizar periferias de dendrímeros con cobaltocarboranos vía hidrosililación, el primer paso ha sido la preparación de derivados de cobaltocarborano, que contengan una función Si-H enlazada a los átomos de carbono del clúster, C_c .

Como se ha comentado en la introducción, una de las formas de funcionalizar los átomos de carbono del compuesto $Cs[3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{11})_2]$, **Cs(1)**, es haciendo reaccionar la sal litiada del mismo con derivados halogenados. Es conocido que de los cuatro protones ácidos unidos a carbono que posee el anión (**1**), sólo dos de ellos son atacables por *n*-BuLi (pK_a *n*-BuLi = 42),⁵⁷ los cuales pertenecen a ligandos dicarballuro diferentes.³³ La desprotonación selectiva de estos hidrógenos es factible debido a su mayor acidez comparada con los hidrógenos unidos a boro, sin embargo, hay que considerar la existencia de un equilibrio entre las especies mono y dilitiada con el producto de partida, como vemos en la **figura 3.1**.

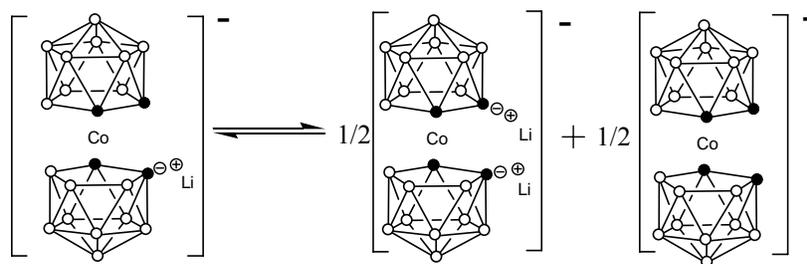


Figura 3.1 Equilibrio entre las especies mono y dilitiada.

Así mismo, la utilización de DME³⁴ como disolvente y las bajas temperaturas parecen desplazar el equilibrio de las especies litiadas hacia la formación de la sal monolitiada.⁵⁸

En nuestro caso, con el objetivo de obtener el cobalto-bis(dicarbaborano), **(1)**, monosustituido, se hace reaccionar una disolución de **Cs(1)** en DME con 1 equivalente de n-BuLi a -78 °C. La suspensión de estas sales litiadas se hace reaccionar con 1 equivalente de dimetilclorosilano a -78 °C, **figura 3.2**. El resultado de la reacción es una mezcla de producto monosustituido **(3)**, un producto no esperado **(4)** y producto de partida **(1)**, obtenidos los tres como sales de litio. Estos compuestos se precipitan con CsCl, para dar lugar a las correspondientes sales: **Cs(3)**, **Cs(4)** y **Cs(1)**, **figura 3.2**. Esta mezcla no se pudo separar cromatográficamente, en columna de sílica o alúmina, ya que al columnar se obtiene exclusivamente **Cs(1)**. Esto nos llevó a pensar que dentro de la columna se producían reacciones entre los compuestos y los grupos Si-OH de la superficie de la sílica, produciéndose la ruptura de los enlaces C_c-Si. La única manera de aislar **Cs(3)** fue tratando primero la mezcla con Et₂O, donde la especie **Cs(4)** es insoluble, y posteriormente, separar **Cs(3)** de **Cs(1)**, mediante extracciones con CH₂Cl₂, donde **Cs(1)** es ligeramente más insoluble. Finalmente la especie monosustituida **(3)** se obtiene con un rendimiento del 4%.

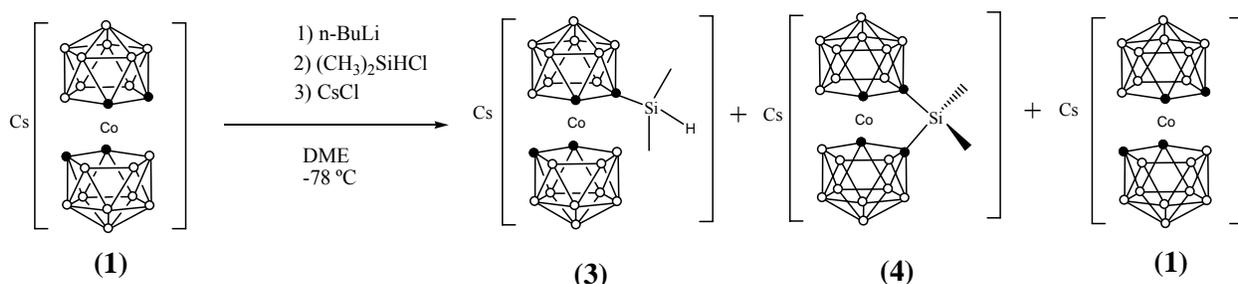


Figura 3.2 Procedimiento de síntesis de cobaltocarbaboranos **(3)** y **(4)**.

La razón de emplear las condiciones de reacción anteriormente mencionadas era forzar la formación del cobaltocarbaborano monosustituido con un grupo -SiMe₂H en uno de los C_c, **(3)**, ya que, la utilización de temperaturas más altas (-40 o 0 °C),⁵⁸ el empleo de THF, o la adición de cantidades estequiométricas de TMEDA⁵⁹ no nos condujeron a la obtención del anión deseado, **(3)**.

Por otro lado, la obtención de la especie aniónica **(4)** de forma inesperada nos pareció un hecho interesante, lo cual nos llevó a profundizar más en la preparación y estudio de la misma. En este trabajo se detallan dos rutas alternativas para sintetizarla con rendimientos relativamente altos, **figura 3.3**.

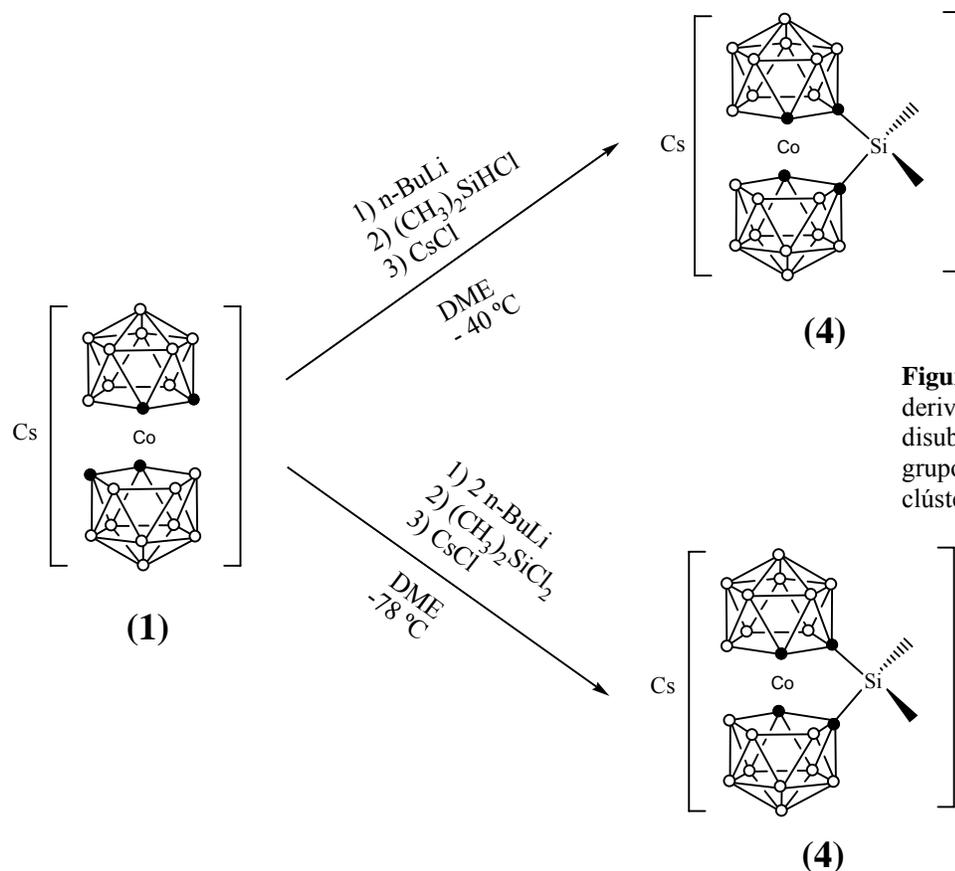
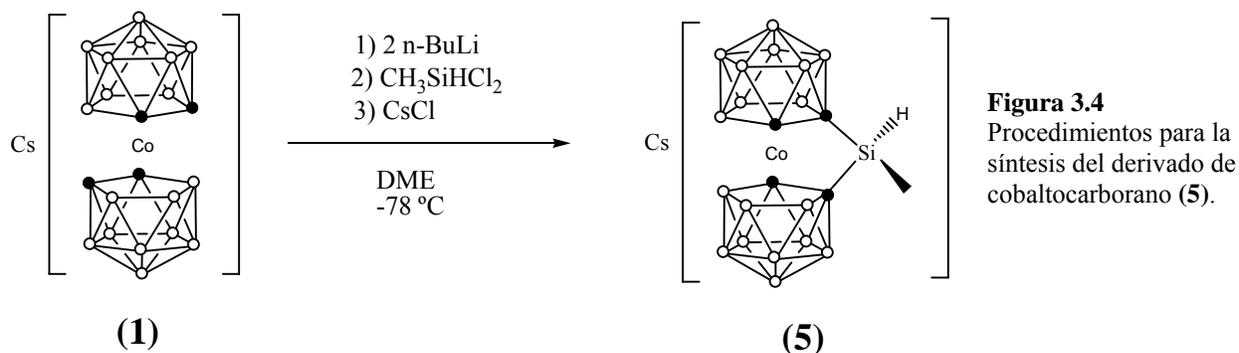


Figura 3.3 Vías de síntesis del derivado de cobaltocarbaborano disustituido y pinzado con un grupo silano en los carbonos del clúster, **(4)**.

En la primera de las rutas que vemos en la **figura 3.3** se lleva a cabo la litiación del compuesto **Cs(1)**, usando 1 equivalente de $n\text{-BuLi}$ a -40°C en DME, y a continuación se hace reaccionar la sal litiada con un exceso de $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$ a la misma temperatura. El anión **(4)** se aísla como sal de cesio, **Cs(4)**, con un rendimiento del 75 %. La segunda de las rutas utiliza un procedimiento similar a los ya descritos, pero buscando exclusivamente la obtención de la sal dilitiada de **(1)**, usando dos equivalentes de $n\text{-BuLi}$, que se adicionan a -78°C en DME. Posteriormente, se hace reaccionar esta sal con diclorodimetilsilano, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, a la misma temperatura, obteniéndose finalmente el compuesto **Cs(4)** con un rendimiento mayor, 95%.

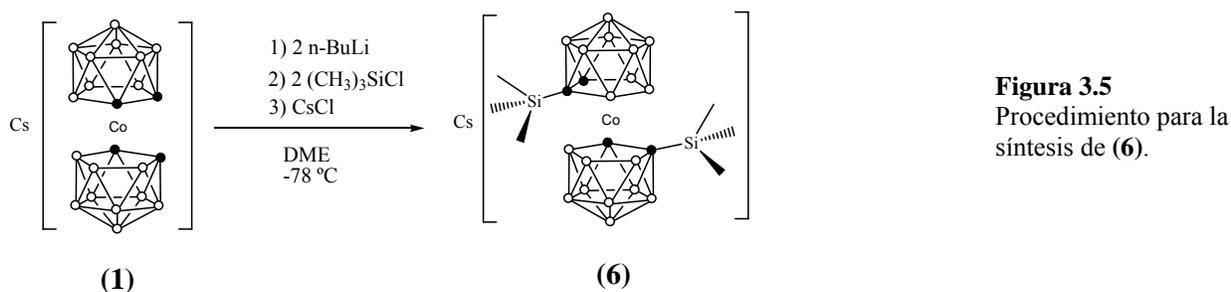
Como se ha descrito anteriormente, en el primer intento para obtener el compuesto monosustituido **Cs(3)** el rendimiento fue muy bajo, y paralelamente se observó una reacción inesperada de pinzamiento entre los dos carbonos del clúster para formar **(4)**. Dado que este hecho parecía ser debido a la gran facilidad de formación de la sal dilitiada de **(1)**, se decide

cambiar de estrategia para derivar los compuestos de cobalto-bis(dicarballuro) con una función Si-H. El proceso seguido se esquematiza en la **figura 3.4**.



Para sintetizar el compuesto **Cs(5)** se lleva a cabo la dilitiación de **Cs(1)**, usando dos equivalentes de n-BuLi a -78 °C en DME. A continuación, se hace reaccionar la sal dilitiada con un exceso de diclorometilsilano, CH₃SiHCl₂, en las mismas condiciones de reacción. Los dos grupos Si-Cl de este silano reaccionan con la sal dilitiada pinzando los dos clústeres y manteniendo la función Si-H. La especie aniónica **(5)** se aísla como sal de cesio en un alto rendimiento, 92 %. La temperatura juega un papel importante en esta síntesis, ya que, de hacerla a temperatura mayor de -78 °C nos aparecen una mezcla de isómeros estructurales y producto de partida **(1)**.

Siguiendo esta metodología de síntesis, se ha llevado a cabo también la síntesis de un derivado del cobalto-bis(dicarballuro) disubstituido con dos grupos -Si-(CH₃)₃ *exo*-clúster. El compuesto **(6)** se obtiene por reacción de la sal dilitiada del cobalto-bis(dicarballuro) con un exceso de clorotrimetilsilano, (CH₃)₃SiCl, empleando como disolvente DME a -78 °C. El esquema de reacción se presenta en la **figura 3.5**.



Este compuesto es interesante, ya que, nos servirá para obtener más información sobre los diferentes isómeros rotacionales posibles en este tipo de compuestos, además de aportarnos información sobre datos espectroscópicos de los grupos silano enlazados a los átomos de C_c.

Los compuestos **Cs(4)** y **Cs(5)** son estables a la humedad en estado sólido. Sin embargo, en disolución son relativamente poco estables en presencia de trazas de H₂O, ya que, se ha observado que ésta actúa sobre el enlace C_c-Si rompiéndolo y formando un nuevo enlace Si-OH.

El proceso da como resultado los compuestos **(7)** y **(8)**, respectivamente, como se muestra en la **figura 3.6**.

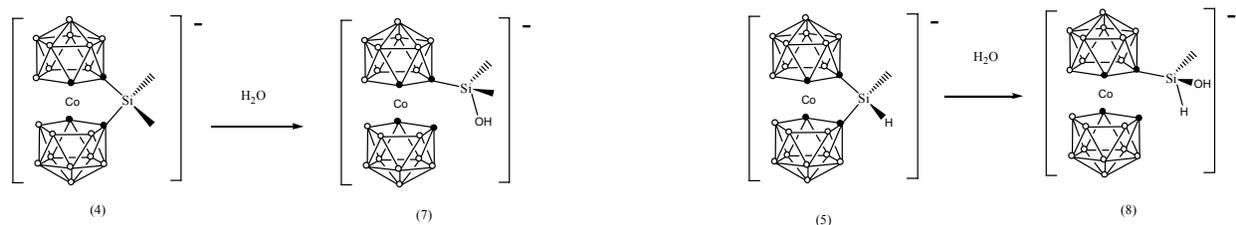


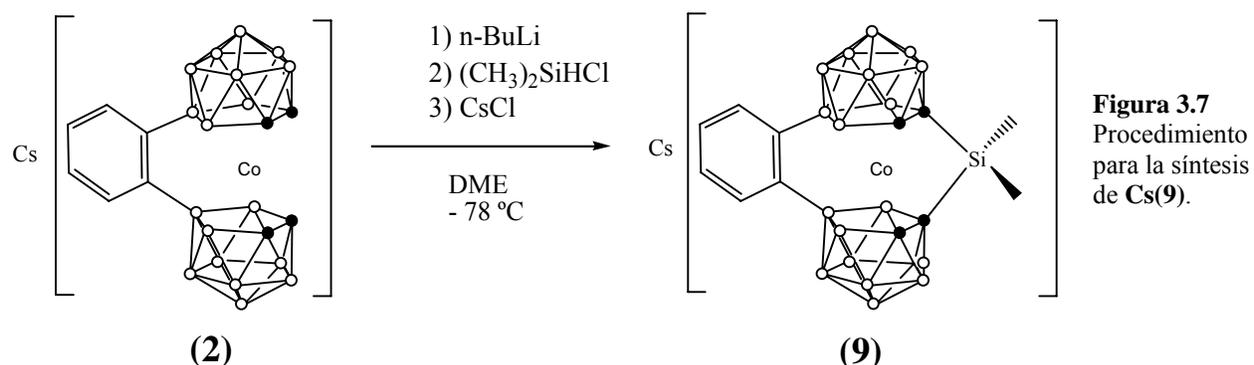
Figura 3.6 Reacción de los compuestos **(4)** y **(5)** con H₂O y ruptura del enlace Si-C.

Los compuestos **(7)** y **(8)** no han sido aislados, sino que su formación se ha podido comprobar por ¹¹B{¹H}-RMN y sobre todo se han encontrado evidencias de este proceso de ruptura del enlace Si-C_c en disolución a través de los espectros de MALDI-TOF.

3.1.2 Síntesis de derivados de Cs[8,8'-μ-(1'',2''-C₆H₄)-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] funcionalizados con grupos silano.

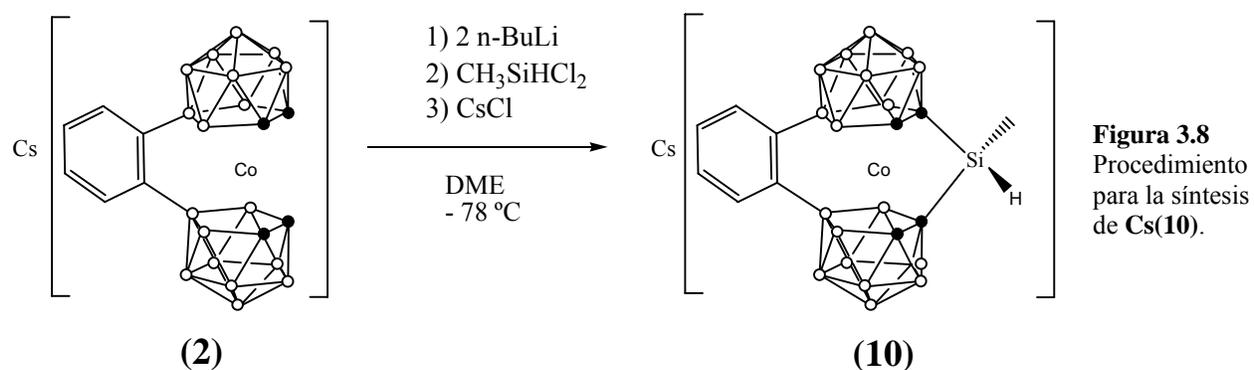
De la misma forma que los compuestos anteriores, se han funcionalizado con grupos silano derivados de cobaltocarbaborano que tienen las posiciones más sensibles al ataque electrofílico, los boros 8 y 8', protegidas con un grupo fenilo. El compuesto de partida Cs[8,8'-μ-(1'',2''-C₆H₄)-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂], **Cs(2)**, posee además una característica muy diferenciada de su homólogo **Cs(1)**, ya que, tiene la rotación de los ligandos sobre el centro metálico totalmente impedida.

En primer lugar, para tratar de obtener el compuesto monosustituido, se lleva a cabo la reacción de **Cs(2)** con 1 equivalente de n-BuLi a -78 °C en DME, y a continuación se hace reaccionar la sal litiada con el clorodimetilsilano, (CH₃)₂SiHCl. Sin embargo, pese a los intentos realizados y a cambios en las condiciones de reacción, fue imposible obtener el compuesto monosustituido derivado de **Cs(2)** con una función Si-H, ni siquiera con bajos rendimientos. Contrariamente, bajo estas condiciones de reacción se obtuvo el compuesto **(9)**, tal como se muestra en la **figura 3.7**. La sal de cesio del anión **(9)** se aisló con un rendimiento del 85 %.



La obtención del compuesto **(9)** puso en evidencia que el anión **(2)** reaccionaba de una manera muy similar a su homólogo **(1)** frente a $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$, dando lugar de nuevo a un compuesto disubstituido y pinzado en los átomos de C_c de dos dicarburos diferentes.

Por tanto, con el objetivo de funcionalizar el cobaltocarbaborano **(2)** con un grupo Si-H *exo*-clúster, se decide utilizar la misma estrategia que se utilizó para funcionalizar el compuesto **(1)**, tal como se muestra en la **figura 3.8**.



Para sintetizar el compuesto **(10)** se lleva a cabo la dilitiación de **(2)** usando 2 equivalentes de n-BuLi a -78 °C en DME. A continuación, se hace reaccionar la sal dilitiada con un exceso de diclorometilsilano, $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$, en las mismas condiciones de reacción, **figura 3.8**. Los dos grupos Si-Cl de este silano reaccionan con la sal dilitiada pinzando los dos clústeres y manteniendo la función Si-H. La especie aniónica **(10)** se aísla como sal de cesio, obteniéndola con un rendimiento del 65 %.

Al igual que sus homólogos **(4)** y **(5)**, los cobaltocarbaboranos aniónicos **(9)** y **(10)** reaccionan con H_2O en disolución, produciéndose la ruptura del enlace Si- C_c y formándose el enlace Si-OH. El resultado de esta reacción son los compuestos **(11)** y **(12)**, respectivamente. En la **figura 3.9** se esquematiza la formación de estos compuestos por reacción de sus precursores con H_2O .

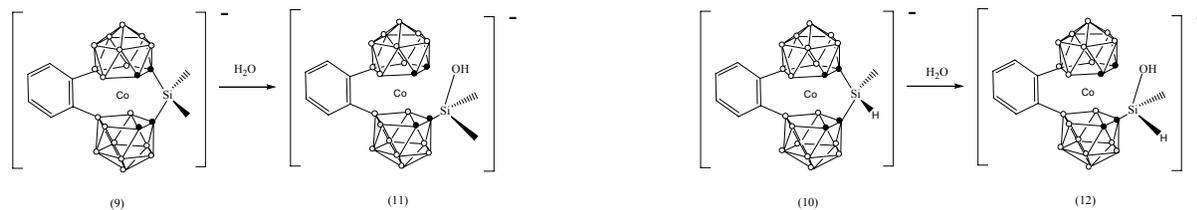


Figura 3.9 Reacción de los compuestos **(9)** y **(10)** con H_2O y ruptura del enlace Si-C_c.

3.1.3 Caracterización de los derivados de cobaltocarbaborano funcionalizados con grupos silano.

Los compuestos presentados en los apartados anteriores han sido caracterizados por espectroscopía de infrarrojo, resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{11}B , ^{13}C y ^{29}Si , en algunos casos COSY $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN, espectrometría de masas y el compuesto $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]$ (**4**) por difracción de rayos X.

3.1.3.1 Espectroscopía de infrarrojo (IR)

Las principales bandas de absorción de los espectros de infrarrojo de los compuestos se presentan en la **tabla 3.1**. Los espectros se han realizado en pastilla de KBr.

Entre 2577 y 2554 cm^{-1} aparece una absorción muy intensa correspondiente a $\nu(\text{B-H})$; la zona donde aparece esta absorción es la característica para los compuestos tipo *closo*, como es el caso de los compuestos aquí descritos. La frecuencia de vibración de los enlaces C_c-H aparece como absorciones finas y poco intensas, entre 3070 y 3034 cm^{-1} .

Una señal característica de los compuestos **(3)**, **(5)** y **(10)** es la correspondiente a la frecuencia de vibración del enlace Si-H, que aparece entorno a 2160 cm^{-1} . Esta señal nos confirma la presencia de la función Si-H en estos compuestos y nos servirá, posteriormente, para hacer los seguimientos de la reacción de hidrosililación sobre el doble enlace de los dendrímeros. Otra banda común a todos los compuestos es la correspondiente a $\delta(\text{Si-CH}_3)$, que aparece entre 1250 y 1257 cm^{-1} .

Tabla 3.1 Absorciones en cm^{-1} en los espectros de infrarrojo de los compuestos presentados.

| compuesto | $\nu(\text{C-H})_{\text{clúster}}$ | $\nu(\text{B-H})$ | $\nu(\text{Si-H})$ | $\delta(\text{Si-CH}_3)$ | $\nu(\text{C-H})_{\text{alquil}}$ | $\nu(\text{C-H})_{\text{aril}}$ |
|-----------|------------------------------------|-------------------|--------------------|--------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| 3 | 3040 | 2557 | 2160 | 1254 | 2959 | - |
| 4 | 3070 | 2554 | - | 1256 | 2962,2900 | - |
| 5 | 3063 | 2554 | 2160 | 1257 | 2962 | - |
| 6 | 3055 | 2561 | - | 1250 | 2947,2893 | - |
| 9 | 3034 | 2561 | - | 1254 | 2954,2923 | 2975 |
| 10 | 3036 | 2577 | 2162 | 1257 | 2921,2869 | 2970 |

A modo de ejemplo en la **figura 3.10** se presenta el espectro de IR del compuesto **Cs(5)**

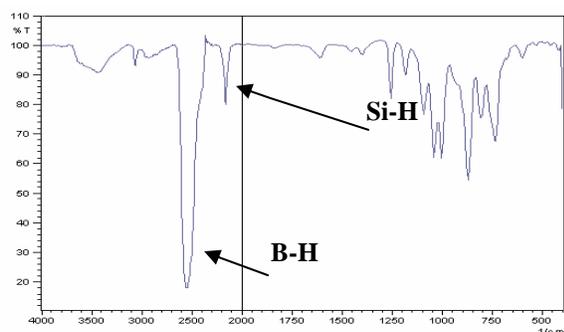


Figura 3.10 Absorciones en el infrarrojo del compuesto **Cs(5)**.

3.1.3.2 ^1H -RMN

Los espectros de ^1H -RMN se han realizado en acetona deuterada y los desplazamientos químicos están referidos a TMS. Se han podido observar los protones unidos a los átomos de carbono del clúster y los unidos a los átomos de boro. Estos últimos a través del $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN, es decir, irradiando el isótopo más abundante (^{11}B), de espín nuclear $I=3/2$, que provoca el ensanchamiento de estas señales en el ^1H -RMN. También hemos observado la señal correspondiente al protón del grupo Si-H, en aquellos compuestos que poseen este grupo, y las correspondientes a los protones del metilo del grupo Si-CH₃.

En la **tabla 3.2** se recogen los desplazamientos químicos más relevantes de los protones de los metalocboranos sintetizados. A efectos comparativos se han incluido los productos de partida **Cs(1)** y **Cs(2)** en la tabla.

| compuesto | Si-H | C _c -H | Si-CH ₃ | B-H _{terminal} |
|-----------|------------|-------------------|--------------------|-------------------------|
| 1 | - | 3.94 | - | 3.37-1.57 |
| 3 | 4.31 | 3.85, 3.69 | 0.29 | 3.61-1.60 |
| 4 | - | 4.50 | 0.31 | 3.38-1.43 |
| 5 | 5.06 | 4.59 | 0.44 | 3.40-1.44 |
| 6 | - | 4.19, 3.77 | 0.33, 0.30 | 3.98-1.58 |
| 2 | - | 3.58 | - | 3.76-1.49 |
| 9 | - | 3.48 | 0.39, 0.25 | 4.00-1.43 |
| 10 | 5.25, 4.97 | 3.61 | 0.48, 0.38 | 4.11-1.43 |

Tabla 3.2
Desplazamientos químicos de los protones (ppm) en el espectro de $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN de los cobaltocboranos.

En los compuestos **(3)** y **(5)** se observa una única señal a 4.31 y 5.06 ppm, respectivamente, atribuible al protón del grupo Si-H. Sin embargo, en el compuesto **(10)** se observan dos desplazamientos químicos atribuibles a este protón, a 5.25 y 4.97 ppm, lo cual nos indica la

presencia de isómeros estructurales. En los compuestos **(5)** y **(10)** los protones del Si-H se acoplan a los protones del grupo metilo, con una constante de acoplamiento de $^3J=3.4$ Hz dando un sistema cuadruplete, **figura 3.11**. En el compuesto **(3)** el protón del grupo Si-H se acopla a dos grupos metilo formando un septuplete, tal como se muestra en la **figura 3.11**.

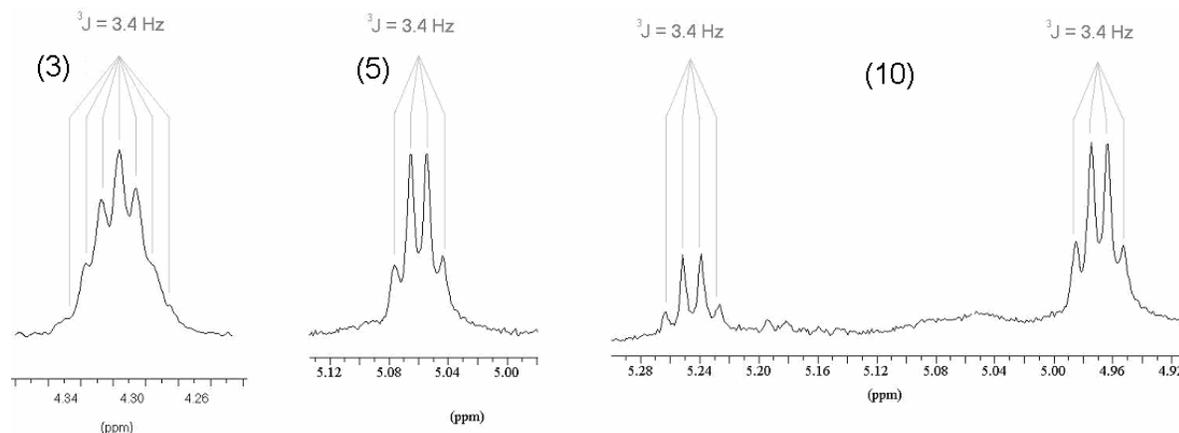


Figura 3.11 Sistemas de acoplamiento septuplete y cuadruplete para los compuestos **(3)**, **(5)** y **(10)**.

Todos los compuestos disustituidos y pinzados presentan una sola señal amplia correspondiente a los C_c-H, debido a su simetría. Contrariamente, el disustituido no pinzado en los carbonos **Cs(6)** presenta dos señales en distinta proporción, que indican la presencia de dos isómeros rotacionales. El espectro de ¹H-RMN del monosustituido **Cs(3)** muestra dos señales para los C_c-H: la primera a 3.85 ppm que integra por un protón y la segunda a 3.69 ppm, que integra por dos protones.

Los protones metílicos del grupo Si-CH₃ aparecen a campo relativamente alto, entre 0.29 y 0.48 ppm, debido al efecto de apantallamiento del átomo de Si sobre ellos. En los compuestos **(3)**, **(5)**, y **(10)** estos protones aparecen como dobletes, por el acoplamiento con el protón del Si-H. En el compuesto **(4)** los protones metílicos dan un único singulete (**figura 3.12**), sin embargo, en su homólogo **(9)** se observan dos señales, debido a la presencia de isómeros estructurales.

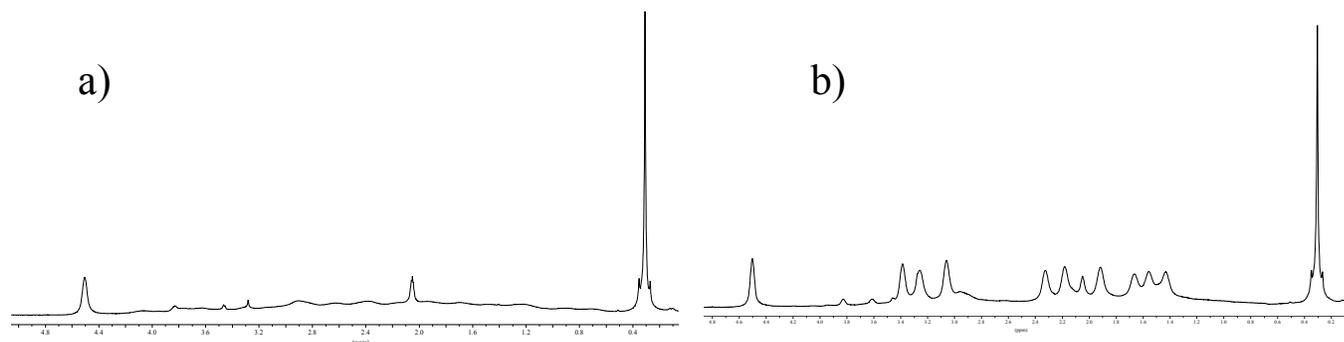


Figura 3.12 a) Espectro de ¹H-RMN de **Cs(4)**, b) Espectro de ¹H{¹¹B}-RMN de **Cs(4)**.

Respecto a los protones unidos a boro, aparecen en el intervalo comprendido entre 1.43 y 4.11 ppm, **tabla 3.2**. En el espectro de ^1H -RMN, las señales debidas a los protones enlazados a los átomos de boro son la leve curvatura de la línea de base, mientras que en el espectro de protón desacoplado de boro, $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN, se pueden ver como singuletes amplios. En el compuesto **Cs(4)**, **figura 3.12**, se pueden apreciar nueve desplazamientos químicos, cada uno de los cuales integra por dos protones debido a la simetría del anión.

3.1.3.3 ^{13}C -RMN

La **tabla 3.3** contiene los desplazamientos químicos de los átomos de carbono de los compuestos en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN.

| compuesto | C _c -H | C _c -Si | CH ₃ |
|-----------|-------------------|--------------------|-----------------|
| 1 | 51.03 | - | - |
| 3 | 55.57, 51.65 | 49.26 | -1.34 |
| 4 | 55.59 | 41.68 | -4.12 |
| 5 | 55.86, 53.89 | 36.67 | -6.76 |
| 6 | 55.84 - 51.96 | 46.85 | 3.20 |
| 2 | 44.07 | - | - |
| 9 | 49.67 | 36.73 | -4.46, -5.84 |
| 10 | 50.84, 48.56 | 32.30, 31.88 | -6.32, -6.87 |

Tabla 3.3 Desplazamientos químicos de carbono (ppm) en los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN.

En general las señales correspondientes a los C_c, que aparecen entre 31.88 y 55.86 ppm, se observan con menor intensidad si las comparamos con las señales de los carbonos de los metilos unidos a silicio. De todas las señales asignadas a C_c, aquellas desplazadas a campo más alto se pueden asignar a los C_c-Si, ya que, la naturaleza más electropositiva del silicio hace que los átomos unidos a él aparezcan más apantallados. En todos los compuestos sintetizados los desplazamientos químicos de los C_c-H tienen la señal en el $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN desplazada a campo bajo respecto a los productos de partida, **Cs(1)** y **Cs(2)**, **tabla 3.3**. Los átomos de carbono correspondientes a los metilos enlazados a silicio están muy apantallados y aparecen siempre a campo más alto en todos los casos, en un intervalo que va desde 3.20 a -6.87 ppm.

3.1.3.4 ^{11}B -RMN

Los dieciocho átomos de boro de los compuestos **(3)**, **(4)**, **(5)** y **(6)** presentan bandas en los espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN, en el rango comprendido entre +9.10 y -22.26 ppm. En cambio, los

átomos de boro de los compuestos **(9)** y **(10)** aparecen en el intervalo de +27.47 a -24.51 ppm, con un patrón de intensidades de 2:6:4:4:2. En el espectro de ^{11}B -RMN todos los desplazamientos químicos de los átomos de boro aparecen como un doblete, por acoplamiento de los átomos de boro con el protón al que van enlazados. En los derivados de **Cs(2)**, la resonancia a campo más bajo ($\cong 27$ ppm) no se desdobla en el espectro de ^{11}B -RMN, debido a que esta señal se atribuye a los átomos de boro que van enlazados a los carbonos del fenilo.

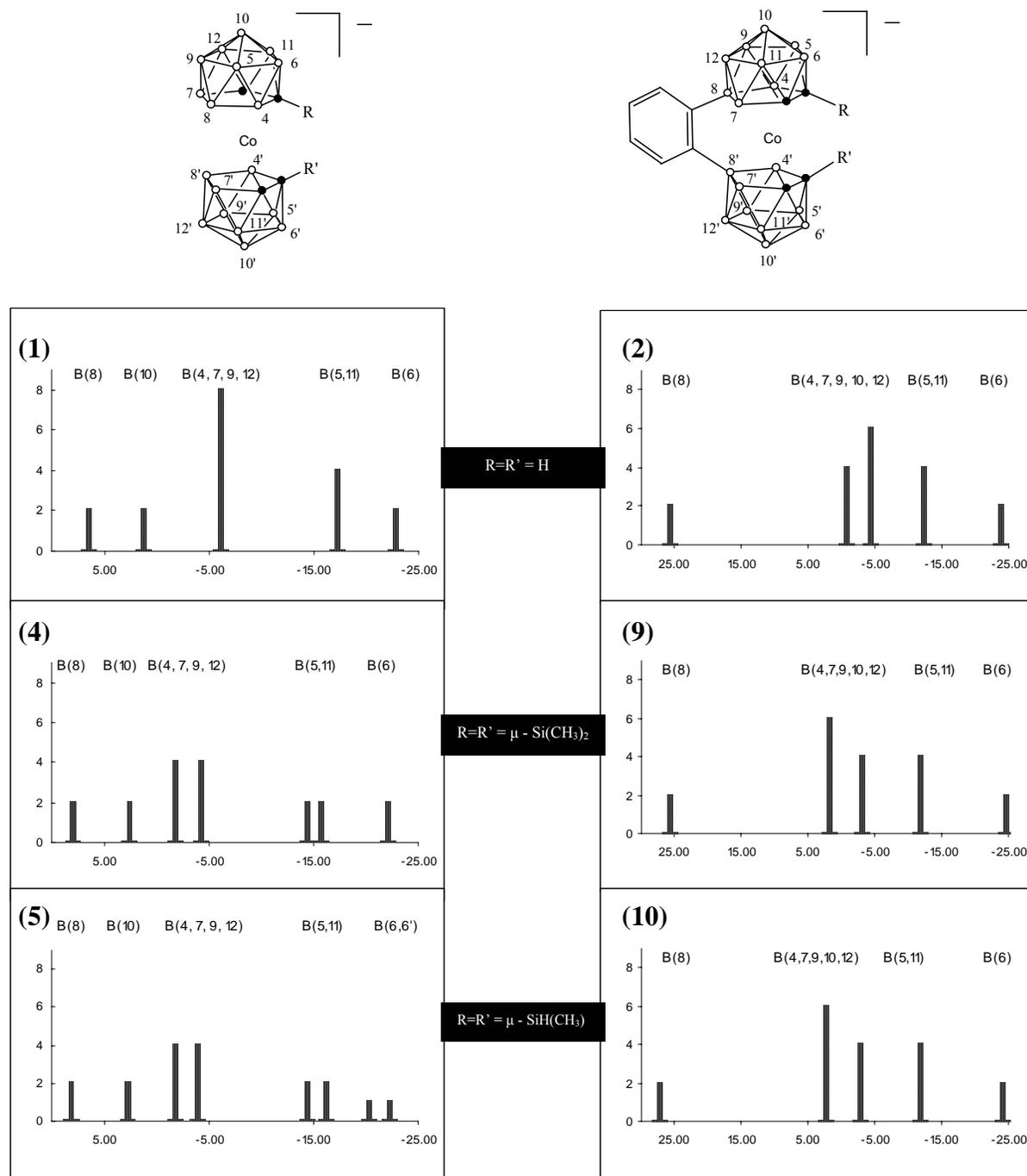


Figura 3.13 Esquema de desplazamientos químicos para los espectros $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN de los compuestos **(1)**, **(2)** **(4)**, **(5)**, **(9)** y **(10)**.

En la **figura 3.13** se representan esquemáticamente los espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN de **(1)**, **(4)**, **(5)**, **(2)**, **(9)** y **(10)**. Si los compuestos funcionalizados con grupos silano se comparan con sus precursores **(1)** y **(2)**, se observa una similitud en el rango donde aparecen los desplazamientos químicos de los átomos de boro. En general, la presencia del sustituyente en los carbonos del clúster produce un ligero desplazamiento a campo bajo de todas las señales respecto a las de sus precursores. Otra información, que se puede extraer de la **figura 3.13**, es el aumento del número de resonancias en los espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN de los compuestos **(4)** y **(5)**. En estos compuestos se produce un desdoblamiento de las señales atribuidas a los B(4, 7, 9, 12) y B(5, 11), debido a que las dos caras C_2B_3 del cobaltocarborano dejan de ser totalmente paralelas, y por tanto la estructura pierde simetría. Este hecho no sucede en los derivados de **(2)**, debido a la mayor rigidez que le confiere el grupo fenilo que pinza los átomos B(8) y B(8').

El espectro de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN del compuesto monosustituido en uno de los carbonos del clúster, **(3)**, presenta un patrón de intensidades de 1:1:1:1:1:3:4:2:2:1:1, muy distinto a los observados en los compuestos que tienen disustitución y pinzamiento. Con un mayor número de señales debido a su mayor asimetría, este compuesto presenta un rango de desplazamientos químicos que va desde +9.10 ppm a -22.26 ppm. Se ha llevado a cabo un espectro bidimensional COSY $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\} / ^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (**figura 3.14**) y se han podido asignar todas las resonancias de este espectro a los átomos de boro, siguiendo la metodología que permite la identificación biunívoca de los distintos boros debido, a la interacción entre átomos de boro vecinos.⁶⁰

En la **figura 3.14** se representa el compuesto **(3)**, en el que a cada átomo de boro del clúster se le ha asignado una letra, que viene dada por la información obtenida del COSY $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\} / ^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN. Cada una de estas letras representa una señal del espectro y corresponde a uno o varios átomos de boro. En la **figura 3.14 (abajo)** se representan por separado los esquemas de espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN de cada ligando dicarballuro del compuesto **(3)**, tras su asignación a través del COSY. El ligando dicarballuro no sustituido presenta el patrón de intensidades típico del cobalto-bis(dicarballuro), **(1)**, pero desplazadas alrededor de 1.5 ppm a campo bajo, **figura 3.14 (abajo derecha)**. En el esquema de la izquierda, que corresponde al ligando sustituido en uno de los carbonos del clúster, se observa un patrón de resonancias de 1:1:1:3:2:1, similar también al observado en un ligando no sustituido, a excepción de la señal E. Esta última se desplazada a campo más alto, y se atribuye al boro *antípodas* al átomo de carbono sustituido, el boro B(12), **figura 3.14**.

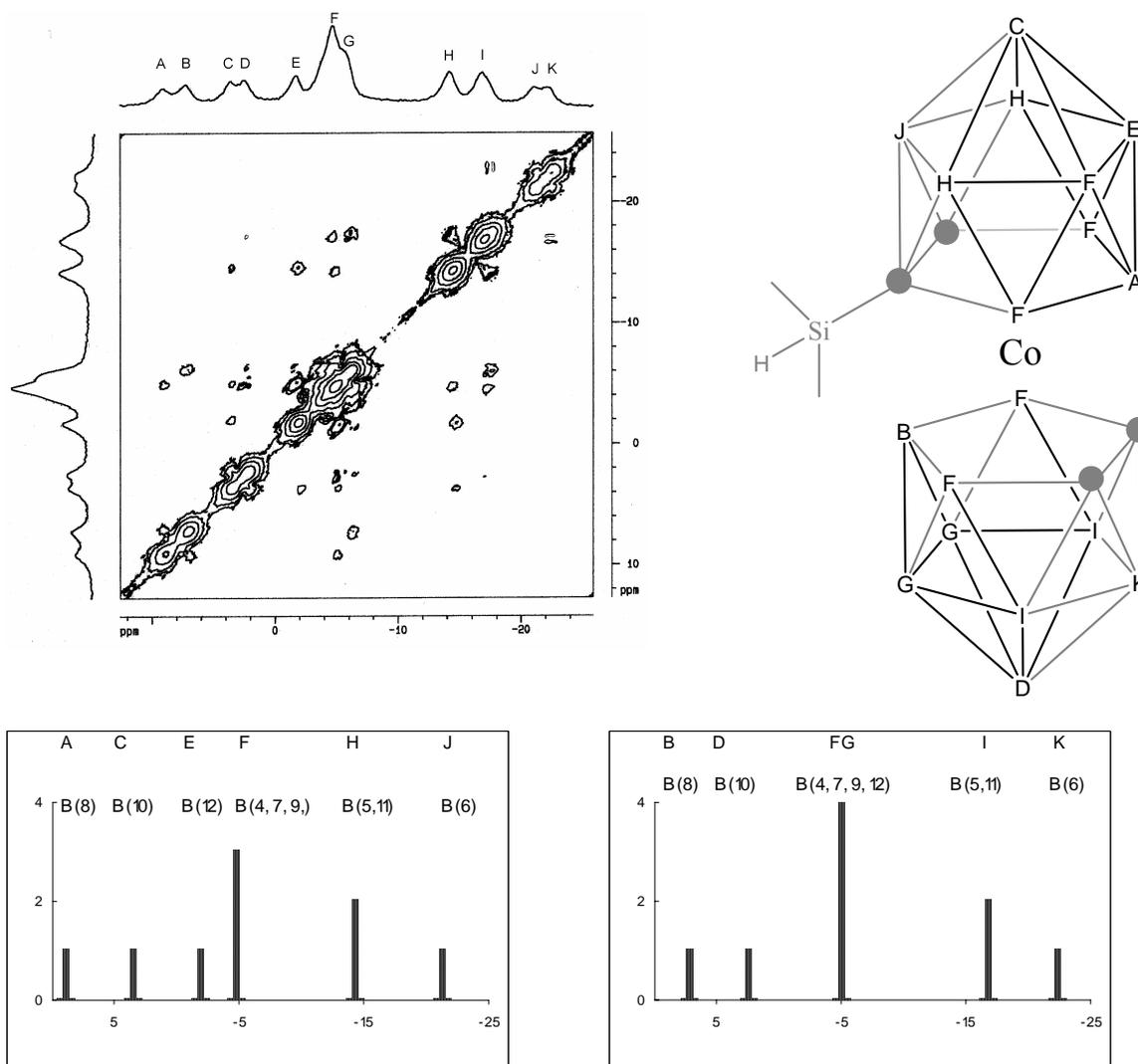


Figura 3.14 Arriba izquierda: Espectro COSY $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\} / ^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ de (3), arriba derecha: asignación de las resonancias de este espectro a los átomos de boro a los que corresponde. Abajo, esquemas del espectro de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN desglosado para cada ligando dicarbaboro.

Los compuestos (7), (8), (11) y (12) presentan un patrón similar al de (3) en el espectro de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN, lo que deja patente la monosustitución en uno de sus ligandos por la ruptura de uno de los enlaces Si-C_c, debido a la reacción de hidrólisis y formación del nuevo enlace Si-OH. El compuesto (6) está disustituido pero no pinzado, por lo que no tiene impedida la rotación a través del eje que atraviesa el centro metálico. El espectro de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN de este compuesto presenta 9 señales en el intervalo de +8.25 a -19.99 ppm, con un patrón de intensidades de 2:2:4:2:2:1:2:1:2, el cual nos sugiere la presencia de varios isómeros rotacionales.

3.1.3.5 $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -RMN

Los desplazamientos químicos de los átomos de Si de los espectros de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -RMN para los compuestos sintetizados en este trabajo se muestran en la **tabla 3.4**.

Tabla 3.4 Desplazamientos químicos de los átomos de Si (ppm) en los espectros de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -RMN de los compuestos **(3)**-**(6)**, **(9)** y **(10)**.

| compuesto | Si |
|-----------|-------|
| 3 | -8.28 |
| 4 | 13.98 |
| 5 | 2.94 |
| 6 | 10.75 |
| 9 | 11.74 |
| 10 | 2.69 |

Se aprecia que el desplazamiento químico del átomo de silicio en estos compuestos está bastante afectado por sus substituyentes. El átomo de Si del grupo $-\text{SiH}(\text{CH}_3)$ en el compuesto **(3)** aparece a campo muy alto (-8.28 ppm), mientras que en los compuestos pinzados **(5)** y **(10)** aparece alrededor de 2.5 ppm. El átomo de Si perteneciente a un grupo $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ aparece a campo más bajo, en el rango de 10.75 y 13.98 ppm.

3.1.3.6 EM (MALDI-TOF)

Para una mejor caracterización de los compuestos obtenidos se ha empleado la técnica de espectroscopía de masas MALDI-TOF, que nos aporta información sobre los pesos moleculares de las especies aniónicas obtenidas. En el apartado **5 Experimental** se adjuntan los resultados para todos los compuesto monoaniónicos. En la **figura 3.15** se muestra el espectro obtenido para el compuesto **(5)**. En este espectro el pico que se encuentra con una relación $m/z = 366.2$ corresponde al peso molecular del anión $[1,1'-\mu\text{-Si}(\text{CH}_3)\text{H}-3,3'-\text{Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^-$, **(5)**. La señal presenta una distribución isotópica debido a la presencia de boro en el compuesto. En la **figura 3.15** también se puede observar la simulación teórica, muy coincidente con la experimental.

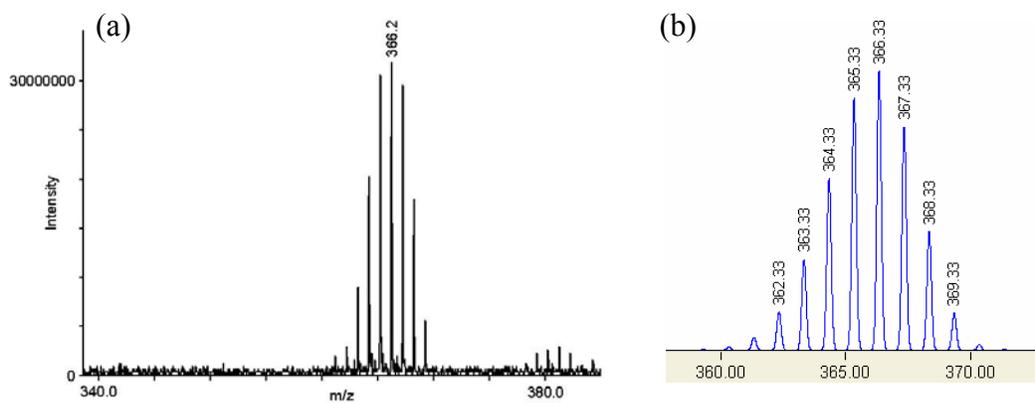


Figura 3.15 a) Espectro de MALDI-TOF y b) simulación teórica, para el compuesto **(5)**.

La espectrometría de masas también nos ha permitido identificar a los compuestos **7**, **8** **11** y **12**, como productos de la hidrólisis de los compuestos **(4)**, **(5)**, **(9)** y **(10)**, respectivamente. Véase **figura 3.16**, para el caso de los compuestos **(4)** y **(9)**.

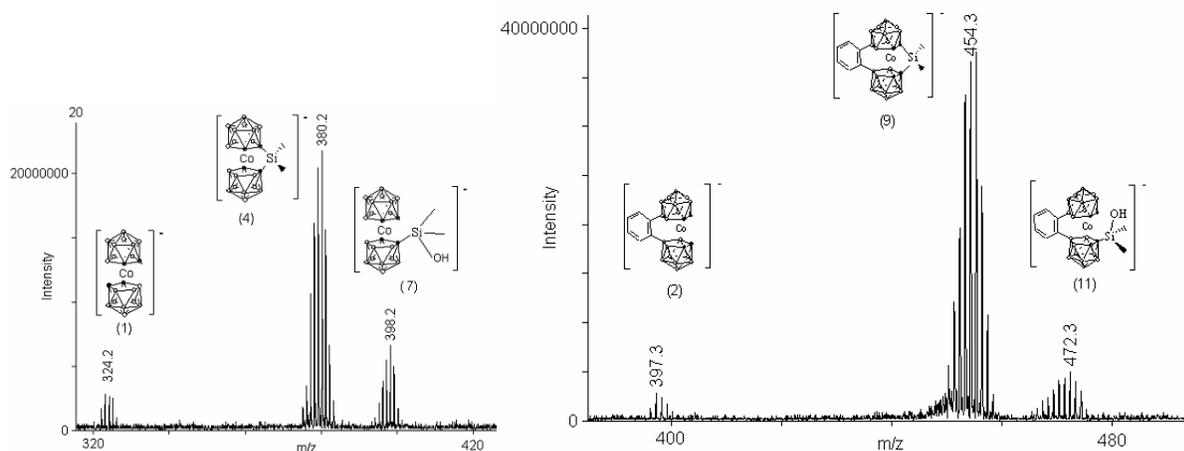


Figura 3.16 Espectros MALDI-TOF de la degradación de los compuestos **(4)** y **(9)** para dar lugar a **(7)** y **(11)**.

Los espectros de MALDI-TOF mostrados en la **figura 3.16** fueron registrados tras mantener los compuestos **(4)** y **(9)** aproximadamente 40 horas en disolución de acetona. Se observa la ganancia de dieciocho unidades de masa atómica respecto a los productos pinzados de partida, que corresponderían a la formación de los compuestos **(7)** y **(11)**, respectivamente. También se va observando la aparición de los aniones precursores de los compuestos **(1)** y **(2)**. Si se aumenta el tiempo en disolución, se consigue prácticamente la degradación total observándose mayoritariamente **(1)** y **(2)**.

3.1.3.7 Estructura Cristalina de $[N(CH_3)_4][1,1'-\mu-Si(CH_3)_2-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{10})_2]$, $N[(CH_3)_4](4)$

La resolución de la estructura cristalina de un compuesto se considera como el paso definitivo en la caracterización y la confirmación de la estructura molecular. El compuesto $[N(CH_3)_4](4)$ cristalizó en acetona, obteniéndose monocristales adecuados para la resolución de su estructura cristalina mediante difracción de rayos X, **figura 3.17**. Este compuesto cristaliza en el grupo espacial monoclinico P21/m. La estructura cristalina de este compuesto nos confirma claramente la obtención del cobaltocarborano pinzado en los dos átomos de carbono del clúster por un grupo $\mu-Si(CH_3)_2$, como ya se había predicho por las técnicas de RMN. En el apartado **5 Experimental** se presentan los datos cristalográficos y las distancias y ángulos de enlace se listan en **7 Anexo**. El átomo de cobalto está enlazado η^5 a la cara de cinco miembros de cada uno de los dos ligandos dicarballuro, las dos caras pentagonales tienen los átomos eclipsados y

los C_c están en una conformación *cisoide* (1,1';2,2'). En este compuesto los dos ligandos dicarballuro están conectados entre sí por los átomos de carbono a través de un átomo puente de Si. A nuestro conocimiento, éste es el primer C-derivado de cobalto-*bis*(dicarballuro) con un grupo silano. Se conoce otra molécula que también tiene ambos ligandos dicarballuro conectados simultáneamente por un óxido de fenilfosfino, que fue sintetizada y cristalizada en nuestro grupo.⁶¹ Al igual que aquella, esta se inclina en el punto de unión con el grupo que hace de puente, dejando de ser totalmente paralelos los planos que describen los anillos de C_2B_3 , dando en nuestro caso como resultado que ambos planos describen un ángulo de 7° , y en aquella sintetizada con puente de óxido fenilfosfino, de 9° .

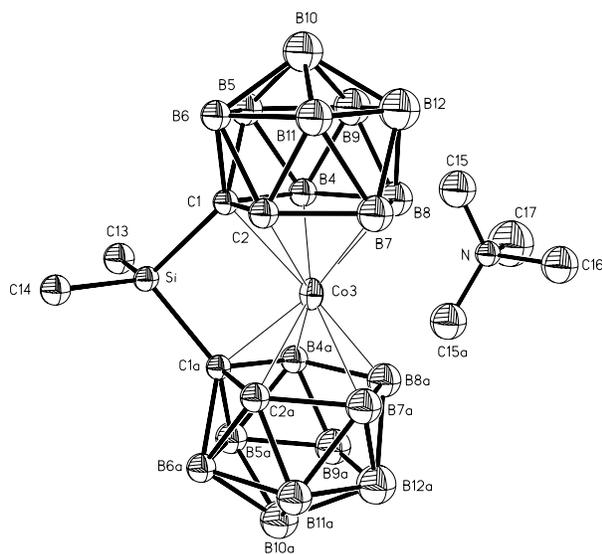


Figura 3.17 Representación ORTEP de la estructura cristalina del compuesto $[N(CH_3)_4](4)$.

3.1.4 Estudios Teóricos relacionados con la formación y estructura de los compuestos (3), (4), (5), (6), (9) y (10).

A continuación se resaltan algunos aspectos de los productos sintetizados en los apartados 3.1.1 y 3.1.2, que consideramos importantes para la comprensión de la química de estos compuestos. Estudiaremos aspectos de su formación y de la interpretación de datos que se hace para su correcta caracterización. De apoyo a esta apartado de discusión, se han realizado unos cálculos DFT o *ab-initio* donde hemos optimizado estructuras y calculado las energías de estos aniones. Estos datos nos ayudarán a cimentar las hipótesis que se realicen sobre la formación de los compuestos. También se ha llevado a cabo el cálculo de los desplazamientos químicos teóricos en los espectros de $^{11}B\{^1H\}$ -RMN, para saber si las estructuras optimizadas en fase gas se pueden considerar como buenas en disolución, y por tanto, se ha hecho una comparación de desplazamientos químicos de los espectros de $^{11}B\{^1H\}$ -RMN teóricos y experimentales.

En el estudio teórico se ha optimizado la geometría de los compuestos (3), (4), (5), (6), (9) y (10).

Para hacer los cálculos se ha utilizado el método del funcional de la densidad B3LYP^{62,63} y la base utilizada ha sido 6-311G(d,p). Se usa el funcional B3LYP porque es ampliamente usado, dando en general buenos resultados en un tiempo razonablemente corto. Para el cálculo de los desplazamientos químicos teóricos del espectro de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN se usa la base B3LYP/6-311++G(d,p), debido a que los compuestos son aniónicos. Se necesita la inclusión de funciones difusas y funciones de polarización para los hidrógenos debido a la influencia que tendrán en los desplazamientos químicos. El método usado en el cálculo de desplazamientos químicos teóricos es el GIAO.⁶⁴ Todos los cálculos teóricos se han llevado a cabo en la suite de programas de métodos de estructura electrónica *Gaussian 03*.⁶⁵

3.1.4.1 Isómeros Rotacionales de los metalocarboranos.

En primer lugar, para poder explicar los estudios teóricos que se han hecho de nuestros compuestos, es importante definir qué son los isómeros rotacionales.

Los metalocarboranos, al igual que otros compuestos de tipo sándwich, pueden rotar entorno al centro metálico dando lugar a diferentes rotámeros.⁶⁶ A las conformaciones de los rotámeros de los metalocarboranos se les denomina comúnmente: *cisoide*, cuando los cuatro carbonos de los clústeres están proyectados dos a dos y alternados (C_{2v}), *transoide*, si existe un centro de inversión, el metal, por el que pueden reflejarse (C_{2h}), y también existe una conformación intermedia entre estas dos, denominada *gauche*. En la **figura 3.18** se muestran las tres conformaciones.

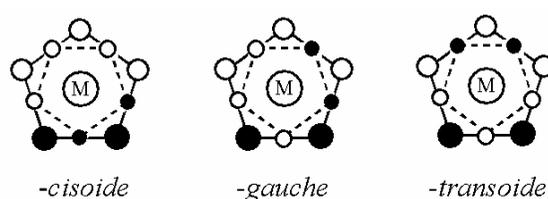


Figura 3.18 Posibles rotámeros de los metalocarboranos.

En general, las barreras de energía de rotación correspondientes a los complejos organometálicos clásicos tipo sándwich, como los metallocenos, son bajas (4.2-8.4 kJ/mol).⁶⁷ Si el anillo tiene sustituyentes, como los ferrocenos mono y disustituidos, estas barreras energéticas de rotación son más altas (3.8-20.9 kJ/mol).⁶⁸

En nuestro grupo se han sintetizado complejos tipo sandwich con ligandos dicarbolluro sustituidos en los átomos de boro del anillo C_2B_3 , con distintos centros metálicos: Fe^{II} , Co^{II} , Co^{III} , Ni^{II} y Ru^{II} y se ha encontrado, tanto experimentalmente como teóricamente, que las barreras

de energía de rotación de estos compuestos tipo sándwich se encuentran en un intervalo de 9.2 a 48.3 kJ/mol.^{29d} Estos valores son más altos que para los metalocenos, lo cual puede ser explicado por la disposición fuera del plano que tienen los sustituyentes y los hidrógenos en la cara coordinante al metal, C₂B₃.

En el caso del cobalto-bis(dicarballuro), **(1)**, la conformación *transoide* es **12.8 kJ/mol** más estable que la conformación *cisoide*, según nuestros cálculos. Las barreras energéticas de rotación se sitúan entorno a los 35 kJ/mol según cálculos de Buhl.^b

En este trabajo se han calculado las energías de los isómeros rotacionales de los compuestos **(3)** y **(6)**. En el caso del anión **(6)**, el conformero *transoide* es **5.8 kJ/mol** más estable que el *cisoide*, mientras que para **(3)** la conformación *transoide* es **6.3 kJ/mol** más estable que la *cisoide*.

3.1.4.2 Estudio teórico de los mecanismos para la formación de los compuestos (4) y (9).

Una pregunta que intentamos responder en este apartado es: ¿por qué formamos el silano monosustituido, **(3)**, cuando utilizamos **(1)** como producto de partida y nunca lo detectamos cuando usamos **(2)** como precursor?

Por otro lado, en la reacción de la síntesis del compuesto monosustituido **(3)**, como vimos en el apartado 3.1.1, se nos forma también el compuesto **(4)**. Según las integrales en el espectro de ¹H-RMN de la mezcla de reacción, encontramos que por cada molécula de monosustituido **(3)** hay 0.59 moléculas de producto de partida **(1)** y 0.34 moléculas de producto pinzado **(4)**. Sin embargo, a partir de **(2)** obtenemos siempre sólo el pinzado **(9)**. Por tanto, nos pareció de gran interés estudiar la formación de los compuestos **(4)** y **(9)**, ya que, no esperábamos en un principio que se produjera la reacción del grupo Si-H con el grupo C_c-H, para dar lugar al pinzamiento. Nuestra hipótesis es que ocurre una reacción intramolecular que da como resultado el pinzamiento de los clústeres y para explicarla se han propuesto dos mecanismos de reacción, utilizando como ejemplo la formación del compuesto **(4)**, **figura 3.19**.

1º) En el primer mecanismo se propone la formación del compuesto monosustituido con un grupo -SiH(CH₃)₂ y posterior reacción del protón ácido de un carbono del clúster con el hidrógeno de carácter hidruro del grupo Si-H.

2º) En el segundo mecanismo se supone que en la reacción de litación se forma desde un principio la sal dilitiada y posteriormente, es otro carbono desprotonado por n-BuLi quién actúa de nucleófilo atacando al Si-H.

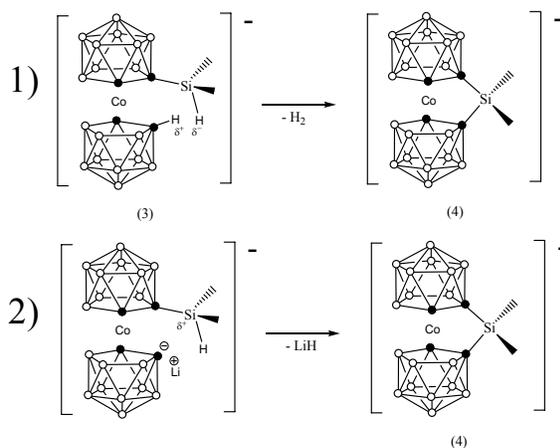


Figura 3.19 Posibles mecanismos para la reacción de pinzamiento de los clústeres para formar el compuesto (4).

Nuestra hipótesis de reacción intramolecular se basa fundamentalmente en que el posible estado de transición ha de tener una conformación *cisoide* de los ligandos. Se han realizado una serie de cálculos teóricos para corroborar el primer mecanismo para la formación de (9) a partir del anión (2), cuya rotación sobre el eje del centro metálico está impedida por el grupo fenilo enlazado simultáneamente a los B(8) y B(8'), lo que le confiere a la molécula aniónica una conformación *cisoide* y eclipsada estable. Mediante cálculos teóricos se ha simulado un supuesto derivado de (2) monosustituido en uno de los carbonos con un grupo $-\text{SiH}(\text{CH}_3)_2$ *exo*-clúster. Con el método de *Natural Population of Charges* (NPA) hemos constatado que el hidruro de la función $-\text{Si-H}$ tiene una densidad de carga de **-0.194** y la densidad de carga del protón ácido del C_c-H más cercano es de **+0.306**, lo que favorece la interacción entre ambas funciones, como hemos supuesto.

Como parte del estudio teórico, también se ha encontrado un estado de transición para la reacción de la formación de (9) usando el método *Synchronous Transit-Guided quasi-Newton* (STQN), véase la figura a la izquierda de la portada de este trabajo. Se ha calculado la entalpía de la reacción intramolecular propuesta en el primer mecanismo, que ha resultado ser endotérmica a -78 °C (195 K), $\Delta_r H^{195} = +37.2 \text{ kJ/mol}$ y no espontánea, $\Delta_r G^{195} = +13.8 \text{ kJ/mol}$. Siguiendo la evolución de la temperatura hasta un valor ambiental, a medida que aumenta la temperatura de la reacción, alrededor de 32 °C (305 K), $\Delta_r G$ comienza a tener valores negativos, como se puede ver en el gráfico de la **figura 3.20**.

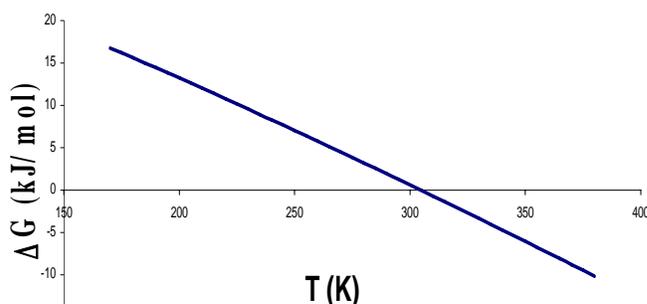


Figura 3.20 Energía libre de Gibbs en función de la temperatura para la reacción intramolecular de formación de (9).

$$\Delta G(T) = \Delta H(T) - T\Delta S(T)$$

Los cálculos se hicieron sin considerar el efecto del disolvente. Aún así, se puede apreciar una evolución hacia energías libres de Gibbs negativas, debido a que el término entrópico de la ecuación de estado se hace más negativo a medida que aumenta la temperatura.

Se concluye entonces que, debido a que la conformación *cisoide* en los derivados de (2) es estable en las temperaturas de reacción investigadas, la reacción intramolecular para la formación de (9) está muy favorecida, y por eso nunca se ha detectado la presencia de monosustituido en estos derivados de (2), porque siempre se produciría el pinzamiento.

Contrariamente, dada la posibilidad de rotación que tienen los ligandos en el compuesto (3), es posible encontrar cierta cantidad de este compuesto en la forma *transoide*, lo que le permite que la función Si-H esté lo más alejada posible de la función C_c-H y, por tanto, impidiendo la reacción intramolecular. Sabemos por cálculos teóricos que las energías relativas de las estructuras optimizadas para la conformación *cisoide* y *transoide* de (3) indican que la conformación *transoide* es **6.3 kJ/mol** más estable que la *cisoide*. Por otro lado, experimentalmente sabemos que cuando se intenta sintetizar (3) a -40 °C, el resultado es el compuesto único mayoritario (4). Sin embargo, al realizar la síntesis a -78 °C observamos la formación de (3) y (4) conjuntamente.

La explicación a este hecho sería la siguiente: suponemos que se debe de establecer un equilibrio entre las dos conformaciones rotacionales extremas, *transoide* y *cisoide*, en el compuesto (3). Este equilibrio dependerá de la temperatura y así, a -40 °C, los cambios de conformación deben estar más favorecidos que a -78 °C, y este hecho permite aislar el compuesto monosustituido (3) si usamos la temperatura más baja para realizar la reacción. Finalmente, a temperaturas más altas se favorece que el compuesto (3) se encuentre en su conformación *cisoide* y pueda reaccionar intramolecularmente dando lugar a (4) exclusivamente.

3.1.4.3 Isómeros estructurales en los compuestos sintetizados.

Además de los isómeros rotacionales posibles para los compuestos (3) y (6), los compuestos (4), (5) y (10) pueden formar isómeros estructurales que serán estables en un rango amplio de temperaturas, al estar fijados por el puente de Si.

El compuesto (4) tiene la posibilidad de configurar tres isómeros estructurales, una pareja de enantiómeros y un diastereoisómero, cuyas formas estructurales serían la mezcla racémica, denominada forma (4)-*rac*, y la forma (4)-*meso*.³⁴ En la **figura 3.22** se encuentran representados los diferentes isómeros.

Se puede apreciar en la **figura 3.22** que en la forma **(4)-rac** los dos metilos unidos a silicio son magnéticamente equivalentes. Sin embargo, en la forma **(4)-meso**, con los cuatro átomos de carbono del clúster eclipsados, los metilos no son equivalentes porque uno de los metilos se pueda proyectar sobre los C_c de los ligandos, y el otro lo hace sobre los boros, **figura 3.22**. Según los cálculos teóricos, la forma **(4)-rac** es **12.7 kJ/mol** más estable que la **(4)-meso**.

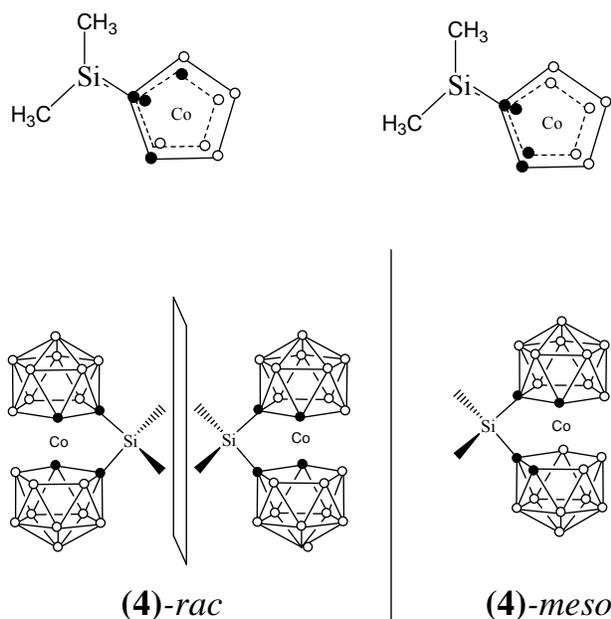


Figura 3.22 Esquemas de las formas *rac* y *meso* del compuesto **(4)**. Arriba proyección en el plano de las dos formas. Abajo izquierda, forma **(4)-rac** dibujada con sus enantiómeros *d* y *l*. Derecha, la forma **(4)-meso**.

En la caracterización del compuesto **(4)**, en concreto para el espectro de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN (**figura 3.23(a)**) se aprecia un producto mayoritario al que atribuimos la forma racémica, observándose además unas señales residuales (sombreado del espectro), que atribuimos a las resonancias de átomos de boro del compuesto en forma **(4)-meso**. Llevar a cabo la síntesis de **(4)** a temperaturas mayores, implica un aumento de la cantidad sintetizada de este isómero, **figura 3.23(b)**.

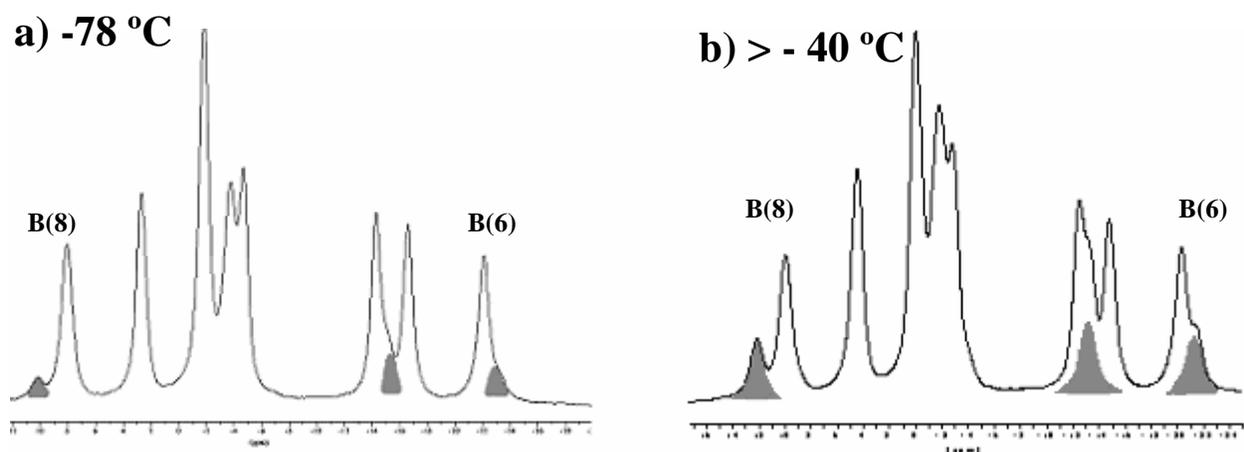


Figura 3.23 Espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN del compuesto **Cs(4)**. Las zonas sombreadas se atribuyen a átomos de boro del isómero **(4)-meso**. a) Síntesis realizada a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ b) Síntesis realizada a $T > -40\text{ }^\circ\text{C}$.

Los cálculos mediante el método GIAO, de los desplazamientos químicos teóricos del espectro de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN del compuesto (**4**), muestran una resonancia de 4.5 ppm a campo más bajo para el átomo de boro B(8) de la forma (**4**)-*meso*, respecto al átomo de B(8) de la forma (**4**)-*rac*. Por otro lado, los cálculos indican que el B(6) de la forma (**4**)-*meso* está 2 ppm a campo más alto respecto a su homólogo en la forma (**4**)-*rac*. Estos valores teóricos no coinciden exactamente en magnitud con los experimentales pero sí marcan la tendencia,^{64a,b} lo que confirma que en las condiciones de síntesis óptimas (-78°C) se obtiene principalmente la forma (**4**)-*rac*, y en proporciones minoritarias una cierta cantidad de (**4**)-*meso*. En todo caso la temperatura juega un papel importante en la proporción en que se sintetizarán ambos isómeros y curiosamente sólo se ha conseguido cristalizar, como ya vimos en el apartado anterior, la forma (**4**)-*meso*, la menos estable teóricamente, **figura 3.17**.

El compuesto (**5**) puede configurar cuatro isómeros estructurales: una pareja de enantiómeros y dos diastereoisómeros, que corresponderían a la mezcla racémica o formas *rac* y a dos formas *meso*, respectivamente. Para poder distinguir las dos formas *meso*, se ha utilizado el sufijo (M) para la forma más estable y la mayoritaria según los espectros de ^1H -RMN, y el sufijo (m) para el diastereoisómero minoritario y menos estable. En la **figura 3.24** se esquematizan los cuatro isómeros estructurales.

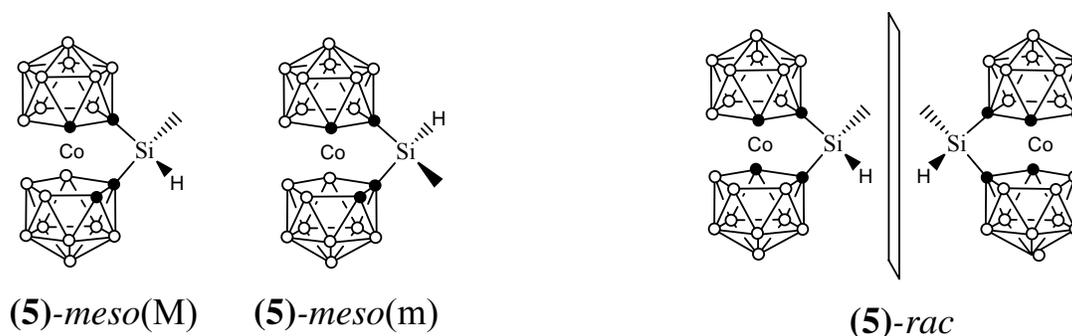


Figura 3.24 Formas *meso* y *rac* del compuesto (**5**).

La forma (**5**)-*meso*(M) y la forma (**5**)-*meso*(m) tienen en común que los cuatro átomos de carbono del clúster están eclipsados dos a dos, pero en la primera el metilo unido a silicio se proyecta sobre los B-H del clúster y en la segunda el metilo se proyecta sobre los C_c-H. Según los cálculos teóricos, la forma (**5**)-*rac* es **10.5 kJ/mol** más estable que la forma (**5**)-*meso*(M) y **15.4 kJ/mol** más estable que la forma (**5**)-*meso*(m), siendo este último el isómero estructural menos favorecido energéticamente de los tres.

Si se lleva a cabo la síntesis de (**5**) a una temperatura de -78 °C, como se explicó en el apartado **3.1.1**, página 15, en el espectro de ^1H -RMN se observa una única señal debida al protón Si-H

(**figura 3.25(a)**), que correspondería mayoritariamente a la mezcla racémica o forma (**5**)–*rac*. Si la síntesis se realiza a una temperatura mayor de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, en el espectro de ^1H -RMN aparecen tres resonancias debidas a protones Si-H en distintas proporciones, como se muestra en la **figura 3.25(b)**. Estas señales pertenecen a las formas (**5**)–*rac*, (**5**)–*meso(M)* y (**5**)–*meso(m)*, que de acuerdo a la integral en el espectro de ^1H -RMN tiene unas proporciones relativas de 65, 22, y 13 %, respectivamente. La asignación a las formas (**5**)–*meso(M)* y (**5**)–*meso(m)* se hace en base a las energías relativas calculadas.

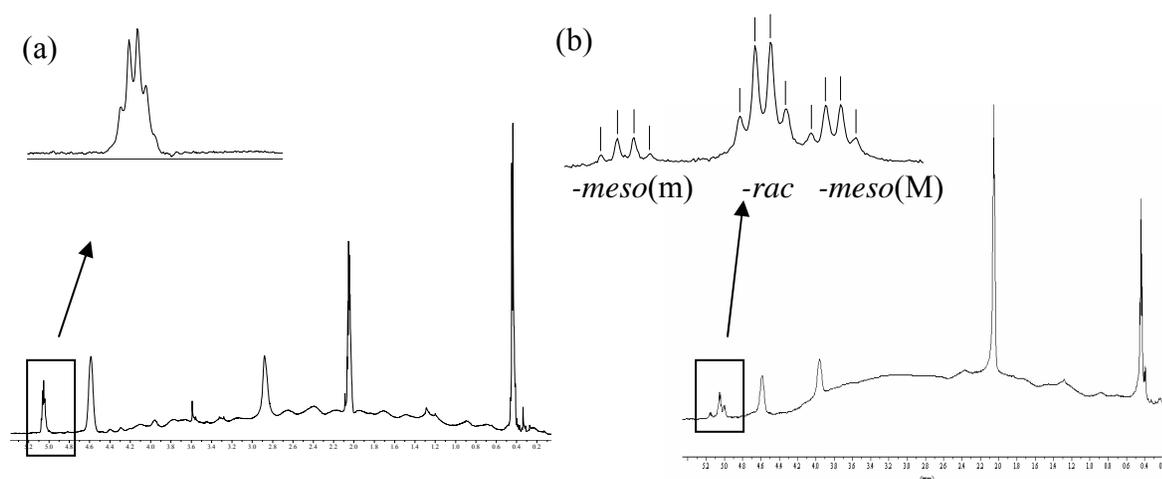


Figura 3.25 Espectros de ^1H -RMN de los compuestos obtenidos en la preparación de (**5**) a diferentes temperaturas: a) $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, b) $> -40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Por otro lado, el compuesto (**10**) tiene la posibilidad de configurar dos isómeros estructurales que son diastereoisómeros, cuyas formas estructurales por analogía con las anteriores las denominamos (**10**)–*meso(M)* y (**10**)–*meso(m)*. Al tener los ligandos fijados con la rotación impedida, la forma *–rac* de este compuesto no se obtiene en ningún caso. En la **figura 3.26** se encuentran representados los isómeros.

En la síntesis de este compuesto a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ se obtiene una mezcla de dos isómeros en una proporción de 76 % y 24 %, que se podrían asignar a las formas (**10**)–*meso(M)* y (**10**)–*meso(m)*, respectivamente. Proporción que más o menos se mantiene incluso realizando la síntesis a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los cálculos teóricos indican que la forma (**10**)–*meso(M)* es **5.70 kJ/mol** más estable que la (**10**)–*meso(m)*. Podemos concluir este apartado de isómeros estructurales afirmando que, de forma general, siempre que sea posible formar la mezcla racémica o forma *rac*, ésta será la estructura mayoritaria, seguida de aquella forma *meso*, que tenga los metilos proyectados sobre los B-H del clúster, es decir, la que denominamos forma *–meso(M)*.

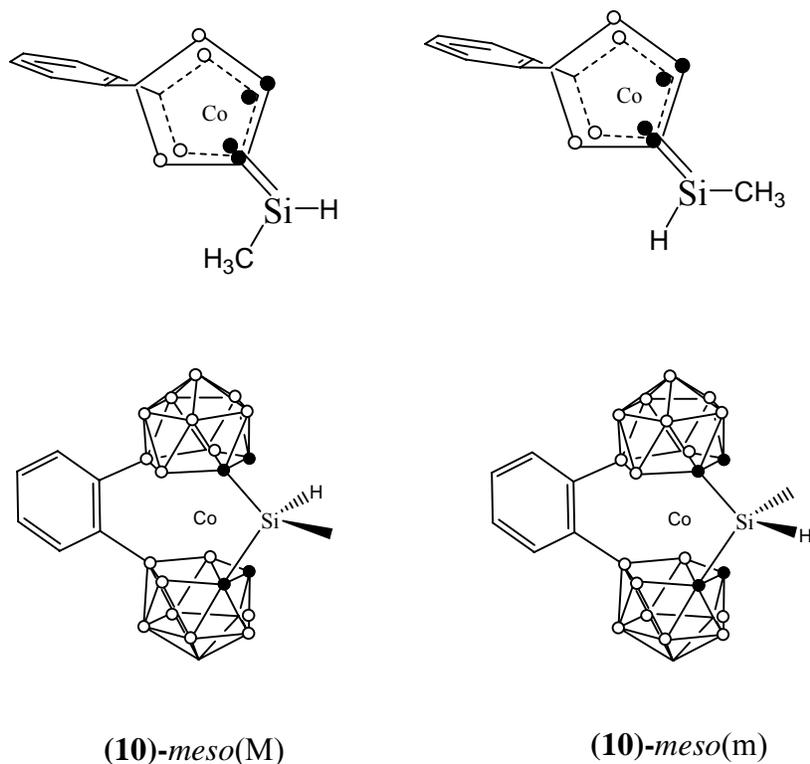


Figura 3.26 Esquemas de las formas *meso* del compuesto (10). Arriba proyección en el plano de las dos formas.

3.1.4.4 Comparación de espectros teóricos y experimentales en los compuestos sintetizados.

Los compuestos (4) y (5) presentan un espectro de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN bastante similar, como ya se mostró en los esquemas de la **figura 3.13**. A continuación se presentan los espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN de estos compuestos, **figura 3.27**.

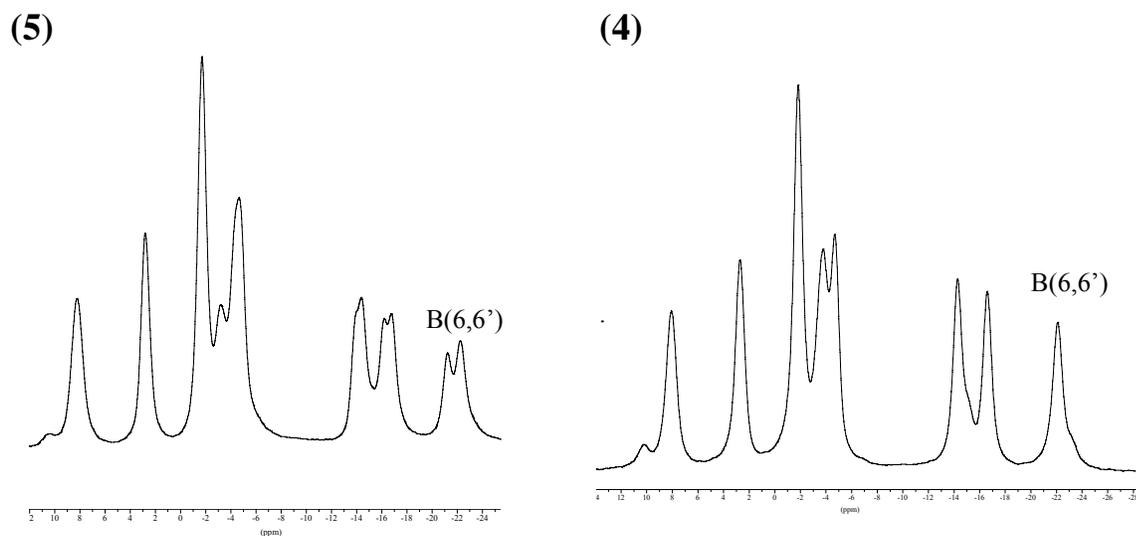


Figura 3.27 Espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN de (5) y (4).

Pese a la similitud de los espectros, se aprecia en el espectro de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN de **(5)** una diferenciación en las resonancias correspondientes a los boros B(6) y B(6') que no presenta **(4)**. Este hecho se debe, dado que los dos compuestos están en su forma *-rac* mayoritariamente, a que el compuesto **(5)** tendrá los boros B(6) y B(6') en entornos diferentes, según estén proyectados sobre el hidrógeno del puente $\mu\text{-SiH}$ o sobre el metilo del $\mu\text{-SiCH}_3$. Por otro lado, en la estructura de **(4)** se espera un único tipo de B(6), ya que la proyección de éstos es sobre el $\mu\text{-SiCH}_3$. A la vez que los B(6) están afectados, los B(5) y B(11) también podrían estarlo. Para corroborar este efecto sobre los átomos de boro que tienen los sustituyentes del silicio a una distancia de tres enlaces, se llevaron a cabo los cálculos de los desplazamientos químicos teóricos por el método GIAO.

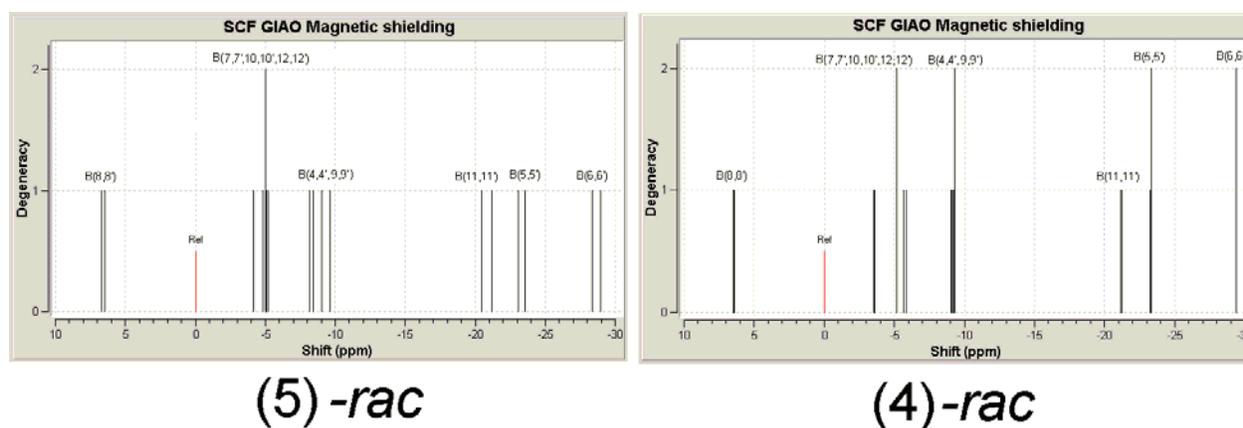


Figura 3.28 Espectros simulados de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN de **(5)** y **(4)**.

Como se puede apreciar en la **figura 3.28**, esta distinción entre átomos de boro también queda reflejada teóricamente en el compuesto **(5)**, donde prácticamente todos los átomos de boro presentan una señal. Contrariamente, en **(4)** se observa un patrón de señales con mayor simetría, como ocurre en los espectros experimentales.

Este hecho cobrará gran interés en el siguiente apartado, cuando uno de los dobles enlaces de la periferia de un dendrímero sufra reacciones de hidrosililación por el compuesto **(5)**, éste pasará a tener un grupo metileno unido a Si. La mayor similitud entre el grupo metileno y metilo que entre metilo e hidruro, hará que la resonancia de los B(6,6') se unifique una sola señal, como le ocurre al compuesto **(4)**, siendo esto una prueba de que hemos realizado la hidrosililación de un doble enlace con un derivado de silano de un cobaltocarborano, y que la función Si-H ha reaccionado.

3.2 Síntesis y caracterización de compuestos dendriméricos de corta generación que incorporan unidades de cobaltocarborano.

En este apartado se describe la síntesis y caracterización de dendrones y dendrímeros de generaciones cortas que han sido funcionalizados en su periferia con derivados de cobaltocarborano. La estrategia utilizada en este trabajo consiste en la hidrosililación de dobles enlaces $-C=C-$, mediante una función Si-H perteneciente al cobaltocarborano. Esta reacción de hidrosililación consiste en la adición de la función Si-H al doble enlace y está catalizada por un complejo de Pt^0 , el catalizador de Karstedt.

El apartado anterior se centró en la búsqueda de un derivado de cobaltocarborano con una función Si-H *exo*-cluster. De los tres derivados obtenidos con este grupo, (3), (5) y (10), el mejor candidato que se ha considerado para funcionalizar los dendrímeros es el compuesto (5). Las razones que nos llevan a escogerlo se basan en su alto rendimiento y el grado de pureza isomérica que se consigue, mayoritariamente la mezcla racémica (5)-*rac*.

3.2.1 Síntesis del dendrón $Cs[1,1'-\mu-Si(CH_3)\{(CH_2)_2-Si(CHCH_2)_3\}-3,3'-Co(C_2B_9H_{10})_2]$.

La reacción de tetravinilsilano con Cs(5) (1:1), en presencia de catalizador de Karstedt en xileno (2.1-2.4 % Pt^0) y en la mínima cantidad de THF seco suficiente para mantener una buena agitación a 50 °C, conduce a la formación del compuesto 13, figura 3.29. La reacción de hidrosililación se pudo seguir por IR, a través de la frecuencia de vibración del enlace Si-H, que a las 20 horas de reacción desaparece. El compuesto (13) se aísla como sal de Cs con un rendimiento del 77 %.

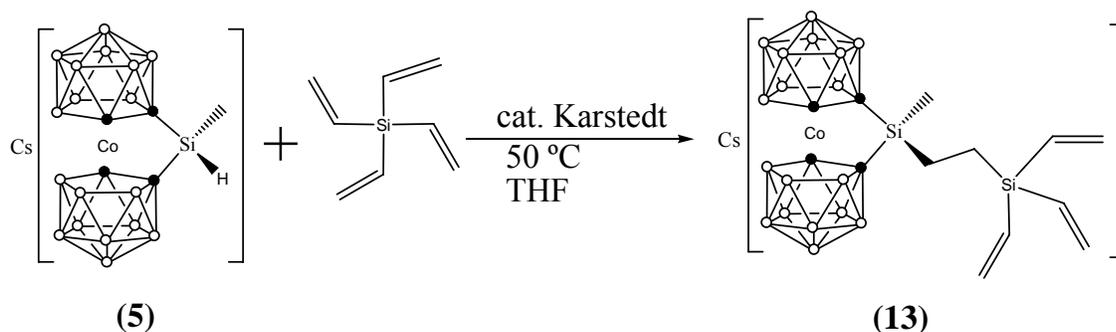


Figura 3.29 Esquema de reacción para la obtención de (13).

Las condiciones de reacción que se han utilizado para la obtención de 13 son más severas comparadas a las utilizadas en las reacciones de hidrosililación de organosilanos convencionales.

Esta diferencia es debida a la influencia que el clúster de carborano confiere a la función Si-H enlazada al mismo, que hace que ésta sea menos reactiva.^{20a,20b}

Paralelamente, se lleva a cabo la reacción de hidrosililación de los cuatro dobles enlaces del tetravinilsilano, utilizando el compuesto **Cs(5)** en relación 4:1 en las mismas condiciones que para la obtención del compuesto **(13)**: 50 °C, THF y 20 horas, **figura 3.30**. Sin embargo, no se observa la hidrosililación completa de los cuatro grupos vinilo, sino que se forma una mezcla de compuestos parcialmente hidrosililados con dos o tres unidades de cobaltocarborano. La razón por la cual no se produce la hidrosililación completa parece ser debida a problemas de impedimento estérico causados por el volumen que ocupan los derivados de cobaltocarborano.

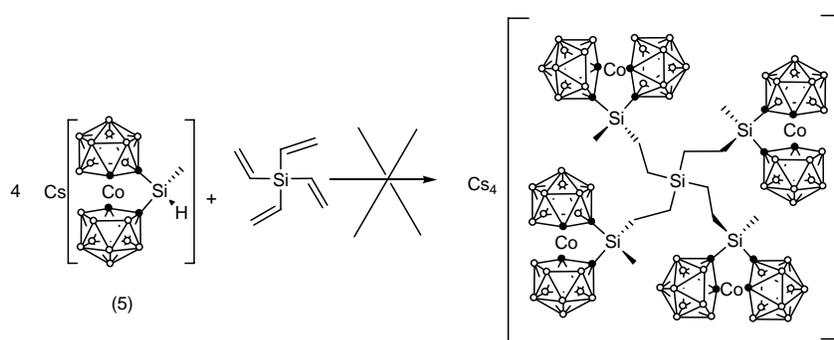


Figura 3.30 Reacción fallida para la obtención de un dendrímero funcionalizado en la periferia con cuatro cobaltocarboranos, por hidrosililación del tetravinilsilano.

El objetivo de este trabajo es funcionalizar la periferia de dendrímeros con dobles enlaces mediante reacciones de hidrosililación, no obstante, dado que no fue posible obtener el compuesto anterior funcionalizado con cuatro cobaltocarboranos por este método, se investigó una segunda vía alternativa a la reacción de hidrosililación.^{20a,20b} Esta reacción consistente en la desprotonación del compuesto **Cs(1)** con *n*-BuLi y seguidamente hacer reaccionar el derivado litiado con un compuesto dendrimérico de tipo carbosilano funcionalizado en su periferia con funciones Si-Cl, en nuestro caso el 1G_{C_{Si}-Cl₄}, **(14)**, **figura 3.31**. Esta reacción tampoco condujo a la obtención del compuesto deseado, lo cual parecía confirmar que eran los problemas estéricos mencionados anteriormente y no problemas de reactividad del enlace Si-H, lo que impedía la formación del compuesto.

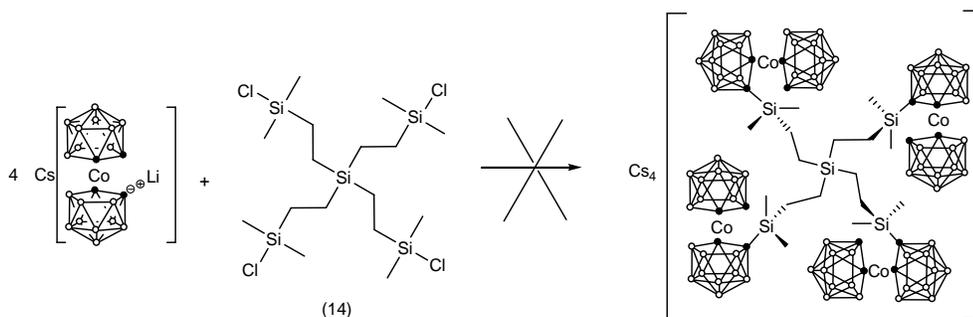


Figura 3.31 Reacción fallida para la obtención de un dendrímero funcionalizado en la periferia con cuatro cobaltocarboranos, por sustitución nucleofílica.

3.2.2 Síntesis del dendrímero $2G_{CSi}$ -[cobalto-bis(dicarballuro)]₄

Como se ha comentado en el apartado anterior, no ha sido posible funcionalizar completamente el tetravinilsilano con cuatro cobaltocarboranos vía hidrosililación. Nos planteamos, por tanto, la preparación de un dendrímero de primera generación que contenga funciones vinilo en la periferia, para solucionar los supuestos problemas estéricos. Se prepara el dendrímero $Si((CH_2)_2(CH_3)_2Si-(CH=CH_2)_4$, $1G_{CSi}$ -Vi₄, (**15**), utilizando métodos descritos en bibliografía,⁴⁷ **figura 3.32**

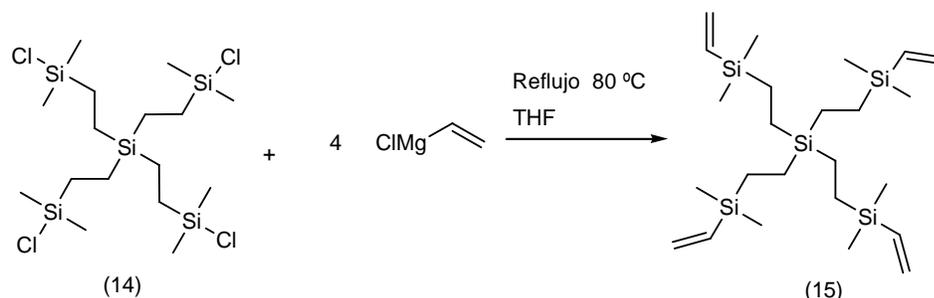


Figura 3.32 Reacción para la obtención de un dendrímero de primera generación funcionalizado en la periferia con grupos vinilo.

Para funcionalizar el dendrímero (**15**) con derivados de cobaltocarborano, se lleva a cabo la reacción de hidrosililación de éste con 4 equivalentes de **Cs(5)** en presencia del catalizador de Karstedt, en THF a 50 °C durante 20 horas, **figura 3.33**. El resultado de esta reacción es un metalodendrímero funcionalizado en la periferia con cuatro aniones cobaltocarborano, y por tanto con cuatro cargas negativas. El compuesto polianiónico (**16**) se consigue aislar finalmente como sal de Cs en un 43 % de rendimiento.

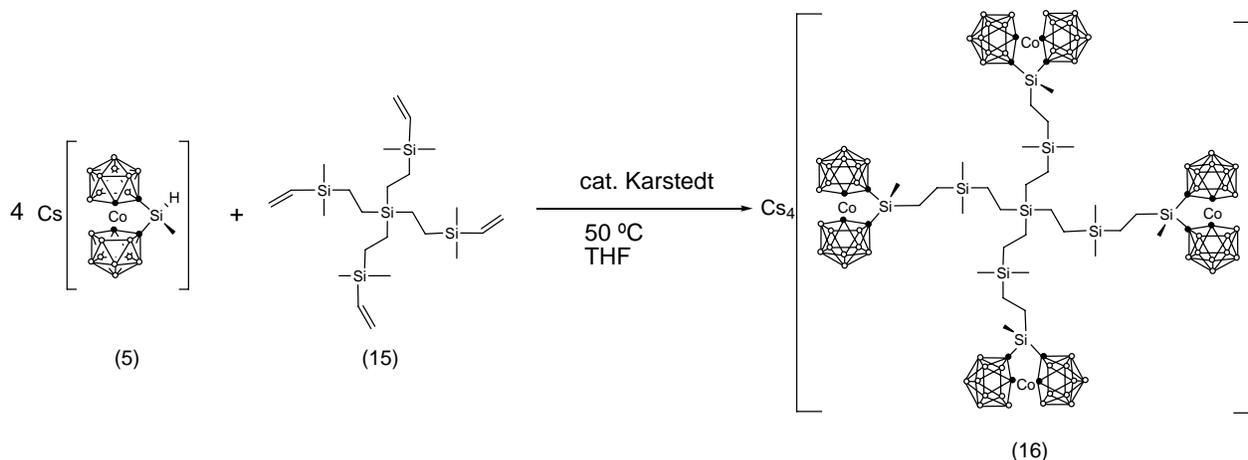


Figura 3.33 Reacción para la obtención de un dendrímero funcionalizado en la periferia con cuatro aniones cobaltocarborano.

3.2.3 Síntesis del dendrímero $1G_{POB}$ -[cobalto-bis(dicarballuro)]₃

Una vez se ha comprobado la reactividad del enlace Si-H en la hidrosililación de funciones vinílicas, en dendrímeros de tipo carbosilano, nos planteamos estudiar esta reacción en otro tipo

de compuestos con funciones alílicas en la periferia. Se procedió entonces a realizar la hidrosililación del compuesto 1,3,5-benceno-1-tri(5-propeniloxibenceno) (**17**), el cual posee en su periferia 3 funciones alílicas. La reacción se lleva a cabo mezclando un equivalente de (**17**) con 3 equivalentes de **Cs(5)**, en THF a 50 °C y en presencia del catalizador de Karstedt, **figura 3.34**.

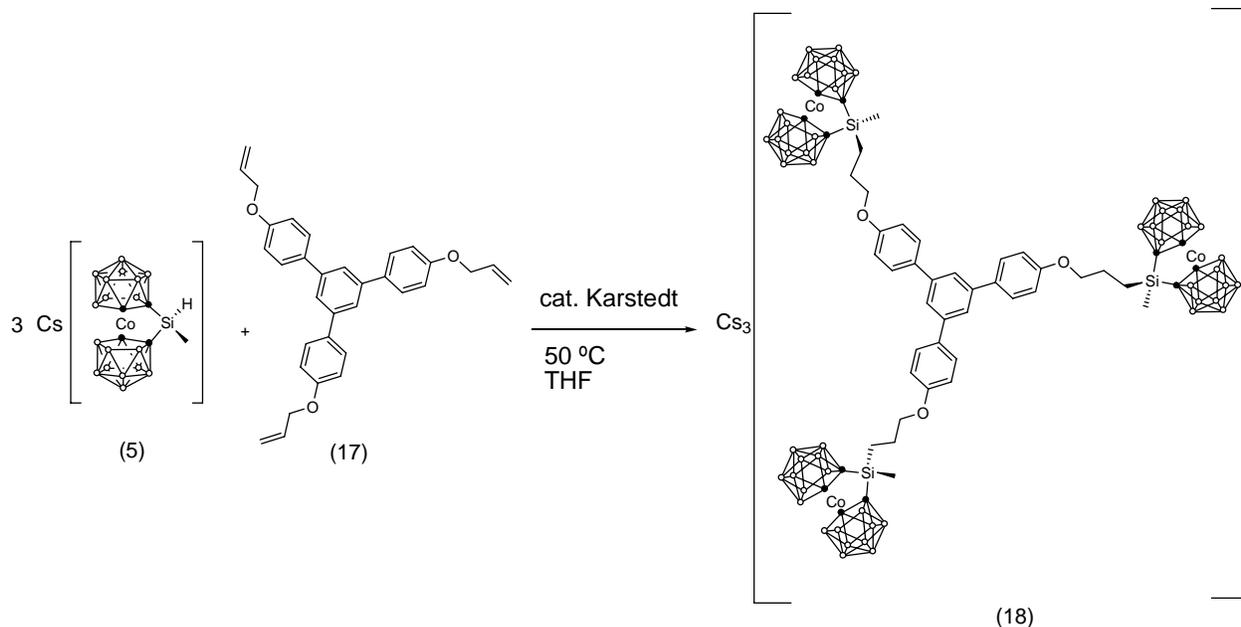


Figura 3.34 Reacción para la obtención de un dendrímoro funcionalizado en la periferia con tres aniones cobaltocarborano.

El resultado de esta reacción es un metalodendrímoro de primera generación funcionalizado con tres aniones de cobaltocarborano en su periferia, y por tanto con tres cargas negativas. El compuesto polianiónico (**18**) se consigue aislar como sal de Cs en un 54 % de rendimiento.

3.2.4 Caracterización de compuestos dendriméricos de corta generación que incorporan unidades de cobaltocarborano.

El dendrón (**13**) y los dos dendrímoros (**16**) y (**18**) presentados en los apartados anteriores han sido caracterizados por espectroscopía de infrarrojo, resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{11}B , ^{13}C y ^{29}Si y en el caso del compuesto (**13**) también por espectrometría de masas.

3.2.4.1 Espectroscopía de infrarrojo (IR)

Las principales bandas de absorción de estos compuestos en los espectros de infrarrojo son: la correspondiente a $\nu(\text{B-H})$, entre 2550 y 2546 cm^{-1} , muy intensa; la frecuencia de vibración de los

enlaces C_c-H, que aparece como absorciones finas y poco intensas, entre 3062 y 3051 cm⁻¹ y la banda correspondiente a δ(Si-CH₃), que aparece en todos los casos a 1257 cm⁻¹.

La señal característica de (5), que corresponde a la frecuencia de vibración del enlace Si-H entorno a 2160 cm⁻¹, no aparece en estos compuestos lo cual confirma que la función Si-H ha desaparecido completamente, debido a la total hidrosililación de los dobles enlaces y por tanto la formación de los compuestos deseados.

3.2.4.2 ¹H-RMN

Los espectros de ¹H-RMN de los compuestos (13), (16) y (18) presentan señales comunes a las observadas en el espectro de (4), debido a la similitud del pinzamiento del átomo de silicio en el derivado de cobaltocarborano. En el compuesto (4) el átomo de Si que une los dos ligandos dicarballuro tiene como sustituyentes a dos metilos: μ-Si(CH₃)₂. En los compuestos dendriméricos de este apartado, este puente de silicio es μ-Si(CH₃)CH₂R, donde R es la continuación de la rama de cada dendrímero. En todos los compuestos, en el espectro de ¹H-RMN, los protones unidos a los carbonos del clúster, C_c-H, aparecen alrededor de 4.50 ppm y los protones del grupo Si-CH₃ sobre 0.30 ppm. Respecto al dendrón y el dendrímero de tipo carbosilano, los protones de los metilenos de las ramas -Si-CH₂-CH₂-Si- aparecen como un amplio multiplete en el rango 0.84-0.49 ppm. Sin embargo, en el dendrímero (18) los tres tipos de protones metilénicos del fragmento de rama -O-CH₂-CH₂-CH₂-Si- se diferencian claramente, dando 3 señales a 4.07, 1.92, 1.07 ppm, respectivamente, como se puede observar en la **figura 3.35**.

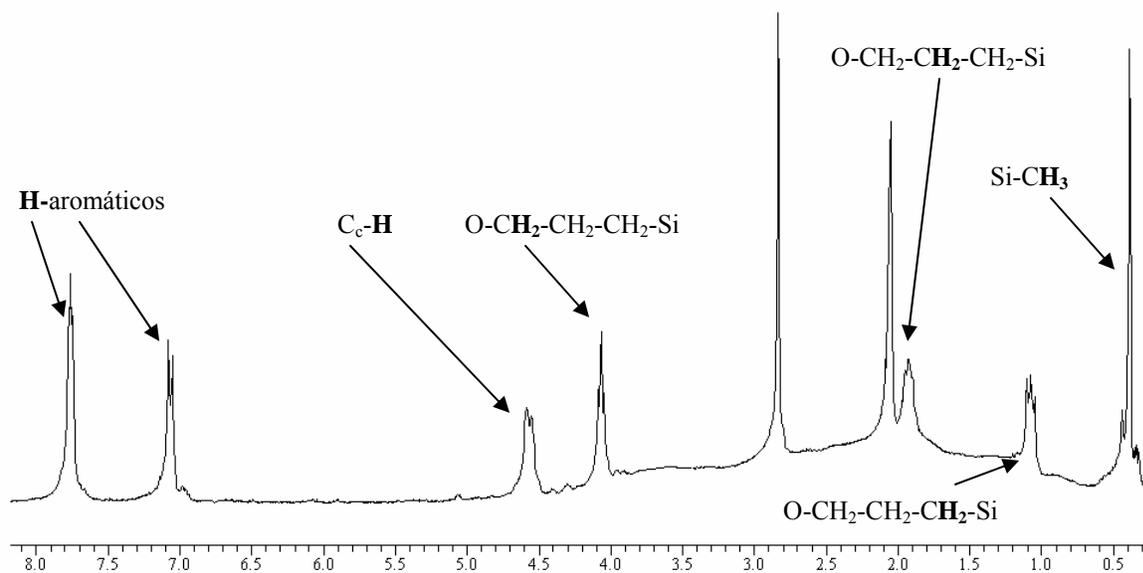


Figura 3.35 Espectros de ¹H-RMN del metalodendrímero Cs₃(18)

3.2.4.3 ^{13}C -RMN

Los tres compuestos dendriméricos (**13**), (**16**) y (**18**) tienen unos desplazamientos químicos de los átomos de carbono del fragmento $[1,1'\text{-}\mu\text{-Si}(\text{CH}_3)\{(\text{CH}_2)_2\}\text{-}3,3'\text{-Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$, con unos valores muy similares. El resto de resonancias en los átomos de carbono de la molécula son los esperados para cada estructura. La **tabla 3.5** contiene los desplazamientos químicos de los átomos de carbono comunes a estos compuestos en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN. Además, se adjuntan los correspondientes desplazamientos de (**4**) para comparar.

| compuesto | C _C -H | C _C -Si | Si-CH ₃ | Si-CH ₂ |
|-----------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 4 | 55.59 | 41.68 | -4.12 | - |
| 13 | 55.30 | 40.99 | -7.72 | 4.14- 3.35 |
| 16 | 55.55 | 41.33 | -5.11- | 6.49-2.44 |
| 18 | 55.31 | 41.29 | -6.03 | 12.01 |

Tabla 3.5 Desplazamientos químicos de carbono (ppm) en los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN.

Las señales de los átomos de carbono correspondientes a los grupos metileno unidos a Si, aparecen en un intervalo relativamente pequeño y son difícilmente asignables.

3.2.4.4 ^{11}B -RMN

Los dieciocho átomos de boro de los compuestos (**13**), (**16**) y (**18**) presentan bandas en los espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN, de idéntico patrón de intensidades y rango de desplazamientos que los observados para el compuesto (**4**), por las mismas razones comentadas previamente, es decir, la similitud de los substituyentes, metileno y metilo, que poseen estos cuatro compuestos.

En la **figura 3.36** se muestra el espectro de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN de (**13**) y de (**4**) para poder compararlos. Se puede apreciar la similitud de los dos espectros, que muestran un patrón de intensidades idéntico de 2:2:4:2:2:2:2:2. Tanto en (**13**) como en (**4**), la señal correspondiente al B(6,6') aparece como una única señal, dada la mayor similitud que existe entre metilenos y metilos.

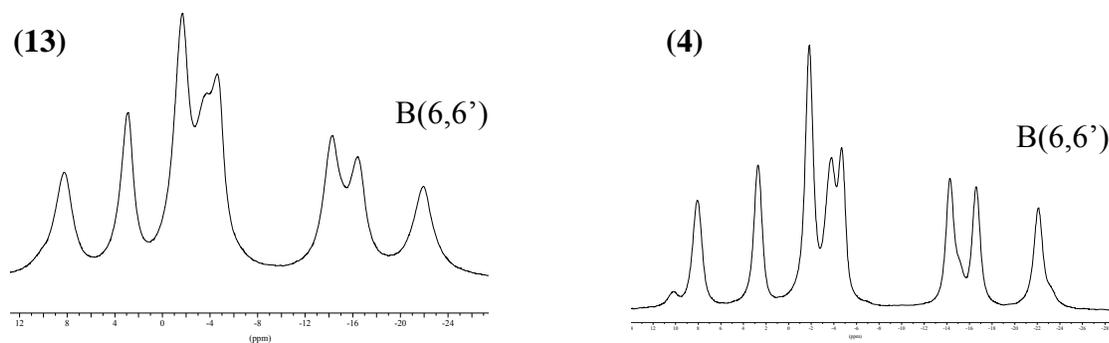


Figura 3.36 Espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN de (13) y (4)

3.2.4.5 $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -RMN

Los desplazamientos químicos de los átomos de Si de los espectros de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -RMN para los compuestos sintetizados en este apartado, junto con los correspondientes a los compuestos (4) y (5), se muestran en la **tabla 3.6**.

| compuesto | μ -Si | Si _{rama} | Si núcleo |
|-----------|-----------|--------------------|-----------|
| 4 | 13.98 | - | - |
| 5 | 2.94 | - | - |
| 13 | 12.15 | - | 11.8 |
| 16 | 11.98 | 6.65 | 5.88 |
| 18 | 11.96 | - | - |

Tabla 3.6 Desplazamientos químicos de los átomos de Si (ppm) en los espectros de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -RMN de los compuestos (4), (5), (13), (16) y (18)

Se aprecia que el desplazamiento químico del átomo de silicio en estos compuestos está bastante afectado por sus substituyentes. El átomo de Si del compuesto (5), que pertenece a un grupo μ -SiH(CH₃), aparece siempre a campo más alto si se compara al átomo de Si perteneciente a un grupo μ -Si(CH₃)CH₂R, en el caso de los dendrímeros, o a μ -SiH(CH₃)₂, para el compuesto (4). Además, en el compuesto (16) podemos distinguir entre los átomos de Si de las ramas del dendrímero, y el correspondiente al núcleo del mismo, por la diferencia de intensidad de las señales de éstos en el espectro.

3.2.4.6 EM (MALDI-TOF)

La espectrometría de masas ha sido la herramienta fundamental, apoyándose también en los espectros de RMN, para identificar los compuestos derivados de cobaltocarborano monoaniónicos de la primera parte de este trabajo. El dendrón (**13**) monoaniónico también ha sido bien identificado a través de esta técnica, observándose un pico molecular a $m/z = 502.2$. Este pico coincide con el obtenido en el espectro de MALDI-TOF teórico, **figura 3.37**. Sin embargo, con la técnica de MALDI-TOF no se han podido identificar los dendrímeros (**16**) y (**18**), con sus picos m/z : $m/4$ y $m/3$, respectivamente, ya que solamente se han podido observar fragmentos de ramas de dichos dendrímeros. Actualmente se están realizando pruebas utilizando diferentes matrices y se está a la espera de los espectros obtenidos con la técnica de electrospray ESI.

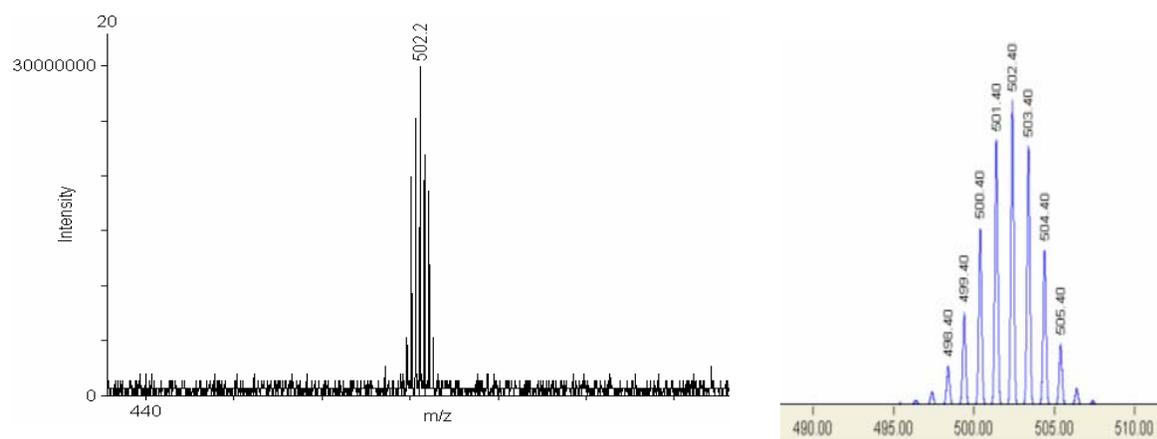


Figura 3.37 Espectro de MALDI-TOF y simulación teórica para el anión (**13**).

4 Conclusiones

- En este trabajo se ha sintetizado una nueva familia de C-derivados del cobalto-*bis*(dicarballuro) [3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₁)₂], (**1**), con grupos silano, por el procedimiento de modificación directa del mismo, consistente en la reacción de las sales litiadas del cobaltocarborano con el correspondiente clorosilano. Se han obtenido así, el derivado monosustituido en un C_c, (**3**); los compuestos disustituidos y pinzados (**4**) y (**5**); y el compuesto disustituido sin pinzar, (**6**). Cabe destacar que en la síntesis del compuesto (**3**) se obtiene una mezcla de éste y (**4**), siendo la proporción relativa entre ambos muy dependiente de la temperatura de reacción.
- Se han sintetizado los compuestos disustituidos y pinzados (**9**) y (**10**), a partir del [8,8'-μ-(1'',2''-C₆H₄)-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂], (**2**), utilizando el mismo procedimiento que para los compuestos anteriores.
- Estos compuestos han sido caracterizados por espectroscopía IR, resonancia magnética nuclear de ¹H, ¹³C, ¹¹B, ²⁹Si y espectrometría de masas MALDI-TOF. Además, se ha realizado el COSY ¹¹B{¹H}-¹¹B{¹H} del compuesto (**3**), lo que nos ha permitido asignar los 18 átomos de boro diferentes de éste a sus correspondientes ligandos dicarballuro. Se ha podido caracterizar por difracción de rayos X el compuesto (**4**), el primer C-derivado del cobalto-*bis*(dicarballuro) con un grupo silano.
- Se han identificado mediante espectrometría de masas MALDI-TOF y RMN de ¹¹B{¹H} los compuestos (**7**), (**8**), (**11**) y (**12**), como productos de la hidrólisis de (**4**), (**5**), (**9**) y (**10**), respectivamente. Estos compuestos se forman por la ruptura de un enlace Si-C_c en sus precursores y la formación de un enlace Si-OH.
- Se han estudiado teóricamente los isómeros rotacionales de los compuestos (**3**) y (**6**). Se ha establecido que en ambos casos el conformero *transoide* es más estable **5.8 kJ/mol** y **6.3 kJ/mol**, respectivamente, que el correspondiente *cisoide*.
- Se han estudiado los posibles isómeros estructurales de los compuestos (**4**), (**5**) y (**10**), que serían la mezcla racémica o forma *rac*, y la correspondiente forma *meso*. Se ha establecido que siempre que sea posible configurar los isómeros en forma *rac* para (**4**) y (**5**), esta forma será más estable (**12.7 kJ/mol** y **10.5 kJ/mol**, respectivamente), que las formas *meso* correspondientes. Además, los cálculos GIAO de los desplazamientos químicos teóricos del espectro de ¹¹B{¹H}-RMN confirman los datos experimentales, indicando que en las condiciones óptimas para la síntesis de (**5**), (DME, -78 °C) se obtiene muy mayoritariamente la forma (**5**)-*rac*. En el compuesto (**10**), la forma *meso* que proyecta el átomo de H del grupo

Si-H sobre los C_c no sustituidos es más estable, (**5.7 kJ/mol**) que la forma *meso* que proyecta este átomo de H sobre los B-H de los ligandos dicarballuro.

- Se han estudiado dos mecanismos de reacción, suponiendo dos posibles vías de reacción intramolecular, para poder explicar la reacción de formación de los compuestos pinzados (**4**) y (**9**). Para ello se ha calculado el posible estado de transición que da lugar al compuesto (**9**). Se ha calculado la entalpía de la reacción intramolecular, que ha resultado ser endotérmica a -78 °C, $\Delta_r H^{195} = +37.2 \text{ kJ/mol}$ y no espontánea, $\Delta_r G^{195K} = +13.8 \text{ kJ/mol}$. Se observa teóricamente que siguiendo la evolución de la temperatura hasta un valor de temperatura ambiente, a medida que aumenta la temperatura de la reacción, alrededor de 32 °C, $\Delta_r G$ comienza a tener valores negativos, lo que nos indica que la reacción intramolecular procedería de forma espontánea cuando alcanza estas temperaturas. En el caso del cobaltocarborano (**2**), al estar imposibilitada la rotación de los ligandos, la reacción intramolecular transcurre completamente dando lugar a (**9**). No obstante, cuando el precursor es (**1**) a muy bajas temperaturas se obtiene el compuesto monosustituido (**3**) y el pinzado (**4**).
- Los compuestos C-derivados del cobalto-*bis*(dicarballuro) (**3**), (**5**) y (**10**) son susceptibles de llevar a cabo reacciones de hidrosililación sobre dobles enlaces al poseer una función Si-H. Entre ellos se escoge el derivado (**5**) para este fin, al ser obtenido con mejores rendimientos y pureza isomérica.
- Se ha sintetizado y caracterizado un dendrón monoaniónico, (**13**), mediante la reacción de hidrosililación del tetravinilsilano con el derivado de cobaltocarborano (**5**), en proporciones 1:1. Así mismo, ha sido imposible la funcionalización completa del tetravinilsilano por cuatro derivados de (**5**), a causa de un supuesto impedimento estérico debido al gran volumen de los cobaltocarboranos.
- Utilizando la misma estrategia anterior de hidrosililación con (**5**) se sintetiza el metalodendrímico polianiónico (**16**), a partir de un dendrímico de tipo carbosilano, de primera generación con cuatro grupos vinilo en la periferia.
- Se ha conseguido funcionalizar con tres aniones de cobaltocarborano, mediante la reacción de hidrosililación un dendrímico que posee un núcleo aromático y tres grupos alilo en su periferia, (**17**), obteniéndose el metalodendrímico polianiónico (**18**).

5 Experimental

5.1 Técnicas experimentales e instrumental utilizado.

Los compuestos presentados en este trabajo han sido caracterizados mediante espectroscopía de infrarrojo, espectrometría de masas, resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{11}B , ^{13}C , y ^{29}Si , y en algunos compuestos estudios bidimensionales. También se ha resuelto la estructura cristalina de uno de los compuestos por difracción de rayos X.

Los espectros de infrarrojo (**IR**) de los compuestos se han realizado en pastilla de KBr y también se han seguido las reacciones de hidrosililación en pastilla de NaCl usando un espectrofotómetro SHIMADZU FTIR-8300, que cubre el rango de número de onda entre 4000 y 400 cm^{-1} . Esta técnica nos informa principalmente de la zona 2644-2500 cm^{-1} , puesto que, en esta zona aparecen absorciones características de $\nu(\text{B-H})$. Generalmente, cuando se trata de clústeres *closo* o metalocarboranos aparecen alrededor de 2580 cm^{-1} . También se pueden apreciar las bandas características de vibración del enlace (Si-C) y (Si-H) a 1256 cm^{-1} y 2160 cm^{-1} , respectivamente.

La caracterización por **espectrometría de masas** se ha llevado a cabo principalmente con un espectrómetro BRUKER BIFLEX MALDI-TOF de l'Institut de Biologia Fonamental de la Universitat Autònoma de Barcelona; en ningún caso se ha utilizado matriz. Esta técnica es de gran utilidad para la determinación de los compuestos de partida sintetizados en este trabajo a partir del cobaltacarborano, pero de poca utilidad en el caso de los dendrímeros funcionalizados, que a pesar de estar multicargados sólo encontramos fragmentos de ellos.

Los espectros de **resonancia magnética nuclear** de ^1H , ^{11}B , ^{13}C y ^{29}Si se han grabado en un espectrómetro BRUKER ARX 300 WB del Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC). En los metalocarboranos, los espectros de ^1H -RMN permiten caracterizar los fragmentos *exo*-clúster, que en nuestro caso son las cadenas alquílicas del dendrímero y los grupos silanos enlazados al átomo de $\text{C}_{\text{clúster}}$. Igualmente se pueden caracterizar los protones del clúster. Dado que el boro presenta dos isótopos: el ^{11}B , con $I=3/2$ (80%) y el ^{10}B , con $I=3$ (20%), las absorciones debidas a los protones unidos a boro son muy anchas y dificultan cualquier caracterización. En general, se han realizado dos tipos de espectros de protón: ^1H -RMN y el protón desacoplado de boro $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN, que permite obtener espectros más sencillos.

Los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN ayudan a la caracterización de los átomos de carbono del clúster, de los fragmentos *exo*-clúster y de las cadenas alquílicas, que forman parte de las ramas de los dendrímeros aromáticos-orgánicos y lineales de tipo carbosilano.

La espectroscopía de ^{11}B -RMN permite caracterizar el clúster informando de los diferentes tipos de átomos de boro y del número de cada uno de ellos. En este caso también se realizan dos tipos de espectros: el acoplado ^{11}B -RMN, en el que cada señal correspondiente a un B-H aparece como un doblete y también el desacoplado $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN, que presenta singuletes anchos. Pero el experimento que nos da más información para poder determinar y asignar cada señal de el espectro de ^{11}B a un vértice concreto del clúster es el espectro **COSY** $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ / $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$. Éste solo se puede realizar en aquellos compuestos que presentan una separación suficiente de las señales en el espectro, porque se observan las interacciones entre los boros del clúster. En el caso concreto de uno de nuestros productos se ha usado para demostrar la monosustitución que presenta en uno de los ligandos dicarballuro del cosane.

La espectroscopia de ^{29}Si -RMN permite caracterizar los diferentes tipos de átomos de silicio integrantes del esqueleto dendrimérico en el caso de los de tipo carbosilano, y también en nuestros productos de partida funcionalizados con silanos. Así, se puede diferenciar entre el silicio del núcleo y los presentes en la periferia.

Todas las muestras se han preparado en acetona deuterada CD_3COCD_3 o en su caso CDCl_3 , empleando como referencia en el caso de ^1H -RMN, $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN y ^{29}Si -RMN un patrón interno, tetrametilsilano (TMS). Los espectros de ^{11}B -RMN y $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN están referidos a $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$, siendo éste un patrón externo a las muestras.

Los estudios de **difracción de rayos X** de monocristales se han grabado mediante un difractor RIGAKU AFC 5S de la Universidad de Turku (Finlandia) utilizando la radiación $\text{MoK}\alpha$ monocromatizada a través de grafito ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).

5.2 Reactivos y disolventes usados.

Para la realización del trabajo experimental se han utilizado los siguientes reactivos comerciales: *commo*-3,3'-cobalto-bis(1,2-dicarba-*closo*-dodecaborato) de cesio, Cs[3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₁)₂], **Cs(1)**, y *commo*-3,3'-cobalto-(8,8'- μ -fenil)-bis(1,2-dicarba-*closo*-dodecaborato) de cesio, Cs[8,8'- μ -(1'',2''-C₆H₄)-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂], **Cs(2)** suministrados por KATCHEM. Tetravinilsilano, Si(CH=CH₂)₄, suministrado por Gelest. (CH₃)₃SiCl y (CH₃)₂SiCl₂ suministrados por FluoroChem. CH₃SiHCl₂, (CH₃)₂SiHCl, y cloruro de bis(trifenilfosforanilidene)amonio ([PPN]Cl) suministrados por Aldrich. n-BuLi de Alfa Aesar; [N(CH₃)₄]Cl de Panreac. Catalizador de Karstedt, ([Pt₂(diviniltetrametildisilosano)₃]), suministrado por ABCR; CH₂=CHMgCl de Across. CsCl y bromuro de trifenilmetilfosfonio ([TFMP]Br), suministrados ambos por Fluka.

Se han sintetizado los siguientes reactivos, siguiendo los métodos descritos en la bibliografía: el dendrímero de tipo carbosilano: Si((CH₂)₂(CH₃)₂SiCl)₄, 1G_{CsI}-Cl₄, **(14)**, se ha preparado mediante reacciones de hidrosililación sobre el tetravinilsilano con (CH₃)₂SiHCl, usando catalizador de Karstedt. Si((CH₂)₂(CH₃)₂Si-CH=CH₂)₄; 1G_{CsI}-Vi₄, **(15)**, se ha preparado mediante una reacción de alquenzación con el magnesiano CH₂=CHMgCl sobre el dendrímero **(14)**, estos dendrímeros de tipo carbosilano fueron preparados según la bibliografía existente. El dendrímero 1,3,5-benceno-1-tri(5-propeniloxibenceno), 1G_{POB}-Al₃, **(17)**, ha sido cedido por el grupo dirigido por el Prof. Norberto Farfán de la Universidad Nacional Autónoma de México dentro del marco de una colaboración.

Los disolventes secos empleados, DME, Et₂O y THF y sido previamente destilados sobre Na/benzofenona. MeOH, CH₂Cl₂ y hexano han sido secados sobre tamiz molecular. Todas las reacciones se han realizado bajo atmósfera de nitrógeno y empleando técnicas de Schlenk.

5.3 Síntesis y caracterización de los nuevos derivados de silicio a partir de los compuestos Cs(1) y Cs(2).

5.3.1 Cs[1-Si(CH₃)₂H-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁)] Cs(3)

En un Schlenk se disuelven 360 mg (0.79 mmol) de Cs[3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₁)₂] **Cs(1)** en 12 mL de DME seco, bajo atmósfera inerte y con agitación magnética. La solución se enfría a -78 °C con un baño frío de AcOEt/N₂ (*liq.*) y se añaden gota a gota 0.52 mL (0.79 mmol) de *n*-Butillitio (1.6 M en hexano). Una vez finalizada la adición se deja la disolución color rojo oscuro agitando hasta llegar a temperatura ambiente, durante 45 minutos. Pasado este tiempo se vuelve a enfriar con baño frío de AcOEt/N₂ (*liq.*) a -78 °C y se espera a que el balón alcance el equilibrio térmico. Seguidamente se añaden 0.1 mL (0.80 mmol) de clorodimetilsilano, (CH₃)₂SiHCl, se retira el baño frío y se deja de nuevo alcanzar la temperatura ambiente manteniendo la agitación durante 1 hora, obteniendo una disolución de color rojo anaranjado con un sólido blanco en suspensión. A continuación se conecta a la línea de vacío para evaporar el exceso de clorosilano y sin llegar a sequedad se filtra la disolución bajo atmósfera inerte sobre tierra de diatomeas para separar el precipitado blanco formado de LiCl y CsCl, quedando una disolución totalmente

transparente. Se evapora en la línea de vacío y se obtiene un sólido naranja oscuro. A continuación se disuelve el residuo obtenido en la mínima cantidad de MeOH y se adiciona gota a gota una disolución de CsCl (140 mg) en 15 mL en H₂O para precipitar un sólido naranja que se lava primero con H₂O (2 x 15 mL) y después con hexano (2 x 15 mL). Seguidamente se seca en la línea de vacío. A continuación se añade Et₂O, precipitando un compuesto de color naranja oscuro, que se filtra y la disolución resultante se evapora a sequedad, quedando un residuo naranja. Al residuo se añade CH₂Cl₂ quedando un sólido en suspensión y una disolución. Se separa el sólido y la disolución se lleva a sequedad, volviendo a añadir CH₂Cl₂ y repitiendo el procedimiento anteriormente indicado hasta cuatro veces. Finalmente, al residuo se le añade una mezcla de CH₂Cl₂:hexano (3:1), obteniéndose un sólido naranja, Cs[1-Si(CH₃)₂H-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁)]. Rendimiento: 15 mg, 4 %.

IR (KBr) Cs(3) ν (cm⁻¹): 3040(pI, ν (C-H)_{clúster}), 2959 (pI, ν (C-H)_{alquil}), 2557 (mI, ν (B-H)), 2160 (I, ν (Si-H)), 1254 (I, δ (Si-CH₃)), 887 (I, γ (Si-CH₃)), 987 (I, γ (Si-H)).

¹H-RMN Cs(3) (CD₃COCD₃, 300 MHz, TMS) δ (ppm): 4.31 (sept, 1H, ³J(H,H)=3.4 Hz, Si-H), 3.85 (s(a), 1H, C_{clúster}-H), 3.69 (s(a), 2H, C_{clúster}-H), 0.29 (d, 6H, ³J(H,H)= 3.4 Hz, Si-CH₃).

¹H{¹¹B}-RMN Cs(3) (CD₃COCD₃, 300 MHz, TMS) δ (ppm): 4.31 (sept, 1H, ³J(H,H)=3.4 Hz, Si-H), 3.85 (s(a), 1H, C_{clúster}-H), 3.69 (s(a), 2H, C_{clúster}-H), 3.61 (s(a), 1H, B-H_{terminal}), 3.14 (s(a), 1H, B-H_{terminal}), 3.02 (s(a), 4H, B-H_{terminal}), 2.51 (s(a), 1H, B-H_{terminal}), 2.32 (s(a), 1H, B-H_{terminal}), 2.26 (s(a), 1H, B-H_{terminal}), 1.94 (s(a), 3H, B-H_{terminal}), 1.60 (s(a), 6H, B-H_{terminal}), 0.29 (d, 6H, ³J(H,H)= 3.4 Hz, Si-CH₃).

¹³C{¹H}-RMN Cs(3) (CD₃COCD₃, 75 MHz, TMS) δ (ppm): 55.57 (C_{clúster}-H), 51.65 (C_{clúster}-H), 49.26 (C_{clúster}-Si), -1.34 (Si-CH₃).

¹¹B-RMN Cs(3) (CD₃COCD₃, 96 MHz, BF₃·Et₂O) δ (ppm): 9.10 (d, 1B, B(8'), ¹J(B,H)=163 Hz), 7.29 (d, 1B, B(8), ¹J(B,H)=146 Hz), 3.56 (d, 1B, B(10'), ¹J(B,H)=121 Hz), 2.50 (d, 1B, B(10), ¹J(B,H)=123 Hz), -1.70 (d, 1B, B(9'), ¹J(B,H)=143 Hz), -4.65 (d, 3B, B(4',7',12'), ¹J(B,H)=124 Hz), -5.00 (d, 4B, B(4,7,9,12), ¹J(B,H)=104 Hz), -14.25 (d, 2B, B(5',11'), ¹J(B,H)=159 Hz), -16.79 (d, 2B, B(5,11), ¹J(B,H)=156 Hz), -21.15 (d, 1B, B(6'), ¹J(B,H)=106 Hz), -22.26 (d, 1B, B(6), ¹J(B,H)=111 Hz).

COSY ¹¹B{¹H}-¹¹B{¹H}-RMN Cs(3) (CD₃COCD₃, 96 MHz, BF₃·Et₂O) δ (ppm) (X' denota boro de clúster substituido en C(1')): A= 9.10 (d, 1B, B(8'), ¹J(B,H)= 163 Hz), B= 7.29 (d, 1B, B(8), ¹J(B,H)= 146 Hz), C= 3.56 (d, 1B, B(10'), ¹J(B,H)= 121 Hz), D= 2.50 (d, 1B, B(10), ¹J(B,H)= 123 Hz), E= -1.70 (d, 1B, B(9') ¹J(B,H)= 143 Hz), F= -4.65 (d, 3B, B(4',7',12'), ¹J(B,H)= 124 Hz), F,G= -5.00 (d, 4B, B(4,7,9,12), ¹J(B,H)= 104 Hz), H= -14.25 (d, 2B, B(5',11'), ¹J(B,H)=159 Hz), I= -16.79 (d, 2B, B(5,11), ¹J(B,H)=156 Hz), J= -21.15 (d, 1B, B(6'), ¹J(B,H)=106 Hz), K= -22.26 (d, 1B, B(6), ¹J(B,H)=111 Hz).

²⁹Si-RMN Cs(3) (CD₃COCD₃, 59.6 MHz, TMS) δ (ppm): -8.28 (-SiH(CH₃)₂).

EM (MALDI-TOF) Cs(3) (m/z): Calculado: 382.33. Experimental: 382.2.

5.3.2 Cs[1,1'- μ -Si(CH₃)₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] Cs(4)

Método A.

En un Schlenk se disuelven 500 mg (1.10 mmol) de Cs[3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₁)₂] Cs(1) en 15 mL de DME seco bajo atmósfera inerte y con agitación magnética. La solución se enfría a -40 °C con un baño de acetonitrilo/N₂ (liq.) y se añaden gota a gota 0.7 mL (1.10 mmol) de *n*-Butillitio (1.6 M en hexano). Una vez finalizada la adición se deja la disolución color azul oscuro agitando hasta llegar a temperatura ambiente, durante 45 minutos. Pasado este tiempo se vuelve a enfriar con baño frío y se espera a que el balón alcance el equilibrio térmico. Seguidamente se añaden

0.3 mL (2.07 mmol) de clorodimetilsilano, (CH₃)₂SiHCl, se retira el baño de hielo y se deja de nuevo alcanzar la temperatura ambiente manteniendo la agitación durante 3 horas, obteniendo una disolución de

color rojo anaranjado con un sólido blanco en suspensión. A continuación se conecta a la línea de vacío para evaporar el exceso de clorosilano y sin llegar a sequedad se filtra la disolución bajo atmósfera inerte sobre tierra de diatomeas para separar el precipitado blanco formado de LiCl y CsCl, quedando una disolución totalmente transparente. Se evapora en la línea de vacío y se obtiene un sólido naranja oscuro, $\text{Li}(\text{DME})_2[1,1'\text{-}\mu\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-3,3'}\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$. Rendimiento: 468 mg, 75 %.

Método B.

En un Schlenk se disuelven 360 mg (0.79 mmol) de $\text{Cs}[3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ **Cs(1)** en 12 mL de DME seco bajo atmósfera inerte y con agitación magnética. La solución se enfría a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ con un baño frío de AcOEt/ N_2 (*liq.*) y se añaden gota a gota 1.0 mL (1.66 mmol) de *n*-Butillitio (1.6 M en hexano). Una vez finalizada la adición se deja la disolución color azul oscuro agitando hasta llegar a temperatura ambiente, durante 45 minutos. Pasado este tiempo se vuelve a enfriar con baño frío de AcOEt/ N_2 (*liq.*) a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ y se espera a que el balón alcance el equilibrio térmico. Seguidamente se añaden 0.2 mL (1.66 mmol) de diclorodimetilsilano, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, se retira el baño frío y se deja de nuevo alcanzar la temperatura ambiente manteniendo la agitación durante 3 horas, obteniendo una disolución de color rojo anaranjado con un sólido blanco en suspensión. A continuación se conecta a la línea de vacío para evaporar el exceso de clorosilano y sin llegar a sequedad se filtra la disolución bajo atmósfera inerte sobre tierra de diatomeas para separar el precipitado blanco formado de LiCl y CsCl, quedando una disolución totalmente transparente. Se evapora en la línea de vacío y se obtiene un sólido naranja oscuro, $\text{Li}(\text{DME})_2[1,1'\text{-}\mu\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-3,3'}\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$. Rendimiento: 426 mg, 95 %.

$[\text{N}(\text{CH}_3)_4][1,1'\text{-}\mu\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-3,3'}\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ $[\text{N}(\text{CH}_3)_4](4)$

Para obtener la sal de $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ del anión $[1,1'\text{-}\mu\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-3,3'}\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^-$ se disuelve el compuesto **Li(DME)₂(4)** (100 mg, 0.18 mmol) en la mínima cantidad de MeOH y se adiciona gota a gota una disolución de $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{Cl}$ (23 mg, 0.21 mmol) en 5 mL en H_2O para precipitar un sólido naranja que se lava primero con H_2O (2 x 10 mL) y después con hexano (2 x 10 mL). Seguidamente se seca en la línea de vacío obteniéndose el compuesto:

$[\text{N}(\text{CH}_3)_4][1,1'\text{-}\mu\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-3,3'}\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$. Rendimiento: 46 mg, 58%.

Cs $[1,1'\text{-}\mu\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-3,3'}\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ **Cs(4)**

Para obtener la sal de Cs^+ del anión $[1,1'\text{-}\mu\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-3,3'}\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^-$ se disuelve el compuesto **Li(DME)₂(4)** (100 mg, 0.18 mmol) en la mínima cantidad de MeOH y se adiciona gota a gota una disolución de CsCl (35 mg, 0.21 mmol) en 5 mL en H_2O para precipitar un sólido naranja, que se lava primero con H_2O (2 x 15 mL) y después con hexano (2 x 15 mL). Seguidamente se seca en la línea de vacío obteniéndose el compuesto $\text{Cs}[1,1'\text{-}\mu\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-3,3'}\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$. Rendimiento: 69 mg, 75%.

P(CH₃)(C₆H₅)₃ $[1,1'\text{-}\mu\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-3,3'}\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ **P(CH₃)(C₆H₅)₃(4)**

Para obtener la sal de $[\text{P}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$ del anión $[1,1'\text{-}\mu\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-3,3'}\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^-$ se disuelve el compuesto **Li(DME)₂(4)** (100 mg, 0.18 mmol) en la mínima cantidad de MeOH y se adiciona gota a gota una disolución de $[\text{P}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{Br}$ (65 mg, 0.18 mmol) en 5 mL en MeOH para precipitar un sólido naranja, que se lava primero con MeOH (2 x 15 mL) y después con hexano (2 x 15 mL). Seguidamente se

seca en la línea de vacío obteniéndose el compuesto $[P(CH_3)(C_6H_5)_3][1,1'-\mu-Si(CH_3)_2-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{10})_2]$. Rendimiento: 83 mg, 70%.

IR (KBr) Cs(4) ν (cm^{-1}): 3070 (pI, $\nu(C-H)_{clúster}$), 2962 (pI, $\nu(C-H)_{alquii}$), 2900 (pI, $\nu(C-H)_{alquii}$), 2554 (mI, $\nu(B-H)$), 1256 (I, $\delta(Si-CH_3)$), 817 (I, $\gamma(Si-CH_3)$).

1H -RMN Cs(4) (CD_3COCD_3 , 300 MHz, TMS) δ (ppm): 4.50 (s(a), 2H, $C_{clúster-H}$), 0.31 (s, 6H, Si- CH_3).

$^1H\{^{11}B\}$ -RMN Cs(4) (CD_3COCD_3 , 300 MHz, TMS) δ (ppm): 4.50 (s(a), 2H, $C_{clúster-H}$), 3.38 (s(a), 2H, B-H), 3.25 (s(a), 2H, B-H), 3.06 (s(a), 2H, B-H), 2.32 (s(a), 2H, B-H), 2.18 (s(a), 2H, B-H), 1.91 (s(a), 2H, B-H), 1.66 (s(a), 2H, B-H), 1.55 (s(a), 2H, B-H), 1.43 (s(a), 2H, B-H), 0.31 (s, 6H, Si- CH_3).

$^{13}C\{^1H\}$ -RMN Cs(4) (CD_3COCD_3 , 75 MHz, TMS) δ (ppm): 55.59 ($C_{clúster-H}$), 41.68 ($C_{clúster-Si}$), -4.12 (Si- CH_3).

^{11}B -RMN Cs(4) (CD_3COCD_3 , 96 MHz, $BF_3 \cdot Et_2O$) δ (ppm): 8.07 (d, 2B, $^1J(B,H)=142$ Hz), 2.70 (d, 2B, $^1J(B,H)=141$ Hz), -1.83 (d, 4B, $^1J(B,H)=150$ Hz), -3.78 (d, 2B, $^1J(B,H)=138$ Hz), -4.70 (d, 2B, $^1J(B,H)=128$ Hz), -14.29 (d, 2B, $^1J(B,H)=160$ Hz), -15.61 (d, 2B, $^1J(B,H)=157$ Hz), -22.11 (d, 2B, $^1J(B,H)=165$ Hz).

^{29}Si -RMN Cs(4) (CD_3COCD_3 , 59.6 MHz, TMS) δ (ppm): 13.98 (>Si- $(CH_3)_2$).

EM (MALDI-TOF) Cs(4) (m/z): Calculado: 380.33. Experimental: 380.34

Datos cristalográficos del compuesto $[N(CH_3)_4](4)$. (ver 7 Anexo para distancias más relevantes)

Fórmula química: $C_9H_{38}B_{18}CoNSi$

Peso molecular: 442.02 g/mol

Dimensiones de la celda unidad:

$a = 7.3092(3)$ Å; $b = 12.7910(11)$ Å; $c = 13.6504(8)$ Å.

$\alpha = 90.00^\circ$; $\beta = 104.204(3)^\circ$; $\gamma = 90.00^\circ$.

grupo espacial: monoclinico, P21/m.

R(F)= 0.1152

5.3.3 Cs[1,1'- μ -Si(CH₃)H-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] Cs(5)

En un Schlenk se disuelven 2.012 g (4.41 mmol) de Cs[3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₁)₂] Cs(1) en 56 mL de DME seco bajo atmósfera inerte y con agitación magnética. La solución se enfría a -78 °C con un baño frío de AcOEt/N₂ (*liq.*) y se añaden gota a gota 5.8 mL (9.30 mmol) de *n*-Butillitio (1.6 M en hexano). Una vez finalizada la adición se deja la disolución color azul oscuro agitando hasta llegar a temperatura ambiente, durante 45 minutos. Pasado este tiempo se vuelve a enfriar con baño frío de AcOEt/N₂ (*liq.*) a -78 °C y se espera a que el balón alcance el equilibrio térmico. Seguidamente se añaden 1.3 mL (8.82 mmol) de diclorometilsilano, CH₃SiHCl₂, se retira el baño frío y se deja de nuevo alcanzar la temperatura ambiente manteniendo la agitación durante 3 horas, obteniendo una disolución de color rojo anaranjado con un sólido blanco en suspensión. A continuación se conecta a la línea de vacío para evaporar el exceso de clorosilano y sin llegar a sequedad se filtra la disolución bajo atmósfera inerte sobre tierra de diatomeas para separar el precipitado blanco formado de LiCl y CsCl, quedando una disolución totalmente transparente. Se evapora en la línea de vacío y se obtiene un sólido naranja oscuro, Li(DME)₂[1,1'- μ -Si(CH₃)H-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂]. Rendimiento: 2.244 g, 92 %.

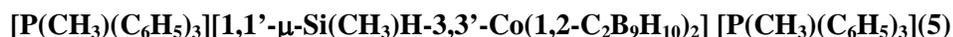
$[N(CH_3)_4][1,1'-\mu-Si(CH_3)H-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{10})_2]$ $[N(CH_3)_4](5)$

Para obtener la sal de $[N(CH_3)_4]^+$ del anión $[1,1'-\mu-Si(CH_3)H-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{10})_2]^-$ se disuelve el compuesto Li(DME)₂(5) (330 mg) en la mínima cantidad de MeOH y se adiciona gota a gota una disolución de $[N(CH_3)_4]Cl$ (66 mg) en 1 mL en H₂O para precipitar un sólido naranja que se lava primero con H₂O (2 x 15 mL) y después con hexano (2 x 15 mL). Seguidamente se seca en la línea de vacío

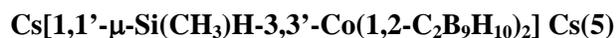
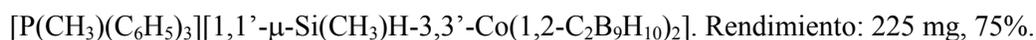
obteniéndose el compuesto $[N(CH_3)_4][1,1'-\mu-Si(CH_3)H-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{10})_2]$. Rendimiento: 211 mg, 81%.



Para obtener la sal de $[(C_6H_5)_3P=N=P(C_6H_5)_3]^+$ del anión $[1,1'-\mu-Si(CH_3)H-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{10})_2]^-$ se disuelve el compuesto **Li(DME)₂(5)** (330 mg) en la mínima cantidad de MeOH y se adiciona gota a gota una disolución de $[(C_6H_5)_3P=N=P(C_6H_5)_3]Cl$ (344 mg) en 15 mL en MeOH para precipitar un sólido naranja que se lava primero con MeOH (2 x 15 mL) y después con hexano (2 x 15 mL). Seguidamente se seca en la línea de vacío obteniéndose el compuesto $[(C_6H_5)_3P=N=P(C_6H_5)_3][1,1'-\mu-Si(CH_3)H-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{10})_2]$. Rendimiento: 347 mg, 64%.



Para obtener la sal de $[P(CH_3)(C_6H_5)_3]^+$ del anión $[1,1'-\mu-Si(CH_3)H-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{10})_2]^-$ se disuelve el compuesto **Li(DME)₂(5)** (330 mg) en la mínima cantidad de MeOH y se adiciona gota a gota una disolución de $[P(CH_3)(C_6H_5)_3]Br$ (214 mg) en 15 mL en MeOH para precipitar un sólido naranja que se lava primero con MeOH (2 x 15 mL) y después con hexano (2 x 15 mL). Seguidamente se seca en la línea de vacío obteniéndose el compuesto:



Para obtener la sal de Cs^+ del anión $[1,1'-\mu-Si(CH_3)H-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{10})_2]^-$ se disuelve el compuesto **Li(DME)₂(5)** (330 mg) en la mínima cantidad de MeOH y se adiciona gota a gota una disolución de CsCl (50 mg) en 15 mL en H₂O para precipitar un sólido naranja que se lava primero con H₂O (2 x 15 mL) y después con hexano (2 x 15 mL). Seguidamente se seca en la línea de vacío obteniéndose el compuesto $Cs[1,1'-\mu-Si(CH_3)H-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{10})_2]$. Rendimiento: 225 mg, 83%.

IR (KBr) Cs(5) ν (cm⁻¹): 3063 (pI, $\nu(C-H)_{clúster}$), 2962 (pI, $\nu(C-H)_{alquil}$), 2554 (mI, $\nu(B-H)$), 2160 (I, $\nu(Si-H)$), 1257 (I, $\delta(Si-CH_3)$), 872 (I, $\gamma(Si-CH_3)$), 810 (I, $\gamma(Si-H)$).

¹H-RMN Cs(5) (CD₃COCD₃, 300 MHz, TMS) δ (ppm): 5.06 (q, 1H, $^3J(H,H)=3.4$ Hz, Si-H), 4.59 (s(a), 2H, C_{clúster}-H), 0.44 (d, 3H, $^3J(H,H)=3.4$ Hz, Si-CH₃).

¹H{¹¹B}-RMN Cs(5) (CD₃COCD₃, 300 MHz, TMS) δ (ppm): 5.06 (q, 1H, $^3J(H,H)=3.4$ Hz, Si-H), 4.59 (s(a), 2H, C_{clúster}-H), 3.40 (s(a), 2H, B-H), 3.28 (s(a), 2H, B-H), 3.08 (s(a), 2H, B-H), 2.39 (s(a), 1H, B-H), 2.35 (s(a), 1H, B-H), 2.19 (s(a), 2H, B-H), 1.94 (s(a), 2H, B-H), 1.70 (s(a), 1H, B-H), 1.67 (s(a), 1H, B-H), 1.55 (s(a), 2H, B-H), 1.44 (s(a), 2H, B-H), 0.44 (d, 3H, $^3J(H,H)=3.4$ Hz, Si-CH₃).

¹³C{¹H}-RMN Cs(5) (CD₃COCD₃, 75 MHz, TMS) δ (ppm): 55.86 (C_{clúster}-H), 53.89 (C_{clúster}-H), 36.67 (C_{clúster}-Si), -6.76 (Si-CH₃).

¹¹B-RMN Cs(5) (CD₃COCD₃, 96 MHz, BF₃·Et₂O) δ (ppm): 8.20 (d, 2B, $^1J(B,H)=140$ Hz), 2.80 (d, 2B, $^1J(B,H)=141$ Hz), -1.72 (d, 4B, $^1J(B,H)=143$ Hz), -3.20 (d, 1B, $^1J(B,H)=131$ Hz), -4.63 (d, 3B, $^1J(B,H)=131$ Hz), -14.37 (d, 2B, $^1J(B,H)=162$ Hz), -16.13 (d, 2B, $^1J(B,H)=162$ Hz), -20.23 (d, 1B, $^1J(B,H)=108$ Hz), -22.24 (d, 1B, $^1J(B,H)=105$ Hz).

²⁹Si-RMN Cs(5) (CD₃COCD₃, 59.6 MHz, TMS) δ (ppm): 2.94 (>Si(H)CH₃).

EM (MALDI-TOF) Cs(5) (m/z): Calculado: 366.33. Experimental: 366.2.

5.3.4 Cs[1,1'-Si(CH₃)₃-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] Cs(6)

En un Schlenk se disuelven 214 mg (0.47 mmol) de Cs[3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₁)₂] Cs(1) en 10 mL de DME seco bajo atmósfera inerte y con agitación magnética. La solución se enfría a -78 °C con un baño frío de AcOEt/N₂ (*liq.*) y se añaden gota a gota 0.62 mL (0.94 mmol) de *n*-Butillitio (1.6 M en hexano). Una vez finalizada la adición se deja la disolución color azul oscuro agitando hasta llegar a temperatura ambiente, durante 45 minutos. Pasado este tiempo se vuelve a enfriar con baño frío de AcOEt/N₂ (*liq.*) a -78 °C y se espera a que el balón alcance el equilibrio térmico. Seguidamente se añaden 0.18 mL (1.41 mmol) de clorotrimetilsilano, (CH₃)₃SiCl, se retira el baño frío y se deja de nuevo alcanzar la temperatura ambiente manteniendo la agitación durante 3 horas, obteniendo una disolución de color rojo con un sólido blanco en suspensión. A continuación se conecta a la línea de vacío para evaporar el exceso de clorosilano y sin llegar a sequedad se filtra la disolución bajo atmósfera inerte sobre tierra de diatomeas para separar el precipitado blanco formado de LiCl y CsCl, quedando una disolución totalmente transparente. Se evapora en la línea de vacío y se obtiene un sólido rojo oscuro, a continuación para obtener la sal de Cs⁺ del anión [1,1'-Si(CH₃)₃-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂]⁻ se disuelve el sólido rojo anterior en la mínima cantidad de MeOH y se adiciona gota a gota una disolución de CsCl (80 mg) en 10 mL en H₂O para precipitar un sólido rojo que se lava primero con H₂O (2 x 10 mL) y después con hexano (2 x 10 mL). A continuación se seca el sólido rojo obtenido a vacío durante dos horas, se disuelve todo el producto en 5 mL de Et₂O; seguidamente se añaden gota a gota 2 ml de hexano. La disolución etérea restante se evapora a sequedad obteniéndose Cs[1,1'-Si(CH₃)₃-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂]. Rendimiento: 254.3 mg, 90%.

IR (KBr) Cs(6) ν (cm⁻¹): 3055 (pI, ν (C-H)_{clúster}), 2947, 2893 (I, ν (C-H)_{alquil}), 2561 (mI, ν (B-H)), 1250 (I, δ (Si-CH₃)), 841 (mI, γ (Si-CH₃)).

¹H-RMN Cs(6) (CD₃COCD₃, 300 MHz, TMS) δ (ppm): 4.19 (s(a), 0.66H, C_{clúster}-H), 3.77 (s(a), 1.33H, C_{clúster}-H), 0.33 (s, 6H, Si-CH₃), 0.30 (s, 12H, Si-CH₃).

¹H{¹¹B}-RMN Cs(6) (CD₃COCD₃, 300 MHz, TMS) δ (ppm): 4.19 (s(a), 0.66H, C_{clúster}-H), 3.98 (s(a), 1.33H, B-H), 3.77 (s(a), 1.33H, C_{clúster}-H), 3.46 (s(a), 0.66H, B-H), 3.13 (s(a), 3.4H, B-H), 2.98 (s(a), 1.5H, B-H), 2.16 (s(a), 1.65 H, B-H), 2.08 (s(a), 3.33 H, B-H), 1.85 (s(a), 1H, B-H), 1.72 (s(a), 2.5H, B-H), 1.58 (s(a), 2.5H, B-H), 0.33 (s, 6H, Si-CH₃), 0.30 (s, 12H, Si-CH₃).

¹³C{¹H}-RMN Cs(6) (CD₃COCD₃, 75 MHz, TMS) δ (ppm): 55.84 (s, C_{clúster}-H), 54.56 (s, C_{clúster}-H), 51.96 (s, C_{clúster}-H), 46.85 (s, C_{clúster}-Si), 3.20 (s, Si-CH₃).

¹¹B-RMN Cs(6) (CD₃COCD₃, 96 MHz, BF₃·Et₂O) δ (ppm): 8.25 (d, 2B, ¹J(B,H)= 140 Hz), 3.71 (d, 2B, ¹J(B,H)= 141 Hz), -2.45 (d, 4B, ¹J(B,H)= 126 Hz), -5.44 (d, 2B, ¹J(B,H)= 119 Hz), -6.52 (d, 2B, ¹J(B,H)= 123 Hz), -11.59 (d, 1B, ¹J(B,H)= 172 Hz), -13.42 (d, 2B, ¹J(B,H)= 158 Hz), -15.09 (d, 1B, ¹J(B,H)= 156 Hz), -19.66 (d, 2B, ¹J(B,H)= 177 Hz).

²⁹Si-RMN Cs(6) (CD₃COCD₃, 59.6 MHz, TMS) δ (ppm): 10.75 (-Si(CH₃)₃).

EM (MALDI-TOF) (6a) (m/z): Calculado: 468.42 Experimental: 467.3.

5.3.5 [N(CH₃)₄][8,8'- μ -(1'',2''-C₆H₄)-1,1'- μ -Si(CH₃)₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₉)₂] [N(CH₃)₄](9)

En un Schlenk se disuelven 94 mg (0.18 mmol) de Cs[8,8'- μ -(1'',2''-C₆H₄)-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] Cs(2) en 5 mL de DME seco bajo atmósfera inerte y con agitación magnética. La solución se enfría a -78 °C con un baño frío de AcOEt/N₂ (*liq.*) y se añaden gota a gota 0.12 mL (0.18 mmol) de *n*-Butillitio (1.6 M en hexano). Una vez finalizada la adición se deja la disolución color verde oscuro agitando hasta llegar a

temperatura ambiente, durante 45 minutos. Pasado este tiempo se vuelve a enfriar con baño frío de AcOEt/N₂ (*liq.*) a -78 °C y se espera a que el balón alcance el equilibrio térmico. Seguidamente se añaden 41 µL (0.38 mmol) de clorodimetilsilano, (CH₃)₂SiHCl, se retira el baño frío y se deja de nuevo alcanzar la temperatura ambiente manteniendo la agitación durante 3 horas, obteniendo una disolución de color rojo oscuro con un sólido blanco en suspensión. A continuación se conecta a la línea de vacío para evaporar el exceso de clorosilano y sin llegar a sequedad se filtra la disolución bajo atmósfera inerte sobre tierra de diatomeas para separar el precipitado blanco formado de LiCl y CsCl, quedando una disolución totalmente transparente. Se evapora en la línea de vacío y se obtiene un sólido rojo oscuro, Li(DME)₂[8,8'-µ-(1'',2''-C₆H₄)-1,1'-µ-Si(CH₃)₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₉)₂].

Rendimiento: 110.2 mg, 90 %.

[N(CH₃)₄][8,8'-µ-(1'',2''-C₆H₄)-1,1'-µ-Si(CH₃)₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₉)₂] [N(CH₃)₄](9)

Para obtener la sal de [N(CH₃)₄]⁺ del anión [8,8'-µ-(1'',2''-C₆H₄)-1,1'-µ-Si(CH₃)₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₉)₂]⁻ se disuelve el compuesto Li(DME)₂[8,8'-µ-(1'',2''-C₆H₄)-1,1'-µ-Si(CH₃)₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₉)₂] (50 mg) en la mínima cantidad de MeOH y se adiciona gota a gota una disolución de [N(CH₃)₄]Cl (9 mg) en 1 mL en H₂O para precipitar un sólido rojo que se lava primero con H₂O (2 x 5 mL) y después con hexano (2 x 5 mL). Seguidamente se seca en la línea de vacío obteniéndose el compuesto [N(CH₃)₄][8,8'-µ-(1'',2''-C₆H₄)-1,1'-µ-Si(CH₃)₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₉)₂]. Rendimiento: 34.5 mg, 85%.

Cs[8,8'-µ-(1'',2''-C₆H₄)-1,1'-µ-Si(CH₃)₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₉)₂] Cs(9)

Para obtener la sal de Cs⁺ del anión [8,8'-µ-(1'',2''-C₆H₄)-1,1'-µ-Si(CH₃)₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₉)₂]⁻ se disuelve el compuesto Li(DME)₂[8,8'-µ-(1'',2''-C₆H₄)-1,1'-µ-Si(CH₃)₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₉)₂] (50 mg) en la mínima cantidad de MeOH y se adiciona gota a gota una disolución de CsCl (14 mg) en 1 mL en H₂O para precipitar un sólido rojo que se lava primero con H₂O (2 x 5 mL) y después con hexano (2 x 5 mL). Seguidamente se seca en la línea de vacío obteniéndose el compuesto Cs[8,8'-µ-(1'',2''-C₆H₄)-1,1'-µ-Si(CH₃)₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₉)₂]. Rendimiento: 34.5 mg, 65%.

IR (KBr) [N(CH₃)₄](9) ν (cm⁻¹): 3034 (pI, ν (C-H)_{clúster}), 2975 (pI, ν (C-H)_{aril}), 2954, 2923 (pI, ν (C-H)_{alquil}), 2561 (mI, ν (B-H)), 1481 (I, ν (C-N)), 1254 (I, δ (Si-CH₃)), 833 (I, γ (Si-CH₃)).

¹H-RMN [N(CH₃)₄](9) (CD₃COCD₃, 300 MHz, TMS) δ (ppm): 6.78 (s, 4H, (C₆H₄)), 3.48 (s(a), 2H, C_{clúster}-H), 3.35 (s, 12H, N(CH₃)₄), 0.39 (s, 3H, Si-CH₃), 0.25 (s, 3H, Si-CH₃).

¹H{¹¹B}-RMN [N(CH₃)₄](9) (CD₃COCD₃, 300 MHz, TMS) δ (ppm): 6.78 (s, 4H, (C₆H₄)), 4.00 (s(a), 2H, B-H), 3.64 (s(a), 2H, B-H), 3.48 (s(a), 2H, C_{clúster}-H), 3.35 (s, 12H, N(CH₃)₄), 2.99 (s(a), 4H, B-H), 2.25 (s(a), 2H, B-H), 2.12 (s(a), 2H, B-H), 1.82 (s(a), 4H, B-H), 1.43 (s(a), 2H, B-H) 0.39 (s, 3H, Si-CH₃), 0.25 (s, 3H, Si-CH₃).

¹³C{¹H}-RMN [N(CH₃)₄](9) (CD₃COCD₃, 75 MHz, TMS) δ (ppm): 128.98 (s, (C₆H₄)), 124.83 (s, (C₆H₄)), 55.11 (N(CH₃)₄⁺), 49.67 (s, C_{clúster}-H), 36.73 (s, C_{clúster}-Si), -4.46 (s, Si-CH₃), -5.84 (s, Si-CH₃).

¹¹B-RMN [N(CH₃)₄](9) (CD₃COCD₃, 96 MHz, BF₃·Et₂O) δ (ppm): 25.93 (s, 2B, B(8,8')), 2.41 (d, 3B, ¹J(B,H)= 131 Hz), 1.69 (d, 3B, ¹J(B,H)= 75 Hz), -2.98 (d, 4B, ¹J(B,H)= 131 Hz), -11.76 (d, 4B, ¹J(B,H)= 147 Hz), -24.51 (d, 2B, ¹J(B,H)= 161 Hz).

²⁹Si-RMN [N(CH₃)₄](9) (CD₃COCD₃, 59.6 MHz, TMS) δ (ppm): 11.74 (>Si(CH₃)₂).

EM (MALDI-TOF) [N(CH₃)₄](9) (m/z): Calculado: 454.3. Experimental: 454.3.

5.3.6 $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][8,8'\text{-}\mu\text{-(1'',2''-C}_6\text{H}_4)\text{-1,1'}\text{-}\mu\text{-Si}(\text{CH}_3)\text{H-3,3'}\text{-Co(1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_9)_2]$ $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]$ (10).

En un Schlenk se disuelven 373 mg (0.70 mmol) de $\text{Cs}[8,8'\text{-}\mu\text{-(1'',2''-C}_6\text{H}_4)\text{-3,3'}\text{-Co(1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_9)_2]$ **Cs(2)** en 9 mL de DME seco bajo atmósfera inerte y con agitación magnética. La solución se enfría a -78°C con un baño frío de AcOEt/N_2 (*liq.*) y se añaden gota a gota 0.97 mL (1.40 mmol) de *n*-Butillitio (1.5 M en hexano). Una vez finalizada la adición se deja la disolución color verde oscuro agitando hasta llegar a temperatura ambiente, durante 45 minutos. Pasado este tiempo se vuelve a enfriar con baño frío de AcOEt/N_2 (*liq.*) a -78°C y se espera a que el balón alcance el equilibrio térmico. Seguidamente se añaden 0.15 mL (1.40 mmol) de diclorometilsilano, $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$, se retira el baño frío y se deja de nuevo alcanzar la temperatura ambiente manteniendo la agitación durante 3 horas, obteniendo una disolución de color rojo oscuro con un sólido blanco en suspensión. A continuación se conecta a la línea de vacío para evaporar el exceso de clorosilano y sin llegar a sequedad se filtra la disolución bajo atmósfera inerte sobre tierra de diatomeas para separar el precipitado blanco formado de LiCl y CsCl , quedando una disolución totalmente transparente. Se evapora en la línea de vacío y se obtiene un sólido rojo oscuro, $\text{Li}(\text{DME})_2[8,8'\text{-}\mu\text{-(1'',2''-C}_6\text{H}_4)\text{-1,1'}\text{-}\mu\text{-Si}(\text{CH}_3)\text{H-3,3'}\text{-Co(1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_9)_2]$.

Rendimiento: 393 mg, 96 %.

$[\text{N}(\text{CH}_3)_4][8,8'\text{-}\mu\text{-(1'',2''-C}_6\text{H}_4)\text{-1,1'}\text{-}\mu\text{-Si}(\text{CH}_3)\text{H-3,3'}\text{-Co(1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_9)_2]$ $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]$ (10)

Para obtener la sal de $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ del anión $[8,8'\text{-}\mu\text{-(1'',2''-C}_6\text{H}_4)\text{-1,1'}\text{-}\mu\text{-Si}(\text{CH}_3)\text{H-3,3'}\text{-Co(1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_9)_2]^-$ se disuelve el compuesto $\text{Li}(\text{DME})_2[8,8'\text{-}\mu\text{-(1'',2''-C}_6\text{H}_4)\text{-1,1'}\text{-}\mu\text{-Si}(\text{CH}_3)\text{H-3,3'}\text{-Co(1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_9)_2]$ (50 mg) en la mínima cantidad de MeOH y se adiciona gota a gota una disolución de $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{Cl}$ (8 mg) en 1 mL en H_2O para precipitar un sólido rojo que se lava primero con H_2O (2 x 5 mL) y después con hexano (2 x 5 mL). Seguidamente se seca en la línea de vacío obteniéndose el compuesto $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][8,8'\text{-}\mu\text{-(1'',2''-C}_6\text{H}_4)\text{-1,1'}\text{-}\mu\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-3,3'}\text{-Co(1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_9)_2]$. Rendimiento: 24.6 mg, 60%.

$\text{Cs}[8,8'\text{-}\mu\text{-(1'',2''-C}_6\text{H}_4)\text{-1,1'}\text{-}\mu\text{-Si}(\text{CH}_3)\text{H-3,3'}\text{-Co(1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_9)_2]$ **Cs(10)**

Para obtener la sal de Cs^+ del anión $[8,8'\text{-}\mu\text{-(1'',2''-C}_6\text{H}_4)\text{-1,1'}\text{-}\mu\text{-Si}(\text{CH}_3)\text{H-3,3'}\text{-Co(1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_9)_2]^-$ se disuelve el compuesto $\text{Li}(\text{DME})_2[8,8'\text{-}\mu\text{-(1'',2''-C}_6\text{H}_4)\text{-1,1'}\text{-}\mu\text{-Si}(\text{CH}_3)\text{H-3,3'}\text{-Co(1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_9)_2]$ (50 mg) en la mínima cantidad de MeOH y se adiciona gota a gota una disolución de CsCl (13 mg) en 1 mL en H_2O para precipitar un sólido rojo que se lava primero con H_2O (2 x 5 mL) y después con hexano (2 x 5 mL). Seguidamente se seca en la línea de vacío obteniéndose el compuesto $\text{Cs}[8,8'\text{-}\mu\text{-(1'',2''-C}_6\text{H}_4)\text{-1,1'}\text{-}\mu\text{-Si}(\text{CH}_3)\text{H-3,3'}\text{-Co(1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_9)_2]$. Rendimiento: 23.5 mg, 65%.

IR (KBr) $[\text{N}(\text{CH}_3)_4](10)$ $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3036 (I, $\nu(\text{C-H})_{\text{clúster}}$), 2970 (pI, $\nu(\text{C-H})_{\text{aril}}$), 2921, 2869 (pI, $\nu(\text{C-H})_{\text{alquil}}$), 2577 (mI, $\nu(\text{B-H})$), 2162 (I, $\nu(\text{Si-H})$), 1481 (I, $\nu(\text{C-N})$), 1257 (I, $\delta(\text{Si-CH}_3)$), 869 (I, $\gamma(\text{Si-CH}_3)$).

$^1\text{H-RMN}$ $\text{Li}(\text{DME})_2(10)$ (CD_3COCD_3 , 300 MHz, TMS) $\delta(\text{ppm})$: 6.76 (s, 4H, (C_6H_4)), 5.25 (q, 0.24 H, $^3\text{J}(\text{H,H})=3.4$ Hz, Si-H), 4.97 (q, 0.76 H, $^3\text{J}(\text{H,H})=3.4$ Hz, Si-H), 3.61 (s(a), 2H, $\text{C}_{\text{clúster}}\text{-H}$), 3.46 (s, 8H, $\text{CH}_2(\text{DME})$), 3.28 (s, 12H, $\text{CH}_3(\text{DME})$), 0.48 (d, 2.28 H, $^3\text{J}(\text{H,H})=3.4$ Hz, Si- CH_3), 0.38 (d, 0.72 H, $^3\text{J}(\text{H,H})=3.4$ Hz, Si- CH_3).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN $\text{Li}(\text{DME})_2(\mathbf{10})$ (CD_3COCD_3 , 300 MHz, TMS) δ (ppm): 6.76 (s, 4H, (C_6H_4)), 5.25 (q, 0.24 H, $^3\text{J}(\text{H},\text{H})=3.4$ Hz, Si-H), 4.97 (q, 0.76 H, $^3\text{J}(\text{H},\text{H})=3.4$ Hz, Si-H), 4.11 (s(a), 0.48 H, B-H), 4.02 (s(a), 1.52 H, B-H), 3.65 (s(a), 0.48 H, B-H), 3.61 (s(a), 2H, $\text{C}_{\text{clúster}}\text{-H}$), 3.60 (s(a), 1.52 H, B-H), 3.46 (s, 8H, $\text{CH}_2(\text{DME})$), 3.28 (s, 12H $\text{CH}_3(\text{DME})$), 2.97 (s(a), 4H, B-H), 2.25 (s(a), 2H, B-H), 2.13 (s(a), 2H, B-H), 1.87 (s(a), 2H, B-H), 1.79 (s(a), 2H, B-H), 1.43 (s(a), 2H, B-H), 0.48 (d, 2.28 H, $^3\text{J}(\text{H},\text{H})=3.4$ Hz, Si- CH_3), 0.38 (d, 0.72 H, $^3\text{J}(\text{H},\text{H})=3.4$ Hz, Si- CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN $[\text{N}(\text{CH}_3)_4](\mathbf{10})$ (CD_3COCD_3 , 75 MHz, TMS) δ (ppm): 128.96, 124.84 (s, C_6H_4), 55.11 ($\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$), 50.84 (s, $\text{C}_{\text{clúster}}\text{-H}$), 48.56 (s, $\text{C}_{\text{clúster}}\text{-H}$), 32.30 (s, $\text{C}_{\text{clúster}}\text{-Si}$), 31.88 (s, $\text{C}_{\text{clúster}}\text{-Si}$), -6.32 (s, Si- CH_3), -6.87 (s, Si- CH_3).

^{11}B -RMN $[\text{N}(\text{CH}_3)_4](\mathbf{10})$ (CD_3COCD_3 , 96 MHz, $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$) δ (ppm): 27.47 (s, 2B, B(8,8')), 2.56 (d, 6B, $^1\text{J}(\text{B},\text{H})=131$ Hz), -2.73 (d, 4B, $^1\text{J}(\text{B},\text{H})=122$ Hz), -11.55 (d, 4B, $^1\text{J}(\text{B},\text{H})=132$ Hz), -24.04 (d, 2B, $^1\text{J}(\text{B},\text{H})=144$ Hz).

^{29}Si -RMN (CD_3COCD_3 , 59.6 MHz, TMS) δ (ppm): 2.69 ($>\text{Si}(\text{H})\text{CH}_3$)

EM (MALDI-TOF) $[\text{N}(\text{CH}_3)_4](\mathbf{10})$ (m/z): Calculado: 440.3. Experimental: 440.2.

5.4 Síntesis y caracterización de compuestos dendriméricos de corta generación que incorporan unidades de cobaltocarborano.

5.4.1 $\text{Cs}[1,1'\text{-}\mu\text{-Si}(\text{CH}_3)\{(\text{CH}_2)_2\text{-Si}(\text{CHCH}_2)_3\}\text{-3,3'}\text{-Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ Cs(13)

En un Schlenk se adicionan 285 mg (0.57 mmol) de $\text{Cs}[1,1'\text{-}\mu\text{-Si}(\text{CH}_3)\text{H-3,3'}\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$, Cs(5), 89 μL (0.52 mmol) de tetravinilsilano y dos gotas de catalizador de Karstedt. A continuación, se añade THF seco en cantidad suficiente para disolver la mezcla y poder mantener una agitación constante. La mezcla se deja agitando durante 20 horas a 50 °C. Pasado este tiempo, la mezcla se evapora a sequedad en la línea de vacío y al residuo se le añade Et_2O , precipitando un sólido. Éste se filtra y se lava con CH_2Cl_2 , obteniéndose el compuesto Cs(13), como un sólido naranja oscuro. Rendimiento: 254.3 mg, 77 %.

IR (KBr) Cs(13) ν (cm^{-1}): 3051 (pI, $\nu(\text{C-H})_{\text{clúster}}$), 2943 (pI, $\nu(\text{C-H})_{\text{alquil}}$), 2885 (pI, $\nu(\text{C-H})_{\text{alquil}}$), 2550 (mI, $\nu(\text{B-H})$), 1257 (I, $\delta(\text{Si-CH}_3)$), 814 (I, $\gamma(\text{Si-CH}_3)$), 733 (I, $\nu(\text{Si-C})$).

^1H -RMN Cs(13) (CD_3COCD_3 , 300 MHz, TMS) δ (ppm): 6.12 (m, 3H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.83-5.81 (m, 6H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.49 (s(a), 2H, $\text{C}_{\text{clúster}}\text{-H}$), 0.81-0.76 (m, 4H, $-\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$), 0.32 (s, 3H, Si- CH_3).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN Cs(13) (CD_3COCD_3 , 300 MHz, TMS) δ (ppm): 6.12 (m, 3H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.83-5.81 (m, 6H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.49 (s(a), 2H, $\text{C}_{\text{clúster}}\text{-H}$), 3.39 (s(a), 2H, B-H), 3.28 (s(a), 2H, B-H), 3.08 (s(a), 2H, B-H), 2.33 (s(a), 2H, B-H), 2.20 (s(a), 2H, B-H), 1.92 (s(a), 2H, B-H), 1.66 (s(a), 6H, B-H), 0.81-0.76 (m, 4H, $-\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$), 0.32 (s, 3H, Si- CH_3).

^{11}B -RMN Cs(13) (CD_3COCD_3 , 96 MHz, $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$) δ (ppm): 8.32 (d, 2B, $^1\text{J}(\text{B},\text{H})=126$ Hz), 2.98 (d, 2B, $^1\text{J}(\text{B},\text{H})=135$ Hz), -1.60 (d, 4B, $^1\text{J}(\text{B},\text{H})=141$ Hz), -3.60 (d, 2B, $^1\text{J}(\text{B},\text{H})=144$ Hz), -4.53 (d, 2B, $^1\text{J}(\text{B},\text{H})=128$ Hz), -14.19 (d, 2B, $^1\text{J}(\text{B},\text{H})=155$ Hz), -16.32 (d, 2B, $^1\text{J}(\text{B},\text{H})=185$ Hz), -21.84 (d, 2B, $^1\text{J}(\text{B},\text{H})=137$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN Cs(13) (CD_3COCD_3 , 75 MHz, TMS) δ (ppm): 134.51, 134.22 ($\text{CH}_2=\text{CH-}$), 55.31-55.30 ($\text{C}_{\text{clúster}}\text{-H}$), 40.99 ($\text{C}_{\text{clúster}}\text{-Si}$), 4.14, 3.35 ($-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), -7.72 (Si- CH_3).

^{29}Si -RMN Cs(13) (CD_3COCD_3 , 59.6 MHz, TMS) δ (ppm): 12.15 ($>\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{-})$), 11.80 ($\text{CH}_2\text{-Si-CH}_2$).

EM (MALDI-TOF) Cs(13) (m/z): Calculado: 502.4 Experimental: 502.2.

5.4.2 Dendrímero $2\text{G}_{\text{Cs}}\text{-}[\text{cobalto-bis}(\text{dicarballuro})]_4$ Cs₄(16)

En un Schlenk se adicionan 285 mg (0.57 mmol) de $\text{Cs}[1,1'\text{-}\mu\text{-Si}(\text{CH}_3)\text{H-3,3'}\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$, Cs(5), 62 mg (0.13 mmol) de dendrímero $1\text{G}_{\text{Cs}}\text{-Vi}_4$ (15) y dos gotas de catalizador de Karstedt. A continuación, se añade THF seco en cantidad suficiente para disolver la mezcla y poder mantener una agitación

constante. La mezcla se deja agitando durante 20 horas a 50 °C. Pasado este tiempo, la mezcla se evapora a sequedad en la línea de vacío y al residuo se le añade Et₂O, precipitando un sólido. Éste se filtra y se lava con CH₂Cl₂, obteniéndose el compuesto **Cs₄(16)**, como un sólido naranja oscuro. Rendimiento: 139 mg, 43 %.

IR (KBr) Cs₄(16) ν (cm⁻¹): 3062 (pI, ν (C-H)_{clúster}), 2950 (pI, ν (C-H)_{alquil}), 2905 (pI, ν (C-H)_{alquil}), 2550 (mI, ν (B-H)), 1257 (I, δ (Si-CH₃)), 768 (I, γ (Si-CH₃)), 729 (I, ν (Si-C)).

¹H-RMN Cs₄(16) (CD₃COCD₃, 300 MHz, TMS) δ (ppm): 4.51 (s(a), 8H, C_{clúster}-H), 0.49 (m, 32H, Si-CH₂), 0.32 (s, 12H, -Si-CH₃), 0.01 (s, 24H, -Si-CH₃).

¹H{¹¹B}-RMN Cs₄(16) (CD₃COCD₃, 300 MHz, TMS) δ (ppm): 4.51 (s(a), 8H, C_{clúster}-H), 0.49 (s(a), 32H, Si-CH₂), 0.32 (s, 12H, C_c-Si-CH₃), 3.39-1.59 (s(a), 80H, B-H) 0.01 (s, 24H, alquil-Si-CH₃).

¹¹B-RMN Cs₄(16) (CD₃COCD₃, 96 MHz, BF₃·Et₂O) δ (ppm): 8.15 (d, 2B, ¹J(B,H)= 110 Hz), 2.93 (d, 2B, ¹J(B,H)= 132 Hz), -1.54 (d, 4B, ¹J(B,H)= 145 Hz), -4.54 (d, 4B, ¹J(B,H)= 113 Hz), -14.61 (d, 2B, ¹J(B,H)= 185 Hz), -16.54 (d, 2B, ¹J(B,H)= 178 Hz), -21.81 (d, 2B, ¹J(B,H)=153 Hz).

¹³C{¹H}-RMN Cs₄(16) (CD₃COCD₃, 75 MHz, TMS) δ (ppm): 55.55 (C_{clúster}-H), 41.33 (C_{clúster}-Si), 6.49 (Si-CH₂), 5.05 (Si-CH₂), 4.07 (Si-CH₂), 2.44 (-CH₂), -5.11 (-Si-CH₃), -7.72 (-Si-CH₃).

²⁹Si-RMN Cs₄(16) (CD₃COCD₃, 59.6 MHz, TMS) δ (ppm): 11.98 (>Si(CH₃)(CH₂-)), 6.65 (CH₃-Si-CH₂), 5.88 (CH₂-Si-CH₂).

5.4.3 Dendrímero 1G_{POB}-[cobalto-bis(dicarballuro)]₃ Cs₃(18)

En un Schlenk se adicionan 118 mg (0.24 mmol) de Cs[1,1'- μ -Si(CH₃)H-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂], **Cs(5)**, 32.5 mg (0.07 mmol) de 1,3,5-benceno-1-tri(5-propeniloxibenceno), 1G_{POB}-Al₃, (**17**) y dos gotas de catalizador de Karstedt. A continuación, se añade THF seco en cantidad suficiente para disolver la mezcla y poder mantener una agitación constante. La mezcla se deja agitando durante 20 horas a 50 °C. Pasado este tiempo, la mezcla se evapora a sequedad en la línea de vacío y al residuo se le añade Et₂O, precipitando un sólido. Éste se filtra y se lava con CH₂Cl₂, obteniéndose el compuesto **Cs₃(18)**, como un sólido naranja oscuro. Rendimiento: 73 mg, 54 %.

IR (KBr) Cs₃(18) ν (cm⁻¹): 3059 (pI, ν (C-H)_{clúster}), 3030 (pI, ν (C-H)_{aril}), 2874 (pI, ν (C-H)_{alquil}), 2546 (mI, ν (B-H)), 1512, (I, ν (C_{ar}-C_{ar}), 1257 (I, δ (Si-CH₃)), 1234 (I, ν _{as}(C_{aril}-O-C)), 1041 (I, ν _s(C_{aril}-O-C)), 829 (I, γ (Si-CH₃)).

¹H-RMN Cs₃(18) (CD₃COCD₃, 300 MHz, TMS) δ (ppm): 7.77 (s, 3H, H-C₆H₅), 7.76 (d, 6H, ³J(HH)=8.5 Hz, H- C₆H₅), 7.06 (d, 6H, ³J(HH)=8.5 Hz, H- C₆H₅), 4.56 (s(a), 6H, C_{clúster}-H), 4.07 (t, 6H, ³J(HH)= 6.4 Hz, -O-CH₂-CH₂-), 1.92 (m, 6H, -CH₂-CH₂-CH₂), 1.07 (m, 6H, -CH₂-CH₂-Si), 0.38 (s, 9H, Si-CH₃).

¹H{¹¹B}-RMN Cs₃(18) (CD₃COCD₃, 300 MHz, TMS) δ (ppm): 7.76 (s, 3H, H- C₆H₅), 7.76 (d, 6H, ³J(HH)=8.5 Hz, H- C₆H₅), 7.06 (d, 6H, ³J(HH)=8.5 Hz, H- C₆H₅), 4.56 (s(a), 6H, C_{clúster}-H), 4.07 (t, 6H, ³J(HH)= 6.4 Hz, -O-CH₂-CH₂-), 3.43 (s(a), 2H, B-H), 3.30 (s(a), 2H, B-H), 3.10 (s(a), 2H, B-H), 2.38 (s(a), 2H, B-H), 2.22 (s(a), 2H, B-H), 1.94 (s(a), 2H, B-H), 1.92 (m, 6H, -CH₂-CH₂-CH₂), 1.69 (s(a), 6H, B-H), 1.07 (m, 6H, -CH₂-CH₂-Si), 0.38 (s, 9H, Si-CH₃).

¹¹B-RMN Cs₃(18) (CD₃COCD₃, 96 MHz, BF₃·Et₂O) δ (ppm): 8.26 (d, 2B, ¹J(B,H)= 118 Hz), 2.84 (d, 2B, ¹J(B,H)= 136 Hz), -1.68 (d, 4B, ¹J(B,H)= 140 Hz), -3.47 (d, 2B, ¹J(B,H)= - Hz), -4.68 (d, 2B, ¹J(B,H)= 130 Hz), -14.34 (d, 2B, ¹J(B,H)= 180 Hz), -16.62 (d, 2B, ¹J(B,H)= 148 Hz), -22.10 (d, 2B, ¹J(B,H)=147Hz).

¹³C{¹H}-RMN Cs₃(18) (CD₃COCD₃, 75 MHz, TMS) δ (ppm): 157.2-114.6 (C_{aromáticos}), 69.50 (O-CH₂), 55.31 (C_{clúster}-H), 41.29 (C_{clúster}-Si), 22.3 (-CH₂-), 12.01 (Si-CH₂), -6.03 (Si-CH₃).

²⁹Si-RMN Cs₃(18) (CD₃COCD₃, 59.6 MHz, TMS) δ (ppm): 11.96 (>Si(CH₃)(CH₂-)).

6 Bibliografía

- ¹ T.P. Walker, G. Steigman, D.N.Schramm, K.A. Olive, H-S. Kang, *Astrophys. J.*, **1991**, 376, 51.
- ² G. Steigman, T.P. Walker, *Astrophys. J.*, **1992**, 385, L13.
- ³ <http://www.webelements.com/webelements/elements/text/B/geol.html>
- ⁴ H. Davy, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **1809**, 99, 39.
- ⁵ "Hydrides of Boron and Silicon", A. Stock, *Cornell University Press, Ithaca, NY*, **1933**.
- ⁶ H.C. Longuet-Higgins, *J. Chim. Phys.*, **1949**, 46, 275.
- ⁷ H.C. Brown, P. F. Stehle, P. A. Tierney, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 2020.
- ⁸ a) W.N. Lipscomb, *Science*, **1977**, 196, 1047. b) "Boron Hydrides", W.N. Lipscomb, *Benjamin Inc., NY*, **1963**.
- ⁹ a) http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1979/brown-lecture.pdf,
b) http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1976/lipscomb-lecture.pdf
- ¹⁰ "Carbaboranes", R.N. Grimes, *Academic Press New York*, **1971**.
- ¹¹ R.W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.*, **1976**, 9, 446.
- ¹² R.E. Williams, *Inorg. Chem.*, **1971**, 10, 210.
- ¹³ a) K. Wade, *Chem. Commun.*, **1971**, 792. b) K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1976**, 18, 1. c) D.M.P. Mingos, *Nature (Phy. Science)*, **1972**, 236, 99. d) R.W. Rudolph, W.R. Pretzer, *Inorg. Chem.*, **1972**, 11, 1974.
- ¹⁴ a) M. M. Fein, J. Bobinski, N. Mayes, N. N. Schwartz, M. S. Cohen, *Inorg. Chem.*, **1963**, 2, 1111. b) T. L. Heying, J. W. Ager, S. L. Clark, D. J. Mangold, H. L. Goldstein, M. Hillman, R. J. Polak, J. W. Szymanski, *Inorg. Chem.*, **1963**, 2, 1089.
- ¹⁵ B. M. Gimarc, M. Zhao, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 825. b) "Electron-Deficient Boron and Carbon Clusters", G. A. Olah, K. Wade, R. E. Williams, *Wiley, NY*, **1991**.
- ¹⁶ J. Plesek, *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 269.
- ¹⁷ F. Teixidor, S. Gómez, M. Lamrani, C. Viñas, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Organometallics*, **1997**, 16, 1278.
- ¹⁸ F. Teixidor, R. Núñez, C. Viñas, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 2587.
- ¹⁹ a) F. Teixidor, J. Rius, C. Miravittles, C. Viñas, L. Escriche, E. Sanchez, J. Casabó, *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, 176, 61. b) F. Teixidor, C. Viñas, J. Rius, C. Miravittles, J. Casabó, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 149. c) R. Kivekäs, R. Sillanpää, F. Teixidor, C. Viñas, R. Núñez, M. Abad, *Acta Crystallogr. Sect. C-Cryst.Struct. Commun.*, **1995**, 51, 1864.
- ²⁰ a) R. Núñez, A. González, C. Viñas, F. Teixidor, R. Sillanpää, R. Kivekäs.: *Org. Lett.*, **2005**, 7, 231. b) R. Núñez, A. González-Campo, C. Viñas, F. Teixidor, R. Sillanpää, R. Kivekäs.: *Organometallics.*, **2005**, 24, 6351. c) Y. J. Lee, J. D. Lee, S. J. Kim, B. Y. Yoo, J. J. Ko, I.-H. Suh, M. Cheong and S. O. Kang, *Organometallics*, **2004**, 23, 490.
- ²¹ a) S. Canales, O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, P. Romero, *Dalton Trans.*, **2003**, 23, 4525. b) M. Herberhold, H. Yan, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**, 626, 1627.
- ²² A. A. Korlyukov, K. A. Lyssenko, M. Y. Antipin, N. V. Alekseev, S. P. Kniashev, E. A. Chernyshev, *J. Mol. Struct.*, **2003**, 655, 215.
- ²³ a) R. A. Wiesboeck, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 1642. b) M. F. Hawthorne, D. C. Young, P. M. Garrett, D. A. Owen, S. G. Schwerin, F. N. Tebbe, P. A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 862.
- ²⁴ a) M. F. Hawthorne, D. C. Young, T. D. Andrews, D. V. Howe, R. L. Pilling, A. D. Pitts, M. Reintjes, L. F. Warren, P. A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 87. b) C. Viñas, J. Pedrajas, J. Bertrán, F. Teixidor, R. Kivekas, R. Sillanpää, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 2482.
- ²⁵ M.F. Hawthorne, D.C. Young, P.A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 1818.
- ²⁶ M.F. Hawthorne, T. D. Andrews, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1965**, 443.
- ²⁷ R. M. Wing, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 5599.
- ²⁸ T. E. Paxon, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 4674.
- ²⁹ a) H.V. Hart, W.N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 771. b) H.W. Ruhle, M.F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **1968**, 7, 2279. c) Y. Do, H.C. Kang, C.B. Knobler, M.F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 2348. d) R. Núñez, O. Tutusaus, F. Teixidor, C. Viñas, R. Sillanpää, R. Kivekas, *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 5637.
- ³⁰ a) J. Plesek, S. Hermanek, A. Franken, I. Cisarova, C. Nachtigal, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1997**, 62, 47. b) J. Plesek, S. Hermanek, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1995**, 60, 1297. c) A. Franken, J. Plesek, C. Nachtigal, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1997**, 62, 746.
- ³¹ J. Plesek, S. Hermanek, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1978**, 43, 1325.
- ³² a) C. Viñas, S. Gómez, J. Bertrán, F. Teixidor, J.F. Dozol, H. Rouquette, *Chem. Commun.*, **1998**, 191. b) C. Viñas, S. Gómez, J. Bertrán, F. Teixidor, J.F. Dozol, H. Rouquette, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 3640. c) C. Viñas, J. Bertrán, S. Gómez, F. Teixidor, R. Sillampaa, R. Kivekas, J.F. Dozol, H. Rouquette, *Dalton Trans.*, **1998**, 17, 2849. d) C. Viñas, S. Gómez, J. Bertrán, F. Teixidor, J. Barrón, R. Sillampaa, R. Kivekas, J.F. Dozol, H. Rouquette, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 581, 188.
- ³³ R. M. Chamberlin, B. L. Scott, M. M. Melo, K. D. Abney, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 809.

- ³⁴ I. Rojo, F. Teixidor, C. Viñas, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 5376.
- ³⁵ J. Rais, M. Krys, S. Hermanek, Czech Patent N° 153933, **1974**.
- ³⁶ a) C. Masalles, J. Llop, C. Viñas, F. Teixidor, *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, 826. b) S. Gentil, E. Crespo, I. Rojo, A. Friang, C. Viñas, F. Teixidor, B. Grüner, D. Gabel, *Polymer*, **2005**, *46*, 12218.
- ³⁷ J.M. Nabakka, D.E. Harwell, C. Knobler, M.F. Hawthorne, *J. Organometal. Chem.* **1998**, *550*, 423.
- ³⁸ R. Köpf-Maier, H. Köpf, E.W. Neuse, *J. Cancer Res. Clin. Oncol.* **1984**, *108*, 336.
- ³⁹ I.H. Hall, A.E. Warren, C.C. Lee, M.D. Waszczak, L.G. Sendon, *Anticancer Research*, **1998**, *18*, 951.
- ⁴⁰ a) G. Barberá, R. Teixidor, C. Viñas, R. Sillampää, R. Kivekas, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, *8*, 1511. b) F. Teixidor, G. Barbera, C. Viñas, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 3496. c) F. Teixidor, G. Barbera, A. Vaca, R. Kivekäs, R. Sillanpää, J. Oliva, C. Viñas, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 10158.
- ⁴¹ a) F. Teixidor, C. Viñas, M. M. Abad, C. Whitaker, J. Rius, *Organometallics*, **1996**, *15*, 3154. b) C. Viñas, R. Núñez, F. Teixidor, R. Kivekäs, R. Sillampää, *Organometallics*, **1996**, *15*, 3850. c) F. Teixidor, M.A. Flores, C. Viñas, R. Kivekäs, R. Sillampää, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1996**, *35*, 2251. d) C. Viñas, M.A. Flores, R. Núñez, F. Teixidor, R. Kivekäs, R. Sillampää, *Organometallics*, **1998**, *17*, 2278. e) C. Viñas, R. Núñez, F. Teixidor, R. Kivekäs, R. Sillampää, *Organometallics*, **1998**, *17*, 2376. f) F. Teixidor, M.A. Flores, C. Viñas, R. Kivekäs, R. Sillampää, *Organometallics*, **1998**, *17*, 4675. g) F. Teixidor, M.A. Flores, C. Viñas, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1963. h) F. Teixidor, R. Núñez, M.A. Flores, A. Demonceau, C. Viñas, *J. Organometallic Chem.*, **2000**, *614*, 48. i) F. Simal, S. Seville, A. Demonceau, A.F. Noels, R. Núñez, M. Abad, F. Teixidor, C. Viñas, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, *41*, 5347. j) O. Tutusaus, S. Delfosse, F. Simal, A. Demonceau, A.F. Noels, R. Núñez, C. Viñas, F. Teixidor, *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**, *5(11)*, 941. k) O. Tutusaus, S. Delfosse, A. Demonceau, A.F. Noels, R. Núñez, C. Viñas, F. Teixidor, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, *44*, 8421. l) F. Teixidor, M.R. Cirera, C. Viñas, R. Kivekas, R. Sillanpää, A. Demonceau, *J. Organometallic Chem.*, **2003**, *680*, 89. m) O. Tutusaus, C. Viñas, R. Núñez, F. Teixidor, A. Demonceau, S. Delfosse, A.F. Noels, I. Mata, E. Molins, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 11830.
- ⁴² W.J. Dubay, P.A. Grieco, L.J. Todd, *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 6898.
- ⁴³ E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis*, **1978**, 155.
- ⁴⁴ D.A. Tomalia, H. Baker, J.R. Dewald, M.R. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Polym. J.*, **1985**, *17*, 117.
- ⁴⁵ G.R. Newkome, Z.Q. Yao, G.R. Baker, V.K. Gupta, *J. Org. Chem.*, **1985**, *50*, 2003.
- ⁴⁶ A.W. Bosman, H.M. Janssen, E.W. Meijer, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1665.
- ⁴⁷ a) A.W. van der Made, P.W.N.M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1992**, 1400. b) L. Zhou, J. Roovers, *Macromolecules*, **1993**, *26*, 963. c) D. Seyferth, D.Y. Son, A.L. Rheingold, R.L. Ostrander, *Organometallics*, **1994**, *13*, 2682.
- ⁴⁸ S. Serroni, G. Denti, S. Campagna, A. Juris, M. Ciano, V. Balzani, *Angew. Chem Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1493.
- ⁴⁹ a) G. R. Newkome, E.F. He, C. N. Moorefield, *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 1689. b) C. Gorman, *Adv. Mat.*, **1998**, *10*, 295. c) I. Cuadrado, M. Moran, C. M. Casado, B. Alonso, J. Losada, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *193*, 395.
- ⁵⁰ por ejemplo: R.-H. Jin, T. Aida, S. Inoue, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1260.
- ⁵¹ por ejemplo: G. R. Newkome, F. Cardullo, E. C. Constable, C. Moorefield, A. M. W. C. Thompson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 925.
- ⁵² J. W. J. Knapen, A. W. van der Made, J. C. de Wilde, P. W. W. N. M. van Leeuwen, P. Wijkens, D. M. Grove, G. van Koten, *Nature* **1994**, *372*, 659.
- ⁵³ por ejemplo: E. Alonso, C. Valerio, J. Ruiz, D. Astruc, *New. J. Chem.*, **1997**, *21*, 1139.
- ⁵⁴ H. Yao, R. N. Grimes, M. Corsini, P. Zanello, *Organometallics*, **2003**, *22*, 4381.
- ⁵⁵ a) A. T. Florence, *Adv. Drug Delivery Rev.*, **2005**, *57*, 2104. b) M. Hussain, M. Shchepinov, M. Sohail, I. F. Benter, A. J. Hollins, E. M. Southern, S. J. Akhtar, *J. Control Release*, **2004**, *14*, 139.
- ⁵⁶ R. N. Grimes, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, *200*, 773.
- ⁵⁷ "Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie", U. Schöllkopf, Ed. E. Müller, Stuttgart, **1970**.
- ⁵⁸ C. Viñas, R. Benakki, F. Teixidor, J. Casabo, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 3844.
- ⁵⁹ D. Collum, *Acc. Chem. Res.*, **1992**, *25*, 448.
- ⁶⁰ T. Venable, W. Hutton, R. Grimes.: **1984**, *106*, 29.
- ⁶¹ Tesis Doctoral, I. Rojo. **2003**. http://www.tdx.cesca.es/TDX-0430104-161003/index_cs.html.
- ⁶² a) A. D. Becke.: *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648. b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785.
- ⁶³ a) R. Ditchfield, *Mol. Phys.*, **1974**, *27*, 789. b) F. London, *J. Phys. Radium*, **1937**, *8*, 397.
- ⁶⁴ P. Deplano, S. M. Godfrey, F. Isaia, C. A. McAuliffe, M. L. Mercuri, E. F. Trogu, *Chem. Ber./Recueil*, **1977**, *130*, 299. Estudios teóricos usando GIAO en metalloboranos vea por ejemplo: a) M. Buhl, J. Holub, D. Hnyk, J. Machacek, *Organometallics*, **2006**, *25*, 2173. b) M. Buhl, D. Hnyk, J. Machacek, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 4109.
- ⁶⁵ **Gaussian 03, Revision C.02**, M. J. Frisch, J. A. Pople, et al., *Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004*.
- ⁶⁶ M. Hawthorne, J. Zink, J. Skelton, M. Bayer, C. Liu, E. Livshits, R. Baer, D. Neuhauser, *Science*, **2004**, *303*, 1849.
- ⁶⁷ a) C. Holm, J. Ibers, *J. Chem. Phys.*, **1959**, *30*, 885. b) A. Haaland, J. Nilsson, *Chem. Commun. (London)*, **1968**, 88.
- ⁶⁸ L. Mulay, A. Attalla.: *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 702.

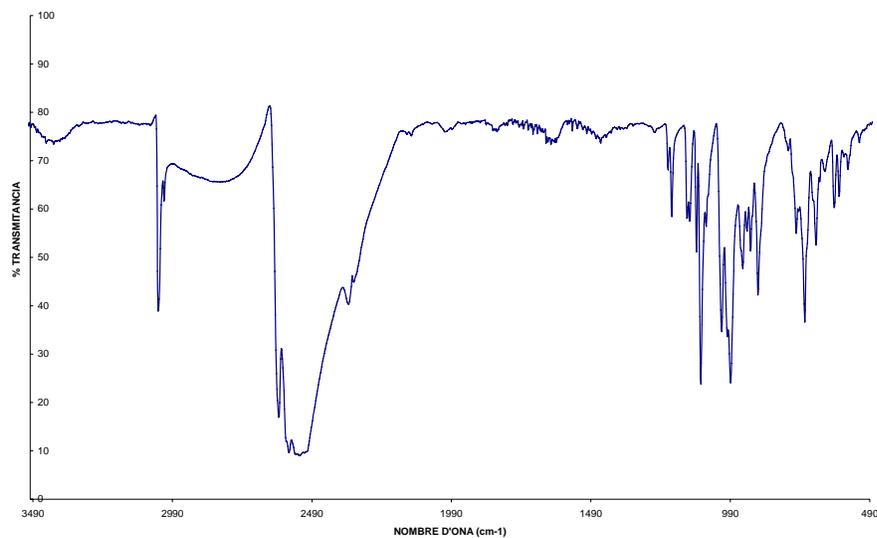
7 Anexo

| | |
|---|-----------|
| 7 ANEXO | 61 |
| 7.1 CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS DE PARTIDA. | 62 |
| 7.1.1 $Cs[3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{11})_2] Cs(1)$ | 62 |
| 7.1.2 $Cs[8,8'-\mu(1'',2''-C_6H_4)-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{10})_2] Cs(2)$ | 65 |
| 7.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS NUEVOS DERIVADOS DE SILICIO A PARTIR DE LOS COMPUESTOS Cs(1) Y Cs(2). | 68 |
| 7.2.1 $Cs[1-Si(CH_3)_2H-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{10})(1',2'-C_2B_9H_{11})] Cs(3)$ | 68 |
| 7.2.2 $Cs[1,1'-\mu-Si(CH_3)_2-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{10})_2] Cs(4)$ | 73 |
| 7.2.3 $Cs[1,1'-\mu-SiH(CH_3)-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{10})_2] Cs(5)$ | 80 |
| 7.2.4 $Cs[1,1'-Si(CH_3)_3-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{10})_2] Cs(6)$ | 84 |
| 7.2.5 $[N(CH_3)_4][8,8'-\mu(1'',2''-C_6H_4)-1,1'-\mu-Si(CH_3)_2-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_9)_2] [N(CH_3)_4](9)$ | 88 |
| 7.2.6 $[N(CH_3)_4][8,8'-\mu(1'',2''-C_6H_4)-1,1'-\mu-Si(CH_3)H-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_9)_2] [N(CH_3)_4](10)$ | 92 |
| 7.3 CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS DENDRIMÉRICOS DE CORTA GENERACIÓN QUE INCORPORAN UNIDADES DE COBALTOCARBORANO. | 96 |
| 7.3.1 $Cs[1,1'-\mu-Si(CH_3)\{(CH_2)_2-Si(CH_2)_2\}_3-3,3'-Co(C_2B_9H_{10})_2] Cs(13)$ | 96 |
| 7.3.2 Dendrímico $2G_{CSi}$ -[cobalto-bis(dicarballuro)] ₄ Cs ₄ (16)..... | 100 |
| 7.3.3 Dendrímico $1G_{POB}$ -[cobalto-bis(dicarballuro)] ₃ Cs ₃ (18) | 103 |

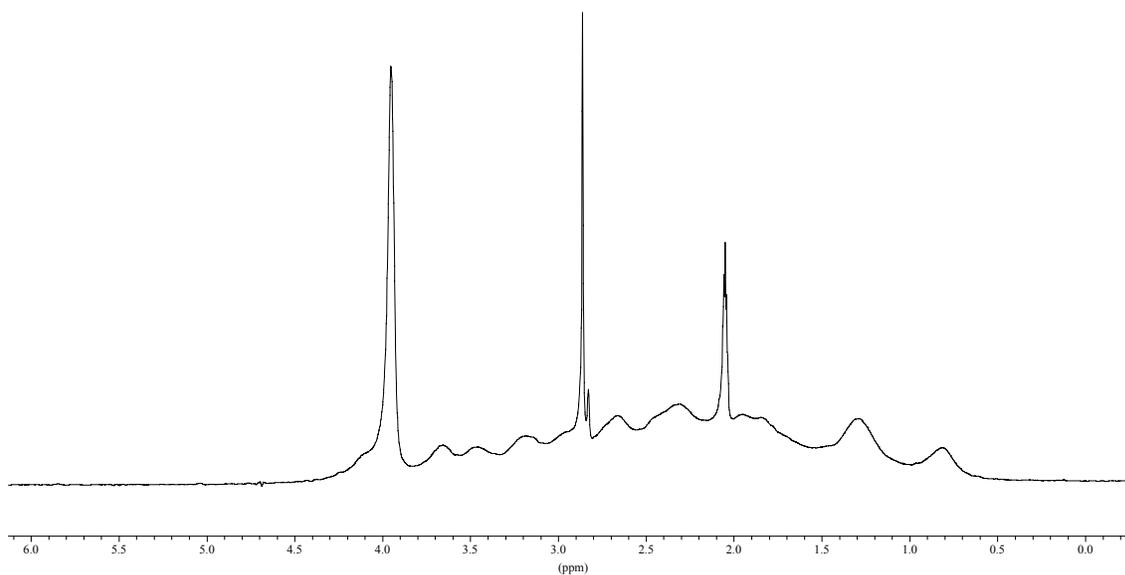
7.1 Caracterización de compuestos de partida.

7.1.1 Cs[3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₁)₂] Cs(1)

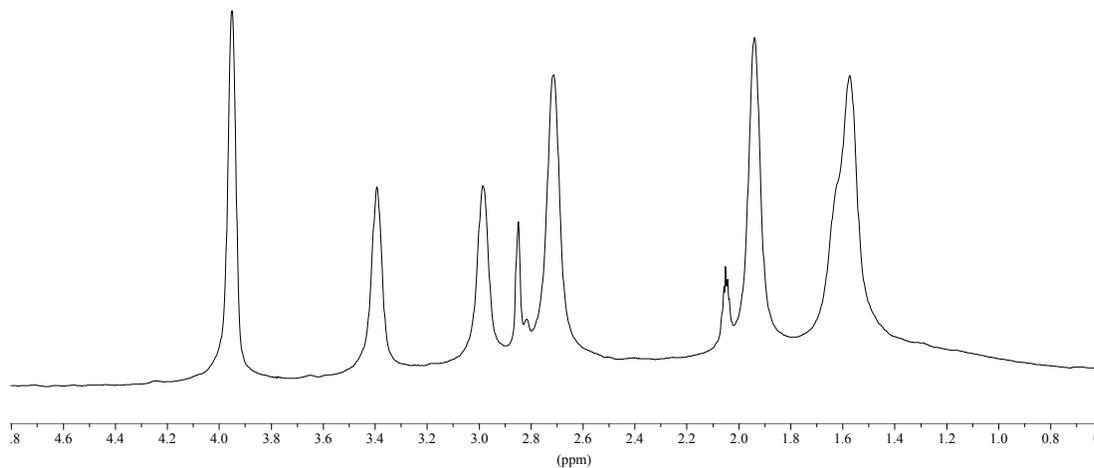
IR (KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3042 (I, $\nu(\text{C-H})_{\text{clúster}}$), 2610, 2574, 2538 (mI, $\nu(\text{B-H})$).



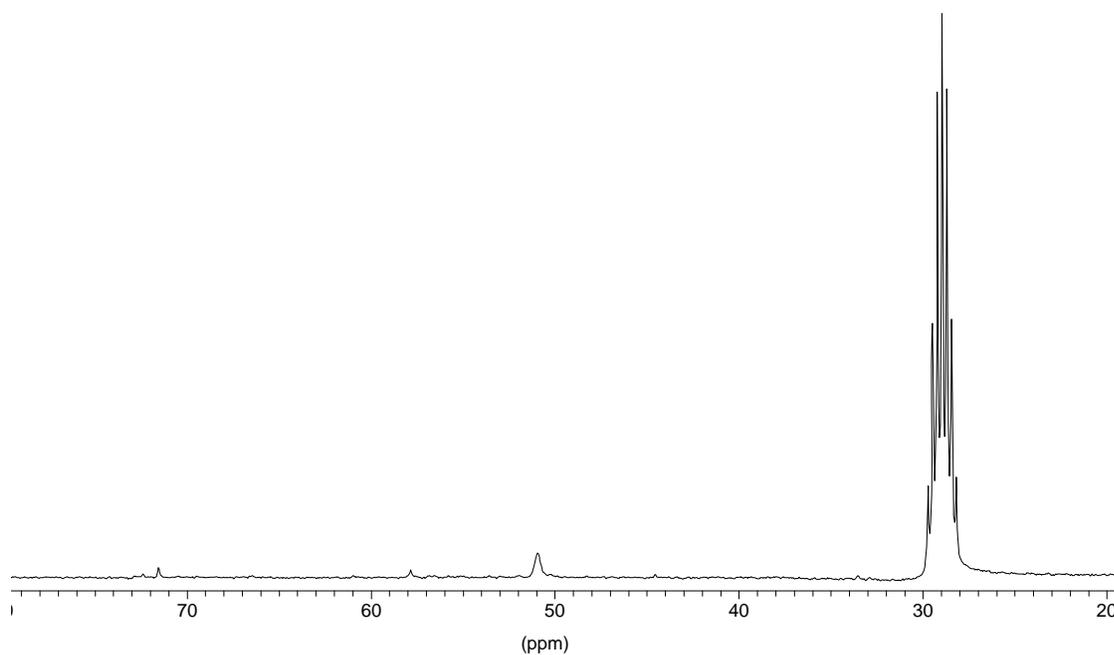
¹H-RMN (CD₃COCD₃, 300 MHz, TMS) $\delta(\text{ppm})$: 3.95 (s(a), 4H, C_{clúster}-H), 3.37-1.57 (m(a), 18H, B-H_{terminal}).



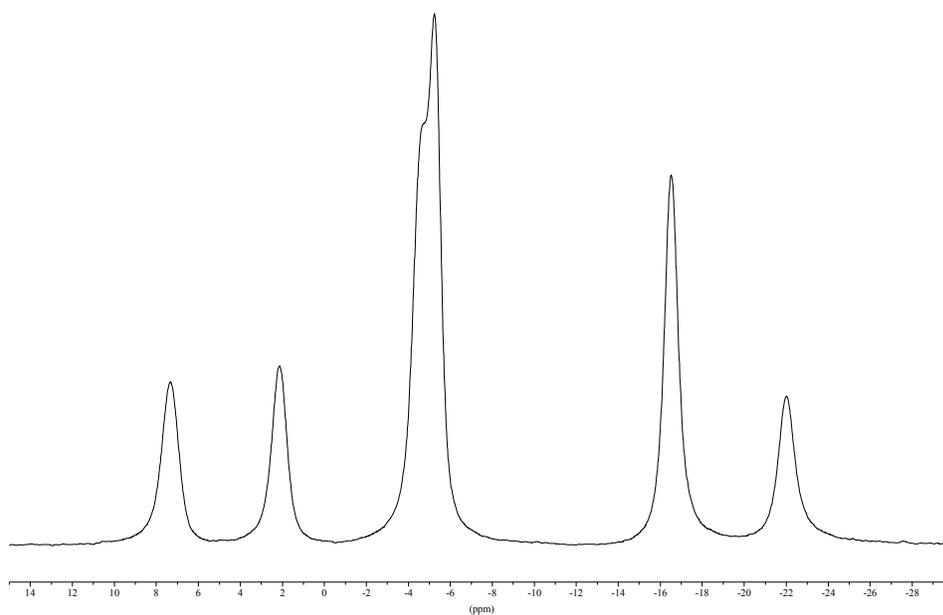
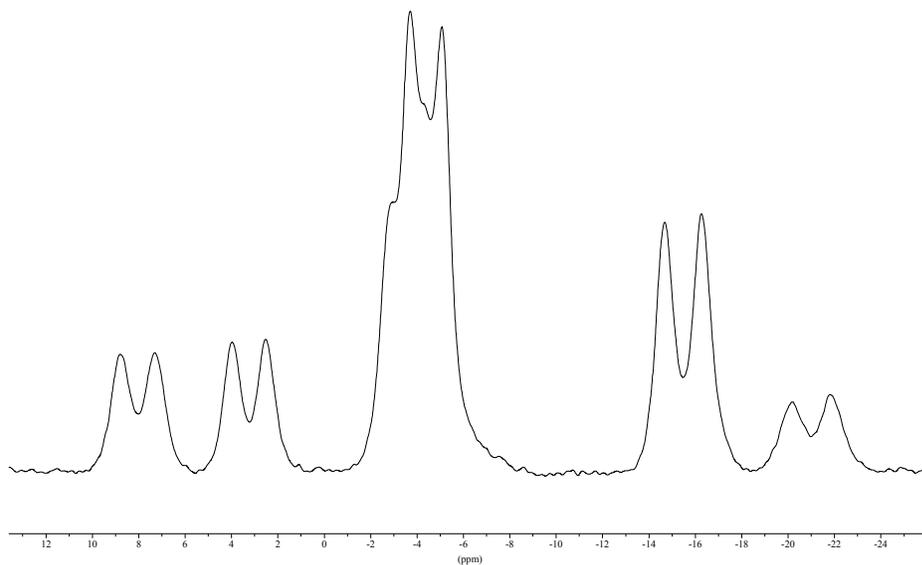
$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN (CD_3COCD_3 , 300 MHz, TMS) $\delta(\text{ppm})$: 3.95 (s(a), 4H, $\text{C}_{\text{clúster-H}}$), 3.37 (s(a), 2H, B- $\text{H}_{\text{terminal}}$), 2.93 (s(a), 2H, B- $\text{H}_{\text{terminal}}$), 2.69 (s(a), 4H, B- $\text{H}_{\text{terminal}}$), 1.91 (s(a), 4H, B- $\text{H}_{\text{terminal}}$), 1.57 (s(a), 6H, B- $\text{H}_{\text{terminal}}$).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (CD_3COCD_3 , 75 MHz, TMS) $\delta(\text{ppm})$: 51.03 (s, $\text{C}_{\text{clúster-H}}$).

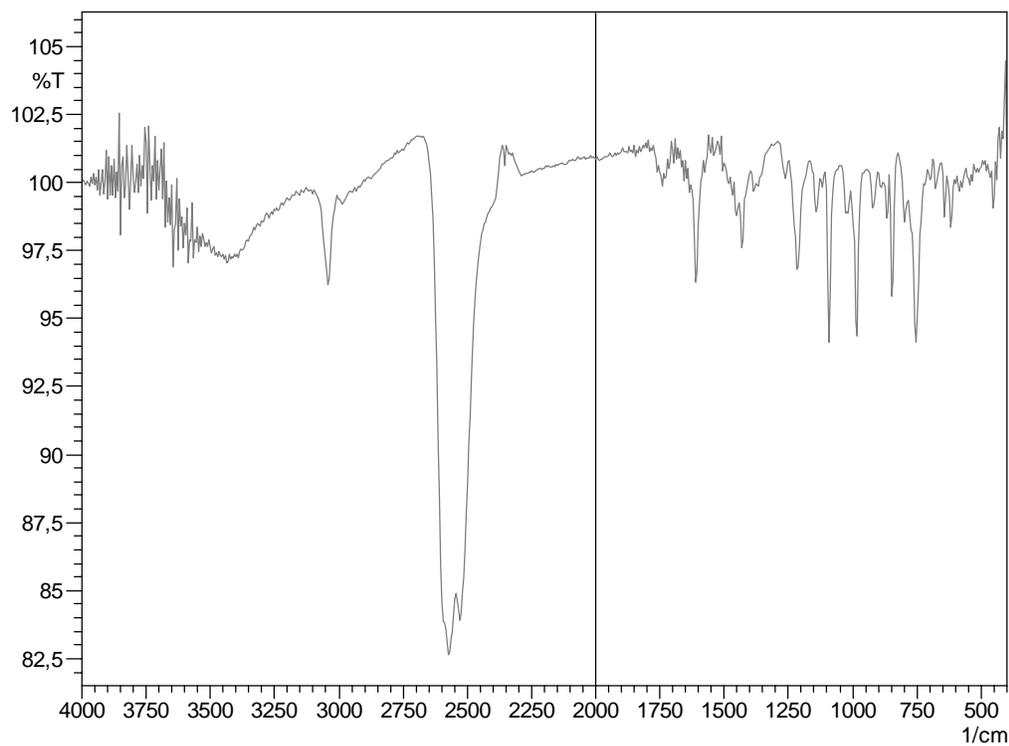


^{11}B -RMN (CD_3COCD_3 , 96 MHz, $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$) δ (ppm): 6.49 (d, $^1\text{J}(\text{B},\text{H})= 141$ Hz, 2B, B(8,8')), 1.40 (d, $^1\text{J}(\text{B},\text{H}) = 139$ Hz, 2B, B(10,10')), -5.97 (d, $^1\text{J}(\text{B},\text{H})= 132$ Hz, 8B, B(4,4',7,7',9,9',12,12')), -17.22 (d, $^1\text{J}(\text{B},\text{H})= 153$ Hz, 4B, B(5,5',11,11')), -22.70 (d, $^1\text{J}(\text{B},\text{H})= 165$ Hz, 2B, B(6,6')).

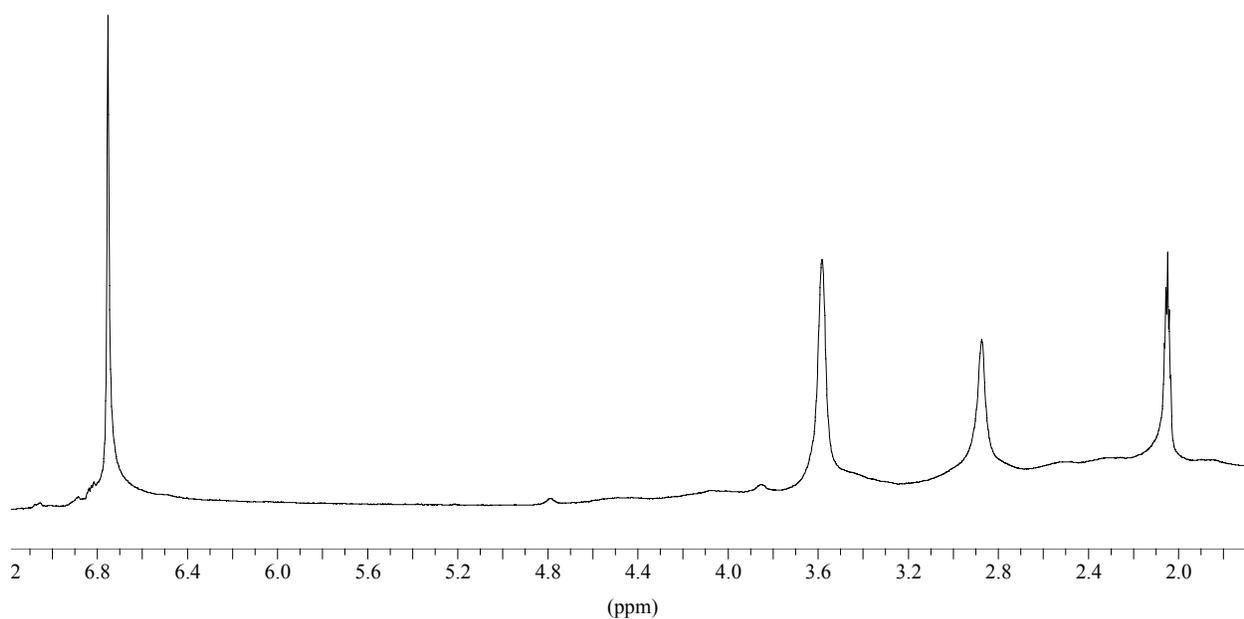


7.1.2 Cs[8,8'- μ -(1'',2''-C₆H₄)-3-3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] Cs(2)

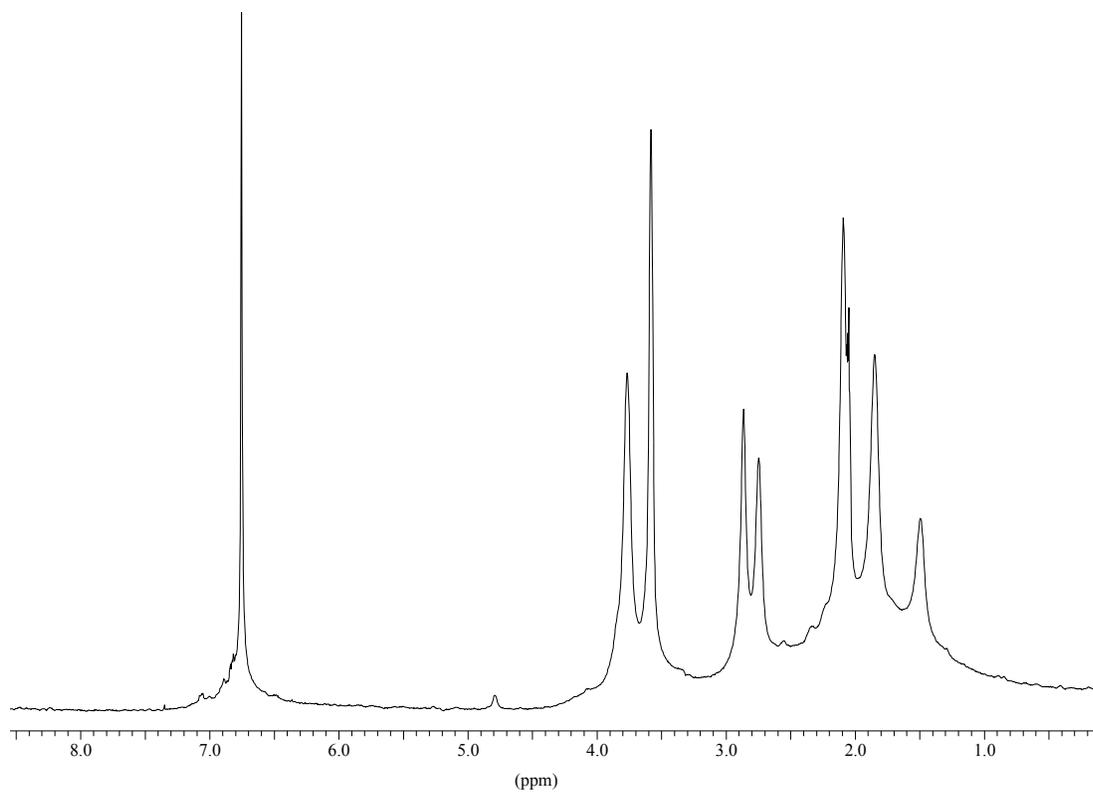
IR (KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3040 (I, $\nu(\text{C-H})_{\text{clúster}}$), 2980 (pI, $\nu(\text{C-H})_{\text{aril}}$), 2597,2569, 2527, (mI, $\nu(\text{B-H})$), 1607 (I, $\gamma(\text{C-C})_{\text{aril}}$).



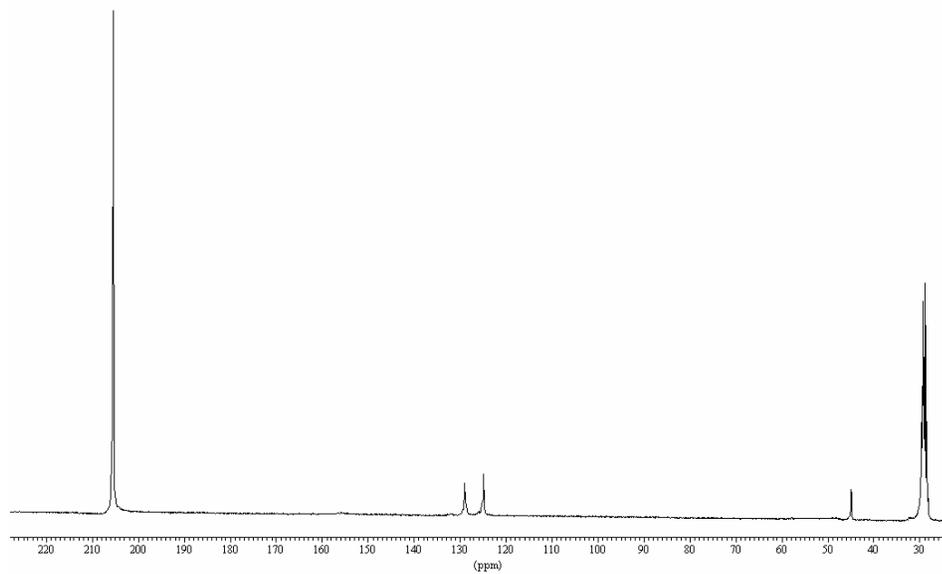
¹H-RMN (CD₃COCD₃, 300 MHz, TMS) $\delta(\text{ppm})$: 6.75 (s, 4H, C₆-H₄), 3.58 (s(a), 4H, C_{clúster}-H)



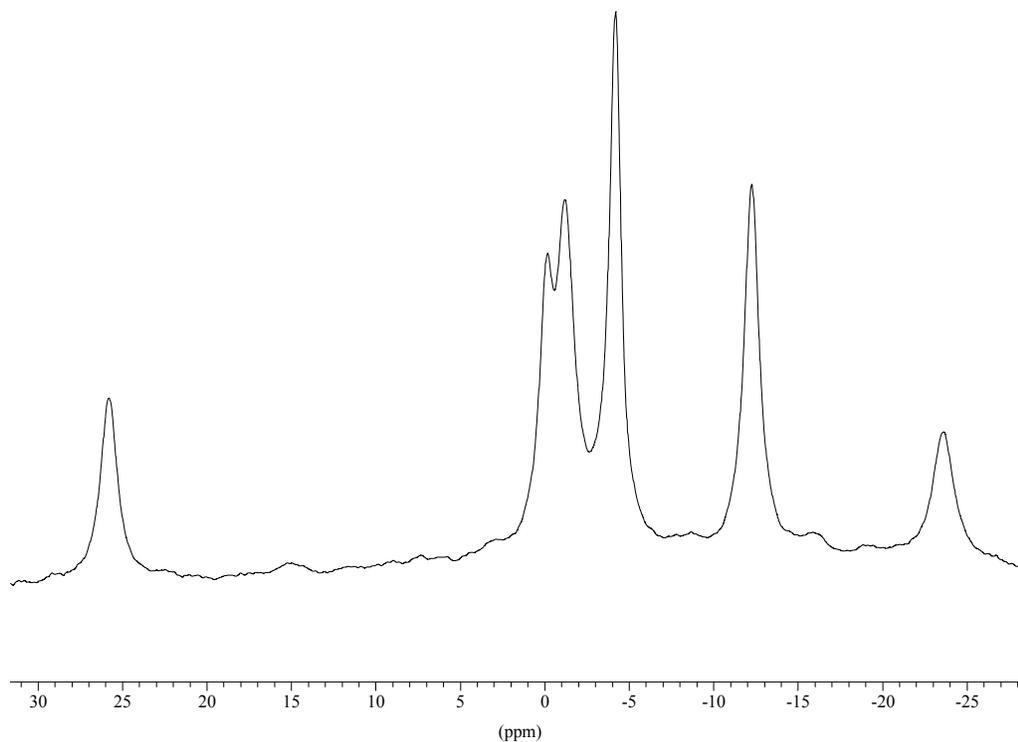
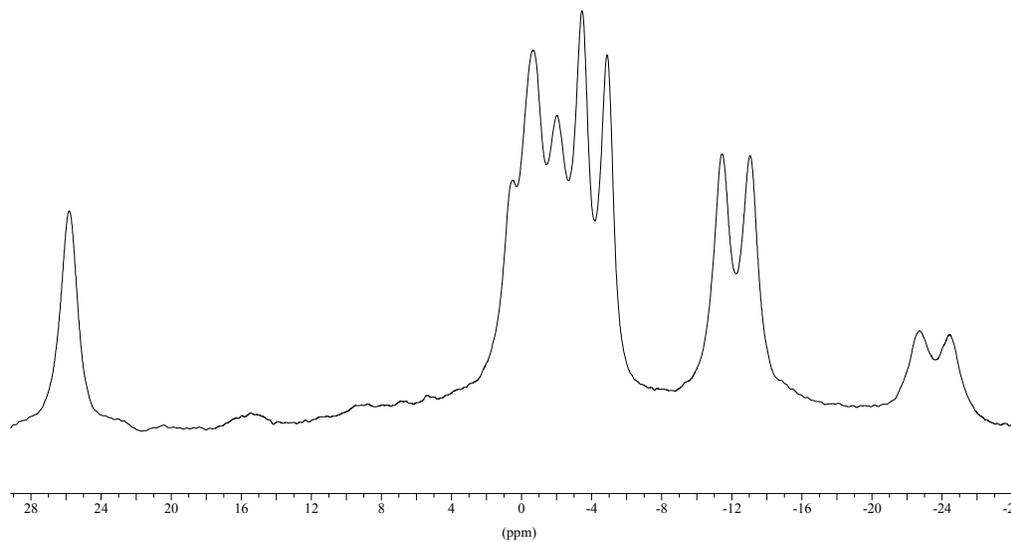
$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN (CD_3COCD_3 , 300 MHz, TMS) $\delta(\text{ppm})$: 6.75 (s, 4H, $\text{C}_6\text{-H}_4$), 3.76 (s(a), 4H, $\text{B-H}_{\text{terminal}}$), 3.58 (s(a), 4H, $\text{C}_{\text{clúster-H}}$), 2.74 (s(a), 2H, $\text{B-H}_{\text{terminal}}$), 2.09 (s(a), 4H, $\text{B-H}_{\text{terminal}}$), 1.84 (s(a), 4H, $\text{B-H}_{\text{terminal}}$), 1.49 (s(a), 2H, $\text{B-H}_{\text{terminal}}$).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (CD_3COCD_3 , 75 MHz, TMS) $\delta(\text{ppm})$: 128.30 (s, C_6H_4), 124.48 (s, C_6H_4), 44.07 (s, $\text{C}_{\text{clúster-H}}$).



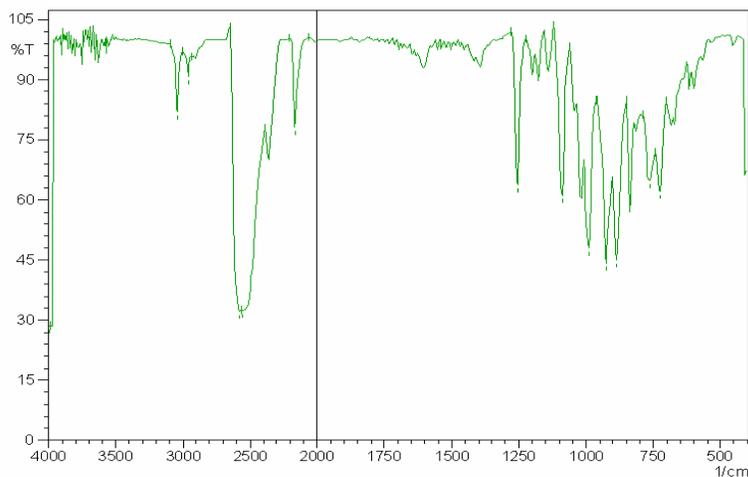
^{11}B -RMN (CD_3COCD_3 , 96 MHz, $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$) $\delta(\text{ppm})$: 25.89 (s, 2B, B(8,8')), -0.15 (d, $^1\text{J}(\text{B,H})=122$ Hz, 2B), -1.19 (d, $^1\text{J}(\text{B,H})=129$ Hz, 2B), -4.20 (d, $^1\text{J}(\text{B,H})=138$ Hz, 6B), -12.27 (d, $^1\text{J}(\text{B,H})=151$ Hz, 4B), -23.66 (d, $^1\text{J}(\text{B,H})=157$ Hz, 2B).



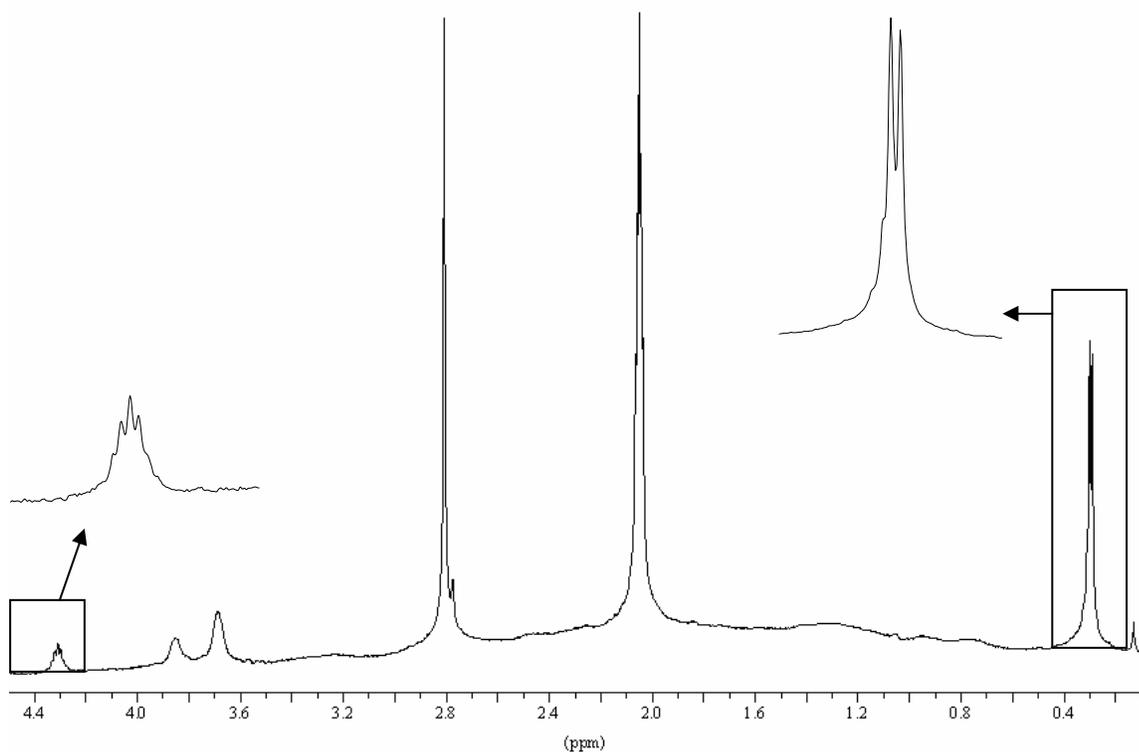
7.2 Caracterización de los nuevos derivados de silicio a partir de los compuestos Cs(1) y Cs(2).

7.2.1 Cs[1-Si(CH₃)₂H-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁)] Cs(3)

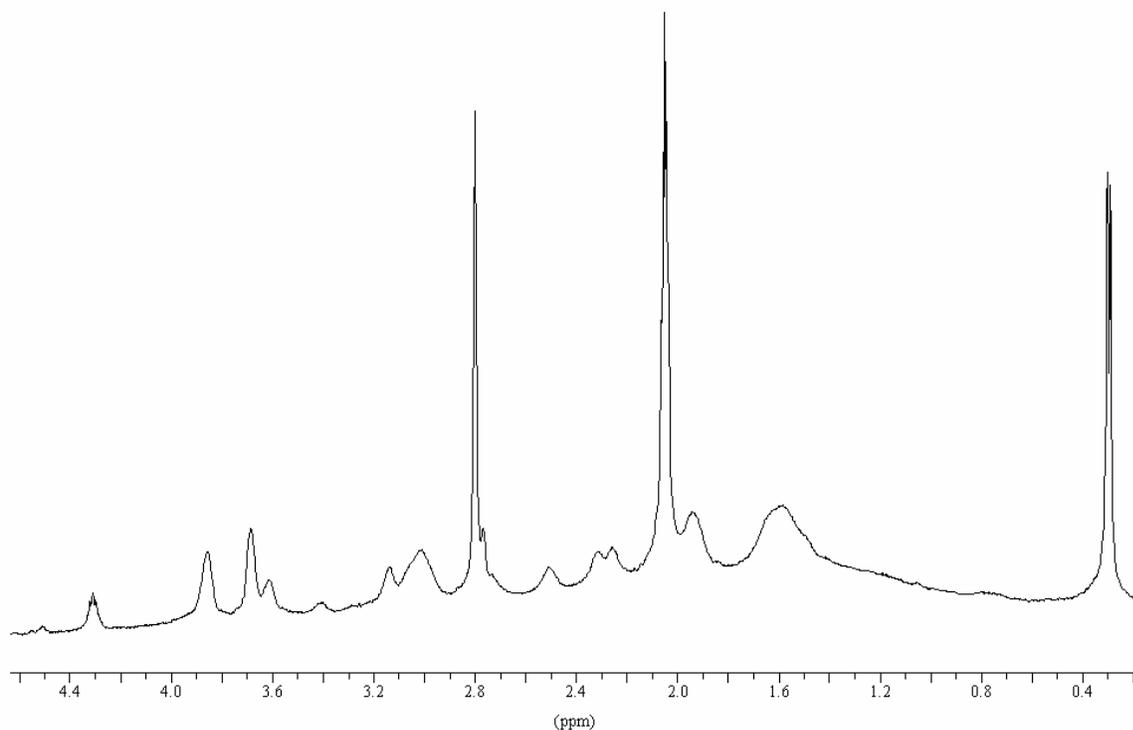
IR (KBr) Cs(3) ν (cm⁻¹): 3040(pI, ν (C-H)_{clúster}), 2959 (pI, ν (C-H)_{alquil}), 2557 (mI, ν (B-H)), 2160 (I, ν (Si-H)), 1254 (I, δ (Si-CH₃)), 887 (I, γ (Si-CH₃)), 987 (I, γ (Si-H)).



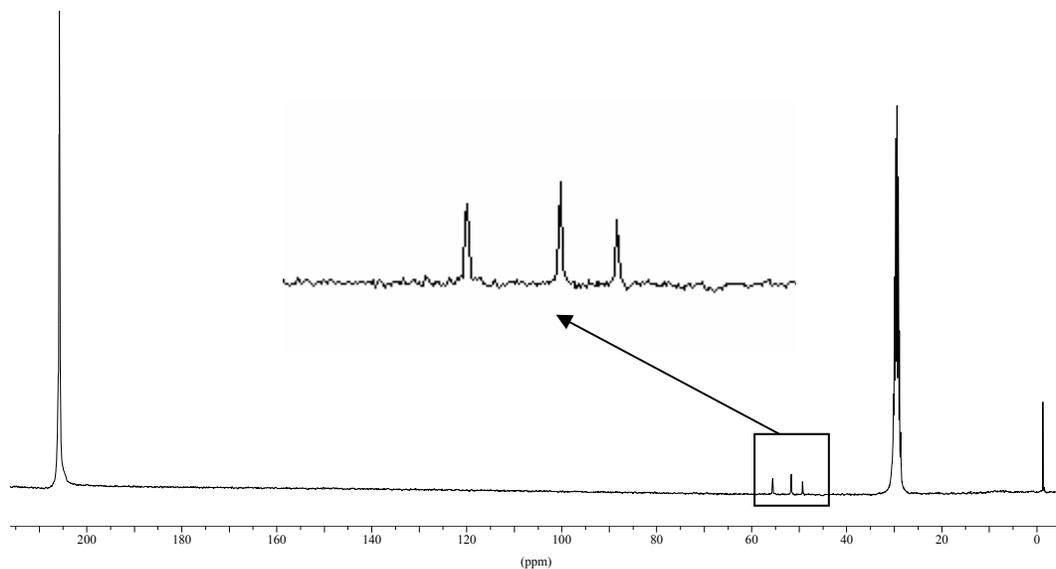
¹H-RMN Cs(3) (CD₃COCD₃, 300 MHz, TMS) δ (ppm): 4.31 (sept, 1H, ³J(H,H)=3.4 Hz, Si-H), 3.85 (s(a), 1H, C_{clúster}-H), 3.69 (s(a), 2H, C_{clúster}-H), 0.29 (d, 6H, ³J(H,H)= 3.4 Hz, Si-CH₃).



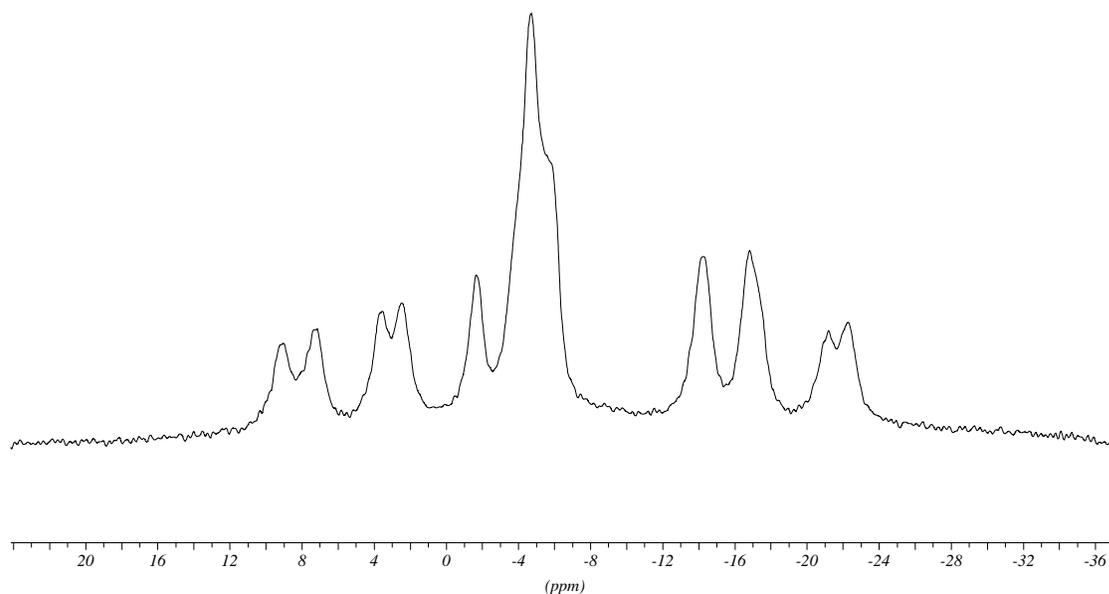
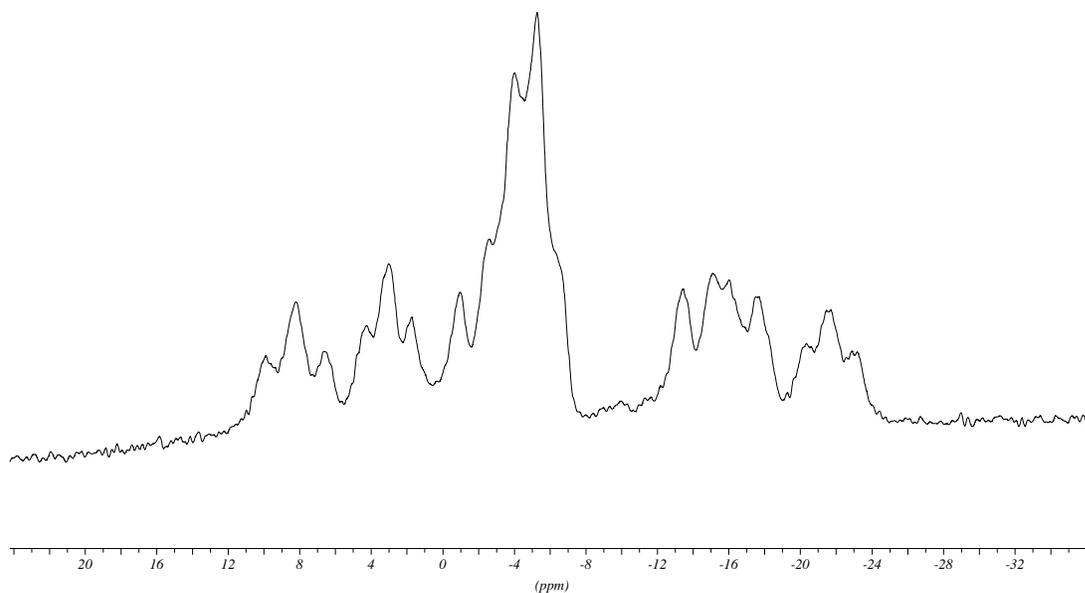
$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN Cs(3) (CD_3COCD_3 , 300 MHz, TMS) δ (ppm): 4.31 (sept, 1H, $^3\text{J}(\text{H,H})=3.4$ Hz, Si-H), 3.85 (s(a), 1H, $\text{C}_{\text{clúster-H}}$), 3.69 (s(a), 2H, $\text{C}_{\text{clúster-H}}$), 3.61 (s(a), 1H, B-H_{terminal}), 3.14 (s(a), 1H, B-H_{terminal}), 3.02 (s(a), 4H, B-H_{terminal}), 2.51 (s(a), 1H, B-H_{terminal}), 2.32 (s(a), 1H, B-H_{terminal}), 2.26 (s(a), 1H, B-H_{terminal}), 1.94 (s(a), 3H, B-H_{terminal}), 1.60 (s(a), 6H, B-H_{terminal}), 0.29 (d, 6H, $^3\text{J}(\text{H,H})=3.4$ Hz, Si- CH_3).



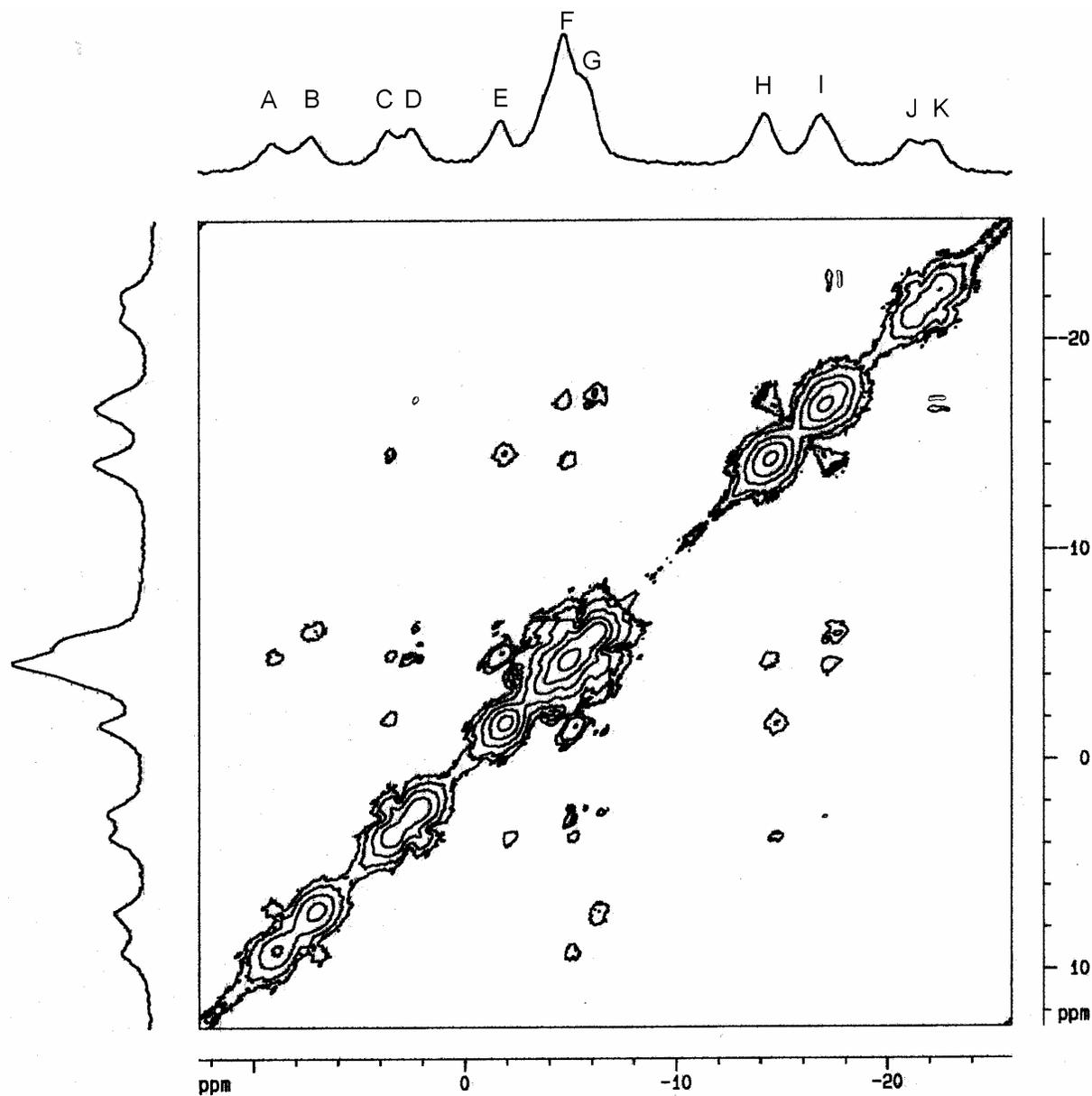
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN Cs(3) (CD_3COCD_3 , 75 MHz, TMS) δ (ppm): 55.57 ($\text{C}_{\text{clúster-H}}$), 51.65 ($\text{C}_{\text{clúster-H}}$), 49.26 ($\text{C}_{\text{clúster-Si}}$), -1.34 (Si- CH_3).



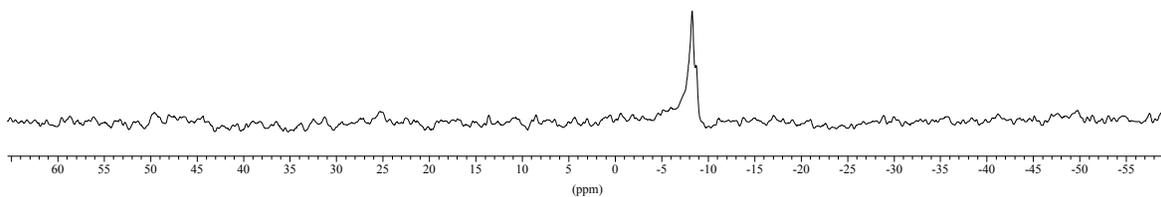
^{11}B -RMN Cs(3) (CD_3COCD_3 , 96 MHz, $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$) δ (ppm): 9.10 (d, 1B, B(8'), $^1\text{J}(\text{B,H})=163$ Hz), 7.29 (d, 1B, B(8), $^1\text{J}(\text{B,H})=146$ Hz), 3.56 (d, 1B, B(10'), $^1\text{J}(\text{B,H})=121$ Hz), 2.50 (d, 1B, B(10), $^1\text{J}(\text{B,H})=123$ Hz), -1.70 (d, 1B, B(9') $^1\text{J}(\text{B,H})=143$ Hz), -4.65 (d, 3B, B(4',7',12'), $^1\text{J}(\text{B,H})=124$ Hz), -5.00 (d, 4B, B(4,7,9,12), $^1\text{J}(\text{B,H})=104$ Hz), -14.25 (d, 2B, B(5',11'), $^1\text{J}(\text{B,H})=159$ Hz), -16.79 (d, 2B, B(5,11), $^1\text{J}(\text{B,H})=156$ Hz), -21.15 (d, 1B, B(6'), $^1\text{J}(\text{B,H})=106$ Hz), -22.26 (d, 1B, B(6), $^1\text{J}(\text{B,H})=111$ Hz).



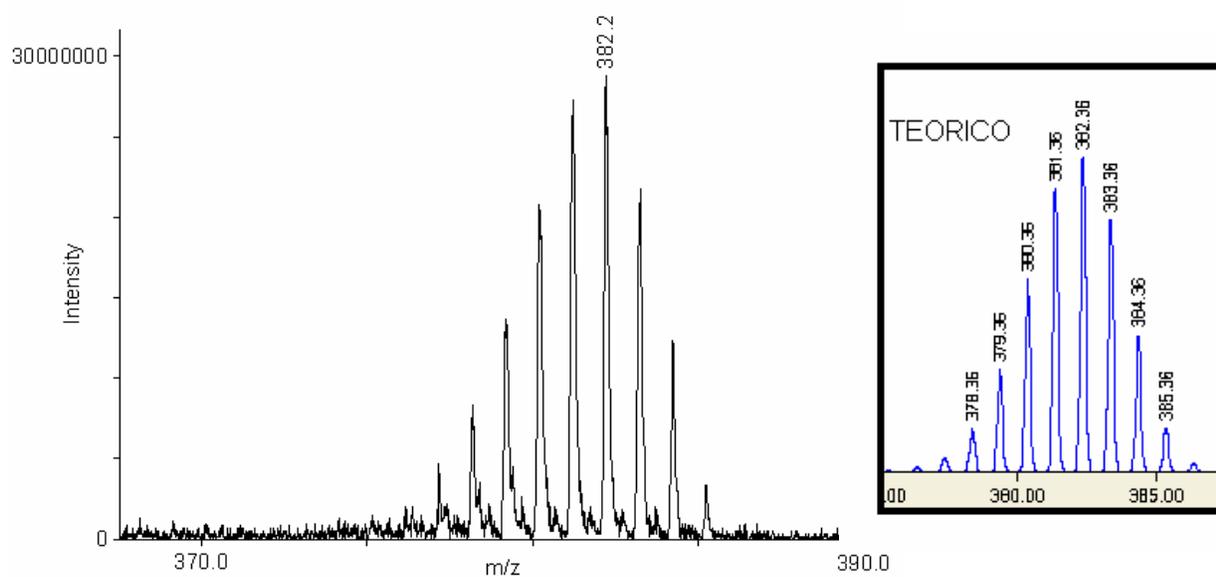
COSY $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-}^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-RMN Cs(3) (CD}_3\text{COCD}_3\text{, 96 MHz, BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O) } \delta(\text{ppm})$ (X' denota boro de clúster substituido en C(1')): A= 9.10 (d, 1B, B(8')), $^1\text{J(B,H)}= 163$ Hz), B= 7.29 (d, 1B, B(8), $^1\text{J(B,H)}= 146$ Hz), C= 3.56 (d, 1B, B(10')), $^1\text{J(B,H)}= 121$ Hz), D= 2.50 (d, 1B, B(10), $^1\text{J(B,H)}= 123$ Hz), E= -1.70 (d, 1B, B(9')) $^1\text{J(B,H)}= 143$ Hz), F= -4.65 (d, 3B, B(4',7',12')), $^1\text{J(B,H)}= 124$ Hz), F,G= -5.00 (d, 4B, B(4,7,9,12), $^1\text{J(B,H)}= 104$ Hz), H= -14.25 (d, 2B, B(5',11')), $^1\text{J(B,H)}= 159$ Hz), I= -16.79 (d, 2B, B(5,11), $^1\text{J(B,H)}= 156$ Hz), J= -21.15 (d, 1B, B(6')), $^1\text{J(B,H)}= 106$ Hz), K= -22.26 (d, 1B, B(6), $^1\text{J(B,H)}= 111$ Hz).



^{29}Si -RMN Cs(3) (CD_3COCD_3 , 59.6 MHz, TMS) $\delta(\text{ppm})$: -8.28 -SiH(CH $_3$) $_2$

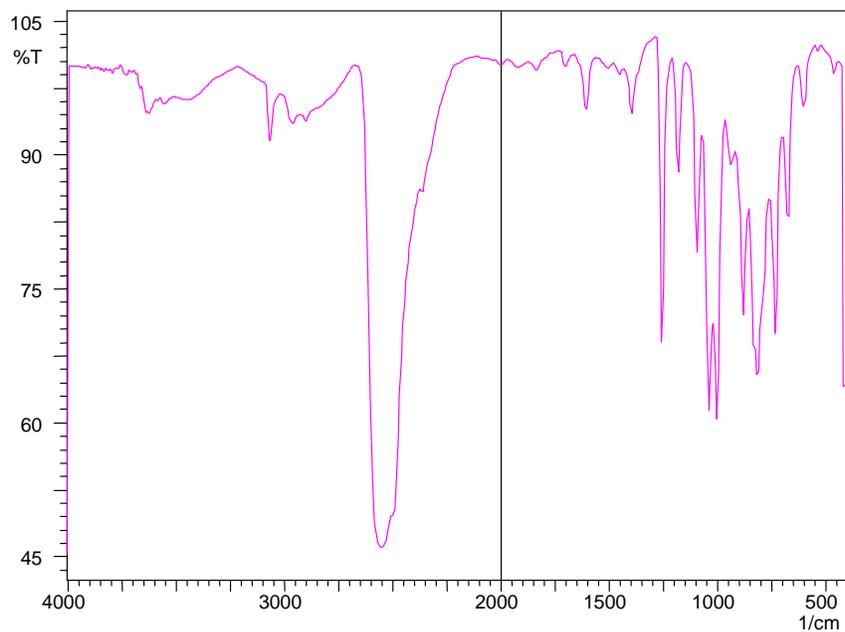


EM (MALDI-TOF) Cs(3) (m/z): Calculado: 382.33. Experimental: 382.2

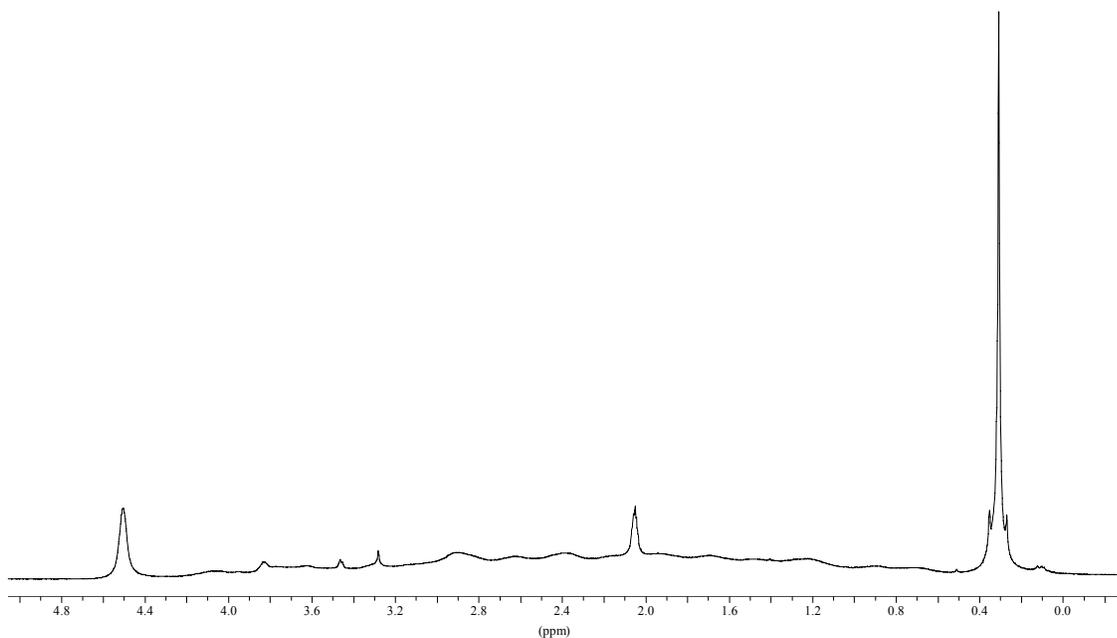


7.2.2 Cs[1,1'- μ -Si(CH₃)₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] Cs(4)

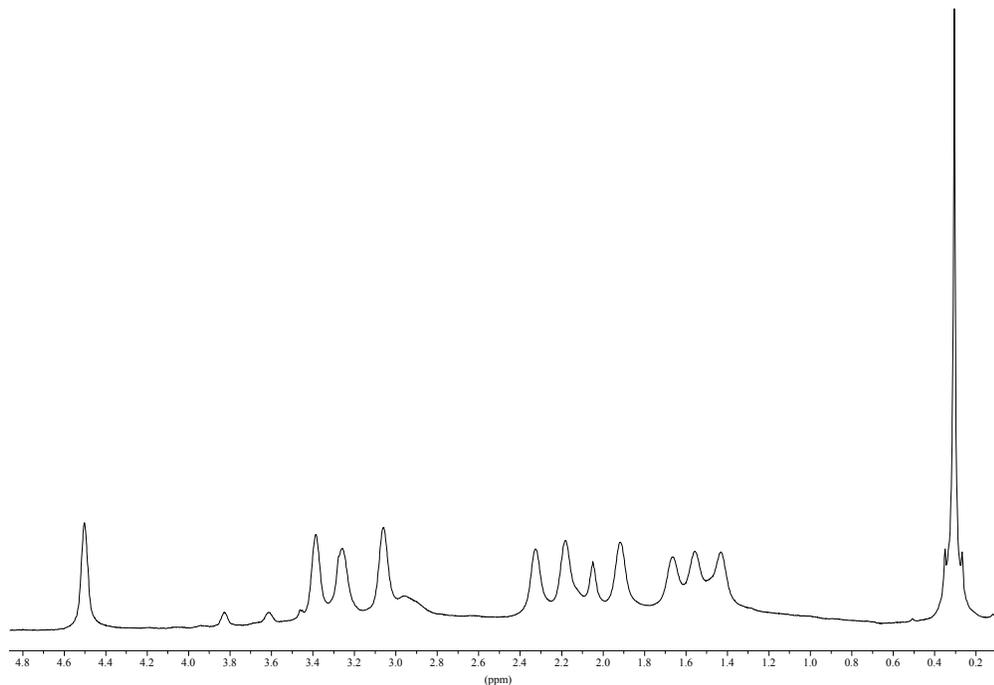
IR (KBr) Cs(4) ν (cm⁻¹): 3070 (pI, ν (C-H)_{clúster}), 2962 (pI, ν (C-H)_{alquil}), 2900 (pI, ν (C-H)_{alquil}), 2554 (mI, ν (B-H)), 1256 (I, δ (Si-CH₃)), 817 (I, γ (Si-CH₃)).



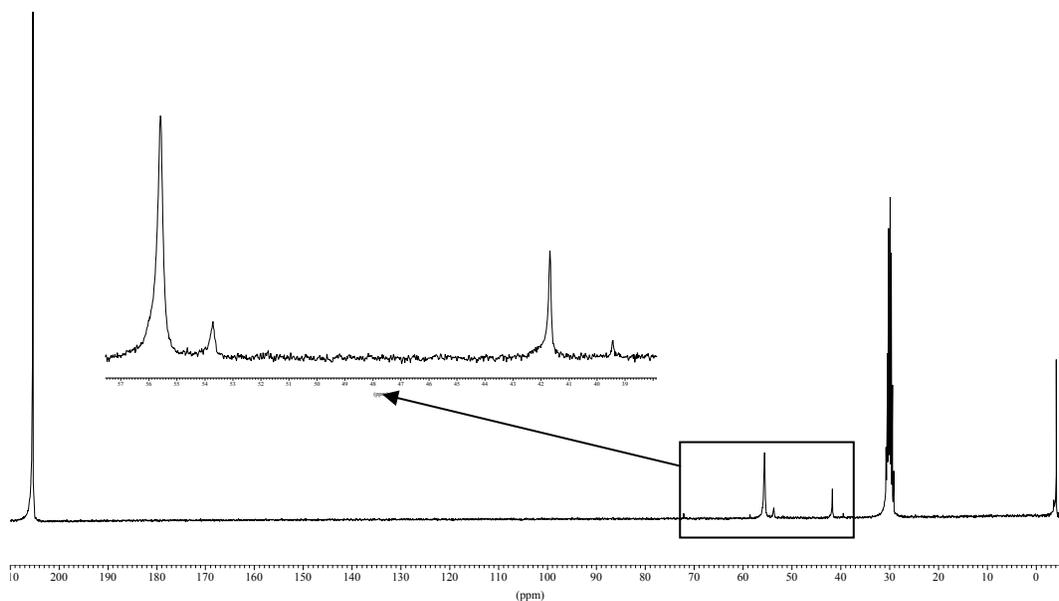
¹H-RMN Cs(4) (CD₃COCD₃, 300 MHz, TMS) δ (ppm): 4.50 (s(a), 2H, C_{clúster}-H), 0.31 (s, 6H, Si-CH₃).



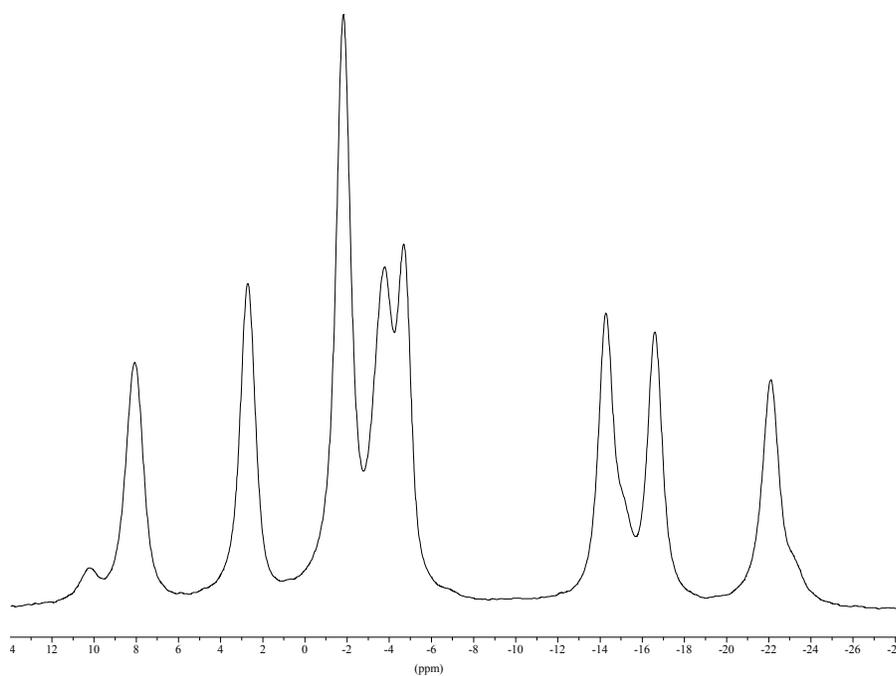
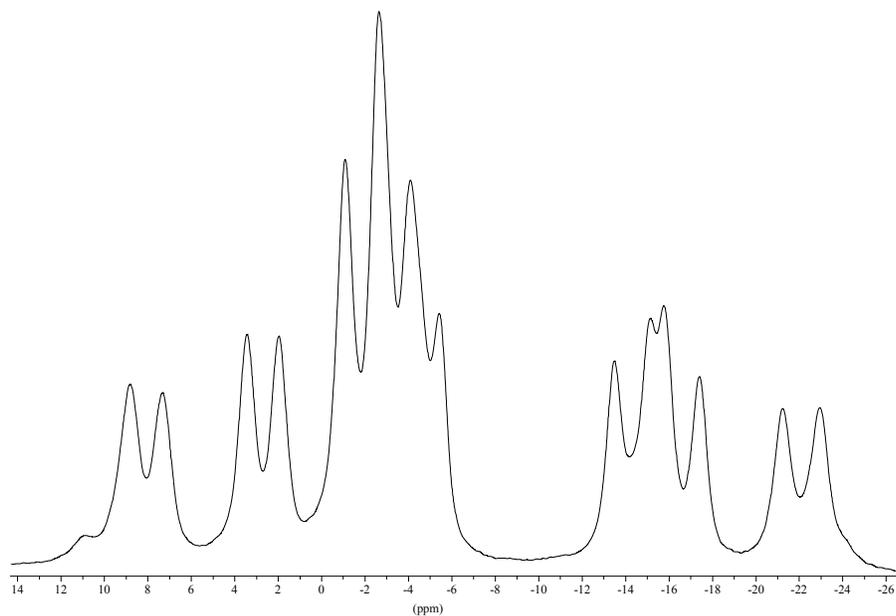
$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN Cs(4) (CD_3COCD_3 , 300 MHz, TMS) $\delta(\text{ppm})$: 4.50 (s(a), 2H, $\text{C}_{\text{clúster-H}}$), 3.38 (s(a), 2H, B-H), 3.25 (s(a), 2H, B-H), 3.06 (s(a), 2H, B-H), 2.32 (s(a), 2H, B-H), 2.18 (s(a), 2H, B-H), 1.91 (s(a), 2H, B-H), 1.66 (s(a), 2H, B-H), 1.55 (s(a), 2H, B-H), 1.43 (s(a), 2H, B-H), 0.31 (s, 6H, Si- CH_3).



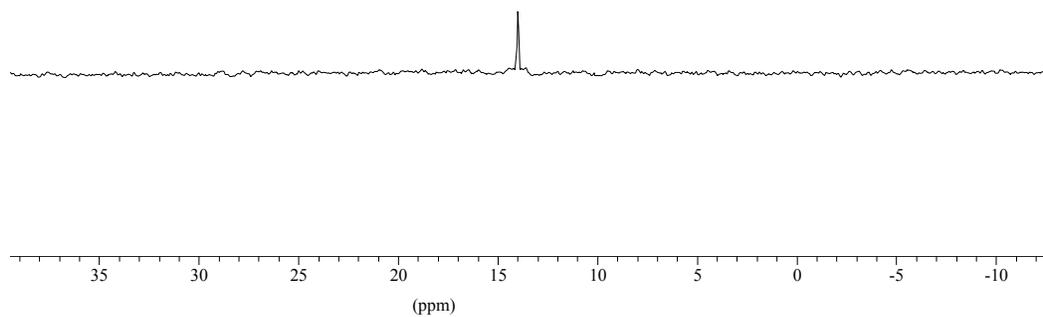
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN Cs(4) (CD_3COCD_3 , 75 MHz, TMS) $\delta(\text{ppm})$: 55.59 ($\text{C}_{\text{clúster-H}}$), 41.68 ($\text{C}_{\text{clúster-Si}}$), -4.12 (Si- CH_3).



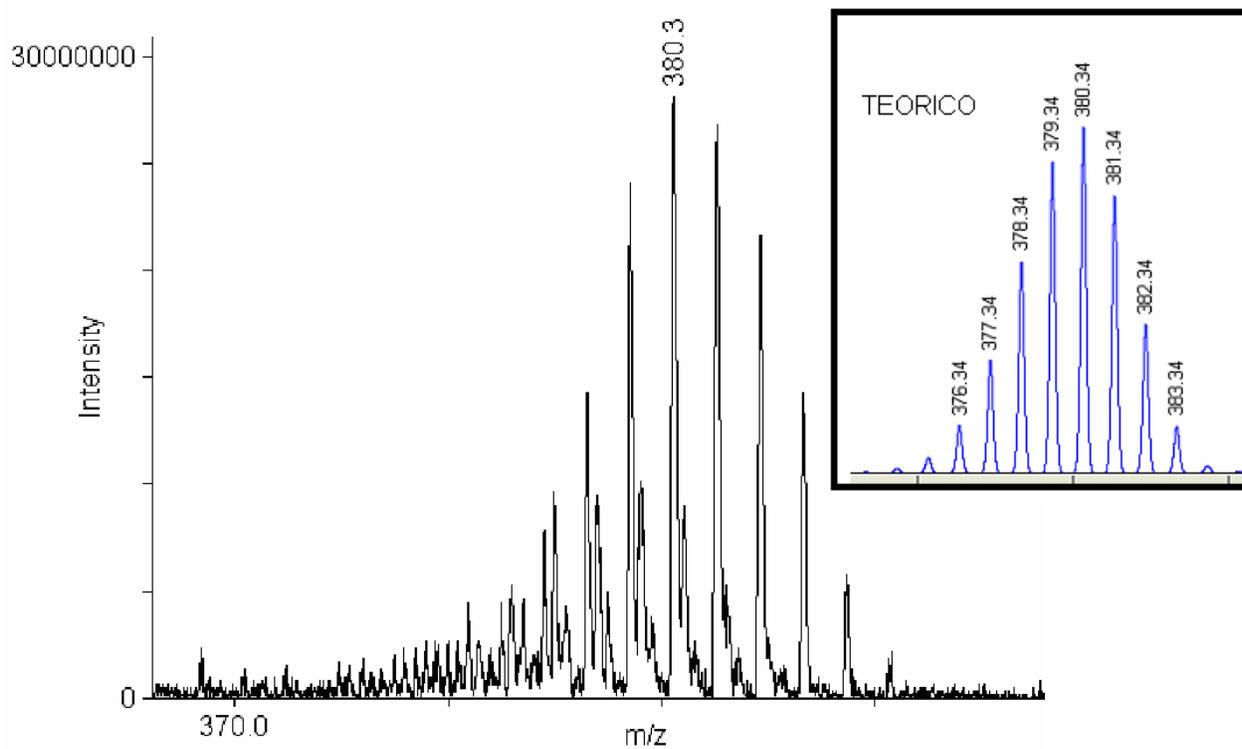
^{11}B -RMN Cs(4) (CD_3COCD_3 , 96 MHz, $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$) δ (ppm): 8.07 (d, 2B, $^1\text{J}(\text{B,H})=142$ Hz), 2.70 (d, 2B, $^1\text{J}(\text{B,H})=141$ Hz), -1.83 (d, 4B, $^1\text{J}(\text{B,H})=150$ Hz), -3.78 (d, 2B, $^1\text{J}(\text{B,H})=138$ Hz), -4.70 (d, 2B, $^1\text{J}(\text{B,H})=128$ Hz), -14.29 (d, 2B, $^1\text{J}(\text{B,H})=160$ Hz), -15.61 (d, 2B, $^1\text{J}(\text{B,H})=157$ Hz), -22.11 (d, 2B, $^1\text{J}(\text{B,H})=165$ Hz).



^{29}Si -RMN Cs(4) (CD_3COCD_3 , 59.6 MHz, TMS) δ (ppm): 13.98 $>\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$



EM (MALDI-TOF) Cs(4) (m/z): Calculado: 380.33. Experimental: 380.34



Datos cristalográficos del compuesto [N(CH₃)₄](4).Fórmula química: C₉H₃₈B₁₈CoNSi

Peso molecular: 442.02 g/mol

Dimensiones de la celda unidad:

a = 7.3092(3) Å; b = 12.7910(11) Å; c = 13.6504(8) Å.

 $\alpha = 90.00^\circ$; $\beta = 104.204(3)^\circ$; $\gamma = 90.00^\circ$.Volumen: 1237.19 Å³

Z = 2

grupo espacial: monoclinico, P21/m.

Temperatura 173 K

 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ Coef. Absorción: 0.743 mm⁻¹Densidad calculada: 1.219 Mg/m³

R(F)= 0.1152

Distancias de enlace (Å).

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----|-----|-------|-----|------|-------|------|------|-------|-----|------|-------|-----|------|-------|------|------|-------|
| Co3 | C1 | 2.034 | C13 | H13B | 0.980 | N | C17B | 1.581 | B4 | B9 | 1.681 | B5 | B9 | 1.755 | C16B | H16E | 0.982 |
| Co3 | C2 | 2.054 | C13 | H13C | 0.980 | N | C15 | 1.500 | B5 | H5 | 1.120 | B5 | B10 | 1.775 | C16B | H16F | 0.982 |
| Co3 | B4 | 2.073 | C13 | H13A | 0.979 | C15 | H15A | 0.980 | B5 | B6 | 1.770 | B6 | H6 | 1.120 | H16D | C17A | 1.153 |
| Co3 | B7 | 2.105 | C13 | H13B | 0.980 | C15 | H15B | 0.980 | B5 | B9 | 1.755 | B6 | B10 | 1.774 | C17A | H17A | 0.980 |
| Co3 | B8 | 2.112 | C13 | H13C | 0.980 | C15 | H15C | 0.981 | B5 | B10 | 1.775 | B6 | B11 | 1.771 | C17A | H17B | 0.980 |
| Co3 | C1 | 2.034 | C14 | H14A | 0.980 | C16A | H16A | 0.980 | B6 | H6 | 1.120 | B7 | H7 | 1.120 | C17A | H17C | 0.980 |
| Co3 | C2 | 2.054 | C14 | H14B | 0.980 | C16A | H16B | 0.982 | B6 | B10 | 1.774 | B7 | B8 | 1.792 | C17A | C17B | 1.264 |
| Co3 | B4 | 2.073 | C14 | H14C | 0.980 | C16A | H16C | 0.981 | B6 | B11 | 1.771 | B7 | B11 | 1.804 | C17A | H17F | 1.257 |
| Co3 | B7 | 2.105 | C14 | H14A | 0.980 | C16A | C16B | 0.907 | B7 | H7 | 1.120 | B7 | B12 | 1.792 | C17A | H16D | 1.153 |
| Co3 | B8 | 2.112 | C14 | H14B | 0.980 | C16A | H16E | 0.973 | B7 | B8 | 1.792 | B8 | H8 | 1.121 | C17A | H17A | 0.980 |
| Si | C1 | 1.889 | C14 | H14C | 0.980 | C16A | H16F | 0.967 | B7 | B11 | 1.804 | B8 | B9 | 1.769 | C17A | H17B | 0.980 |
| Si | C13 | 1.846 | C1 | C2 | 1.663 | C16A | H16A | 0.980 | B7 | B12 | 1.792 | B8 | B12 | 1.773 | C17A | H17C | 0.980 |
| Si | C14 | 1.846 | C1 | B4 | 1.676 | C16A | H16B | 0.982 | B8 | H8 | 1.121 | B9 | H9 | 1.123 | C17A | H17F | 1.257 |
| Si | C1 | 1.889 | C1 | B5 | 1.700 | C16A | H16C | 0.981 | B8 | B9 | 1.769 | B9 | B10 | 1.770 | H17B | C17B | 0.807 |
| C1 | C2 | 1.663 | C1 | B6 | 1.720 | C16A | H16E | 0.973 | B8 | B12 | 1.773 | B9 | B12 | 1.755 | C17B | H17D | 0.982 |
| C1 | B4 | 1.676 | C2 | H2 | 1.120 | C16A | H16F | 0.967 | B9 | H9 | 1.123 | B10 | H10 | 1.121 | C17B | H17E | 0.978 |
| C1 | B5 | 1.700 | C2 | B6 | 1.759 | H16A | C16B | 1.205 | B9 | B10 | 1.770 | B10 | B11 | 1.767 | C17B | H17F | 0.984 |
| C1 | B6 | 1.720 | C2 | B7 | 1.724 | H16C | C16B | 1.202 | B9 | B12 | 1.755 | B10 | B12 | 1.772 | C17B | H17B | 0.807 |
| C2 | H2 | 1.120 | C2 | B11 | 1.710 | C16B | H16D | 0.983 | B10 | H10 | 1.121 | B11 | H11 | 1.120 | C17B | H17D | 0.982 |
| C2 | B6 | 1.759 | B4 | H4 | 1.120 | C16B | H16E | 0.982 | B10 | B11 | 1.767 | B11 | B12 | 1.774 | C17B | H17E | 0.978 |
| C2 | B7 | 1.724 | B4 | B5 | 1.716 | C16B | H16F | 0.982 | B10 | B12 | 1.772 | B12 | H12 | 1.119 | C17B | H17F | 0.984 |
| C2 | B11 | 1.710 | B4 | B8 | 1.740 | C16B | C17A | 1.549 | B11 | H11 | 1.120 | N | C15 | 1.500 | C15 | H15A | 0.980 |
| B4 | H4 | 1.120 | B4 | B9 | 1.681 | C16B | H16A | 1.205 | B11 | B12 | 1.774 | N | C16A | 1.596 | C15 | H15B | 0.980 |
| B4 | B5 | 1.716 | B5 | H5 | 1.120 | C16B | H16C | 1.202 | B12 | H12 | 1.119 | N | C16B | 1.302 | C15 | H15C | 0.981 |
| B4 | B8 | 1.740 | B5 | B6 | 1.770 | C16B | H16D | 0.983 | C13 | H13A | 0.979 | N | C17A | 1.478 | | | |

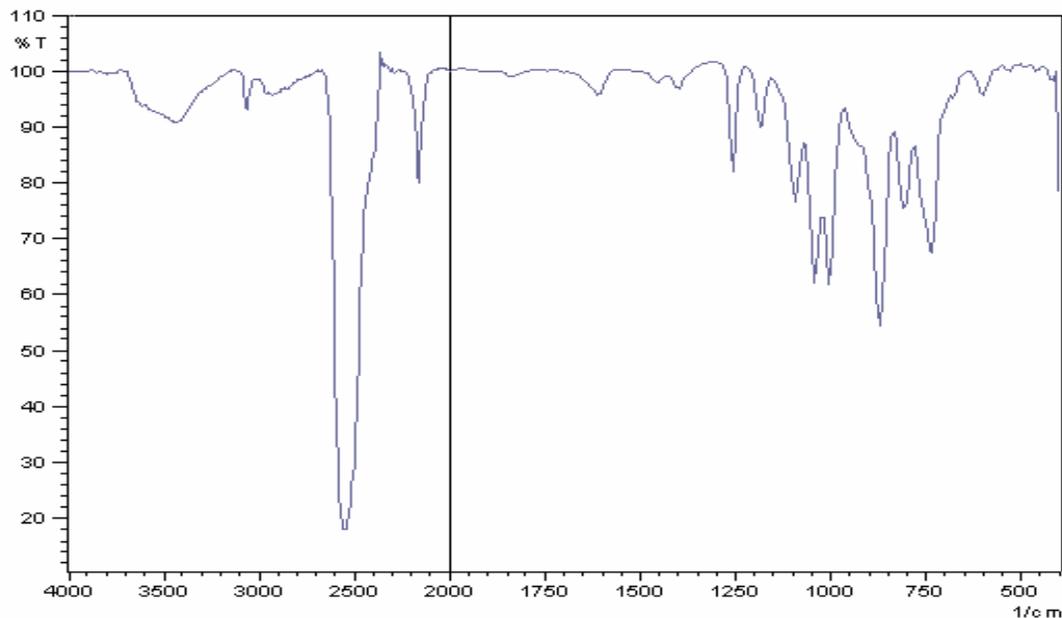
Ángulos de enlace (°).

| | | | | | | | | | | | |
|----|-----|----|-----------|-----|-----|-----|----------|-----|----|-----|----------|
| C1 | Co3 | C1 | 85.2(4) | B4 | Co3 | Si | 75.4(3) | B5 | B4 | B8 | 113.4(8) |
| C1 | Co3 | C2 | 48.0(3) | B7 | Co3 | Si | 122.0(3) | C1 | B4 | Co3 | 64.7(4) |
| C1 | Co3 | C2 | 106.8(3) | B7 | Co3 | Si | 122.0(3) | B9 | B4 | Co3 | 122.2(7) |
| C1 | Co3 | C2 | 106.8(3) | B8 | Co3 | Si | 122.7(3) | B5 | B4 | Co3 | 120.9(6) |
| C1 | Co3 | C2 | 48.0(3) | B8 | Co3 | Si | 122.7(3) | B8 | B4 | Co3 | 66.6(5) |
| C2 | Co3 | C2 | 90.1(5) | C14 | Si | C13 | 114.6(6) | C1 | B4 | H4 | 123.6 |
| C1 | Co3 | B4 | 48.2(3) | C14 | Si | C1 | 112.4(3) | B9 | B4 | H4 | 117.8 |
| C1 | Co3 | B4 | 106.3(3) | C13 | Si | C1 | 111.0(4) | B5 | B4 | H4 | 117.2 |
| C2 | Co3 | B4 | 82.7(3) | C14 | Si | C1 | 112.4(3) | B8 | B4 | H4 | 119.6 |
| C2 | Co3 | B4 | 149.9(3) | C13 | Si | C1 | 111.0(4) | Co3 | B4 | H4 | 109.7 |
| C1 | Co3 | B4 | 106.3(3) | C1 | Si | C1 | 93.7(4) | C1 | B5 | B4 | 58.8(6) |
| C1 | Co3 | B4 | 48.2(3) | C14 | Si | Co3 | 122.9(4) | C1 | B5 | B9 | 104.3(9) |
| C2 | Co3 | B4 | 149.9(3) | C13 | Si | Co3 | 122.5(5) | B4 | B5 | B9 | 57.9(7) |
| C2 | Co3 | B4 | 82.7(3) | C1 | Si | Co3 | 46.9(2) | C1 | B5 | B10 | 105.1(8) |
| B4 | Co3 | B4 | 88.9(5) | C1 | Si | Co3 | 46.9(2) | B4 | B5 | B10 | 105.9(8) |
| C1 | Co3 | B7 | 152.8(4) | C2 | C1 | B4 | 109.5(5) | B9 | B5 | B10 | 60.3(8) |
| C1 | Co3 | B7 | 84.3(4) | C2 | C1 | B5 | 112.1(6) | C1 | B5 | B6 | 59.4(5) |
| C2 | Co3 | B7 | 112.2(4) | B4 | C1 | B5 | 61.1(5) | B4 | B5 | B6 | 107.6(8) |
| C2 | Co3 | B7 | 49.0(4) | C2 | C1 | B6 | 62.7(5) | B9 | B5 | B6 | 108.3(8) |
| B4 | Co3 | B7 | 158.9(4) | B4 | C1 | B6 | 111.8(6) | B10 | B5 | B6 | 60.0(7) |
| B4 | Co3 | B7 | 84.8(4) | B5 | C1 | B6 | 62.3(5) | C1 | B5 | H5 | 124.2 |
| C1 | Co3 | B7 | 84.3(4) | C2 | C1 | Si | 114.4(5) | B4 | B5 | H5 | 123 |
| C1 | Co3 | B7 | 152.8(4) | B4 | C1 | Si | 116.1(5) | B9 | B5 | H5 | 122.8 |
| C2 | Co3 | B7 | 49.0(4) | B5 | C1 | Si | 130.3(5) | B10 | B5 | H5 | 122.7 |
| C2 | Co3 | B7 | 112.2(4) | B6 | C1 | Si | 128.7(5) | B6 | B5 | H5 | 121 |
| B4 | Co3 | B7 | 84.8(4) | C2 | C1 | Co3 | 66.6(4) | C1 | B6 | C2 | 57.1(4) |
| B4 | Co3 | B7 | 158.9(4) | B4 | C1 | Co3 | 67.1(4) | C1 | B6 | B10 | 104.3(7) |
| B7 | Co3 | B7 | 93.8(7) | B5 | C1 | Co3 | 123.9(5) | C2 | B6 | B10 | 104.4(8) |
| C1 | Co3 | B8 | 152.5(4) | B6 | C1 | Co3 | 125.0(5) | C1 | B6 | B11 | 103.5(7) |
| C1 | Co3 | B8 | 84.2(4) | Si | C1 | Co3 | 90.5(3) | C2 | B6 | B11 | 57.9(6) |
| C2 | Co3 | B8 | 159.2(4) | C1 | C2 | B11 | 108.7(7) | B10 | B6 | B11 | 59.8(7) |
| C2 | Co3 | B8 | 84.4(4) | C1 | C2 | B7 | 110.2(6) | C1 | B6 | B5 | 58.3(5) |
| B4 | Co3 | B8 | 111.5(4) | B11 | C2 | B7 | 63.4(6) | C2 | B6 | B5 | 104.4(7) |
| B4 | Co3 | B8 | 49.1(4) | C1 | C2 | B6 | 60.3(5) | B10 | B6 | B5 | 60.1(7) |
| B7 | Co3 | B8 | 50.3(5) | B11 | C2 | B6 | 61.4(6) | B11 | B6 | B5 | 107.2(7) |
| B7 | Co3 | B8 | 115.2(5) | B7 | C2 | B6 | 114.0(7) | C1 | B6 | H6 | 125.1 |
| C1 | Co3 | B8 | 84.2(4) | C1 | C2 | Co3 | 65.4(4) | C2 | B6 | H6 | 124.7 |
| C1 | Co3 | B8 | 152.5(4) | B11 | C2 | Co3 | 123.5(6) | B10 | B6 | H6 | 123 |
| C2 | Co3 | B8 | 84.4(4) | B7 | C2 | Co3 | 67.1(5) | B11 | B6 | H6 | 122.9 |
| C2 | Co3 | B8 | 159.2(4) | B6 | C2 | Co3 | 121.7(5) | B5 | B6 | H6 | 122.3 |
| B4 | Co3 | B8 | 49.1(4) | C1 | C2 | H2 | 123.3 | C2 | B7 | B8 | 105.5(8) |
| B4 | Co3 | B8 | 111.5(4) | B11 | C2 | H2 | 117.7 | C2 | B7 | B11 | 57.9(6) |
| B7 | Co3 | B8 | 115.2(5) | B7 | C2 | H2 | 118.6 | B8 | B7 | B11 | 106.8(9) |
| B7 | Co3 | B8 | 50.3(5) | B6 | C2 | H2 | 117.3 | C2 | B7 | B12 | 103.9(9) |
| B8 | Co3 | B8 | 93.6(7) | Co3 | C2 | H2 | 108.7 | B8 | B7 | B12 | 59.3(7) |
| C1 | Co3 | Si | 42.62(19) | C1 | B4 | B9 | 108.8(8) | B11 | B7 | B12 | 59.2(8) |
| C1 | Co3 | Si | 42.62(19) | C1 | B4 | B5 | 60.2(5) | C2 | B7 | Co3 | 64.0(5) |
| C2 | Co3 | Si | 74.5(2) | B9 | B4 | B5 | 62.2(7) | B8 | B7 | Co3 | 65.0(6) |

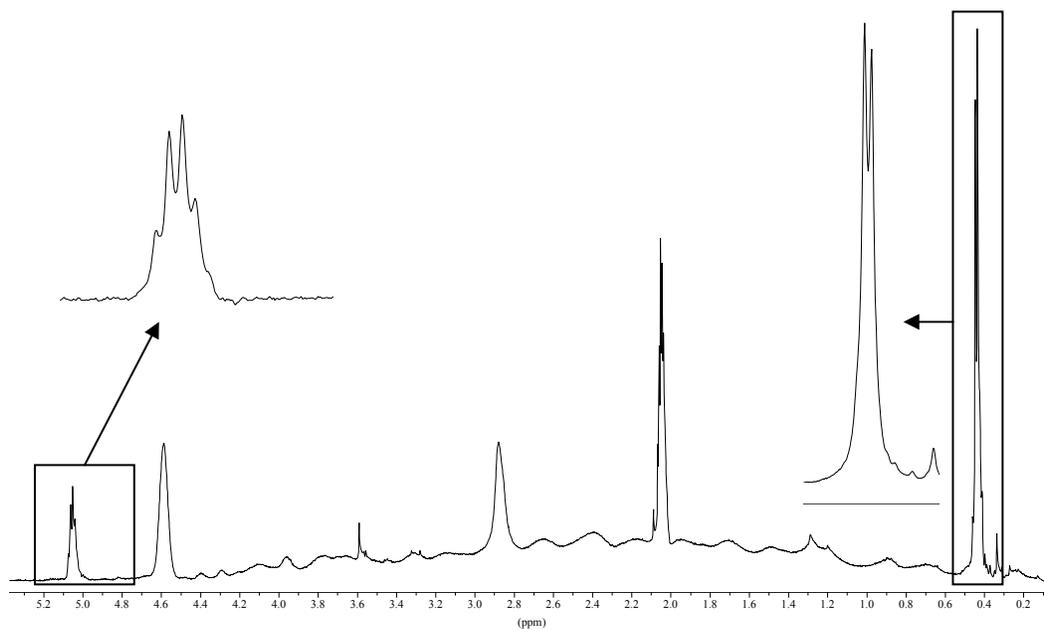
| | | | | | | | | | | | |
|-----|-----|-----|-----------|------|-----|------|-----------|------|------|------|-----------|
| C2 | Co3 | Si | 74.5(2) | C1 | B4 | B8 | 109.0(7) | B11 | B7 | Co3 | 116.0(7) |
| B4 | Co3 | Si | 75.4(3) | B9 | B4 | B8 | 62.3(7) | B12 | B7 | Co3 | 116.5(8) |
| C2 | B7 | H7 | 125.1 | C2 | B11 | B10 | 106.8(9) | C15 | N | C17B | 95.1(9) |
| B8 | B7 | H7 | 122.8 | C2 | B11 | B6 | 60.7(6) | C15 | N | C17B | 95.1(9) |
| B11 | B7 | H7 | 121.2 | B10 | B11 | B6 | 60.2(7) | C16B | N | C16A | 34.7(19) |
| B12 | B7 | H7 | 121.7 | C2 | B11 | B12 | 105.2(9) | C17A | N | C16A | 102.0(14) |
| Co3 | B7 | H7 | 112.6 | B10 | B11 | B12 | 60.0(8) | C15 | N | C16A | 100.9(8) |
| B4 | B8 | B9 | 57.2(7) | B6 | B11 | B12 | 108.3(9) | C15 | N | C16A | 100.9(8) |
| B9 | B8 | B12 | 59.4(8) | B10 | B11 | B7 | 108.9(9) | N | C15 | H15A | 109.5 |
| B4 | B8 | B7 | 105.8(8) | B6 | B11 | B7 | 109.6(9) | N | C15 | H15B | 109.5 |
| B9 | B8 | B7 | 107.5(9) | B12 | B11 | B7 | 60.1(8) | H15A | C15 | H15B | 109.5 |
| B12 | B8 | B7 | 60.4(8) | C2 | B11 | H11 | 123.5 | N | C15 | H15C | 109.5 |
| B4 | B8 | Co3 | 64.3(5) | B10 | B11 | H11 | 121.6 | H15A | C15 | H15C | 109.5 |
| B9 | B8 | Co3 | 115.6(8) | B6 | B11 | H11 | 120.5 | H15B | C15 | H15C | 109.5 |
| B12 | B8 | Co3 | 117.1(8) | B12 | B11 | H11 | 122.6 | N | C16A | H16A | 109.5 |
| B7 | B8 | Co3 | 64.7(6) | B7 | B11 | H11 | 121 | N | C16A | H16B | 109.5 |
| B4 | B8 | H8 | 125.3 | B9 | B12 | B10 | 60.3(8) | H16A | C16A | H16B | 109.5 |
| B9 | B8 | H8 | 121.3 | B9 | B12 | B11 | 107.4(11) | N | C16A | H16C | 109.5 |
| B7 | B8 | H8 | 122.2 | B9 | B12 | B8 | 60.2(8) | H16B | C16A | H16C | 109.5 |
| Co3 | B8 | H8 | 112.6 | B10 | B12 | B8 | 109.5(11) | N | C16B | H16D | 109.5 |
| B4 | B9 | B5 | 59.9(7) | B11 | B12 | B8 | 108.9(11) | N | C16B | H16E | 109.5 |
| B4 | B9 | B12 | 107.3(11) | B9 | B12 | B7 | 108.2(11) | H16D | C16B | H16E | 109.5 |
| B5 | B9 | B12 | 108.7(10) | B10 | B12 | B7 | 109.2(11) | N | C16B | H16F | 109.5 |
| B4 | B9 | B8 | 60.5(7) | B11 | B12 | B7 | 60.7(8) | H16D | C16B | H16F | 109.5 |
| B5 | B9 | B8 | 109.9(10) | B8 | B12 | B7 | 60.3(8) | H16E | C16B | H16F | 109.5 |
| B12 | B9 | B8 | 60.4(8) | B9 | B12 | H12 | 122.1 | N | C17A | H17A | 109.5 |
| B4 | B9 | B10 | 107.6(10) | B10 | B12 | H12 | 120.9 | N | C17A | H17B | 109.5 |
| B5 | B9 | B10 | 60.4(8) | B11 | B12 | H12 | 121.8 | H17A | C17A | H17B | 109.5 |
| B12 | B9 | B10 | 60.3(8) | B8 | B12 | H12 | 120.9 | N | C17A | H17C | 109.5 |
| B8 | B9 | B10 | 109.6(10) | B7 | B12 | H12 | 121.1 | H17A | C17A | H17C | 109.5 |
| B4 | B9 | H9 | 122.4 | Si | C13 | H13A | 109.5 | H17B | C17A | H17C | 109.5 |
| B5 | B9 | H9 | 120.8 | Si | C13 | H13B | 109.5 | N | C17B | H17D | 109.5 |
| B12 | B9 | H9 | 121.8 | H13A | C13 | H13B | 109.5 | N | C17B | H17E | 109.5 |
| B8 | B9 | H9 | 120.3 | Si | C13 | H13C | 109.5 | H17D | C17B | H17E | 109.5 |
| B10 | B9 | H9 | 121.3 | H13A | C13 | H13C | 109.5 | N | C17B | H17F | 109.5 |
| B6 | B10 | B11 | 60.0(7) | H13B | C13 | H13C | 109.5 | H17D | C17B | H17F | 109.5 |
| B6 | B10 | B12 | 108.4(11) | Si | C14 | H14A | 109.5 | H17E | C17B | H17F | 109.5 |
| B11 | B10 | B12 | 60.3(8) | Si | C14 | H14B | 109.5 | | | | |
| B6 | B10 | B5 | 59.9(7) | H14A | C14 | H14B | 109.5 | | | | |
| B11 | B10 | B5 | 107.2(11) | Si | C14 | H14C | 109.5 | | | | |
| B12 | B10 | B5 | 107.1(11) | H14A | C14 | H14C | 109.5 | | | | |
| B6 | B10 | B9 | 107.4(11) | H14B | C14 | H14C | 109.5 | | | | |
| B11 | B10 | B9 | 107.1(11) | C16B | N | C17A | 67(2) | | | | |
| B12 | B10 | B9 | 59.4(8) | C16B | N | C15 | 116.7(10) | | | | |
| B5 | B10 | B9 | 59.3(8) | C17A | N | C15 | 117.7(8) | | | | |
| B6 | B10 | H10 | 121.5 | C16B | N | C15 | 116.7(10) | | | | |
| B11 | B10 | H10 | 122 | C17A | N | C15 | 117.7(7) | | | | |
| B12 | B10 | H10 | 121.7 | C15 | N | C15 | 113.3(12) | | | | |
| B5 | B10 | H10 | 122.4 | C16B | N | C17B | 116(2) | | | | |

7.2.3 Cs[1,1'- μ -SiH(CH₃)-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] Cs(5)

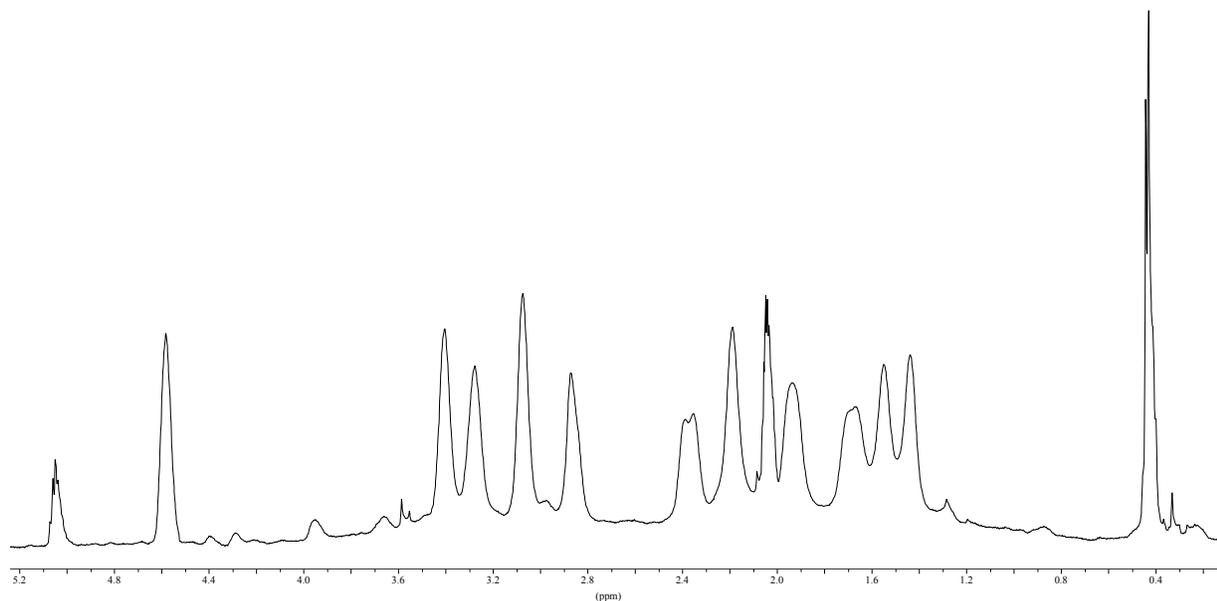
IR (KBr) Cs(5) ν (cm⁻¹): 3063 (pI, ν (C-H)_{clúster}), 2962 (pI, ν (C-H)_{alquil}), 2554 (mI, ν (B-H)), 2160 (I, ν (Si-H)), 1257 (I, δ (Si-CH₃)), 872 (I, γ (Si-CH₃)), 810 (I, γ (Si-H)).



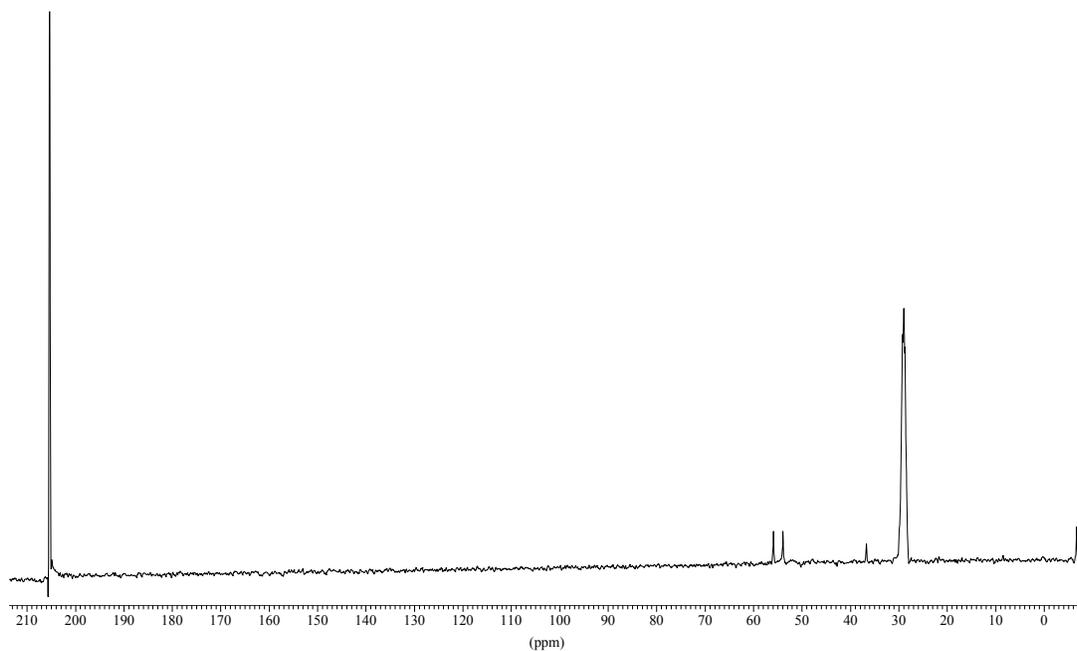
¹H-RMN Cs(5) (CD₃COCD₃, 300 MHz, TMS) δ (ppm): 5.06 (q, 1H, ³J(H,H)=3.4 Hz, Si-H), 4.59 (s(a), 2H, C_{clúster}-H), 0.44 (d, 3H, ³J(H,H)= 3.4 Hz, Si-CH₃).



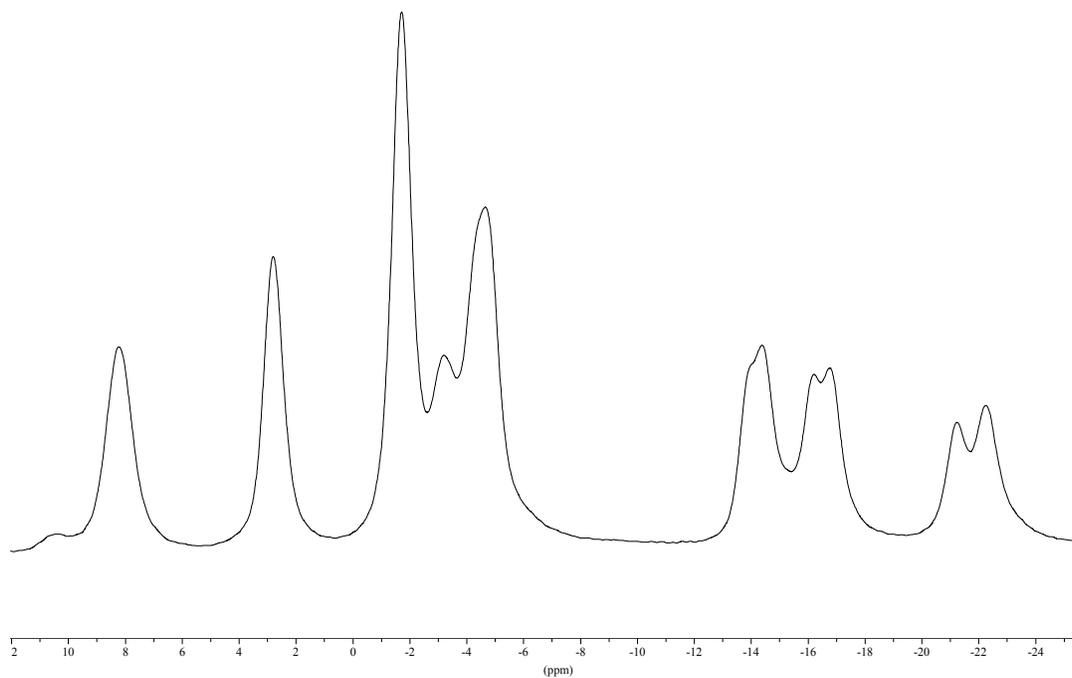
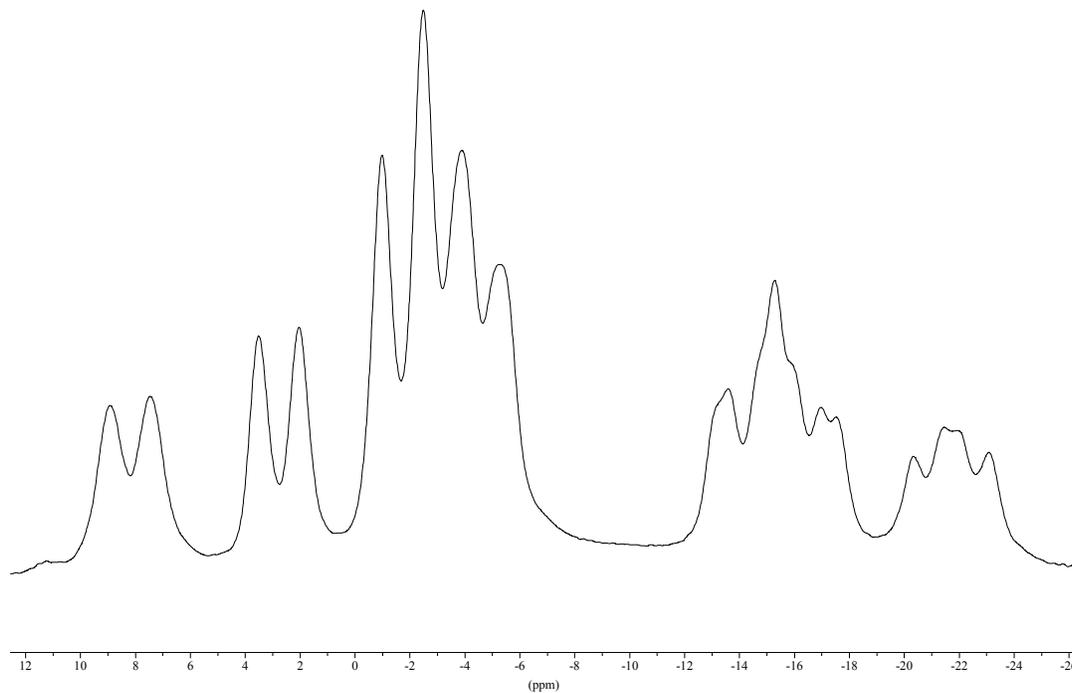
$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN Cs(5) (CD_3COCD_3 , 300 MHz, TMS) δ (ppm): 5.06 (q, 1H, $^3\text{J}(\text{H,H})=3.4$ Hz, Si-H), 4.59 (s(a), 2H, $\text{C}_{\text{clúster-H}}$), 3.40 (s(a), 2H, B-H), 3.28 (s(a), 2H, B-H), 3.08 (s(a), 2H, B-H), 2.39 (s(a), 1H, B-H), 2.35 (s(a), 1H, B-H), 2.19 (s(a), 2H, B-H), 1.94 (s(a), 2H, B-H), 1.70 (s(a), 1H, B-H), 1.67 (s(a), 1H, B-H), 1.55 (s(a), 2H, B-H), 1.44 (s(a), 2H, B-H), 0.44 (d, 3H, $^3\text{J}(\text{H,H})=3.4$ Hz, Si- CH_3).



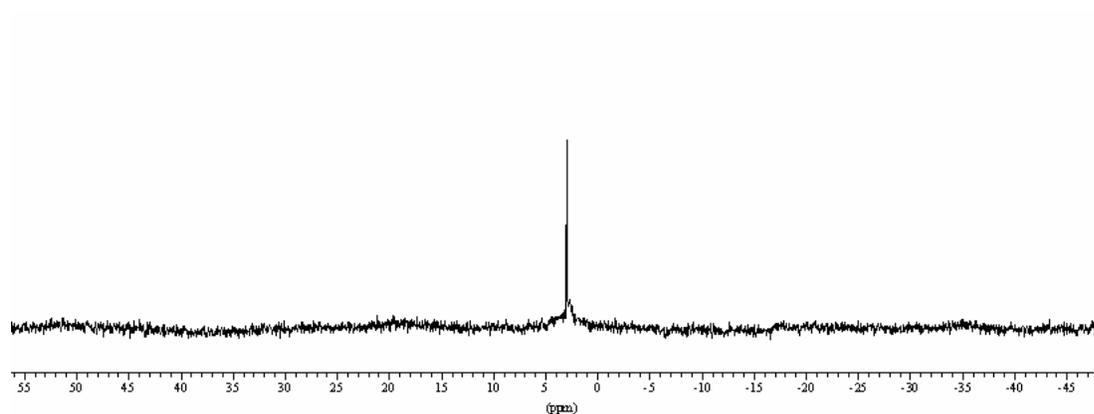
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN Cs(5) (CD_3COCD_3 , 75 MHz, TMS) δ (ppm): 55.86 ($\text{C}_{\text{clúster-H}}$), 53.89 ($\text{C}_{\text{clúster-H}}$), 36.67 ($\text{C}_{\text{clúster-Si}}$), -6.76 (Si- CH_3).



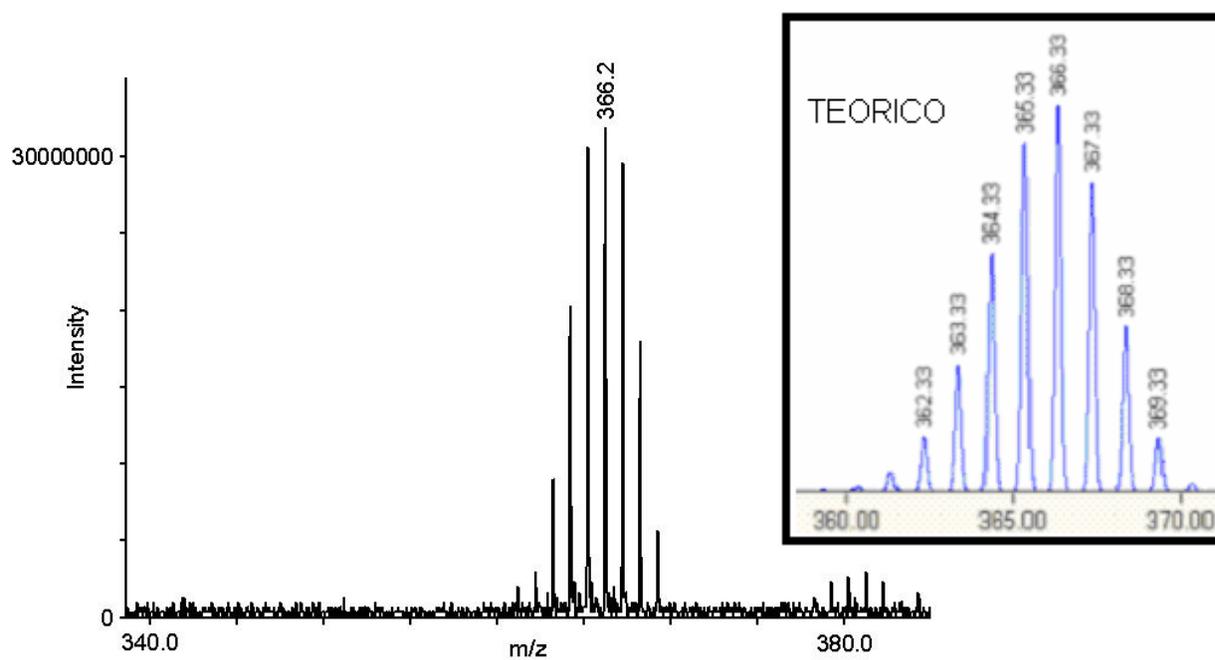
^{11}B -RMN Cs(5) (CD_3COCD_3 , 96 MHz, $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$) δ (ppm): 8.20 (d, 2B, $^1\text{J}(\text{B,H})= 140$ Hz), 2.80 (d, 2B, $^1\text{J}(\text{B,H})= 141$ Hz), -1.72 (d, 4B, $^1\text{J}(\text{B,H})= 143$ Hz), -3.20 (d, 1B, $^1\text{J}(\text{B,H})= 131$ Hz), -4.63 (d, 3B, $^1\text{J}(\text{B,H})= 131$ Hz), -14.37 (d, 2B, $^1\text{J}(\text{B,H})= 162$ Hz), -16.13 (d, 2B, $^1\text{J}(\text{B,H})= 162$ Hz), -20.23 (d, 1B, $^1\text{J}(\text{B,H})= 108$ Hz), -22.24 (d, 1B, $^1\text{J}(\text{B,H})= 105$ Hz).



^{29}Si -RMN Cs(5) (CD_3COCD_3 , 59.6 MHz, TMS) $\delta(\text{ppm})$: 2.94 $>\text{Si}(\text{H})\text{-CH}_3$

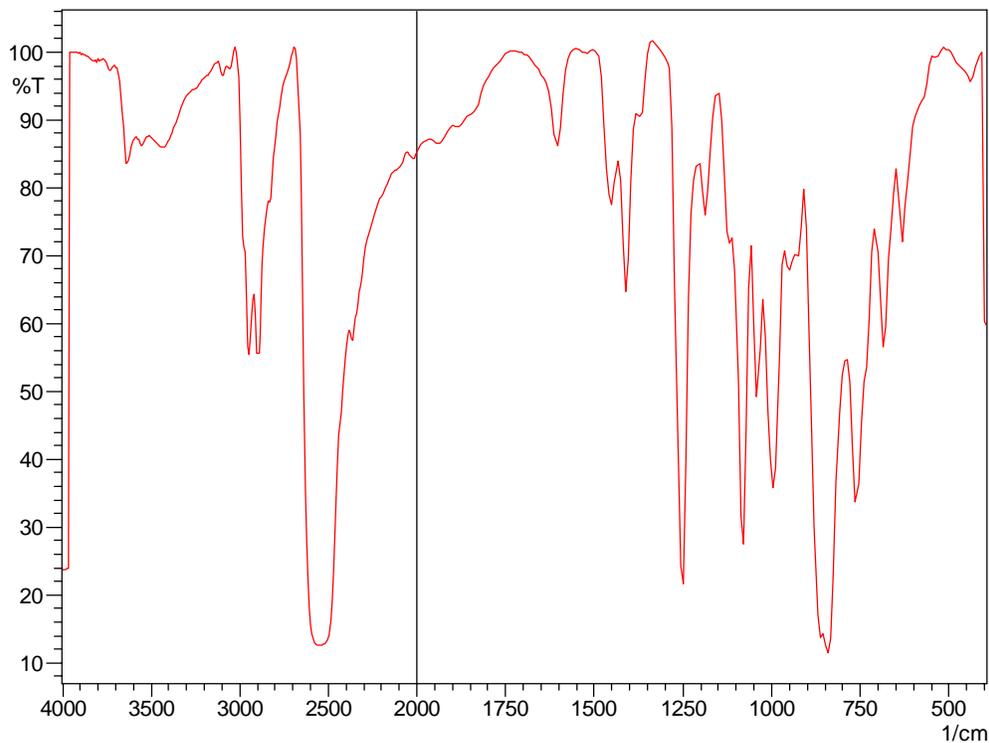


EM (MALDI-TOF) Cs(5) (m/z): Calculado: 366.33. Experimental: 366.2

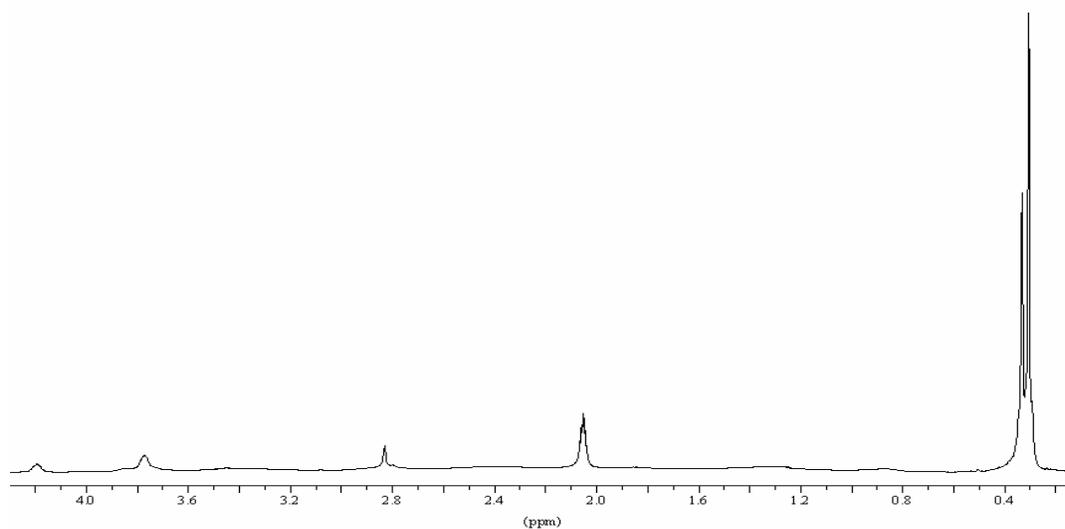


7.2.4 Cs[1,1'-Si(CH₃)₃-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] Cs(6)

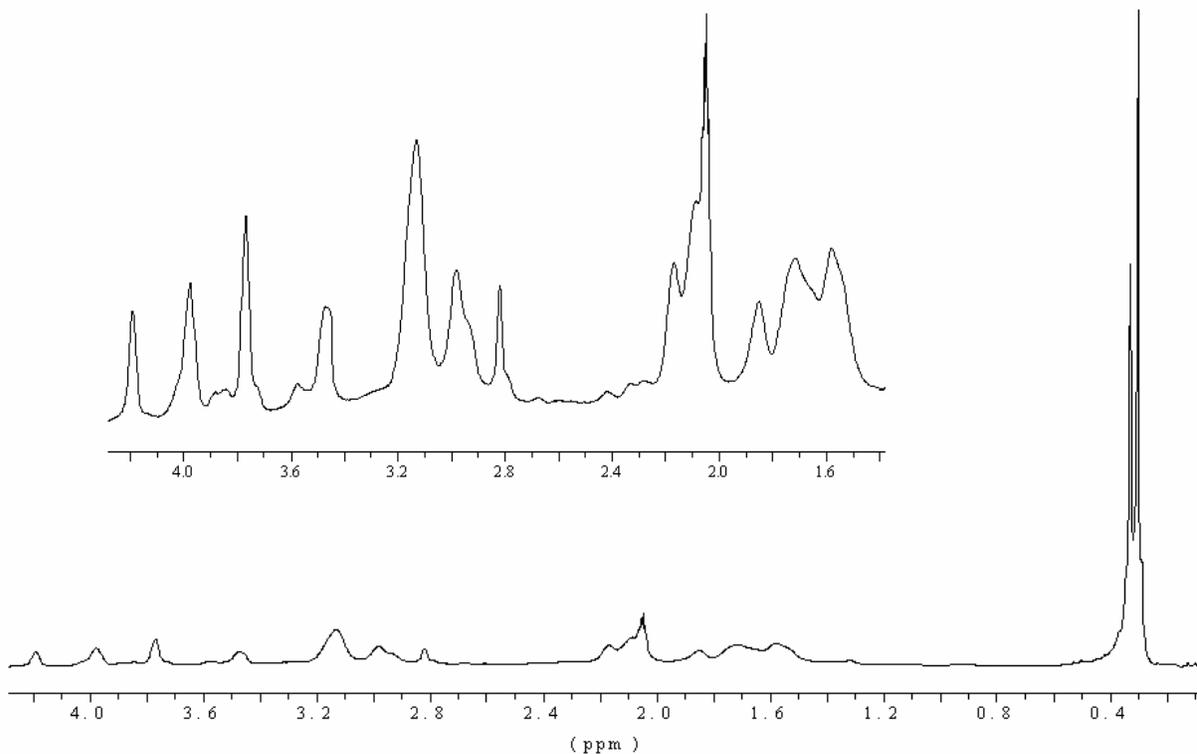
IR (KBr) Cs(6) ν (cm⁻¹): 3055 (pI, ν (C-H)_{clúster}), 2947, 2893 (I, ν (C-H)_{alquil}), 2561 (mI, ν (B-H)), 1250 (I, δ (Si-CH₃)), 841 (mI, γ (Si-CH₃)).



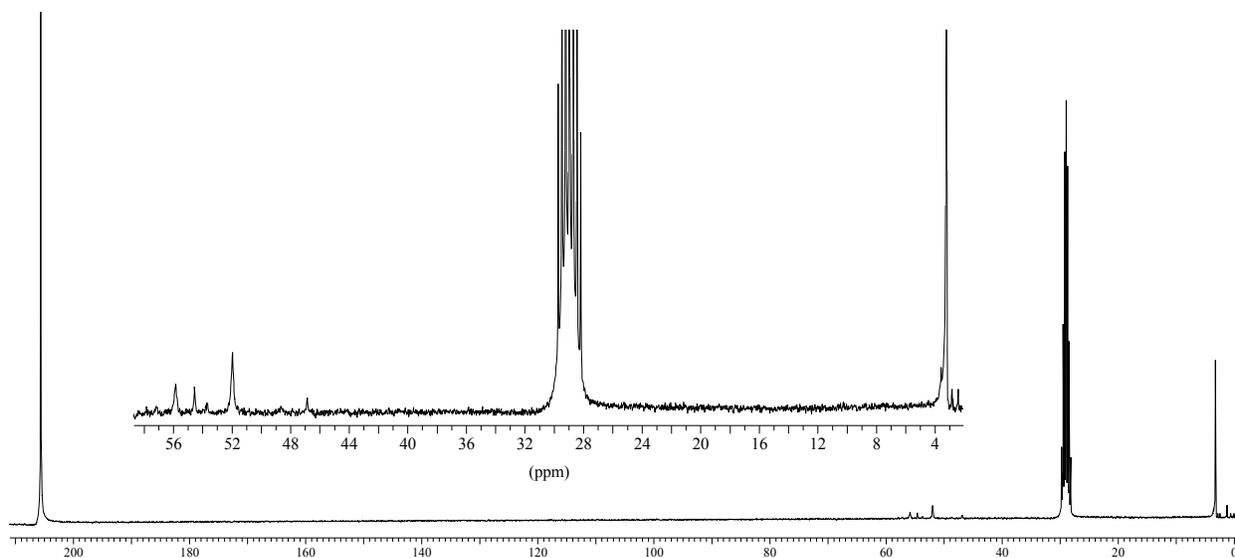
¹H-RMN Cs(6) (CD₃COCD₃, 300 MHz, TMS) δ (ppm): 4.19 (s(a), 0.66H, C_{clúster}-H), 3.77 (s(a), 1.33H, C_{clúster}-H), 0.33 (s, 6H, Si-CH₃), 0.30 (s, 12H, Si-CH₃).



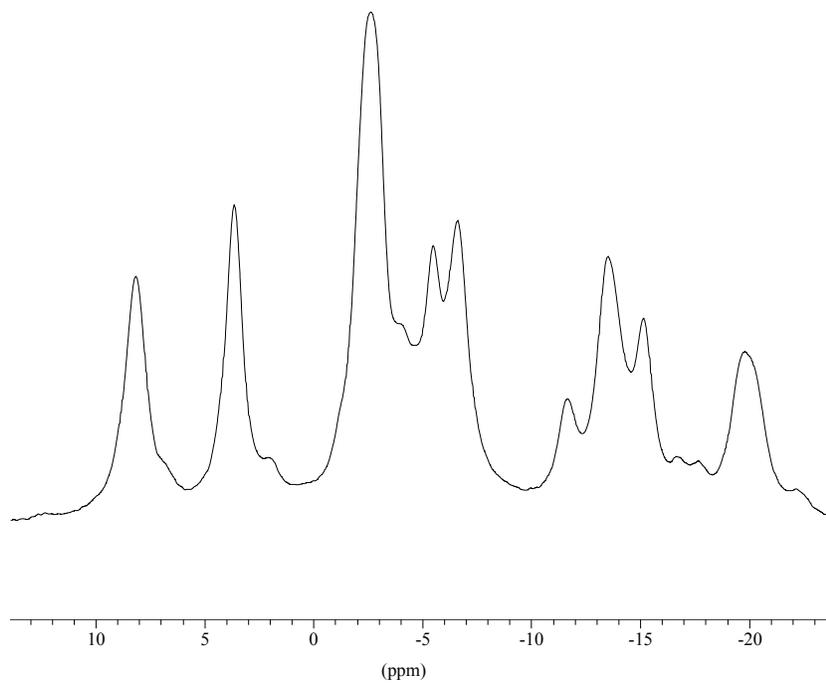
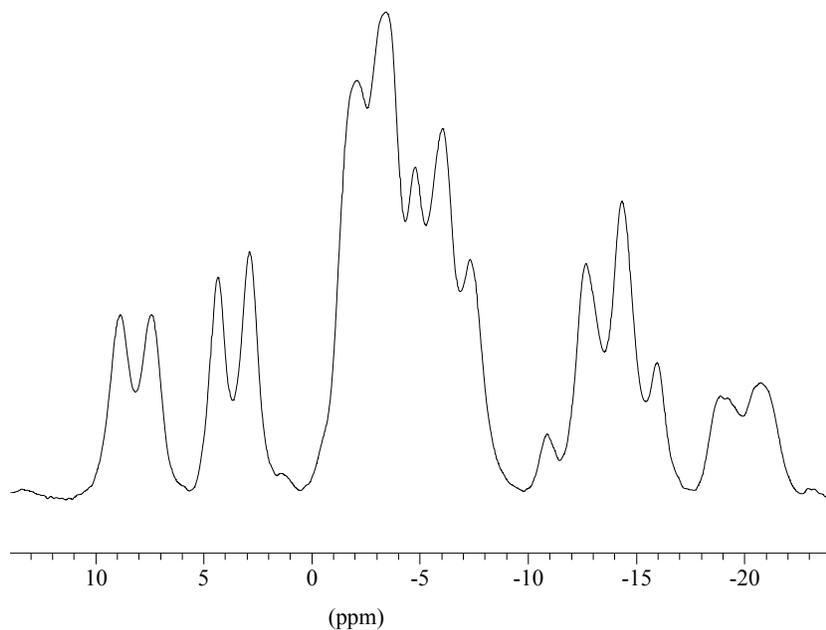
$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN Cs(6) (CD_3COCD_3 , 300 MHz, TMS) $\delta(\text{ppm})$: 4.19 (s(a), 0.66H, $\text{C}_{\text{clúster-H}}$), 3.98 (s(a), 1.33H, B-H), 3.77 (s(a), 1.33H, $\text{C}_{\text{clúster-H}}$), 3.46 (s(a), 0.66H, B-H), 3.13 (s(a), 3.4H, B-H), 2.98 (s(a), 1.5H, B-H), 2.16 (s(a), 1.65 H, B-H), 2.08 (s(a), 3.33 H, B-H), 1.85 (s(a), 1H, B-H), 1.72 (s(a), 2.5H, B-H), 1.58 (s(a), 2.5H, B-H), 0.33 (s, 6H, Si- CH_3), 0.30 (s, 12H, Si- CH_3).



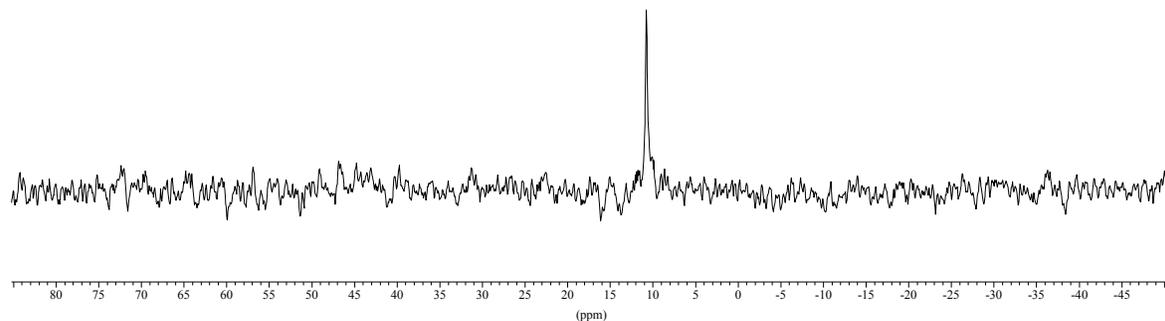
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN Cs(6) (CD_3COCD_3 , 75 MHz, TMS) $\delta(\text{ppm})$: 55.84 (s, $\text{C}_{\text{clúster-H}}$), 54.56 (s, $\text{C}_{\text{clúster-H}}$), 51.96 (s, $\text{C}_{\text{clúster-H}}$), 46.85 (s, $\text{C}_{\text{clúster-Si}}$), 3.20 (s, Si- CH_3).



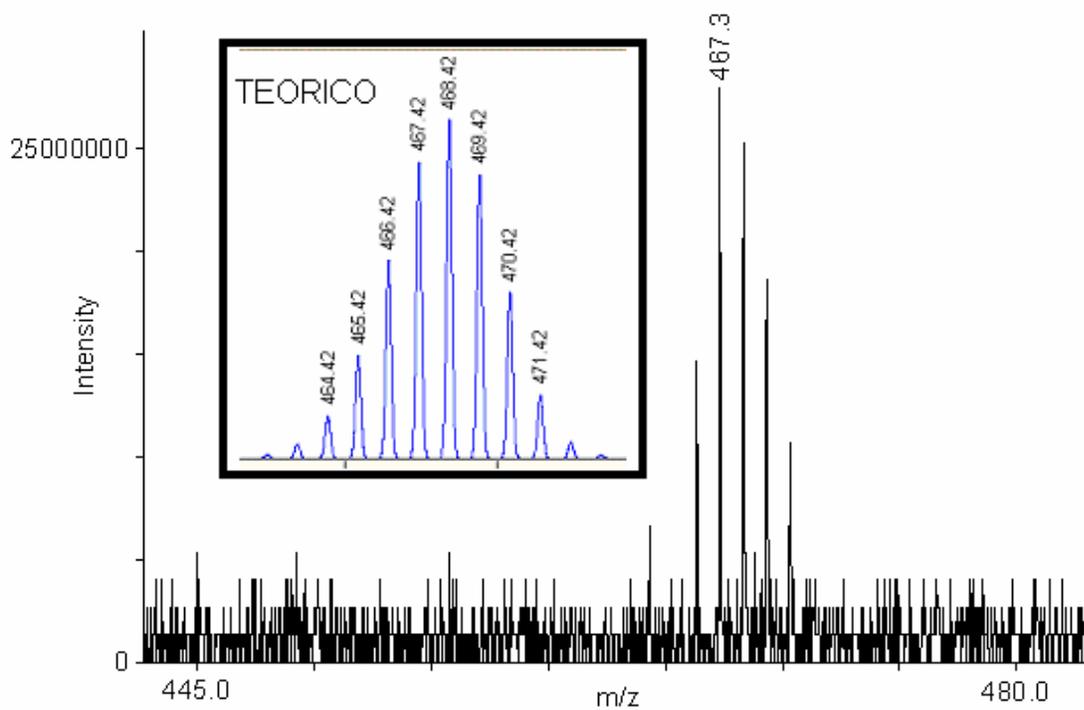
^{11}B -RMN Cs(6) (CD_3COCD_3 , 96 MHz, $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$) δ (ppm): 8.25 (d, 2B, $^1\text{J}(\text{B,H})= 140$ Hz), 3.71 (d, 2B, $^1\text{J}(\text{B,H})= 141$ Hz), -2.45 (d, 4B, $^1\text{J}(\text{B,H})= 126$ Hz), -5.44 (d, 2B, $^1\text{J}(\text{B,H})= 119$ Hz), -6.52 (d, 2B, $^1\text{J}(\text{B,H})= 123$ Hz), -11.59 (d, 1B, $^1\text{J}(\text{B,H})= 172$ Hz), -13.42 (d, 2B, $^1\text{J}(\text{B,H})= 158$ Hz), -15.09 (d, 1B, $^1\text{J}(\text{B,H})= 156$ Hz), -19.66 (d, 2B, $^1\text{J}(\text{B,H})= 177$ Hz).



^{29}Si -RMN Cs(6) (CD_3COCD_3 , 59.6 MHz, TMS) $\delta(\text{ppm})$: 10.75 -Si-(CH_3)₃

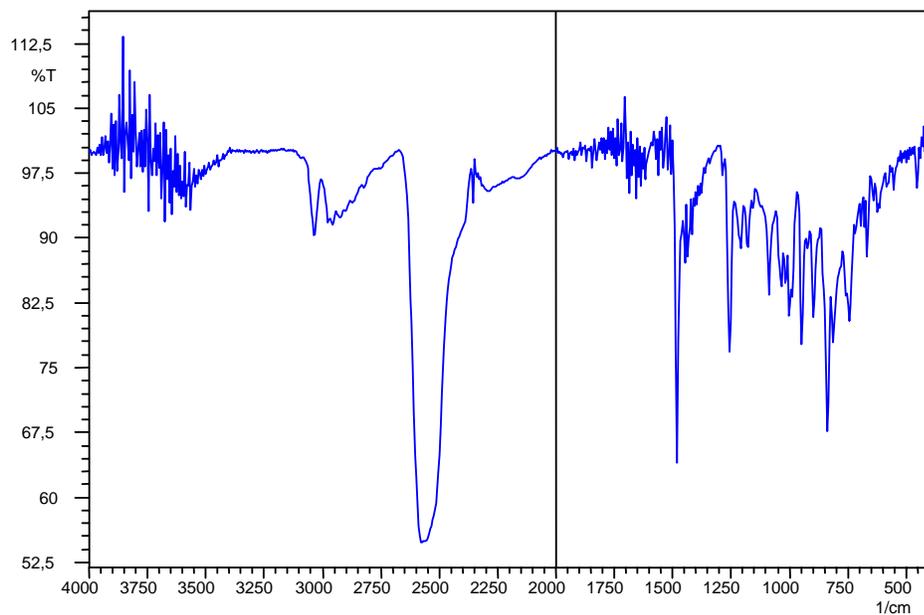


EM (MALDI-TOF) Cs(6) (m/z): Calculado: 468.42 Experimental: 467.3

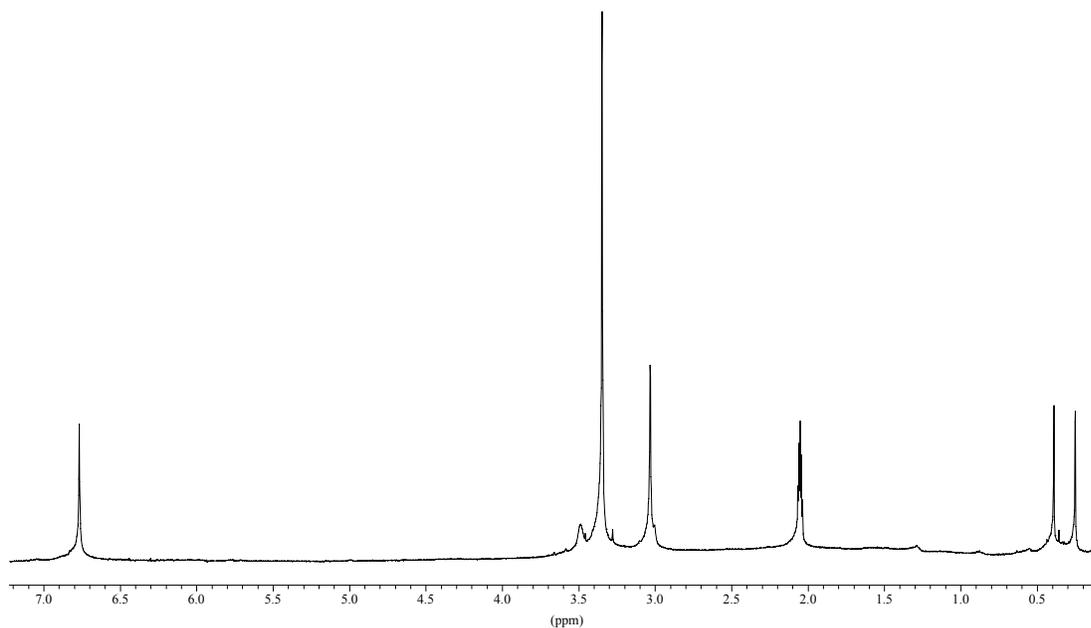


7.2.5 $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][8,8'\text{-}\mu\text{-(1'',2''-C}_6\text{H}_4)\text{-1,1'}\text{-}\mu\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-3,3'}\text{-Co(1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_9)_2]$ $[\text{N}(\text{CH}_3)_4](9)$

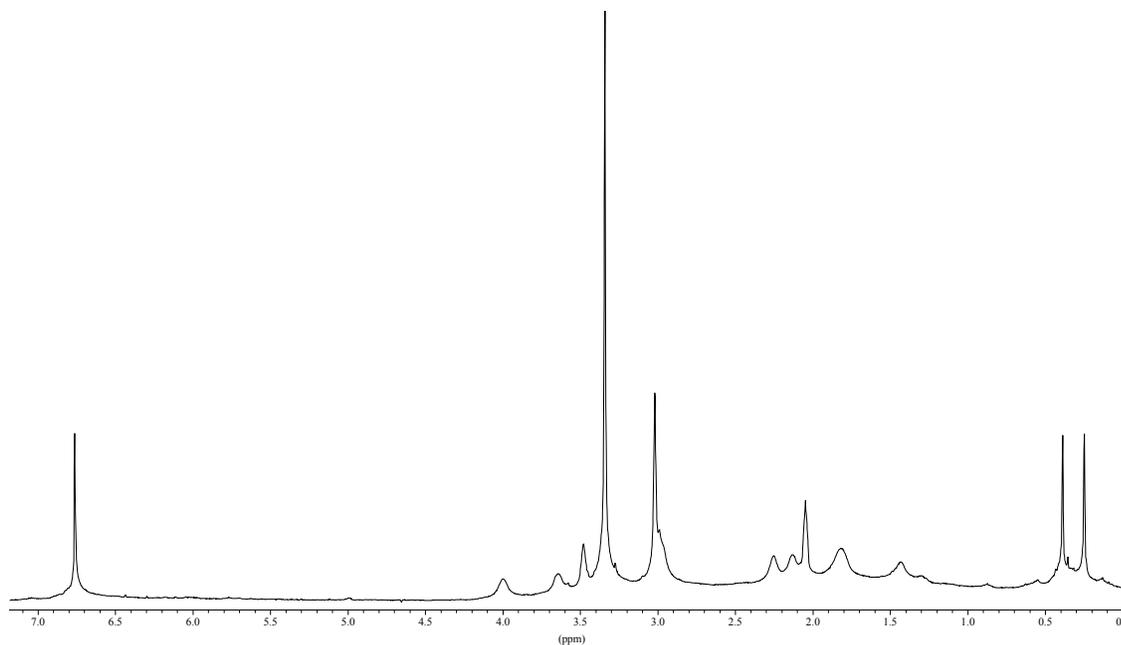
IR (KBr) $[\text{N}(\text{CH}_3)_4](9)$ ν (cm^{-1}): 3034 (pI, $\nu(\text{C-H})_{\text{cluster}}$), 2975 (pI, $\nu(\text{C-H})_{\text{aril}}$), 2954, 2923 (pI, $\nu(\text{C-H})_{\text{alquil}}$), 2561 (mI, $\nu(\text{B-H})$), 1481 (I, $\nu(\text{C-N})$), 1254 (I, $\delta(\text{Si-CH}_3)$), 833 (I, $\gamma(\text{Si-CH}_3)$).



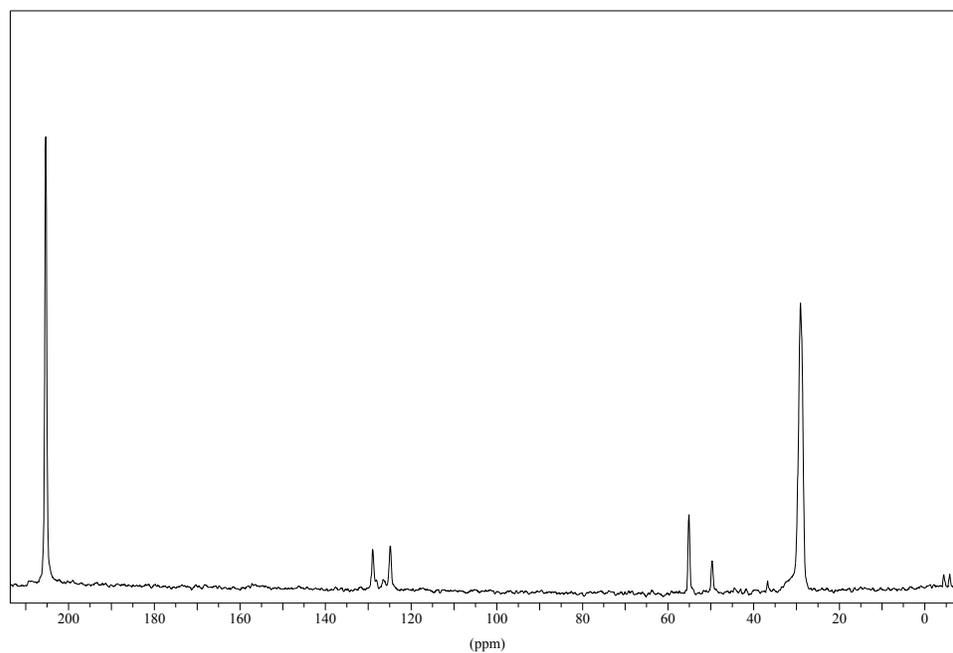
$^1\text{H-RMN} [\text{N}(\text{CH}_3)_4](9)$ (CD_3COCD_3 , 300 MHz, TMS) δ (ppm): 6.78 (s, 4H, C_6H_4), 3.48 (s(a), 2H, $\text{C}_{\text{cluster}}\text{H}$), 3.35 (s, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_4$), 0.39 (s, 3H, Si-CH_3), 0.25 (s, 3H, Si-CH_3).



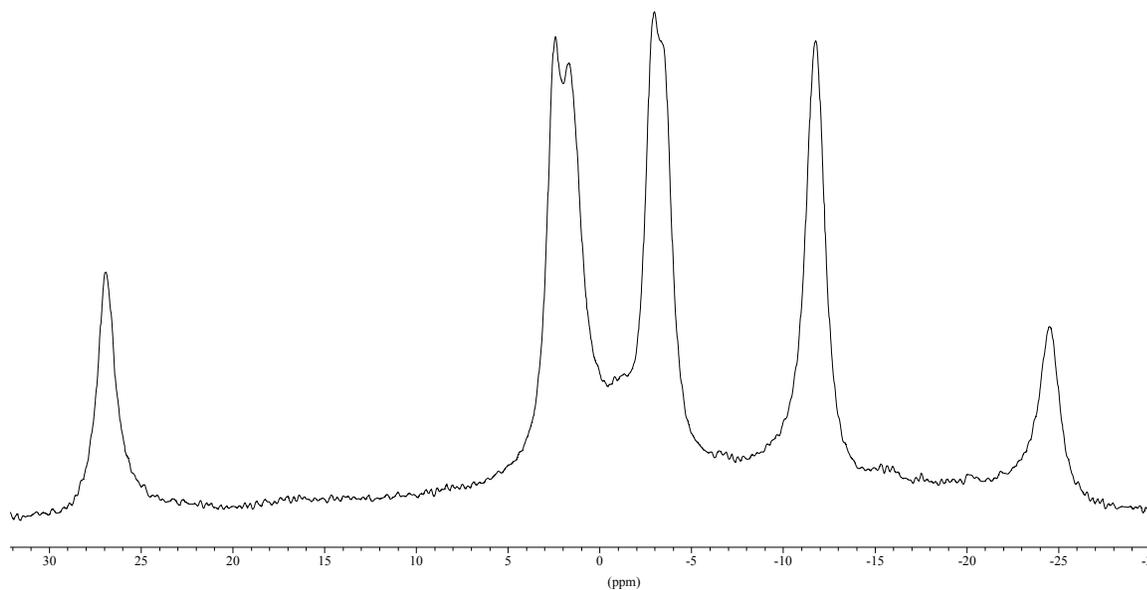
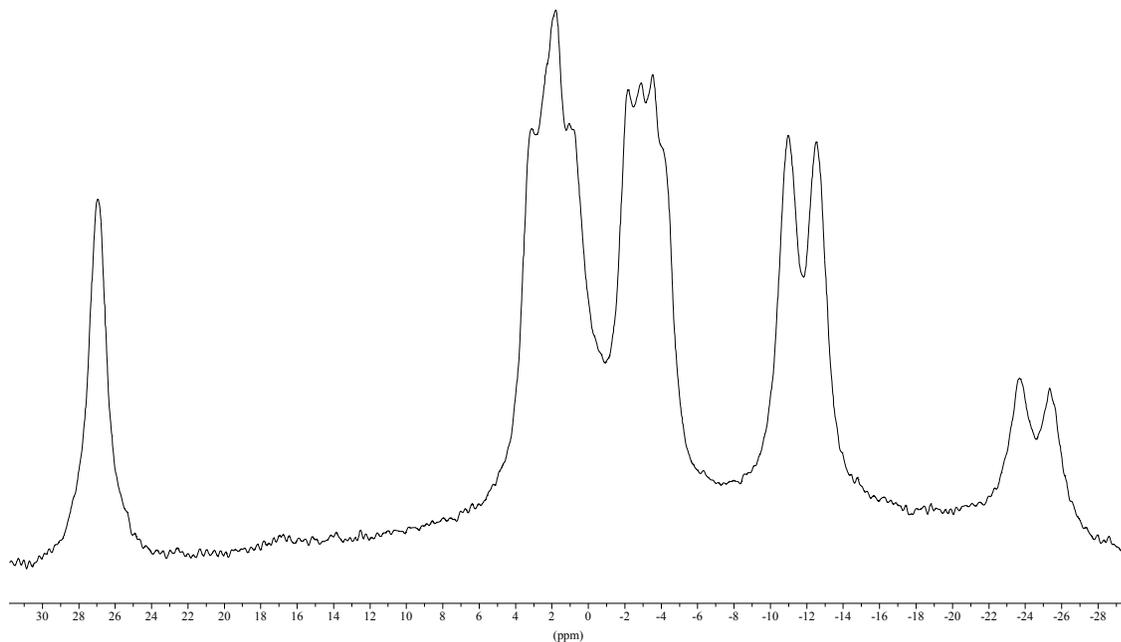
$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN [$\text{N}(\text{CH}_3)_4$](9) (CD_3COCD_3 , 300 MHz, TMS) δ (ppm): 6.78 (s, 4H, (C_6H_4)), 4.00 (s(a), 2H, B-H), 3.64 (s(a), 2H, B-H), 3.48 (s(a), 2H, $\text{C}_{\text{clúster}}\text{H}$), 3.35 (s, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_4$), 2.99 (s(a), 4H, B-H), 2.25 (s(a), 2H, B-H), 2.12 (s(a), 2H, B-H), 1.82 (s(a), 4H, B-H), 1.43 (s(a), 2H, B-H) 0.39 (s, 3H, Si- CH_3), 0.25 (s, 3H, Si- CH_3).



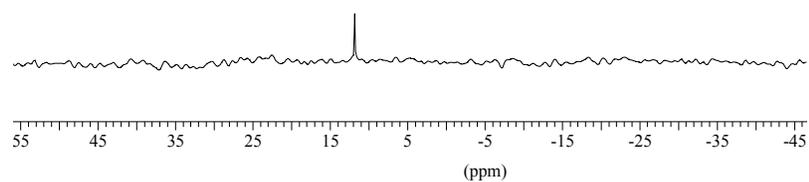
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN [$\text{N}(\text{CH}_3)_4$](9) (CD_3COCD_3 , 75 MHz, TMS) δ (ppm): 128.98 (s, (C_6H_4)), 124.83 (s, (C_6H_4)), 55.11 ($\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$), 49.67 (s, $\text{C}_{\text{clúster}}\text{-H}$), 36.73 (s, $\text{C}_{\text{clúster}}\text{-Si}$), -4.46 (s, Si- CH_3), -5.84 (s, Si- CH_3).



^{11}B -RMN [N(CH₃)₄](9) (CD₃COCD₃, 96 MHz, BF₃·Et₂O) δ (ppm): 25.93 (s, 2B, B(8,8')), 2.41 (d, 3B, $^1\text{J}(\text{B,H})= 131$ Hz), 1.69 (d, 3B, $^1\text{J}(\text{B,H})= 75$ Hz), -2.98 (d, 4B, $^1\text{J}(\text{B,H})= 131$ Hz), -11.76 (d, 4B, $^1\text{J}(\text{B,H})= 147$ Hz), -24.51 (d, 2B, $^1\text{J}(\text{B,H})= 161$ Hz).

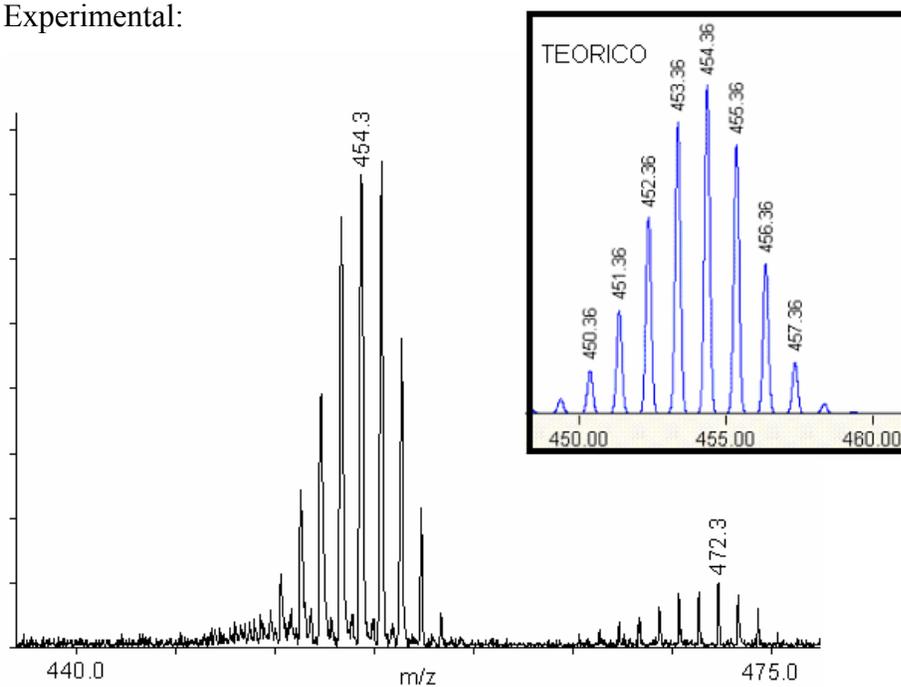


^{29}Si -RMN $[\text{N}(\text{CH}_3)_4](\mathbf{9})$ (CD_3COCD_3 , 59.6 MHz, TMS) $\delta(\text{ppm})$: 11.74 $>\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$



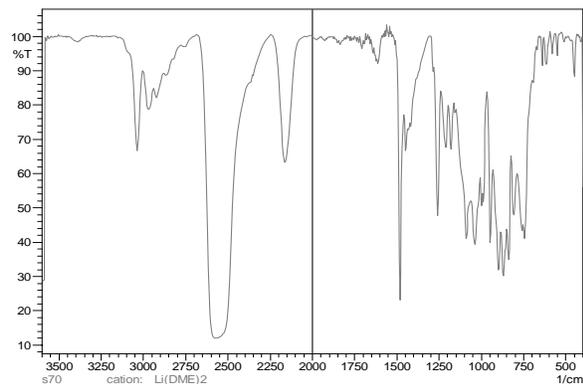
EM (MALDI-TOF) $[\text{N}(\text{CH}_3)_4](\mathbf{9})$ (m/z): Calculado: 454.3. Experimental: 454.3

Experimental:

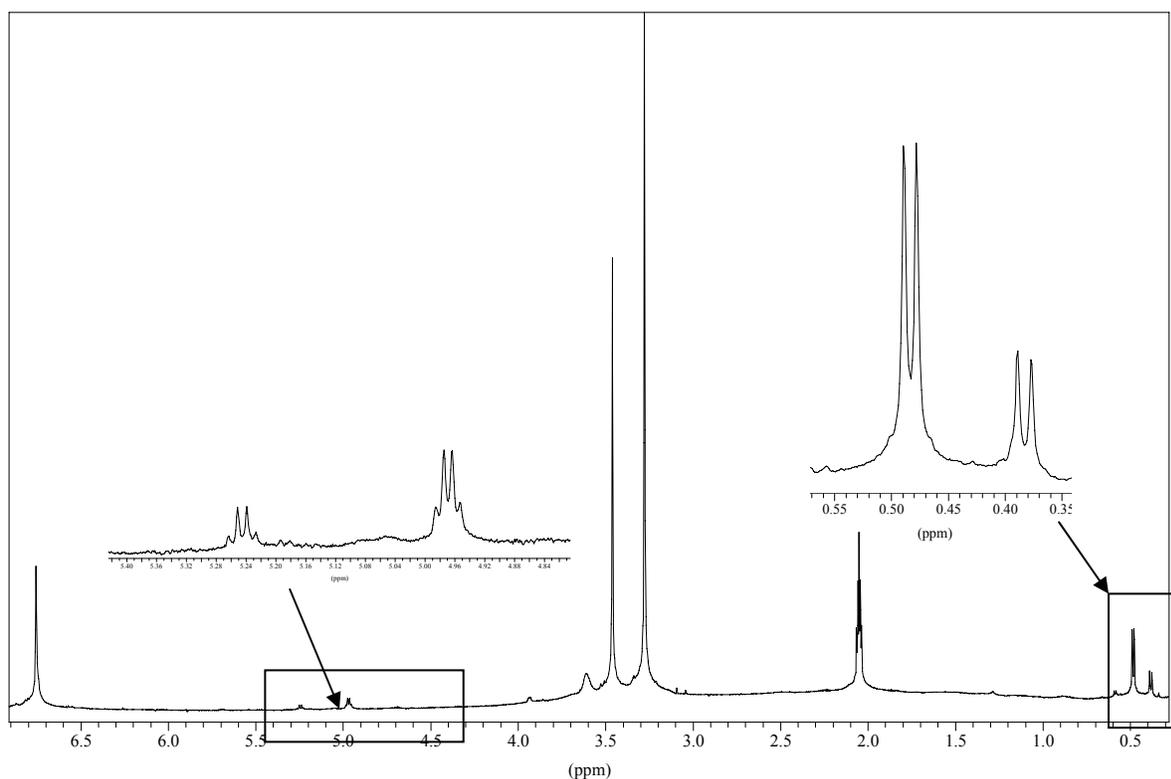


7.2.6 $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][8,8'\text{-}\mu\text{-(1'',2''-C}_6\text{H}_4\text{)-1,1'-}\mu\text{-Si}(\text{CH}_3\text{)H-3,3'-Co(1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_9\text{)}_2]$ $[\text{N}(\text{CH}_3)_4](10)$

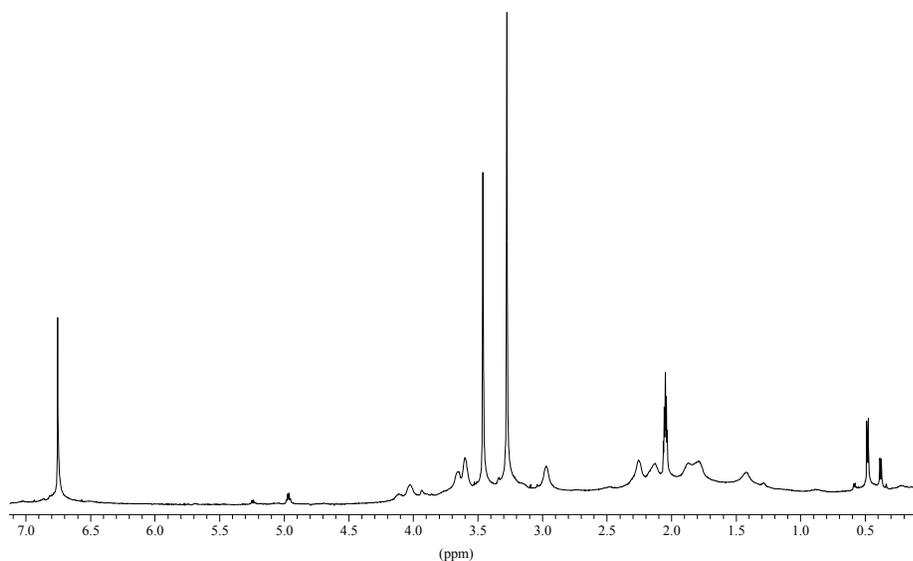
IR (KBr) $[\text{N}(\text{CH}_3)_4](10)$ $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3036 (I, $\nu(\text{C-H})_{\text{cluster}}$), 2970 (pI, $\nu(\text{C-H})_{\text{aril}}$), 2921, 2869 (pI, $\nu(\text{C-H})_{\text{alquil}}$), 2577 (mI, $\nu(\text{B-H})$), 2162 (I, $\nu(\text{Si-H})$), 1481 (I, $\nu(\text{C-N})$), 1257 (I, $\delta(\text{Si-CH}_3)$), 869 (I, $\gamma(\text{Si-CH}_3)$).



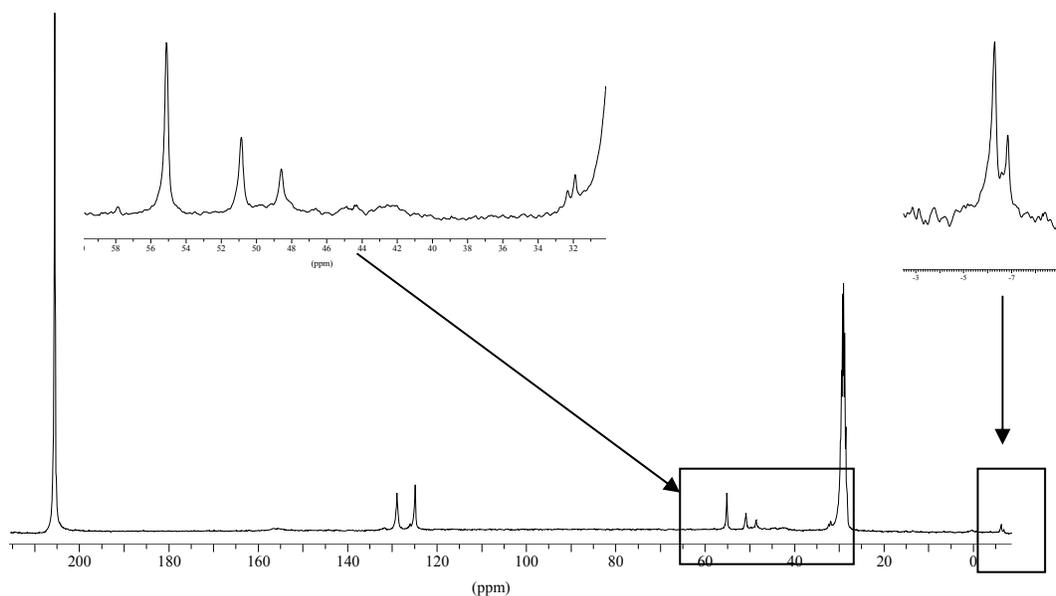
$^1\text{H-RMN Li}(\text{DME})_2(10)$ (CD_3COCD_3 , 300 MHz, TMS) $\delta(\text{ppm})$: 6.76 (s, 4H, C_6H_4), 5.25 (q, 0.24 H, $^3\text{J}(\text{H,H})=3.4$ Hz, Si-H), 4.97 (q, 0.76 H, $^3\text{J}(\text{H,H})=3.4$ Hz, Si-H), 3.61 (s(a), 2H, $\text{C}_{\text{cluster}}\text{-H}$), 3.46 (s, 8H, $\text{CH}_2(\text{DME})$), 3.28 (s, 12H, $\text{CH}_3(\text{DME})$), 0.48 (d, 2.28 H, $^3\text{J}(\text{H,H})=3.4$ Hz, Si- CH_3), 0.38 (d, 0.72 H, $^3\text{J}(\text{H,H})=3.4$ Hz, Si- CH_3).



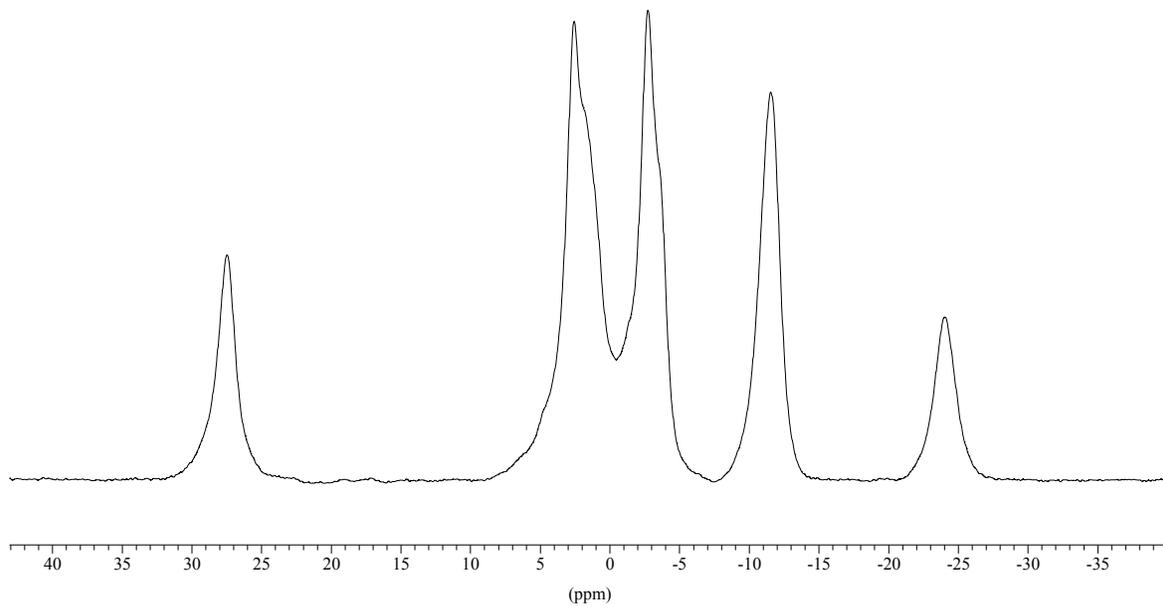
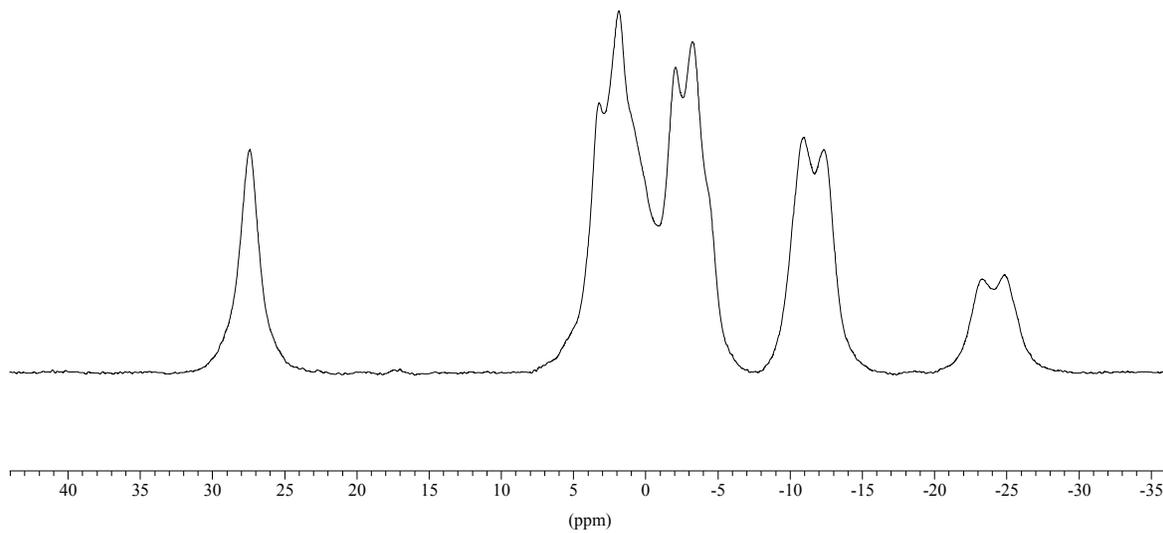
$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN $\text{Li}(\text{DME})_2(\mathbf{10})$ (CD_3COCD_3 , 300 MHz, TMS) $\delta(\text{ppm})$: 6.76 (s, 4H, (C_6H_4)), 5.25 (q, 0.24 H, $^3\text{J}(\text{H},\text{H})=3.4$ Hz, Si-H), 4.97 (q, 0.76 H, $^3\text{J}(\text{H},\text{H})=3.4$ Hz, Si-H), 4.11 (s(a), 0.48 H, B-H), 4.02 (s(a), 1.52 H, B-H), 3.65 (s(a), 0.48 H, B-H), 3.61 (s(a), 2H, $\text{C}_{\text{clúster-H}}$), 3.60 (s(a), 1.52 H, B-H), 3.46 (s, 8H, $\text{CH}_2(\text{DME})$), 3.28 (s, 12H $\text{CH}_3(\text{DME})$), 2.97 (s(a), 4H, B-H), 2.25 (s(a), 2H, B-H), 2.13 (s(a), 2H, B-H), 1.87 (s(a), 2H, B-H), 1.79 (s(a), 2H, B-H), 1.43 (s(a), 2H, B-H), 0.48 (d, 2.28 H, $^3\text{J}(\text{H},\text{H})=3.4$ Hz, Si- CH_3), 0.38 (d, 0.72 H, $^3\text{J}(\text{H},\text{H})=3.4$ Hz, Si- CH_3).



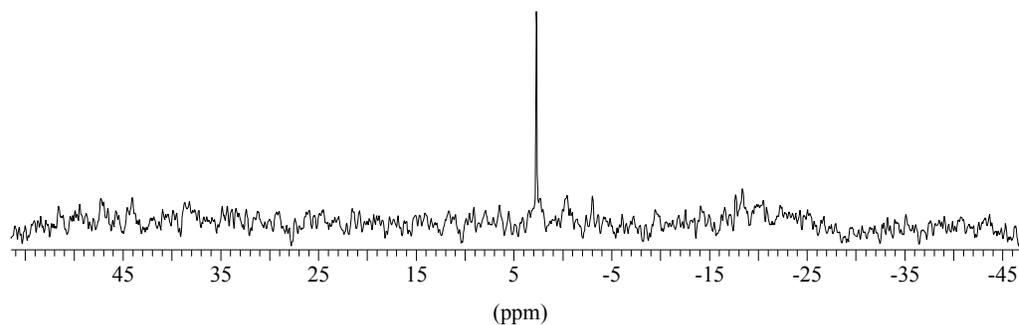
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN $[\text{N}(\text{CH}_3)_4](\mathbf{10})$ (CD_3COCD_3 , 75 MHz, TMS) $\delta(\text{ppm})$: 128.96, 124.84 (s, C_6H_4), 55.11 ($\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$), 50.84 (s, $\text{C}_{\text{clúster-H}}$), 48.56 (s, $\text{C}_{\text{clúster-H}}$), 32.30 (s, $\text{C}_{\text{clúster-Si}}$), 31.88 (s, $\text{C}_{\text{clúster-Si}}$), -6.32 (s, Si- CH_3), -6.87 (s, Si- CH_3).



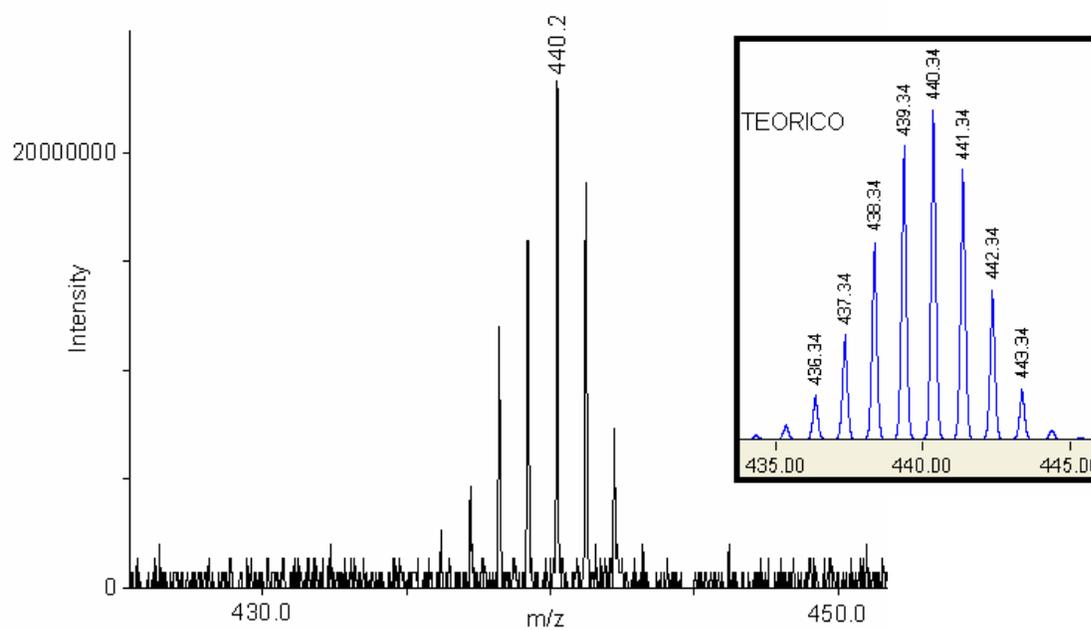
^{11}B -RMN [N(CH₃)₄](10) (CD₃COCD₃, 96 MHz, BF₃·Et₂O) δ (ppm): 27.47 (s, 2B, B(8,8')), 2.56 (d, 6B, $^1\text{J}(\text{B,H})= 131$ Hz), -2.73 (d, 4B, $^1\text{J}(\text{B,H})= 122$ Hz), -11.55 (d, 4B, $^1\text{J}(\text{B,H})= 132$ Hz), -24.04 (d, 2B, $^1\text{J}(\text{B,H})= 144$ Hz).



^{29}Si -RMN (CD_3COCD_3 , 59.6 MHz, TMS) δ (ppm): 2.69 >Si-(H)-CH₃



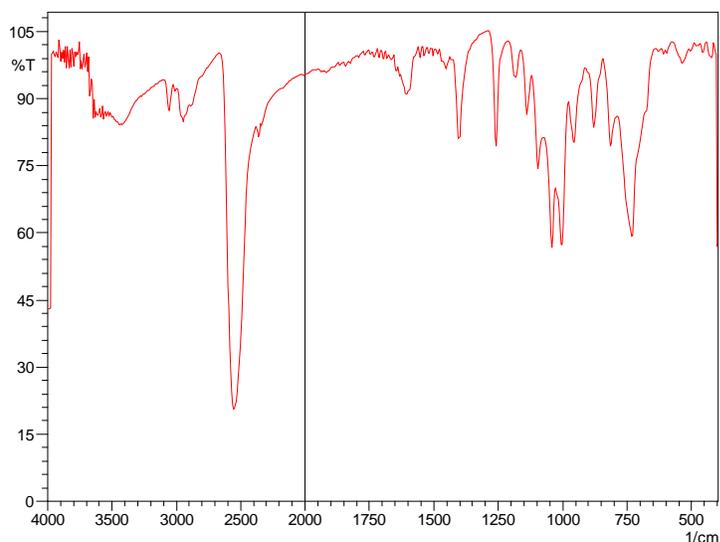
EM (MALDI-TOF) $[\text{N}(\text{CH}_3)_4](10)$ (m/z): Calculado: 440.3. Experimental: 440.2



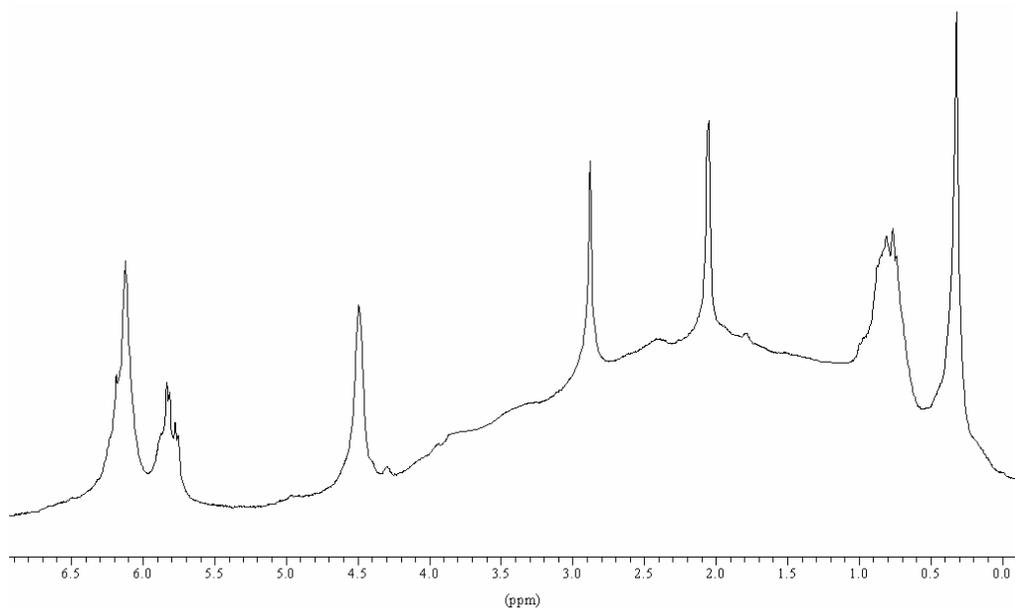
7.3 Caracterización de compuestos dendriméricos de corta generación que incorporan unidades de cobaltocarborano.

7.3.1 Cs[1,1'- μ -Si(CH₃)₂-(CH₂)₂-Si(CH₂)₃]-3,3'-Co(C₂B₉H₁₀)₂] Cs(13)

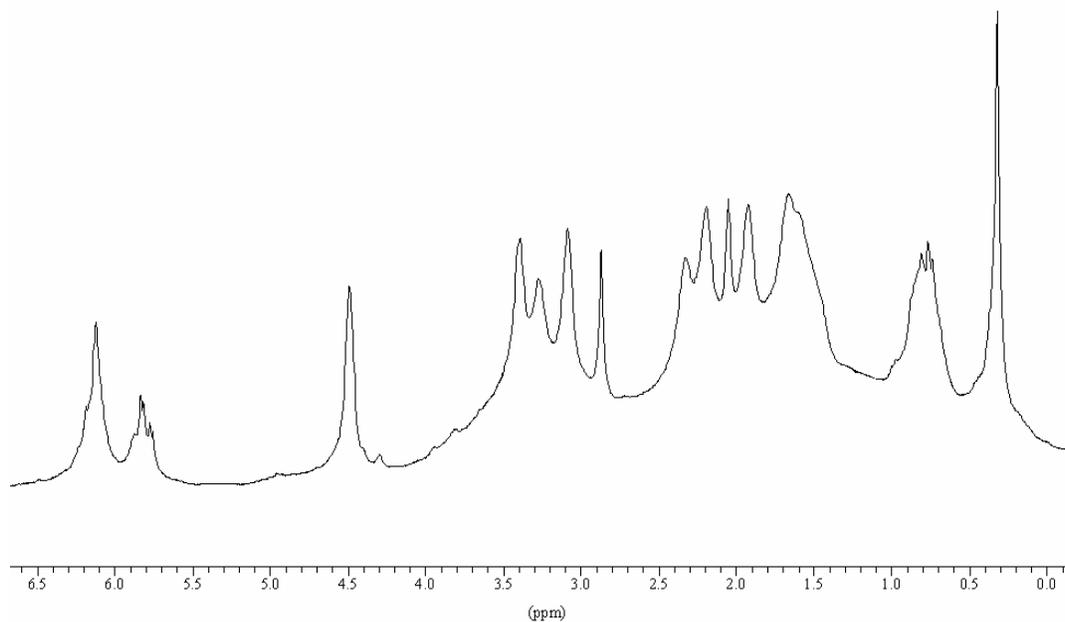
IR (KBr) Cs(13) ν (cm⁻¹): 3051 (pI, ν (C-H)_{clúster}), 2943 (pI, ν (C-H)_{alquil}), 2885 (pI, ν (C-H)_{alquil}), 2550 (mI, ν (B-H)), 1257 (I, δ (Si-CH₃)), 814 (I, γ (Si-CH₃)), 733 (I, ν (Si-C)).



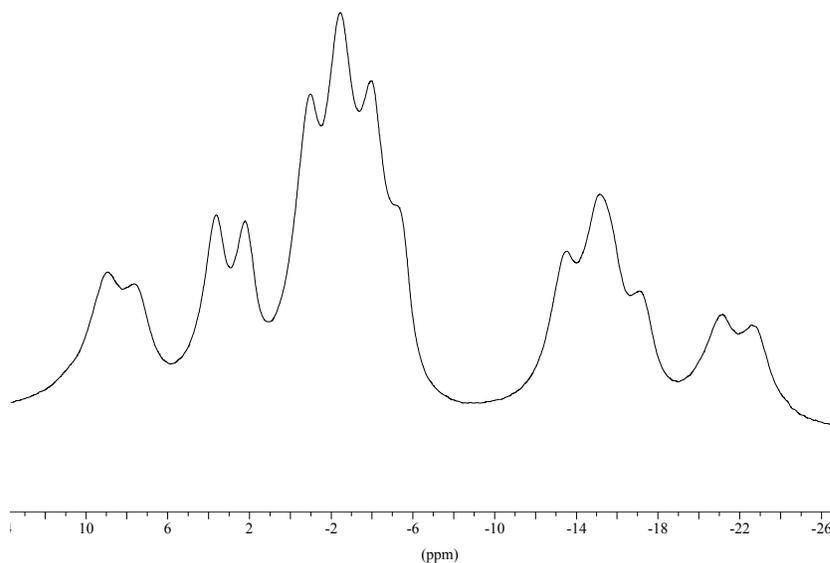
¹H-RMN Cs(13) (CD₃COCD₃, 300 MHz, TMS) δ (ppm): 6.12 (m, 3H, -CH=CH₂), 5.83-5.81 (m, 6H, -CH=CH₂), 4.49 (s(a), 2H, C_{clúster}-H), 0.81-0.76 (m, 4H, -Si-CH₂-CH₂-Si), 0.32 (s, 3H, Si-CH₃).

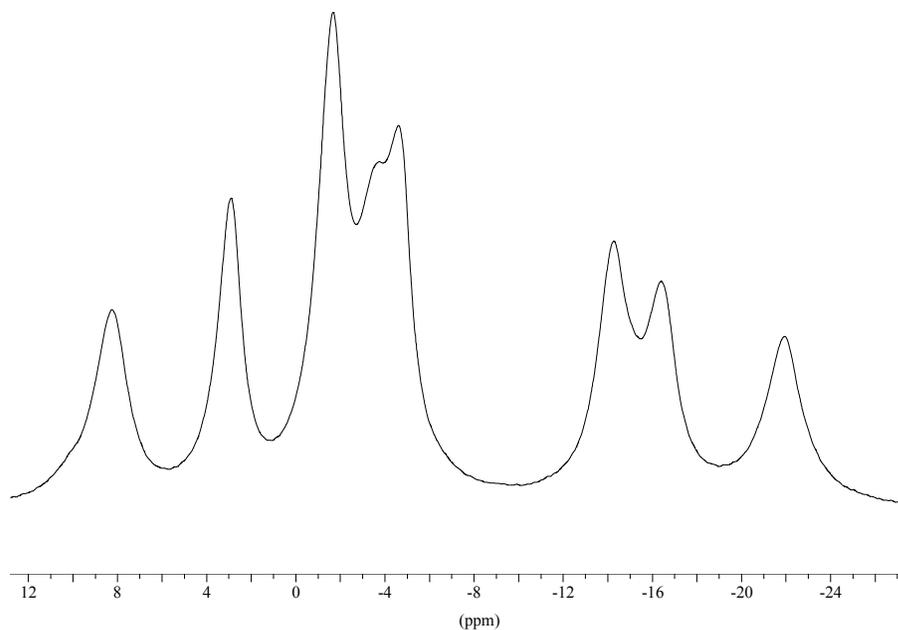


$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN Cs(13) (CD_3COCD_3 , 300 MHz, TMS) $\delta(\text{ppm})$: 6.12 (m, 3H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.83-5.81 (m, 6H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.49 (s(a), 2H, $\text{C}_{\text{cluster}}-\text{H}$), 3.39 (s(a), 2H, B-H), 3.28 (s(a), 2H, B-H), 3.08 (s(a), 2H, B-H), 2.33 (s(a), 2H, B-H), 2.20 (s(a), 2H, B-H), 1.92 (s(a), 2H, B-H), 1.66 (s(a), 6H, B-H), 0.81-0.76 (m, 4H, $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}$), 0.32 (s, 3H, $\text{Si}-\text{CH}_3$).

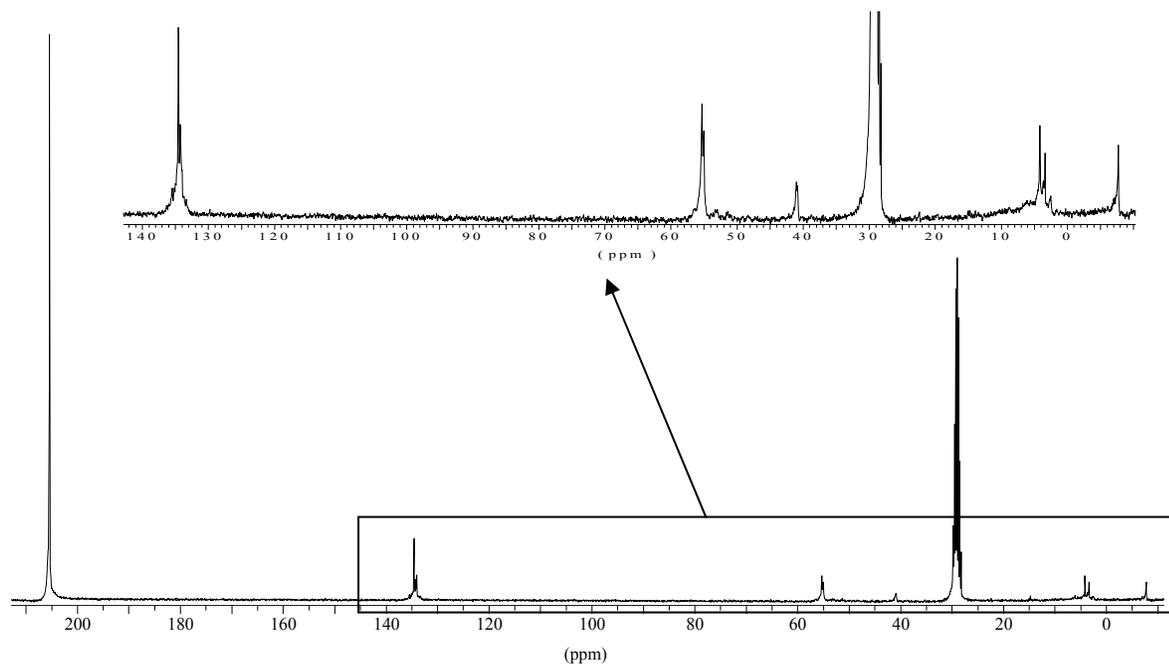


^{11}B -RMN Cs(13) (CD_3COCD_3 , 96 MHz, $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$) $\delta(\text{ppm})$: 8.32 (d, 2B, $^1\text{J}(\text{B},\text{H})= 126$ Hz), 2.98 (d, 2B, $^1\text{J}(\text{B},\text{H})= 135$ Hz), -1.60 (d, 4B, $^1\text{J}(\text{B},\text{H})= 141$ Hz), -3.60 (d, 2B, $^1\text{J}(\text{B},\text{H})= 144$ Hz), -4.53 (d, 2B, $^1\text{J}(\text{B},\text{H})= 128$ Hz), -14.19 (d, 2B, $^1\text{J}(\text{B},\text{H})= 155$ Hz), -16.32 (d, 2B, $^1\text{J}(\text{B},\text{H})= 185$ Hz), -21.84 (d, 2B, $^1\text{J}(\text{B},\text{H})= 137\text{Hz}$).

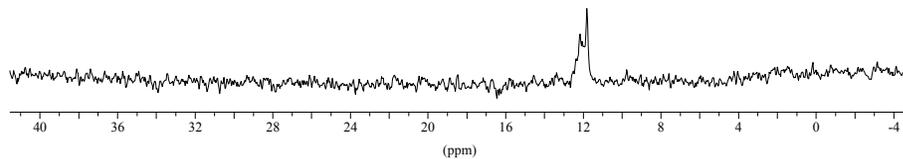




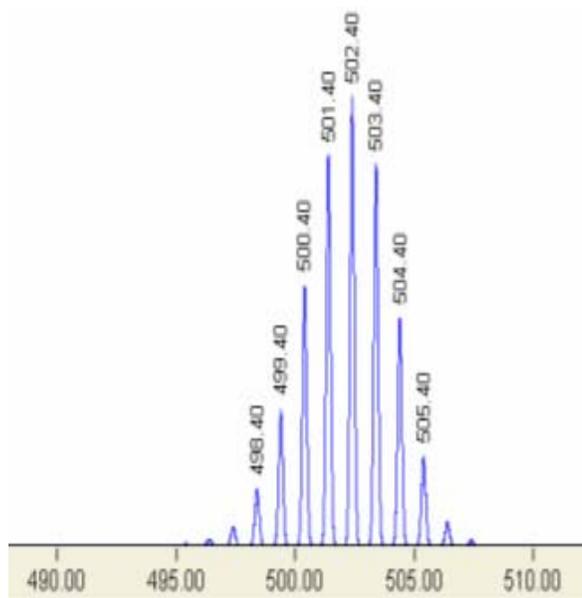
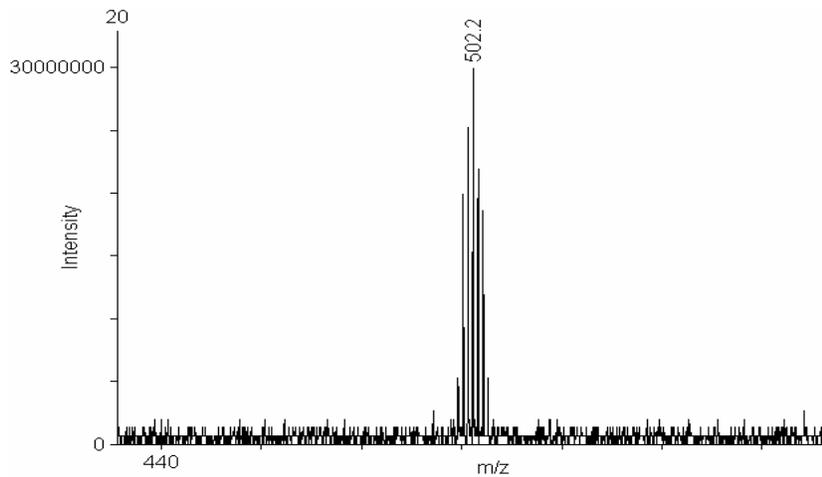
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN Cs(13) (CD_3COCD_3 , 75 MHz, TMS) $\delta(\text{ppm})$: 134.51, 134.22 ($\text{CH}_2=\text{CH}$ -), 55.31-55.30 ($\text{C}_{\text{clúster-H}}$), 40.99 ($\text{C}_{\text{clúster-Si}}$), 4.14, 3.35 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), -7.72 (Si-CH_3).



^{29}Si -RMN Cs(13) (CD_3COCD_3 , 59.6 MHz, TMS) $\delta(\text{ppm})$: 12.15, 11.80

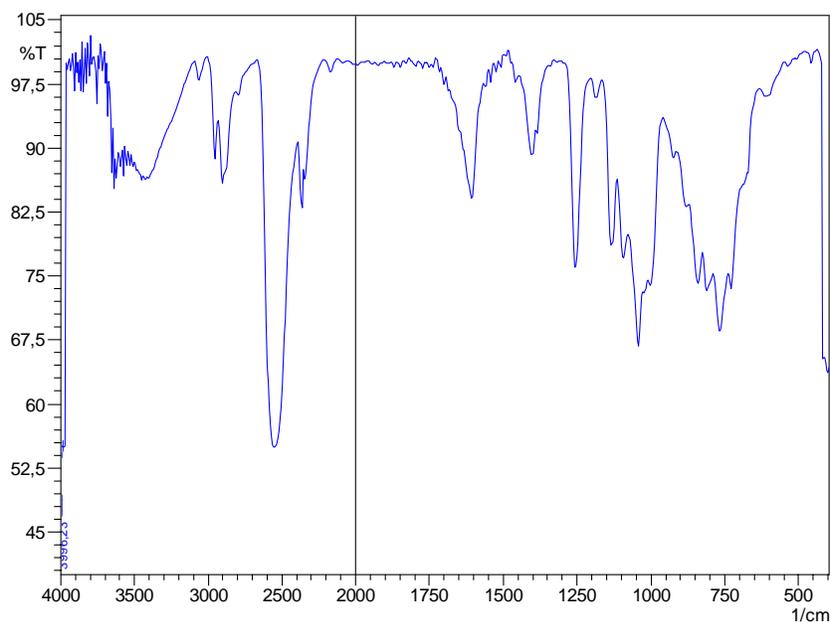


EM (MALDI-TOF) Cs(13) (m/z): Calculado: 502.4 Experimental: 502.2

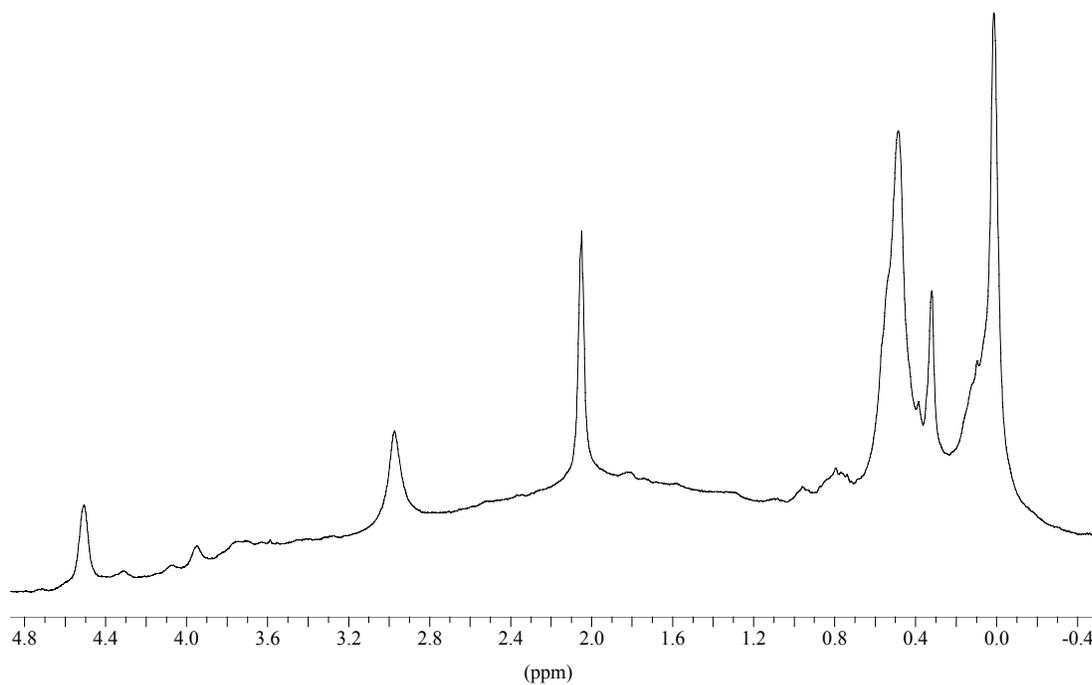


7.3.2 Dendr mero 2G_{CSi}-[cobalto-bis(dicarballuro)]₄ Cs₄(16)

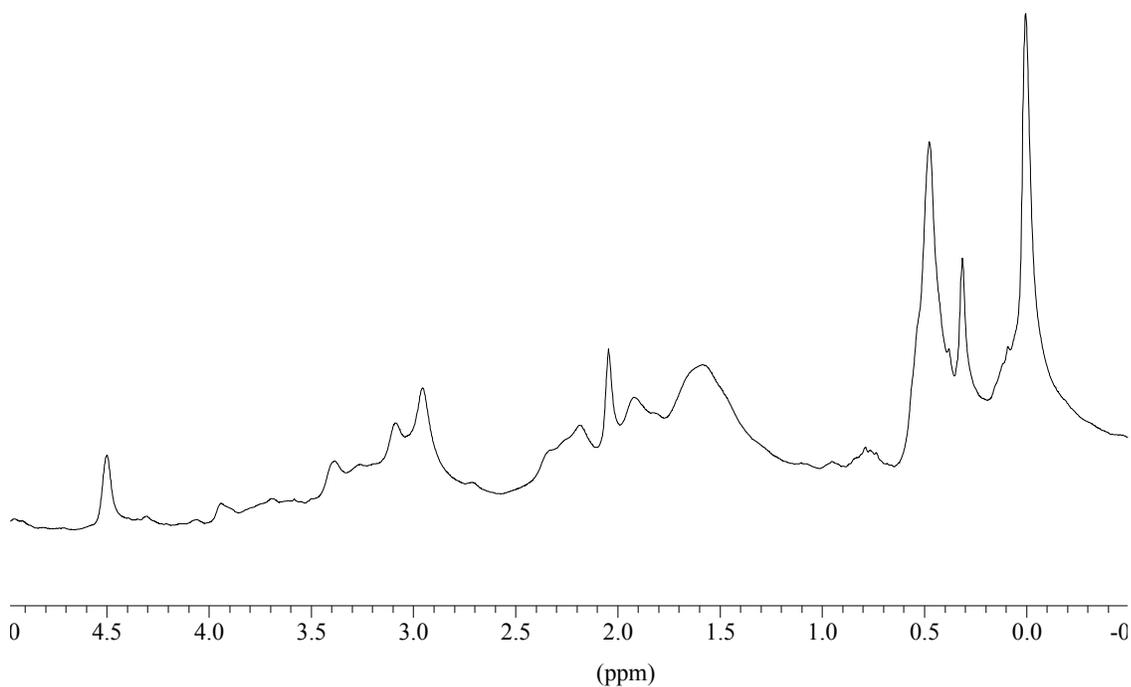
IR (KBr) Cs₄(16) ν (cm⁻¹): 3062 (pI, ν (C-H)_{cl ster}), 2950 (pI, ν (C-H)_{alquil}), 2905 (pI, ν (C-H)_{alquil}), 2550 (mI, ν (B-H)), 1257 (I, δ (Si-CH₃)), 768 (I, γ (Si-CH₃)), 729 (I, ν (Si-C)).



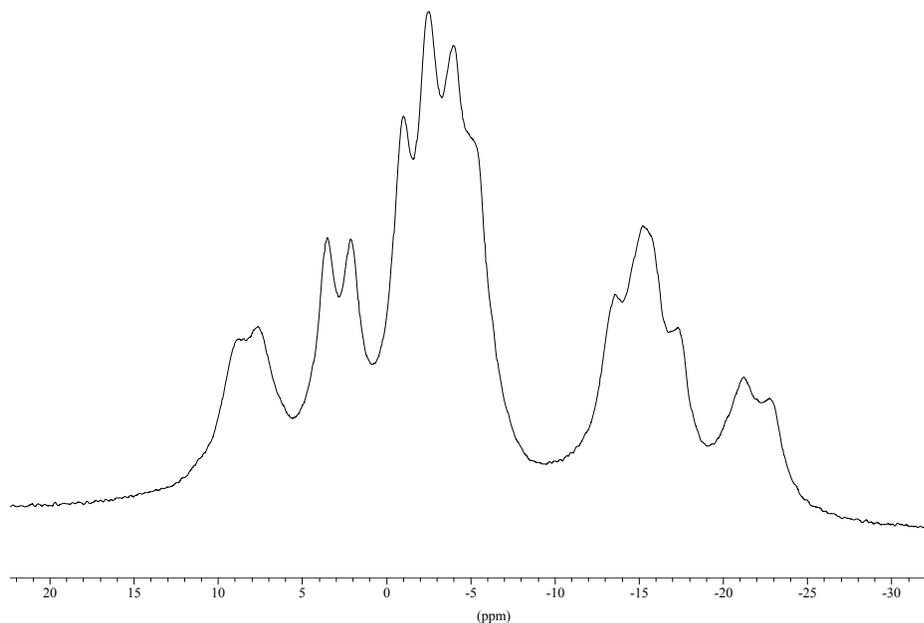
¹H-RMN Cs₄(16) (CD₃COCD₃, 300 MHz, TMS) δ (ppm): 4.51 (s(a), 8H, C_{cl ster}-H), 0.49 (m, 32H, Si-CH₂), 0.32 (s, 12H, -Si-CH₃), 0.01 (s, 24H, -Si-CH₃).

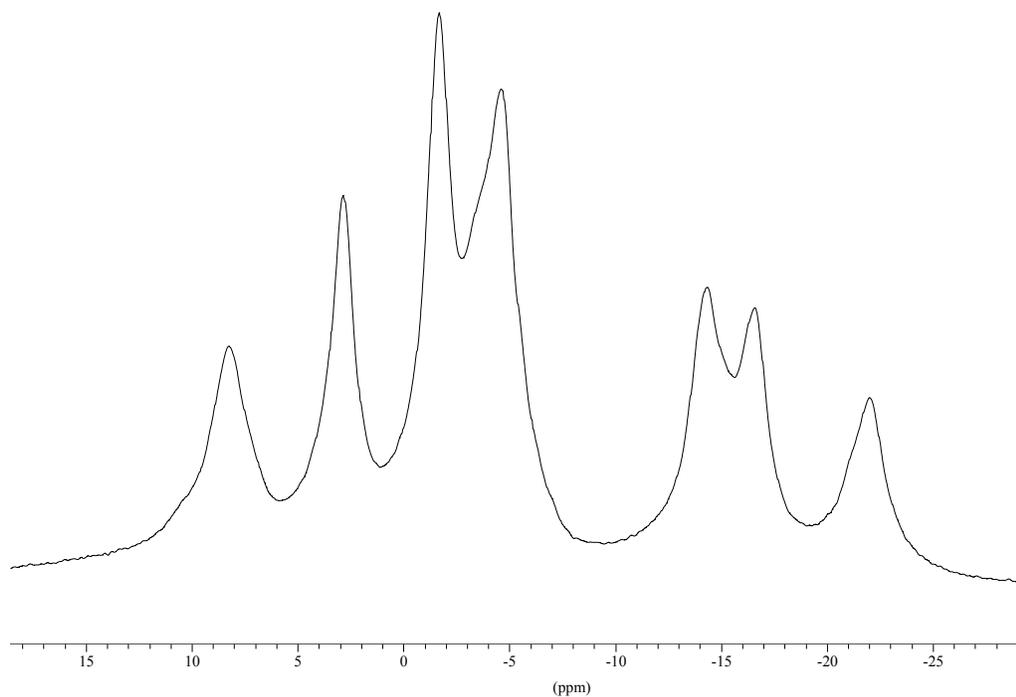


$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN $\text{Cs}_4(16)$ (CD_3COCD_3 , 300 MHz, TMS) $\delta(\text{ppm})$: 4.51 (s(a), 8H, $\text{C}_{\text{clúster-H}}$), 0.49 (s(a), 32H, Si-CH_2), 0.32 (s, 12H, $\text{C}_e\text{-Si-CH}_3$), 3.39-1.59 (s(a), 80H, B-H) 0.01 (s, 24H, alquil-Si-CH_3).

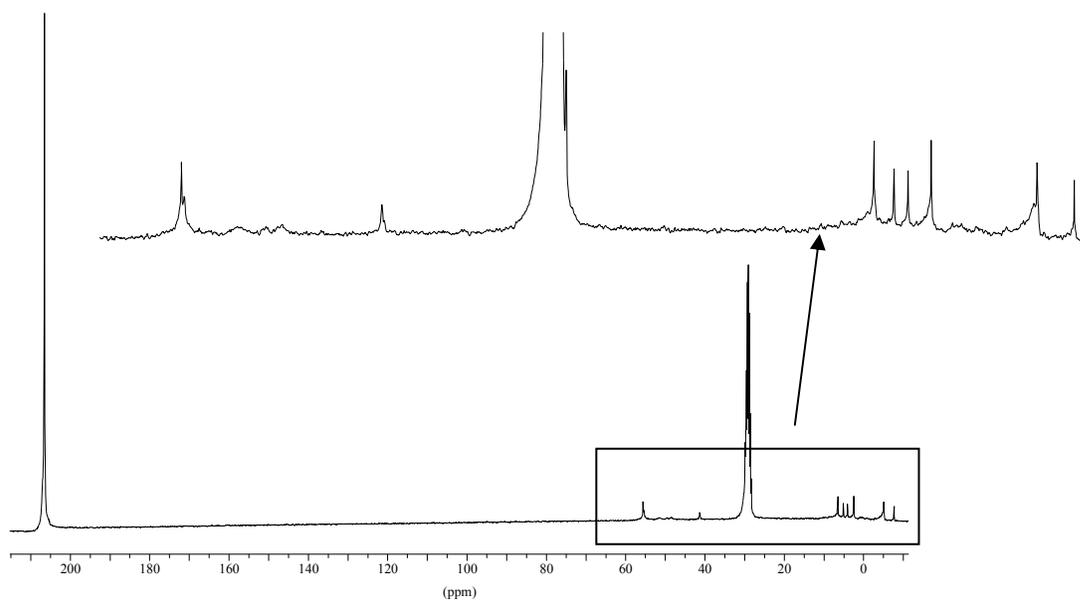


^{11}B -RMN $\text{Cs}_4(16)$ (CD_3COCD_3 , 96 MHz, $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$) $\delta(\text{ppm})$: 8.15 (d, 2B, $^1\text{J}(\text{B,H})= 110$ Hz), 2.93 (d, 2B, $^1\text{J}(\text{B,H})= 132$ Hz), -1.54 (d, 4B, $^1\text{J}(\text{B,H})= 145$ Hz), -4.54 (d, 4B, $^1\text{J}(\text{B,H})= 113$ Hz), -14.61 (d, 2B, $^1\text{J}(\text{B,H})= 185$ Hz), -16.54 (d, 2B, $^1\text{J}(\text{B,H})= 178$ Hz), -21.81 (d, 2B, $^1\text{J}(\text{B,H})= 153$ Hz).

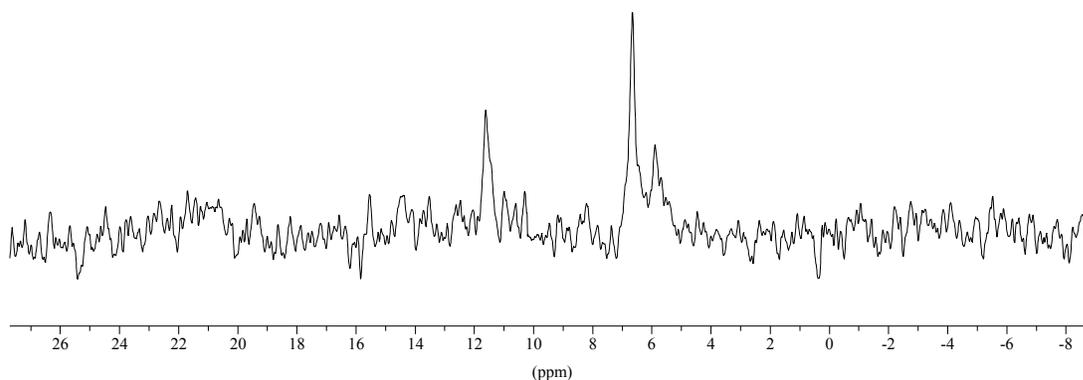




$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN $\text{Cs}_4(16)$ (CD_3COCD_3 , 75 MHz, TMS) $\delta(\text{ppm})$: 55.55 ($\text{C}_{\text{clúster-H}}$), 41.33 ($\text{C}_{\text{clúster-Si}}$), 6.49 (Si- CH_2), 5.05 (Si- CH_2), 4.07 (Si- CH_2), 2.44 (Si- CH_2), -5.11 (-Si- CH_3), -7.72 (-Si- CH_3).



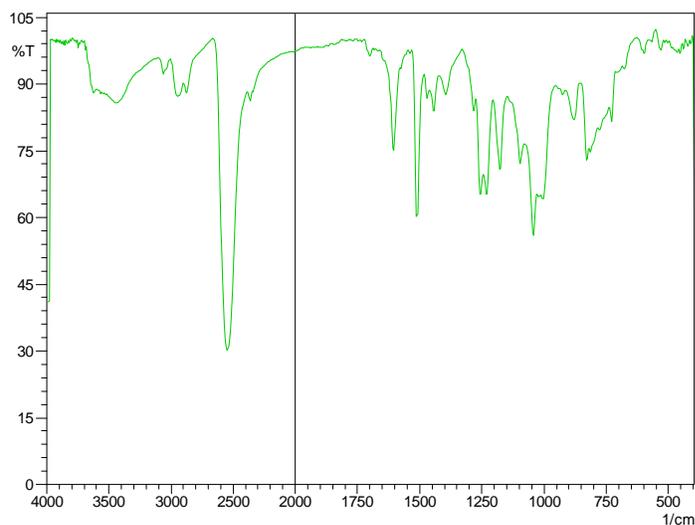
^{29}Si -RMN $\text{Cs}_4(16)$ (CD_3COCD_3 , 59.6 MHz, TMS) $\delta(\text{ppm})$: 11.98 ($\text{C}_c\text{-Si-(CH}_3\text{)(CH}_2\text{)}$), 6.65 ($\text{CH}_3\text{-Si-CH}_2$), 5.88 ($\text{CH}_2\text{-Si-CH}_2$).



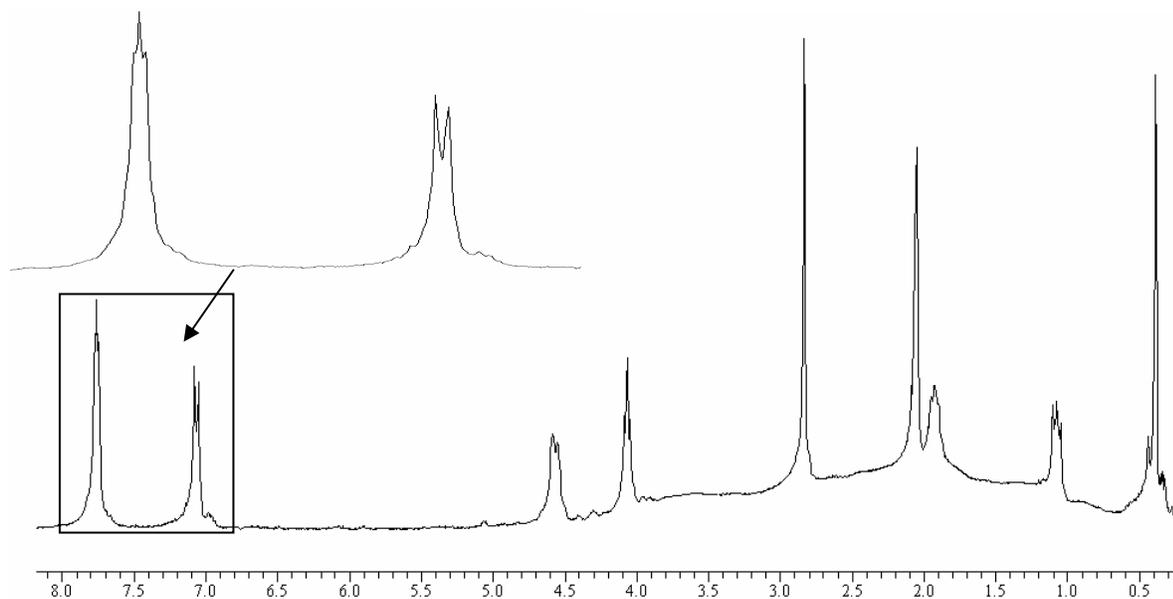
5.5.3

7.3.3 Dendrímero 1G_{POB}-[cobalto-bis(dicarballuro)]₃ Cs₃(18)

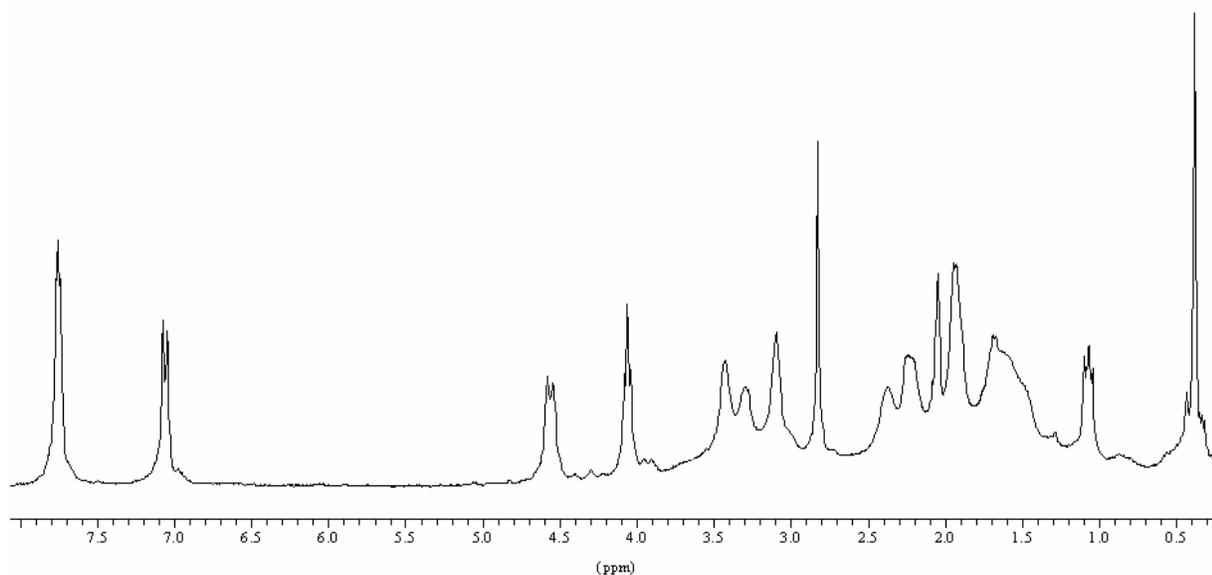
IR (KBr) Cs₃(18) ν (cm^{-1}): 3059 (pI, $\nu(\text{C-H})_{\text{clúster}}$), 3030 (pI, $\nu(\text{C-H})_{\text{aril}}$), 2874 (pI, $\nu(\text{C-H})_{\text{alquil}}$), 2546 (mI, $\nu(\text{B-H})$), 1512, (I, $\nu(\text{C}_{\text{ar}}\text{-C}_{\text{ar}}$), 1257 (I, $\delta(\text{Si-CH}_3)$), 1234 (I, $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{aril}}\text{-O-C})$), 1041 (I, $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{aril}}\text{-O-C})$), 829 (I, $\gamma(\text{Si-CH}_3)$).



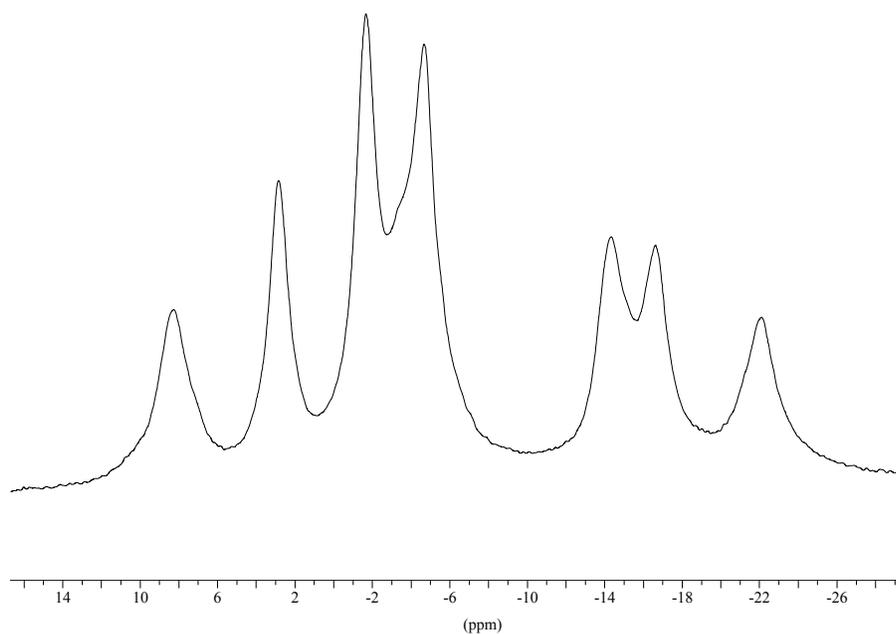
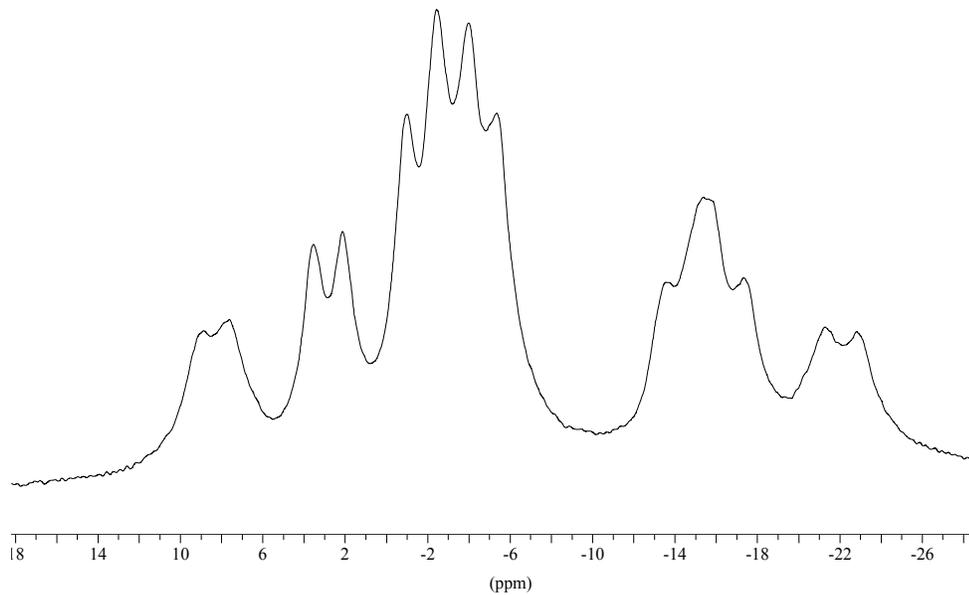
^1H -RMN $\text{Cs}_3(18)$ (CD_3COCD_3 , 300 MHz, TMS) $\delta(\text{ppm})$: 7.77 (s, 3H, H- C_6H_5), 7.76 (d, 6H, $^3\text{J}(\text{HH})=8.5$ Hz, H- C_6H_5), 7.06 (d, 6H, $^3\text{J}(\text{HH})=8.5$ Hz, H- C_6H_5), 4.56 (s(a), 6H, $\text{C}_{\text{clúster}}\text{-H}$), 4.07 (t, 6H, $^3\text{J}(\text{HH})=6.4$ Hz, $-\text{O}-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$), 1.92 (m, 6H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.07 (m, 6H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$), 0.38 (s, 9H, Si-CH_3).



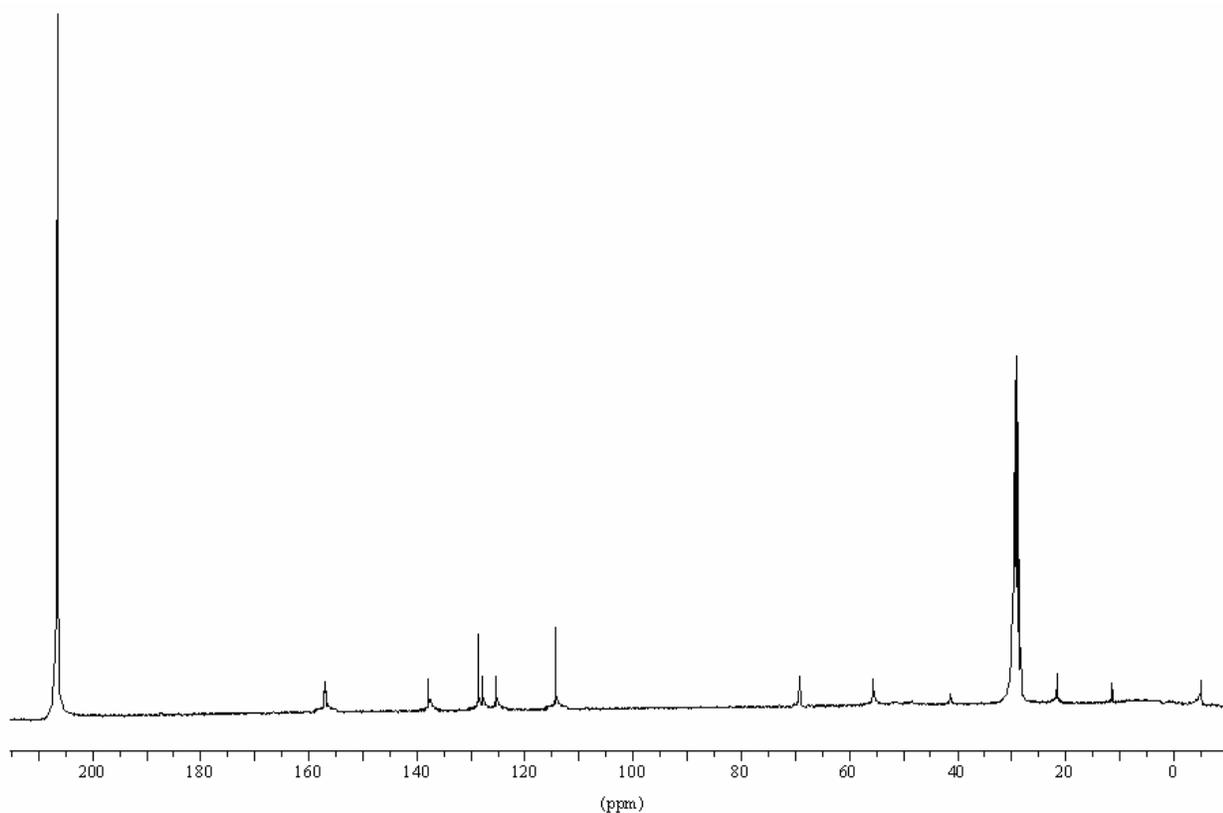
$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN $\text{Cs}_3(18)$ (CD_3COCD_3 , 300 MHz, TMS) $\delta(\text{ppm})$: 7.76 (s, 3H, H- C_6H_5), 7.76 (d, 6H, $^3\text{J}(\text{HH})=8.5$ Hz, H- C_6H_5), 7.06 (d, 6H, $^3\text{J}(\text{HH})=8.5$ Hz, H- C_6H_5), 4.56 (s(a), 6H, $\text{C}_{\text{clúster}}\text{-H}$), 4.07 (t, 6H, $^3\text{J}(\text{HH})=6.4$ Hz, $-\text{O}-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$), 3.43 (s(a), 2H, B-H), 3.30 (s(a), 2H, B-H), 3.10 (s(a), 2H, B-H), 2.38 (s(a), 2H, B-H), 2.22 (s(a), 2H, B-H), 1.94 (s(a), 2H, B-H), 1.92 (m, 6H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.69 (s(a), 6H, B-H), 1.07 (m, 6H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$), 0.38 (s, 9H, Si-CH_3).



^{11}B -RMN $\text{Cs}_3(18)$ (CD_3COCD_3 , 96 MHz, $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$) $\delta(\text{ppm})$: 8.26 (d, 2B, $^1J(\text{B,H})= 118$ Hz), 2.84 (d, 2B, $^1J(\text{B,H})= 136$ Hz), -1.68 (d, 4B, $^1J(\text{B,H})= 140$ Hz), -3.47 (d, 2B, $^1J(\text{B,H})= -$ Hz), -4.68 (d, 2B, $^1J(\text{B,H})= 130$ Hz), -14.34 (d, 2B, $^1J(\text{B,H})= 180$ Hz), -16.62 (d, 2B, $^1J(\text{B,H})= 148$ Hz), -22.10 (d, 2B, $^1J(\text{B,H})=147\text{Hz}$).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN $\text{Cs}_3(\mathbf{18})$ (CD_3COCD_3 , 75 MHz, TMS) $\delta(\text{ppm})$: 157.2-114.6 ($\text{C}_{\text{aromáticos}}$), 69.50 (O-CH_2), 55.31 ($\text{C}_{\text{clúster-H}}$), 41.29 ($\text{C}_{\text{clúster-Si}}$), 22.3 ($-\text{CH}_2-$), 12.01 (Si-CH_2), -6.03 (Si-CH_3).



^{29}Si -RMN $\text{Cs}_3(\mathbf{18})$ (CD_3COCD_3 , 59.6 MHz, TMS) $\delta(\text{ppm})$: 11.96 ($\text{C}_c\text{-Si-(CH}_3\text{)(CH}_2\text{)}$).

