

**"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MONOFOSFINAS QUE
INCORPORAN LA UNIDAD 7,8-DICARBA-*nido*-UNDECABORATO (1-) y DE
SUS COMPLEJOS. APLICACIONES"**

TESIS DOCTORAL PRESENTADA POR :

M^a DEL ROSARIO NÚÑEZ AGUILERA

1996

Universitat Autònoma de Barcelona
Servei de Biblioteques



1500490993

**"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MONOFOSFINAS QUE
INCORPORAN LA UNIDAD 7,8-DICARBA-*nido*-UNDECABORATO (1-) y DE
SUS COMPLEJOS. APLICACIONES"**

TESIS DOCTORAL PRESENTADA POR :

M^a DEL ROSARIO NÚÑEZ AGUILERA

1996


Universitat Jaume I

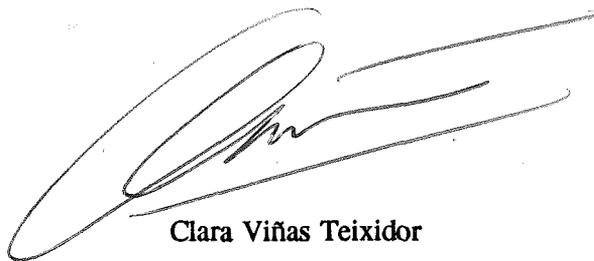
Biblioteca General
Edifici A
08193 Bellaterra (Barcelona) Espanya

CLARA VIÑAS TEIXIDOR, Colaboradora Científica del
Institut de Ciència de Materials de Barcelona
del Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

CERTIFICO: Que M^a del Rosario Núñez Aguilera, licenciada en Ciencias, Sección Químicas, ha realizado bajo mi dirección el trabajo titulado: "Síntesis y caracterización de monofosfinas que incorporan la unidad 7,8-dicarba-*nido*-undecaborato (1-) y de sus complejos. Aplicaciones" que queda recogido en la presente memoria para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Y para que así conste, firmo el presente certificado.

Bellaterra, a treinta de Enero de 1996.



Clara Viñas Teixidor

I. C. M. Barcelona

C. S. I. C.

Esta investigación ha sido financiada por la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología, Comisión Interdepartamental de Investigación e Innovación Tecnológica a través del programa de la Comunitat Autònoma de Catalunya de Química Fina (proyecto QFN92-4313) y se ha podido realizar gracias a una Beca de FPI concedida por resolución de la Direcció General d'Universitats de la Generalitat de Catalunya del 24 de enero (DOGC. nº 1551 de 05.02.1992).

AGRAÏMENTS

Vull expressar el meu agraïment en primer lloc a la Dra. Clara Viñas, directora d'aquesta "Tesi Doctoral" per la seva il·lusió posada en aquest treball, pel seu suport científic i tècnic tant en l'etapa experimental com de correcció i per l'ajuda prestada no només en la tasca científica sinó també a nivell personal. També vull donar les gràcies al Dr. Francesc Teixidor que junt a la Dra. Clara Viñas m'han donat l'oportunitat de treballar amb tots dos i m'han mostrat un camí, en principi desconegut per mi i que ara constitueix una part molt important de la meua vida.

La meua gratitud al Dr. Jaume Casabó i Gispert per l'acceptació de la tutoria d'aquest treball.

Vull agrair al Dr. Carles Miratvilles, director de l'Institut de Ciència dels Materials del C.S.I.C (Barcelona) l'acolliment que m'ha donat en aquest centre i a aquest organisme la utilització dels laboratoris i aparells.

Agraïxo al Dr. Raikko Kivekäs de la Universitat de Helsinki i al Dr. Reijo Silampää de la Universitat de Turku la resolució de les estructures cristal·lines aquí presentades.

Quiero darle las gracias a Jose Antonio por su apoyo constante, la ayuda realizada y la paciencia que ha demostrado tener en todo momento y como no por el ánimo que me ha infundido sobre todo cuando las fuerzas se vienen abajo, me resulta difícil expresar con palabras lo agradecida que le estoy, muchas gracias por todo.

No quiero olvidar a mi amiga Josefina, "mi querida compañera de fatigas", por todos esos buenos momentos que hemos compartido juntas. Hoy, ya han quedado lejos aquellos inicios en los que todo se mostraba cuesta arriba pero que, poco a poco, con la ayuda mutua y el ánimo permanente se han superado y ahora nos sentimos orgullosas de haberlo hecho.

Agradecer a todos mis compañeros y compañeras que me han ayudado y animado a llevar a cabo la realización de este trabajo: M^a Pilar, Miguel Angel, Pilar, Rajae, Fernando, Josep, Houda, Silvia, Rosa, Núria, Jordi, Mouad, Beate, Mar... amigos con quienes espero perdure esta amistad que nace cuando se comparten tantas cosas.

Agraïxo al Servei d'Anàlisi Química i al Servei de Resonància Magnètica Nuclear de la U.A.B per la utilització de les seves instal·lacions.

Y finalmente, pero no en último lugar a mis padres y a mi hermana por toda la confianza que han depositado en mí y por haberme dado tantas fuerzas, apoyo moral, ilusión y ánimo, aún en la distancia.

A MIS PADRES Y HERMANA.

A JOSE ANTONIO.

ABREVIATURAS

cod: Ciclooctadieno

tht: Tetrahidrotiofeno

Ph: Grupo fenilo

PPh₃: Trifenilfosfina

Et: Grupo etilo

Pr: Grupo isopropilo

OEt: Grupo etoxi

Me: Grupo metilo

nBuLi: n-Butillitio

M: Metal

BC ó C_{clúster}: Átomos de carbono pertenecientes al clúster de carborano

B(n): Átomo de boro situado en el vértice n del clúster

THF: Tetrahidrofurano

DMSO: Dimetilsulfóxido

MeOH: Metanol

EtOH: Etanol

En espectros de RMN

M multiplicidad

s singulete

d doblete

dd doblete de dobletes

dt doblete de tripletes

tp tetraplete

c cuadruplete

q quintuplete

h sextuplete

a ancha

m multiplete

En espectros IR

I intensa

mI muy intensa

pI poco intensa

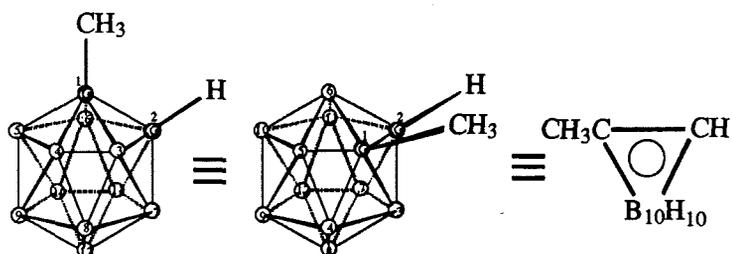
Im intensidad media

v elongación

δ flexión

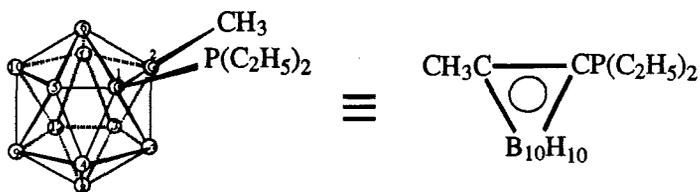
J(A,B) ó ⁿJ_{AB} constante de acoplamiento entre los átomos A y B a n enlaces.

LIGANDOS PRESENTADOS Y ABREVIATURAS UTILIZADAS



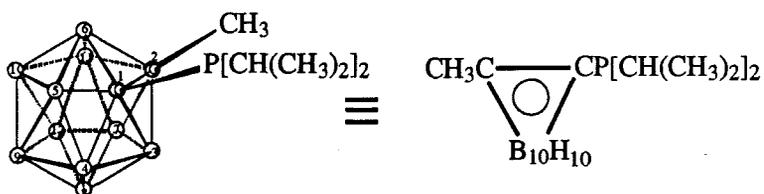
1-Metil-1, 2-dicarba-*closo*-dodecaborano

cHMe



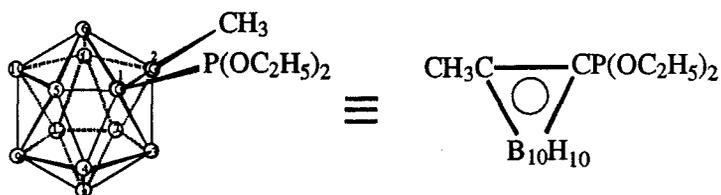
1-Dietilfosfino-2-metil-1, 2-dicarba-*closo*-dodecaborano

cMePEt



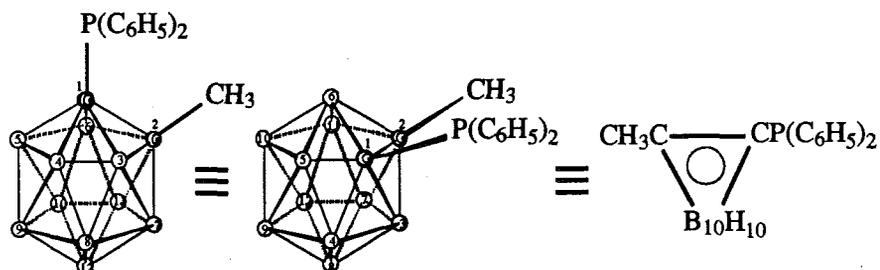
1-Diisopropilfosfino-2-metil-1, 2-dicarba-*closo*-dodecaborano

cMeiPr



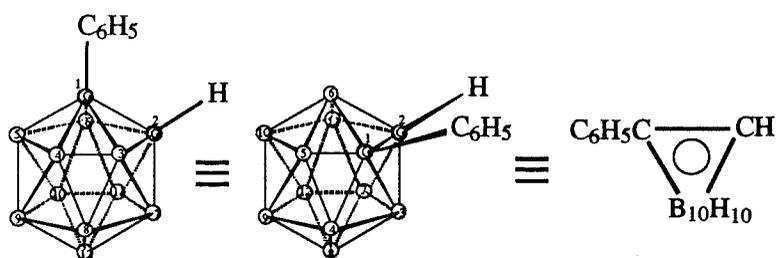
1-Dietilfosfito-2-metil-1, 2-dicarba-*closo*-dodecaborano

cMeP(OEt)



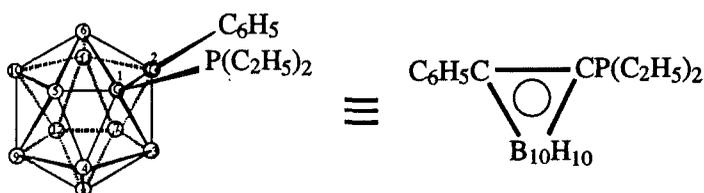
1-Difenilfosfino-2-metil-1, 2-dicarba-*closo*-dodecaborano

cMePPh



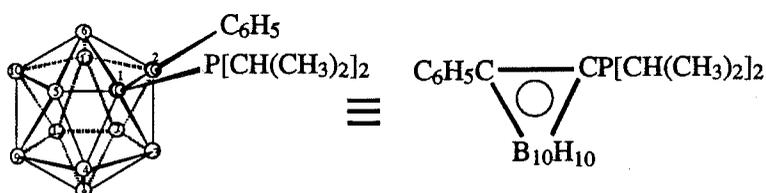
1-Fenil-1, 2-dicarba-*closo*-dodecaborano

cPhPh



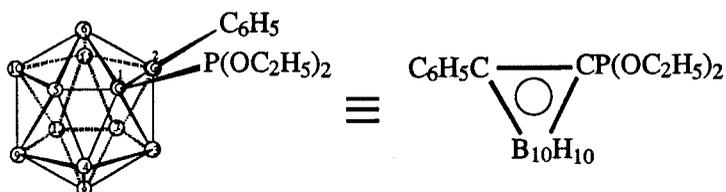
1-Dietilfosfino-2-fenil-1, 2-dicarba-*closo*-dodecaborano

cPhPEt



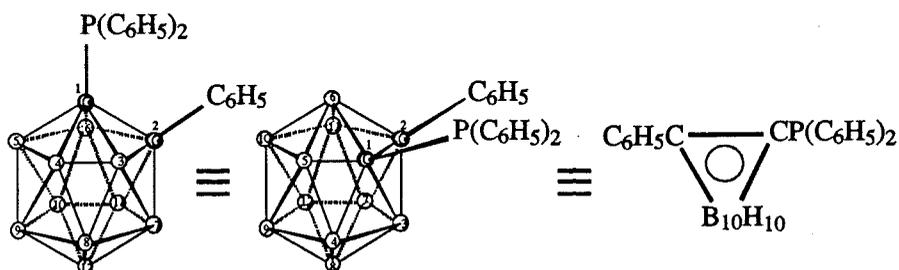
1-Diisopropilfosfino-2-fenil-1, 2-dicarba-*closo*-dodecaborano

cPhiPr



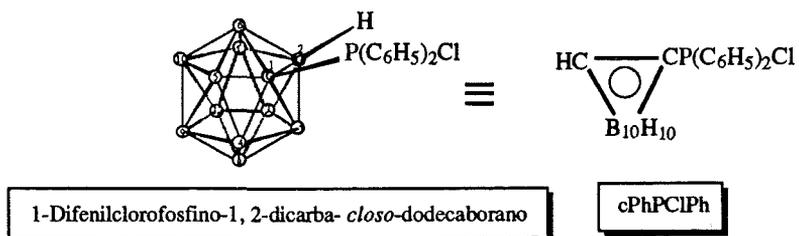
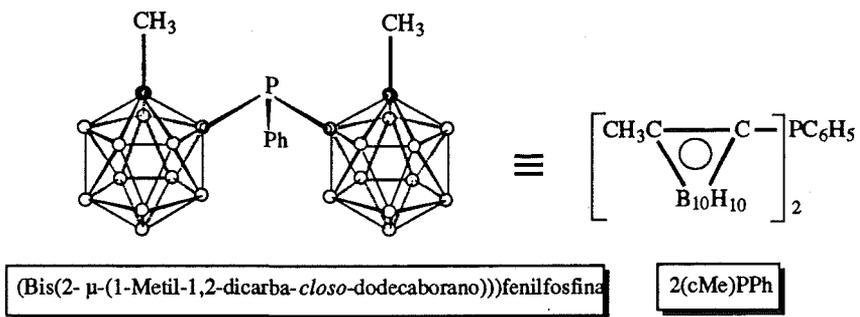
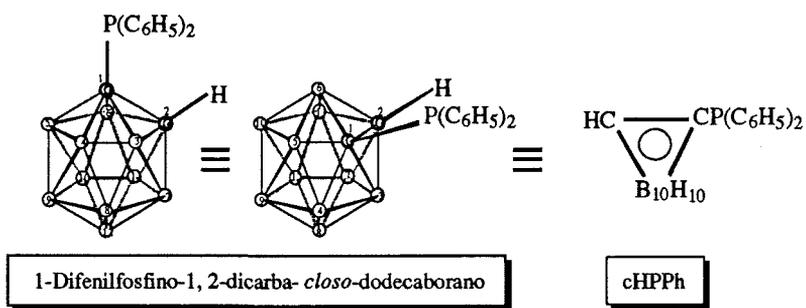
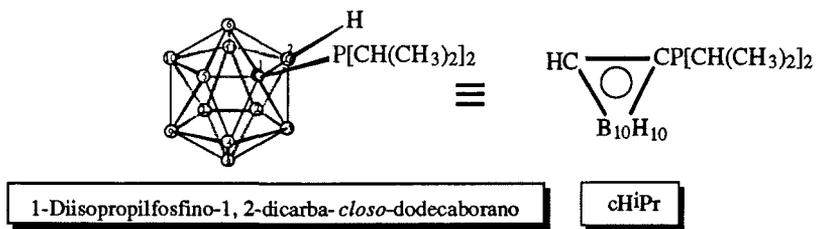
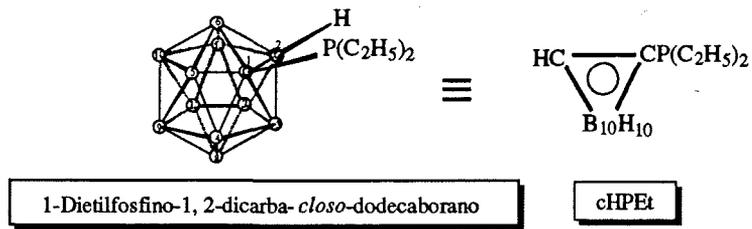
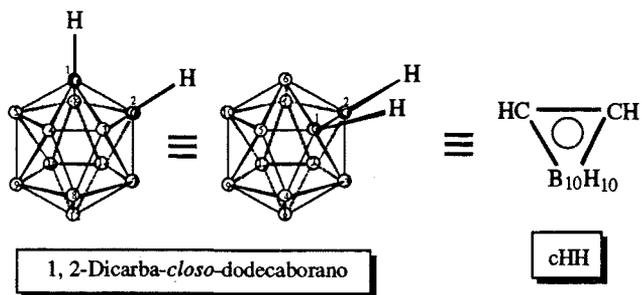
1-Dietilfosfito-2-fenil-1, 2-dicarba-*closo*-dodecaborano

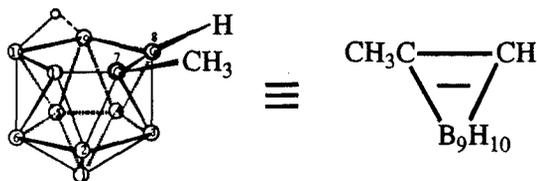
cPhP(OEt)



1-Difenilfosfino-2-fenil-1, 2-dicarba-*closo*-dodecaborano

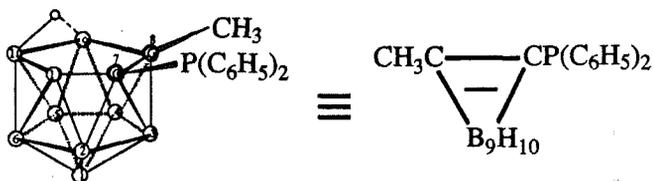
cPhPPh





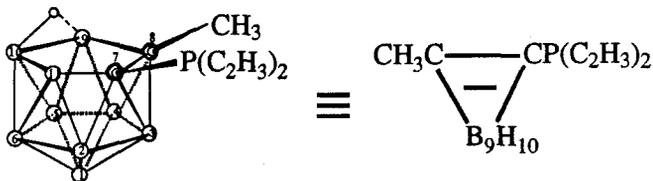
7-Metil-7, 8-dicarba-*nido*-undecaborato (-1)

[nHMeP]⁻



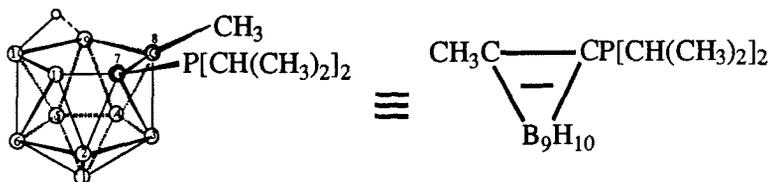
7-Difenilfosfino-8-metil-7, 8-dicarba-*nido*-undecaborato (-1)

[nMePPh]⁻



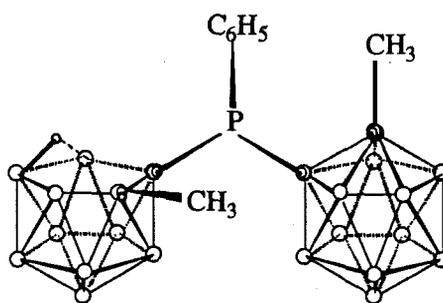
7-Dietilfosfino-8-metil-7, 8-dicarba-*nido*-undecaborato (-1)

[nMePEt]⁻

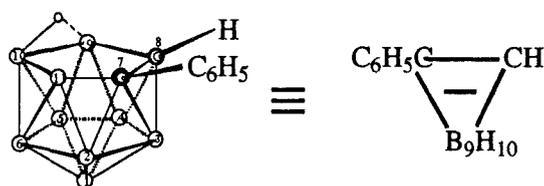


7-Diisopropilfosfino-8-metil-7, 8-dicarba-*nido*-undecaborato (-1)

[nMePiPr]⁻

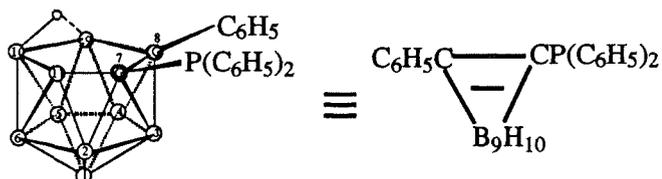


[(cMe)(nMe)PPh]⁻



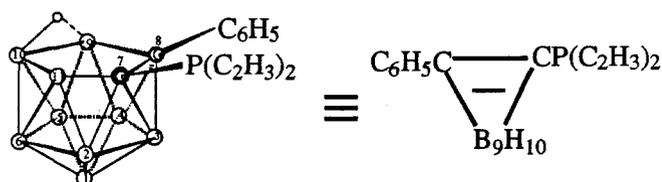
7-fenil-7, 8-dicarba-*nido*-undecaborato (-1)

[nHPPh]⁻



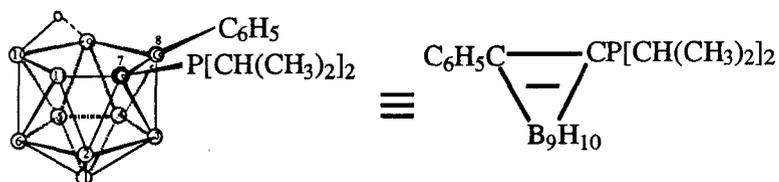
7-Difenilfosfino-8-fenil-7, 8-dicarba-*nido*-undecaborato (-1)

[nPhPPh]⁻



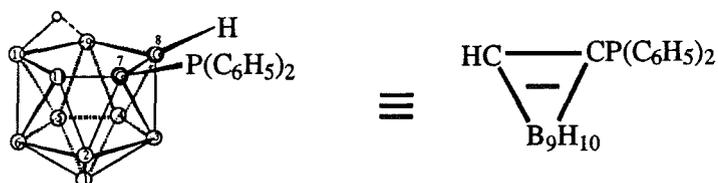
7-Dietilfosfino-8-fenil-7, 8-dicarba-*nido*-undecaborato (-1)

[nPhPEt]⁻



7-Diisopropilfosfino-8-fenil-7, 8-dicarba-*nido*-undecaborato (-1)

[nPhPiPr]⁻



7-Difenilfosfino-7, 8-dicarba-*nido*-undecaborato (-1)

[nHPPh]⁻

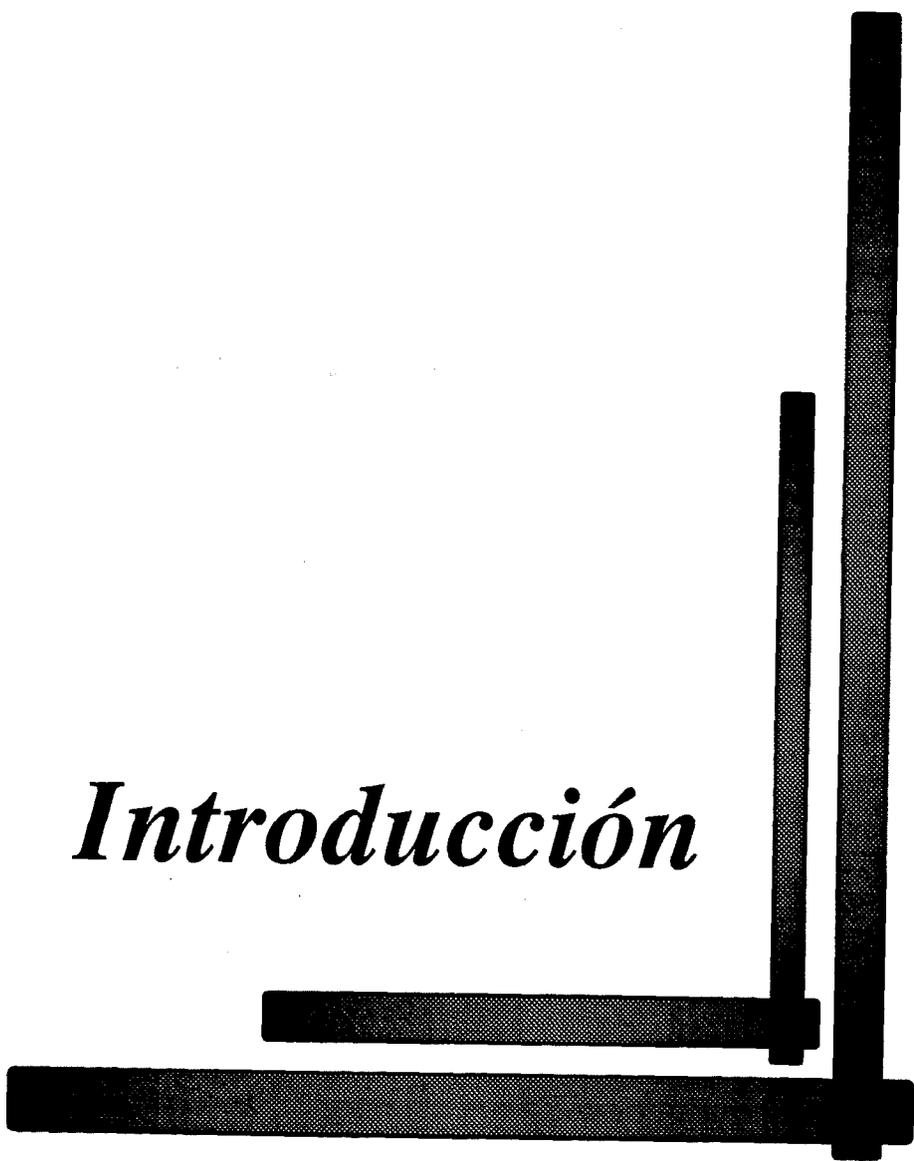
ÍNDICE

	Página
I. INTRODUCCIÓN.	1
1. Antecedentes históricos.	3
2. Carboranos y metalocarboranos. Generalidades.	3
3. Metalocarboranos y catálisis.	8
3. <i>Exo</i> -Tiocarboranos.	12
4. Fosfinas.	19
4. <i>Exo</i> -Fosfinocarboranos.	21
5. Bibliografía.	24
II. OBJETIVOS.	29
III. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LIGANDOS.	33
1. Introducción	35
2. Síntesis de <i>closo</i> -monofosfinocarboranos.	35
2.1. Ligandos <i>closo</i> derivados del metil- <i>o</i> -carborano y fenil- <i>o</i> -carborano	39
2.2. Ligandos <i>closo</i> derivados del <i>o</i> -carborano	52
3. Descripción de las estructuras cristalinas	56
4. Discusión general de los ligandos <i>closo</i> -monofosfinocarboranos.	64
5. Bibliografía	74
IV. DEGRADACIÓN	77
1. Introducción y ensayos previos	79
2. Degradación de ligandos <i>closo</i> -fenilfosfinocarboranos.	86
3. Degradación de ligandos <i>closo</i> -dialquilfosfinocarboranos.	97
4. Degradación de ligandos <i>closo</i> -monofosfitocarboranos.	103
5. Propiedades y reactividad de <i>nido</i> -monofosfinocarboranos.	105
5.1. Oxidación de los <i>nido</i> -monofosfinocarboranos.	105

5.2. Basicidad de los <i>nido</i> -monofosfinocarboranos.	106
5.3. Reactividad del compuesto [NMe ₄][nMePPh] frente a I ₂ .	114
6. Discusión general de ligandos <i>nido</i> -monofosfinocarboranos.	117
7. Bibliografía	126
V. COMPLEJACIÓN.	129
Introducción	131
1. Complejos de Rutenio.	131
1.1. Complejos de rutenio que incorporan dos clústeres de carborano. Síntesis y caracterización de <i>cis</i> y <i>trans</i> -[Ru(nMePPh) ₂]	132
1.2. Complejos de rutenio que incorporan un clúster de carborano.	139
1.2.1. Síntesis y caracterización de [RuCl(nMePPh)(PPh ₃) ₂].	139
1.2.2. Reactividad del complejo [RuCl(nMePPh)(PPh ₃) ₂] frente a otros ligandos coordinantes.	143
1.2.3. Complejos obtenidos a partir de [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] con otros ligandos.	152
1.2.4. Complejos obtenidos a partir de [RuH(AcO)(PPh ₃) ₂].	157
1.3. Modulación de los enlaces agósticos B(11)-H→Ru y B(2)-H→Ru.	162
2. Complejos de Paladio.	167
2.1. Complejos obtenidos a partir de <i>cis</i> -[PdCl ₂ (PPh ₃) ₂].	168
2.2. Discusión.	173
3. Complejos de Rodio.	175
3.1. Complejos de rodio obtenidos a partir de [RhCl(PPh ₃) ₃]	176
3.1.1. Reacción de [Rh(nHPPh)(PPh ₃) ₂] con fosfinas.	183
3.1.2. Reacción de [Rh(nMePPh)(PPh ₃) ₂] con CO.	190
3.2. Complejos de rodio a partir de [Rh ₂ (μ-Cl) ₂ (cod) ₂].	191
3.2.1. Reactividad del complejo [Rh(nMePPh)(cod)] frente a otros ligandos.	196
3.3. Discusión.	197
4. Bibliografía.	200

VI. CATÁLISIS.	203
1. Introducción.	205
2. Hidrogenación de 1-hexeno.	207
2.1. Hidrogenación con complejos de Rh(I).	207
2.2. Hidrogenación con complejos de Ru(II).	212
2.3. Hidrogenación con el complejo [Pd{Pd(PPh ₂)MePPh}(PPh ₃)].	213
3. Hidrogenación estereoselectiva de metacilina.	214
4. Hidroformilación de olefinas.	216
5. Discusión.	217
6. Bibliografía.	223
VII. CONCLUSIONES.	225
VIII. EXPERIMENTAL.	233
1. Síntesis, tablas y espectros de los ligandos.	237
2. Síntesis, tablas y espectros de los complejos.	344
3. Catálisis.	424
4. Estructuras cristalinas.	430

Introducción



CAPITULO I: INTRODUCCIÓN.

1. Antecedentes históricos.

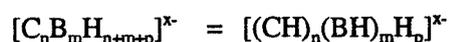
La química del boro es un claro ejemplo de como la investigación depende de una posible utilidad práctica. Cuando se descubrieron los boranos en el año 1912 se pensó que sólo serían de interés académico. El "primer boom" de los boranos fue en el año 1941 cuando se propuso la utilización del borohidruro de uranio (volátil) para la separación de isótopos de uranio. Después se encontraron procedimientos más convenientes y el soporte económico en la química del boro bajó. El "segundo boom" tuvo lugar en el año 1946 cuando se consideró que el compuesto líquido B_5H_9 y el sólido $B_{10}H_{14}$ serían los mejores combustibles para cohetes. Más de 100 millones de dólares y su equivalente en rublos se destinaron a su investigación durante este tiempo. También esta idea se abandonó, pero fue el germen para que más de dos mil químicos crearan una base para el futuro desarrollo de la química del boro. En esta década se encontraron muchos nuevos boranos, se determinaron sus estructuras y se descubrieron métodos sintéticos más económicos. En las tres décadas posteriores se hizo también una investigación sistemática pero no tan bien financiada.

A pesar de la gran cantidad de información de la que se puede disponer hoy día, la química del boro está mucho menos desarrollada que la química orgánica. Los intentos de predecir con una eficacia suficiente el comportamiento químico de un compuesto determinado, o de llevar a cabo reacciones químicas controladas, solamente tienen éxito a veces. Esto muestra que nuestro conocimiento acerca de compuestos deficientes en electrones es insuficiente.

2. Carboranos y metallocarboranos: Generalidades.

La importancia que, hoy día y en los últimos años, ha adquirido la química de los boranos y heteroboranos radica, principalmente, en su variedad y versatilidad química. Los boranos son clústeres formados por poliedros de caras triangulares que contienen en cada vértice una unidad B-H. Existe un gran número de heteroboranos en los que uno o más átomos de boro han sido sustituidos por heteroátomos.^{1,2,3} No obstante, la atención del estudio de estos heteroboranos se ha centrado, principalmente, en los denominados carboranos (carbaboranos), compuestos que contienen uno o más átomos de carbono dentro del clúster.

Los carboranos son compuestos formados por clústeres de átomos de carbono y boro. La fórmula empírica de éstos corresponde a:



I. INTRODUCCIÓN.

Los clústeres de carborano están formados por poliedros, abiertos o cerrados, de caras triangulares, en cuyos vértices hay un átomo de boro o de carbono unido exoclúster a un átomo de hidrógeno.⁴ Los poliedros de carborano conocidos poseen de cinco a doce vértices y como máximo cuatro átomos de carbono, por tanto:

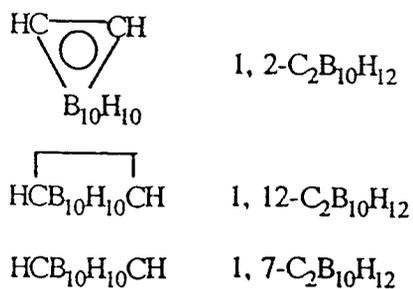
$$5 \leq n+m \leq 12 ; 1 \leq n \leq 4$$

La I.U.P.A.C. aprobó unos prefijos que indican el grado de apertura de los clústeres de carborano.^{5,6} Así, los clústeres poliédricos cerrados se denominan *closo*-carboranos, los de estructura abierta originados por la pérdida de un vértice B-H reciben el nombre de *nido*-carboranos y por último aquellos de caras triangulares a los que les falta al menos dos vértices se les nombra como *aracno*-carboranos (fig. I.1).

Estos clústeres, se puede decir, que cumplen unos requisitos electrónicos semejantes a la condición de aromaticidad de Hückel. Estos requisitos fueron estudiados por Wade¹, Rudolph, Mingos y Williams^{2,7} y son más conocidos como reglas de Wade. Según ellos, el número de electrones que mantiene cohesionado el clúster es de $2n+2$, para los compuestos *closo*; $2n+4$ cuando la especie es *nido* y $2n+6$, para los compuestos *aracno*, siendo "n" el número de vértices del poliedro. Hay que tener en cuenta, por tanto, que cada átomo diferente aporta distinto número de electrones a la cohesión del clúster. Un vértice que contenga una unidad B-H participa con 2 electrones (pertenecientes al átomo de boro), mientras que si la unidad es C-H ó C-R se aportan 3 electrones (procedentes del átomo de carbono) al esqueleto del clúster. Siendo indispensable la existencia de dos electrones exoclúster por vértice.

De estos carboranos, los más conocidos son los clústeres icosaédricos con dos átomos de carbono, denominados *dicarba-closo-dodecaboranos* que responden a la fórmula empírica $C_2B_{10}H_{12}$. Dependiendo de la posición de los átomos de carbono dentro del icosaedro podemos tener tres isómeros de posición: el 1,2-*dicarba-closo-dodecaborano* denominado comunmente *orto*-carborano (*o*- $C_2B_{10}H_{12}$), el 1,7-*dicarba-closo-dodecaborano*, llamado también *meta*-carborano (*m*- $C_2B_{10}H_{12}$) y por último el 1,12-*dicarba-closo-dodecaborano* ó *para*-carborano (*p*- $C_2B_{10}H_{12}$) (fig I.2). En el caso del isómero *o*-carborano los dos átomos de carbono se sitúan en posición contigua, en el *m*-carborano, estos carbonos se encuentran separados por un átomo de boro, y finalmente en el *p*-carborano, los dos carbonos se encuentran en posición antípoda.

De acuerdo, con la nomenclatura de la I.U.P.A.C, los isómeros *o*-, *m*- y *p*-carborano se pueden representar, esquemáticamente, por las fórmulas empíricas y los símbolos siguientes:



Estos dicarba-*closo*-carboranos son muy estudiados debido a su gran estabilidad y a la facilidad de modular su comportamiento al variar los grupos exoclúster.

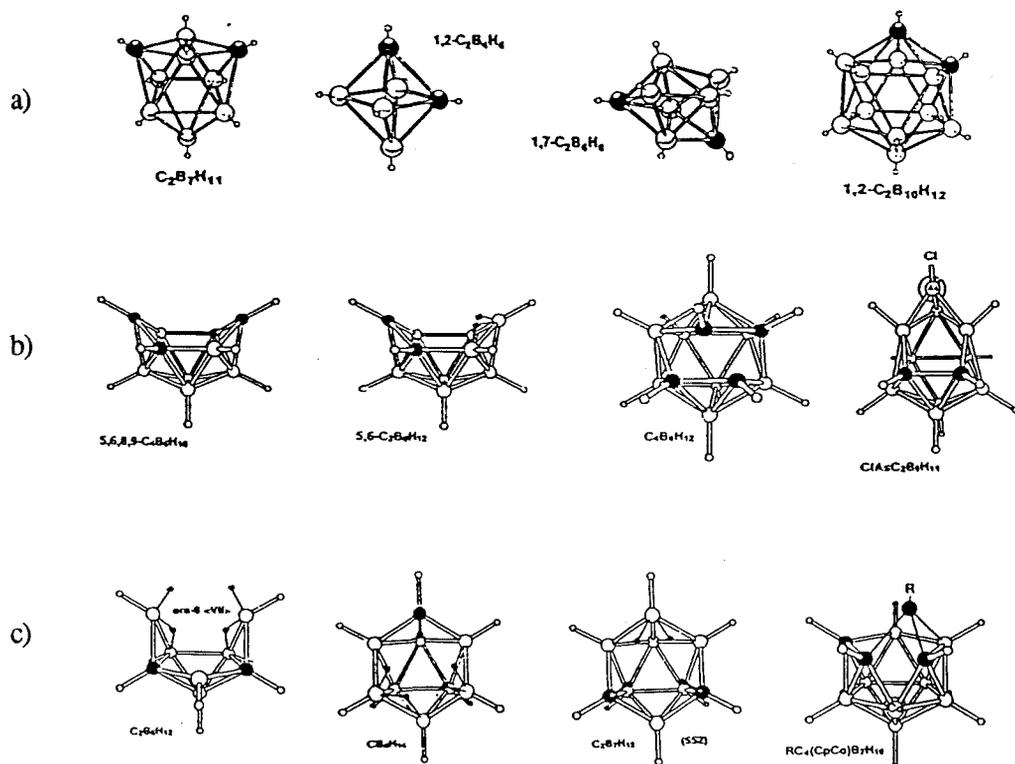


Figura I.1 a) *Closo*-carboranos,
b) *nido*-carboranos,
c) *aracno*-carboranos.

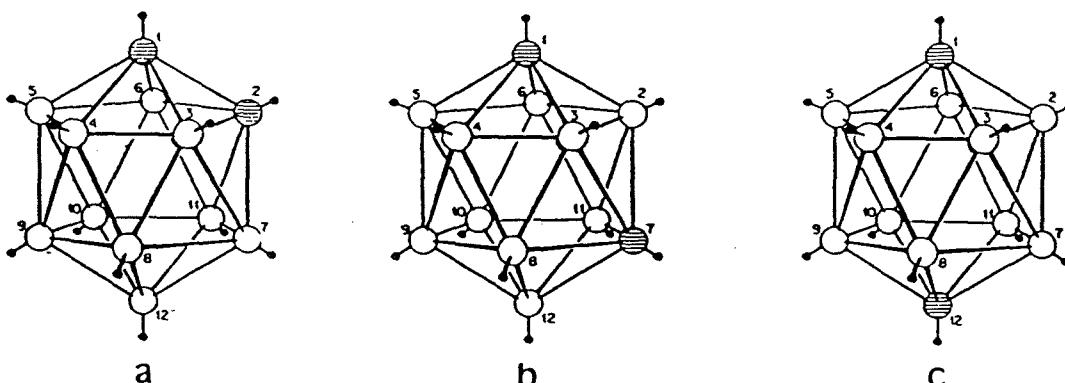


Figura I.2. Isómeros orto, meta y para-carborano. Los círculos rayados representan a átomos de carbono y los huecos a átomos de boro.

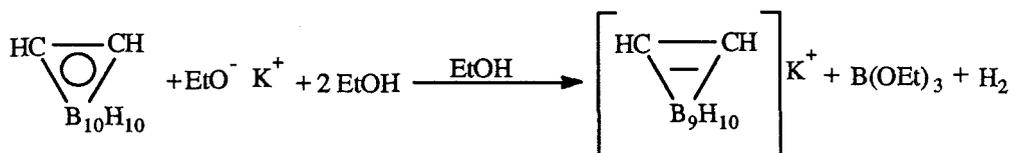
Los carboranos de partida utilizados en este trabajo han sido el 1,2-dicarba-*closo*-dodecaborano (*o*-carborano), el 1-metil-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborano (metil-*o*-carborano) y el 1-fenil-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboranos (fenil-*o*-carborano), por tanto, de ahora en adelante, cuando se hable de *closo*-carboranos nos estaremos refiriendo al isómero *orto* del dicarba-*closo*-dodecaborano.

El hecho de la gran deslocalización de electrones en el clúster hace, efectivamente, que estas moléculas presenten gran estabilidad y que algunas de sus características químicas sean parecidas a las de los compuestos aromáticos, por eso, nos referimos a la caja de carborano como un sistema pseudoaromático. Son estables química y térmicamente, y además, soportan múltiples condiciones de reacción (presencia de oxidantes, ácidos, etc.), de ahí que se puedan llevar a cabo las reacciones de sustitución de uno o varios hidrógenos exoclúster por otro grupo, ya sea orgánico o inorgánico.

Hay que destacar, por tanto, que en el *closo*-carborano los átomos de hidrógeno unidos a los átomos de carbono por enlaces terminales C-H, presentan mayor carácter ácido que los enlazados a átomos de boro por enlaces B-H. Esto es debido a dos factores principales: la mayor electronegatividad del carbono respecto al hidrógeno (2.5 y 2.1, respectivamente) y al mayor número de electrones donados por el átomo de carbono al clúster. Ambos factores unidos dan lugar a una densidad de carga negativa más alta sobre los átomos de carbono y una mayor concentración de carga positiva sobre los átomos de hidrógeno unidos exoclúster a carbono. Este carácter ácido permite sustituirlos por metales alcalinos o alcalinotérreos utilizando bases como el *n*-butillitio y el hidruro sódico.

A pesar de la gran estabilidad de estos clústeres *closo*, el *o*-carborano puede ser degradado controladamente, eliminándose un solo vértice del mismo. De esta forma se obtiene una especie *nido* en la que el clúster posee una cara pentagonal abierta, C_2B_3 , formada por los dos átomos de carbono y tres átomos de boro. Esta nueva especie posee el

mismo número de átomos de hidrógeno que la de partida, ya que únicamente se ha eliminado un fragmento B^+ . Este proceso es conocido en la química del boro como **degradación parcial o decapitación del clúster *closo***⁸ (esquema I.1).



Esquema I.1 Degradación parcial del *o*-carborano.

La eliminación de un B^+ se produce como consecuencia del ataque nucleofílico de una base de Lewis (ejemplo, CH_3O^-) al átomo de boro con menos densidad electrónica. La mayor electronegatividad de los átomos de carbono respecto a los átomos de boro hace que los primeros induzcan una polarización del enlace C-B, atrayendo densidad electrónica hacia ellos y facilitando el ataque nucleofílico sobre los átomos de boro unidos directamente a los mismos. Por tanto, van a ser los átomos de boro unidos simultáneamente a ambos átomos de carbono los que presenten menor densidad de carga negativa y mayor susceptibilidad a un ataque nucleofílico.

Así, por la degradación parcial del 1,2-dicarbá-*closo*-dodecaborano ($1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$) se eliminan el B(3) ó el B(6), ambos equivalentes, obteniendo de esta manera el denominado anión dicarbá-*nido*-undecaborato(1-) ($7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}$)⁻ representado en la figura I.3. El resultado es, por tanto, un icosaedro con un vértice vacante, en el que cada átomo de boro y carbono está unido a un hidrógeno terminal. El otro hidrógeno "extra" se encuentra localizado en la cara pentagonal abierta C_2B_3 . Este hidrógeno está formando puente entre los B(9)-B(10) y B(10)-B(11) cuando el

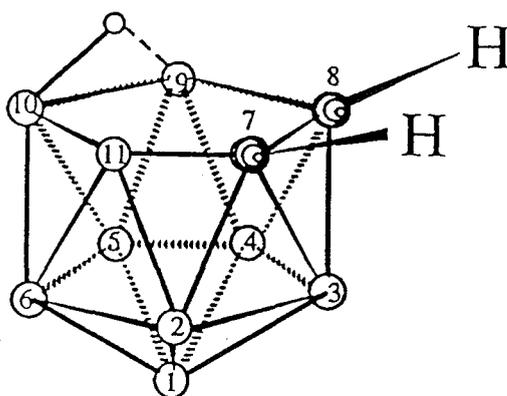


Figura I.3. ($7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}$)⁻.

compuesto está en solución. Sin embargo, en estado sólido, se han realizado estudios de difracción de rayos-X llegando a la conclusión de que este hidrógeno pontal está más unido al B(10) que a los B(11) y B(9), manteniéndose a una distancia equidistante de éstos.⁹

3. Metalocarbورانos y Catálisis.

Otro tipo de compuestos de elevada importancia en la química de los metalocarbورانos, son aquellos derivados del 7,8-dicarbano-*nido*-undecaborato(1-) que se obtienen de la adición oxidativa del hidrógeno pontal de la cara abierta a un centro metálico. Así, a partir de $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ y $(7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{12})^-$ se obtiene el $[\textit{closo}\text{-}3,3\text{-}(\text{PPh}_3)_2\text{-}3\text{-H}\text{-}3,1,2\text{-RhC}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^{10}$, en éste, el átomo metálico ocupa el vértice vacante y forma parte del clúster, generando una especie *closo*. El hidrógeno de la esfera de coordinación del Rh(III) procede del hidrógeno puente B-H-B (demostrado por marcaje isotópico), por tanto, el complejo resulta de la adición oxidativa del enlace B-H-B al fragmento $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2]^+$ (fig. I.4). A partir de $[\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3]$ obtendríamos el complejo $[\textit{closo}\text{-}3,3\text{-}(\text{PPh}_3)_2\text{-}3,3\text{-H}_2\text{-}3,1,2\text{-RuC}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^{11}$. Estos compuestos presentan actividad catalítica en la hidrogenación e isomerización de alquenos terminales en condiciones suaves de presión y temperatura.^{12,13,14,15,16,17,18}

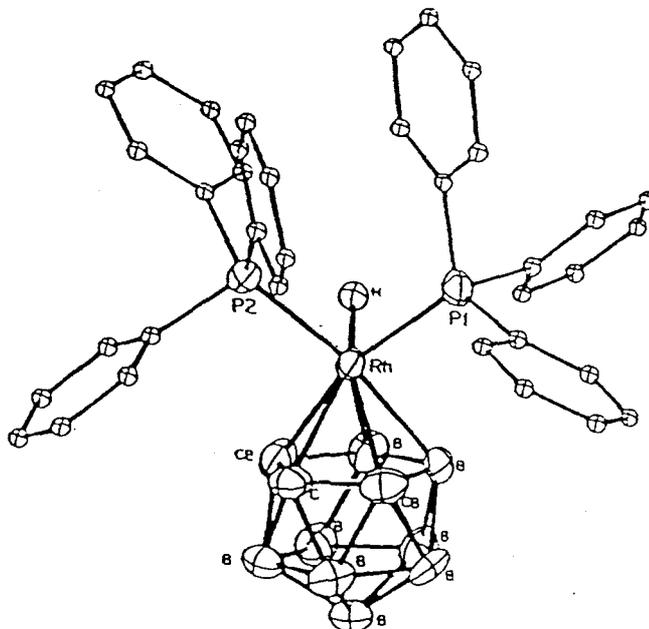


Figura I.4. Estructura cristalina de $[\textit{closo}\text{-}3,3\text{-}(\text{PPh}_3)_2\text{-}3\text{-H}\text{-}3,1,2\text{-RhC}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]$.

En las especies *nido*, los puntos de coordinación no se limitan exclusivamente a la cara pentagonal abierta, C_2B_3 , del clúster, sino que es posible también la formación de enlaces B-H-M , denominados enlaces agósticos entre tres centros con dos electrones. Estos enlaces

se pueden presentar de forma adicional a la unión η^5 metal-dicarballuro, o constituir el único enlace entre el metal y el clúster.

De esta manera, a través de las experiencias catalíticas llevadas a cabo con la especie [*closo*-3,3-(PPh₃)₂-3-H-3,1,2-RhC₂B₉H₁₁] se consiguió separar un complejo¹⁹, como producto minoritario, que responde a [Rh(PPh₃)C₂B₉H₁₁]₂ en el que podemos observar enlaces de tipo Rh-Rh, B-H—Rh y Rh-B (fig. I.5).

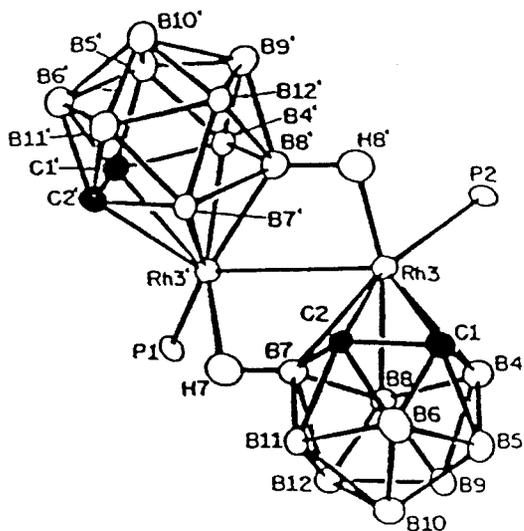
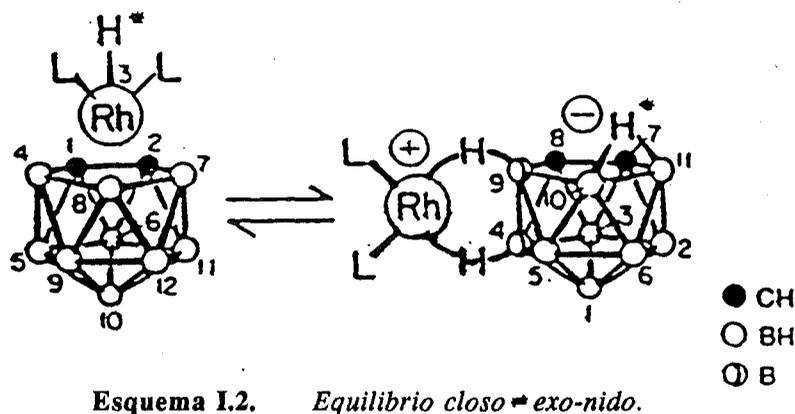


Figura I.5. Estructura cristalina de [Rh(PPh₃)C₂B₉H₁₁]₂.

De gran interés, en el campo de la catálisis, fue el descubrimiento de los rodocarboranos *exo-nido* procedentes de la especie (7,8-C₂B₉H₁₂)⁻ en la que los átomos de hidrógeno unidos a los carbonos del clúster se han sustituido por radicales alquílicos o arílicos. El estudio de la actividad catalítica de los compuestos *closo*-rodocarboranos ha demostrado que existe un equilibrio, en disolución, entre la citada especie *closo* y su tautómero *exo-nido*, siendo éste último el que presenta un papel especialmente activo.²⁰ La conversión de una especie *exo-nido* en el correspondiente isómero *closo* se produce a través de la adición oxidativa del puente B-H-B de la cara abierta al metal, consistiendo la reacción inversa en una eliminación reductiva. Fueron Hawthorne y col. quienes determinaron que el tamaño del grupo alquilo unido exoclúster a los carbonos de la caja de carborano, ayuda a la estabilización de la especie *exo-nido*, tanto en estado sólido como en solución²¹ (esquema I.2). En este tipo de compuestos *exo-nido*, el metal Rh no se une a los átomos de la cara pentagonal abierta, C₂B₃, mediante un enlace η^5 , como ocurre en las especies *closo*-rodocarboranos, sino que existe un fragmento del tipo [Rh(PPh₃)₂]⁺, Rh(I), unido a la caja por puentes B-H—Rh.

I. INTRODUCCIÓN.



Ha sido posible aislar y caracterizar estructuralmente, a partir del ligando $[7,8-\mu-(1',2'-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)-7,8-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]^-$, ambos tipos de complejos, variando uno de los ligandos fosfina del fragmento. Estos son $[\textit{closo}-1,2-\mu-(1',2'-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)-3,3-(\text{PPh}_3)_2-3-\text{H}-3,1,2-\text{RhC}_2\text{B}_9\text{H}_9]$ y $[\textit{exo-nido}-6,10-\{(\text{PPh}_3)(\text{PCy}_3)\text{Rh}\}-6-10-\mu-(\text{H})_2-7,8-\mu-(1',2'-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)-7,8-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_8]^{22}$ (figura I.6).

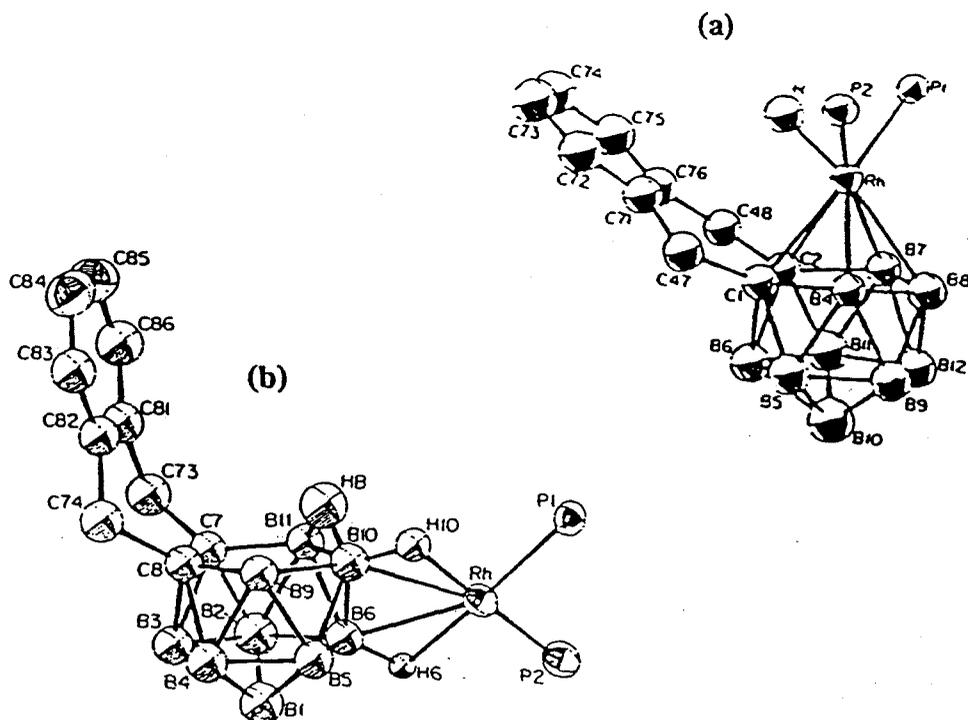
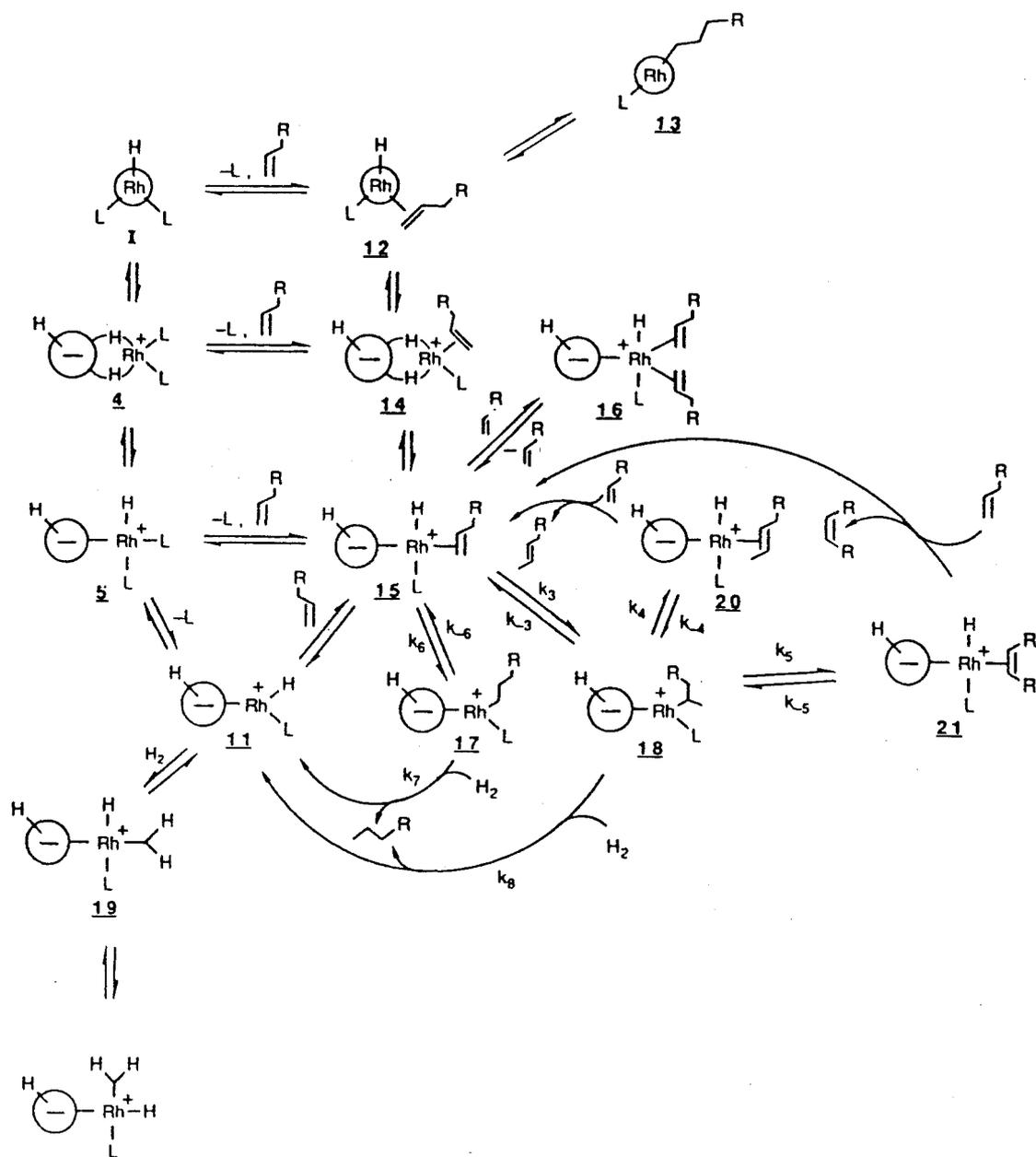


Figura I.6. a) $[\textit{closo}-1,2-\mu-(1',2'-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)-3,3-(\text{PPh}_3)-3-\text{H}-3,1,2-\text{RhC}_2\text{B}_9\text{H}_9]$,
b) $[\textit{exo-nido}-6,10-\{(\text{PPh}_3)(\text{PCy}_3)\text{Rh}\}-6-10-\mu-(\text{H})_2-7,8-\mu-(1',2'-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)-7,8-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_8]$.

Un estudio exhaustivo de estos compuestos estableció un mecanismo que explicaba los resultados experimentales obtenidos.^{16,20,22} Este mecanismo se encuentra representado en el esquema I.3.



Esquema I.3. Mecanismo de hidrogenación de alquenos catalizada por rodocarboranos.

Este mecanismo, propuesto para la hidrogenación e isomerización de olefinas, parece iniciarse con la sustitución de una trifenilfosfina por la olefina, a continuación se produce la tautomerización de la forma *closo* a la forma *exo-nido*, seguida por la adición oxidativa del Rh(I) de la forma *exo-nido* a un enlace terminal B-H pasando a Rh(III). La inserción nos lleva al intermedio (17) del esquema I.3, que en presencia de H₂ elimina el alcano formando la especie (11), que en presencia de olefina inicia un nuevo ciclo, o bien, en presencia de trifenilfosfina forma la especie (5) con Rh(III), que por eliminación reductiva forma (4), con Rh(I) y ésta última está en equilibrio con la especie *closo*, regenerándose el catalizador. Por tanto, se puede concluir que la especie realmente activa contiene un enlace B-Rh(III)-H formado por adición oxidativa del enlace B-H y el Rh(I) en el tautómero *exo-nido*.

No obstante, hasta hoy día y a pesar del gran número de metalocarboranos conocidos, su uso como catalizadores es bastante escaso.

4. *Exo*-Tiocarboranos.

En el grupo de investigación donde se ha realizado este trabajo, hay un gran interés y se tiene experiencia en el estudio del reconocimiento molecular. Esto llevó a la síntesis y posterior estudio de ligandos macrocíclicos que incorporan azufre como elemento coordinante unido directamente a los átomos de carbono de los clústers de carborano, (1,2-dicarbá-*closo*-dodecaborano y 7,8-dicarbá-*nido*-undecaborato (1-)).

Se ha trabajado con dítioéteres cíclicos, en los que los átomos de azufre están unidos directamente a los átomos de carbono de la caja de carborano, estando estos a su vez enlazados por una cadena orgánica en la cual se ha variado la longitud (fig. I.7).

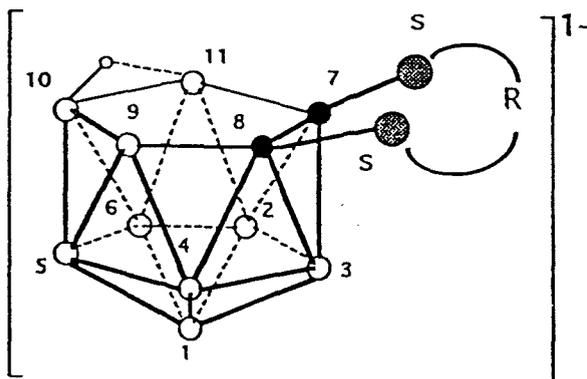
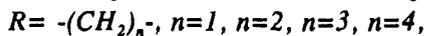


Figura I.7. Los ligandos estudiados corresponden a :



El estudio de la reactividad de los macrociclos derivados del 7,8-ditio-7,8-dicarbano-undecaborato(1-)^{23,24,25,26,27} frente a fosfinas de metales de transición, iba encaminado a la obtención de metalocarbورانos en los que el metal se coordinaría a la cara pentagonal abierta, C₂B₃, o en una disposición exoclúster mediante enlaces del tipo B-H—M, ya que era conocido que la capacidad de coordinación de los tioéteres corona es baja.

No obstante, las estructuras cristalinas de los complejos obtenidos con estos ligandos pusieron de relieve que en ellos el metal se coordinaba a los átomos de azufre y no por la cara abierta C₂B₃, como era de esperar por los conocimientos que se tenía hasta el momento, relativos a ligandos carborano que no poseían elementos ricos en electrones, como les ocurría a los complejos de este tipo derivados del 7,8-dicarbano-undecaborato (1-). Se observó, por tanto, que en estos macrociclos aumentaba la capacidad coordinante de los tioéteres, ya que, estos podían desplazar con facilidad halógenos y/o fosfinas de la esfera de coordinación de metales como Pd, Rh, Ag y Cu. Esto se explicó por la presencia del clúster de carborano. De esta manera, reacciones frente a [RhCl(PPh₃)₃]²⁸ y [PdCl₂(PPh₃)₂]²⁹ daban lugar a nuevos complejos, cuyas correspondientes estructuras cristalinas se representan en las figuras I.8 y I.9, respectivamente.

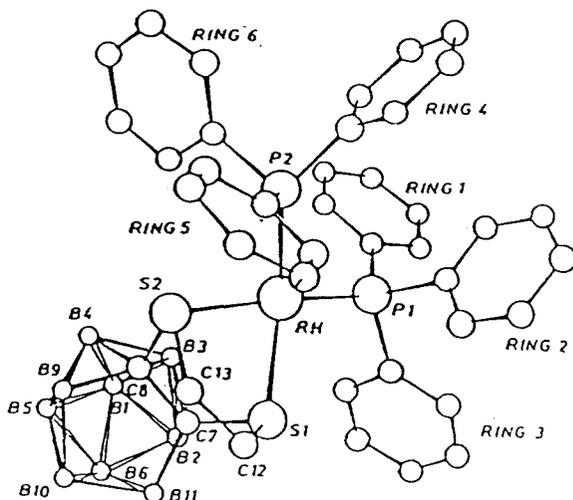


Figura I.8. Estructura cristalina de [Rh{7,8- μ -S(CH₂CH₂)S-C₂B₉H₁₀}(PPh₃)₂].

Se observó, además, que la coordinación del ligando era diferente dependiendo de la naturaleza del metal. En el caso de metales con tendencia a coordinación planocuadrada (Rh^I, Pd^{II}, Cu^I) estos ligandos macrocíclicos actuaban como ligandos bidentados³⁰ (fig. I.10) estando dos de las posiciones de coordinación ocupadas por los grupos tioéteres exoclúster de éstos, sin existir una interacción directa entre el catión metálico y el clúster. Mientras que

I. INTRODUCCIÓN.

para metales con tendencia a un entorno octaédrico (Rh^{III} , Ru^{II} , etc.), estos ligandos actuaban como ligandos tridentados.³¹ En este último caso, los puntos coordinantes aportados por el macrociclo de carborano son los dos átomos de azufre y el vértice B-H correspondiente al átomo de boro unido simultáneamente a los dos átomos de carbono del clúster (fig. I.11).

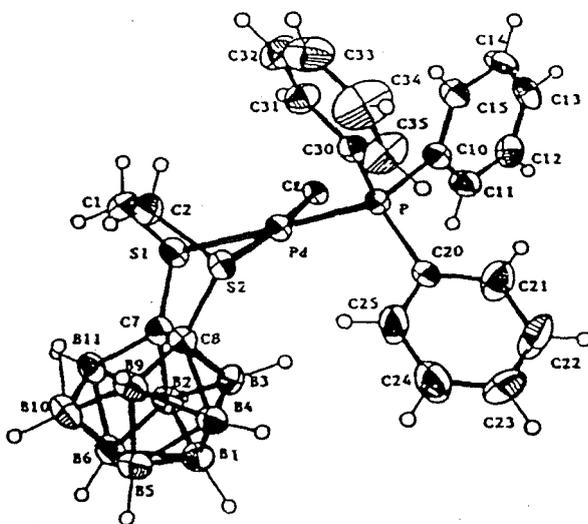


Figura I.9. Estructura cristalina de $[\text{PdCl}\{7,8\text{-}\mu\text{-S}(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{S-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}\}(\text{PPh}_3)]$.

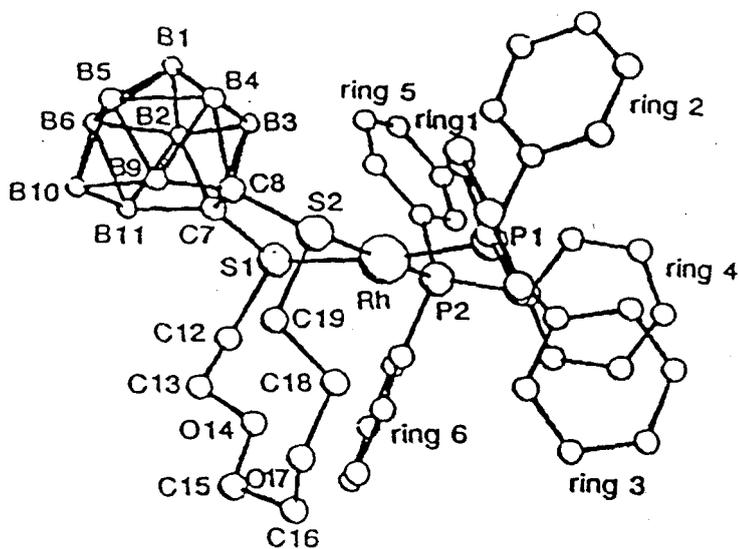


Figura I.10. Estructura cristalina de $[\text{Rh}\{7,8\text{-}\mu\text{-SCH}_2(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_2\text{CH}_2\text{S-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}\}(\text{PPh}_3)_2]$.

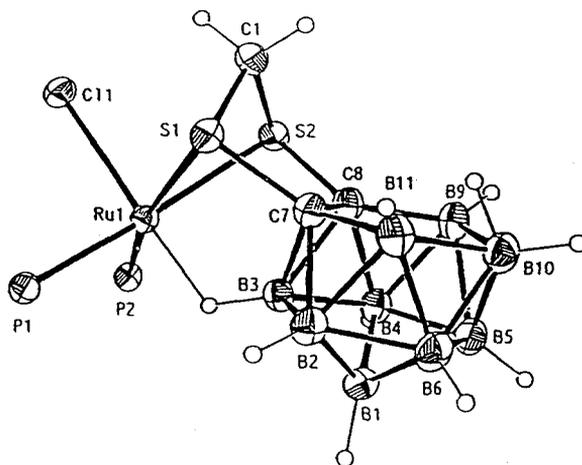


Figura I.11. Estructura cristalina de $[RuCl(7,8-\mu-S(CH_2)S-C_2B_9H_{10})(PPh_3)_2]$.

A esta interacción B-H→M se le denomina **enlace agóstico**. Se utiliza el término enlace agóstico para designar un enlace en el que participan tres centros y dos electrones. La utilización del término agóstico para referirse a enlaces del tipo B-H→M, procede de la ya antigua denominación, con este nombre, a enlaces de tres centros a dos electrones producidos entre fragmentos C-H y un metal³², de ahí que pensemos que se pueda expandir a cualquier interacción covalente entre un metal y una unidad X-H, siendo X un no metal como es en nuestro caso el B.

La existencia de complejos que presenten enlace agóstico es de especial importancia en procesos de catálisis homogénea. Se ha propuesto, para ciclos catalíticos tales como hidrogenación e hidroformilación, el paso alternado de especies que cumplen la regla de los 18 electrones a especies con 16 electrones en la capa de valencia del metal (y la alternancia de especies con 16 electrones a 14 electrones). Más tarde se ha llegado a la conclusión que muchas de estas especies a 16 ó 14 electrones, presentan un enlace agóstico C-H-metal que en un principio había pasado desapercibido y que finalmente ayuda a completar la esfera de coordinación del catión metálico. Este enlace además rebaja la energía necesaria para la formación de tales especies mejorando el funcionamiento del ciclo catalítico.³²

Todo esto ha aumentado el interés, en nuestro grupo de investigación, en la obtención de complejos metálicos en los que una de las posiciones de coordinación esté ocupada por un enlace agóstico B(3)-H→M. Por otro lado, la formación de enlace agóstico puede incrementar la reactividad del vértice B-H, favoreciendo su adición oxidativa al centro

metálico, pasando de B-H→M a B-M y M-H, o facilitando la sustitución del átomo de hidrógeno por otro grupo, como un fragmento {PPh₂}⁺.

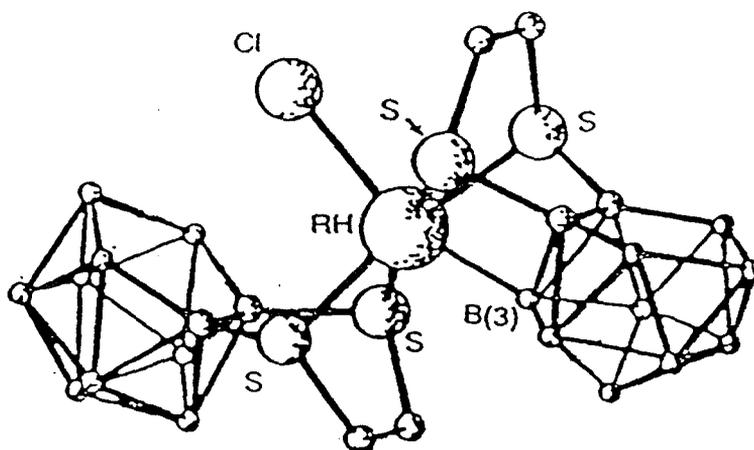


Figura I.12. Estructura cristalina de $[NMe_4][RhCl\{7,8-\mu-S(CH_2)_2S-C_2B_9H_{10}\}\{3-\sigma-7,8-\mu-S(CH_2)_2S-C_2B_9H_{10}\}]$.

El estudio comparativo de los complejos formados por estos ligandos exocúster y diferentes metales ha puesto de manifiesto la influencia del tamaño de la cadena exocúster en el tipo de interacción del metal con el átomo de boro unido directamente a los dos átomos de carbono del clúster. De esta forma, se han obtenido complejos en los que el metal está directamente unido al átomo de boro³³ mediante un enlace σ (fig. I.12) y complejos en los que el átomo metálico se une por un enlace agóstico B-H→M (fig. I.13).

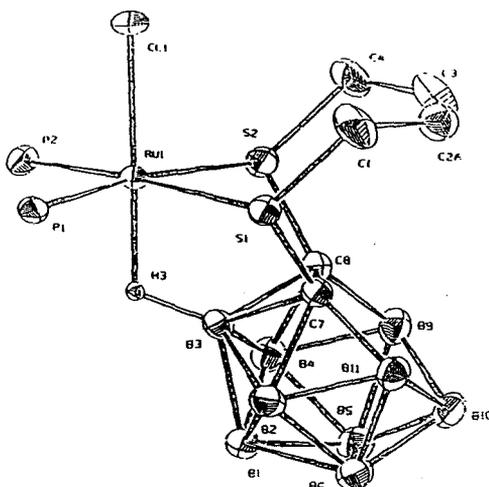


Figura I.13. Estructura cristalina de $[Ru\{7,8-\mu-S(CH_2)_4S-C_2B_9H_{10}\}(PPh_3)_2].CH_3COCH_3$.

Por otra parte, otro grupo de ligandos estudiados en nuestro grupo de investigación son los *exo*-monotiocarboranos que incorporan las unidades 1-metil-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborano y 7-metil-7,8-dicarba-*nido*-undecaborato(1-) unidas a un grupo tioéter³⁴ (fig. I.14).

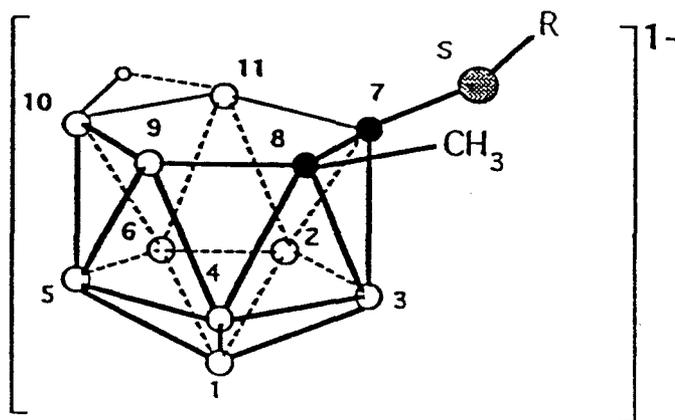


Figura I.14. Derivados del 7-Metil-7,8-dicarba-*nido*-undecaborato(1-).
R = -Me, -Et, -ⁱPr, -*ter*Bu, -*n*Bu, -Bz.

Del estudio de la reactividad de estos compuestos exomonotiocarboranos derivados del 7-metil-8-tio-7,8-dicarba-*nido*-undecaborato frente a complejos de metales de transición con fosfinas y haluros, se deduce un comportamiento peculiar de este tioéter unido al clúster.

Así, al reaccionar este ligando con *cis*-[PdCl₂(PPh₃)₂] tiene lugar la formación del complejo [PdCl(7-SMe-8-Me-11-PPh₂-7,8-C₂B₉H₉)(PPh₃)]³⁵ (fig. I.15). La resolución de su estructura cristalina confirmó lo que ya indicaba su espectro de ¹¹B-RMN, que el átomo de B(11) estaba enlazado a una unidad [PPh₂]. Esto nos llevó a deducir, que tenía lugar la formación de un nuevo ligando [7-SMe-8-Me-11-PPh₂-7,8-C₂B₉H₉] en que ha habido la ruptura de los enlaces B(11)-H y P-Ph para pasar a formarse el enlace B(11)-PPh₂.

Se cree que la reacción tiene lugar con la formación del enlace agóstico B(11)-H-M que potencia un fuerte carácter hidruro al hidrógeno e induce la ruptura de uno de los enlaces P-Ph de la PPh₃ para dar lugar al enlace B-PPh₂ con la consiguiente formación de un anillo de cinco miembros C_{clúster}-S-Pd-P-B que contiene un átomo de azufre y otro de fósforo.

Así mismo, la reacción de estos ligandos monotioéteres con el catalizador de Wilkinson, [RhCl(PPh₃)₃], da lugar a la formación de complejos que poseen actividad catalítica en la hidrogenación de alquenos.³⁶ Otra reacción peculiar tiene lugar con complejos de rutenio tales como [RuCl₂(PPh₃)₃]. En este caso se obtienen unos complejos³⁷ en los que el ligando coordinado al metal es un clúster *aracno*. Este nuevo ligando procede de la especie *nido* de partida en la que se ha eliminado el átomo de boro, del clúster, situado antípoda al átomo de carbono unido al azufre exoclúster. El nuevo ligando coordina al centro metálico

I. INTRODUCCIÓN.

por el átomo de azufre y por medio de dos enlaces agósticos B-H—Ru (fig. I.16).

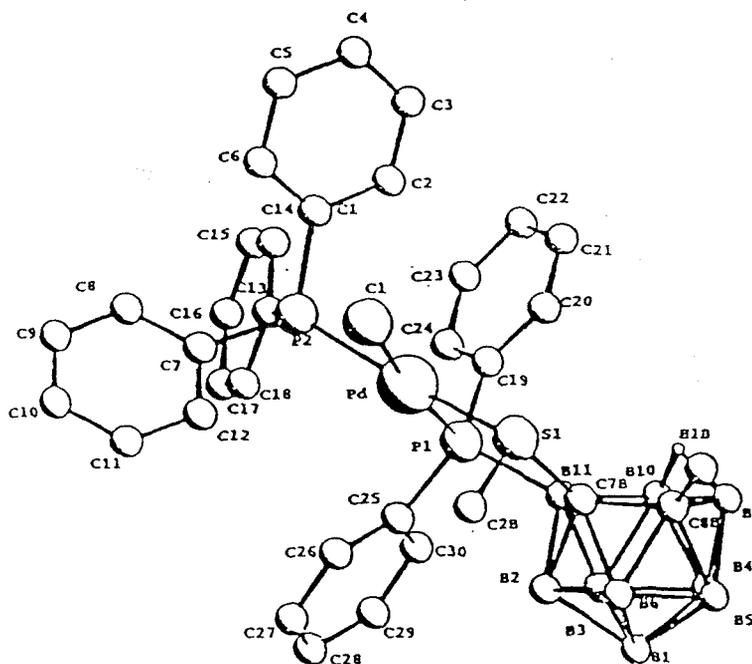


Figura I.15. Estructura cristalina de $[PdCl\{7-SMe-8-Me-11-PPh_2-7,8-C_2B_9H_9\}(PPh_3)]$.

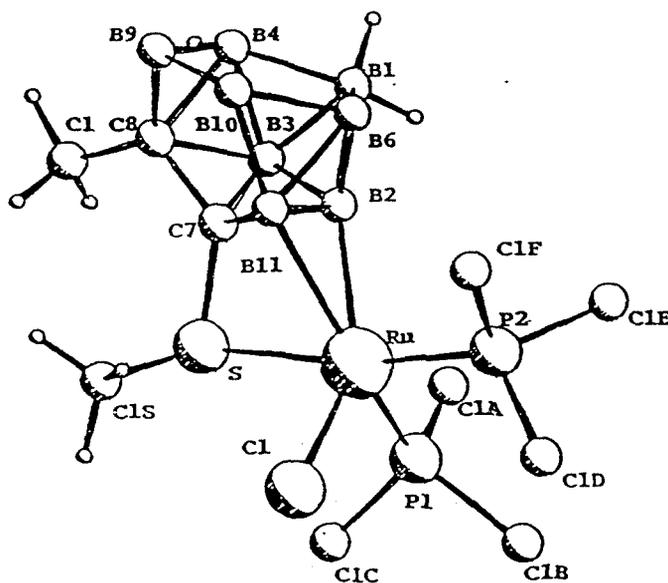


Figura I.16. Estructura cristalina de $[RuCl\{7-SMe-8-Me-7,8-(5)C_2B_9H_{11}\}(PPh_3)_2]$.

No obstante, pese a las diferencias coordinantes entre los ligandos exomonotio- y exoditiocarborano, se puede observar un comportamiento distinto al del anión 7,8-dicarbano-undecaborato (1-), ya que, el poder coordinante de los átomos de azufre predomina sobre el clúster de carborano que sólo interacciona con el metal en determinados casos y también respecto a los tioéteres orgánicos habituales. Así, los exotiocarboranos presentan un poder coordinante mayor. Además, la carga negativa que posee el clúster da lugar a estequiometrías diferentes que permiten la participación de éste en el enlace.

5. Fosfinas.

Desde hace más de cien años ha existido un gran interés, que ha ido en aumento, por el desarrollo de la química de las fosfinas. La obtención de fosfinas terciarias con uno ó dos átomos de fósforo y su posterior reacción con metales de transición ha dado lugar a numerosos complejos, cuya principal utilización ha sido la catálisis homogénea³⁸ (hidrogenación, hidroformilación, carbonilación, etc.). Otras áreas de interés que se han desarrollado serían: hidruros metálicos³⁹, complejos estables en estados de oxidación inusuales⁴⁰, alquilos y arilos metálicos y fijación de nitrógeno.⁴¹

Las fosfinas terciarias son excelentes agentes coordinantes de iones metálicos y metales de transición en una gran variedad de estados de oxidación y, por tanto, son importantes constituyentes de compuestos para catálisis, estudios de relación estructura-enlace y estudios espectroscópicos. La compatibilidad de los ligandos con fósforo con otros grupos orgánicos funcionales ha extendido su importancia y envergadura sintética. El enlace químico con halógenos y oxígeno, como grupos funcionales adicionales, puede aumentar esta habilidad a la coordinación y así, utilizar estos ligandos, por ejemplo, como extractantes para tierras raras, uranio y elementos transuránicos.⁴²

El mayor crecimiento de la química de las fosfinas resulta de su uso en catálisis⁴³, síntesis orgánica⁴⁴, y materiales en estado sólido.⁴⁵ La utilización de fosfinas activas en catálisis homogénea ofrece la posibilidad de modular, en función de los sustituyentes del átomo de fósforo, su actividad y/o selectividad en la conversión de los sustratos.⁴⁶ También es posible realizar catálisis asimétrica induciendo quiralidad en los sutituyentes del átomo de fósforo o en el propio átomo de fósforo.⁴⁷

Modificando los sustituyentes del átomo de fósforo se pueden conseguir grandes cambios en el comportamiento del ligando libre y en sus complejos metálicos. La estructura y enlace en los compuestos de P(III) ha sido revisada por Gilheany⁴⁸, mientras el enlace en complejos de metales de transición con fosfinas ha sido brevemente discutido por Levason.⁴⁹

La relación entre los efectos estéricos y electrónicos es de preeminente interés en el diseño de ligandos fosfina. El concepto de un ángulo cónico y los efectos electrónicos asociados fueron introducidos por Tolman en 1970.⁵⁰ Los efectos electrónicos hacen referencia

I. INTRODUCCIÓN.

a los cambios en las propiedades moleculares como consecuencia de la transmisión a lo largo de los enlaces químicos. Los efectos estéricos se refieren a los cambios en las propiedades moleculares como resultado de la acción de fuerzas, no de enlace, entre distintas partes de la molécula. Ambos efectos están íntimamente unidos y son difíciles de separar: un cambio en la electronegatividad de los sustituyentes del átomo de fósforo puede afectar a los parámetros geométricos moleculares, y un aumento en los ángulos de enlace puede traducirse en una disminución del carácter s del par de electrones libre del átomo de fósforo.

Todos estos factores afectan a las características del enlace entre la fosfina y el ión metálico. Aunque, los enlaces entre el P(III) y los metales de transición son esencialmente covalentes coordinados, las fosfinas se caracterizan por su carácter dador σ y aceptor π , que les permite ceder un par de electrones al metal mediante una unión covalente σ , y además, poseen orbitales vacíos de simetría y energía adecuadas para aceptar densidad electrónica del metal (fig. I.17).

Cualquier cambio en la naturaleza de los sustituyentes de un ligando fosfina puede afectar a su comportamiento y al de su complejo metálico derivado. Se han realizado un gran número de estudios destinados a cuantificar y parametrizar estos efectos. Éstos son efectos estéricos y electrónicos de los sustituyentes⁵¹ y afectan claramente al enlace del átomo de fósforo con el metal. La medida más conocida del efecto estérico del ligando fosfina es el denominado ángulo cónico. Éste no es una propiedad intrínseca de la fosfina, sino que, depende del enlace metal-fósforo en cuestión. Por otro lado, la basicidad del ligando fosfina, expresada normalmente como pK_a del ácido conjugado (HPR_3^+), es considerada como medida razonable de la habilidad de dicho ligando a donar electrones σ al metal.

En general, los sustituyentes dadores de electrones aumentan la basicidad de las fosfinas y cuando son muy voluminosos el ángulo cónico (R-P-R') aumenta y con él el carácter p del par libre del átomo de fósforo. Para indicar como disminuye la fortaleza del

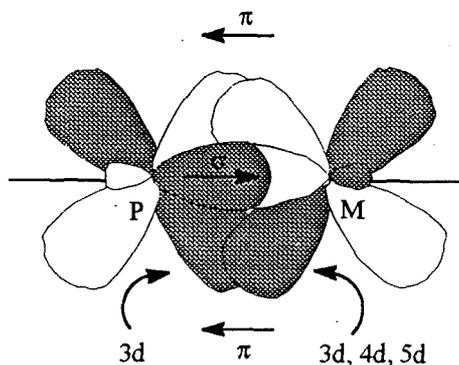
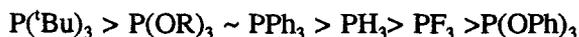


Figura I.17. Enlace metal-fosfina.

enlace σ entre el metal y el átomo de fósforo se ha establecido la siguiente serie:



La posibilidad de enlace π con fosfinas, o retrodonación, es muy importante en química organometálica. Aunque tradicionalmente se atribuía a la interacción entre orbitales d llenos del metal de transición con orbitales d vacíos del átomo de fósforo, de simetría y energía adecuadas, hoy día se ha establecido que los orbitales del átomo de fósforo que realmente participan en este enlace son los orbitales moleculares antienlazantes σ^* apropiados.⁵² A continuación se expone una serie en la que se resume la posibilidad de enlace π para distintas fosfinas:



Los complejos de metales de transición con fosfinas presentan, en general, geometrías coherentes con la naturaleza y estado de oxidación del metal, siempre que los factores estéricos lo permitan. Como ejemplo de la importancia de los efectos estéricos que afectan a las propiedades espectroscópicas, estructurales y al comportamiento de los ligandos libres y de sus complejos, se enumerarán una serie de efectos a los que da lugar el aumento del tamaño de los sustituyentes de la fosfina.⁵³

- Apertura del ángulo alrededor del átomo de fósforo.
- Aumento de la basicidad.
- Aumento en las longitudes de enlace metal-P.
- Reducción del carácter s del par libre del átomo de fósforo, con la consiguiente disminución de la constante de acoplamiento $^1J_{\text{PM}}$ y del desplazamiento químico del ^{31}P a campo bajo.

El estudio de la reactividad de las diferentes fosfinas se ha desarrollado enormemente, sin embargo, no se conoce en la bibliografía la existencia de fosfinas aniónicas.

6. *Exo*-Fosfinocarboranos.

En la química del boro, los primeros fosfinocarboranos que se sintetizaron se obtuvieron de la reacción de mono ó dilitio-*o*-carboranos con clorofosfinas, dando lugar a las correspondientes mono⁵⁴ ó difosfinas⁵⁵ derivadas del *o*-carborano.

Se ha llevado a cabo el estudio de la reactividad de algunas de estas difosfinas, ejemplo la 1,2-difenilfosfino-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborano frente a metales de transición, tales como Ni(II)⁵⁶, Co(II)⁵⁷, Au(I)⁵⁸, Fe(II)⁵⁹, Pd(II)⁶⁰, Pt(II)⁶¹, Rh(I)⁶², etc.), mientras que se conocen unos pocos complejos de Ni(II)⁶³ con el ligando 1,2-dietilfosfino-1,2-dicarba-*closo*-

I. INTRODUCCIÓN.

dodecaborano. En todos los casos se han obtenido complejos quelatos a través de los dos átomos de fósforo, en los que el clúster de carborano mantiene su forma *closo* y el clúster en ningún caso participa en la esfera de coordinación del metal.

El desarrollo de complejos de Ni(II) y Rh(I) tiene como origen las aplicaciones de éstos en catálisis homogénea: hidrosililación de olefina^{56d} e hidrogenación de alquenos⁶², mientras que el de complejos de Au(I)⁵⁸ obedece a su interés farmacológico (antineopláxico o antiartrítico).

En cuanto a la reactividad de *closo*-monofosfinocarboranos sólo se conocía la reacción de la 1-difenilfosfina-1,2-dicarba-*closo*-carboranos con $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})]^{60}$ obteniéndose un complejo de Pd(II) en el que el clúster mantiene su carácter *closo*.

No obstante, no se ha encontrado en la bibliografía ninguna difosfina ni monofosfina aniónica y por tanto, la reactividad de fosfinas aniónicas frente a complejos metálicos era desconocida, hasta el momento.

Este hecho junto al interés de nuestro grupo de investigación por el estudio de la reactividad de ligandos que incorporan elementos ricos en electrones unidos al clúster $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ condujo a la síntesis y posterior estudio de una serie de ligandos que incorporan la unidad 1,2-dicarba-*closo*-dodecaborano unida a dos átomos de fósforo *exoclúster*.⁶⁴

La reacción de estos ligandos *closo*-difosfinocarboranos⁶⁵ frente a la mayoría de los complejos y sales de metales de transición (Cu(I), Au(I), Hg(II), Pd(II), Rh(I), Ru(II), etc.), en etanol, da lugar a complejos en los que los ligandos están parcialmente degradados y coordinados al centro metálico a través de los dos átomos de fósforo. Así, durante el proceso de complejación se ha producido también la degradación del clúster *closo*. Por ejemplo, la reacción de 1,2-difenilfosfina-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborano con $[\text{CuCl}(\text{PPh}_3)_2]$ da lugar al complejo $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)(\text{Me}_2\text{CO})(7,8\text{-PPh}_2\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})]^{66}$ (fig. I.18).

Cuando la reacción de estos ligandos *closo* se lleva a cabo en disolventes tales como cloroformo, diclorometano, tolueno, THF, etc. los productos de la reacción de dichos ligandos con fosfinas o sales metálicas son los complejos *closo*-difosfinocarboranos correspondientes.⁶⁷

Este tipo de ligandos *exo*-difosfinocarboranos solamente se coordinan al metal a través de los átomos de fósforo *exoclúster*, pero al igual que los *exo*-ditiocarboranos son capaces de desplazar haluros o fosfinas de la esfera de coordinación de otros complejos metálicos, posiblemente debido a la estabilidad adicional aportada por el efecto quelato⁶⁸ para formar un anillo cerrado de cinco miembros $\text{C}_{\text{clúster}}\text{-P-M-P-C}_{\text{clúster}}$.

Hemos visto que los *exo*-difosfinocarboranos actúan de manera semejante a los *exo*-ditiocarboranos, pero: ¿reaccionarán los monofosfinocarboranos como lo hacen los monotiocarboranos?, estos últimos presentan unas características especiales: la modificación en la coordinación frente a complejos metálicos de la unidad 7,8-dicarba-*nido*-undecaborato(1-) debido a la presencia del monotioéter, la obtención de nuevos compuestos asimétricos debido a los dos sustituyentes diferentes en cada carbono del clúster y la

activación del hidrógeno unido al B(11) hacia la formación de hidruros metálicos con propiedades catalíticas. Todo esto encaminó al grupo de investigación en el que se ha llevado a cabo esta tesis doctoral, hacia la síntesis de nuevos ligandos que incorporen la unidad 7,8-dicarbano-undecaborato(1-) con un átomo de fósforo unido exoclúster al carbono de la caja.

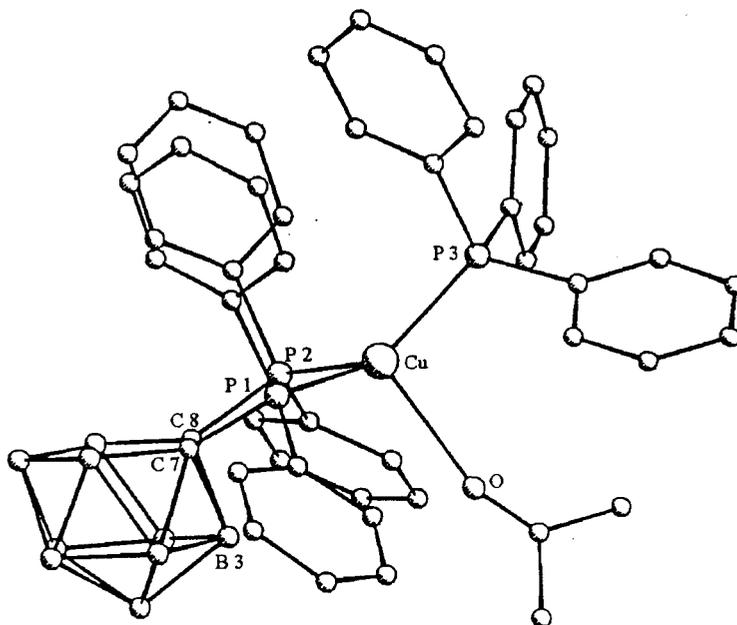


Figura I.18. Estructura cristalina de $[Cu (PPh_3)(Me_2CO)(7,8-PPH_2-7,8-C_2B_9H_{10})]$.

Por tanto, este trabajo de investigación, se basa fundamentalmente en el interés que presentarán estas nuevas monofosfinas por tres razones primordiales:

- Los nuevos ligandos serán fosfinas que poseerán una carga negativa, lo que puede hacerlas más reactivas.
- No disponen de elementos de simetría del tipo S_n , por lo que han de poder presentar enantiómeros.
- Al ser monofosfinas sus complejos podrán presentar las características de los complejos basados en fosfinas, en lo referente a sus aplicaciones catalíticas.

Todo esto, hace pensar en la importancia que puede tener la síntesis de moléculas del tipo que se indica en la figura I.19, para estudiar su capacidad como agentes coordinados aptos en catálisis asimétrica.

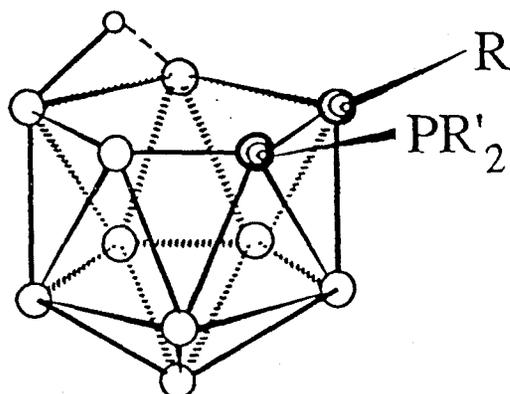


Figura I.19. Ligandos que incorporan el anión 7,8-dicarba-nido-undecaborato(1-) con un átomo de fósforo exoclúster.

7. Bibliografía.

1. K. Wade. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1976, 18, 1.
2. R. E. Williams. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1976, 18, 67.
3. R. N. Grimes. "Carboranes". Academic Press: New York, 1971.
4. "Carboranes, Metallocarboranes y Heteroboranes". *Comprehensive Organometallic Chemistry*, 1982, 1, 411 y ss.; 459 y ss.; 543 y ss. respectivamente.
5. H. Beall, y T. Onak. "Advances in Boron Hydride Chemistry". E. L. Muetterties (Ed.). Academic Press. 1975.
6. S. Hermánek. *Chem Rev.*, 1992, 92, 175.
7. a) K. Wade. "Electron Deficient, Compounds", Nelson, 1971. b) R. W. Rudolph. *Acc. Chem. Res.*, 1976, 9, 446.
8. a) P. M. Garret, G. S. Ditta, M. F. Hawthorne. *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 1947. b) F. N. Tebbe, P. M. Garret, G. S. Ditta, M. F. Hawthorne. *Inorg. Chem.*, 1968, 9, 869.
9. a) J. Buchanan, E. M. J. Hamilton, D. Reed y A. J. Welch. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1990, 677. b) L. R. Fontaine, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, K. Nestor, M. Thorton-Pett, S. Hermánek, T. Jelínek, B. Stíbr. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1990, 681.
10. a) T. E. Paxon y M. F. Hawthorne. *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 4674. b) G. E. Hardy, K. P. Callahan, C. E. Strouse y M. F. Hawthorne. *Acta Cryst., Sect. B*, 1976, 32, 264. c) E. L. Hoel, M. Tabelinasab-Savari y M. F. Hawthorne. *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 4356.
11. a) E. H. S. Wong y M. F. Hawthorne. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1976, 257. b) E. H. S. Wong y M. F. Hawthorne. *Inorg. Chem.*, 1978, 17, 2863.
12. C. W. Jung y M. F. Hawthorne. *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 3024.

13. R. T. Baker, M. S. Delaney, R. E. King III, C. B. Knobler, J. A. Long, T. B. Marder, T. E. Paxson, R. G. Teller y M. F. Hawthorne. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 2965.
14. J. A. Long, T. B. Marder, P. E. Behnken y M. F. Hawthorne. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 2979.
15. C. B. Knobler, T. B. Marder, E. A. Mizusawa, R. G. Teller, J. A. Long, P. E. Behnken y M. F. Hawthorne. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 2990.
16. P. E. Behnken, D. C. Busby, M. S. Delaney, R. E. King III, C. W. Kreimendahl, T. B. Marder, J. J. Wilczynski y M. F. Hawthorne. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 7444.
17. J. A. Belmont, J. Soto, R. E. King III, A. J. Donalson, J. D. Hewes y M. F. Hawthorne. *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 7475.
18. H. C. Kang y M. F. Hawthorne. *Organometallics*, 1990, 9, 2327.
19. a) R. T. Baker, R. E. King III, C. B. Knobler, C. A. O'Con y M. F. Hawthorne. *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, 100, 8266. b) P. E. Behnken, T. B. Marder, R. T. Baker, C. B. Knobler, M. R. Thompson y M. F. Hawthorne. *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 932.
20. P. E. Behnken, J. A. Belmont, D. C. Busby, M. S. Delaney, R. E. King III, C. W. Kreimendahl, T. B. Marder, J. J. Wilczynski y M. F. Hawthorne. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 3011.
21. J. D. Hewes, C. W. Kreimendahl, T. B. Marder y M. F. Hawthorne. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 5757.
22. J. A. Long, T. B. Marder y M. F. Hawthorne. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 3004.
23. F. Teixidor, R. W. Rudolph. *J. Organom. Chem.*, 1983, 241, 301.
24. C. Viñas, W. M. Butler, F. Teixidor, R. W. Rudolph. *Organometallics*, 1984, 3, 503.
25. C. Viñas, W. M. Butler, F. Teixidor, R. W. Rudolph. *Inorg. Chem.*, 1986, 25, 4369.
26. F. Teixidor, C. Viñas, J. Rius, C. Miravittles, J. Casabó. *Inorg. Chem.*, 1990, 29, 149.
27. F. Teixidor, A. Romerosa, J. Rius, C. Miravittles, J. Casabó, C. Viñas y E. Sanchez. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1990, 525.
28. F. Teixidor, J. Rius, C. Miravittles, C. Viñas, Ll. Escriche, E. Sánchez y J. Casabó. *Inorg. Chim. Acta*, 1990, 176, 61.
29. F. Teixidor, J. Casabó, C. Viñas, Ll. Escriche, R. Kivekäs. *Inorg. Chem.*, 1991, 30, 3053.
30. Tesis doctoral de Dña. C. Viñas. Universidad de Barcelona. 1991.
31. F. Teixidor, J. A. Ayllón, C. Viñas, R. Kivekäs, R. Sillanpää, J. Casabó. *Organometallics*, 1994, 13, 2751.
32. a) M. Brookhart y M. L. H. Green. *J. Organomet. Chem.* 1983, 250, 395. b) M. Brookhart, M. L. H. Green, L. Wong. *Prog. Inorg. Chem.*, 1988, 36, 1.
33. F. Teixidor, A. Romerosa, C. Viñas, J. Rius, C. Miravittles, J. Casabó. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1991, 192.
34. F. Teixidor, J. Rius, A. M. Romerosa, C. Miravittles, Ll. Escriche, E. Sanchez, C. Viñas, J. Casabó. *Inorg. Chim. Acta*, 1990, 176, 287.

I. INTRODUCCIÓN.

35. F. Teixidor, J. Casabó, A. Romerosa, C. Viñas, J. Rius y C. Miravittles. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 9895.
36. Tesis doctoral de D. Antonio Romerosa. Universitat Autònoma de Barcelona, 1992.
37. F. Teixidor, C. Viñas, J. Casabó, A. M. Romerosa, J. Rius, C. Miravittles. *Organometallics*, 1994, 13, 914.
38. L. H. Pignolet(Ed.). "*Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes*", Plenum: New York., 1983
39. A. P. Humphries, J. A. Kesz. *Prog. Inorg. Chem.*, 1979, 25, 145
40. D. P. Craig, "Ronald Sydney Nyholm" *Biogr. Mem. R. Soc.*, 1972, 18, 445.
41. J. Chatt, J. R. Dilworth, R. L. Richards. *Chem. Rev.*, 1978, 78, 589.
42. H. A. Mayer, W. C. Kaska. *Chem. Rev.*, 1994, 94, 1239.
43. a) D. W. Meek. "*Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes*". L. H. Pignolet (Ed); Plenum Press: New York; 1983, p. 257. b) S. A. Laneman, G. G. Stanley. "*Advances in Chemistry*", series 230; W. R. Moser, D. W. Slocum (Eds); American Chemical Society, Washington, DC; 1992, p. 348. c) C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, F. Zanobini. *Coord. Chem. Rev.*, 1992, 120, 193.
44. B. M. Trost, D. L. Van Vranken, C. Bingel. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 9327.
45. S. A. Hudson, D. M. Maitlis. *Chem. Rev.*, 1993, 93, 861.
46. a) G. Wilkinson, F. Gordon, A. Stone, E. W. Abels. "*Comprehensive Organometallic Chemistry*", Pergamon Press: Oxford; 1982, vol. 8. b) L. H. Pignolet. "*Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes*", Plenum Press: New York; 1983.
47. a) B. Bosnich, Fyzuk. *Top. Inorg. Organomet. Stereochem.*, 1981, 12,119. b) R. D. Merrill. *CHEMTECH*, 1981, 1918. c) W. S. Knowles. *Acc. Chem. Res.*, 1983, 16, 106. d) H. B. Kagan. "*Comprehensive Organometallic Chemistry*", G. Wilkinson, F. Gordon, A. Stone (Eds.); Pergamon Press: New York; 1982, vol. 8, p. 464.
48. D. G. Gilheary. "*The Chemistry of Organophosphorus Compounds*"; F. R. Hartley, S. Patai (Eds.); John Wiley and Sons: New York; 1990, p. 9.
49. W. Levason. "*The Chemistry of Organophosphorus Compounds*"; F. R. Hartley, S. Patai (Eds.); John Wiley and Sons: New York; 1992, Vol. 1, p. 617.
50. a) C. A. Tolman. *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, 92, 2953.
b) C. A. Tolman. *Chem. Rev.*, 1977, 77, 313.
51. a) C. A. Tolman. "*Steric Effects of Phosphorus Ligands in Organometallics Chemistry and Homogeneous Catalysis*" , 1977, 77(3), 313. b) M. Rahman y col. *Organometallics*. 1987, 6, 650. c) M. Rahman y col. *Organometallics*. 1989, 8, 1. d) M. R. Wilson y col. *Organometallics*. 1993, 12, 2044.
52. a) S. X. Xiao, W. C. Trogler, D. E. Ellis, Z. Berkovitch-Yellin. *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 7033. b) D. S. Marynick. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 4064. c) J. A. Tossell, J. H. Moore, J. C. Giordan. *Inorg. Chem.*, 1985, 24, 1100. d) A. G. Orpen, N. G. Connelly. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1985, 1310. e) A. G. Orpen, N. G. Connelly. *Organometallics*, 1990, 9, 1206. f) B. I. Dunne, R. B. Morris, A. G. Orpen. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1991, 653.

53. a) R. J. Puddepart, G. M. Bancroft, T. Chan. *Inorg. Chim. Acta*, 1983, 73, 83. b) I. Tkatchenko. "Metal Promoted Selectivity in Organic Synthesis", 1991, Cap. 2, 17; A. F. Noels, M. Graziani, S. Hubert (Eds.); Kluwer Academic Publishers.
54. a) L. I. Zakharkin, M. N. Zhubekova, A. V. Kazantsev. *Zh. Obshch. Khim.*, 1972, 42(5), 1024. b) N. N. Godovikov, A. N. Degtyarev, V. I. Bregadze, M. I. Kabachnik. *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, 1975, 11, 2568. c) W. E. Hill, L. M. Silva-Triviño. *Inorg. Chem.*, 1979, 18(2), 361.
55. a) R. P. Alexander y H. A. Schroeder. *Inorg. Chem.*, 1963, 2, 1107. b) L. I. Zakharkin, V. I. Bregadze y O. Y. Okhlobystin. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1964, 1539. c) L. I. Zakharkin, V. I. Bregadze y O. Y. Okhlobystin. *J. Organomet. Chem.* 1965, 4, 211. d) R. Röhrscheid, R. H. Holm. *J. Organomet. Chem.*, 1965, 4, 335. e) N. N. Godovikov, A. N. Degtyarev, V. I. Bregadze, M. I. Kabachnik. *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, 1973, 2369.
56. a) L. I. Zakharkin y G. G. Zhigareva. *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* 1965, 5, 932. b) H. D. Smith, Jr. *J. Am. Chem. Soc.* 1965, 87, 1817. c) L. I. Zakharkin, G. G. Zhigareva. *Zh. Obshch. Khim.*, 1967, 37(8), 1791. d) M. Kumada, K. Sumitani, Y. Kiso, T. Tamao. *J. Organomet. Chem.*, 1973, 50, 319. e) G. Allender, H. D. Smith, Jr. *Inorg. Chim. Acta*, 1978, 26, L38.
57. a) H. D. Smith, Jr, M. A. Robinson, S. Papetti. *Inorg. Chem.*, 1967, 6(5), 1014. b) W. E. Hill, W. Levason, C. A. McAuliffe. *Inorg. Chem.*, 1974, 13, 244.
58. a) S. Al-Baker, W. E. Hill, C. A. McAuliffe. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1985, 1385. b) O. Crespo, M. C. Gimeno, A. Laguna, P. G. Jones. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, 1601. c) O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1993, 1696. d) O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna. *Inorg. Chem.*, 1994, 33, 6128.
59. L. I. Zakharkin, A. V. Kazantsev, M. G. Meiramov. *Zh. Obshch. Khim.* 1984, 57, 1536.
60. J.G. Contreras, L. M. Silva-Triviño, M. E. Solís. *Inorg. Chim. Acta*, 1986, 114, 51.
61. W. E. Hill, B. G. Rackley, L. M. Silva-Triviño. *Inorg. Chim. Acta*, 1983, 75, 51.
62. A. P. Hart, D. W. Owen. *Inorg. Chim. Acta.*, 1985, 103, L1.
63. F. Röhrscheid, R. H. Holm. *J. Organomet. Chem.*, 1965, 4, 335.
64. F. Teixidor, C. Viñas, M. M. Abad, R. Núñez, R. Kivekäs, R. Sillanpää. *Acta Cryst., Sec. C51*, 1995, 1864.
65. Tesis doctoral de Dña. M. Mar Abad. Universitat Autònoma de Barcelona, 1995.
66. F. Teixidor, C. Viñas, M. M. Abad, M. López, J. Casabó. *Organometallics*, 1993, 12, 3766.
67. F. Teixidor, C. Viñas, M. M. Abad, R. Kivekäs, R. Sillanpää. *J. Organomet. Chem.*, 1995, en prensa.
68. F. Teixidor, C. Viñas, M. M. Abad, C. Whitaker, J. Rius. *Organometallics*. 1995, en prensa.

Objetivos



CAPÍTULO II: OBJETIVOS.

El interés suscitado, en nuestro grupo de investigación, por todo lo referente a reconocimiento molecular, condujo a la síntesis de diversos ligandos *exo*-ditiocarboranos, *exo*-monotiocarboranos y, más recientemente, *exo*-difosfinocarboranos, todos ellos incorporando la unidad 7,8-dicarba-*nido*-undecaborato(1-).

El estudio de estos ligandos, así como de sus complejos con metales de transición, puso de manifiesto la capacidad de poder activar unidades BH del clúster de carborano para participar como enlaces agósticos B-H→M en la coordinación al metal. Esta propiedad estaba en función, por un lado, de la naturaleza del ligando y, por otro, del tipo de metal al que se coordinaba.

Los ligandos *exo*-monotiocarboranos demostraron poseer un comportamiento especial, tanto en la forma de coordinación frente a metales de transición como en la actividad catalítica potencial de sus complejos. La presencia del grupo monotioéter inducía una modificación en la coordinación del ligando frente complejos metálicos, posibilitaba la obtención de compuestos asimétricos y favorecía la activación de hidrógenos unidos *exoclúster* a átomos de boro hacia la formación de enlaces agósticos, en los que estos hidrógenos poseían un carácter de hidruros metálicos con propiedades catalíticas. Todas estas características especiales, junto a la conocida importancia de las fosfinas de metales de transición en procesos de catálisis homogénea, encaminó este trabajo hacia la síntesis de nuevos ligandos que incorporaran un grupo fosfino enlazado *exoclúster* a las unidades 1,2-dicarba-*closo*-dodecaborano, o bien 7,8-dicarba-*nido*-undecaborato(1-).

Por tanto, los objetivos principales de esta tesis se podrían englobar en los siguientes:

1) Síntesis y caracterización de ligandos *closo*-monofosfinocarboranos de fórmula general: 1-PR'₂-2-R-1,2-C₂B₁₀H₁₀, que incorporan la unidad 1,2-dicarba-*closo*-dodecaborano. Para realizar un estudio completo sobre las propiedades de los mismos, se ha de constatar la influencia de la naturaleza de diferentes grupos *exoclúster*: R = H, CH₃, C₆H₅ y PR'₂ donde R' sea un grupo alquilo o arilo.

2) Degradación parcial de los clústeres de *closo*-monofosfinocarborano para obtener las correspondientes especies *nido*: 7-PR'₂-8-R-7,8-C₂B₁₀H₁₀. Aislamiento, purificación y caracterización de estos nuevos ligandos, así como el estudio de sus nuevas propiedades. Los nuevos *nido*-monofosfinocarboranos poseerán las siguientes características especiales: a) un único átomo de fósforo que le conferirá al ligando asimetría y b) una carga negativa deslocalizada en el clúster de carborano que, "a priori", le proporcione una mayor reactividad para la coordinación a metales de transición y le ayude a la estabilización de los posibles complejos.

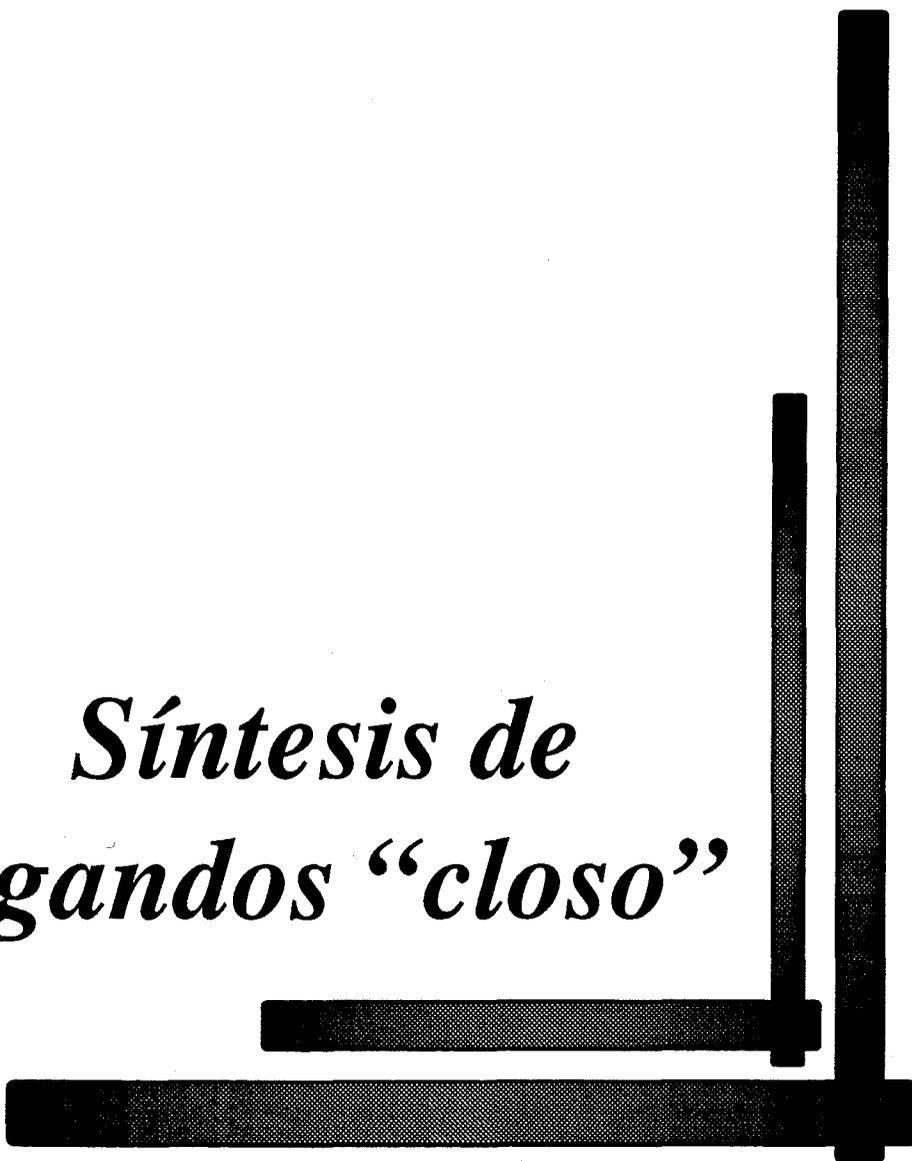
II. OBJETIVOS.

3) Reacción de los nuevos ligandos derivados de *nido*-monofosfinocarboranos frente a complejos de metales de transición con fosfinas y haluros metálicos, a fin de conocer su reactividad.

4) Estudio de las propiedades químicas de los complejos sintetizados: reactividad frente a otros ligandos y confirmación de la activación de hidrógenos terminales unidos a átomos de boro de la unidad 7,8-dicarbá-*nido*-undecaborato(1-) en los complejos formados con metales de transición.

5) Aplicación de los complejos como precursores catalíticos en reacciones de hidrogenación e hidroformilación de olefinas.

*Síntesis de
ligandos “cicloso”*



CAPÍTULO III. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LIGANDOS *CLOSO*.

1. Introducción.

Hemos visto en el capítulo de introducción el interés que tienen las fosfinas para su aplicación en catálisis.¹ Éste ha encaminado nuestra investigación a la síntesis de una serie de fosfinas peculiares que incorporan la unidad 1,2-dicarba-*closo*-dodecaborano, en las que los sustituyentes del átomo de fósforo, PR'₂, son: R' = Ph, -Et, -ⁱPr, -OEt y el sustituyente enlazado a uno de los carbonos del clúster R = H, Me, Ph.

La síntesis de este amplio rango de monofosfinas se ha realizado con el propósito de llevar a cabo un estudio comparativo de todas ellas, tanto en el aspecto sintético como en el de su degradación parcial, así como en el de su reactividad frente a distintos complejos con metales de transición. Por otro lado, de crucial importancia, será el estudio de los factores que afectan y gobiernan el comportamiento de dichos monofosfinocarboranos, entre los que destacaremos: a) la naturaleza de los sustituyentes orgánicos enlazados al átomo de fósforo, que modifican su basicidad y les confieren diferente tamaño y b) el clúster de carborano, que aporta la posibilidad de su participación en la coordinación al metal.

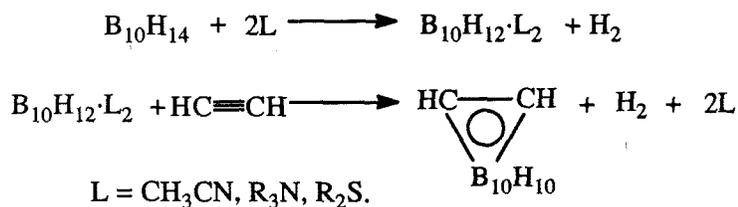
Aunque en la bibliografía² se había descrito la síntesis de algunos ligandos estudiados en este trabajo: 1-PPh₂-2-Me-1,2-C₂B₁₀H₁₀; 1-PPh₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀; 1-PPh₂-2-Ph-1,2-C₂B₁₀H₁₀; 1-P(OEt)₂-2-Me-1,2-C₂B₁₀H₁₀ y (1-Me-1,2-C₂B₁₀H₁₀)₂PPh, se ha conseguido mejorar la síntesis de todos ellos, aumentando los rendimientos, y se ha llevado a cabo la caracterización espectroscópica de los mismos por resonancia magnética nuclear, así como la resolución cristalina de la mayoría de ellos por difracción de rayos-X, no determinada en las citadas referencias.

2. Síntesis de *closo*-monofosfinocarboranos.

Los productos de partida utilizados en este trabajo han sido el 1,2-dicarba-*closo*-dodecaborano (C₂B₁₀H₁₂), el 1-metil-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborano (1-CH₃-1,2-C₂B₁₀H₁₁) y el 1-fenil-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborano (1-C₆H₅-1,2-C₂B₁₀H₁₁).

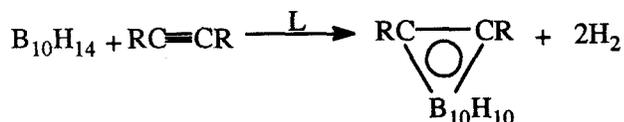
El primer *o*-carborano fue obtenido por la reacción del acetileno con un compuesto preparado a partir del decaborano (B₁₀H₁₄) y una base de Lewis (acetonitrilo, aminas terciarias y dialquilsulfuros)^{3,4,5,6}(Esquema III.1).

III. LIGANDOS CLOSO.



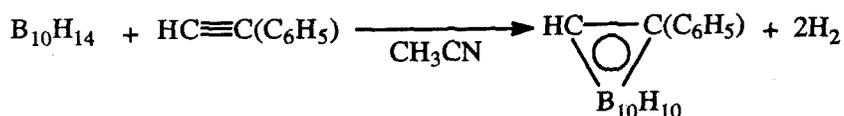
Esquema III.1. Síntesis del *o*-carborano.

La reacción del decaborano con acetilenos sustituidos en presencia de bases de Lewis (L) es, hoy día, un método general para la síntesis de derivados del *o*-carborano en los que los átomos de carbono del clúster están unidos a cadenas orgánicas (R) (Esquema III.2).



Esquema III.2. Síntesis general de carboranos.

Siguiendo el esquema representado anteriormente, se ha llevado a cabo la síntesis del fenil-*o*-carborano, ya conocida por bibliografía⁷, a partir del dodecaborano* y el fenilacetileno (Esquema III.3).



Esquema III.3. Síntesis de fenil-*o*-carborano.

*El dodecaborano debe ser previamente sublimado.

En el *o*-carborano, los diez átomos de boro y los dos átomos de carbono que constituyen el clúster se agrupan formando un icosaedro regular en el que cada uno de los vértices está ocupado por un átomo de boro ó carbono unido exoclúster a un átomo de hidrógeno (fig. III.1).

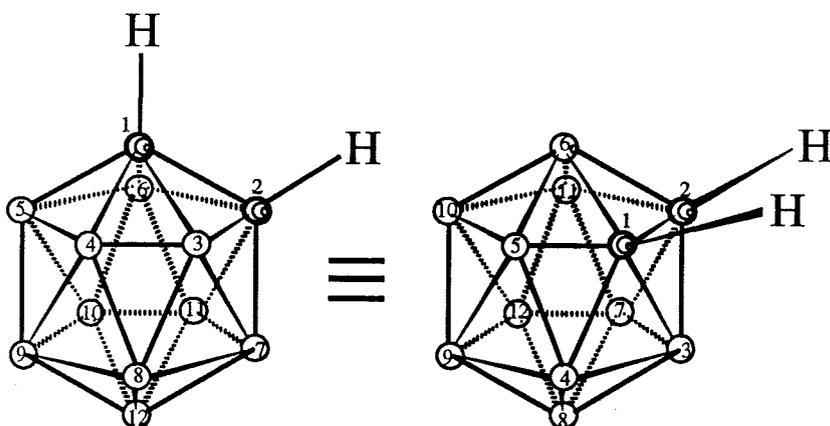
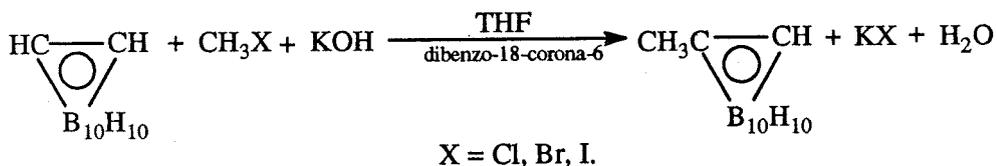


Fig. III.1. Representación del *o*-carborano incluyendo la numeración de sus vértices.

Si sometemos el *o*-carborano, bajo atmósfera inerte, a 400-500 °C se obtiene su isómero *m*-carborano, mientras que si se somete a una temperatura de 600-700 °C el isómero que se forma es el *p*-carborano.⁸

El metil-*o*-carborano y el fenil-*o*-carborano son derivados del *o*-carborano en los que uno de los átomos de hidrógeno unidos a carbono se ha sustituido por un grupo metilo o un grupo fenilo, respectivamente (fig. III.2).

Recientemente se ha publicado un camino alternativo al descrito anteriormente para la síntesis del 1-metil-1,2-dicarbá-*closo*-dodecaborano. Éste se ha llevado a cabo por Zakharkin y col.⁹, haciendo reaccionar el *o*-carborano con un haluro de metilo en tetrahidrofurano (ó dimetilsulfóxido) usando dibenzo-18-corona-6 (esquema III.4).



Esquema III.4. Síntesis del metil-*o*-carborano.

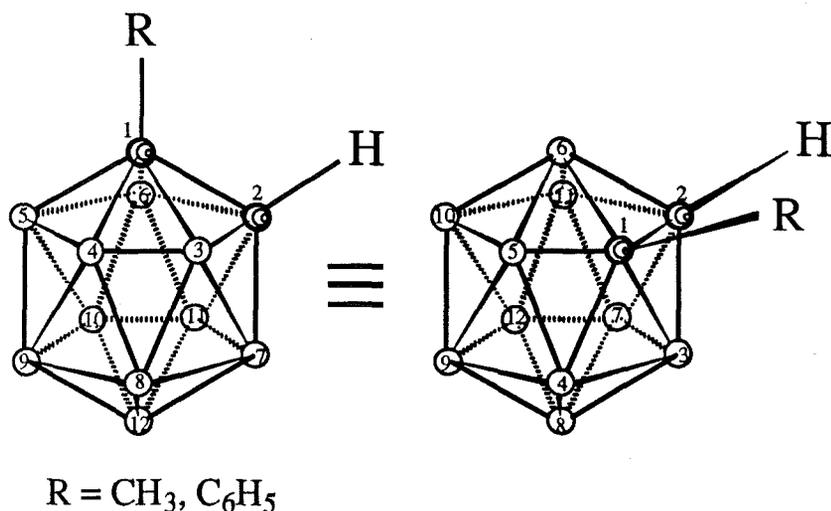


Fig. III.2. Representación del metil- y fenil-*o*-carborano incluyendo la numeración de sus vértices.

En este trabajo, se ha llevado a cabo la síntesis de una serie de nuevas monofosfinas que incorporan la unidad 1,2-dicarbá-*closo*-dodecaborano enlazada a un átomo de fósforo a través de uno de los carbonos que integran el clúster. Con el fin de obtener una serie completa de estos compuestos y hacer un estudio comparativo de ellos, se han sintetizado *closo*-monofosfinocarboranos que contienen grupos aromáticos o grupos alquílicos, incluso para completar la serie se han sintetizado los monofosfitocarboranos correspondientes a los distintos productos de partida.

Para el estudio de estas nuevas monofosfinas se han considerado dos grandes apartados dependiendo del sustituyente que contenga el otro átomo de carbono del clúster: un radical orgánico, metilo ó fenilo, ó bien un átomo de hidrógeno.

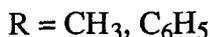
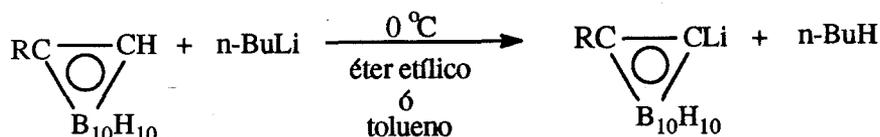
A lo largo de esta memoria se han utilizado unas abreviaturas con objeto de simplificar la nomenclatura de los nuevos ligandos y facilitar su reconocimiento. De esta manera, por ejemplo, el ligando 1-PPh₂-2-Me-1,2-C₂B₁₀H₁₀ será abreviado como cMePPh. Donde c representa el clúster *closo* (1,2-C₂B₁₀H₁₀); Me está referido al grupo metilo unido a uno de los átomos de carbono del clúster y PPh representa al grupo fosfino, que posee dos grupos fenilo, y está enlazado *exo*clúster al otro átomo de carbono. Esta nomenclatura se extrapola al resto de los ligandos *closo*.

2.1. Ligandos '*Closo*' derivados del metil-*o*-carborano y del fenil-*o*-carborano.

Dada la similitud del método sintético seguido para la síntesis de las monofosfinas que incorporan la unidad 1-metil-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborano ó 1-fenil-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborano, descritas en este trabajo, se comentará en conjunto destacando los datos más significativos de cada una de ellas.

Los reactivos de partida, clorofosfinas, diclorofosfinas y clorofosfitos, son extremadamente sensibles al aire, tóxicos y mal olientes, lo que obliga a manipularlos siempre en vitrina y bajo atmósfera de nitrógeno, utilizando técnicas de Shlenck. Así mismo, los disolventes utilizados se usan secos, recién destilados y totalmente desoxigenados.

La reacción, en éter etílico ó tolueno del metil-*o*-carborano ó fenil-*o*-carborano con *n*-butillitio en proporción equimolar se lleva a cabo a 0°C obteniéndose el correspondiente derivado monolitiado que resulta de la sustitución del hidrógeno terminal unido al carbono del clúster por un átomo de litio (Esquema III.5).



Esquema III.5. Reacción para la obtención de la sal monolitiada del metil- y fenil-*o*-carboranos.

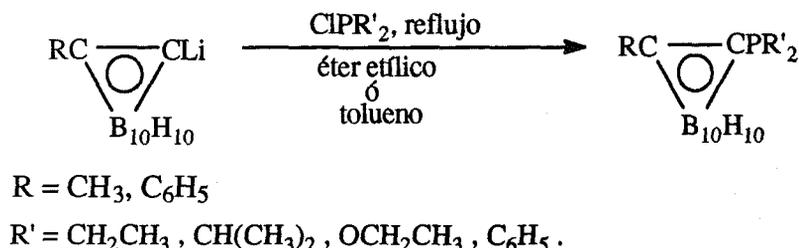
Los átomos de hidrógeno terminales unidos a los átomos de carbono son sensiblemente más ácidos que el resto de los hidrógenos del clúster, debido a la mayor electronegatividad del carbono respecto al boro. Por tanto, la sustitución de estos hidrógenos se puede llevar a cabo con relativa facilidad utilizando una base como el *n*-butillitio.

El posterior ataque nucleofílico de este derivado monolitiado al átomo de fósforo de las clorodialquilfosfinas, clorodialquilfosfitos ó clorodiarilfosfinas, conduce a la obtención de los correspondientes dialquilfosfinocarboranos, dialquilfosfitocarboranos y diarilfosfinocarboranos, respectivamente, es decir, se obtienen una serie de compuestos que incorporan la unidad PR'_2 , enlazada *exoclúster* a uno de los átomos de carbono (Esquema III.6).

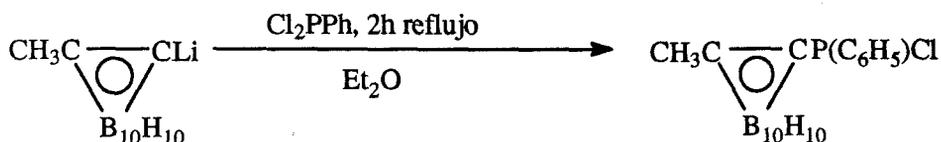
Nuestro afán por obtener compuestos quirales para su posterior aplicación en catálisis asimétrica ha conducido a incluir en nuestra investigación un compuesto en el que se induciría quiralidad en el propio átomo de fósforo. Para ello, se ha intentado sintetizar el 1-

III. LIGANDOS *CLOSO*.

clorofenilfosfino-2-metil-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborano, descrito en bibliografía¹⁰, siguiendo el esquema III.7.



Esquema III.6. Síntesis de monofosfinas que incorporan la unidad 1- CH_3 - $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ o la unidad 1- C_6H_5 - $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$.



Esquema III.7. Síntesis de 1-clorofenilfosfino-2-metil-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborano.

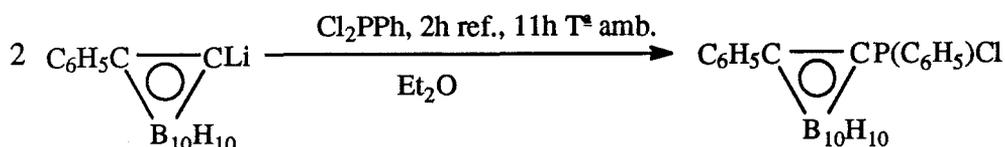
Una vez aislado el compuesto se procedería a la sustitución del átomo de cloro por otro grupo funcional.

La obtención del clorofenilfosfinocborano derivado del metil-*o*-carborano presentó una gran dificultad. Se realizaron varios intentos para su obtención llegando a recurrir a técnicas de alta dilución que favorecieran la formación de éste como producto mayoritario*. En los diferentes intentos llevados a cabo, modificando las condiciones, sólo se logró aislar un sólido blanco cuya caracterización indicó la presencia de una mezcla de productos. La especie que siempre se obtenía en mayor proporción resultó ser el derivado que contiene dos

*Utilizando alta dilución se consiguió separar un sólido, en cuyo espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN se pudo apreciar la formación del compuesto esperado, por una señal a 82.25 ppm. Además de esta especie se observaron otras muchas de difícil asignación.

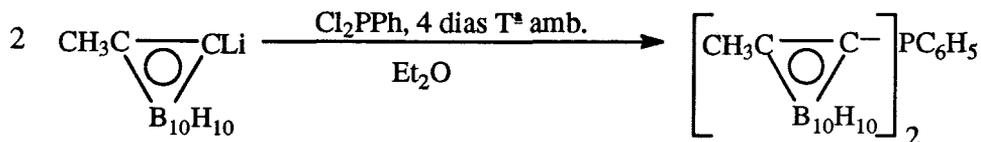
clústeres de carborano enlazados por un átomo de fósforo*, que se ilustrará más adelante en la figura III.13.

No obstante, se ha conseguido preparar un compuesto semejante a partir del fenil-*o*-carborano. La reacción de dos moles de sal monolitiada de fenil-*o*-carborano con un mol de diclorofenilfosfina no conduce, como era deseado, a la obtención de un compuesto con dos clústeres, sino, que da lugar a un compuesto con un clúster de carborano enlazado a través de un átomo de carbono a un átomo de fósforo que se une, a su vez, a un átomo de cloro y a un grupo fenilo (Esquema III.8).



Esquema III.8. Síntesis de 1-clorofenilfosfino-2-fenil-1,2-dicarba-closo-dodecaborano.

Mientras que, la reacción de la sal monolitiada derivada del fenil-*o*-carborano con la diclorofenilfosfina en relación molar 2:1 conduce a la obtención del ligando clorado anterior, la reacción del correspondiente litioderivado de metil-*o*-carborano con la mencionada fosfina, en dicha relación molar, produce un compuesto que contiene dos clústeres de carborano (esquema III.9).



Esquema III.9. Reacción de la sal monolitiadas de metil-*o*-carborano con la diclorofenilfosfina.

*Este compuesto se sintetizó posteriormente siguiendo el método general, con un mayor rendimiento y aislando un sólido cristalino.

III. LIGANDOS CLOSO.

Como se puede observar en los esquemas anteriores, la misma reacción no conduce a la síntesis del mismo compuesto, si el clúster de partida es el metil-*o*-carborano o el fenil-*o*-carborano.

En todos los procesos de síntesis descritos anteriormente se obtienen ligandos que incorporan las unidades $-PR'_2$ ó $-PR'Cl$, enlazadas *exoclúster* a la caja de carborano. No obstante, la mezcla de reacción siempre contiene además del producto final, cloruro de litio y otras impurezas.

Para separar y purificar los diferentes ligandos se pueden seguir dos caminos diferentes dependiendo de la fosfina que se esté sintetizando:

a) Se hidroliza la mezcla disolviendo así el precipitado de cloruro de litio formado y a continuación, se separa la fase orgánica y se seca con $MgSO_4$ anhidro. Después de eliminar el disolvente, el residuo resultante se purifica, ya sea, por recristalización en éter etílico/éter de petróleo (1:1) ó éter de petróleo; o bien, por cromatografía.

b) Se filtra el cloruro de litio bajo nitrógeno y la disolución orgánica se concentra y se trata de forma semejante a la seguida en el método anterior. Este procedimiento se aplica en aquellos casos en que los productos de partida reaccionan muy rápidamente con el agua, de esta manera se evita la formación de óxidos ó subproductos no deseados que impurificarían el ligando y que serían difíciles de separar. Esto ocurre sobre todo con la diclorofenilfosfina y el clorodietilfosfito, ambos muy reactivos.

En todos los casos hay que destacar el alto rendimiento obtenido en los productos finales, así como su excepcional estabilidad al aire tanto en estado sólido como en disolución.

La caracterización de todos los ligandos se ha realizado mediante análisis elemental, espectroscopía de infrarrojo y resonancia magnética nuclear de 1H , ^{11}B , ^{31}P y ^{13}C , siendo coincidentes los datos aportados por dichas técnicas con las estequiometrías y estructuras propuestas. En muchos casos se ha podido resolver la estructura cristalina de los compuestos por difracción de rayos-X.

Espectroscopía de infrarrojo

Los espectros de infrarrojo de los compuestos sólidos se han registrado en pastilla de KBr, mientras que aquellos compuestos que se presentan como aceites se registran en NaCl. Estos espectros revelan una banda intensa y dividida entre 2600 y 2550 cm^{-1} (fig. III.3), que corresponde a la vibración de elongación del enlace B-H y que indica claramente la naturaleza no degradada del clúster.¹¹ En aquellos



Fig. III.3.



Fig. III.4

compuestos que poseen grupos aromáticos, su presencia en el IR viene indicada por las bandas que se observan en el intervalo 3080-3030 cm^{-1} correspondientes a la vibración de elongación del enlace arC-H. Además, cabe destacar en ligandos con R alifáticos (isopropilo, etilos) las absorciones localizadas entre 2800 y 2960 cm^{-1} (fig. III.4) que se asignan a las vibraciones conjuntas del modo simétrico y asimétrico $\nu(\text{C-H})$. Entre 1500 y 400 cm^{-1} aparecen una serie de bandas intensas que se asignan a las vibraciones $\delta(\text{C-H})$ y que confirman la presencia de fosfinas en la molécula. En la tabla III.1 se recogen las bandas

características¹² de los grupos PR'_2 enlazados *exoclúster* a la caja de carborano.

Ligandos	Grupo exoclúster	Bandas características (cm^{-1})
cMePPh y cPhPPh	-PPh ₂	$\nu(\text{B-H})$: 2628,2579; $\nu(\text{arC-H})$: 3045 fenilfosfinas: 1434,1092,744,697,499
cMePEt y cPhPEt	-PEt ₂	$\nu(\text{B-H})$: 2614,2558; $\nu(\text{C-H})$: 2966, 2931, 2875 etilfosfinas: 1046,1026,758,730,639
cMeP ⁱ Pr y cPhP ⁱ Pr	-P ⁱ Pr ₂	$\nu(\text{B-H})$: 2614,2579; $\nu(\text{CH})$: 2952,2924,2868 fosfinas: 1454,1384,1096,871,646
cMeP(OEt) y cPhP(OEt)	-P(OEt) ₂	$\nu(\text{B-H})$: 2586; $\nu(\text{C-H})$: 2980,2938,2896 etilfosfito: 1391,1160,1046,934,800,757
2(cMe)PPh	-PPh	$\nu(\text{B-H})$: 2628,2579; $\nu(\text{arC-H})$: 3045 fenilfosfinas: 1426,1089,751,688,498
cPhP(Cl)(Ph)	-P(Cl)(Ph)	$\nu(\text{B-H})$: 2657,2600,2572; $\nu(\text{arC-H})$: 3064 fenilfosfinas: 1433,1089,1068,744,688,477

Tabla III.1. Algunas de las bandas IR más características de los grupos R' de las fosfinas y del clúster de carborano.

Resonancia Magnética Nuclear de ^1H

Los espectros de ^1H -RMN de los ligandos *closo*, manifiestan dos rasgos característicos¹³, que confirman la presencia del clúster de carborano así como la naturaleza no degradada, clúster *closo*, del mismo:

- la curvatura de la línea base del espectro en la región comprendida entre 3.5 y -1.5 ppm, producida por la resonancia de protones terminales unidos *exoclúster* a los átomos de boro* (fig. III.5).

- la ausencia de una señal ancha en la región de -4.0 a 0 ppm. correspondiente al hidrógeno puente de la cara pentagonal abierta del clúster degradado.

Para tratar de obtener una mejor resolución de las resonancias correspondientes a estos protones de los vértices B-H del clúster se registran los espectros de $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ de dichos ligandos.

Los espectros de ^1H -RMN de los derivados del metil-*o*-carborano se han registrado en cloroformo deuterado. En todos ellos se observan las resonancias características^{12b} de los hidrógenos procedentes de los grupos $-\text{PR}'_2$ *exoclúster* y, obviamente, el singulete correspondiente al grupo metilo enlazado a uno de los carbonos de la caja, sustituyente común en todos ellos. Si observamos las posiciones de los singuletes correspondientes a este grupo metilo (tabla III.2), se aprecia una pequeñísima variación con respecto al grupo metilo del metil-*o*-carborano, en todos ellos, el grupo metilo resuena a campos más bajos, siendo el sustituyente PPh_2 el que induce un mayor efecto.

Por otro lado, los derivados del fenil-*o*-carborano, registrados en acetona deuterada, presentan igualmente las señales correspondientes a los sustituyentes enlazados al átomo de fósforo (R') y las características del grupo fenilo enlazado al otro átomo de carbono del clúster, apareciendo todos ellos en la zona de protones aromáticos, entre 7.40 y 7.80 ppm.

En la tabla III.3 se han recogido los desplazamientos químicos de los espectros de

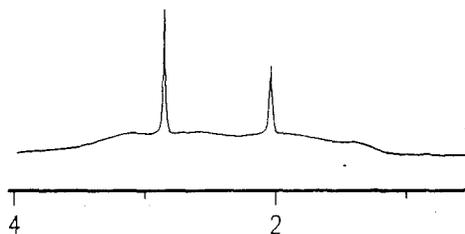


Figura III.5

*El boro en su estado natural está constituido por dos isótopos ^{11}B y ^{10}B cuyas abundancias relativas son del 80.4% y 19.6%, respectivamente. Los espines nucleares del boro son $s=3/2$ para el ^{11}B y $s=3$ para el ^{10}B . La existencia de los dos isótopos y sus espines nucleares explican la curvatura de la línea base de los espectros de ^1H -RMN.

^1H -RMN de los sustituyentes (R') de los grupos *exoclúster* PR'_2 de los diferentes ligandos.

Ligandos	Grupo exoclúster	$\delta^1\text{H}$ (ppm)
cMeH	-H	2.02
cMeP(OEt)	-P(OEt) ₂	2.06
cMePEt	-PEt ₂	2.09
cMeP ⁱ Pr	-P ⁱ Pr ₂	2.10
2(cMe)PPh	-PPh	2.18
cMePPh	-PPh ₂	2.20

Tabla III.2. Desplazamiento químico de los protones metálicos en el espectro de ^1H -RMN de los derivados de metil-*o*-carborano.

Ligandos	Grupo exoclúster	$\delta^1\text{H}$ (ppm)
cMePPh cPhPPh	PPh ₂	7.21-7.63 (m), 10 H, C ₆ H ₅ 7.42-7.70 (m), 15 H, C ₆ H ₅
cMePEt cPhPEt	-PEt ₂	1.68 (m), CH ₂ ; 1.16 (dt), CH ₃ 1.64 (m), CH ₂ ; 0.98 (dt), CH ₃
cMeP ⁱ Pr cPhP ⁱ Pr	-P ⁱ Pr ₂	2.10 (m), CH; 1.29 (dd), 1.23 (dd), CH ₃ 2.10 (m), CH; 1.11 (m), CH ₃
cMeP(OEt) cPhP(OEt)	-P(OEt) ₂	3.97 (m), CH ₂ ; 1.29 (t), CH ₃ 3.74 (m), CH ₂ ; 1.16 (t), CH ₃
2(cMe)PPh cPhP(Cl)(Ph)	-PPh -P(Cl)(Ph)	7.05-8.20 (m), C ₆ H ₅ 7.28-7.69 (m), C ₆ H ₅

Tabla III.3. Desplazamientos químicos de ^1H de los grupos R' enlazados al átomo de fósforo.

Hay que destacar que los desplazamientos químicos de los protones de los grupos *exoclúster* ($-\text{PR}'_2$), aparecen en el espectro con mayor o menor complejidad en función del acoplamiento de éstos con el átomo de fósforo y del volumen del grupo R' .

El ^{31}P tiene spin = 1/2 y esto se traduce en un desdoblamiento de las señales de los protones que se encuentran acoplados a dicho átomo, ya sea a uno, dos o tres enlaces.

III. LIGANDOS CLOSO.

El ejemplo más extremo son los espectros de ^1H -RMN registrados para los compuestos $\text{cMeP}^{\text{t}}\text{Pr}$ y $\text{cPhP}^{\text{t}}\text{Pr}$. En ambos casos, la parte alifática presenta una relativa complejidad (fig. III.6), que viene dada por dos grupos de señales: un multiplete, en la zona de 2.15 ppm (2H), correspondiente a los $-\text{CH}<$ de los grupos isopropilo y otra señal compleja a campo más alto ~ 1.20 ppm, que integra por 12H y que se puede resolver, si se observa con más detalle, como dos dobletes. Estos dobletes desdoblados, a su vez, por el átomo de fósforo, dan lugar a ocho señales que se encuentran solapadas*. Cada doblete de dobletes es asignado a uno de los metilos del grupo isopropilo y en él se observan dos constantes de acoplamiento muy diferentes: una mayor ($^3J_{\text{PH}}$) debida al acoplamiento con el ^{31}P , comprendida entre 13.2 y 22.7 Hz; y, otra más pequeña ($J_{\text{HCCH}} \sim 7.3$ Hz) producida por el acoplamiento entre protones vecinales. Esta diferencia en las resonancias de los dos metilos del grupo isopropilo indica

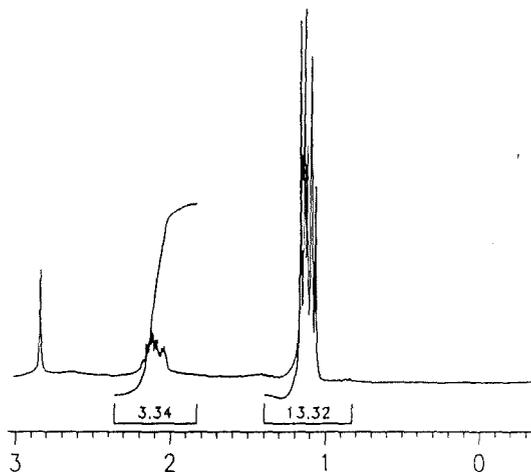


Figura III.6

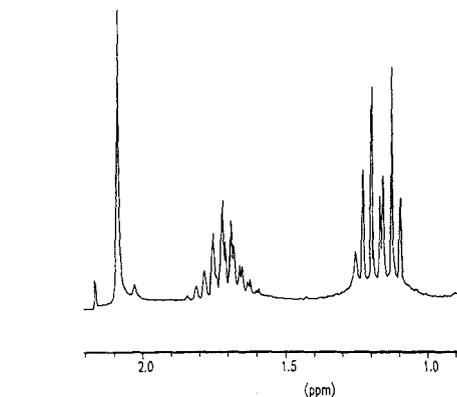


Figura III.7

que no existe equivalencia entre ellos, aunque, ambos sean equivalentes entre sí, posiblemente debido a impedimentos estéricos que quizá impidan la libre rotación. Estos impedimentos son ocasionados por el volumen que presentan los sustituyentes y por la presencia del metilo o fenilo de la caja, ya que para los derivados con etilos o etóxidos, se observa la equivalencia de los dos grupos R' unidos al átomo de fósforo (fig. III.7).

*Lo que cabría esperar es un único doblete de dobletes asignable a los metilos de los isopropilos.

Resonancia Magnética Nuclear de ^{31}P .

Una de las técnicas más utilizada para la caracterización de estos nuevos compuestos ha sido la resonancia magnética nuclear de ^{31}P , ya que, todos ellos contienen un átomo de fósforo en su molécula. Para cada ligando hay un solo tipo de fósforo y por tanto, se espera una única señal en el espectro. Esta técnica nos da información sobre la pureza del producto, el desplazamiento químico del átomo de fósforo y los posibles acoplamientos del átomo de fósforo con otros núcleos de la molécula que posean spín nuclear, ^1H y ^{11}B .

Los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN de los ligandos derivados del metil-*o*-carborano se han registrado en cloroformo deuterado, mientras que aquellos derivados del fenil-*o*-carborano se han realizado en acetona deuterada* (tabla III.4).

Ligandos	Grupos exoclúster	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)
cMePEt	-Me, -PEt ₂	5.37
cPhPEt	-Ph, -PEt ₂	9.93
cMePPh	-Me, -PPh ₂	10.97
cPhPPh	-Ph, -PPh ₂	13.40
2(cMe)PPh	-Me, -PPh	29.53
cMeP ⁱ Pr	-Me, -P ⁱ Pr	33.82
cPhP ⁱ Pr	-Ph, -P ⁱ Pr	38.50
cPhP(Cl)(Ph)	-Ph, -P(Cl)(Ph)	80.92
cPhP(OEt)	-Ph, P(OEt) ₂	153.60
cMeP(OEt)	-Me, P(OEt) ₂	157.90

Tabla III.4. Desplazamientos químicos de los átomos de fósforo en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN de las especies *closo*-monofosfinocarboranos.

El intervalo en el cual aparecen los desplazamientos químicos del átomo de fósforo, δ , en los *closo*-monofosfinocarboranos está comprendido entre 0 y 160 ppm. Estos siempre

*Todos los espectros de ligandos *closo* derivados de un mismo producto de partida se ha registrado en el mismo disolvente deuterado, con la finalidad de establecer comparaciones, aunque cabe destacar, que se llevaron a cabo espectros con diferentes disolventes deuterados y no se observaron diferencias considerables en los desplazamientos químicos obtenidos.

aparecen a campo positivo debido a la influencia del clúster de carborano, que se comporta como una especie electroatrayente¹⁴ respecto a los sustituyentes enlazados a los átomos de carbono del clúster. Los *closo*-monofosfitocarboranos, como casos excepcionales, aparece a campo muy bajo, a causa del enlace fósforo-oxígeno. La gran electronegatividad de los átomos de oxígeno de los grupos etoxido atraen los electrones del enlace P-O hacia ellos y desapantallan al átomo de fósforo, haciendo que resuenen a campo más bajo. No obstante, la zona donde se observa esta señal, es típica de cualquier fosfito.

Resonancia Magnética Nuclear de ¹³C.

La asignación de las señales correspondientes a los átomos de carbono ha presentado cierta dificultad, no resultando fácil la interpretación de los mismos. La peculiaridad de estos espectros se puede interpretar como una manifestación de la influencia del clúster de carborano y como no, de la presencia de grupos voluminosos unidos *exoclúster*.

Las constantes de acoplamiento del ¹³C con el ³¹P a uno, dos y tres enlaces se han calculado para cada uno de los dobletes obtenidos en dichos espectros. La asignación de cada una de las absorciones, a los correspondientes átomos de carbono, se ha realizado en base a datos de valores de desplazamiento químico y constantes de acoplamiento en ¹³C, encontrados en bibliografía.^{15,12b}

Los espectros de resonancia magnética nuclear de ¹³C{¹H} presentan, en general, tres grupos de señales:

I.- El intervalo comprendido entre 5 y 35 ppm: corresponde a las señales de los carbonos alifáticos pertenecientes a los sustituyentes *exoclúster*, PR'₂ ó R, del carborano.

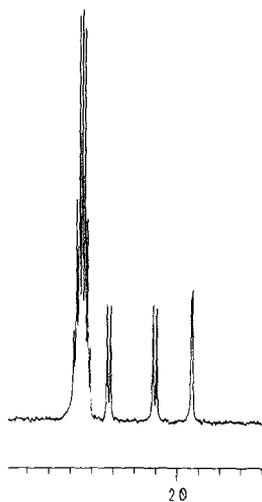


Fig. III.8

Los derivados del metil-*o*-carborano contienen un grupo metilo unido *exoclúster*. El intervalo de resonancia de éstos está comprendido entre 23.94 y 24.72 ppm y la constante de acoplamiento con el fósforo es ³J_{CP} ~ 20.35 Hz. Este hecho pone de manifiesto que el fragmento *exoclúster* -PR'₂, ofrece poca influencia sobre el grupo metilo unido al otro carbono del clúster.

En los espectros de aquellos compuestos que presentan sustituyentes alifáticos, las asignaciones de las señales han resultado más sencillas. Éstas han aparecido como dobletes, por el acoplamiento con el ³¹P. Las asignaciones se han llevado a cabo en base a datos bibliográficos. Como ejemplos característicos tomaremos, de

nuevo, los ligandos que poseen grupos isopropilos unidos al fósforo. El espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN corrobora la interpretación realizada del espectro de protón y pone de manifiesto la no equivalencia de los grupos metilo* (figura III.8). En el espectro cabría esperar dos señales (dobletes); sin embargo, se observan tres absorciones diferentes. Una primera, a campo más bajo y de menor intensidad, sobre 26.5 ppm ($^1J_{\text{CP}} \sim 22$ Hz), correspondiente al $-\text{CH}<$ del isopropilo, otras dos señales, a ~ 22.5 ppm ($^2J_{\text{CP}} = 25$ Hz) y ~ 19.0 ppm ($^2J_{\text{CP}} = 8$ Hz), que se atribuyen a cada uno de los metilos del grupo isopropilo, respectivamente.

Ligandos	Grupos exoclúster	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)	
cMePPh	-Me, -PPh ₂	78.46(34.92)	78.13(20.35)
cMePEt	-Me, -PPh ₂	78.51	79.00
cMeP ⁱ Pr	-Me, -P ⁱ Pr ₂	79.66	80.66
cMeP(OEt)	-Me, -P(OEt) ₂	68.34(20.35)	75.50
cPhPPh	-Ph, -PPh ₂	83.96(73.01)	86.90(21.62)
cPhPEt	-Ph, -PEt ₂	84.50(74.43)	
cPhP ⁱ Pr	-Ph, -P ⁱ Pr ₂	86.99(86.05)	88.25(18.87)
2(cMe)PPh	-Me, PPh	75.27	81.26(18.50)
cPhP(Cl)(Ph)	-Ph, -PClPh	84.50	

Tabla III.5. Desplazamientos químicos de los átomos de carbono del clúster de carborano en los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN. Entre paréntesis las constantes de acoplamiento observadas, $^2J_{\text{CP}}$, en Hz.

II.- En el intervalo comprendido entre 60 y 89 ppm, aparecen las señales de los átomos de carbono que integran al clúster de carborano. Estas señales son de muy baja intensidad no llegando a apreciarse, a veces, debido, ya sea a la ausencia de átomos de hidrógeno que faciliten los procesos de relajación o a la influencia del clúster. En la tabla

*La no equivalencia de los metilos del isopropilo se atribuye a impedimentos estéricos que impiden la libre rotación. Estos impedimentos son ocasionados por el volumen de dichos grupos isopropilo y la presencia del grupo metilo o fenilo enlazado al otro átomo de carbono del clúster.

III. LIGANDOS CLOSO.

III.5 se recogen los desplazamientos químicos de los átomos de carbono* del clúster de carborano con sus correspondientes constantes de acoplamiento, ${}^2J_{CP}$, en el caso de que hayan sido observadas.

III.- El intervalo comprendido entre 120 y 140 ppm en el que aparecen las señales correspondientes a los carbonos de los anillos aromáticos.

Entre los compuestos que poseen anillos aromáticos destacaremos:

a) Compuestos que poseen el grupo fenilo unido directamente al clúster, es decir, los derivados del fenil-*o*-carborano. Estos compuestos presentan un espectro sencillo en la zona aromática (fig. III.9), ya que, las señales de los átomos de carbono no se desdoblan por el ${}^{31}P$, excepto el carbono cuaternario, ipso, que se acopla a tres enlaces, dando lugar a una constante de acoplamiento, ${}^3J_{CP}$, del orden de 4 Hz.

b) Compuestos que presentan anillos aromáticos unidos al átomo de fósforo. En estos se observa, generalmente, un espectro más complejo en la zona aromática (fig. III.10), ya que, los átomos de carbono experimentan un acoplamiento¹⁵ con el ${}^{31}P$ provocando el desdoblamiento de los mismos: en posición "meta", con ${}^3J_{CP} \sim 11$ Hz, los carbonos en "orto"[#] con ${}^2J_{CP} \sim 29$ Hz, los carbonos "para" no se acoplan y los carbonos "ipso" dan señales de pequeña intensidad con una constante de acoplamiento, ${}^1J_{CP} \sim 13$ Hz.

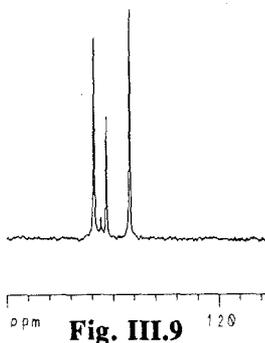


Fig. III.9

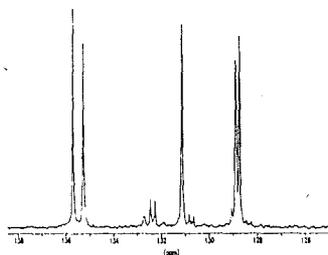


Fig. III.10

Hay que destacar, que en todos aquellos ejemplos que se han encontrado en bibliografía¹⁶, sobre ${}^{13}C\{{}^1H\}$ -RMN para derivados de fósforo con sustituyentes aromáticos, el desplazamiento químico de la señal correspondiente al átomo de carbono, unido directamente al fósforo, aparece a campo más bajo que el resto de las señales. Sin embargo, no ocurre esto con nuestros compuesto, lo cual indica que la influencia del clúster de

*La dificultad para observar los carbonos del clúster ha sido mayor en los *closo*-dialquilfosfinocarboranos, mientras que en los *closo*-diarilfosfinocarborano las señales son más claras. No se ha llevado a cabo una asignación concreta al átomo de carbono del clúster enlazado directamente al núcleo de fósforo, ya que se carece de información suficiente.

#Los carbonos en posición "orto" aparecen a campo más bajo que el resto de carbonos aromáticos.

carborano es muy grande, provocando cambios en el espectro esperado.

Resonancia Magnética Nuclear de ^{11}B .

Los espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN de los ligandos derivados del metil-*o*-carborano y del fenil-*o*-carborano se han registrado en cloroformo y acetona deuterados, respectivamente. Todos ellos presentan las bandas dentro del intervalo comprendido entre -15.0 y 0.0 ppm característico de un carborano *closo*.¹⁷ Leyendo de campo bajo a campo alto y expresando en áreas relativas, los ligandos *closo* muestran una distribución de señales de 1:1:2:2:2:2 o de 1:1:2:2:4, 1:1:4:2:2 ó 1:1:8, cuando hay un solapamiento fortuito entre las señales (figura III.11). Esta distribución de señales está de acuerdo con la geometría de la molécula. En la tabla III.6 se recogen

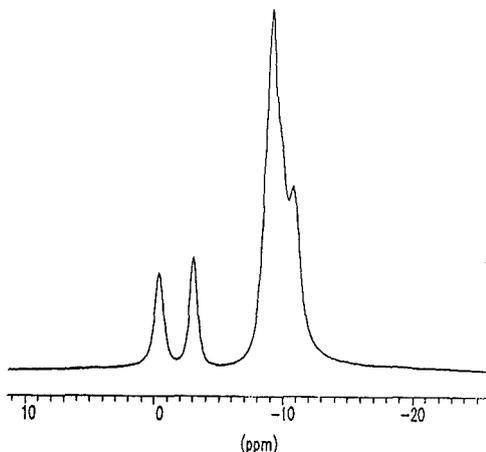


Figura III.11

las absorciones de los átomos de boro de los derivados de metil-*o*-carborano.

En los espectros de ^{11}B -RMN, se pueden observar las bandas correspondientes al $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN desdobladas, a causa del acoplamiento con los protones *exoclúster* unidos a los átomos de boro. Estas bandas, en algunos casos, en lugar de desdoblarse simplemente se ensanchan.

Ligandos	(B12)	(B9)	$\delta^{11}\text{B}$ (ppm)			
cMeH	-1.77	-6.67	-9.20	-10.62	-11.57	-12.77
cMePPh	-1.48	-4.48	-8.42			
cMePEt	-0.66	-5.65	-8.49	-9.39	-10.05	
cMe ⁱ Pr	-0.16	-5.36	-8.50	-9.34	-10.05	
cMePOEt	-0.44	-4.86	-10.75	-12.34	-9.08	
2(cMe)PPh	-1.46	-8.16	-12.29			

Tabla III.6. Desplazamientos químicos de los átomos de boro en los espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN de los derivados de metil-*o*-carborano.

III. LIGANDOS CLOSO.

En la tabla III.7, quedan recogidos los desplazamientos químicos de los átomos de boro de los espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN de los derivados de fenil-*o*-carborano.

Ligandos	(B12)	(B9)	$\delta^{11}\text{B}$ (ppm)		
cPhH	-3.02	-4.94	-11.06	-9.31	-12.98
cPhPPh	-0.60	-3.28	-9.32		
cPhPEt	-0.62	-3.86	-9.16	-10.79	-11.91
cPhP ^t Pr	-0.03	-3.56	-9.06	-10.05	-11.62
cPhPOEt	-0.58	-3.64	-9.70	-11.08	-12.23
cPhPClPh	-0.71	-3.30	-8.98		-11.40

Tabla III.7. Desplazamientos químicos de los átomos de boro en los espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN de los derivados de fenil-*o*-carborano.

Espectrometría de masas

Finalmente, se registró el espectro de masas del ligando cPhPClPh que nos ha ayudado enormemente el conocimiento de su estequiometría. En el espectro se observa el pico molecular, así como las señales atribuidas a las roturas moleculares esperadas para dicho compuesto. Las señales más importantes del espectro son:

- $m/e=362$, abundancia 100%, correspondiente al pico molecular.
- $m/e=143$, abundancia 100%, asignada al fragmento de *o*-carborano, $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$, resultante de la pérdida de los sustituyentes de los átomos de carbono.
- $m/e=107$, abundancia 71%, atribuido al fragmento -PPh.
- $m/e=77$, abundancia 43%, señal que se debe a la ruptura del grupo fenilo.

2.2. Ligandos "cioso" derivados del *o*-carborano.

La reacción en benceno a 0°C del 1,2-dicarba-*cioso*-dodecaborano con una base como el *n*-butillitio, en proporción equimolar, debería dar lugar a la sal monolitiada correspondiente. Sin embargo, esta reacción presenta un problema debido a que se establece un equilibrio entre la sal monolitiada y la sal dilitiada.⁸

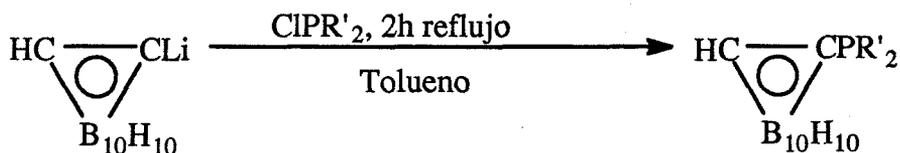


Esquema III.10. Equilibrio entre la sal monolitiada del *o*-carborano, la sal dilitiada del *o*-carborano y el propio *o*-carborano.

Dependiendo del disolvente utilizado, el equilibrio se desplaza hacia uno u otro lado. La utilización de tolueno decanta el equilibrio hacia la formación de la sal monolitiada, mientras que si se usa éter etílico o tetrahidrofurano siempre se obtiene la mezcla de las dos sales.

Los derivados dialquilfosfinocarboranos se han intentado sintetizar siguiendo un método descrito en nuestro grupo de investigación, utilizando como disolvente el dimetoxietano¹⁸. Según los resultados obtenidos por dicho método, la mayoría de derivados monosustituídos del *o*-carborano se aíslan de forma pura con un buen rendimiento, no obstante el método resulta infructuoso para nuestros ligandos dialquilfosfinocarboranos, aunque satisfactorio para el ligando diarilfosfinocarborano.

Para la síntesis de estas monofosfinas se ha seguido, por tanto, el mismo esquema que para la síntesis de derivados de metil-*o*-carborano y fenil-*o*-carborano, con la diferencia de que se ha utilizado como disolvente tolueno seco y recién destilado (esquema III.11).



Siguiendo este método y utilizando tolueno como disolvente, el derivado arílico se ha obtenido puro, mientras que los dos derivados alquílicos se han aislado con una pequeña proporción de ligando disustituído.

III. LIGANDOS CLOSO.

La separación de estos últimos se ha llevado a cabo por varios caminos:

- Reacción del producto final con sales o complejos de metales de transición ($\text{AuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{PdCl}_2(\text{Bz})_2]$, etc.).
- Separación por cromatografía en capa fina sobre alúmina o sílica utilizando diferentes eluyentes en distintas proporciones (hexano/ CH_2Cl_2 ; hexano/THF, hexano/ CH_3CN , CH_3CN).

Desafortunadamente, ninguno de ellos conduce a resultados satisfactorios.

Los ligandos se han caracterizado mediante análisis elemental, espectroscopía infrarroja y resonancia magnética multinuclear. Se obtuvieron cristales del ligando cHPPh adecuados para su resolución por difracción de rayos-X.

Espectroscopía de infrarrojo.

Uno de los rasgos característicos de los espectros de IR de estos ligandos derivados del *o*-carborano es la presencia de una banda alrededor de 3070 cm^{-1} , que corresponde a la $\nu(\text{C}_{\text{clúster}}-\text{H})$. Estos espectros contienen también una banda muy intensa entorno a 2570 cm^{-1} debida a la $\nu(\text{B-H})$, que ratifica la naturaleza *closo* del clúster. El resto de bandas se atribuyen a los sustituyentes (R') unidos al átomo de fósforo exoclúster y se recogen en la tabla siguiente:

Ligandos	Grupo exoclúster	Bandas características (cm^{-1})
cHPPh	-PPh ₂	$\nu(\text{B-H})$: 2628, 2579, 2551; $\nu(\text{arC-H})$: 3045 fenilfosfinas: 1426, 1089, 751, 688, 498
cHPEt	-PEt ₂	$\nu(\text{B-H})$: 2572; $\nu(\text{C-H})$: 2966, 2931, 2875 etilfosfinas: 1046, 1026, 758, 730, 639
cHP ⁱ Pr	-P ⁱ Pr ₂	$\nu(\text{B-H})$: 2579; $\nu(\text{C-H})$: 2952, 2924, 2868 isopropilfosfinas: 1454, 1384, 1096, 871, 646

Tabla III.8. Algunas de las bandas IR más características de estos ligandos.

Resonancia Magnética Nuclear de ¹H.

Los espectros de ¹H-RMN se han registrado en cloroformo deuterado. Todos ellos muestran un singulete ancho, de baja intensidad, alrededor de 3.50 ppm, correspondiente al hidrógeno unido *exoclúster* al carbono de la caja, $\text{C}_{\text{clúster}}-\text{H}$. Las señales características de los

protones alifáticos o aromáticos enlazados al átomo de fósforo se recogen en la tabla III.9.

Ligandos	Grupo exoclúster	$\delta^1\text{H}$ (ppm)
cHPPh	-PPh ₂	7.47-7.76 (m), 10 H, C ₆ H ₅
cHPEt	-PEt ₂	1.70 (m), 4H, CH ₂ ; 1.17 (dt), 6H, CH ₃
cHP ⁱ Pr	-P ⁱ Pr ₂	2.16 (m), 2H, CH; 1.25 (m), 12H, CH ₃

Tabla III.9. Desplazamientos químicos de los protones de los grupos R' enlazados al átomo de fósforo, en el espectro de ¹H-RMN.

Resonancia Magnética Nuclear de ³¹P.

Los espectros de ³¹P{¹H}-RMN, registrados en cloroformo deuterado, muestran las absorciones correspondientes a los átomos de fósforo de los ligandos, en un intervalo comprendido entre 25 y 55 ppm. Se recogen en la tabla III.10.

Ligandos	Grupo exocluster	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)
cHPEt	-PEt ₂	23.73
cHPPh	-PPh ₂	25.58
cHP ⁱ Pr	-P ⁱ Pr ₂	54.16

Tabla III.10. Desplazamiento químico de los átomos de P en los espectros de ³¹P{¹H}-RMN.

En todos estos compuestos el desplazamiento químicos del átomo de fósforo aparece a campos más bajos que en los derivados de metil-*o*-carborano y fenil-*o*-carborano con los mismos grupos fosfina. Esto es una clara indicación de que el clúster de *o*-carborano es más electroatrayente que los clústers de metil-*o*-carborano ó fenil-*o*-carborano.

Resonancia Magnética Nuclear de ¹³C.

Los espectros de ¹³C{¹H}-RMN, registrados en cloroformo deuterado, muestran las señales atribuidas a los átomos de carbono de los sustituyentes alifáticos o aromáticos del grupo *exocluster* -PR'₂, tal y como se indica en la tabla siguiente:

III. LIGANDOS CLOSO.

Ligandos	Grupo exoclúster	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)
cHPPh	-PPh ₂	128.90-135.06, C ₆ H ₅
cHPEt	-PEt ₂	10.39(d), CH ₃ ; 21.24(d), CH ₂
cHP ⁱ Pr	-P ⁱ Pr ₂	19.15(d), CH ₃ ; 22.55(d), CH ₂ ; 26.61(d), CH

Tabla III.11. Desplazamientos químicos de los átomos de carbono ^{13}C de los grupos R' enlazados al átomo de fósforo en los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN.

Los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN de estos ligandos son más sencillos ya que solamente poseen sustituyentes en uno de los átomos de carbono del clúster. No obstante el aspecto que presentan dichos espectros, así como, las frecuencias y constantes de acoplamiento obtenidas son del mismo orden que las observadas en los espectros de los derivados de metil-*o*-carborano o fenil-*o*-carborano correspondientes. En este caso también se pueden observar constantes de acoplamiento J_{CP} a uno, dos y tres enlaces.

3. Descripción de las estructuras cristalinas.

3.1. 1-Difenilfosfino-2-metil-1,2-dicarba-closo-dodecaborano (cMePPh)¹⁹.

Por evaporación lenta de una disolución de acetona/cloroformo (1:1), que contenía el compuesto 1-difenil-2-metil-1,2-dicarba-closo-dodecaborano se han obtenido cristales transparentes que han permitido la resolución de la estructura cristalina de dicho ligando por difracción de rayos-X. La estructura cristalina del compuesto se encuentra representada en la figura III.12.

El compuesto, de fórmula empírica C₁₅H₂₃B₁₀P, pertenece al sistema ortorrómbico, grupo espacial Pna2₁ (No. 33).

En la parte experimental se recogen los datos cristalográficos (tabla 1), las coordenadas fraccionarias de los átomos (tabla 2), las distancias de enlace (tabla 3) y los ángulos de enlace (tabla 4).

La estructura del compuesto indica que los átomos de carbono de los anillos aromáticos y el átomo de C(1) del clúster 2-metil-1,2-dicarba-closo-dodecaborano están enlazados al átomo de fósforo en una ordenación piramidal. El enlace P-C(clúster) de 1.884(4) Å es significativamente más largo que los enlaces P-C(fenilo) de 1.829(4) y 1.832(4) Å, respectivamente, y los ángulos C-P-C varían desde 102.9(2) a 105.1(2)°. En el compuesto la distancia C(1)-C(2) es de 1.702(6) Å.

Los ángulos que rodean a los carbonos aromáticos, C(14) y C(20), unidos al átomo

de fósforo, no son equivalentes variando desde $118.5(4)$ hasta $126.5(3)^\circ$ para C(14) y desde $114.1(3)$ hasta $128.2(4)^\circ$ para C(20). Los mayores ángulos de enlace corresponden a P-C(14)-C(15) que mide $126.5(3)^\circ$ y a P-C(20)-C(25) de $128.2(4)^\circ$ y se atribuye al resultado de la mutua repulsión entre los anillos aromáticos.

En el poliedro, las longitudes de enlace C(1)-B varían desde $1.700(7)$ a $1.745(7)$ Å y los ángulos P-C(1)-X desde $112.0(3)$ hasta $129.0(3)^\circ$. El ángulo más grande es P-C(1)-B(5). La orientación de los grupos fenilo da como resultado que la mínima separación entre los carbonos de los anillos aromáticos y los átomos de boro del clúster se produzca entre el C(14) y B(6), $3.241(7)$ Å y entre el C(20) y B(4), $3.366(6)$ Å (ver fig.III.12). Así, el desplazamiento que se observa en el átomo de fósforo respecto a su posición esperada y la considerable apertura del ángulo P-C(1)-B(5) pueden ser debidas a la necesidad de evitar la repulsión entre los grupos fenilos y el clúster de carborano. No hay indicio de interacción C(13)-H---P.

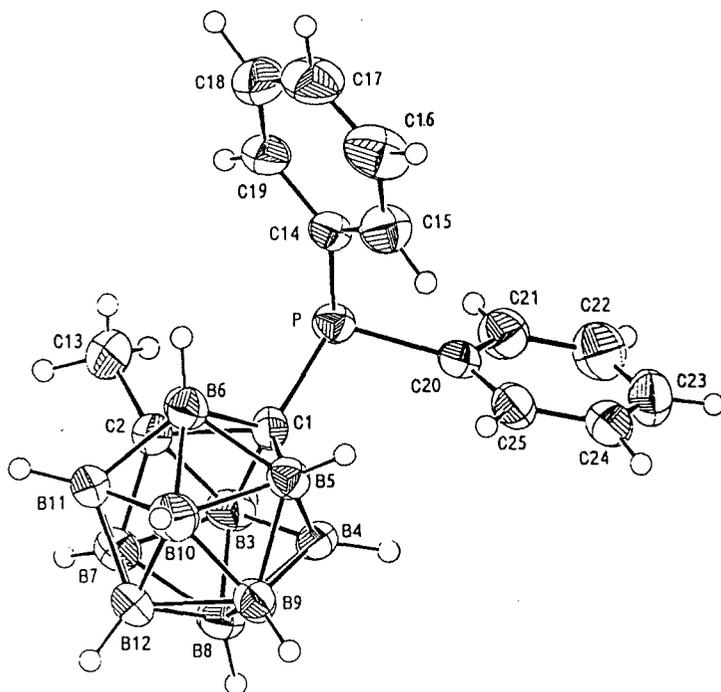


Fig. III.12. Estructura cristalina de $1-P(C_6H_5)_2-2-CH_3-1,2-C_2B_{10}H_{10}$.

3.2. (Bis(2- μ -(1-metil-1,2-Dicarba-closo-dodecaborano)))fenilfosfina [2(cMe)PPh].

Por evaporación lenta de una disolución de éter etílico/éter de petróleo (1:1), que contiene el compuesto 2(cMe)PPh, se han obtenido cristales transparentes adecuados para su resolución mediante difracción de rayos-X.

III. LIGANDOS CLOSO.

La estructura cristalina del compuesto se encuentra representada en la figura III.13.

El compuesto, de fórmula empírica $C_{12}B_{20}H_{31}P$, pertenece al sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$. En la parte experimental se indican los datos cristalográficos (tabla 5), las coordenadas fraccionarias (tabla 6), las distancias de enlace (tabla 7) y los ángulos de enlace (tabla 8).

La estructura del compuesto se compone de dos clústeres de 1-metil-1,2-dicarbocloso-dodecaborano unidos al átomo de fósforo por los C(1) y C(21) respectivamente, y un grupo fenilo unido al fósforo por el C(41), adoptando el conjunto una disposición piramidal. Las dos distancias de enlace P-C(clúster) tienen un valor de 1.88(1) Å que es significativamente mayor que el enlace P-C(fenilo) de 1.82(1). Este hecho también se observaba en la estructura del ligando cMePPh. Los ángulos C-P-C varían desde 104.5(5) a 108.21(5)°.

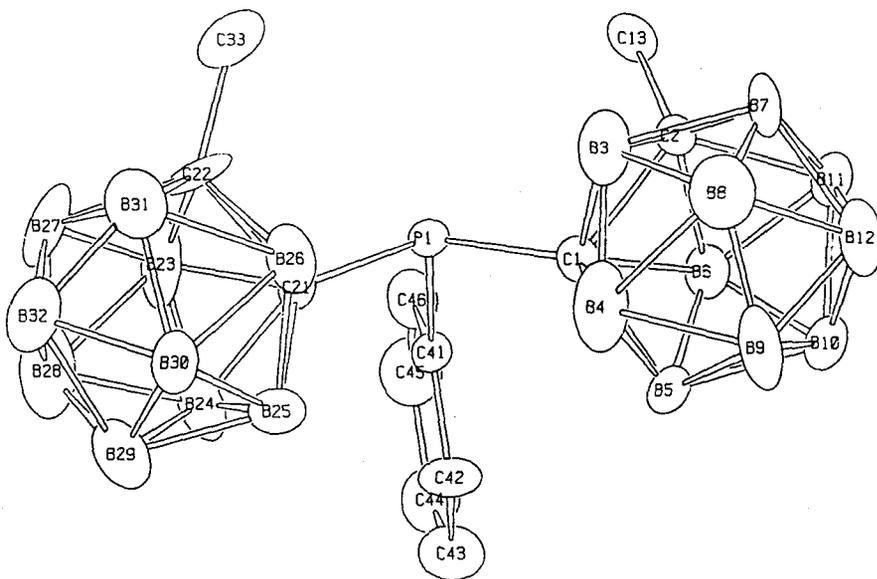


Fig. III.13. Estructura cristalina de $(1-CH_3-1,2-C_2B_{10}H_{10})_2P(C_6H_5)$.

Si se observa la molécula se puede apreciar, que el anillo aromático, se encuentra en una disposición anti respecto a los dos metilos pertenecientes a los clústeres de carborano.

Esto indica que deben existir factores estéricos y conformacionales que obligan a la

molécula a adoptar esta situación más estable. Los ángulos alrededor de los átomos C(1) y C(21) que están unidos al átomo de fósforo, no son equivalentes variando desde 109.5(7)° hasta 129.7(9)° para C(1) y desde 107.1(9)° hasta 132.3(8)° para C(21). Los mayores ángulos de enlace corresponden al P-C(1)-B(4) de valor 129.7(9)°, P-C(21)-B(25) de 132.3(8)° y el ángulo P-C(41)-C(42) que es de 126.5(9)° estos valores tan altos se atribuyen al resultado de la repulsión que debe existir entre los dos clústeres de carborano y el anillo aromático.

Según la forma adoptada por la molécula y conociendo la ecuación del plano que contiene a los átomos de carbono del grupo fenilo:

$$0.8040x + 0.4146y + 0.4263z = 5.6575$$

se han calculado las distancia de los átomos de B(5) y B(25) al plano, siendo de 2.1903 Å y 2.0978 Å, respectivamente y las distancias del C(1) y C(21) al mismo siendo de 1.4519 Å y 1.5860, lo que pone de manifiesto que se ha producido una apertura de una de las cajas del clúster respecto de la otra, encontrándose el anillo ligeramente desplazado hacia uno de los clústeres.

3.3. 1-Difenilfosfino-1,2-dicarba-closo-dodecaborano (cHPPh)²⁰.

Por evaporación lenta de una disolución del compuesto 1-difenilfosfino-1,2-dicarba-closo-dodecaborano en éter etílico/éter de petróleo (1:1) se obtienen monocristales transparentes, adecuados para su resolución mediante difracción de rayos X.

El compuesto, de fórmula empírica C₁₄H₂₁B₁₀P, pertenece al sistema ortorrómbico, grupo espacial CmC₂₁ (No.36). En la figura III.14 se representa la estructura cristalina del compuesto.

En la parte experimental se encuentran recogidos los datos cristalográficos (tabla 9), coordenadas fraccionarias (tabla 10), distancias de enlace (tabla 11) y ángulos de enlace (tabla 12).

En este compuesto al igual que en los casos anteriores, el átomo de fósforo se enlaza a los dos carbonos de los fenilos y al C(1) del clúster en un ordenamiento piramidal. La molécula asume simetría *m*, con el átomo de P, los dos carbonos de la caja y los átomos de boro B(7) y B(8) ocupando el plano de un espejo. El enlace P-C(clúster) de 1.870(6) Å es más largo que los enlaces P-C(fenilo) de 1.828(4) Å y las longitudes de enlace no se desvían significativamente de aquellas encontradas en el compuesto cMePPh. Sin embargo, existen ligeras diferencias entre estos compuestos.

La diferencia más notable es la simetría molecular. El ligando cMePPh presenta simetría C₁ y la orientación de los dos grupos fenilo con respecto al clúster es significativamente diferente de la encontrada en este compuesto con simetría *m*. En el ligando cMePPh los ángulos de torsión C(fenilo)-P-C(1)-C(2) son 95.8(3) y -154.9°, mientras que en cHPPh el ángulo es 124.6(1)°.

III. LIGANDOS CLOSO.

Aunque las orientaciones de los grupos fenilo difieran en los dos compuestos, los ángulos de enlace de los grupos difenilfosfina y aquellos entorno al C(1) muestran una tendencia similar. Los ángulos P-C(fenilo)-C(fenilo) son significativamente diferentes y la apertura del ángulo P-C(9)-C(14) en el presente compuesto puede deberse también al resultado de la mutua repulsión entre los dos anillos aromáticos. En el clúster de carborano, las distancias C(1)-B son iguales pero los ángulos de alrededor del C(1) varían de 108.5(4) a 129.7(3)°. La apertura considerable del ángulo P-C(1)-B(3) es probablemente debida a la necesidad de evitar la repulsión entre los grupos fenilo y el poliedro de carborano.

Por último, se observa en este compuesto un ángulo de enlace P-C(1)-C(2) de 108°, éste es el valor más pequeño para dicho ángulo encontrado en nuestros compuestos, y se puede atribuir a la ausencia del grupo metilo unido exoclúster, y por tanto, ausencia de impedimentos estéricos entre grupos sustituyentes de los átomos de carbono del clúster.

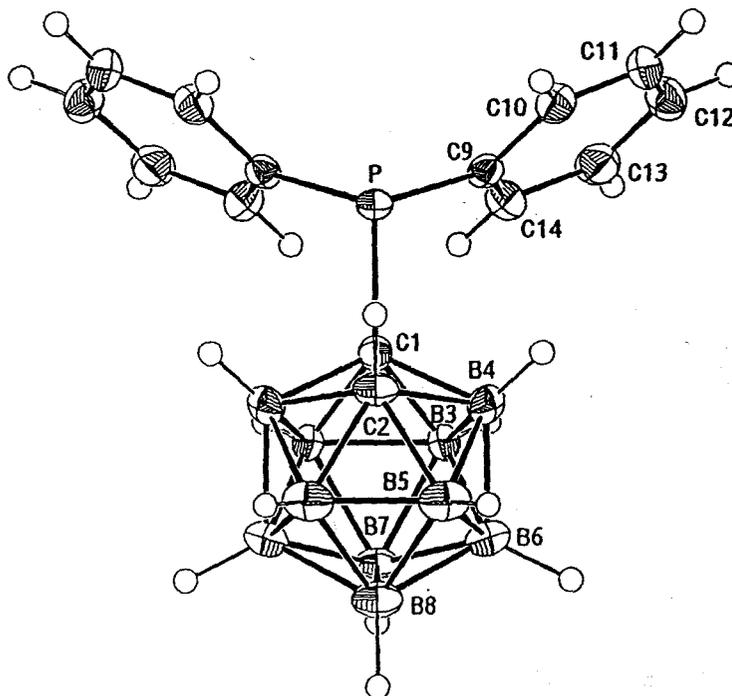


Figura III.14. Estructura cristalina de 1-P(C₆H₅)₂-1,2-C₂B₁₀H₁₁.

3.4. 1-Diisopropilfosfino-2-metil-1,2-dicarba-closo-dodecaborano (cMePⁱPr)²¹.

Por evaporación lenta de una disolución de éter etílico/éter de petróleo (1:1), que contenía el compuesto 1-diisopropilfosfino-2-metil-1,2-dicarba-closo-dodecaborano se han obtenido cristales transparentes que han permitido la resolución de la estructura cristalina de

dicho ligando por difracción de rayos-X.

El compuesto, de fórmula empírica $C_9B_{10}H_{27}P$, pertenece al sistema ortorrómbico, grupo espacial *Pbca* (No. 61).

Los datos cristalográficos, las coordenadas fraccionarias de los átomos, las distancias y los ángulos de enlace se recogen tabuladas (tablas 13, 14, 15 y 16, respectivamente) en la parte experimental. La estructura cristalina queda representada en la figura III.15.

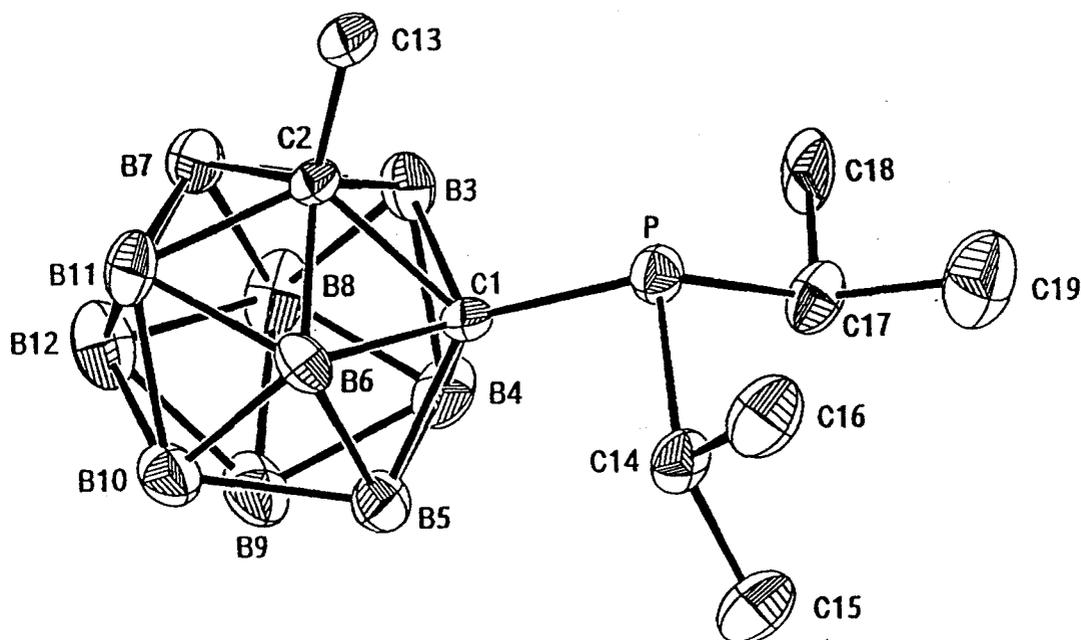


Fig. III.15. Estructura cristalina de $1-P[CH(CH_3)_2]_2-2-CH_3-1,2-C_2B_{10}H_{10}$.

El átomo de P está enlazado a dos átomos de carbono de dos grupos isopropilo y al átomo de C(1) del metil-*o*-carborano mediante una ordenación piramidal. Las distancias de enlace C-P son prácticamente iguales considerando el error experimental. El valor del enlace P-C(clúster) de 1.876(6) Å es, para este compuesto, muy próximo a los enlaces P-C(isopropil) de 1.876(8) y 1.863(7), respectivamente.

Los ángulos alrededor del átomo de fósforo son del mismo orden, siendo el ángulo C(1)-P-C(17) de 105.8(3)° ligeramente más alto al ángulo C(1)-P-C(14) de 100.6(3)°. Esta apertura de uno de los ángulos se podría deber al efecto de tipo estérico que produce la presencia del metilo del clúster.

III. LIGANDOS CLOSO.

Se han calculado las distancias de los átomos C(14) y C(17) a los átomos del clúster, resultando ser las distancias C(14)---B(5) de 3.304 Å y C(17)---B(4) de 3.445 Å las más cortas. Esta diferencia que se observa en los dos valores calculados, era de esperar, ya que, era conocido que el ángulo C(1)-P-C(17) tenía una mayor apertura. Debido a la proximidad existente entre el C(14) y el B(5) se ha observado que se produce un aumento en el ángulo formado por P-C(14)-C(15) de 118.3(6)° respecto al resto de los ángulos alrededor de los carbonos de los grupos isopropilo.

Los ángulos entorno al C(1) varían considerablemente e indican que el átomo de P está desplazado desde su posición esperada hacia los átomos de C(2) y C(13), así decrece el ángulo P-C(1)-C(2) y se abren los ángulos P-C(1)-B(4) y P-C(1)-B(5). Por otro lado los ángulos alrededor del C(2) varían sólo unos 3°. La distancia P---C(13) es 3.277(7) Å, sólo unos 0.25 Å más corta que la suma de los radios de van der Waals. La distancia P---C(13), los ángulos de alrededor de los átomos de C del clúster y el ángulo de torsión P-C(1)-C(2)-C(13) indican la ausencia de repulsión entre C(13) y P.

3.5. 1-Diisopropilfosfino-2-fenil-1,2-dicarba-closo-dodecaborano (cPhPⁱPr)²².

Por enfriamiento, a -23°C, de una disolución concentrada de 1-diisopropilfosfino-2-fenil-1,2-dicarba-closo-dodecaborano en éter de petróleo se obtienen monocristales de dicho ligando adecuados para resolver por difracción de rayos-X.

El ligando de fórmula empírica C₁₄H₂₉B₁₀P, pertenece al sistema monoclinico, grupo espacial P2₁/n (No 14). Los datos cristalográficos de mayor interés, las coordenadas fraccionarias de los átomos, así como las distancias y ángulos enlace, se recopilan en las tablas 17, 18, 19 y 20 de la parte experimental.

La estructura del ligando (fig. III.16) está formada por un clúster de fenil-*o*-carborano enlazado a través del átomo de C(1) a un átomo de fósforo que, a su vez, está unido a dos grupos isopropilo. El entorno alrededor del átomo de fósforo es un tetraedro ligeramente distorsionado.

En este compuesto los dos sustituyentes conectados al clúster, el grupo fenilo y el grupo isopropilo, están orientados para evitar contactos estrechos mutuos, como se puede observar en la fig. III.16 y en el valor de los ángulos diedros de la tabla 20. Las longitudes de los enlace P-C (1.866(4), 1.881(4) y 1.879(3)) son prácticamente iguales y la distancia P-C(clúster) tiene un valor semejante a aquellos encontrados en el compuesto cMePⁱPr. Los ángulos P-C(1)-X varían considerablemente e indican una tendencia similar a la encontrada en los compuestos anteriores: el ángulo P-C(1)-C(2) se cierra (113.5(2)°) y los ángulos P-C(1)-B(4) y P-C(1)-B(5) se abren (127.3(2) y 127.6(2)°, respectivamente). Por otro lado, los ángulos C(13)-C(2)-X, varían sólo ligeramente, entre 118.4(3) y 120.9(3), como ocurría en la estructura del compuesto cMePⁱPr.

La distancia P-C(13) es 3.310(4) Å, siendo aproximadamente 0.2 Å más corta que la suma de los radios de van der Waals correspondientes.²³ La distancia P-C(13), los ángulos entorno a los átomos de carbono del clúster y el bajo valor del ángulo de torsión P-C(1) - C(2)-C(13), indican la ausencia de una notable repulsión entre el C(13) y el átomo de fósforo. La geometría de la unidad P-C(clúster)-C(clúster)-C(13) en el compuesto cMePⁱPr es muy similar a la encontrada en este compuesto.

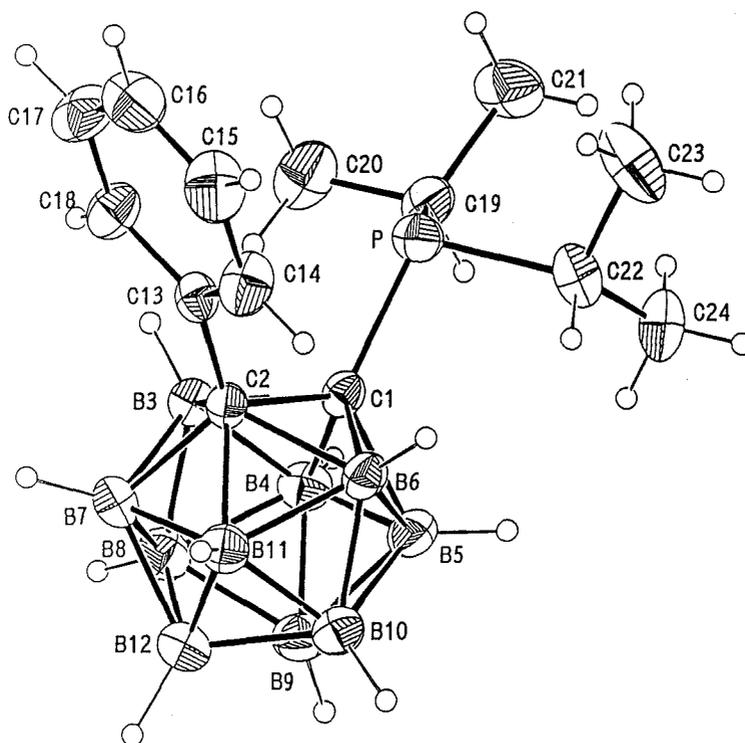


Figura III.16. Estructura cristalina de 1-P[CH(CH₃)₂]₂-2-C₆H₅-1,2-C₂B₁₀H₁₀.

Como las distancias C(1)-C(2) en los compuestos con sustituyentes aromáticos probablemente son más largas que en los que no contienen dichos sustituyentes, se podría predecir que en el compuesto cPhPⁱPr, con sustituyentes que contienen átomos de fósforo y C aromáticos, la distancia sería más larga que en cMePⁱPr. El análisis de la estructura cristalina del compuesto aquí estudiado confirma lo expuesto anteriormente. Así, en los compuestos cMePⁱPr y cMePPh la longitud de las distancias C(1)-C(2) están de acuerdo con la tendencia general mencionada anteriormente: la distancia es más corta se aprecia en cHPPh (1.666(9) Å), las distancias en cMePⁱPr y cMePPh son más largas que en el anterior y finalmente, el enlace más alargado es el de cPhPⁱPr.

4. Discusión general de los ligandos *closo*-monofosfinocarboranos.

Se han sintetizado los nuevos ligandos *closo*-monofosfinocarboranos con objeto de estudiar las influencias mutuas entre la caja de carborano y los grupos *exoclúster*. Para ello, se han incorporado al clúster diferentes sustituyentes R y $-PR'_2$. Estos últimos, fosfinas alifáticas y aromáticas con distintas propiedades electrónicas y estéricas que podrían influir en la reactividad y comportamiento de los nuevos ligandos.

El primer ligando que se sintetizó y caracterizó, en este trabajo, fue el 1-difenilfosfino-2-metil-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborano (cMePPh). Se eligió como primer ligando, ya que, el método sintético era relativamente^{2a} conocido, no mostrando excesivas dificultades, el rendimiento obtenido era elevado y la presencia de los dos anillos aromáticos enlazados al átomo de fósforo parecían aportar una gran estabilidad y facilidad de manipulación, así como buenas propiedades de coordinación.

A continuación se procedió a la síntesis y caracterización de los correspondientes *closo*-dialquilmonofosfinocarboranos derivados del metil-*o*-carborano.

A partir de este momento sería posible comparar los ligandos con sustituyentes dialquilfosfino- con los difenilfosfino-. No obstante, el trabajo no se consideraría completo, si no se llevaba a cabo un estudio más amplio para poder establecer comparaciones entre ligandos que poseyeran el mismo grupo *exoclúster* $-PR'_2$ y diferentes grupos R, -H, -Me y -Ph. Para ello, posteriormente se sintetizaron los correspondientes derivados del fenil-*o*-carborano y del *o*-carborano.

Se han podido determinar, en función de las diferentes características de estabilidad y reactividad de los sustituyentes del átomo de fósforo, las diferencias en el proceso sintético de los ligandos, así como los distintos rendimientos. Si bien, todos los ligandos se preparan siguiendo el mismo método sintético general*, los tiempos de reacción, la manipulación de los reactivos y los rendimientos varían considerablemente, siendo mucho más favorables para los diarilmonofosfinocarboranos que para los derivados dialquilmonofosfinocarboranos.

La síntesis de los derivados de fenil-*o*-carborano aportó, sólo pequeñas diferencias respecto al metil-*o*-carborano. Cabría destacar las siguientes:

- los *closo*-dialquilmonofosfino derivados se obtienen en un mayor rendimiento.
- manipulación sencilla, ya que solidifican más fácilmente.

Fué la síntesis de los derivados de *o*-carborano la que conllevó significantes problemas, como ya se preveía desde un principio. La disociación, en disolución, de la sal monolitiada en diluente y *o*-carborano provocó la obtención de compuestos disustituídos, que impurificaban los productos deseados. Únicamente, la reacción del derivado difenilfosfino

*Ataque nucleofílico de la sal monolitiada sobre las clorodialquilfosfinas o las clorodiarilfosfinas.

resultó favorable, obteniéndose el compuesto puro.

La síntesis de los compuestos cMeP(OEt) y cPhP(OEt) aportarían nuevos datos sobre la influencia de los grupos dialquilmonofosfito en la reactividad del clúster de carborano.

Por tanto, se ha conseguido preparar un conjunto de ligandos *closomonofosfinocarboranos*, en los que la diferente naturaleza electrónica y estérica de los grupos *exoclúster* podría influir sobre la degradación parcial de los clústeres de carborano. Hay que considerar que la presencia del clúster influirá sobre el comportamiento de estos ligandos y esto se debe reflejar en los procesos de degradación y en la química de coordinación de los mismos.

La información recibida a través de los datos espectroscópicos ha sido fundamental para llevar a cabo la caracterización de estos nuevos ligandos.

Una de las técnicas más valiosas para la caracterización de los compuestos y el conocimiento del grado de pureza de los mismos ha sido la resonancia magnética nuclear de ^{31}P . Los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN muestran un desplazamiento químico del átomo de fósforo en el intervalo, de 0 a 160 ppm. Destacaremos que los *closo*-dialquilfosfitocarboranos resuenan a campo más bajo, a aproximadamente 155 ppm, mientras que el resto de los ligandos resuenan en el intervalo comprendido entre 5 y 55 ppm. Este hecho es debido a que el átomo de fósforo está enlazado a dos átomos de oxígeno que lo desapantallan haciendo que resuene a campo más bajo. Así mismo en el ligando cPhP(Cl)(Ph) el átomo de fósforo aparece a 80.9 ppm como consecuencia de la gran electronegatividad del átomo de cloro unido al mismo.

En la figura III.17 se ilustra una representación gráfica de los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN de los *closomonofosfinocarboranos* sintetizados en este trabajo.

Además de la influencia de los efectos de diferencia de electronegatividad en el enlace P-R, existen otros factores que influyen sobre el desplazamiento químico del ^{31}P en el espectro de RMN. Entre estos destacaremos: variaciones en los ángulos de enlace y solapamiento π -electrónico. A causa de la influencia de estos factores, las correlaciones empíricas pueden ser aplicadas solamente a aquellos compuestos que tienen una estructura similar. De esta manera, se han establecido una serie de correlaciones y observaciones empíricas, y se han aplicado para poder predecir el desplazamiento químico del ^{31}P .

$$\delta = -62 + \sum_{n=1}^3 \sigma_n^p \quad (1)$$

Teniendo en cuenta todas estas consideraciones, Grim y col.²⁴ establecieron una ecuación matemática mediante la que es posible calcular el desplazamiento químico de los

III. LIGANDOS CLOSO.

átomos de fósforo, δ , en fosfinas terciarias (PR_3), con un error muy pequeño. De acuerdo con la ecuación (1), que se ilustra a continuación, se podrían obtener "a priori" los desplazamientos químicos, que cabría esperar, de la diferentes fosfinas, expresados en ppm respecto al H_3PO_4 al 85%.

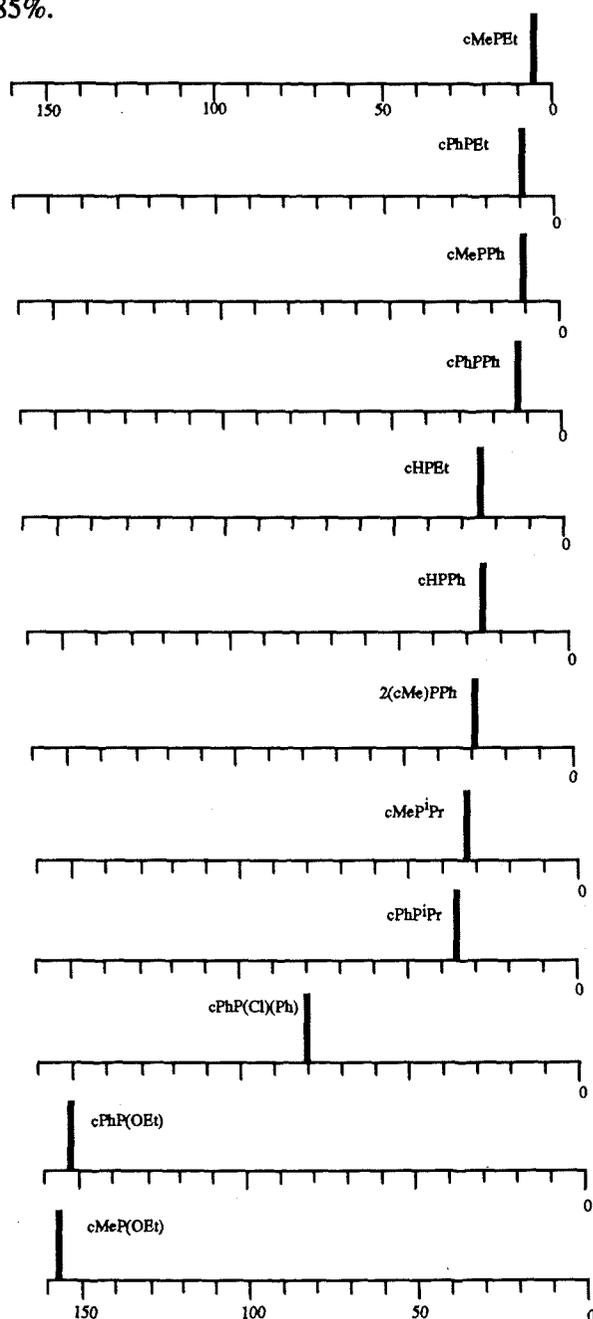


Figura III.17. Representación gráfica de los espectros de ^{31}P -RMN de los closo-monofosfinocarboranos.

Dicha ecuación se basa en la suma de unos valores considerados constantes y que se han calculado de forma experimental, σ^P_R . Esta constante representa la contribución, al desplazamiento químico del ^{31}P , de cada uno de los sustituyentes coordinados al átomo de fósforo (R). Estas constantes para algunos grupos R han sido tabuladas. En este trabajo se ha hecho uso de aquellas que corresponden a los R unidos al fósforo de nuestras fosfinas. Teniendo en cuenta que nuestros ligandos son fosfinas terciarias del tipo $\text{R}_2\text{R}_{\text{carb}}\text{P}$ ó $\text{R}(\text{R}_{\text{carb}})_2\text{P}$, se pensó que era posible la aplicación de (1) y poder calcular la contribución del clúster de metil-*o*-carborano, fenil-*o*-carborano y *o*-carborano ($\sigma^P_{\text{clúster}}$), al desplazamiento químico del átomo de fósforo, δ_p , en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN. En la tabla III.12 se recogen los valores de la contribución del clúster de metil-*o*-carborano, calculados para cada derivado del mismo.

Ligandos	R	σ^P_R	σ^P_{cHMe}
cMePEt	CH_2CH_3	14	39.37
cMePPh	C_6H_5	18	36.98
2(cMe)PPh	C_6H_5	18	36.77
cMeP ⁱ Pr	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	27	41.82

Tabla III.12. Valores calculados de la contribución del clúster de metil-*o*-carborano (σ^P_{cHMe}) al desplazamiento químico del fósforo.

El valor medio ha sido $\sigma^P_{\text{cHMe}}=38.7$ ppm. Se considerará este valor como la contribución del clúster de metil-*o*-carborano al desplazamiento químico del ^{31}P en el espectro de $^{31}\{^1\text{H}\}$ -RMN.

Aplicando de igual modo la ecuación (1) se han calculado los valores de contribución del fenil-*o*-carborano y del *o*-carborano (tabla III.13).

El valor medio de la contribución (σ^P) para el clúster de fenil-*o*-carborano es de 43.27 ppm, mientras que el valor medio de contribución para el clúster de *o*-carborano es de 55 ppm.

Con estos nuevos datos, no sólo se incrementa el número de valores tabulados, sino que se podrá predecir la posición de la señal correspondiente al átomo de fósforo en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN de cualquier ligando derivado del metil-*o*-carborano, fenil-*o*-carborano y *o*-carborano.

Además, el valor de estas contribuciones confirma que el clúster *closo* de *o*-carborano presenta el valor más alto y por tanto, un fuerte carácter electroatractivo¹⁴ respecto a los

III. LIGANDOS CLOSO.

sustituyentes unidos a los átomos de carbono del clúster*. Cuando el clúster tiene un grupo fenilo unido *exoclúster* uno de los carbonos, este carácter disminuye y si el sustituyente es un metilo encontramos el valor más bajo.

Ligandos	$\sigma^P_{\text{clúster}}$
cHPEt	57.73
cHPPh	51.58
cHP ^t Pr _{oc}	62.13
cPhPEt	43.93
cPhPPh	39.40
cPhP ^t Pr	46.50

Tabla III.13. Valores calculados de la contribución del clúster de *o*-carborano y fenil-*o*-carborano ($\sigma^P_{\text{clúster}}$) al desplazamiento químico del fósforo.

En el proceso de caracterización de las diferentes monofosfinas ha sido de especial interés la resonancia magnética nuclear de ¹¹B. En la figura III.18 se ilustran los espectros de ¹¹B{¹H}-RMN del metil-*o*-carborano y de sus derivados, mientras que la figura III.19 representa los espectros de ¹¹B{¹H}-RMN del fenil-*o*-carborano y sus derivados.

Observamos que estos ligandos presentan una distribución de señales con intensidades relativas de 1:1:2:2:2:2 y, cuando hay un solapamiento fortuito entre las señales de: 1:1:2:2:4; 1:1:4:2:2 ó 1:1:8. Esta distribución de señales está de acuerdo con la geometría de la molécula.

En los clústeres de metil-*o*-carborano y fenil-*o*-carborano existe un plano de simetría que contiene a los dos átomos de carbono y a los átomos de B(9) y B(12), y divide al icosaedro en dos partes simétricas respecto a dicho plano (ver fig. III.2). Este plano hace equivalentes a los átomos de boro B(6) y B(3), unidos simultáneamente a los dos átomos de carbono del clúster y a los átomos de boro B(8) y B(10), que no están conectados a ningún átomo de carbono y por otro lado, también hace equivalentes a los átomos B(4) y B(5) y los B(7) y B(11) que, en los dos casos, están unidos a un solo átomo de carbono. Nos quedan el B(9), que se encuentra en posición antípoda al átomo de C(2) y el B(12) en posición antípoda al átomo de C(1), que serán los que resuenan a campo más bajo debido a la influencia que ejercen sobre ellos los átomos de carbono.²⁵

*Sobre el átomo de fósforo contribuye con +55 ppm.

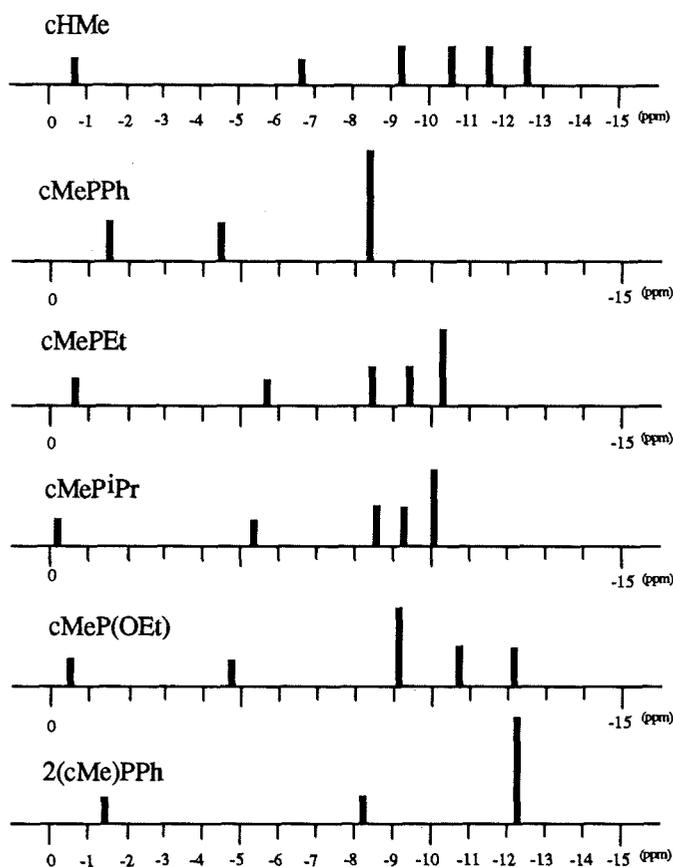


Figura III.18 Representación gráfica de los espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN de 1-Me-1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ y de sus derivados 1-PR'-2-Me-1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$.

Existe cierta diferencia entre el espectro de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN del metil-*o*-carborano y los correspondientes a sus derivados *closo*-monofosfinocarboranos. En el primero existe un mayor número de señales, distinguiendo claramente entre los grupos de átomos equivalentes del clúster. Nuestros ligandos también poseen este plano de simetría, pero en ningún caso se hace tan evidente la equivalencia entre átomos de boro. La relativa semejanza que existe entre los espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ se debe a que el sustituyente que se añade tiene disposición exoclúster, con lo cual no se esperan grandes desplazamientos en las señales. Esto ha permitido hacer uso de los datos bibliográficos¹⁷ encontrados, para poder llevar a cabo la asignación de las señales presentes en el espectro.

En el espectro de fenil-*o*-carborano, pese a presentar menor número de señales respecto al metil-*o*-carborano, también destaca la agrupación de señales correspondientes a boros equivalentes, como también ocurre en sus derivados con fósforo. La diferencia más destacable entre el primero y sus derivados es un desplazamiento a campo más bajo de las

III. LIGANDOS CLOSO.

señales de éstos con respecto al primero.

En las figuras III.18 y III.19, si se fija la atención en la zona de campo más bajo, se observa que tanto el metil-*o*-carborano, el fenil-*o*-carborano como sus derivados presentan dos señales, que siempre son fáciles de distinguir, en un intervalo entre 0 y -8 ppm, y que se atribuyen a los B(12) y B(9), respectivamente. La asignación de ambas absorciones es la más clara, ya que son las que corresponden a los boros situados en posición antípoda respecto a los dos carbonos del clúster. En la zona derecha del espectro, se observan el resto de las señales, que en algunos casos han solapado convirtiéndose en una sóla banda de gran área. Este solapamiento ocurre principalmente en el caso de ligandos con R aromático.

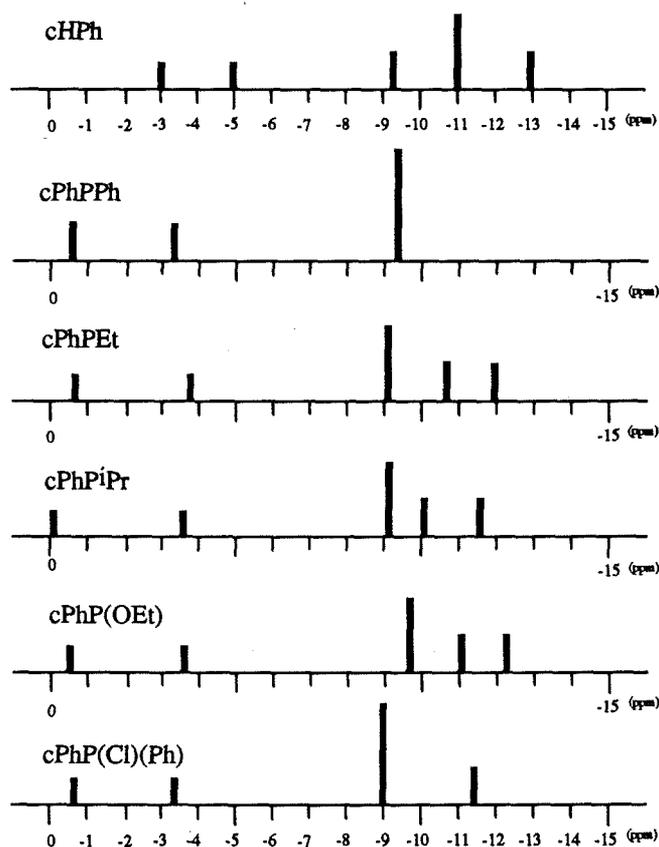


Figura III.19. Representación gráfica de los espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN de 1-Ph-1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ y de sus derivados 1-PR' $_2$ -2-Ph-1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$.

En el *o*-carborano (figura III.1) existen dos planos de simetría: uno contiene los dos átomos de carbono y los dos átomos de B(9) y B(12), dividiendo el clúster icosaédrico en dos partes simétricas y otro que es perpendicular al enlace entre los átomos de carbono y contiene los átomos de B(3), B(6), B(8) y B(10). La distribución de señales de este

compuesto viene dada por 2:2:4:2, correspondientes a los átomos de boro equivalentes por simetría: B(9,12), B(8,10), B(4,5,7,11) y B(3,6).

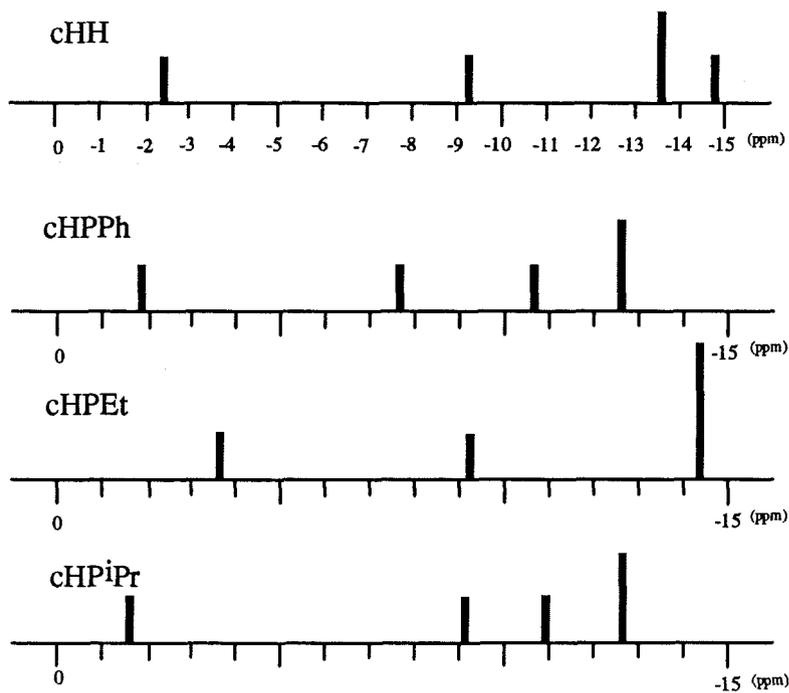


Figura III.20. Representación gráfica de los espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN del *o*-carborano y de sus derivados $1\text{PR}'_2\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$.

En la representación gráfica (figura III.20) se aprecia un desplazamiento de señales de los derivados del *o*-carborano respecto a éste. En ellos no se diferencian los átomos de B(9) y B(12), sino que ambos resuenan al mismo campo. Este hecho creemos que es debido a que el efecto que produce el hidrógeno y el fósforo, ambos de igual electronegatividad, enlazados *exoclúster* a los carbonos en posición antípoda, es prácticamente el mismo.

Además de realizar la caracterización de nuestros compuestos por las técnicas habituales, en algunos casos, se ha tenido la suerte de obtener cristales de estos compuestos aptos para poder resolver su estructura cristalina por difracción de rayos X. La resolución de estas estructuras cristalinas nos ha permitido observar la longitud del enlace C(1)-C(2) en estos *closo*-monofosfinocarboranos.

Cabe destacar que para tales compuestos las distancias C(1)-C(2) varía desde 1.666 Å para el ligando cHPPh²⁰ hasta 1.74 Å para el 2(cMe)PPh. En el grupo de investigación en el que se ha llevado a cabo este trabajo ya se había observado que la distancia entre los dos átomos de carbono del clúster variaba dependiendo del átomo -S, Si ó C- unido *exoclúster* a los átomos de carbono de la caja. Se había observado que en el caso de compuestos con

azufre la distancia C(1)-C(2) del cluster es más larga que en el caso de compuestos que contienen silicio ó carbono alquílico. En la tabla III.14 se agrupan una serie de *closo*-carboranos y sus distancias C(1)-C(2).

Se puede observar, en dicha tabla, que en los exoditiocarboranos²⁶ la distancia C(1)-C(2) es 1.826(5) y 1.816 Å, mientras que en un compuesto sin sustituyentes en los carbonos del clúster, como el 9,12-isopropilidenditio-1,2-dicarbá-*closo*-dodecaborane²⁷, la distancia es de 1.634(3) Å. Se observa también que la distancia C(1)-C(2) es menor cuando el carbono del clúster está conectado directamente a átomos de silicio²⁸ [1.688(5) Å] ó a átomos de carbono alquílico²⁹ [1.684(6) Å]. Mientras que, la distancia C(1)-C(2) es de 1.720(4) Å cuando los átomos de carbono directamente enlazados a los carbonos del clúster³⁰, son carbonos aromáticos. Estos resultados nos conducen a considerar que, además de los efectos de volumen haya otra razón que puede influir en la variación de la distancia C(1)-C(2). Esta razón puede ser el solapamiento parcial de los orbitales atómicos "p" del carbono del clúster, que se encuentran orientados tangencialmente, con los orbitales atómicos de simetría adecuada del átomo exoclúster unido al carbono de la caja.

En la figura III.21 se indica de forma esquemática el incremento de la distancia C(clúster)-C(clúster) como consecuencia del posible solapamiento de los orbitales, anteriormente citados. La figura de la izquierda representa un clúster con un grupo fenilo unido a uno de los carbonos de la caja y la de la derecha un clúster en el que los dos hidrógenos unidos a carbono se han sustituido por azufres. En el primer caso se observa que

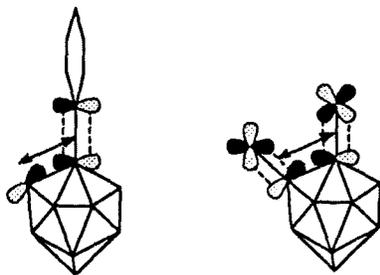


Figura III.21. Solapamiento de orbitales

puede producirse el solapamiento del orbital atómico "p" del clúster orientado tangencialmente, con el orbital p_{π} del carbono aromático, mientras que, en el segundo caso el solapamiento tiene lugar con un orbital "d", de simetría y energía apropiadas, del átomo de azufre. Este solapamiento debilitaría el enlace C(clúster)-C(clúster) e incrementaría la distancia entre ambos átomos. Si el átomo enlazado exoclúster a los carbonos

de la caja es hidrógeno, silicio o carbono alquílico, con hibridación s ó sp^3 , el solapamiento no es posible y las distancias C(clúster)-C(clúster) de 1.634, 1.684 y 1.688 Å, respectivamente, son pequeñas y comparables entre sí. El menor tamaño del átomo de hidrógeno respecto a los átomos de carbono y silicio explicaría el menor valor de la distancia C(clúster)-C(clúster), para este caso.

Compuestos	Tamaño de anillo	$d_{C1-C2}(\text{Å})$
9,12- μ -[(CH ₃) ₂ CS ₂]- 1,2-C ₂ B ₁₀ H ₁₂	0	1.634(3)
1,2- μ -(CH ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₂)-1,2-C ₂ B ₁₀ H ₁₀	13	1.684(3)
1,1'-Si(CH ₃) ₂ -2,2'-Si(CH ₃) ₂ - 1,2-C ₂ B ₁₀ H ₁₀	6	1.688(5)
1,2-(C ₆ H ₅) ₂ -1,2-C ₂ B ₁₀ H ₁₀	0	1.720(4)/1.733(4)
1-P(C ₆ H ₅) ₂ -1,2-C ₂ B ₁₀ H ₁₀	0	1.666(9)
1-P(C ₆ H ₅) ₂ -2-CH ₃ - 1,2-C ₂ B ₁₀ H ₁₀	0	1.702(6)
1,2-P[CH(CH ₃) ₂] ₂ - 1,2-C ₂ B ₁₀ H ₁₀	0	1.719(3)
1-P[CH(CH ₃) ₂] ₂ -2-CH ₃ - 1,2-C ₂ B ₁₀ H ₁₀	0	1.731(9)
1-P[CH(CH ₃) ₂] ₂ -2-C ₆ H ₅ - 1,2-C ₂ B ₁₀ H ₁₀	0	1.769(4)
1,2- μ -S(CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂)S- 1,2-C ₂ B ₁₀ H ₁₀	9	1.816(6)
1,2- μ -S(CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ O CH ₂ CH ₂)S-1,2-C ₂ B ₁₀ H ₁₀	12	1.826(5)/1.858(5)

Tabla III.14. Distancias C(clúster)-C(clúster) de diferentes carboranos sustituidos.

5. Bibliografía.

1. a) D. W. Meek. *"Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes"*. L. H. Pignolet (Ed); Plenum Press: New York; 1983, p. 257. b) S. A. Laneman, G. G. Stanley. *"Advances in Chemistry"*, series 230; W. R. Moser, D. W. Slocum (Eds); American Chemical Society, Washington, DC; 1992, p. 348. c) C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, F. Zanobini. *Coord. Chem. Rev.*, 1992, 120, 193.
2. a) L. I. Zakharkin, M. N. Zhubekova, A. V. Kazantsev. *Zh. Obshch. Khim.*, 1972, 42(5), 1024. b) N. N. Godovikov, A. N. Degtyarev, V. I. Bregadze, M. I. Kabachnik. *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, 1975, 11, 2568. c) W. E. Hill, L. M. Silva-Triviño. *Inorg. Chem.*, 1979, 18(2), 361.
3. T. L. Heying, J. W. Ager, S. L. Clark, D. J. Mangold, H. L. Goldstein, M. Hillman, R. Polak, Szymanski. *Inorg. Chem.*, 1963, 2, 1089.
4. M. M. Fein, J. Bobinski, N. Mayes, N. Schwartz, M. S. Cohen. *Inorg. Chem.*, 1963, 2, 1111.
5. L. I. Zakharkin, V. I. Stanko, V. A. Brattsev, Yu. A. Chapovsky, Yu. T. Struchkov. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1963, 2069.
6. L. I. Zakharkin, V. I. Stanko, V. A. Brattsev, Yu. A. Chapovsky, O. Yu. Ohhobystin. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1963, 2238.
7. M. M. Fein, D. Grafstein, J. E. Paustian, J. Bobinski, B. M. Lichstein, N. Mayes, N. N. Schwartz, M. S. Cohen. *Inorg. Chem.*, 1963, 2(6), 1115.
8. a) R. N. Grimes, *"Carboranes"*; Academic Press: New York, 1970. b) *"Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry"*, 8th ed., Springer Verlag: Berlin, 1988; 3rd supplement, vol. 4.
9. L. I. Zakharkin, V. A. Ol'shevskaya, V. V. Kobak, N. B. Boiko. *Metalloorg. Khim.*, 1988, 1, 364.
10. A. V. Kazantsev, M. N. Zhubekova, L. I. Zakharkin. *Zh. Obshch. Khim.* 1971, 41(9), 2027.
11. C. E. Housecroft. *"Boranes and Metalloboranes. Structure, Bonding and Reactivity"*. E. Horwood (Ed.), Limited; 1990.
12. a) L. C. Thomas. *"The Interpretation of Infrared Spectra of Phosphorus Compounds"*, Heyden: London, 1974. b) E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon. *"Tablas para la Elucidación Estructural de Compuestos Orgánicos por Métodos Espectroscópicos"*. Ed. Alhambra, 1985.
13. T. Onak. *"Polyhedral Organoboranes"*. *Comprehensive Organometallics Chemistry*. Pergamon Press; 1982.
14. V. I. Bregadze. *Chem. Rev.*, 1992, 92, 209.
15. a) E. Arapac, L. Dahlenburg. *Z. Naturforsch.* 1980, 35b, 196. b) D. G. Gorenstein. *"Phosphorus-31 NMR. Principles and Applications"*. Academic Press. Inc. c) *"Methods in Stereochemical Analysis"*. A. P. Marchad (Ed.). Department of Chemistry, Denton, Texas. vol. 8: *"Phosphorus-31 NMR. Spectroscopy in Stereochemical Analysis"*. J. G. Verkade, L. D. Quin (Eds.).
16. L. M. Green, W. M. Devon. *Polyhedron*, 1990, 9, 35.

17. J. Todd, A. R. Siedle. *Progress in NMR Spectroscopy*, 1979, 13, 87.
18. C. Viñas, F. Teixidor, R. Benakki, J. Casabó. *Inorg. Chem.*, 1995, 34, 3844.
19. F. Teixidor, C. Viñas, R. Núñez, R. Kivekäs, R. Sillanpää. *Acta Cryst.*, 1994, C50, 2027.
20. F. Teixidor, C. Viñas, R. Núñez, R. Kivekäs. *Acta Cryst.*, 1995, C51, 1868.
21. F. Teixidor, C. Viñas, R. Núñez, R. Kivekäs, R. Sillanpää. *Acta Cryst.*, 1995, C51, 1864.
22. F. Teixidor, C. Viñas, R. Núñez, R. Kivekäs, R. Sillanpää. *Acta Cryst.*, 1996, submitted.
23. a) A. Bondi. *J. Phys. Chem.*, 1964, 68, 441. b) N. L. Allinger, J. A. Hirsch, M. A. Miller, I. J. Tyminski, F. A. Van Catledge. *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, 90, 1199.
24. E. Fluck, J. Lorenz. *Z. Naturforsch.*, 1967, 22B, 1095.
25. F. Teixidor, C. Viñas, R. W. Rudolph. *Inorg. Chem.*, 1986, 25, 3339.
26. a) F. Teixidor, C. Viñas, J. Rius, C. Miravittles, J. Casabó. *Inorg. Chem.*, 1990, 29, 149. b) F. Teixidor, A. Romerosa, J. Rius, C. Miravittles, J. Casabó, C. Viñas, L. Escriche. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1990, 525.
27. C. Subbrtová, A. Líněk, J. Hasek. *Acta Cryst.*, 1980, B36, 858.
28. R. Kivekäs, A. Romerosa, C. Viñas y J. Rius. *Acta Cryst.*, 1993, en prensa
29. J. D. Holbray, P. B. Iveson, J. C. Lockhart, N. P. Tomkinson, F. Teixidor, A. Romerosa, C. Viñas, J. Rius. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, 1451.
30. G. L. Lewis, A. J. Welch. *Acta Cryst.*, 1993, C49, 705

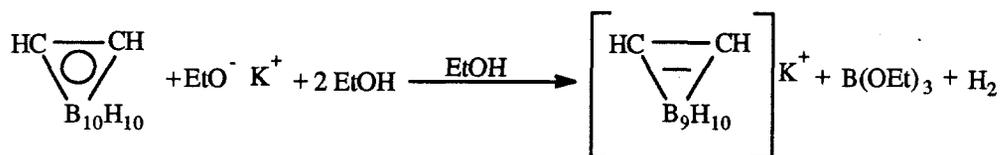
Degradación



CAPÍTULO IV. DEGRADACIÓN.

1. Introducción y ensayos previos.

El clúster de carborano es altamente resistente al ataque químico frente a ácidos y oxidantes y al ataque térmico, lo cual ha permitido el desarrollo de un gran número de derivados en los que el icosaedro permanece intacto. En 1964, Wiesboeck y Hawthorne¹ descubrieron que el *o*-carborano podía ser parcialmente degradado por bases fuertes como el ion metóxido o etóxido, eliminando un átomo de boro de la caja y formando el ión 7,8-dicarba-*nido*-undecaborato(1-), (C₂B₉H₁₂)⁻. El proceso se denomina **degradación parcial del clúster de carborano** y requiere el empleo de una base de Lewis adecuada.²

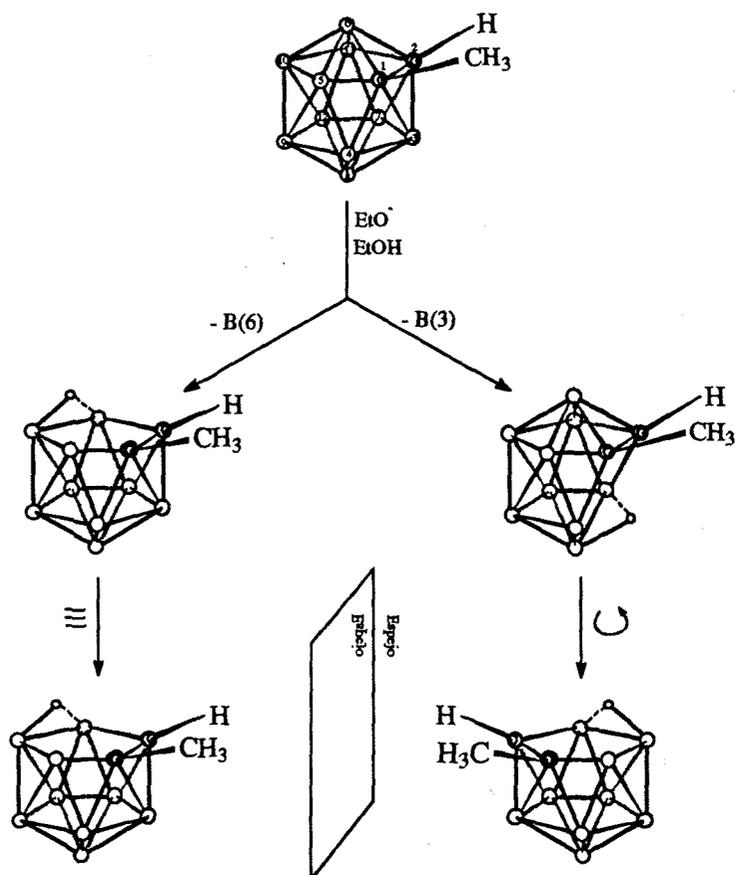


Esquema IV.1. Degradación parcial del clúster de carborano.

En este proceso de degradación, se produce la eliminación de un fragmento de B⁺, manteniéndose el número de hidrógenos constante. Los átomos de boro unidos simultáneamente a los dos átomos de carbono del clúster, poseen menor densidad electrónica que el resto de átomos de boro del clúster, debido a que la mayor electronegatividad de los átomos de carbono respecto a los de boro induce una polarización del enlace C-B, atrayendo densidad electrónica hacia los átomos de carbono y facilitando el ataque nucleofílico sobre dichos átomos de boro. En el caso del *o*-carborano y sus derivados estos átomos son el B(3) y el B(6).

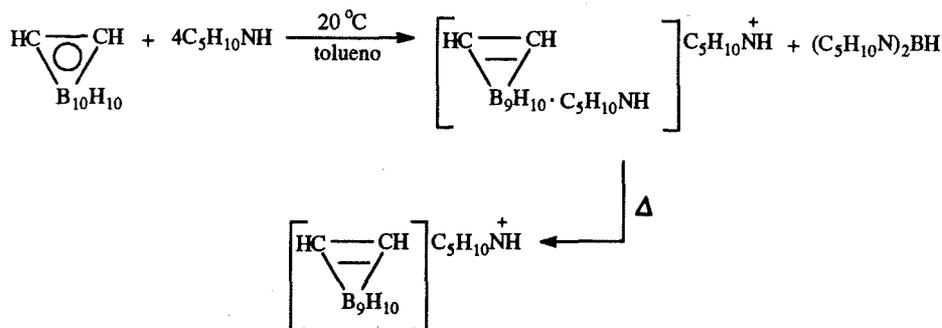
La eliminación del B(3) ó del B(6) de la especie *closo*, genera un fragmento del clúster icosaédrico, con una cara pentagonal abierta formada por los dos átomos de carbono adyacentes y tres átomos de boro, que recibe el nombre de *nido*-carborano.

En el caso del *o*-carborano, la extracción del B(3) ó B(6), nos lleva a una misma especie "*nido*". Sin embargo, no ocurre lo mismo en el caso del metil-*o*-carborano y fenil-*o*-carborano, en el cual los sustituyentes de cada átomo de carbono del clúster son diferentes. Mediante el proceso de degradación parcial de éste, la pérdida del átomo de B(3) da lugar al enantiómero del producto obtenido por la eliminación del átomo de B(6), teniendo como producto final de reacción una mezcla racémica de ambos.



Esquema IV.2. Degradación parcial del metil-*o*-carborano. Formación de los dos enantiómeros.

El método de degradación parcial, más común, que se encuentra en la literatura, es el método de Hawthorne, en el que se utiliza una base de Lewis como el ión EtO^- (esquema IV.2). No obstante, existe un método alternativo propuesto por Zakharkin y col.³, en el que la degradación se lleva a cabo con piperidina en tolueno. El producto de la reacción es la sal de piperidinio del *nido*-*o*-carborano con una molécula de piperidina como aducto, que puede ser eliminada calentando el producto a vacío (esquema IV.3.).



Esquema IV.3. Degradación del *o*-carborano con piperidina.

En nuestro grupo de investigación, ya se había estudiado con anterioridad compuestos que contenían elementos ricos en electrones, como azufre, unidos exoclúster a los átomos de carbono, y la influencia que éstos ejercían en el comportamiento del clúster a la hora de ser parcialmente degradado.⁴ Se llegó a la conclusión de que la presencia de estos elementos en los compuestos monotiocarboranos y ditiocarboranos favorecía la degradación parcial del clúster. Ya que, esta degradación consiste en una reducción en la que el nuevo clúster icosaédrico ha ganado dos electrones, estos azufres actuaban como puentes favoreciendo el transporte de los electrones.

Aunque, eran conocidos numerosos trabajos en los que se había estudiado la reactividad de compuestos *closo* que contenían dos átomos de fósforo unidos exoclúster a la caja de carborano frente a complejos de metales como: Ni(II)⁵, Co(II)⁶, Au(I)⁷, Fe(II)⁸, Pd(II)⁹, Pt(II)¹⁰, etc., hasta un reciente trabajo realizado en nuestro grupo¹¹, no se conocía la existencia de especies *nido* unidas exoclúster a átomos de fósforo. En el citado trabajo se demostró que el ligando [7,8-(PPh₂)₂-7,8-C₂B₉H₁₀]⁻ puede ser generado a partir del 1,2-(PPh₂)₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀, haciéndolo reaccionar en medio etanólico con determinados complejos metálicos. Sin embargo, la síntesis del ligando *nido* libre no había sido posible.

El interés por degradar estos ligandos *closo*-monofosfinocarboranos radica en la obtención de las correspondientes especies aniónicas, no descritas hasta ahora en bibliografía y poseedoras de interesantes propiedades de coordinación, gracias a la presencia de la unidad 7,8-dicarbano-*nido*-undecaborato(1-). Estas especies *nido* serán monofosfinas aniónicas, ya que, incorporan la unidad (C₂B₉H₁₂)⁻ que posee una carga negativa y quirales por poseer distintos sustituyentes en los átomos de carbono del clúster, propiedad muy interesante desde el punto de vista catalítico.

El interés que suscitó el disponer de ligandos *nido*-monofosfinocarboranos libres, que permitieran el posterior estudio de su reactividad frente a complejos metálicos, nos condujo a realizar un trabajo de investigación donde se estudiaran exhaustivamente las reacciones de degradación parcial de los precursores *closo*, tanto por métodos tradicionales como

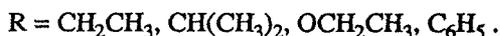
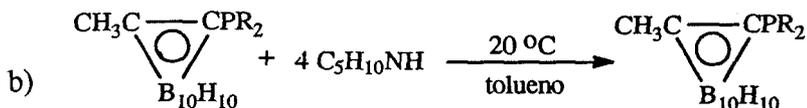
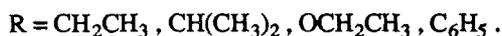
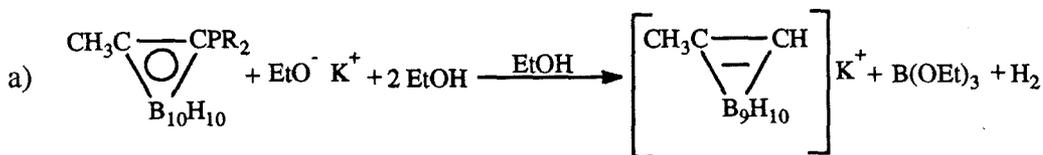
IV. DEGRADACIÓN.

desarrollando nuevos procesos, para llegar a establecer las condiciones favorables. En este capítulo, se describirán los métodos utilizados para llevar a cabo las degradaciones de los precursores *closo*-monofosfinocarboranos, con el fin de obtener y aislar sus correspondientes especie *nido*-monofosfinocarboranos.

La utilización de los métodos tradicionales de degradación parcial, no condujeron a resultados satisfactorios.

El primer procedimiento que se siguió fué el descrito por Hawthorne.^{1,2} Mediante este método no sólo tiene lugar la degradación parcial del clúster, sino que además, se produce la ruptura del enlace $C_{\text{clúster}}-P$ (esquema IV.4a).

Para evitar el efecto del fuerte ataque nucleófilo, se intentó utilizar bases más débiles, como la piperidina en tolueno, método de Zakharkin.³ Mediante este proceso sólo se producía la degradación de una pequeña cantidad de especie *closo* quedando el resto inalterado (esquema IV.4b).

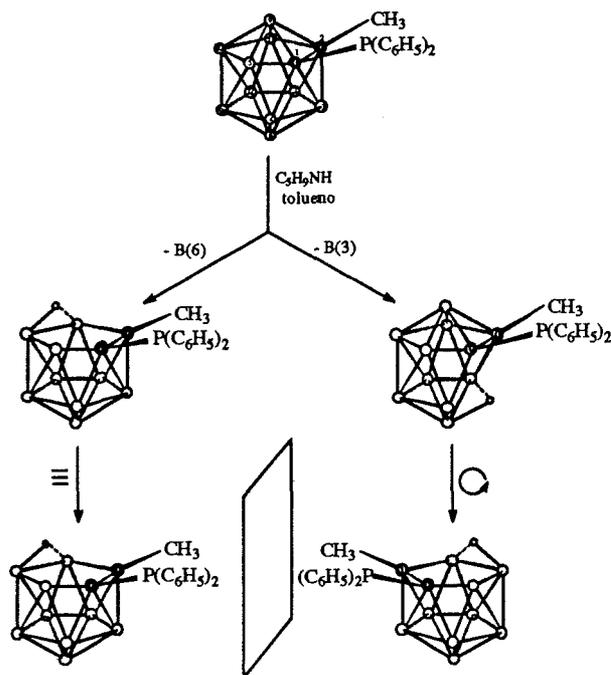


Esquema IV.4. a) Degradación de los *closo*-monofosfinocarboranos mediante el método de Hawthorne. b) Degradación mediante el método de Zakharkin .

Más tarde, se intentó la degradación basándose en un método desarrollado por Allcock y col¹², aplicado a la decapitación cuantitativa de carboranilfosfacenos, los cuales presentan enlace $C_{\text{clúster}}-P$. La decapitación de estas especies *closo* se produce haciéndolas reaccionar con piperidina en benceno, empleando una relación molar *closo*carboranilfosfaceno/piperidina 1:100 a reflujo durante 24 horas.

Cuando se hace reaccionar el compuesto 1-PPh₂-2-Me-1,2-C₂B₁₀H₁₀ con piperidina en proporción 1:100, utilizando tolueno como disolvente, tiene lugar la degradación parcial del clúster y además se obtiene un 20% de clúster en el que se ha roto el enlace C_{clúster}-P.

Para mejorar el rendimiento de la reacción y evitar la ruptura de los enlaces C_{clúster}-P, se optimizó la reacción, disminuyendo la proporción molar de piperidina empleada hasta conseguir una reacción cuantitativa. Además era indispensable lograr una mejora en la manipulación del producto y una mejor precipitación de la sal. Cuando la degradación parcial del clúster 1-PPh₂-2-Me-1,2-C₂B₁₀H₁₀ se lleva a cabo en tolueno a reflujo durante 28 horas, utilizando una relación *closo*-monofosfinocarborano/piperidina de 1:50 se obtiene de forma cuantitativa la degradación del mismo manteniéndose el enlace C_{clúster}-P intacto. Bajo estas condiciones es posible obtener la especie [7-PPh₂-8-Me-7,8-C₂B₉H₁₀], en gran rendimiento. Posteriormente, el producto se precipita en forma de sal de tetrametilamonio. El esquema IV.5 ilustra la degradación parcial del mismo y la formación de los dos enantiómeros.



Esquema IV.5. Degradación parcial del [1-PPh₂-2-Me-1,2-C₂B₁₀-H₁₀].

Este procedimiento se ha extendido al resto de los monofosfinocarboranos sintetizados en este trabajo. No obstante, debido a la labilidad del enlace C_{clúster}-PR'₂, ha sido necesario buscar las condiciones más idóneas para cada uno de los ligandos *closo*. Las

IV. DEGRADACIÓN.

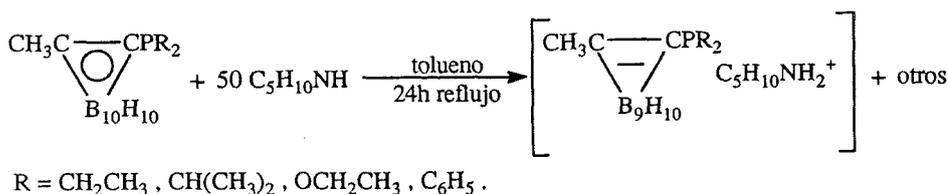
condiciones de reacción han tenido que ajustarse en cada caso particular, controlando los parámetros: tiempo, proporción molar *closo*-monofosfinocarborano/piperidina y disolvente. El procedimiento más efectivo para la precipitación de cada anión se ha probado individualmente. Las condiciones óptimas para cada especie en particular se especifican más detalladamente en la parte experimental.

Al igual que para los ligandos *closo*-monofosfinocarboranos, en las correspondientes especies *nido* se han utilizado unas abreviaturas en la nomenclatura de las mismas para facilitar su reconocimiento. Así, el ligando degradado $[7\text{-PPh}_2\text{-8-Me-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]^-$ será abreviado $[\text{nMePPh}]^-$, donde *n*, en este caso, representa el clúster *nido* ($7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}$); *Me* indica el grupo metilo enlazado *exoclúster* al C(8) del clúster y *PPh* representa el grupo difenilfosfino enlazado *exoclúster* al otro carbono del clúster C(7), para este ligando en concreto.

Con el objetivo de encontrar una tendencia a la reactividad de los diferentes ligandos *closo*-monofosfinocarboranos frente a la degradación parcial, se realizó un estudio simultáneo de ellos bajo unas condiciones comunes. Para esto se ha sometido a cada especie *closo* a dos métodos de degradación parcial diferentes :

Método A

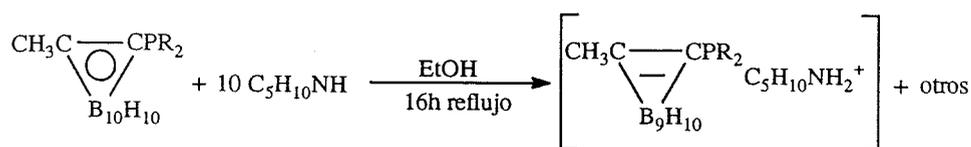
En este primer ensayo las condiciones de reacción fueron: relación molar *closo*-monofosfinocarborano/piperidina = 1/50; 50 mg de *closo*-monofosfinocarborano; 15 ml de tolueno seco y desoxigenado y 24 horas de reflujo (esquema IV.6)



Esquema IV.6. Degradación con piperidina en tolueno (método A).

Método B

Las condiciones de reacción utilizadas fueron las siguientes: relación molar *closo*-monofosfinocarborano/piperidina = 1/10; 50 mg de *closo*-monofosfinocarborano, 20 ml de etanol desoxigenado y 16 horas de reflujo (esquema IV.7).



R = CH₂CH₃, CH(CH₃)₂, OCH₂CH₃, C₆H₅.

Esquema IV.7. Degradación con piperidina en etanol (método B).

Ligandos	% closo sin reaccionar	% nido con C _{clúster} -P	% nido sin C _{clúster} -P
cMeH	0	-	100
cMePPh	0	99	1
cMePEt	38	60	2
cMeP ⁱ Pr	73	27	0
cMeP(OEt)	0	80*	20
2(cMe)PPh	50	50#	-
cHH	0	-	100
cHPPh	0	93	7

Tabla IV.1. Porcentajes molares de las especies obtenidas aplicando el método A para la degradación parcial.

Los resultados obtenidos utilizando el método A se encuentran recogidos en la tabla IV.1. En ella quedan expuestas: las especies *closo* de partida; el % de especie *closo* que queda sin reaccionar; el % de especie *nido* que se ha formado manteniendo el enlace C_{clúster}-P y el % de especie *nido* que se obtiene con rotura del enlace C_{clúster}-P. Los resultados se expresan en porcentaje molar y se han obtenido por medio de los espectros de ¹¹B{¹H}-RMN del crudo de reacción. Para realizar esta medida, una vez acabada la reacción, se elimina al vacío todo el disolvente y el residuo se disuelve en acetona deuterada, a continuación se

*En este caso se forma la especie neutra nMeP(O)H, que estudiaremos posteriormente.

#En este caso se produce la degradación de un clúster, quedando el otro inalterado.

IV. DEGRADACIÓN.

registra el correspondiente espectro de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN. El estudio se realiza simultáneamente con los productos de partida, el metil-*o*-carborano y el *o*-carborano y como son conocidos los espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN del 7-metil-7,8-dicarba-*nido*-undecaborato (1-) y el 7,8-dicarba-*nido*-undecaborato (1-), en acetona deuterada, midiendo las áreas de las distintas bandas se puede calcular el porcentaje molar de cada especie.

Aplicando el método B para producir la degradación parcial de las especies *closo* se han obtenido los resultados que se recopilan en la tabla IV.2. Estos resultados, al igual que para el método anterior se expresan en porcentaje molar y se han obtenido por medio de los espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN del crudo de reacción, en acetona deuterada.

Ligandos	% <i>closo</i> sin reaccionar	% <i>nido</i> con C _{clúster} -P	% <i>nido</i> sin C _{clúster} -P
cMeH	0	-	100
cMePPh	0	90	10
cMePEt	28	70	2
cMeP ⁱ Pr	50	50	0
cMeP(OEt)	0	60	40
2(cMe)PPh	50	50	-
cHH	0	-	100
cHPPh	0	73	27

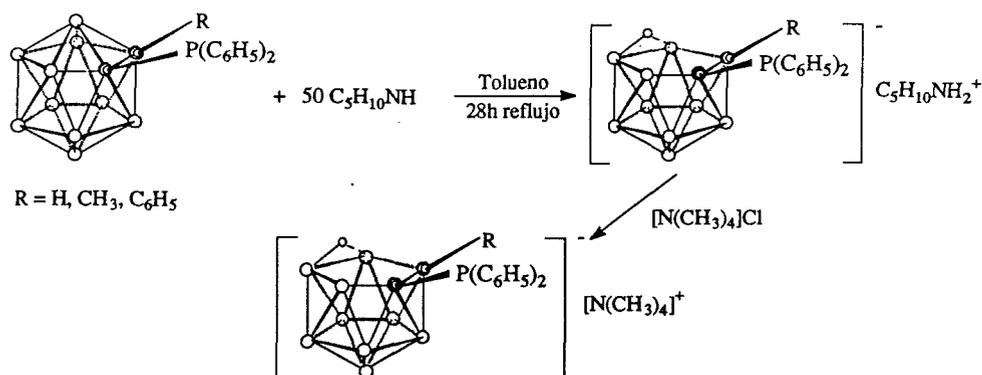
Tabla IV.2. Porcentajes molares de las especies obtenidas aplicando el método B para la degradación parcial.

Teniendo en cuenta los datos recogidos de los ensayos anteriores, se intentó aplicar a nuestros precursores *closo*, el método de degradación que proporcionara las condiciones más idóneas para obtener los mejores resultados.

2. Degradación de ligandos *closo*-fenilfosfinocarboranos.

Los resultados obtenidos a partir de los métodos de degradación anteriores indicaron que la reacción de degradación de los derivados diarílicos se puede llevar a cabo siguiendo

ambos métodos*. No obstante, el más efectivo para la retención del enlace $C_{cluster}-P$ y que proporciona mayor rendimiento es la reacción con piperidina en relación molar 1:50, en olueno y 28 horas a reflujo. Las especies degradadas se obtienen en disolución y se aíslan posteriormente por precipitación como sales de tetrametilamonio o tetrabutilamonio (esquema IV.8).



Esquema IV. 8. Degradación de closo-difenilfosfinocarboranos.

Recordemos que en esta reacción de degradación siempre se obtiene una mezcla racémica de los dos enantiómeros, que se forman por eliminación del átomo de boro B(3) ó B(6), respectivamente. Sin embargo, para simplificar el estudio se considerará como un único producto sin tener en cuenta la existencia de los enantiómeros.

La caracterización de los compuestos se ha llevado a cabo por análisis elemental, espectroscopía de infrarrojo y resonancia magnética nuclear. Los datos obtenidos corroboran la estequiometría y estructura propuestas para cada ligando.

Espectroscopía de infrarrojo.

Los espectros de IR de estos ligandos se han registrado en pastilla de KBr debido a su naturaleza sólida. Al igual que sus precursores *closo* de los que provienen, los compuestos *nido* obtenidos presentan una absorción muy intensa debida a la frecuencia de vibración de tensión del enlace B-H, $\nu(\text{B-H})$, pero ésta, desplazada aproximadamente 50 cm^{-1} a números de onda más bajos y situada alrededor de 2530 cm^{-1} (fig. IV.1). Este desplazamiento es característico de las especies degradadas y es debido al desplazamiento de la vibración de tensión del enlace B-H de los átomos de boro situados en la cara abierta.¹³ En estos espectros,

*En la parte experimental se explican más detalladamente los procedimientos de degradación utilizados para estos ligandos.

IV. DEGRADACIÓN.

también se observan unas bandas de poca intensidad por encima de 3000 cm^{-1} correspondientes a la frecuencia de vibración del enlace arC-H, que indican la presencia de grupos aromáticos en la molécula*, hacia 948 cm^{-1} se observa la vibración de elongación asimétrica del enlace C-N del catión tetrametilamonio, mientras que cuando tenemos la sal de tetrabutilamonio se observan bandas entre 2960 y 2850 cm^{-1} correspondientes a la frecuencia de vibración del enlace C-H, $\nu(\text{C-H})$, por la presencia de los grupos butilo. En la tabla IV.3, se recogen las bandas características de los espectros de IR de los ligandos *nido*-difenilfosfinocarboranos.¹⁴

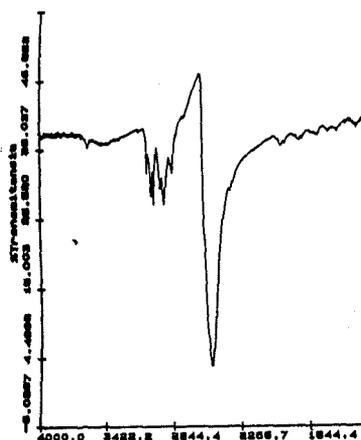


Fig. IV.1

Ligandos	Grupos exoclúster	Bandas características (cm^{-1})
[nMePPh] ⁻	-PPh ₂	$\nu(\text{arC-H})$: 3045; $\nu(\text{B-H})$: 2526 fenilfosfinas: 1435, 1093, 1038, 744, 697, 499
[nHPPh] ⁻	-PPh ₂	$\nu(\text{arC-H})$: 3045; $\nu(\text{B-H})$: 2526 fenilfosfinas: 1435, 1093, 1038, 744, 697, 499
[nPhPPh] ⁻	-PPh ₂	$\nu(\text{arC-H})$: 3071; $\nu(\text{B-H})$: 2523 fenilfosfinas: 1482, 1384, 1068, 751, 695
[(cMe)(nMe)PPh] ⁻	-PPh	$\nu(\text{arC-H})$: 3184; $\nu(\text{B-H})$: 2530 fenilfosfinas: 1454, 1096, 1039, 744, 695

Tabla IV.3. Algunas de las bandas IR más características de las fosfinas y del clúster de carborano.

Resonancia Magnética Nuclear de ¹H.

Los espectros de ¹H-RMN han sido registrados en acetona deuterada. Los espectros de estas especies *nido* presentan los siguientes rasgos característicos:

I.- Presencia en la zona negativa de una señal ancha que integra por un protón, cuya

*En el espectro del 7-difenilfosfino-7,8-dicarba-*nido*-undecaborato no se observa la banda debida al enlace C_{clúster}-H, como ocurría en su precursor *closo*.

posición varía según el ligando. [nMePPh]⁻: -2.24 ppm; [nHPPh]⁻: -2.24 ppm y [nPhPPh]⁻: -2.29 ppm. Estas resonancias corresponden al hidrógeno puente B-H-B situado en la cara abierta del clúster¹⁵ (fig. IV.2) y es una prueba inequívoca de la degradación de la especie *closo*. Esta señal ancha se resuelve como un singulete en el espectro de ¹H{¹¹B}-RMN.

II.- Presencia en la zona positiva de las absorciones correspondientes a los cationes: [NMe₄]⁺: 3.45 (s) ppm y [NBu₄]⁺: 0.99 (t), 1.36 (h), 1.60 (q), 3.09 (t) ppm



Figura IV.2.

III.- Señal ancha entre 3.5 y 0.0 ppm, aproximadamente, atribuida a los hidrógenos terminales B-H de la caja de carborano. Estas señales se resuelven mejor en el espectro de ¹H{¹¹B}-RMN.

IV.- Señales características correspondientes a los sustituyentes exoclúster (tabla IV.4). En todos los casos, se observan multipletes en la zona de los protones aromáticos, que indican la

presencia de los grupos fenilo en la molécula y además en el compuesto [NMe₄][nMePPh] aparece un singulete a 1.61 ppm correspondiente a los protones del metilo* exoclúster.

Ligandos	Grupos exoclúster	$\delta^1\text{H}$ (ppm)
[nMePPh] ⁻	Me y -PPh ₂	1.61 (s), 3H; 7.17-7.52 (m), 10 H
[nHPPh] ⁻	H y -PPh ₂	7.23-7.75 (m)
[nPhPPh] ⁻	Ph y -PPh ₂	6.60-7.85 (m)
[(cMe)(nMe)PPh] ⁻	Me y -PPh	1.90 (s), 3H; 2.01 (s), 3H; 7.47 (m), 5H

Tabla IV.4. Desplazamientos químicos de los grupos exoclúster en el espectro de ¹H-RMN.

Resonancia Magnética Nuclear de ³¹P.

De igual modo que para las especies *closo*-monofosfinocarboranos, la resonancia magnética nuclear de ³¹P{¹H} es una técnica básica para la caracterización y la determinación del estado de pureza de los ligandos *nido*-monofosfinocarboranos.¹⁶ Los espectros de los

*A diferencia de lo que ocurría con su precursor *closo*, en el espectro de ¹H-RMN de la especie [nHPPh]⁻ no se observa la señal correspondiente al C_{clúster}-H.

IV. DEGRADACIÓN.

ligandos, que se estudian en este apartado, se han registrado en acetona deuterada e indican que tenemos una especie diferente a la *closo* de partida, ya que, se observa una variación en los desplazamientos químicos de los átomos de fósforo (tabla IV.5) respecto a los encontrados en sus precursores *closo*.

Ligandos	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)
$[\text{NMe}_4][\text{nMePPh}]$	12.79
$[\text{NMe}_4][\text{nHPPh}]$	19.53
$[\text{NBu}_4][\text{nPhPPh}]$	39.96
$[\text{NMe}_4][(\text{cMe})(\text{nMe})\text{PPh}]$	36.95

Tabla IV.5. Desplazamientos químicos del átomo de fósforo de los *nido*-fenilfosfinocarboranos en los espectros de ^{31}P -RMN

Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C .

Los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN de los ligandos *nido*-fenilfosfinocarboranos presentan los siguientes grupos de señales que corroboran los datos obtenidos de los espectros de ^1H -RMN, en lo referente a la parte orgánica del compuesto:

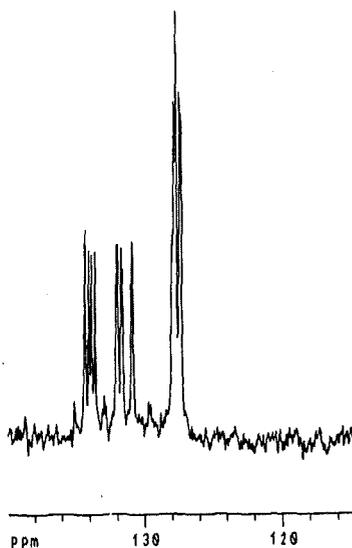


Fig. IV.3.

I.- Intervalo comprendido entre 135.0 y 127.0 ppm donde se observan las señales debidas a los carbonos aromáticos. Este grupo de señales presenta una acusada dificultad debido a la pérdida de simetría de la molécula y además a causa del acoplamiento de los átomos de carbono con el átomo de fósforo. Esto impide realizar las asignaciones de cada señal a átomos de carbono concretos (fig.IV.3).

II.- La presencia de los cationes en la molécula queda reafirmada por los siguientes desplazamientos químicos en los

espectros: $[\text{NMe}_4]^+$ a 55.1 ppm y $[\text{NBu}_4]^+$ a 13.3, 19.6, 27.7 y 58.6 ppm*.

III.- Se ha encontrado gran dificultad en la observación de las señales correspondientes a los átomos de carbono del clúster de carborano, lo cual sucede frecuentemente en las especies *nido*.¹⁷ No obstante, hay que destacar que el ligando $[\text{NMe}_4][\text{nPhPPh}]$ presenta una señal a 78.3 ppm atribuible a un átomo de carbono de la caja#.

IV.- En los espectros se observan, además, las señales correspondientes al grupo *exoclúster* enlazado al otro átomo de carbono y diferente a un grupo fenilo. En nuestro caso sólo tenemos el ligando $[\text{NMe}_4][\text{nMePPh}]$ cuyo espectro revela un doblete a 23.77 ppm ($^3J_{\text{CP}}=12.39$ Hz) asignable al grupo metilo *exoclúster*.

Resonancia Magnética Nuclear de ^{11}B .

Los espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN de estas especies degradadas muestran bandas en el intervalo comprendido entre -40 y 0 ppm. Este intervalo es superior al de los ligandos *closo* precursores y, por tanto, es menos probable que se produzca solapamiento de señales. Este fenómeno indica que el clúster está degradado y que no presenta ningún elemento de simetría por lo que cada átomo de boro es diferente a los demás y resuena a una frecuencia propia.

Esta separación de señales nos ha permitido registrar los espectros de HETCOR $^{11}\text{B}/^1\text{H}$ 2D-RMN y COSY $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}/^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ 2D-RMN con el objeto de poder asignar las absorciones a los correspondientes átomos de boro.

Estudio de los espectros HETCOR $^{11}\text{B}/^1\text{H}$ 2D-RMN y COSY $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}/^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ 2D-RMN de 7-difenilfosfino-8-metil-7,8-dicarba-*nido*-undecaborato (1-), (nMePPh).

El espectro HETCOR $^{11}\text{B}/^1\text{H}$ 2D-RMN se representa en la figura IV.4 y en él se pueden observar las correlaciones entre los hidrógenos terminales** con los átomos de boro a los que están enlazados, pero no se puede sacar ninguna información debido a la superposición de los picos. En este espectro, fijaremos la atención en la señal indicada por i que correlaciona la señal del hidrógeno puente con el boro denominado h en el espectro de ^{11}B -RMN.

*Todas las señales de los cationes aparecen como singuletes de gran intensidad.

#Esta absorción se advierte en la zona donde los ligandos *closo* muestran los carbonos de la caja, de ahí, que se haya procedido a la citada asignación.

**Zona de 3.5 a 0.0 ppm

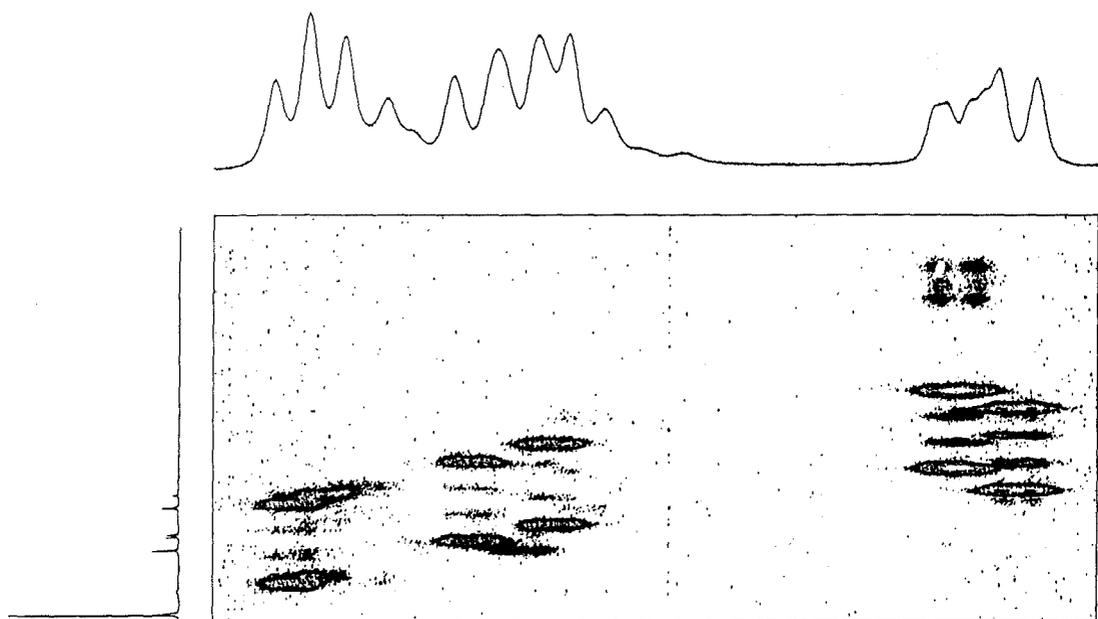


Figura IV.4. Espectro HETCOR $^{11}\text{B}/^1\text{H}$ 2D-RMN de $[\text{nMePPh}]$.

Según la estructura de este ligando, el hidrógeno puente está conectado a los boros 9, 10 y 11. En el HETCOR sólo se aprecia la correlación con un único átomo de boro. Si recordamos del capítulo de la introducción, éste hidrógeno está oscilando entre dos posiciones B(9)-H-B(10) y B(10)-H-B(11) pasando más tiempo unido al átomo de B(10). Por tanto, podemos afirmar que la señal *h* corresponde al B(10), sin embargo, por no observar ninguna correlación del hidrogeno pontal no podemos saber quienes son los átomos de B(9) y B(11).

Por otro lado, la figura IV.5 muestra el espectro COSY $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}/^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ 2D-RMN del mismo ligando. Con una única señal asignada y teniendo en cuenta la asimetría del clúster, que hace que todos los boros sean diferentes, resulta difícil la asignación del espectro. No obstante, teniendo en cuenta las reglas empíricas en ^{11}B -RMN, como las elaboradas por Teixidor y col.¹⁸ y posteriormente la regla propuesta por Hermaneck¹⁹, que establecen que la señal situada a frecuencias más bajas, es decir a campo más alto, corresponde al átomo de boro antípoda a la cara abierta del clúster, o sea al átomo de B(1), se puede asignar la señal denominada *i* a dicho boro.

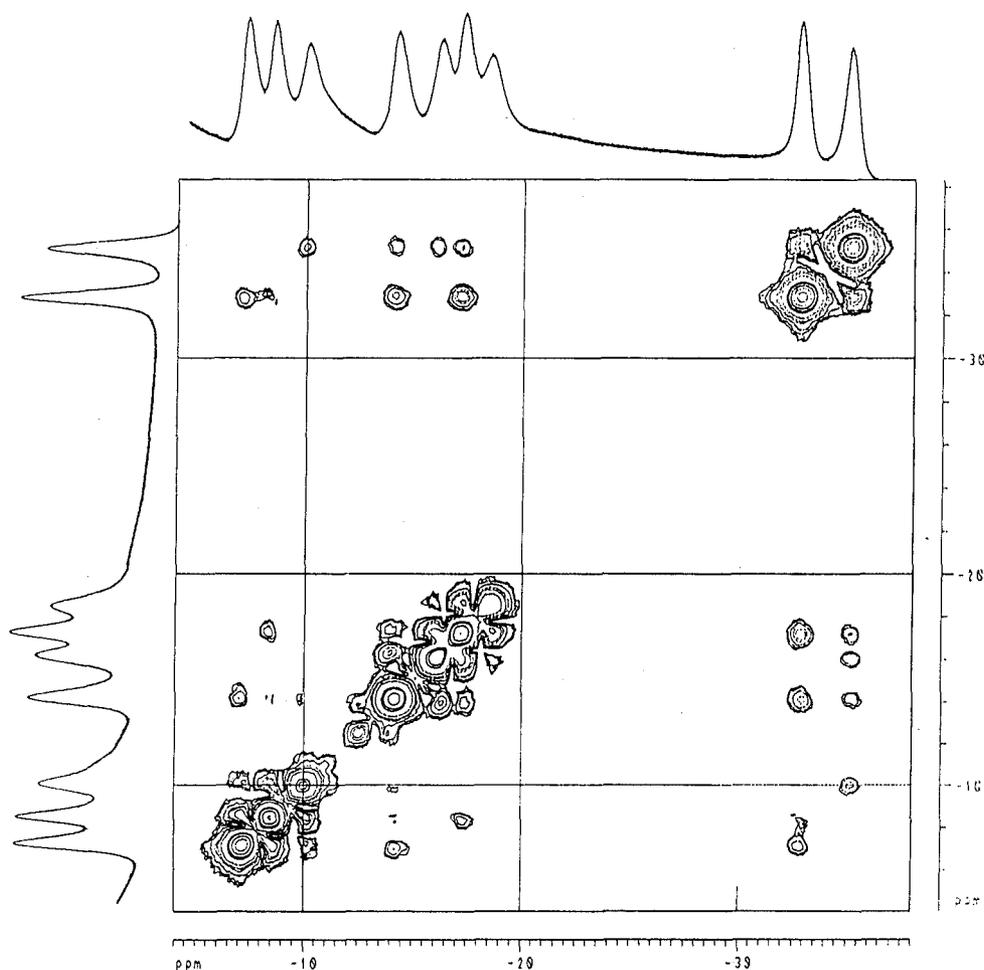


Fig. IV.5. Espectro COSY $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}/^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ 2D-RMN de $[\text{nMePPh}]$.

Si observamos la estructura del ligando, vemos que el B(1) está conectado a los B(2,3,4,5,6) y vemos que la señal i tiene como correlaciones las denominadas (c,i), (d,i), (e,i) y (f,i). El B(10) está conectado a los B(5,6,9,11), y los picos cruzados relacionados con estas señales son: (a,h), (b,h), (d,h) y (f,h). Los B(5) y B(6) son los únicos conectados simultáneamente a los B(1) y B(10). En el espectro, las señales d y f son las únicas relacionadas con h e i a la vez y por tanto deben corresponder a los B(5) y B(6) sin poder distinguir qué señal corresponde a cada átomo. Nos quedan, las señales a y b, que integran

IV. DEGRADACIÓN.

por un átomo de boro, relacionadas también con la señal **h**, que deben atribuirse a los B(9) y B(11), sin poder hacer una asignación concreta de éstas. La señal **i** correspondiente al B(1) está relacionada por los picos cruzados (**e,i**) y (**c,i**) que deberán corresponder a los B(2), B(4) ó B(3). Sin embargo, sabemos que existe un fenómeno relativamente frecuente²⁰ que consiste en la ausencia de correlaciones correspondientes a las conectividades entre el boro unido simultáneamente a los dos carbonos del clúster con los demás átomos de boro. En nuestro caso se trata del B(3), y podemos observar en el espectro que la señal designada por **g**, no presenta ninguna correlación y será ésta la atribuida a éste átomo de boro. Esta asignación limita las señales **e** y **c** a los B(2) y B(4).

Como conclusión diremos que: sólo se han podido asignar puntualmente las señales **h**, **i** y **g** a los B(10), B(1) y B(3), respectivamente, mientras que el resto de correlaciones no nos han permitido atribuir cada señal a un átomo concreto resultando lo siguiente:

$$a \text{ y } b = B(9 \text{ ó } 11) \quad c \text{ y } e = B(2 \text{ ó } 4) \quad d \text{ y } f = B(5 \text{ ó } 6)$$

Estudio de los espectros HETCOR ¹¹B/¹H 2D-RMN y COSY ¹¹B{¹H}/¹¹B{¹H} 2D-RMN de 7-difenilfosfino-7,8-dicarba-*nido*-undecaborato(1-), [nHPPh].

En el espectro HETCOR ¹¹B/¹H 2D-RMN (fig. IV.6) se advierte, por semejanza con el caso anterior, que la señal **g** corresponde al B(10) y tal como sucedía en el ligando [nMePPh] no se observa ninguna otra correlación del hidrógeno puente con los otros átomos de boro. De nuevo, el resto de picos cruzados no se puede asignar a causa del solapamiento de todos ellos.

En el espectro COSY ¹¹B{¹H}/¹¹B{¹H} 2D-RMN (fig. IV.7) suponemos, que la señal **g** corresponde al B(10) y la señal **h** corresponde al B(1), por lo expuesto en el apartado anterior. Según la estructura del ligando, el B(1) está conectado a los B(2,3,4,5,6) y el B(10) a los B(5,6,9,11). Al igual que ocurre con el ligando anterior, son los B(5,6) los conectados simultáneamente al B(10) y B(1), por tanto, si observamos el espectro las señales **g** y **h** están relacionadas con la señal **c** que integra por dos boros, mediante los picos cruzados (**c,g**) y (**c,h**), esto induce a pensar que dicha señal **c** corresponde a los B(5,6).

La conexión entre el B(10) y los B(9,11) se puede atribuir a la correlación que viene dada por el pico cruzado (**ab,g**), la señal **ab** que integra por dos átomos de boro se asigna a los B(9,11). Restan las asignaciones de los boros B(2,3,4). Recordemos que de los boros adyacentes a los dos átomos de carbono no se suelen observar sus correlaciones con otros átomos de boro, por tanto, como se aprecia en el espectro la señal **e** no muestra ningún pico cruzado por lo que se atribuye al B(3) del ligando. Finalmente, vemos que tanto la señal **d** como la señal **f** están relacionadas con el B(1), con lo que ambas corresponden a los B(2,4) no pudiéndose especificar qué señal corresponde a cada uno.

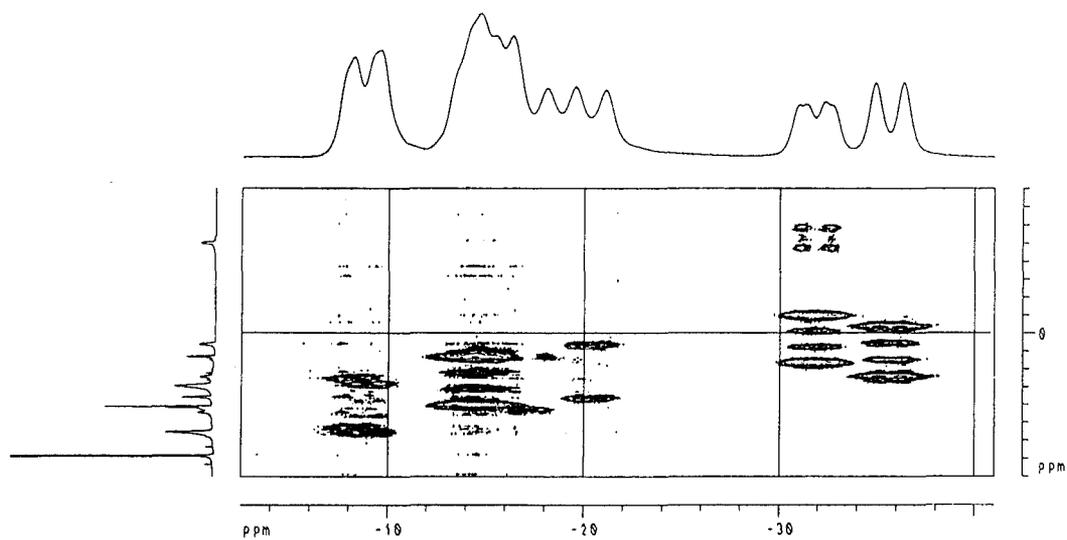


Figura IV.6. Espectro HETCOR $^{11}\text{B}/^1\text{H}$ 2D-RMN de [nHPPh].

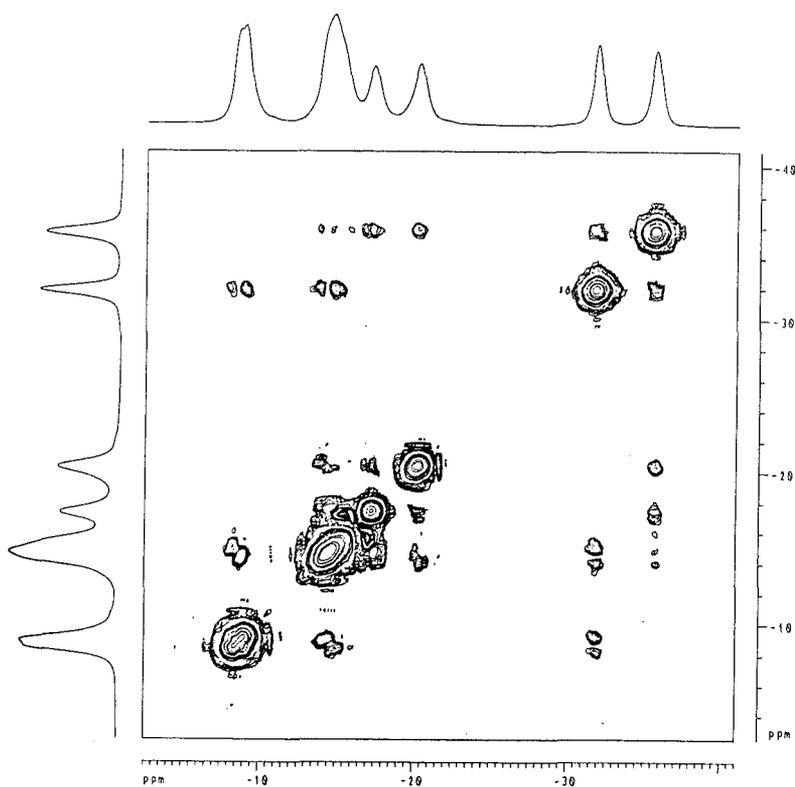


Fig. IV.7. Espectro COSY $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}/^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ 2D-RMN de [nHPPh].

La estructura del compuesto, representada en la figura IV.8, muestra un clúster degradado, por lo que la carga negativa que aporta éste se encuentra compensada por la presencia de una molécula de catión tetrabutilamonio (no indicado en la figura). El átomo de fósforo se enlaza al átomo de C(7) del clúster y dos átomos C(18) y C(24) de sendos grupos fenilo, en un entorno piramidal, estando el cuarto vértice ocupado por un átomo de oxígeno.

Las longitudes de los enlaces C-P se hallan en el intervalo 1.80(1)-1.84(1) Å, siendo la correspondiente al enlace P-C(7) la más larga, y la distancia P-O es de 1.470(9) Å.

Los ángulos C-P-C son ligeramente diferentes siendo el más pequeño para C(18)-P-C(24), de 103.4(6)°, y el más alto para C(7)-P-C(18), de 109.4(6)°. Esta apertura en uno de los ángulos se debe al alejamiento de un grupo fenilo del clúster de carborano. De igual forma, los ángulos O-P-C también son variables, siendo el mayor para O-P-C(7), de 119.2(5)°.

La distancia C(clúster)-C(clúster) de 1.58(2) Å es del mismo orden que las distancias observadas en especies degradadas derivadas de *nido*-difosfinocarboranos²¹ de 1.6 Å.

Los ángulos que rodean a los átomos de carbono aromáticos C(18) y C(24), unidos al átomo de fósforo, no son equivalentes, variando desde 116.7(9)° hasta 124(1)° para C(18) y de 117(1)° a 125(1)° para C(24). Los mayores valores corresponden a P-C(24)-C(25) de 125(1)° y P-C(18)-C(19) de 124(1)°, que se atribuyen a la mutua repulsión de los anillos aromáticos.

3. Degradación de ligandos *closo*-dialquilfosfinocarboranos.

Los resultados preliminares, obtenidos en los ensayos de degradación realizados previamente, pusieron de manifiesto que el método B es el más efectivo para la degradación de especies que contienen grupos alifáticos enlazados al átomo de fósforo. No obstante, se optimizaron las condiciones con objeto de aumentar el rendimiento de especie *nido* obtenida, aumentando la proporción molar piperidina/*closo*-dialquilfosfinocarborano de 10:1 a 25:1 en etanol, 16 horas a reflujo*.

En general, estas fosfinas de naturaleza alquilica han presentado una mayor dificultad tanto en su degradación como en el aislamiento de la sal derivada de la especie *nido* correspondiente. Todas ellas se han degradado parcialmente siguiendo el procedimiento: reacción de la especie *closo* con piperidina en relación molar 1:25, en etanol a reflujo durante 16 horas. El compuesto degradado se obtiene en disolución y se precipita como sal mediante la adición de una disolución acuosa de bromuro de tetrabutilamonio.

*Posteriormente, se tratará de explicar que un aumento del tiempo de reacción nos conduce, para algunos derivados del fenil-*o*-carborano, a resultados sorprendentes como es la obtención de especies zwitteriónicas.