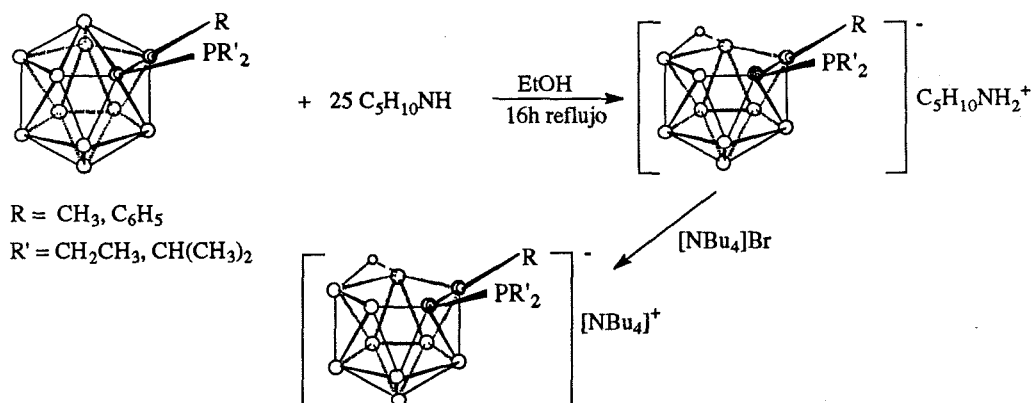


IV. DEGRADACIÓN.



Esquema IV.9. Degradación de closo-dialquilfosfinocarboraños.

La caracterización de estos ligandos se ha llevado a cabo mediante análisis elemental y estudios espectroscópicos de infrarrojo y resonancia magnética multinuclear. Los datos analíticos y espectroscópicos corroboran la estequiometría y estructuras propuestas para dichos compuestos.

Espectroscopía de infrarrojo.

Los espectros de IR han sido registrados en pastillas de KBr. Estos espectros muestran al igual que los derivados diarílicos bandas muy intensas debidas a la frecuencia de vibración del enlace B-H, $\nu(\text{B-H})$, en la zona comprendida entre 2530 y 2500 cm^{-1} , propia de especies degradadas.¹³ Además, todos ellos presentan absorciones de gran intensidad entre 2970 y 2875 cm^{-1} correspondientes a la frecuencia de vibración del enlace C-H, que indican la presencia de los grupos alquílicos en la molécula, es decir, grupos etilo o isopropilo enlazados al átomo de fósforo exoclúster o grupos butilo del catión tetrabutilamonio. La presencia de estos grupos queda corroborada¹⁴ por las bandas observadas entre 1480 y 650 cm^{-1} . Finalmente, en los derivados del fenil-*o*-carboraño, se observan bandas de poca intensidad sobre 3070 cm^{-1} advirtiendo de la presencia del grupo fenilo en el clúster.

En la tabla IV.6, se recogen las bandas características de los espectros de infrarrojo de los ligandos *nido*-dialquilfosfinocarboraños.

Ligandos	Grupo exoclúster	Bandas características (cm ⁻¹)
[nMePEt] ⁻	-Me, -PEt ₂	ν(C-H): 2966, 2931, 2875; ν(B-H): 2516 etilfosfinas: 1384,1166,1025,878,667
[nPhPEt] ⁻	-Ph, -PEt ₂	ν(arC-H): 3057; ν(C-H): 2966,2875; ν(B-H):2523; etilfosfinas:1468,1173,1032,885,765,702
[nMeP ⁱ Pr] ⁻	-Me, -P ⁱ Pr ₂	ν(C-H):2966,2875; ν(B-H): 2509 isopropilfosfinas: 1468,1384,1039,885,737
[nPhP ⁱ Pr] ⁻	-Ph, -P ⁱ Pr ₂	ν(arC-H): 3070; ν(CH):2965,2874, ν(B-H): 2523 isopropilfosfinas: 1479,1381,1028,785,703

Tabla IV.6. Algunas de las bandas IR más características de los grupos alquilicos de las fosfinas y del clúster de carborano.

Resonancia Magnética Nuclear de ¹H.

Los espectros de ¹H-RMN de estos compuestos fueron registrados en acetona o cloroformo deuterado, en función de la solubilidad de cada uno en estos disolventes. En general, los espectros presentan una mayor complejidad que los relativos a sus precursores *closo*, por dos razones primordiales:

a) La asimetría de la molécula hace que los dos sustituyentes enlazados al átomo de fósforo resuenen a una frecuencia diferente.

b) La presencia de las señales correspondientes al catión que, en la mayoría de los casos experimentan solapamientos con las procedentes de los grupos etilo o isopropilo de la fosfina provocando una difícil asignación.

En estos espectros destacaremos las siguientes características:

I.- En todos ellos, al igual que ocurría con los derivados arílicos, la presencia de una señal ancha en la zona negativa, correspondiente al hidrógeno puente B-H-B situado en la cara abierta^{14, 15}, y que varía de unos ligandos a otros: [nMePEt]⁻: -2.55; [nMePⁱPr]⁻: -2.24; [nPhPEt]⁻: -2.15 y [nPhPⁱPr]⁻: -2.30 ppm.

II.- En la zona de protones alifáticos, presentan todas las absorciones correspondientes a los protones del catión [NBu₄]⁺ y de los grupos unidos *exoclúster*. Se expondrá como

IV. DEGRADACIÓN.

ejemplo la signación del espectro de protón del compuesto $[\text{NBu}_4][\text{nMeP}^i\text{Pr}]^+$ (fig. IV.9). En este espectro se han realizado las siguientes asignaciones: un triplete ($^1J_{\text{HCC}}=7.2$ Hz) a 1.02 ppm que corresponde a 12H, un sextuplete ($^1J_{\text{HCC}}=7.2$ Hz) a 1.45 ppm que integra por 8H, un quintuplete ($^1J_{\text{HCC}}=8.2$ Hz) a 1.60 ppm correspondiente a 8H y un triplete ($^1J_{\text{HCC}}=8.2$ Hz) a 3.17 ppm, que integra por 8H, correspondientes todas ellas al catión. Además, se observan

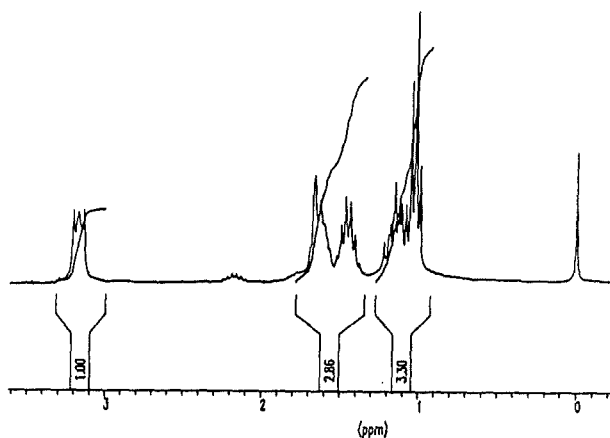


Figura IV.9

un multiplete a 1.17 ppm, que integra por 12H, debido a los metilos de los grupos isopropilo, un singulete a 1.67 ppm, de área 3H, correspondiente al metilo del clúster y otro multiplete de área 2H correspondiente a los -CH< de los grupos isopropilo. Podemos observar como a diferencia de sus precursores *cis*, en las especies nido las señales de los protones de los grupos *exoclúster* aparecen como multipletes, no pudiéndose calcular los acoplamientos con el átomo de fósforo.

III.- En los espectros registrados para derivados del fenil-*o*-carborano, la zona de los protones aromáticos, presenta multipletes entre 6.95 y 7.60 ppm, a consecuencia del fenilo del clúster.

En la tabla IV.7 se recogen las señales de los protones de los sustituyentes *exoclúster* de estos compuestos, obtenidas en los espectros de ^1H -RMN.

Ligandos	Grupos exoclúster	δ ^1H (ppm)
$[\text{nMePEt}]^+$	-Me, -PEt ₂	1.14 (m), 6H; 1.58 (s), 3H; 2.05 (m), 4H
$[\text{nPhPEt}]^+$	-Ph, -PEt ₂	0.89 (m), 6H; 2.15 (m), 4H; 7.04-7.35 (m), 5H
$[\text{nMeP}^i\text{Pr}]^+$	-Me -P ⁱ Pr ₂	1.17 (m), 12 H; 1.67 (s), 3H; 2.15 (m), 2H
$[\text{nPhP}^i\text{Pr}]^+$	-Ph, -P ⁱ Pr ₂	1.00 (m), 12H; 2.15 (m), 2H; 6.95-7.60 (m), 5H

Tabla IV.7. Desplazamientos químicos de los protones de los grupos *exoclúster* en los espectros de ^1H -RMN.

*En estos ligandos ha sido más fácil apreciar los desplazamientos químicos de los protones correspondientes a los grupos isopropilo que en el caso de los derivados con grupos etilo.

Resonancia Magnética Nuclear de ^{31}P .

Los desplazamientos químicos de los átomos de fósforo de estos ligandos *nido*-dialquilfosfinocarboranos, generados tras la degradación parcial de sus precursores *closo*, han experimentado, en todos los casos, un corrimiento hacia campos más altos respecto a los correspondientes *closo*. En la tabla IV.8 se han recogido los desplazamientos químicos obtenidos en las especies *nido* junto con los valores obtenidos para sus precursores *closo*.

Compuestos	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)
$[\text{NBu}_4][\text{nMePEt}]$	-8.29
$[\text{NBu}_4][\text{nPhPEt}]$	-5.43
$[\text{NBu}_4][\text{nMeP}^i\text{Pr}]$	15.73
$[\text{NBu}_4][\text{nPhP}^i\text{Pr}]$	16.86

Tabla IV.8. Desplazamiento químico de los átomos de fósforo en los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN..

Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C .

Los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN de estas especies *nido*-dialquilfosfinocarboranos presentan una mayor complejidad que sus precursores *closo*, por la pérdida de simetría en la molécula. En ellos no se ha podido observar las señales correspondientes a los carbonos del clúster, como ocurre frecuentemente¹⁷ en especies degradadas y todos presentan como característica común la aparición de las señales debidas al catión que se asignan fácilmente por su gran intensidad.

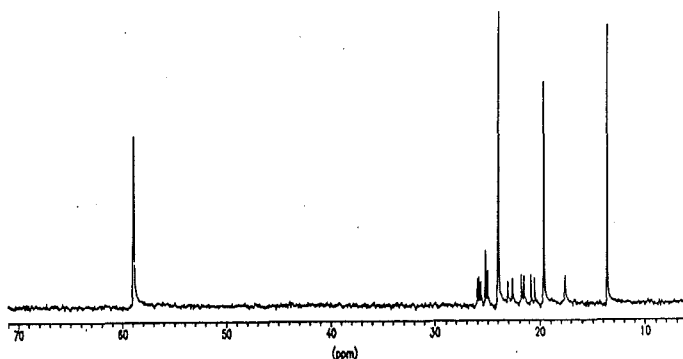


Fig. IV.10

IV. DEGRADACIÓN.

En la parte de carbonos alifáticos se pueden observar las señales correspondientes a los carbonos de los grupos isopropilo o etilo unidos a los átomos de fósforo *exoclúster**. Estas señales aparecen como dobletes o singuletes como resultado del acoplamiento con el átomo de fósforo. El ejemplo ilustrado en la figura IV.10 muestra el espectro del ligando $[nMeP^iPr]^-$ en el que se aprecian: un singulete a 17.55 ppm, un doblete ($J_{CP}=22.19$ Hz) a 20.64 ppm, un doblete ($J_{CP}=14.80$ Hz) a 21.64 ppm, a 22.83 ppm aparece otro doblete ($J_{CP}=27.78$ Hz) y otro doblete ($J_{CP}=16.64$ Hz) a 25.09 todos ellos asignados a los distintos metilos presentes en el anión. El doblete ($^1J_{CP}=11.10$ Hz) a 25.72 ppm se ha asignado a un $-CH<$ de un isopropilo, mientras que el doblete a 25.90 ppm ($^1J_{CP}=1.10$ Hz) se ha atribuido al otro $-CH<$.

En los derivados de fenil-*o*-carborano la parte de carbonos aromáticos revela las señales correspondientes a los carbonos del grupo fenilo *exoclúster*#.

En la tabla IV.9 se recogen los desplazamientos químicos de los átomos de carbono alifáticos presentes en estos compuestos.

Ligandos	Grupo exoclúster	$\delta^{13}C$ (ppm)
$[nMePEt]^-$	-Me, $-PEt_2$	10.70 (s), CH_3 ; 10.94 (m), CH_3 ; 20.95 (d), CH_2 ; 22.30 (s), CH_2
$[nPhPEt]^-$	-Ph, $-PEt_2$	10.66 (d), CH_3 ; 11.02 (d), CH_3 ; 21.20 (d), CH_2 ; 22.50 (d), CH_2 ; 125.10, 126.22, 126.61, 132.77 (s) C_6H_5
$[nMeP^iPr]^-$	-Me, $-P^iPr_2$	17.55 (s), CH_3 ; 20.64 (d), CH_3 ; 21.64 (d), CH_3 ; 22.83 (d), CH_3 ; 25.09 (d), CH_3 ; 25.72 (d), CH; 25.90 (d), CH
$[nPhP^iPr]^-$	-Me, $-P^iPr_2$	17.02 (s), CH_3 ; 19.92 (d), CH_3 ; 21.94 (d), CH_3 ; 22.57 (d), CH_3 ; 24.74 (d), CH; 25.21 (d), CH; 124.96, 125.56, 126.02, 133.54 (s) C_6H_5

Tabla IV.9. Desplazamientos químicos de los átomos de carbono de los grupos *exoclúster* en los espectros de $^{13}C\{^1H\}$ -RMN.

*Estas señales han sido difíciles de advertir a causa de su pequeña intensidad frente a la mostrada por los carbonos del catión.

#Estas señales aparecen como singuletes, por no haberse producido acoplamiento con el átomo de fósforo, lo que nos ha permitido realizar su asignación, recogida en la parte experimental.

Resonancia Magnética Nuclear de ^{11}B .

Los espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN, registrados en acetona o cloroformo deuterado, muestran distribuciones de señales en el intervalo de -40 a 0 ppm, característico de especies degradadas. En todos ellos se observa la asimetría generada en la caja, resonando cada átomo a diferente frecuencia, si bien, en algunos casos se produce el solapamiento fortuito de señales, siendo siempre la integración total de 9 átomos de boro. En la figura IV.11 se ilustra el espectro de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN de la especie $[\text{nPhP}^i\text{Pr}]^-$.

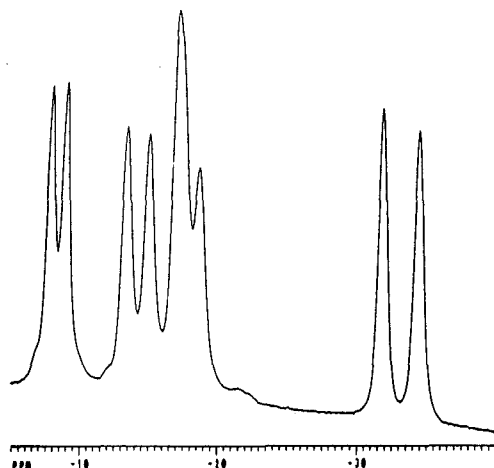


Fig. IV.11. Espectro de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN de $[\text{nPhP}^i\text{Pr}]^-$.

4. Degradación de ligandos *closo*-dialquilfosfitocarboranos.

La degradación de los dos ligandos fosfito, $\text{cMeP}(\text{OEt})$ y $\text{cPhP}(\text{OEt})$, no ha conducido a resultados satisfactorios. Ésta se ha llevado a cabo haciendo reaccionar las especies *closo* a reflujo con piperidina en una relación molar *closo*-monofosfitocarborano/piperidina de 1:50, en tolueno durante 28 horas.

En la reacción de degradación del ligando $\text{cPhP}(\text{OEt})$ se produce la decapitación del clúster de carborano acompañada de una ruptura del enlace $\text{C}_{\text{clúster}}-\text{P}$, con la consiguiente obtención del *nido*-fenil-*o*-carborano como único producto. Sin embargo, en la degradación del ligando $\text{cMeP}(\text{OEt})$, pese a producirse también la ruptura del enlace $\text{C}_{\text{clúster}}-\text{P}$ en un 20%, se ha conseguido aislar, en un 80%, una nueva especie que resulta ser muy diferente a lo que cabría esperar a priori.

El espectro de ^1H -RMN, registrado en metanol deuterado, no muestra las absorciones correspondientes a los grupos etóxido, y presenta a 6.6 ppm un doblete con una constante de

IV. DEGRADACIÓN.

acoplamiento de 525 Hz. Además, el espectro presenta una señal ancha a aproximadamente -2.24 ppm, correspondiente al protón del puente B-H-B, un singulete a 1.41 ppm que integra por 3H, atribuido al grupo metilo unido *exoclúster* al carbono de la caja, un doblete ancho a 1.53 ppm, con 2H de área, con una constante de acoplamiento $J_{\text{HCCH}}=3.5$ Hz, un multiplete a 1.63 ppm (4H) y un triplete a 2.93 ppm (4H) ($J_{\text{HCCH}}=3.5$ Hz). Las tres últimas señales se han atribuido a la presencia de una molécula de piperidina.

En el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN, únicamente se observa un singulete a 26.76 ppm, pero cuando se realiza el ^{31}P -RMN (fig. IV.12), acoplado a protón, esta señal aparece como un doblete con una constante de acoplamiento de 525 Hz, valor idéntico al calculado en el espectro de ^1H -RMN. Este valor tan alto de la constante de acoplamiento sugiere un enlace directo P-H¹⁶ para compuestos del tipo $\text{R}_3\text{P}^+-\text{H}$ y por otro lado la señal a 26.75 ppm en el ^{31}P -RMN, se encuentra dentro del rango comprendido entre 23 y 42 propio de los compuestos $(\text{OPHR}_2)^{22}$. Éstos datos llevan a pensar que los grupos etoxi han sido desplazados y ha tenido lugar la formación de una nueva especie que posee el grupo $-(\text{O})\text{PH}$.

El espectro IR, registrado en KBr, corrobora este entorno sugerido para el átomo de fósforo, ya que, a 2400 cm^{-1} aparece una señal, nueva hasta ahora, que se asigna a la frecuencia de elongación del enlace¹⁴ P-H y a 1131 cm^{-1} hay una banda intensa que se atribuye a la $\nu(\text{P}=\text{O})$. En el espectro también se observa a 2530 cm^{-1} una banda muy intensa correspondiente a la frecuencia de vibración del enlace B-H, típica de una especie parcialmente degradada, a 2959 y 2968 cm^{-1} bandas de gran intensidad asignadas a la $\nu(\text{C}-\text{H})$, en este caso del metilo unido a la caja y sobre todo a la piperidina.

El espectro de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN, en este caso da mucha información, ya que, al tratarse de un producto que procede de la especie *closo* con $\text{P}(\text{OEt})_2$, lo primero que se espera que ocurra es una rotura del enlace $\text{C}_{\text{clúster}}-\text{P}$, a consecuencia de la debilidad de éste. Esta ruptura daría lugar al metil-*o*-carborano degradado y esto se vería reflejado en el espectro de

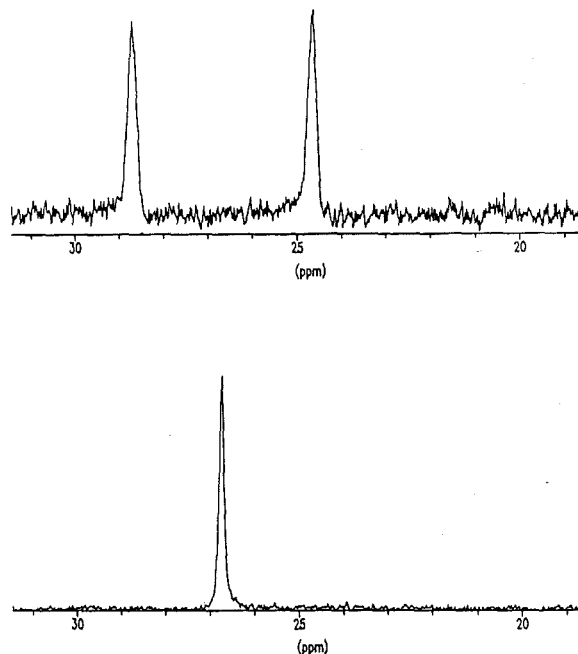
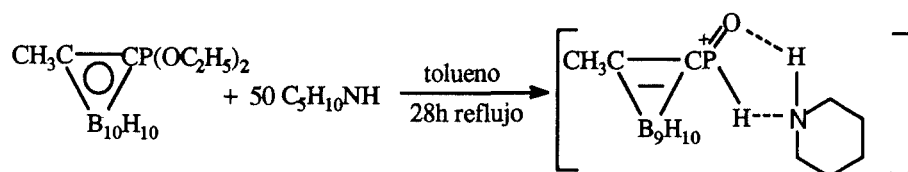


Fig. IV.12

^{11}B (^1H)-RMN. Sin embargo, el espectro que presenta este compuesto es diferente al del compuesto $[\text{nHMe}]^-$ y en él se aprecian las siguientes absorciones: -7.11, -9.92, -10.25, -14.24, -17.19, -19.84, -33.14, -35.79 ppm, con las siguientes intensidades 1:1:1:1:2:1:1:1. De nuevo, las dos únicas asignaciones que se han realizado son para el B(1) y el B(10).

El espectro de ^{13}C (^1H)-RMN, registrado en metanol deuterado presenta un doblete ($^3J_{\text{CP}}=8.5$ Hz), de pequeña intensidad, a 23.03 ppm, asignado al metilo del clúster. Los átomos de carbono correspondientes a la piperidina aparecen como singuletes en las posiciones esperadas: 23.30, 23.90 y 45.74 ppm.

Con estos datos y el apoyo de los análisis elementales, se propone para este compuesto una estructura que es una especie *nido* donde se observa retención del enlace $\text{C}_{\text{clúster}}-\text{P}$, presentando el átomo de fósforo enlace con un átomo de oxígeno, un átomo de hidrógeno y, por último la presencia en el compuesto de una molécula de piperidina que actuaría como aducto. La carga positiva es aportada por el átomo de fósforo* que compensa la carga negativa del clúster de carborano quedando una especie neutra. Podríamos afirmar que se ha formado una especie zwitteriónica, como ilustra el esquema IV. 10.



Esquema IV.10. Degradación del ligando 1-dietilfosfito-2-metil-1,2-dicarba-closo-dodecaborano.

5. Propiedades y reactividad de los *nido*-monofosfinocarboranos.

5.1. Oxidación de los *nido*-monofosfinocarboranos.

Las fosfinas son sustancias muy reactivas²³, siendo particularmente sensibles a la oxidación. Las fosfinas terciarias reaccionan tan rápidamente con el oxígeno, que muchas de ellas pueden llegar a ser inflamables al aire, consecuentemente, su manipulación ha de hacerse en atmósfera inerte de argón o nitrógeno.

En el capítulo anterior, vimos que los ligandos *closo*-monofosfinocarboranos eran estables al aire en estado sólido y en disolución. Sin embargo, no ocurre igual con las

*El átomo de fósforo ha experimentado una oxidación pasando de P(III) a P(V).

IV. DEGRADACIÓN.

especies *nido*, ya que, se ha podido observar que éstas se oxidan progresivamente en disolución dando lugar a una nueva especie. La evolución de estos ligandos a sus correspondientes especies oxidadas se ha podido seguir por resonancia magnética nuclear de ^{31}P , ^1H y ^{11}B . Registrando espectros de la misma muestra en el momento de su preparación y transcurridos unos días se observa como las señales correspondientes al compuesto inicial van desapareciendo gradualmente, apareciendo nuevas señales que indican la formación de la especie oxidada en disolución.

En la figura IV.13 a) se representan los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN del ligando $[\text{nHPPh}]^-$ recién preparado, mientras que la figura IV.13 b) muestra los espectros de la misma muestra transcurridos 4 días desde su preparación.

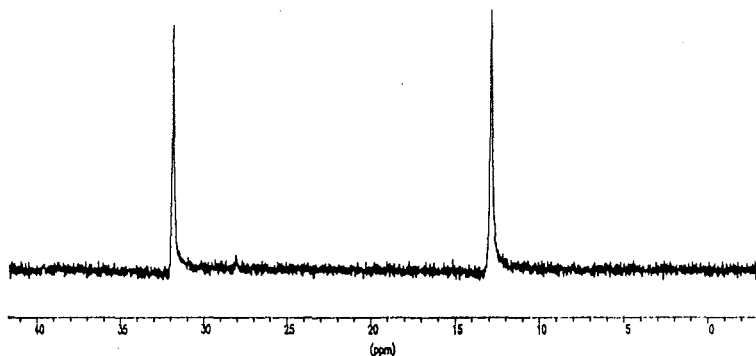


Fig. IV.13. Espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN de $[\text{nHPPh}]^-$.

5.2. Basicidad de los *nido*-monofosfinocarboranos.

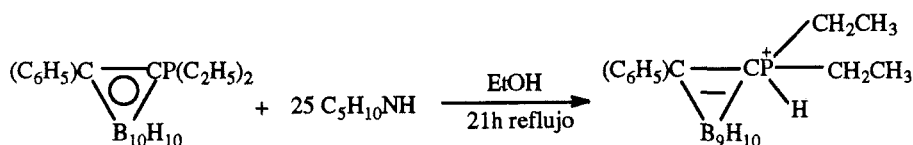
La basicidad de las fosfinas²⁴ que se expresa generalmente como pK_a , valor del ácido conjugado (HPR_3^+), proporciona una medida razonable de la habilidad del ligando a donar electrones sigma al metal.²⁵ El estudio de la basicidad de las fosfinas ha supuesto un amplio y tedioso trabajo para muchos químicos. Hoy se conoce que el poder básico de las fosfinas incrementa regularmente con el grado de sustitución y que además el valor del pK_a para una

clase dada de fosfinas se relaciona directamente con el efecto inductivo de los sustituyentes pudiéndose calcular el valor del mismo utilizando la ecuación modificada de Hammett, siempre que se conozca el valor de la constante²⁶ de Taft. En general, los sustituyentes dadores de electrones incrementan la disponibilidad electrónica del átomo de fósforo, aumentando el pK_a .²⁷

En este trabajo no hemos pretendido calcular la basicidad de nuestros *nido*-monofosfinocarboranos, pero, a lo largo de la síntesis de los mismos hemos observado que los ligandos que *nido*-dialquilfosfinocarboranos derivados del fenil-*o*-carborano han resultado más básicos que los *nido*-difenilfosfinocarboranos derivados del mismo y que los *nido*-dialquilfosfinocarboranos derivados del metil-*o*-carborano.

Síntesis y caracterización dietil[7-(8-fenil-7,8-dicarba-*nido*-undecaborato(1-))] fosfonio, [nPhPH(Et)].

La reacción del ligando *closo* cPhPEt con piperidina en relación molar 1:25 y en etanol a reflujo durante 21 horas conduce a la obtención de una nueva especie como muestra el esquema. IV.11.



Esquema IV.11. Obtención de [nPhPH(Et)].

Los datos analíticos y espectroscópicos corroboran la estequiometría y estructuras propuestas para este compuesto. Los resultados son perfectamente coherentes con la tendencia encontrada para los carboranos, en nuestro grupo²⁸, que consiste en la formación de zwitteriones, es decir, tendencia a compensar intramolecularmente la carga negativa originada tras la degradación parcial del clúster de carborano, si existe un camino razonable para hacerlo.

En este ligando no es de extrañar la formación del catión fosfonio, ya que, los grupos etilo poseen un efecto inductivo positivo por ser electro-dadores. El ligando [nPhPEt]⁻ es tan básico que el propio medio etanólico actúa como ácido y lleva a la formación del grupo fosfonio.

El espectro de IR, registrado en pastilla de KBr, muestra una banda intensa y dividida

IV. DEGRADACIÓN.

sobre 2530 cm^{-1} asignable a la frecuencia de vibración del enlace B-H, de un clúster *nido*. Se observan bandas de intensidad media alrededor de 2900 cm^{-1} , $\nu(\text{C-H})$, que indican la presencia de los grupos etilo en la molécula, además de otras bandas a 1454, 1053, 765, etc. que corroboran la retención del enlace $\text{C}_{\text{clúster}}\text{-PEt}_2$. Podemos observar, finalmente, una banda a 2432 cm^{-1} que se atribuye a la presencia del enlace P-H^{13, 14, 22, 29}.

El espectro de $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN, registrado en acetona deuterada, presenta un singulete ancho a -2.01 ppm, correspondiente al hidrógeno puente B-H-B, que ratifica la degradación del clúster. Se aprecian, en la zona de protones alifáticos, dos multipletes a 1.23 ppm

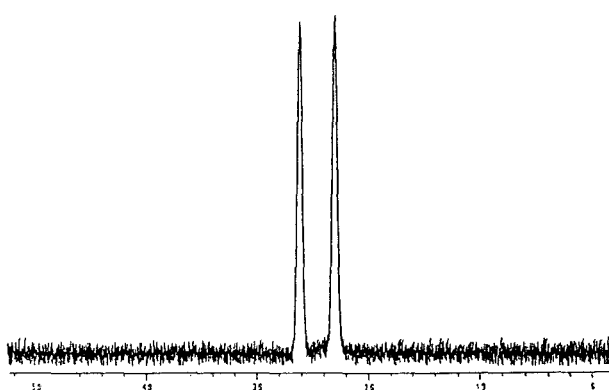


Fig. IV.14

correspondientes a 6H y a 2.24 ppm, que integran por 4H y atribuidos a los metilos y metilenos de los grupos etilo, respectivamente, mientras que centrados a 7.45 ppm aparecen los protones aromáticos. La prueba más clara de la formación del enlace P-H, es la presencia de un doblete ancho centrado en 5.44 ppm, con un valor de la constante de acoplamiento, $^1J_{\text{PH}}=476\text{ Hz}$. Este valor se encuentra en el rango típico¹⁶ de este tipo de

compuestos.

La resonancia magnética nuclear de ^{31}P , corrobora los datos obtenidos por el espectro de protón. El espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra un singulete a 24.50 ppm que se transforma en un doblete con una constante $^1J_{\text{PH}}$ de 476 Hz (fig. IV.14), al registrar el espectro acoplado a protón. Este valor es coherente con el encontrado en ^1H -RMN, y se asigna por tanto al enlace P-H.

El espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN, muestra también la presencia de los grupos etilo en la molécula, por las señales observadas en la zona de carbonos alifáticos: dos dobletes muy próximos, a 7.15 y 7.25 ppm con $^2J_{\text{CP}}$ de 7.5 Hz que se atribuyen a los metilos de los grupos etilo y otros dos dobletes a 13.15 y 14.05 ppm con $^1J_{\text{CP}}$ de 52.5 Hz correspondientes a los metilenos. Entre 128.0 y 138.0 ppm se aprecian las señales debidas al fenilo *exoclúster*.

El espectro de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN, muestra una distribución de señales en el intervalo característico de especies degradadas. Se ha considerado interesante revelar el estudio realizado de 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 de este compuesto por razones que se expondrán más adelante.

En la figura IV.15 se representa el espectro HETCOR $^{11}\text{B}/^1\text{H}$ RMN de esta especie.

Si bien, en los espectros HETCOR de los ligandos degradados estudiados anteriormente, no se apreciaban las correlaciones entre el hidrógeno puente y los B(9) y B(11), en éste se puede observar como la señal del hidrógeno de la cara abierta muestra dos destacables correlaciones. La primera con la banda denominada *f* en el espectro de ^{11}B y que se atribuye como ya sabemos, al B(10) y la segunda con la señal *a*, que integra por dos boros, que será asignada a los átomos de B(9) y B(11). La mayor intensidad del pico cruzado *pf* reafirma el hecho, ya conocido de que se trata del B(10), ya que, el hidrógeno pontal oscila pasando la mayor parte del tiempo cerca de este boro.

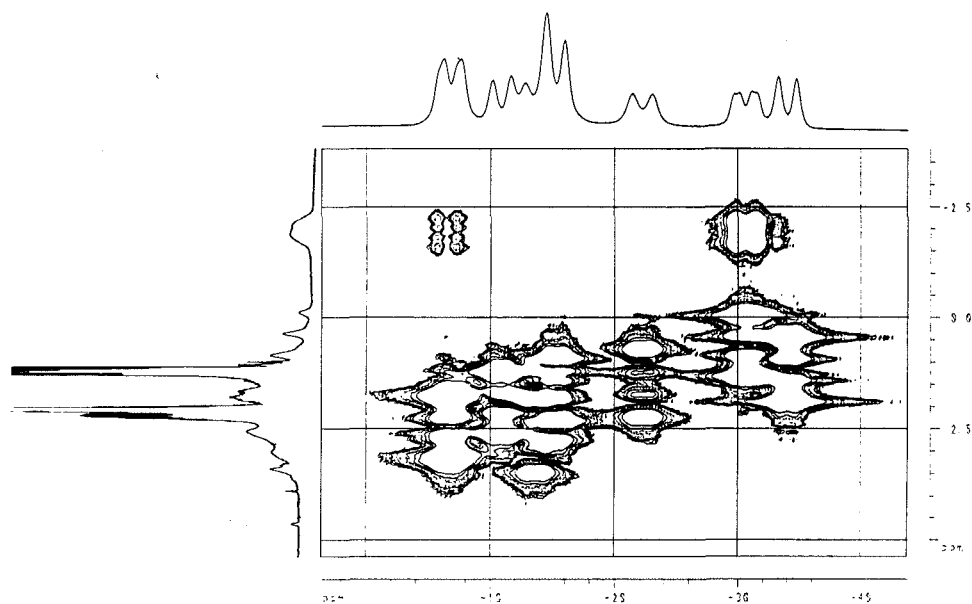


Fig. IV.15. Espectro HETCOR $^{11}\text{B}/^1\text{H}$ 2D-RMN de $[\text{nPhPH}(\text{Et})]$.

En la figura IV.16 queda representado el espectro COSY $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}/^{11}\text{B}\{1\text{H}\}$ 2D-RMN. Según el espectro HETCOR, sabemos que *a* corresponde a los átomos de boro B(9) y B(11) y *f* al B(10), si observamos la estructura del ligando y fijamos nuestra atención en el B(10), esperamos encontrar las correlaciones B(10)-B(9) B(10)-B(11); B(10)-B(5) y B(10)-B(6). En el espectro se aprecia efectivamente el pico cruzado (*a,f*) que relaciona el átomo de B(10) con los átomos B(9) y B(11), y que está de acuerdo con las asignaciones y además encontramos las correlaciones (*b,f*) y (*d,f*), por tanto *b* y *d* deben ser los B(5) y B(6), sin poder hacer ningún tipo de asignación. Según la estructura, vemos que los B(5) y B(6) están, a su vez, conectados al B(1) y los B(9,11), por tanto y teniendo en cuenta que la señal *g* corresponde al B(1), este hecho queda corroborado por los picos cruzados (*b,g*); (*d,g*) y (*a,b*), que relacionan el B(1) y los B(9,11) con los B(5,6). Los boros restantes B(2, 3 y 4) deben estar

IV. DEGRADACIÓN.

relacionados con las señales **c**, **d** y **e**. Si comparamos las correlaciones observadas con las esperadas según la estructura vemos que faltarían los picos cruzados (**a,e**), (**c,d**) y (**c,e**) que corresponden a las conectividades B(9,11)-B(2 ó 4), B(3)-B(2 ó 4) y B(3)-B(2 ó 4). Sin embargo, ya sabemos por otros espectros que este es un hecho frecuente¹⁹, y por tanto, la señal **C** se atribuye al B(3) y las bandas denominadas **d** y **e** corresponderán a los B(2,4) sin asignación concreta.

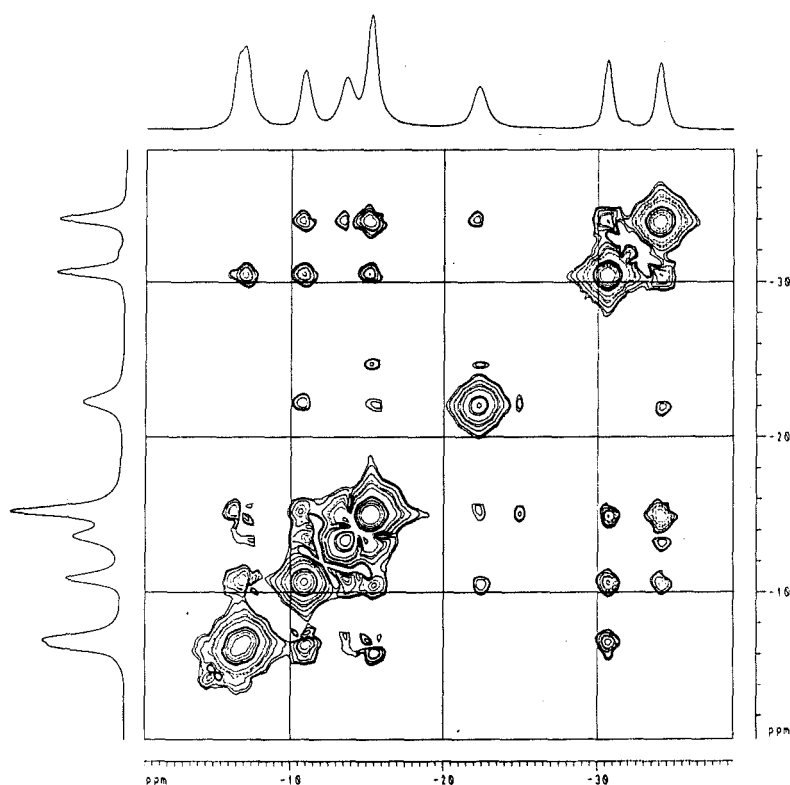


Fig. IV.16. Espectro COSY $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\} \{^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ 2D-RMN de $[\text{nPhPH}(\text{Et})]$.

Finalmente, las asignaciones han quedado de la siguiente manera:

a =B(9,11)	d =B(5 ó 6) y B(2 ó 4)	g =B(1)
b =B(5 ó 6)	e =B(2 ó 4)	
c =B(3)	f =B(10)	

En estos espectros se pueden destacar los siguientes rasgos:

-En el espectro HETCOR, ha sido posible apreciar la correlación entre el hidrógeno

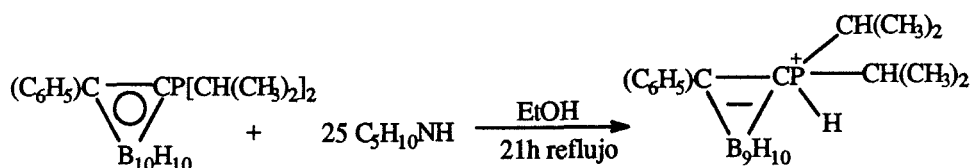
punte y los B(9) y B(11)*.

-En el espectro COSY, aparece el pico cruzado (a,f) correspondiente a las conectividades B(10)-B(9) y B(10)-B(11). Según la literatura la regla general es no observar este pico cruzado²⁹, excepto en algunos ejemplos que incorporan átomos metálicos.

-Se observa la correlación (c,g) correspondiente a la conectividad B(3)-B(1) y que tampoco se ha podido advertir en ejemplos anteriores.

Síntesis y caracterización de las especies diisopropil[7-(8-fenil-7,8-dicarba-*nido*-undecaborato(1-))fosfonio, [nPhPH(ⁱPr)] y diisopropil[7-(8-metil-7,8-dicarba-*nido*-undecaborato(1-))fosfonio, [nMePH(ⁱPr)].

La reacción de degradación del ligando cPhPⁱPr llevada a cabo en las mismas condiciones que el ligando cPhPEt conduce a resultados similares, como muestra el esquema IV.12.



Esquema IV.12. Obtención de [nPhPH(ⁱPr)].

Sin embargo, para obtener la especie [nMePH(ⁱPr)] ha sido necesario tratar la especie ya degradada, [nMePiPr]⁻, con una disolución acuosa de HCl (1N).

En ambos casos, los datos analíticos y espectroscópicos confirman estructuras similares a la propuesta para la especie [nPhPH(Et)]. Además, la obtención de cristales del compuesto [nMePH(ⁱPr)], adecuados para su resolución por difracción de rayos-X, proporciona las pruebas evidentes que ratifican nuestras sospechas.

Los espectros de IR de estos compuestos muestran una banda muy intensa y dividida alrededor de 2530 cm⁻¹, que corresponde a la $\nu(\text{B-H})$ del clúster *nido*. Se observan, además, las bandas atribuidas a la $\nu(\text{C-H})$, en torno a 2900 cm⁻¹, debidas a la presencia de los grupos isopropilo y que confirman la retención del enlace C_{clúster}-PⁱPr₂, esta presencia queda corroborada por las bandas a 1461, 1064, 886 y 481 entre otras.

Los espectros de ¹H-RMN de estas especies presentan, como es de esperar, una banda

*Este hecho no había sido observado en los espectros HETCOR de los ligandos difenilfosfinocarboranos, estudiados anteriormente.

IV. DEGRADACIÓN.

amplia en la zona negativa que varía de una a otra: -2.20 y -2.70 ppm para [nPhPH(¹Pr)] y [nMePH(¹Pr)], respectivamente. En la zona de protones alifáticos se aprecian los protones de los grupos isopropilo. Para la especie [nPhPH(¹Pr)]: 1.16 (m) (12H), CH₃, 2.67 (m) (2H), CH

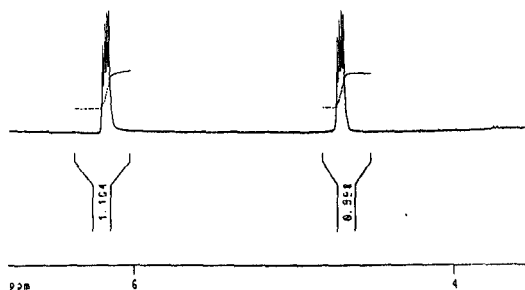


Fig. IV.17

y para la especie [nMePH(¹Pr)]: 1.44 (m) (12H), CH₃, 2.72 (m) (2H), CH. En ambos casos se advierte un doblete que integra por 1H, a 5.08 ppm para la especie [nPhPH(¹Pr)] y a 5.46 para la especie [nMePH(¹Pr)], con grandes constantes de acoplamiento ¹J_{PH} de 444 Hz y 459 Hz, respectivamente, que avala la hipótesis del enlace P-H en ambas especies. En el compuesto [nMePH(¹Pr)] el doblete se observa con una mayor resolución que en otros casos (fig. IV.17), y podría ser debido a los acoplamientos con protones isopropílicos. Los espectros de ³¹P-

RMN de ambas especies corroboran la presencia de un enlace P-H, al mostrar dobletes con constantes de acoplamiento idénticas a las encontradas en los espectros de ¹H-RMN.

Los espectros de ¹³C(¹H)-RMN no nos han proporcionado información adicional, debido a su complejidad. Estos únicamente nos confirman la presencia de los grupos isopropilo en la molécula, así como de sustituyentes aromáticos para el derivado de fenil-*o*-carborano. No ha sido posible realizar asignaciones concretas a los diferentes carbonos que integran la molécula.

Los espectros de ¹¹B(¹H)-RMN de ambos compuestos muestran una gran similitud entre sí en cuanto a las posiciones de las absorciones, aunque no tanto en la distribución de señales. La semejanza con el espectro de la especie [nPhPH(Et)] nos ha permitido efectuar algunas asignaciones a átomos de boro, que se encuentran especificadas en la parte experimental.

Al igual que para el ligando [nMeP⁺Pr]⁻, para obtener el zwitterión derivado de [nPhPPH]⁻ ha sido necesaria la utilización de un ácido como el HCl.

Estructura cristalina de diisopropil[7-(8-metil-7,8-dicarbano-*nido*-undecaborato (1-))]fosfonio.

Por evaporación de una disolución del compuesto nMePH(¹Pr) en CHCl₃ se obtienen cristales adecuados para su resolución por difracción de rayos-X.

El compuesto de fórmula empírica C₉H₂₈B₉P cristaliza en el grupo espacial P2₁/c (No.

14). Los datos cristalográficos, las coordenadas fraccionarias y los ángulos y distancias de enlace se encuentran recogidos en las tablas 25, 26, 27 y 28 de la parte experimental.

La estructura del compuesto, representada en la figura IV.18, supone la confirmación de la estructura propuesta, ya que, en ésta se observa la presencia del clúster degradado, la retención de los enlaces $C_{\text{clúster}}-P^iPr_2$, así como la existencia del enlace adicional P-H.

En este compuesto, el átomo de fósforo se enlaza a los dos átomos de carbono de los dos grupos isopropilo, al C(7) del clúster y a un átomo de hidrógeno en una ordenación piramidal. Si bien, en su precursor *closo* los enlaces P-C eran todos del mismo orden, en esta nueva especie se ha producido una disminución de la longitud de enlace P-C(clúster), de $1.786(2)^\circ$, frente a los enlaces P-C(13) y P-C(16) que miden $1.814(2)$ y $1.816(2)^\circ$, respectivamente.

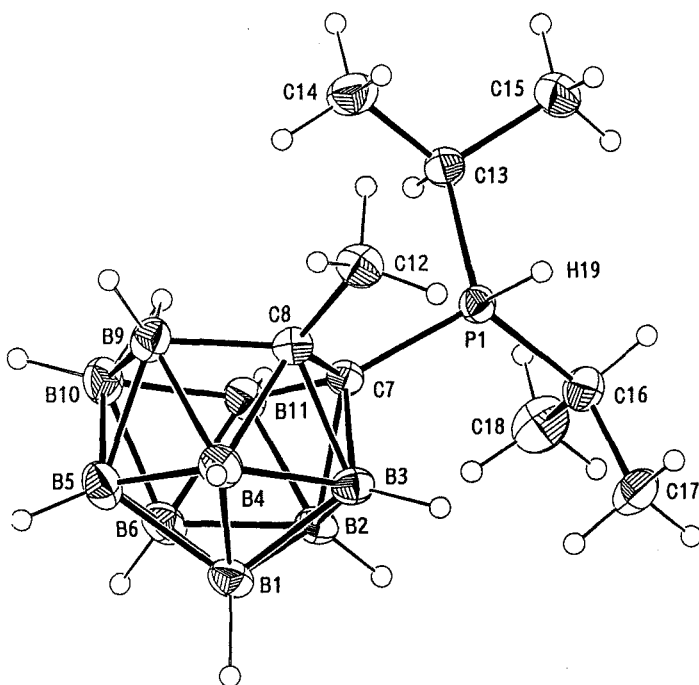


Figura IV.18. Estructura cristalina de 7-PH[CH(CH₃)₂]₂-8-CH₃-7,8-C₂B₉H₁₀.

Los ángulos entorno al átomo de fósforo son variables, siendo $108.9(9)^\circ$ para C(7)-P(1)-H(19) el más pequeño y $110.0(1)$ y $118.0(1)^\circ$ para los ángulos C(7)-P(1)-C(13) y C(7)-P(1)-C(16), respectivamente, todos ellos tienen valores ligeramente más altos a los encontrados en su precursor *closo*. La apertura de uno de los ángulos se puede deber a impedimentos de tipo estérico entre los grupos isopropilo y el metilo del clúster.

En este compuesto, la distancia C(clúster)-C(clúster) de $1.597(3)$ Å es menor que la

IV. DEGRADACIÓN.

encontrada en su precursor *closo* de 1.731(9), sin embargo, este valor de la distancia es del orden a los valores observados en otras especies degradadas^{20, 21} de 1.6 Å. De igual forma, la distancia C(clúster)-C(clúster) es semejante a la encontrada en otras especies zwitteriónicas derivadas de *nido*-difosfinocarboranos.³⁰

Los ángulos alrededor del C(7) del clúster varían considerablemente, siendo el más alto el ángulo P(1)-C(7)-B(2), de 121(2)° y el menor el ángulo P(1)-C(7)-C(8) de 112.0(2)°. La apertura del ángulo anterior indica un alejamiento de los grupos isopropilo del clúster para evitar repulsiones estéricas.

5.3. Reactividad del compuesto [NMe₄][nMePPh] frente a I₂.

La halogenación electrofílica de los átomos de boro que ocupan los vértices de los *closo*-carboranos es una reacción muy conocida y que ha permitido la obtención de una amplia variedad de productos conteniendo fluor, bromo, cloro y yodo como sustituyentes. Sin embargo, son poco conocidos los compuestos halogenados derivados de *nido*-carboranos. Entre ellos, los más estudiados han sido los productos obtenidos por el ataque electrofílico del I⁺ a los átomos de boro que ocupan la cara abierta del ión 7,8-dicarba-*nido*-undecaborato (1-), [7,8-C₂B₉H₁₂]⁻, y sus derivados.³¹

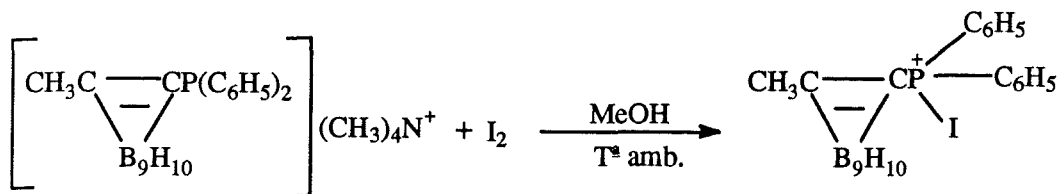
Por otra parte, la mayoría de las reacciones de las fosfinas pueden ser descritas, al menos inicialmente, como reacciones nucleofílicas. Los ligandos fosfina tienen dos tipos de reactividad, pueden actuar como bases de Lewis, σ-dadores y también como π-aceptores por retrodonación de electrones a los orbitales 3d vacantes del átomo de fósforo, por tanto han sido descritos como reactivos bifílicos.³² Una de las reacciones nucleofílicas que podemos destacar de los compuestos de P(III), son las reacciones de ataque nucleofílico a halógenos.^{32a} Las fosfinas reaccionan vigorosamente con halógenos para dar compuestos de adición que son iónicos en estado cristalino.

Según lo expuesto anteriormente, la adición de I₂ a una disolución de cualquiera de nuestros *nido*-monofosfinocarboranos podría conducir a varios resultados:

-Iodación de los átomos de boro de la cara abierta, por tratarse de un derivado de *o*-carborano degradado.

-Oxidación del átomo de fósforo y formación de un enlace P-I como consecuencia del ataque nucleofílico del fósforo al I₂.

Pues bien, la adición de 1 ó 2 equivalentes de I₂ a una disolución en metanol de [NMe₄][nMePPh] a temperatura ambiente ha conducido a la formación de una nueva especie zwitteriónica, en la que el fósforo se ha coordinado a un átomo de yodo. En este nuevo compuesto, el átomo de fósforo posee una carga positiva que compensa intramolecularmente la carga negativa del clúster como se representa en el esquema IV.13.



Esquema IV.13. Reacción de $[\text{NMe}_4][\text{nMePPh}]$ con I_2 .

Los datos analíticos y espectroscópicos de IR, RMN y masas sugirieron la formación de esta especie.

El espectro de IR, presenta una banda de gran intensidad a 2533 cm^{-1} , correspondiente a la $\nu(\text{B-H})$. Aparecen, además bandas de pequeña intensidad entorno a 3045 cm^{-1} asignables a los grupos fenilo presentes en la molécula y han desaparecido las bandas a 948 y 1482 cm^{-1} que se atribuían a la presencia del catión $[\text{NMe}_4]^+$.

El espectro de $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN muestra un singulete ancho a -2.90 ppm, que corresponde al hidrógeno puente y que ha experimentado un ligero desplazamiento respecto al compuesto de partida que aparece a -2.24 ppm. Además, se observa un singulete a 1.54 ppm que integra por 3H y que se asigna al grupo metilo *exoclúster*, mientras que la presencia de anillos aromáticos viene marcada por las señales que aparecen entre 7.65 y 7.98 ppm. La ausencia de la señal a 3.45 ppm corrobora la pérdida del catión.

El espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN ratifica los datos obtenidos en el espectro de protón, con un doblete a 21.85 ppm, con una pequeña constante de acoplamiento ($^3J_{\text{CP}}=5.13 \text{ Hz}$), debido al metilo del clúster y señales en la zona aromática, entre 124 y 136 ppm, que confirma la presencia de los anillos aromáticos.

El espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN exhibe una única señal a 28.35 ppm que reafirma la formación de un nuevo compuesto, ya que, el desplazamiento químico del átomo de fósforo ha experimentado una variación hacia campo más bajo respecto al valor encontrado en su precursor $[\text{NMe}_4][\text{nMePPh}]$ que aparece a 12.27 ppm.

Se han registrado los espectros de HETCOR $^{11}\text{B}/^1\text{H}$ y COSY $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}/^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ 2D-RMN. Estos confirman que se trata de una especie diferente. En el espectro HETCOR $^{11}\text{B}/^1\text{H}$, representado en la figura IV.19 se advierte la correlación entre el hidrógeno puente, B-H-B, y el B(10) nombrado por h en el espectro de boro, no se observan las correlaciones de este hidrógeno con los B(9) y B(11), por lo que no podemos efectuar su asignación.

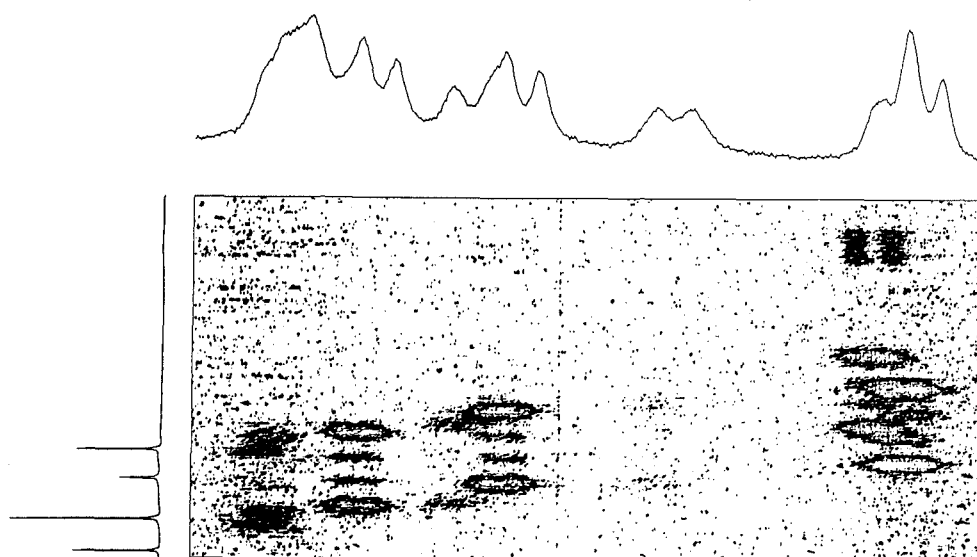


Figura IV.19. Espectro HETCOR $^{11}\text{B}/^1\text{H}$ 2D-RMN del compuesto $[\text{nMePI}(\text{Ph})]$.

En la figura IV.20 tenemos el espectro COSY $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-}^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ del compuesto. En este espectro podemos asignar dos señales: la señal **h** correspondiente al B(10) y la señal **i** al B(1). Si observamos, la señal **i** presenta los picos cruzados (**d,i**), (**e,i**), (**f,i**) y (**g,i**), mientras que los picos cruzados relacionados con **h** son: (**b,h**), (**d,h**) y (**f,h**). Sabemos que por la estructura los únicos átomos de boro conectados simultáneamente a B(1) y B(10) son los átomos de B(5) y B(6), por tanto, las señales **d** y **f**, relacionadas con **i** y **h**, son los mencionados átomos de boro. De esto se deduce, además, que la señal **b** ha de pertenecer a los átomos de B(9) ó B(11). Por otro lado, vemos que las señales **d** y **f** se correlacionan con **e** y **g** mediante los picos cruzados (**d,e**), (**f,e**), (**d,g**) y (**f,g**), por lo que las citadas señales se atribuyen a los átomos de B(2) y B(4). La señal **c** que no muestra correlaciones apreciables en el espectro se asigna al B(3) y, finalmente, la señal **a** relacionada con **e** y **f**, corresponderá al átomo de B(9) ó B(11). Las asignaciones serán las siguientes:

a =B(9 ó 11)	c =B(3)	e =B(2 ó 4)	g =B(2 ó 4)	i =B(1)
b =B(9 ó 11)	d =B(2 ó 4)	f =B(5 ó 6)	h =B(10)	

Algunas de estas asignaciones recuerdan a las efectuadas en el espectro COSY $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}/^1\text{H}\{^1\text{H}\}$ 2D-RMN del compuesto nMePEtH, lo que podría indicar de alguna manera que ciertamente se ha formado una especie semejante a dicho compuesto.

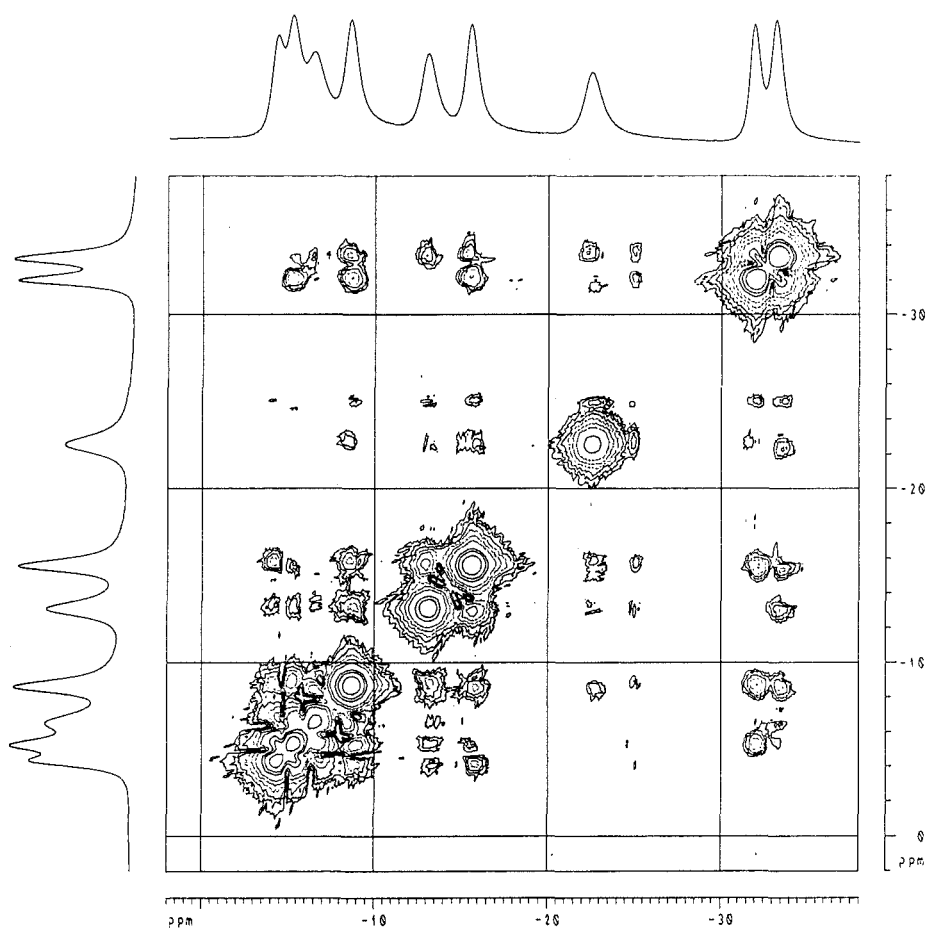


Figura IV.20. Espectro COSY $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}/^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ 2D-RMN del compuesto $[\text{nMePI}(\text{Ph})]$.

6. Discusión general de ligandos nido-monofosfinocarboranos.

Los resultados obtenidos, en nuestro grupo de investigación, sobre la influencia que ejercían elementos ricos en electrones, como azufre, directamente enlazados a los átomos de carbono del clúster, condujeron a la conclusión de que estos átomos actuaban como puentes favoreciendo la degradación parcial⁴ del clúster. Sin embargo, los estudios realizados para el caso de compuestos que poseen dos átomos de fósforo unidos exoclúster pusieron de manifiesto la dificultad de degradación del precursor *closo* y del aislamiento de la especie nido formada³¹, por lo que fue necesario desarrollar un método alternativo para llevar a cabo la degradación parcial del clúster basado en la complejación en medio etanólico del ligando *closo*-difosfinocarborano.¹¹

IV. DEGRADACIÓN.

Para aumentar los conocimientos sobre la influencia de elementos ricos en electrones enlazados directamente a átomos de carbono del clúster, se han preparado los distintos *closo*-monofosfinocarboranos que se recogen en este trabajo. Se ha estudiado su comportamiento frente a la reacción de degradación parcial ya conocida y se ha observado la labilidad del enlace $C_{\text{clúster}}-P$ en comparación con el enlace $C_{\text{clúster}}-S$. Ésto conlleva a que la aplicación de métodos convencionales de degradación parcial actúen drásticamente ocasionando, además de la degradación de la caja, la ruptura de tal enlace. Por otro lado, si bien la utilización del método de degradación parcial por complejación para los compuestos *closo*-difosfinocarboranos condujo a resultados satisfactorios*, con nuestros ligandos *closo*-monofosfinocarboranos este método es completamente ineficaz, ya que, la reacción no tiene lugar.

A causa de los efectos negativos obtenidos al aplicar los métodos conocidos a la degradación parcial de nuestras fosfinas, fue imprescindible elaborar nuestros propios procedimientos de decapitación con el objeto de conseguir y aislar las especies *nido*-monofosfinocarboranos de la manera más eficaz y que condujeran al mayor rendimiento y pureza del producto.

En base a ello, se elaboraron una serie de ensayos previos a los que fueron sometidos algunos de nuestros ligandos *closo*-monofosfinocarboranos, con el propósito de estudiar el comportamiento de éstos bajo unas determinadas condiciones de degradación.

De los resultados recogidos en la tabla IV.1, se deduce que el método A de degradación parcial es efectivo para estos ligandos, ya que, se puede conseguir la degradación del clúster manteniendo en una proporción muy alta la unión $C_{\text{clúster}}-P$. Se puede considerar como un método general de degradación destacando como conclusión principal, la mayor facilidad de degradación de las fosfinas con grupos arílicos frente a las que poseen grupos alquílicos.

De los resultados obtenidos al aplicar el método podemos destacar que, en general, es adecuado para degradar la mayoría de nuestros ligandos *closo*. No obstante, existen algunas diferencias respecto al método A. Si se comparan los resultados de las dos tablas, se aprecia que el método B de degradación es menos respetuoso con el enlace $C_{\text{clúster}}-P$ para el caso de fosfinas con grupos aromáticos, obteniéndose mayor porcentaje de especie *nido* en la que ha tenido lugar la ruptura de éste. Por otro lado, este método es más efectivo para la degradación de fosfinas con grupos alquílicos, ya que, el porcentaje de especie *closo* que queda sin reaccionar es menor. Como conclusión general se puede deducir, que ambos métodos son adecuados para la decapitación de los *closo*-monofosfinocarboranos. No obstante, el método A es el mejor para la degradación parcial de los *closo*-diarilfosfinocarboranos, mientras que, el método B es el más efectivo para la degradación

*Esta reacción da lugar simultáneamente, a la degradación del clúster de carborano y a la formación del complejo deseado.

parcial de los *closo*-dialquilfosfinocarboranos.

Siguiendo la tendencia a la degradación de cada tipo de compuesto estos procedimientos se han extrapolado al resto de los ligandos, si bien, su aplicación no ha sido exacta, sino que se han efectuado determinadas modificaciones para mejorar el rendimiento.

Parece evidente, que son los ligandos difenilfosfinocarboranos los que se degradan mejor, produciéndose la especie *nido* que cabría esperar en rendimiento cuantitativo. La explicación debe residir en las diferentes propiedades electrónicas y de basicidad de tales grupos. Éstos son capaces de deslocalizar mejor la carga negativa generada en el clúster *nido*, reforzando los enlaces $C_{\text{clúster}}-P$ y estabilizando, por ello, la molécula en gran medida. En el caso de los dialquilfosfinocarboranos en los que no es posible deslocalizar la carga en los grupos etilos e isopropilos, la reacción de degradación se ve más impedida y acompañada, bajo determinadas condiciones, de la formación de zwitteriones.

El compuesto, cuyo comportamiento presenta una diferencia más destacable, es el *closo*-monofosfitocarborano. Cuando se intenta degradar el compuesto $cMeP(OEt)$ se produce la degradación parcial del clúster y se mantiene el enlace $C_{\text{clúster}}-P$ variando la coordinación alrededor del átomo de fósforo. Durante el proceso de degradación se han eliminado los grupos etoxi generándose un grupo $-(O)PH$. La formación de este nuevo compuesto se ratifica por espectroscopía de IR y RMN. Para poder explicar, de alguna forma, la reacción que ha tenido lugar se ha propuesto un mecanismo similar a la reacción de Michaelis-Arbusov³³, este mecanismo se ilustra en la figura IV.21.

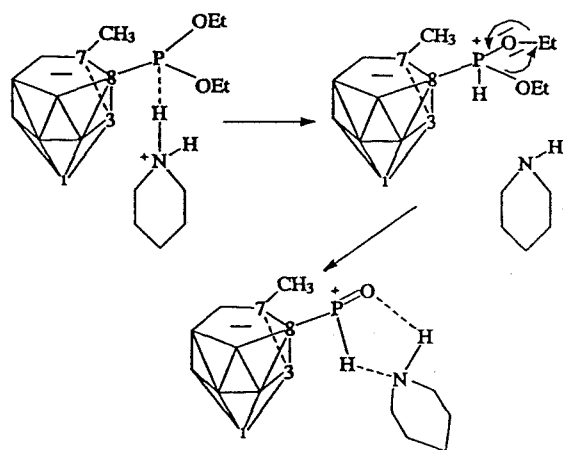


Figura IV.21. Mecanismo propuesto para la formación de la especie *nMePOH*.

La tendencia de estas especies *nido* a formar un zwitterión ya se había encontrado, anteriormente, en otros trabajos realizados en nuestro grupo de investigación²⁸ lo que conduce a pensar que estas moléculas tienden a compensar intramolecularmente la carga negativa que

IV. DEGRADACIÓN.

se origina tras la decapitación del clúster, si existe un camino viable para hacerlo.

Al igual que en el caso de las especies *closo*, ha sido la resonancia magnética nuclear de ^{31}P una de las técnicas más utilizada para la caracterización de las correspondientes especies *nido*. Esta técnica nos da información sobre la naturaleza de la fosfina, el desplazamiento químico del átomo de fósforo y los posibles acoplamientos del átomo de fósforo con otros núcleos que posean espín nuclear, ^1H y ^{11}B .

Los desplazamientos químicos de los átomos de fósforo ($\delta^{31}\text{P}$) de las especies *nido*, generadas tras la degradación parcial, junto a los correspondientes precursores *closo*-monofosfinocarboranos, se han recogido en la tabla IV.10.

<i>Nido</i>	$\delta^{31}\text{P}(\text{ppm})$	<i>Closo</i>	$\delta^{31}\text{P}(\text{ppm})$	$\Delta (\delta^{31}\text{P})$
$[\text{nMePEt}]^-$	-8.29	cMePEt	5.37	-13.66
$[\text{nPhPEt}]^-$	-5.43	cPhPEt	9.93	-15.36
$[\text{nMeP}^i\text{Pr}]^-$	15.73	cMeP ⁱ Pr	33.82	-18.09
$[\text{nPhP}^i\text{Pr}]^-$	16.86	cPhP ⁱ Pr	38.50	-20.64
$[\text{nMePPh}]^-$	12.79	cMePPh	10.97	+1.82
$[\text{nHPPh}]^-$	19.53	cHPPh	25.58	-6.05
$[\text{nPhPPh}]^-$	39.96	cPhPPh	13.40	+26.56
$[(\text{cMe})(\text{nMe})\text{PPh}]^-$	36.95	2(cMe)PPh	29.53	+7.42

Tabla IV.10. Desplazamientos químicos experimentales del átomo de fósforo en los espectros de $^{31}\text{P}\{1\text{H}\}$ -RMN. Variaciones experimentadas de *closo* a *nidos*.

Si observamos los resultados de la tabla anterior, los desplazamientos químicos de los átomos de fósforo de los ligandos *nido*-dialquilfosfinocarboranos han experimentado, en todos los casos, un corrimiento hacia campos más altos. Este hecho podría atribuirse a que el clúster degradado no retira tanta densidad electrónica del átomo de fósforo, como hacía el clúster *closo* y, por tanto, desapantalla menos a dicho átomo. Ésto provoca que los desplazamientos químicos de los átomos de fósforo aparezcan más a la derecha del espectro. Este fenómeno no debe sorprendernos si tenemos en cuenta que el clúster *closo*-*o*-carborano presenta carácter electroatrayente respecto a los sustituyentes unidos a los átomos de carbono del clúster³⁴, mientras que su derivado *nido*-*o*-carborano muestra una marcada tendencia electrodadora respecto a dichos sustituyentes.³⁵ Mientras que, si observamos los desplazamientos de los átomos de fósforo de los ligandos *nido*-difenílfosfinocarborano, vemos que éstos han experimentado un corrimiento hacia campo más bajo, a excepción del derivado de *o*-carborano. Éste hecho podría atribuirse a una mayor deslocalización de carga por la

presencia de los anillos aromáticos en la molécula.

Se ha intentado hacer un estudio sobre el desplazamiento químico de estos *nido*-monofosfinocarboranos semejante al realizado para las especies *closo*. Se ha aplicado la ecuación de Grim y col.³⁶ (1), válida para fosfinas terciarias, a nuestros *nido*-monofosfinocarboranos, haciendo uso de las aportaciones que corresponden a los grupos R unidos al átomo de fósforo de estas especies y se ha calculado la contribución del clúster degradado ($\sigma^{\text{P}}_{\text{clúster nido}}$). Estos valores quedan recogidos en la tabla IV.11. Se observa una aportación diferente dependiendo de la naturaleza alifática ó arflica del grupo R enlazado al átomo de fósforo.

$$\delta = -62 + \sum_{n=1}^3 \sigma_n^{\text{P}}$$

No obstante, podemos asegurar que la ecuación (1) es válida sólo para fosfinas terciarias neutras y no es aplicable a las nuevas monofosfinas aniónicas sintetizadas en esta memoria.

Compuestos	R	σ_{R}	$\sigma^{\text{P}}_{\text{clúster nido}}$
[NBu ₄][nMePEt]	CH ₂ CH ₃	14	25.71
[NMe ₄][nMePPh]	C ₆ H ₅	18	38.79
[NMe ₄][(cMe)(nMe)PPh]	C ₆ H ₅	18	42.25
[NBu ₄][nMeP ⁱ Pr]	CH(CH ₃) ₂	27	23.73
[NBu ₄][nPhPEt]	CH ₂ CH ₃	14	28.57
[NBu ₄][nPhP ⁱ Pr]	CH(CH ₃) ₂	27	24.86
[NBu ₄][nPhPPh]	C ₆ H ₅	18	65.96

Tabla IV.11. Valores calculados de la contribución del clúster degradado, $\sigma^{\text{P}}_{\text{clúster nido}}$, al desplazamiento químico del fósforo, obtenidos a partir de la ecuación (1).

Se ha mostrado de forma adicional una representación gráfica de los desplazamientos químicos del átomo de fósforo en los espectros de ³¹P{¹H}-RMN de las distintas especies *nido*, se ilustra en la figura IV.22.

IV. DEGRADACIÓN.

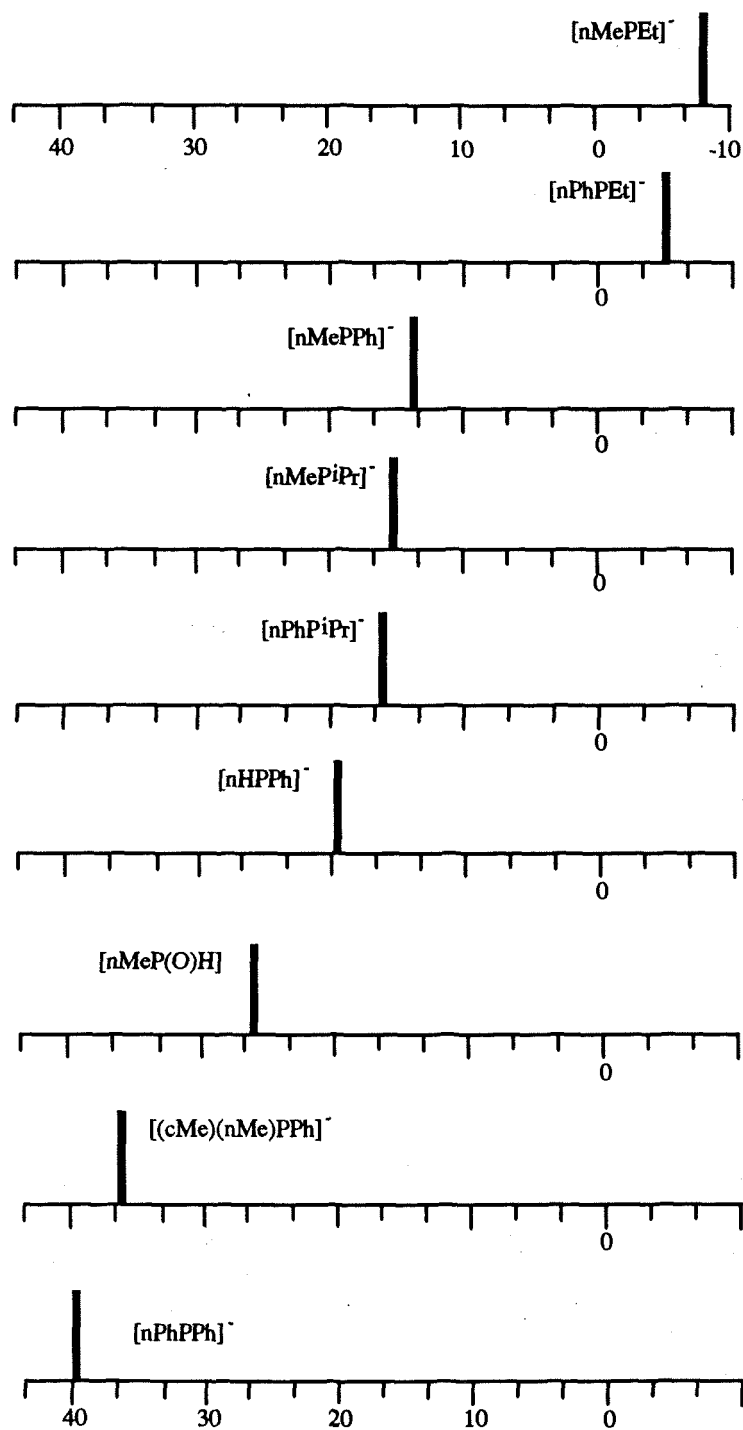


Figura IV.22. Representación gráfica de los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN de los nido-monofosfinocarboranos.

La caracterización de estos compuestos se ha seguido, también, por resonancia magnética nuclear de ^1H . Se ha observado que en todos los casos se ha producido un desplazamiento de la resonancia del grupo metilo unido *exoclúster* hacia campo más alto respecto a la correspondiente del precursor *closo*. En la tabla IV.12 se recopila el desplazamiento químico de los protones del grupo metilo de los *closo*-monofosfinocarboranos derivados del metil-*o*-carborano y de sus correspondientes *nido*-monofosfinocarboranos, a fin de mostrar la variación experimentada. Ésto corrobora lo afirmado anteriormente sobre el efecto dador de electrones que provoca el clúster degradado a los sustituyentes de los carbonos de la caja.

Ligandos <i>closo</i>	δ_{Me} (ppm)	Ligandos <i>nido</i>	δ_{Me} (ppm)
cMeP(OEt)	2.06	nMeP(O)H	1.41
cMePEt	2.09	[nMePEt] $^-$	1.68
cMeP i Pr	2.10	[nMeP i Pr] $^-$	1.67
cMePPh	2.20	[nMePPh] $^-$	1.61
2(cMe)PPh	2.18	[(cMe)(nMe)PPh] $^-$	1.90

Tabla. IV.12. Desplazamiento químico de los protones del metilo del clúster, δ_{Me} en los espectros de ^1H -RMN.

En cuanto al estudio realizado de los espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN, hay que tener en cuenta que en estos ligandos *nido* no existe ningún elemento de simetría en la molécula, por lo que, cabe esperar que cada átomo de boro resuene a campo diferente. Los espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN de los ligandos *nido*-monofosfinocarboranos derivados del metil-*o*-carborano (figura IV.24) y del fenil-*o*-carborano (figura IV.25) presentan una cierta semejanza con los espectros correspondientes a los aniones $[\text{7-Me-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^-$ y $[\text{7-Ph-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^-$, respectivamente. Los desplazamientos de determinadas señales podrían ser debidos a la influencia que deben ejercer los diferentes sustituyentes del átomo de fósforo sobre los átomos de boro. No ocurre lo mismo con la especie *nido* derivada del *o*-carborano (figura IV.23), donde uno de los átomos de hidrógeno unido a un átomo de carbono se ha sustituido por un grupo -PPh $_2$, rompiendo la simetría del clúster e incrementando el número de señales respecto al espectro del compuesto $[\text{7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]^-$.

El intervalo en que resuenan los átomos de boro de las especies *nido* está comprendido entre 0 y -40 ppm. Si fijamos la atención en la zona de campo más alto, entre -30 y -40 ppm, observamos que las dos señales que siempre se destacan en este intervalo son las que se atribuyen, de campo bajo a campo alto, al B(1) y al B(10), respectivamente. La asignación del B(10) es muy clara, pues dicho átomo sufre, además del acoplamiento con su

IV. DEGRADACIÓN.

hidrógeno terminal, un pequeño acoplamiento adicional con el hidrógeno del puente B-H-B, localizado mayoritariamente sobre él. Debido al pequeño valor de la constante de acoplamiento B-H_{terminal}, el único resultado visible es el aspecto característico, más redondeado, que esta señal presenta. Los espectros se han registrado en diferentes disolventes y se ha comprobado que la posición de las señales no es cuantitativamente sensible al disolvente empleado apreciándose diferencias del orden de 1-2 ppm.

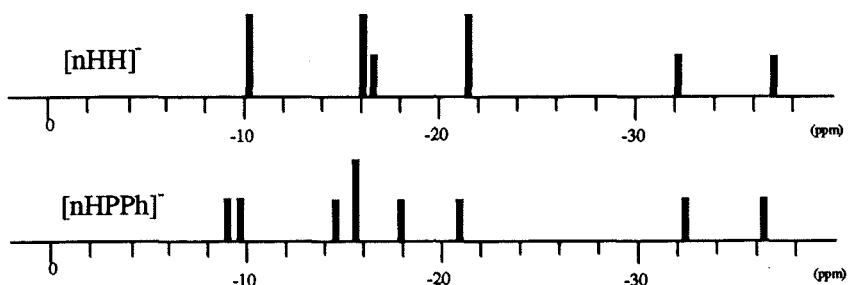


Figura IV.23. Representación de los espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN de $[7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]^-$ y de su derivado con fósforo.

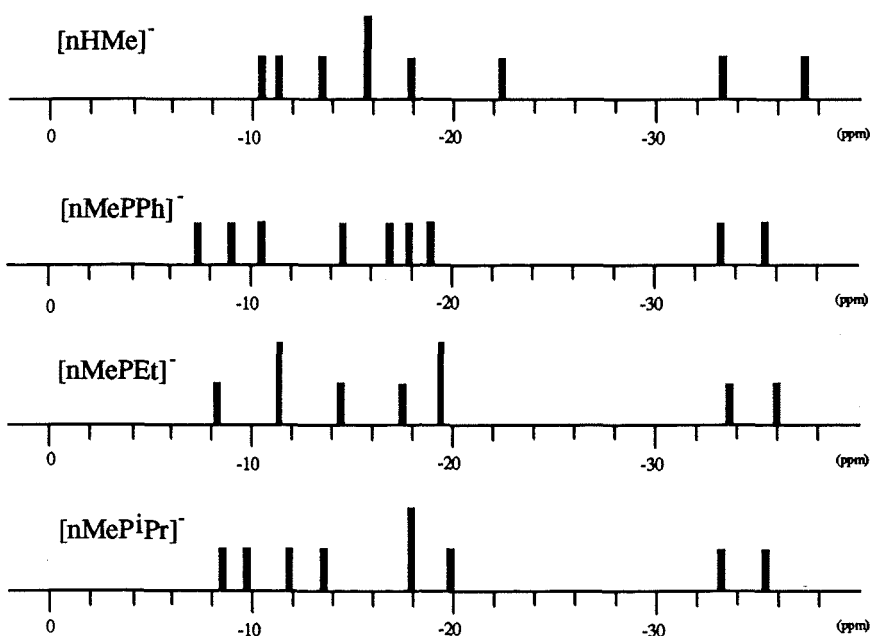


Figura IV.24. Espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN del $[7\text{-CH}_3\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^-$ y sus correspondientes derivados nido-monofosfinocarboranos.

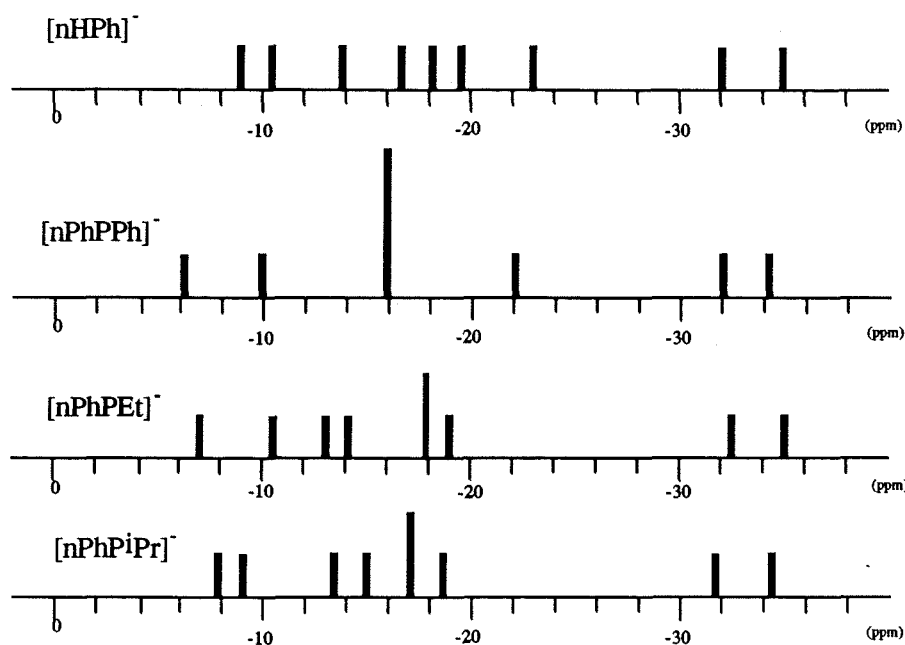


Figura IV.25. Espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN del $[7\text{-C}_6\text{H}_5\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^-$ y sus correspondientes derivados *nido*-monofosfinocarboranos.

A diferencia de los ligandos *closo*-monofosfinocarboranos sus derivados *nido* correspondientes son menos estables en estado sólido y extremadamente inestable en disolución donde el átomo de P(III) se oxida a P(V) dando, bien el óxido del compuesto, o reaccionando con los protones del medio para dar lugar a un grupo fosfonio donde el átomo de fósforo lleva una carga positiva. Los ligandos que mayor predisposición tienen para experimentar estas reacciones han sido los derivados de fenil-*o*-carborano. Si bien, la estabilidad de los compuestos *closo* se atribuye, entre otros factores, al carácter electroceptor³⁷ que manifiesta el clúster sin degradar sobre los sustituyentes unidos a los átomos de carbono, la notable reactividad de los correspondientes ligandos *nido*-monofosfinocarboranos se achaca, por el contrario, a la marcada tendencia electrodonadora³⁸ que muestra el clúster degradado respecto a los mencionados sustituyentes. El clúster *nido* como sustituyente electrodonador induce una mayor disponibilidad electrónica en el átomo de fósforo, incrementando su $\text{p}K_a$ y provocando una mayor tendencia a captar un protón del medio de reacción. De esta manera, una vez acontecida la degradación parcial del clúster, la avidez del átomo de fósforo a captar protones o a formar óxidos es mucho más alta, siendo su máximo exponente los dialquilfosfino derivados del fenil-*o*-carborano.

IV. DEGRADACIÓN.

Hemos visto que la formación de zwitteriones en derivados dialquilfosfinocarboranos es el camino más adecuado para buscar la electroneutralidad intramolecular, generándose una carga positiva en el átomo de fósforo. Esta situación no debería ser inesperada, conocida, por una parte, la tendencia a formar zwitteriones de los exoditiocarboranos y exodifosfinocarboranos, y por otra la mayor basicidad de las alquilfosfinas junto con el carácter electrodonador del clúster degradado.

La prueba de la formación de un enlace P-H en la degradación de ligandos *closo*-monofosfinocarboranos se encuentra, fundamentalmente, en los espectros de ^1H y ^{31}P RMN por la revelación de dobletes con altos valores en las constantes de acoplamiento, $^1J_{\text{PH}}$, tal y como queda recogido en la tabla IV.13.

Ligandos	$\delta^1\text{H}(\text{ppm})$	$\delta^{31}\text{P}(\text{ppm})$	$^1J_{\text{PH}}$
[nPhPEtH] ⁻	5.44	24.50	476
[nPhP ⁱ PrH] ⁻	5.08	36.20	459
[nMeP ⁱ PrH] ⁻	5.46	37.03	444
[nPhPPh] ⁻	7.25	15.74	507

Tabla IV.13. Desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento en los espectros de ^1H y ^{31}P -RMN correspondientes a los átomos del enlace P-H.

7. Bibliografía.

1. R. A. Wiesboeck y M. F. Hawthorne. *J. Am. Chem. Soc.* 1964, 86, 1642.
2. a) P. M. Garret, F. N. Tebbe, M. F. Hawthorne. *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, 86, 5016. b) M. F. Hawthorne, D. C. Young, P. M. Garret, D. A. Owen, S. G. Schwerin, F. N. Tebbe, P. M. Wegner. *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, 90, 862.
3. a) L. I. Zakharkin y V. N. Kalinin. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1965, 579. b) L. I. Zakharkin y V. N. Kalinin. *Tetrahedron Lett.* 1965, 407.
4. a) F. Teixidor, R. W. Rudolph, C. Viñas, W. M. Butler. *Inorg. Chem.*, 1986, 25 (24), 4369. b) F. Teixidor, C. Viñas, J. Rius, C. Miravittles, J. Casabó. *Inorg. Chem.*, 1990, 29 (1), 149.4. c) R. Kivekäs, R. Sillanpää, F. Teixidor, C. Viñas, E. Sanchez. *Acta Chem. Scand.*, 1994, 48(2), 113.
5. 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.
6. W. E. Hill, W. Levason, C. A. McAuliffe. *Inorg. Chem.* 1974, 13,244.
7. S. Al-Baker, W. E. Hill, C. A. McAuliffe. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1987, 1387.
8. L. I. Zakharkin, A. V. Kazantsev, M. G. Meiramov. *Zh. Obshch. Khim.* 1984, 57, 1536.

9. G. Contreras, L. M. Silva-Triviño, M. E. Solís. *Inorg. Chim. Acta*, 1986, 114, 51.
10. W. E. Hill, B. G. Rackley, L. M. Silva-Triviño. *Inorg. Chim. Acta*, 1983, 75, 51.
11. F. Teixidor, C. Viñas, M. Abad, M. López y J. Casabó. *Organometallics*, 1993, 12, 3766.
12. H. R. Allcock, A. G. Scopelianos, R.R. Whittle y N. M. Tollefson. *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 1316.
13. L. A. Leites. *Chem. Rev.*, 1992, 92, 279.
14. 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.
15. E. C. Mousecroft. "Boranes and Metalboranes Structure, Bonding and Reactivity".
16. a) J. R. Van Wazer, J. H. Letcher, V. Mark, C. H. Dugan, M. M. Crutchfield. "Topics in Phosphorus Chemistry". M. Grayson, E. J. Griffith (Eds.), Interscience: New York, 1968, Vol. 5. b) D. C. Gorenstein. "Phosphorus-31 NMR. Principles and Applications". Academic Press: Orlando, 1984. c) J. G. Verkade, L. D. Quinn. "Phosphorus-31 NMR. Spectroscopy in Stereochemical Analysis". VCH Publishers: Florida, 1987.
17. Tesis doctoral de D. A. M. Romerosa. *Universitat Autònoma de Barcelona*, 1992.
18. F. Teixidor, C. Viñas, R. W. Rudolph. *Inorg. Chem.*, 1986, 25, 3339.
19. S. Hermancek. *Chem. Rev.*, 1992, 92, 337.
20. a) M. Bown, J. Plešek, K. Base, B. Stibr. *Mag. Reson. Chem.*, 1989, 27, 947. b) X. L. R. Fontaine, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, K. Nestor, M. Thorton-Pett. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 1990, 681. c) G. G. Hlatky, R. R. Eckman, H. W. Turner. *Organometallics*, 1992, 11, 1413. d) R. Uhrhammer, Y. X. Su, D. C. Swenson, R. F. Jordan. *Inorg. Chem.*, 1994, 33, 4398.
21. F. Teixidor, C. Viñas, M. Mar Abad, R. Núñez, R. Kivekäs y R. Sillanpää. *J. Organomet. Chem.*, 1995, 503, 193.
22. a) K. Moedritzer, L. Maier; C. D. Groesweghe. *J. Chem. Eng. Data*, 1962, 7, 307. b) L. D. Quin, C. E. Roser. *J. Org. Chem.*, 1962, 7, 307. c) J. E. Lancaster: "American Cyanamid Company".
23. "Organic Phosphorus Compounds", D. M. Kosolapoff, L. Maier (Eds.), Wiley-Interscience: New York, 1972-1974.
24. R. F. Hudson. "Structure and Mechanism in Organophosphorus Chemistry", Academic Press: London, 1965, pp. 8-83.
25. Rahman et. col. *Organometallics*, 1989, 8,1.
26. a) W. A. Henderson, C. A. Streuli. *J. Am. chem. Soc.*, 1960, 82, 5791. b) M. I. Kabachnik, T. A. Mastryukova. *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)*, 1969, 38, 795. c) W. H. Thompson, C. T. Sears. *Inorg. Chem.*, 1977, 16, 769.
27. a) R. G. Goel, T. Allman. *Can. J. Chem.*, 1982, 60, 716. b) M. Wada, S. Higashizaki, A. Tsuboi. *J. Chem. Res. (S)*, 1985, 38.
28. R. Kivekäs, R. Silanpää, F. Teixidor, J. A. Ayllón, C. Viñas. *Acta Chem. Scand.*, 1994, 48, 117.

IV. DEGRADACIÓN.

29. T. L. Venable, W. C. Huton, R. N. Grimes. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 29.
30. Tesis doctoral de Dña. M. Mar Abad. *Universitat Autònoma de Barcelon*, 1995.
31. a) R. H. Park, R. R. Kane, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne. *Inorg. Chem.*, 1994, 33, 5355.
b) Z. Z. Wei Jiang, A. A. Zinn, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne. *Inorg. chem.*, 1995, 8, 2095.
32. a) A. J. Kirby, S. G. Warren. "*The Organic Chemistry of Phosphorus*", Elsevier: Amsterdam, 1967, p.18. b) B. J. Ivanov, V. F. Zheltukhin. *Russ. Chem. Rev.*, 1970, 39, 358.
33. A. K. Bhattacharya y G. Thyagarajan. *Chem. Rev.*, 1981, 81, 415.
34. V. I. Bregadze. *Chem. Rev.*, 1992, 92, 209.
35. L. A. Leites. *Chem. Rev.*, 1992, 92, 312.
36. E. Fluck, J. Lorenz. *Z. Naturforsch.*, 1967, 22B, 1095.

Complejación



CAPÍTULO V. COMPLEJACIÓN.

Introducción.

La experiencia del grupo de investigación, donde se ha llevado a cabo esta tesis, sobre la reactividad de los ligandos *nido*: *exo*-ditiocarboranos, *exo*-monotiocarboranos y *exo*-difosfinocarboranos frente a complejos de metales de transición demostró que además de interacciones azufre-metal y fósforo-metal, se producían interacciones tipo enlace agóstico B-H→M. Los ligandos *nido*-monotioéteres¹ derivados de carboranos actúan como tridentados cuando se encuentran coordinados al Ru(II) y bidentados cuando se coordinan a Rh(I) o Pd(II). Esta coordinación tiene lugar a través del grupo tioéter y los átomos de B(2) y B(11) mediante dos enlaces agósticos B-H→M. Este comportamiento de bi o tridentidad, también había sido observado en compuestos ditioéteres² en cuyo caso la coordinación tenía lugar por los dos átomos de azufre, para Rh(I) y Pd(II), y por estos dos átomos y un vértice BH para formar enlace agóstico B(3)-H→M en reacciones con Ru(II). Consecuentemente, la existencia de uno o dos átomos de azufre no modifica la capacidad coordinante de estos ligandos, si bien modifica la naturaleza y el número de grupos BH que se activan. Además la especie *nido*-monotioéter ofrece la posibilidad de ser separada en enantiómeros y por tanto ser usada como ligando aniónico quirál tricoordinado (S, B(2)H, B(11)H) o dicoordinado (S, B(11)H) en catálisis asimétrica. Debido al papel que juegan las fosfinas en catálisis se han sintetizado las diaril- y dialquilfosfinas equivalentes al monotioéter, que nos permitirán realizar un estudio comparativo sobre la capacidad de coordinación de derivados de monotioéter frente a derivados de monofosfinas.

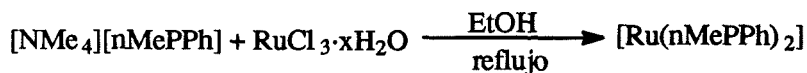
1. Complejos de rutenio.

La química del rutenio y sus complejos juega un papel muy importante en campos tales como reacciones catalíticas³ de síntesis de compuestos orgánicos o, más recientemente en la búsqueda de conductores orgánicos⁴ para ser utilizados en circuitos electrónicos. En tales aplicaciones se requieren moléculas estables y duraderas además de contener las propiedades específicas deseadas. Ligandos que contienen fósforo, nitrógeno o azufre forman parte, usualmente, en esos complejos para cumplir tales requisitos. Desde el descubrimiento de los carboranos, la química del boro ha proporcionado nuevos y versátiles clústeres que pueden coordinarse a metales de transición, dando complejos que son de gran interés en las aplicaciones mencionadas anteriormente.

V. COMPLEJACIÓN.

1.1. Complejos de rutenio que incorporan dos clústeres de carborano. Síntesis y caracterización de *cis*- y *trans*-[Ru(*n*MePPh)₂]

La reacción del ligando [NMe₄][*n*MePPh] con RuCl₃·*x*H₂O en relación molar 2:1 en etanol o metanol produce cristales de color rojo, en muy pequeño rendimiento, cuya estequiometría responde a la fórmula [Ru(*n*MePPh)₂], tal como ilustra el esquema V.1.



Esquema V.1. Síntesis de [Ru(*n*MePPh)₂] a partir de RuCl₃·*x*H₂O.

El bajo rendimiento de esta reacción se atribuye al consumo parcial de ligando fosfina en la reducción de Ru(III) a Ru(II).

En el espectro de infrarrojo de este compuesto se observan bandas intensas entre 2551 y 2530 cm⁻¹, correspondiente a la frecuencia de vibración del enlace B-H, junto a bandas asociadas a fenilfosfinas y una absorción adicional de escasa intensidad a 2101 cm⁻¹ que podría atribuirse a enlaces del tipo B-H→Ru, pero que también podría deberse al enlace B-H-B⁵, no obstante, dado que en los ligandos *nido* estudiados en el capítulo anterior no se observaba dicha banda, ésta debe asignarse a interacciones agósticas B-H→Ru.

El espectro de ¹H-RMN revela señales amplias en la zona negativa centradas a -11.20 y -10.32 ppm (fig. V.1) que se asignan a dos tipos diferentes de enlaces agósticos B-H→Ru. El resto de hidrógenos unidos a átomos de boro resuenan en el intervalo 2.3-0.1 ppm dando señales muy amplias y una señal a -2.73 ppm que se asigna al hidrógeno puente B-H-B. Una serie de multipletes situados entre 7.20 y 7.60 ppm indican la presencia de anillos aromáticos en la molécula. Cabe destacar la existencia de un único singulete a 1.51 ppm atribuido al CH₃ *exoclúster* que sugiere que las dos cajas de carborano son equivalentes.

El espectro de ³¹P{¹H}-RMN, registrado en cloroformo deuterado, también presenta un único singulete a 22.93 ppm que corrobora, por su parte, la pureza isomérica del



Figura V.1

compuesto así como de la simetría de la molécula. Por último, la espectroscopía de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN confirma nuestra sospecha, ya que muestra una distribución de señales propia de un clúster degradado y contiene 8 resonancias de áreas relativas 1:2:1:1:1:1:1:1 (figura V.2). La variación respecto al ligando libre, del espectro de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN, indica la formación de un compuesto diferente.

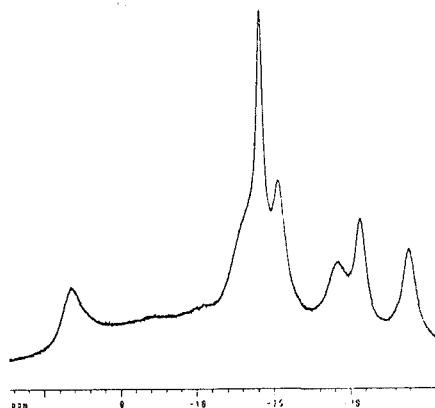
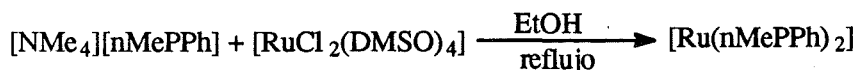


Figura V.2. Espectro de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN de $[\text{Ru}(\text{nMePPh})_2]$.

Tanto los resultados espectroscópicos como el análisis elemental sugieren un complejo de Ru con una relación estequiométrica en la que hay dos clústeres de ligando por cada átomo metálico. Esta estequiometría, la ausencia $[\text{NMe}_4]^+$ en el espectro de IR y de ^1H -RMN, así como la predisposición del Ru(II) a la coordinación octaédrica, hacen suponer que el ligando $(\text{nMePPh})^-$ se encuentra tricoordinado en el complejo. En nuestro caso, las tres posiciones de coordinación podrían producirse a través de la unidad *exoclúster* $-\text{PPh}_2$ y dos de los vértices B-H de la caja de carborano. Observando la geometría del clúster *nido* estos dos vértices B-H podrían ser los B(11) y B(2) ó los B(2) y B(3). Es más fácil activar los hidrógenos *exoclúster* enlazados a un átomo de boro de la cara abierta, que de la segunda cara, por lo tanto se cree que los vértices que participan en la coordinación al rutenio son los B(11) y B(2).

El bajo rendimiento obtenido en la obtención del complejo anterior nos condujo a llevar a cabo la síntesis utilizando otro procedimiento que consiste en hacer reaccionar el ligando $[\text{NMe}_4][\text{nMePPh}]$ con el complejo de Ru(II) de partida $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$, en relación 1:1 ó 2:1 en etanol (esquema V.2). Estas reacciones conducen a la obtención de un sólido naranja.



Esquema V.2. Síntesis de $[\text{Ru}(\text{nMePPh})_2]$ a partir de $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$.

V. COMPLEJACIÓN.

En el espectro de IR de este nuevo compuesto se aprecia una banda muy dividida entre 2564 y 2544 cm^{-1} , asociada a la frecuencia de vibración, $\nu(\text{B-H})$ y además de las bandas que aparecen entre 1482 y 400 cm^{-1} atribuidas a la presencia de fosfinas en la molécula, se observa una banda de pequeña intensidad* a 2101 cm^{-1} asignada al enlace B-H-Ru. El espectro de ^1H -RMN muestra dos singuletes de igual área en la región de protones alifáticos, uno a 1.51 ppm y otro a 1.23 ppm. El primer pico a 1.51 ppm coincide con la señal encontrada en el complejo anterior, obtenido a partir de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, por lo que la señal a 1.23 ppm podría corresponder a un grupo metilo de un nuevo isómero del mismo compuesto. En la zona del espectro correspondiente a campo alto, se observan las resonancias encontradas anteriormente a -11.20 y -10.32 ppm, y otras dos nuevas resonancias a -5.55 ppm y -10.70 ppm que se atribuyen a los enlaces agósticos B-H-Ru del nuevo compuesto.

El espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN revela dos señales a 22.93 y 36.53 ppm, coincidiendo la primera de ellas con la posición del isómero obtenido de la reacción con $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. El espectro de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN presenta, además de las absorciones correspondientes al isómero anterior, otras muchas algunas de ellas solapadas a las primeras.

Según la estequiometría propuesta para estos compuestos, existen varios isómeros compatibles con ésta que son el resultado de cambiar las disposiciones de las unidades PPh_2 , B(2)H y B(11)H, de uno de los clústers, entorno al Ru(II) manteniendo el otro clúster inmóvil. En la figura V.3 se han representado los posibles isómeros#. Para hacer una representación clara únicamente se han dibujado los átomos que intervienen y en el caso de que el isómero sea ópticamente activo, sólo se ha mostrado uno de los enantiómeros**.

Aunque tanto los resultados espectroscópicos como los análisis elementales sugieren un complejo de Ru que contiene dos ligandos de $[\text{nMePPh}]^-$ coordinados octaédricamente al átomo metálico, la resolución mediante difracción de rayos-X de los dos compuestos de estequiometría $[\text{Ru}(\text{nMePPh})_2]$ ha dado a conocer su naturaleza y estructura, que tan ambiguas resultaron al principio. Se han obtenido cristales adecuados para el análisis de rayos-X de dos isómeros. El isómero II representado en la figura V.3 se ha obtenido puro a partir de la reacción con $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, mientras que una mezcla de isómeros I y II se han conseguido utilizando el complejo $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$.

*Esta banda coincide con la observada en el complejo anterior.

#Las letras mayúsculas C y A en las ilustraciones indican la posición "clockwise" y "anticlockwise" respectivamente. Para distinguirlas se ha utilizado el protocolo CIP.

**Esta es la situación general para los isómeros de I a V, ya que en ellos cabría esperar isómeros ópticos, pero no para el isómero VI en la figura V.3.

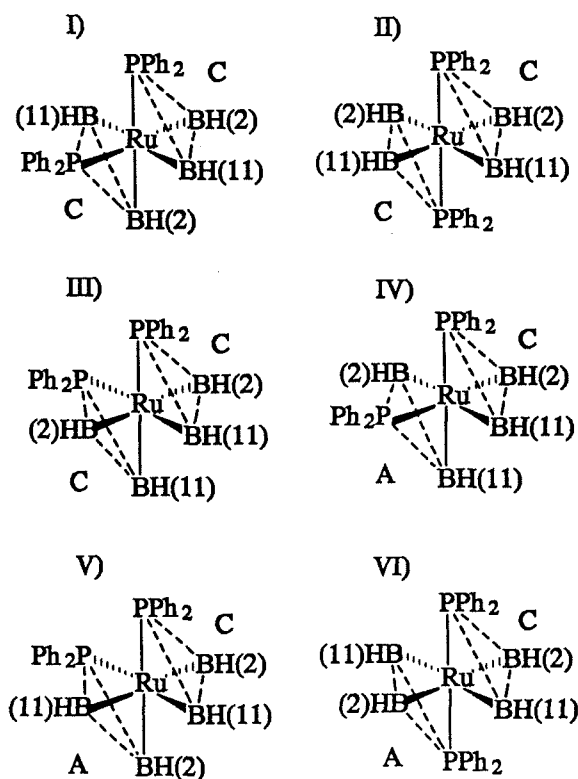


Figura V.3. Isómeros para el compuesto $[Ru(nMePPh)_2]$.

Estructuras cristalinas de los dos isómeros del complejo $[Ru(nMePPh)_2]^6$.

En la figura V.4 se ilustra un dibujo de la estructura del isómero obtenido a partir de $RuCl_3 \cdot xH_2O$. Los datos cristalográficos, los parámetros de posición, las distancias interatómicas y los ángulos quedan recogidos en las tablas 29, 30, 31 y 32 de la parte experimental, respectivamente.

El catión $Ru(II)$ está coordinado octaédricamente a dos clústers de carborano que actúan como ligandos tridentados, y dos moléculas de acetona procedentes de la cristalización ocupan lugares vacíos de la red. Los átomos de fósforo están en posiciones *trans*, y los vértices $B(2)-H$ y $B(11)-H$ se encuentran en posiciones *cis* adoptando el conjunto una simetría molecular C_1 . En el complejo ambos clusters tienen configuración A, o sea anticlockwise. La estructura corresponde al enantiómero correspondiente al isómero II de la figura V.3, sin embargo, como el complejo cristaliza en un grupo espacial centrosimétrico, el cristal contiene una cantidad igual de isómero II y su enantiómero con el ligando en configuración C, o sea clockwise.

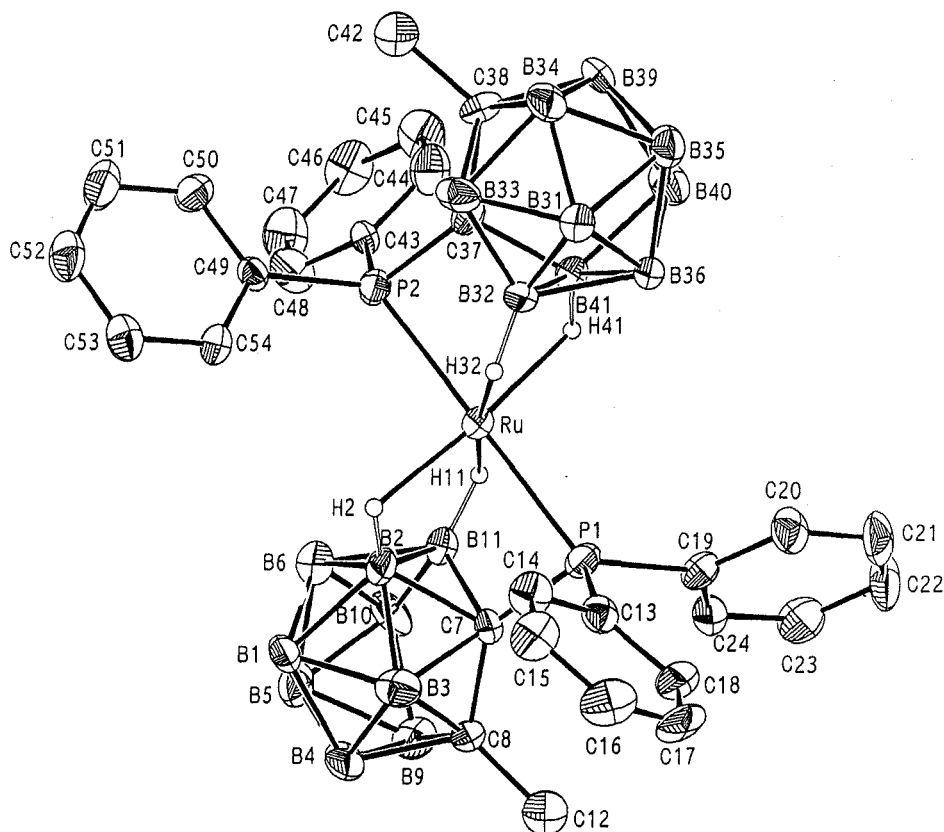


Figura V.4. Estructura cristalina del isómero *trans*-[Ru(*n*MePPh)₂].

La figura V.5 muestra la estructura del otro isómero obtenido a partir de [RuCl₂(DMSO)₄]. Los datos cristalográficos y parámetros de posición se recogen en las tablas 33 y 34, mientras que los ángulos y distancias interatómicas se encuentran en las tablas 35 y 36 de la parte experimental.

La estructura molecular muestra al átomo de Ru(II) coordinado octaédricamente a dos clústeres de carborano que actúan como ligandos tridentados y moléculas de cloroformo ocupan lugares vacíos en la red. Los átomos de fósforo están en posición *cis*, en este caso; las unidades B(2)-H están *trans* a los átomos de fósforo y las unidades B(11)-H están *trans* una respecto a la otra. La simetría de la molécula es C₂ con el Ru sobre el eje. En el complejo ambos ligandos tienen la configuración C (clockwise) y la estructura es equivalente a la del isómero I en la figura V.3, sin embargo, también cristaliza en un grupo espacial centrosimétrico y el cristal contiene una cantidad igual de isómero I y de su enantiómero con los ligandos en configuración A. La posición *trans* de los dos átomos de fósforo en el isómero II ha sugerido el nombrar a éste como *trans*-[Ru(*n*MePPh)₂], mientras que el isómero I se denominará *cis*-[Ru(*n*MePPh)₂] por la posición en *cis* de ambos átomos de fósforo.

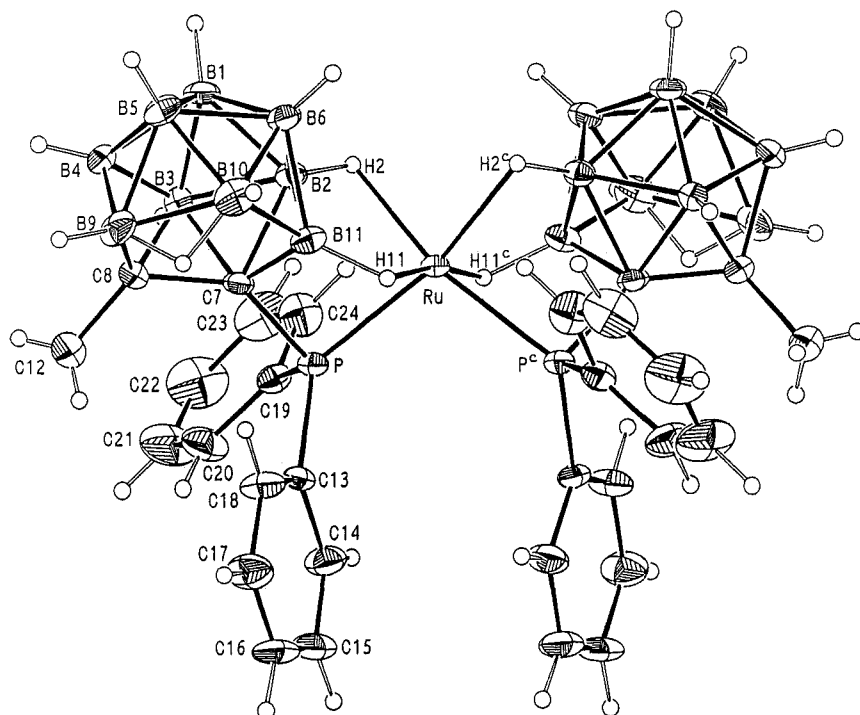


Figura V.5. Estructura cristalina del isómero *cis*-[Ru(*n*MePPh)₂].

La comparación entre las distancias y los ángulos de enlace de los dos complejos isoméricos revela algunas diferencias significativas. En el isómero *trans*-[Ru(*n*MePPh)₂] las distancias Ru-P de 2.373(3) y 2.358(3) Å son claramente más largas que en el *cis*-[Ru(*n*MePPh)₂] de 2.298(2) Å. La distancia Ru-B(2) en el isómero I de 2.436(8) Å es ligeramente más larga que la del otro isómero y que las distancias Ru-B(11) en ambos. En el isómero II, en el que los dos átomos de fósforo están en *trans*, el valor del ángulo P-Ru-P de 177.6(1)° no se desvía mucho de la linealidad. En el isómero I, donde los átomos de fósforo están en disposición *cis*, el ángulo P-Ru-P de 105.33(8)° está considerablemente abierto comparado al ángulo ideal, 90°, de una esfera de coordinación octaédrica. Esta apertura no es de sorprender, teniendo en cuenta la gran diferencia entre las longitudes de enlace Ru-H y Ru-P. Los ángulos alrededor del átomo de fósforo varían desde 83.8(4) a 123(4)° para el complejo *trans*-[Ru(*n*MePPh)₂], y desde 86.7(2) a 121.8(3)° para el otro isómero. En ambas estructuras los valores más pequeños son para los ángulos Ru-P-C(7) de 83.8(3) y 84.9(4)° en el isómero II y 86.7(2)° para el isómero I. Estos valores son mucho más pequeños que en los otros ángulos indicando la tensión angular en los átomos de fósforo causada por la coordinación tridentada de los clústers de carborano.

Discusión.

Mediante la utilización de *nido*-monofosfinocarboranos como única fuente de ligandos para complejos de Ru(II), ha sido posible obtener complejos $[\text{RuP}_2(\text{BH})_4]$. Según se conoce, estas moléculas contienen el mayor número de unidades BH que rodean a un metal. Como ejemplos de moléculas que contienen varias unidades BH coordinadas a metales citaremos $[(\text{CO})_3\text{MnB}_8\text{H}_{13}]^7$, $[(\text{CO})_3\text{MnB}_3\text{H}_8]^8$, $[\text{RuCl}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}\text{R}_2)(\text{PPh}_3)_2]^9$, y $[\text{Zr}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})\text{Cp}(\text{CH}_3)]^{10}$, todas ellos conteniendo tres unidades BH enlazadas al metal. La baja capacidad de enlace de los grupos BH queda probada por la inestabilidad de algunos de estos compuestos. Sin embargo, los dos isómeros del complejo $[\text{Ru}(\text{nMePPh})_2]$ sintetizados en este trabajo son favorablemente estables tanto en estado sólido como en disolución y este hecho queda ratificado, ya que se ha apreciado una extremada coincidencia entre los datos obtenidos en estado sólido, mediante difracción de rayos-X y los adquiridos en disolución, mediante estudios de resonancia magnética nuclear.

La existencia de dichos enlaces ha sido constatada en estado sólido mediante la resolución de dos estructuras cristalinas, correspondientes a dos isómeros diferentes del mismo compuesto, mientras que se evidencian en disolución a través de los espectros de RMN recogidos en la tabla V.1. En esta tabla se comparan las posiciones de las señales correspondientes a los protones del grupo metilo del clúster en los dos isómeros y se observa un desplazamiento a campo más alto respecto a la encontrada en el ligando de partida. Efecto idéntico al experimentado por los hidrógenos puente B-H-B.

Las señales que aparecen a campo más alto se han asignado a los hidrógenos que participan en los enlaces agósticos B-H→Ru. En la bibliografía encontramos que las señales correspondientes a enlaces B-H→Ru se sitúan habitualmente^{6,7,8,9} entre -1 y -14 ppm, aunque se han asignado señales entre +1 y -17.5 ppm a este tipo de interacciones.¹¹ Además se recogen en la tabla los desplazamientos químicos de ³¹P y se observa un desplazamiento hacia campos más bajos respecto al ligando libre.

Compuesto	δ_{BHB} (ppm)	δ_{Me} (ppm)	δ_{BHRu} (ppm)	$\delta^{31\text{P}}$ (ppm)
$[\text{nMePPh}]^*$	-2.24	1.61	-	12.79
<i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{nMePPh})_2]$	-2.73	1.51	-11.20, -10.32	23.93
<i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{nMePPh})_2]$	-2.87	1.23	-5.55, -10.70	36.53

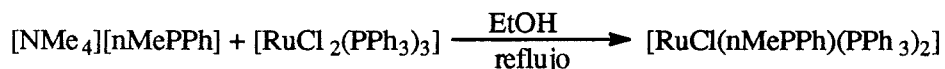
Tabla V.1. Desplazamientos químicos de algunos protones y de ³¹P en los espectros de RMN de los dos isómeros y del ligando de partida.

La reacción de nuestro ligando con $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$ podría haber conducido a otro tipo de compuesto¹², por desplazamiento de una parte de los ligandos, sin embargo, la gran capacidad coordinante de nuestra fosfina facilita el desplazamiento de todos los ligandos de la esfera de coordinación del complejo metálico de partida. Se puede concluir, por tanto, afirmando que la capacidad de coordinación de nuestros *nido*-monofosfinocarboranos aniónicos, facilita el desplazamiento de ligandos, como Cl^- y DMSO , de la esfera de coordinación del metal activándose, a su vez, dos vértices BH del clúster de carborano que son necesarios para completar la coordinación del ión metálico comportándose como ligandos tricoordinados y dando lugar a sistemas altamente estabilizantes.

1.2. Complejos de rutenio que incorporan un clúster de carborano.

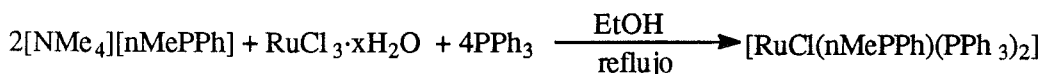
1.2.1. Síntesis y caracterización de $[\text{RuCl}(\text{nMeP})(\text{PPh}_3)_2]$.

La reacción del ligando $[\text{NMe}_4][\text{nMePPh}]$ con $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ en relación estequiométrica 1:1, en etanol a reflujo conduce a la obtención de un sólido naranja de estequiometría $[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)_2]$ según indica el esquema V.3.



Esquema V.3. Síntesis de $[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)_2]$ a partir de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$.

El mismo compuesto se obtiene, en menor rendimiento, utilizando otro procedimiento de síntesis que consiste en hacer reaccionar dicho ligando con $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en relación molar 2:1 y en presencia de un exceso de trifenilfosfina (esquema V.4).



Esquema V.4. Síntesis de $[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)_2]$ a partir de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

La estequiometría que se propone para este nuevo complejo queda corroborada por los estudios espectroscópicos de infrarrojo y resonancia magnética nuclear y por su análisis elemental y sugiere un enlace tricoordinado del ligando al metal a través del grupo *exoclúster* $-\text{PPh}_2$ y dos vértices BH, estando las restantes posiciones de coordinación ocupadas por dos

V. COMPLEJACIÓN.

unidades de PPh_3 y un Cl^- .

En el espectro de IR se advierte una banda muy dividida en el intervalo de 2492 a 2579 cm^{-1} correspondiente a la $\nu(\text{B-H})$ junto a bandas en la zona que va de 1482 a 512 cm^{-1} y que nos informan de la presencia de fenilfosfinas en la molécula, como era de esperar. Todas estas absorciones van acompañadas de otra de poca intensidad a 2101 cm^{-1} , que se asigna a la presencia de enlaces B-H-Ru .

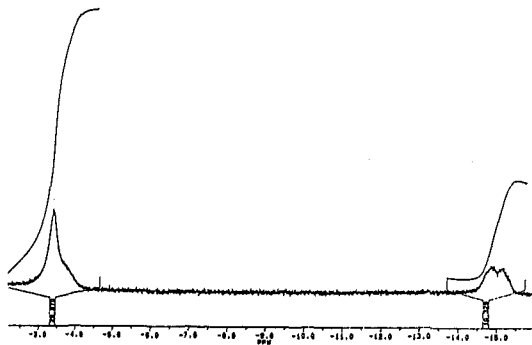


Figura V.6

El espectro de ^1H -RMN presenta dos señales amplias centradas a -14.90 y -3.42 ppm

que se asignan a dos clases de enlaces agósticos B-H-Ru^* (fig. V.6). Este espectro exhibe además, otra señal ancha a -3.39 ppm asignada al hidrógeno puente B-H-B , un singulete a 1.03 ppm correspondientes al CH_3 *exoclúster*[#] y multipletes en la zona de protones aromáticos, en el intervalo 6.83-8.24 ppm, que confirma la existencia de fenilos en el compuesto. La relación del área de los protones aromáticos respecto al singulete correspondiente al grupo metilo es 40:3, lo que corrobora la presencia de dos unidades de PPh_3 , además de la unidad $-\text{PPh}_2$ del clúster por cada grupo metilo. El espectro de $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN revela que la resonancia a -3.42 ppm es, de hecho, un doblete con $^2J_{\text{HP}}=38$ Hz por lo que se asigna a un BH en posición *trans* a un ligando PPh_3 , mientras que la resonancia a -14.90 ppm es un singulete y en consecuencia no se encuentra *trans* a ningún ligando trifenilfosfina.

El espectro de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN sugiere la formación de un nuevo compuesto ya que difiere del espectro del ligando y en él se puede destacar el solapamiento de algunas absorciones y la presencia de una banda a campo positivo, 3.37 ppm. La distribución de señales es típica de un clúster degradado de áreas relativas 1:2:1:1:2:1:1.

Por otro lado, la espectroscopía de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN manifiesta 3 grupos de señales cada

*Es necesario destacar que esta diferencia entre los desplazamientos químicos correspondientes a este tipo de interacciones B-H-Ru es la más grande encontrada en compuestos de esta clase, antes de la obtención de este complejo.

#Este ha experimentado un desplazamiento a campo más alto respecto al ligando libre, mayor al observado en los isómeros de $[\text{Ru}(\text{nMePPh})_2]$ (ver tabla V.1).

uno relativo a un átomo de fósforo de la molécula que se resolvería de la siguiente manera: centrado a 14.34 ppm un doblete de dobletes con constantes de acoplamiento, ${}^2J_{PP}=294$ Hz y ${}^2J_{PP}=37$ Hz; centrado a 27.34 ppm otro doblete de dobletes con ${}^2J_{PP}=294$ Hz y ${}^2J_{PP}=24$ Hz y centrado a 46.17 ppm un doblete de dobletes con ${}^2J_{PP}=37$ Hz y ${}^2J_{PP}=24$ Hz. Los valores altos de las constantes de acoplamiento, 294 Hz, indican un acoplamiento¹³ entre átomos de fósforo que se encuentran en una disposición *trans*, mientras que los valores de 37 y 24 Hz son propios de acoplamiento entre átomos de fósforo que se encuentran en una disposición *cis* (figura V.7).

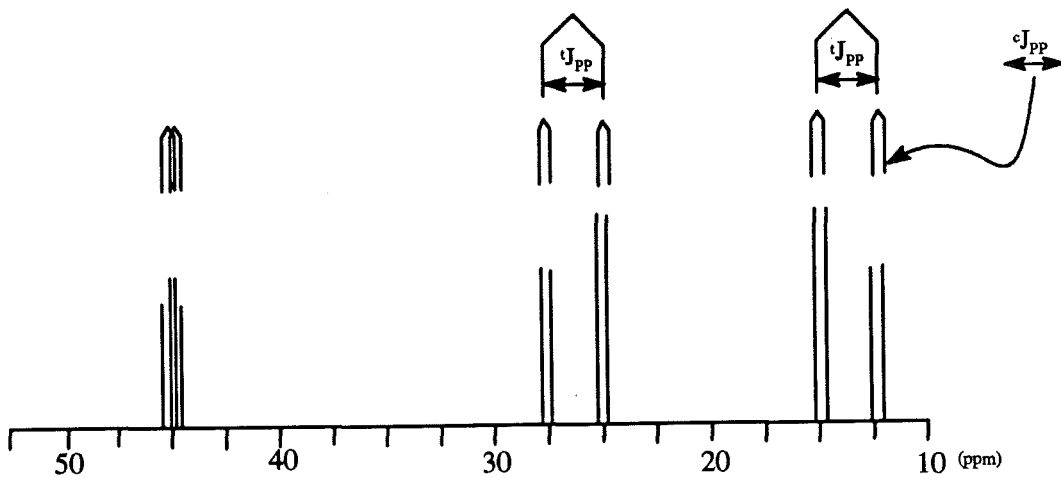


Figura V.7. Representación gráfica del espectro de ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN de $[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)_2]$.

La clara resolución del espectro de ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, registrado a 25 °C, pone de manifiesto la estremada rigidez de nuestro sistema, ya que, se conoce que especies derivadas de monotiocarboranos con metales se encuentran en equilibrio en disolución. No obstante y pese a su rigidez, se ha podido observar que en disoluciones no desoxigenadas del complejo se produce una evolución del mismo, de manera que a lo largo del tiempo, se origina OPPh_3 .

Este proceso se siguió inicialmente a través del espectro de ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN registrándose espectros de la misma muestra a diferentes intervalos de tiempo advirtiéndose que las señales correspondientes al complejo inicial iban perdiendo intensidad, a la vez que surgían nuevas resonancias, un singulete a 29.97 ppm* y dos dobletes correspondientes al nuevo compuesto (fig. V.8). Este proceso de desplazamiento se ve favorecido en presencia

*Este desplazamiento químico corresponde al átomo de fósforo del OPPh_3 .

V. COMPLEJACIÓN.

de un disolvente coordinante, como el etanol, resultando, a su vez, inhibido si a la muestra se le añade una cantidad en exceso de trifenilfosfina libre. Este fenómeno apunta hacia la formación de una nueva especie en la que se ha sustituido un ligando PPh_3 de la esfera de coordinación del metal por una molécula de disolvente, siendo esta reacción rápida en presencia de oxígeno y disolventes coordinantes*.

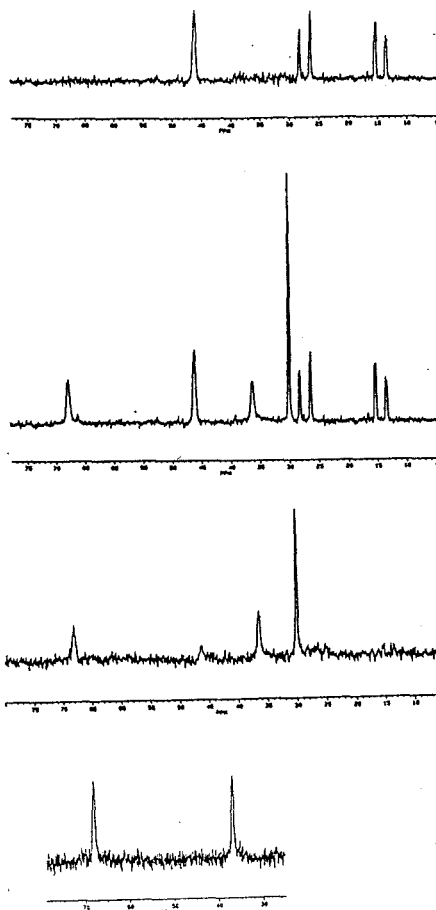


Figura V.8. Evolución de $[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)_2]$ en disolución según el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN

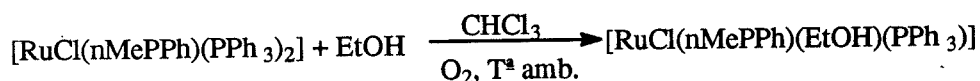
Con el fin de poder ampliar y confirmar las sospechas inducidas por la evolución de nuestro complejo en disolución se han llevado a cabo una serie de reacciones en las que se ve implicado el compuesto $[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)_2]$.

*Si bien las resonancias de ^1H y ^{11}B -RMN también experimentan modificaciones, éstas no aportan datos tan evidentes como los obtenidos en los espectros de ^{31}P .

1.2.2. Reactividad del complejo $[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)_2]$ frente a ligandos coordinantes.

La reacción de este complejo con diferentes ligandos que presentan distintas propiedades coordinativas conduce a la obtención de una serie de compuestos que responden a la estequiometría $[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{L})(\text{PPh}_3)]$. Más adelante se verá que en estos compuestos la coordinación del nuevo ligando tiene lugar tanto en posición *cis* como en posición *trans* a los BH del clúster que participan en los enlaces agósticos B-H→Ru.

El complejo $[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)_2]$ en una mezcla de cloroformo, acetona y EtOH en presencia de O_2 forma una especie nueva cuya fórmula propuesta es $[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{EtOH})(\text{PPh}_3)]$ según se indica el esquema V.5 El compuesto se aísla en forma de cristales rojos de la propia disolución.



Esquema V.5. Obtención de $[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{EtOH})(\text{PPh}_3)]$.

El espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN del nuevo compuesto presenta dos dobletes a 36.40 ppm ($^2J_{\text{PP}}=42$ Hz) y 68.08 ($^2J_{\text{PP}}=42$ Hz) como se observa en la figura V.9. Estas constantes de acoplamiento sugieren una nueva especie que posee dos átomos de fósforo que se encuentran en posiciones *cis* uno respecto al otro. Un átomo de fósforo corresponde al grupo *exoclúster* -PPh₂ y el otro a un ligando PPh₃.

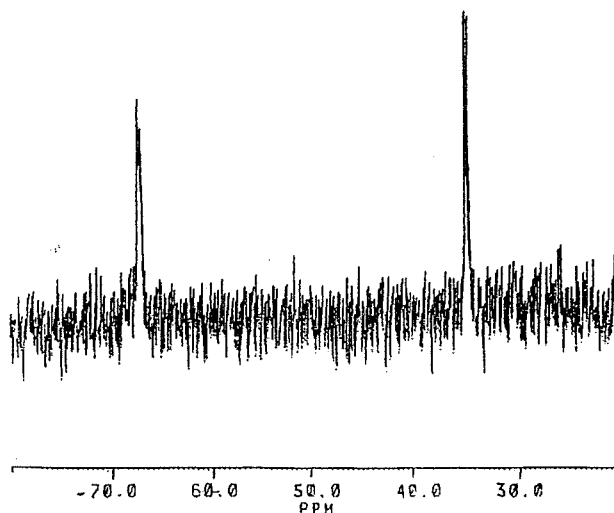


Figura V.9. Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN de $[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{EtOH})(\text{PPh}_3)]$.

V. COMPLEJACIÓN.

En el espectro de ^1H -RMN se aprecian dos señales anchas a -15.01 y -1.06 ppm (fig. V.10) atribuidas a los hidrógenos de los enlaces agósticos $\text{B-H}\rightarrow\text{Ru}$. Las posiciones son relativamente similares a las encontradas en el ^1H -RMN de $[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)_2]$, no obstante en este complejo se ha producido un desplazamiento a campo más bajo, de -3.42 a -1.06 ppm, para uno de los enlaces agósticos, mientras que el hidrógeno del otro enlace agóstico se ha desplazado ligeramente a campo más alto de -14.90 a -15.01 ppm.

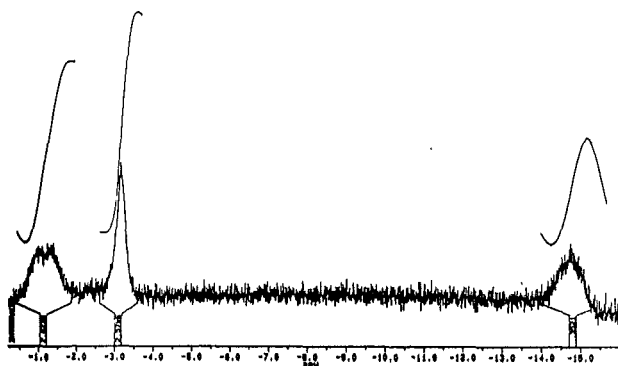
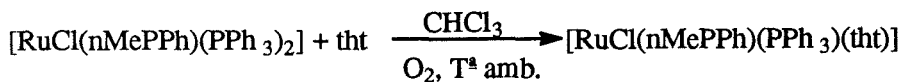


Figura V.10

posición *trans* al grupo *exoclúster* $-\text{PPh}_2$, por lo que se le atribuye un *efecto trans* al mencionado grupo del clúster del *nido*-carborano.

Otra reacción similar, se lleva a cabo con tetrahidrotiofeno (tht) para llegar a obtener el compuesto de fórmula $[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)(\text{tht})]$. Para ello, se añade tetrahidrotiofeno en relación estequiométrica (1:1) a una disolución en cloroformo del complejo $[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)_2]$. La mezcla se agita a temperatura ambiente obteniéndose, finalmente, un sólido rojo (esquema V.6).



Esquema V.6. Obtención de $[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)(\text{tht})]$.

El espectro de infrarrojo de este compuesto presenta, además de una banda dividida y de mediana intensidad a 2558 cm^{-1} , $\nu(\text{B-H})$, otras bandas entre 2966 y 2924 cm^{-1} correspondientes a la frecuencia de vibración del enlace C-H y que advierten de la presencia de grupos CH , procedentes del tht, en la molécula. También se observan una banda de pequeña intensidad a 2031 cm^{-1} atribuida al enlace $\text{B-H}\rightarrow\text{Ru}$ y otras absorciones asociadas a fenilfosfinas.

El resto de las propiedades espectroscópicas recuerdan a las observadas en el compuesto que contiene EtOH, lo que induce a pensar que se ha formado un compuesto similar al anterior, en el que una molécula de PPh_3 ha sido reemplazada por una de tetrahidrotiofeno.

Así, el espectro de ^1H -RMN revela una señal ancha a -15.20 ppm en forma de

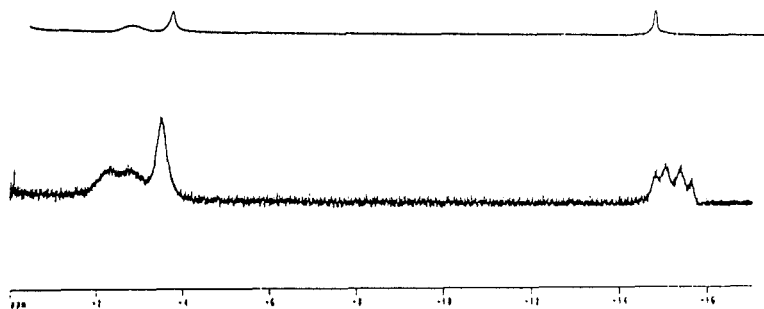


Figura V.11

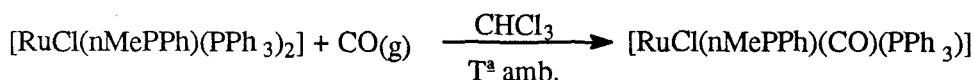
tetraplete y un doblete amplio a -2.40 ppm resueltos como singuletes anchos al registrar el espectro de $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN (fig. V.11) y que se asignan a las resonancias de los hidrógenos que participan en los enlaces agósticas B-H-Ru. En este espectro aparece a -3.50 ppm la señal correspondiente al hidrógeno puente B-H-B, a 1.29 ppm un singulete debido al CH_3 *exoclúster* y multipletes a 1.88 y 2.61 ppm atribuidos a los CH del tht, mientras que en la zona de protones

aromáticos se observan multipletes entre 6.57 y 8.08 ppm, asociados a los grupos fenilo del compuesto. Las áreas de estas señales están de acuerdo con la estructura propuesta, mientras que el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN ratifica la hipótesis de la formación de un compuesto donde el grupo *exoclúster* $-\text{PPh}_2$ y el ligando PPh_3 se encuentran en disposición *cis* uno respecto a otro, ya que se observan dos dobletes a 15.03 y 61.63 ppm ambos con idéntica constante de acoplamiento, $^{\circ}\text{J}_{\text{pp}}=39$ Hz. Los espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN están de acuerdo con la estructura propuesta. En el espectro de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN las señales aparecen en el intervalo comprendido entre +6.20 y -36.40 ppm con una distribución 1:2:1:1:2:1:1. El espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN presenta dos singuletes de mayor intensidad a 29.5 ppm y 38.7 ppm asignados a los grupos metileno del ligando tetrahidrotiofeno y otro singulete de pequeña intensidad a 46.3 asignado al grupo metilo del clúster.

El desplazamiento de un grupo PPh_3 del complejo $[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)_2]$ por una molécula de CO se lleva a cabo burbujeando una corriente de CO dentro de una disolución del citado complejo en cloroformo. Se observa que la disolución naranja inicial se transforma en amarilla, separándose un sólido amarillo por adición de éter etílico y hexano (esquema

V. COMPLEJACIÓN.

V.7). La estequiometría de dicho sólido amarillo corresponde a $[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$.



Esquema V.7. Obtención de $[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$

La presencia de monóxido de carbono en el nuevo compuesto queda evidente en el espectro de IR, en el que además de observarse la banda correspondiente a la $\nu(\text{B-H})$ y otras asociadas a fosfinas, exhibe una absorción de destacable intensidad a 2031 cm^{-1} que se atribuye a la frecuencia de vibración del enlace C-O, $\nu(\text{C-O})$.

El nuevo complejo presenta un espectro de $^1\text{H-RMN}$ con una considerable diferencia respecto a los complejos anteriores. En éste las señales atribuidas al enlace agóstico aparecen a -15.01 y -6.05 ppm. Este hecho denota que se ha producido un apreciable movimiento a campo alto en uno de los desplazamientos químicos debidos a un enlace $\text{B-H} \rightarrow \text{Ru}$, mientras que el otro ha quedado prácticamente inalterado. Este hecho sugiere un cambio en la estructura de la molécula respecto a los complejos que contienen EtOH ó tht. En la tabla V.2 se han recogido los desplazamientos químicos de los hidrógenos que intervienen en la interacción $\text{B-H} \rightarrow \text{Ru}$, en el puente B-H-B y los grupos metilo de los distintos complejos descritos y en ella se advierte el corrimiento de dichas resonancias.

Complejos	δ_{Me} (ppm)	δ_{BHB} (ppm)	δ_{BHRu} (ppm)
$[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)_2]$	1.03	-3.39	-3.42, -14.90
$[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{EtOH})(\text{PPh}_3)]$	1.19	-3.14	-1.06, -15.01
$[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)(\text{tht})]$	1.29	-3.50	-2.40, -15.20
$[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$	1.27	-3.25	-6.05, -15.0

Tabla V.2. Desplazamientos químicos de protones metílicos y resonancias a campo negativo de los complejos de Ru(II) en los espectros de $^1\text{H-RMN}$.

Este cambio estructural queda confirmado por las señales registradas en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$, que revela dos dobletes a -7.47 y 24.28 ppm ambos con constante de acoplamiento $^2J_{\text{PP}}=236$ Hz. Estos altos valores en las constantes de acoplamiento ponen de manifiesto que los dos átomos de fósforo se encuentran en una disposición trans alrededor del átomo metálico. En la tabla V.3 se recogen los desplazamientos químicos de los átomos de fósforo de estos complejos junto con sus respectivas constantes de acoplamiento en cis y en trans, $^2J^{\text{PP}}$, con los otros átomos de fósforo .

Complejos	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)
[RuCl(nMePPh)(PPh ₃) ₂]	14.34, dd (37/294 Hz); 27.34, dd (24/294 Hz); 46.17, dd (24/37 Hz)
[RuCl(nMePPh)(EtOH)(PPh ₃)]	36.40, d (42 Hz); 68.08, d (42 Hz)
[RuCl(nMePPh)(tht)(PPh ₃)]	15.03, d (39 Hz); 61.63, d (39 Hz)
[RuCl(nMePPh)CO(PPh ₃)]	-7.48, d (236 Hz); 24.28, d (236 Hz)

Tabla V.3. Desplazamientos químicos de los átomos de fósforo en los espectros de ^{31}H -RMN. Entre paréntesis los valores de las constantes de acoplamiento en Hz.

De los datos recogidos en la tabla V.3 podemos destacar que, si bien los valores de las constantes de acoplamiento entre átomos de fósforos (*cis* ó *trans*) son del mismo orden en todos los complejos, las resonancias de dichos átomos varían considerablemente en función de cual sea el tercer ligando de la esfera de coordinación y la posición que ocupe éste en la misma como se observa mejor en la representación de éstos en la figura V.12.

La espectroscopía de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN presenta una distribución de señales de 1:2:1:1:2:1:1 en el intervalo comprendido entre 6.20 y -38.94 ppm, en los complejos que poseen dos átomos de fósforo coordinados en *cis*, [RuCl(nMePPh)(EtOH)(PPh₃)] y [RuCl(nMePPh)(tht)(PPh₃)], mientras que la distribución de señales es de 1:1:1:2:3:1 y el intervalo de -0.59 a -33.80 ppm en el complejo [RuCl(nMePPh)(CO)(PPh₃)], en el que los dos átomos de fósforo se encuentran en posición *trans* uno respecto a otro. En la tabla V.4 se han recogido las bandas en ppm de los espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN.

Complejos	$\delta^{11}\text{B}$						
[RuCl(nMePPh)(PPh ₃) ₂]	3.37	-12.87	-16.31	-18.47	-20.47	-31.01	-38.94
[RuCl(nMePPh)(EtOH)(PPh ₃)]	2.95	-10.39	-13.69	-15.85	-18.62	-27.39	-36.04
[RuCl(nMePPh)(tht)(PPh ₃)]	6.20	-4.50	-15.63	-17.90	-19.70	-29.20	-36.40
[RuCl(nMePPh)(CO)(PPh ₃)]	-0.59		-12.27	-21.79	-24.07	-26.89	-33.80

Tabla V.4. Desplazamientos químicos de los átomos de boro en los espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN. Valores en ppm.

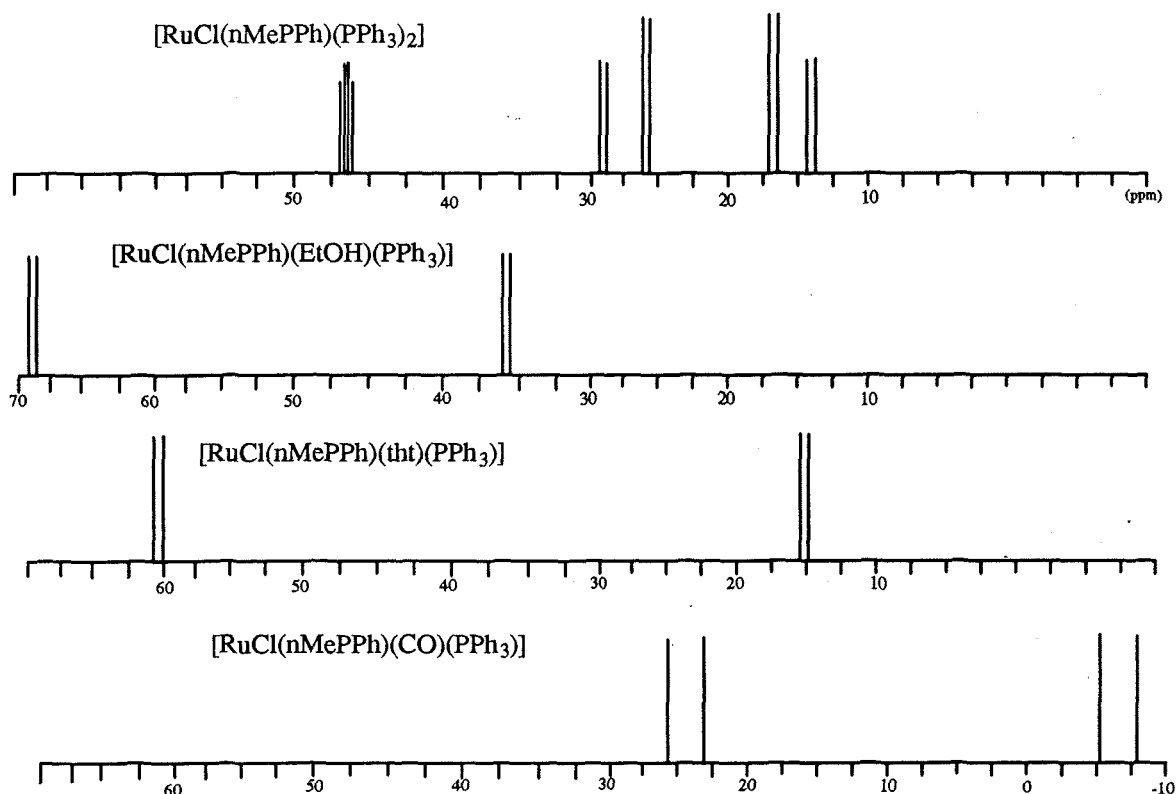


Figura V.12. Representación gráfica de los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN de los complejos.

Descripción de las estructuras cristalinas de $[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)_2]$ y $[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{EtOH})(\text{PPh}_3)]$.¹⁴

Hasta ahora, todo nuestro estudio ha estado basado en el análisis elemental y técnicas espectroscópicas. Para ratificar las estructuras propuestas se han resuelto y estudiado las estructuras cristalinas de los complejos $[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)_2]$ y $[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{EtOH})(\text{PPh}_3)]$.

La estructura del complejo $[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)_2]$ que cristaliza en un sistema monoclinico, grupo espacial $\text{P}2_1/\text{n}$ (No. 14), se representa en la figura V.13. En ésta el átomo de Ru(II) está coordinado octaédricamente al clúster de carborano que actúa como tridentado, a un ión cloruro y a dos átomos de fósforo de dos unidades de trifenilfosfina. Los tres enlaces del clúster al Ru(II) están constituidos por un átomo de fósforo del grupo *exo*clúster -

PPh_2 y dos enlaces agósticos $\text{B}(2)\text{-H}\text{-Ru}$ y $\text{B}(11)\text{-H}\text{-Ru}$. En el cristal, el átomo de P del grupo -PPh_2 enlazado al clúster está en posición *trans* respecto a una unidad PPh_3 , y el $\text{B}(2)\text{-H}$ está *trans* al átomo de P del segundo ligando PPh_3 , tal como se había deducido de los datos espectroscópicos. El vértice $\text{B}(11)\text{-H}$ se sitúa *trans* al anión cloruro. En las tablas 37, 38 y 39 de la parte experimental se recopilan los datos cristalográficos, parámetros de posición y los ángulos y distancias de enlace de esta estructura, respectivamente.

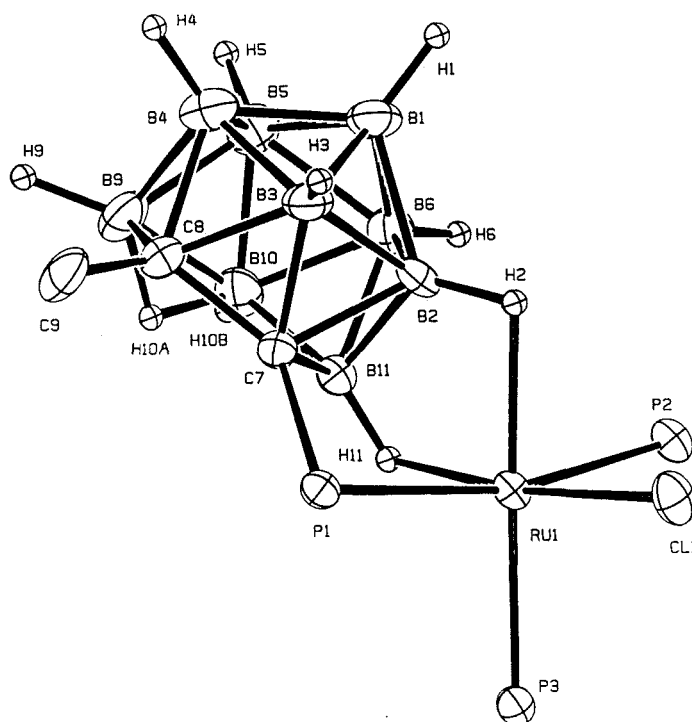


Figura V.13. Estructura cristalina del complejo $[\text{RuCl}(7\text{-PPh}_2\text{-}8\text{-Me-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(\text{PPh}_3)_2]$.

Las longitudes del enlace Ru-P son $2.465(2)$, $2.395(2)$ y $2.305(2)$ Å para $\text{Ru}(1)\text{-P}(1)$, $\text{Ru}(1)\text{-P}(2)$ y $\text{Ru}(1)\text{-P}(3)$, respectivamente. Estas longitudes de enlace son comparables a las encontradas en las estructuras cristalinas de *trans*- $[\text{Ru}(\text{nMePPh})_2]\cdot 2(\text{Me})_2\text{CO}$ y *cis*- $[\text{Ru}(\text{nMePPh})_2]\cdot 1.486\text{CHCl}_3$. Los dos enlaces más largos Ru-P se deben a los átomos de fósforo situados en *trans* con respecto a los enlaces agósticos, por lo que se asigna un *efecto trans* sobre dichos enlaces. Las distancias $\text{Ru}(1)\text{-B}(2)$ y $\text{Ru}(1)\text{-B}(11)$ encontradas son $2.473(2)$ y $2.422(8)$ Å, respectivamente, con las longitudes $\text{Ru}(1)\text{-H}(2)$ y $\text{Ru}(1)\text{-H}(11)$ de $2.00(6)$ y $1.78(5)$ Å.

En el complejo el ángulo $\text{P}(1)\text{-Ru}(1)\text{-P}(2)$ *trans* es de $164.63(6)^\circ$ y el *cis* $\text{P}(1)\text{-Ru}(1)\text{-P}(3)$ está abierto a $95.43(6)^\circ$ comparado con el ángulo ideal (90°) de la esfera de coordinación

V. COMPLEJACIÓN.

de un octaedro. Las otras desviaciones en los ángulos del octaedro pueden ser debidas a la densidad estérico del voluminoso grupo PPh_2 , y debido a la rigidez del carborano tridentado, que no es capaz de enlazarse idealmente.

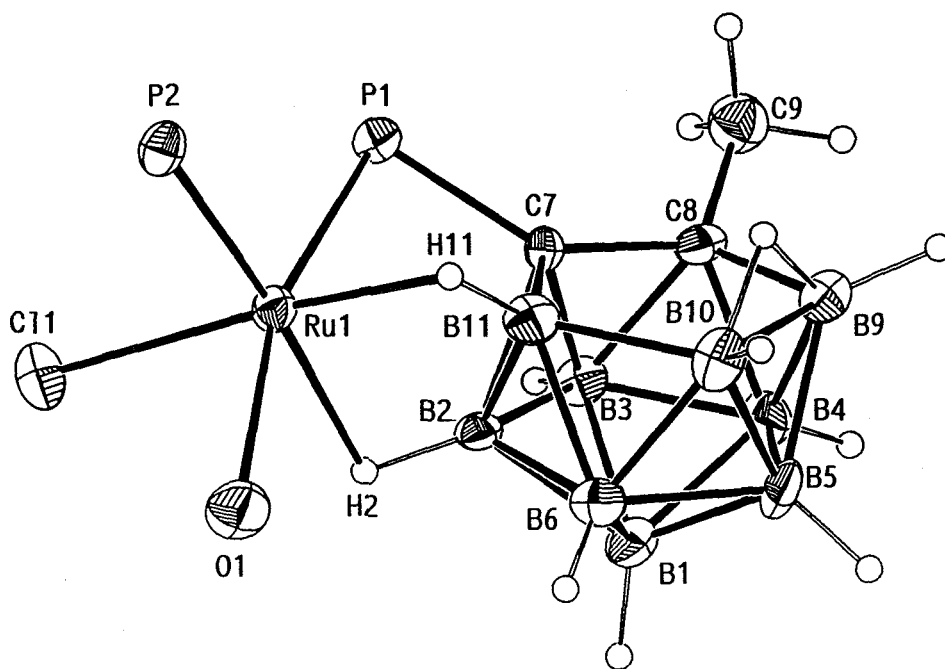


Fig. V.14. Estructura cristalina del complejo $[RuCl(nMePPh)(EtOH)(PPh_3)]$.

El complejo $[RuCl(nMePPh)(EtOH)(PPh_3)]$, que cristaliza en un sistema cristalino triclinico, grupo espacial $P\bar{1}$ (No. 2), presenta una estructura similar a la del complejo anterior. En éste la molécula de etanol ha reemplazado una molécula de PPh_3 y se sitúa trans al átomo de P del grupo *exoclúster* $-PPh_2$. En el cristal del complejo se observan dos unidades que son aproximadamente imágenes especulares muy similares pero no idénticas (figura V.14) y además dos moléculas de acetona procedentes de la cristalización que ocupan lugares vacíos de la red. Los datos cristalográficos, y los parámetros de posición se dan en las tablas 40 y 41, mientras que las correspondientes longitudes y ángulos de enlace de ambas moléculas se recogen en la tabla 42. La diferencia más destacable entre las dos unidades es la diferente posición de la molécula de etanol coordinada. En la unidad I la molécula de EtOH está desordenada con el grupo etilo adoptando dos orientaciones, mientras que en la

unidad II, está localizada en una posición.

En la unidad I el ángulo P(3)-Ru(2)-O(2) es $162.8(2)^\circ$ y el ángulo P(3)-Ru(2)-P(4) *cis* $98.6(1)^\circ$. Estos ángulos en la unidad II son $163.5(2)^\circ$ y $98.1(1)^\circ$, respectivamente. El ángulo P(1)-Ru(1)-P(2) *trans* en el complejo anterior era de $164.63(6)^\circ$ (similar al P(3)-Ru(2)-O(2) en éste) y el ángulo P(1)-Ru(1)-P(3) *cis* era de $95.43(6)^\circ$ mientras que en el que contiene EtOH ha aumentado 3° .

Las longitudes de enlace Ru-P en $[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{EtOH})(\text{PPh}_3)]$ van de 2.267(3) a 2.277(2) y en $[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)_2]$ desde 2.465(2) a 2.305(2) Å. La sustitución de una molécula de PPh_3 por una de EtOH se ha manifestado en una disminución de las distancias Ru-P. La distancia Ru(1)-B(11) que era de 2.422(8) en $[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)_2]$ ha disminuido a 2.34(1) Å en la molécula I de $[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{EtOH})(\text{PPh}_3)]$ lo que parece indicar que el Ru(II) está más cerca del clúster si el ligando PPh_3 se sustituye por una molécula de etanol.

La coordinación del ligando $(\text{nMePPh})^-$ al ión Ru(II) modifica al propio ligando. Esto se podría ver comparando los valores de los ángulos en el ligando libre y coordinado. Como no contamos con la estructura cristalina de este ligando libre podemos utilizar un derivado similar como ejemplo.

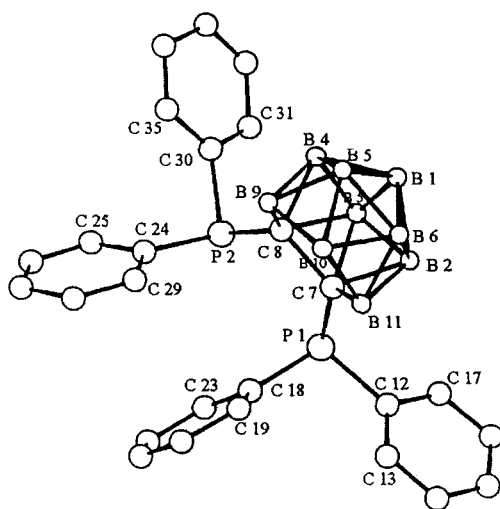


Figura V.15. Estructura cristalina de $[\text{NMe}_4][7,8-(\text{PPh}_2)_2-7,8-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]$.

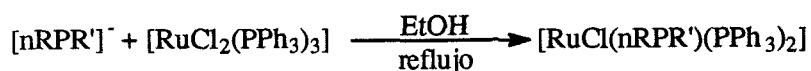
En el ligando $[\text{NMe}_4][7,8-(\text{PPh}_2)_2-7,8-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]^{15}$ (fig. V.15) los ángulos P-C(7)-C(8) son aproximadamente 115° , y P-C(7)-B(2) y P-C(7)-B(11) son alrededor de 125° . En el complejo $[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)_2]$, los valores para P(1)-C(7)-C(8), P(1)-C(7)-B(2) y P(1)-C(7)-B(11) son $132.4(4)$, $106.9(4)$ y $103.6(4)^\circ$, respectivamente. Estos valores indican que en este complejo el átomo de fósforo se ha alejado del C(8) del clúster y se aproxima hacia los B(2) y B(11), esto produce una apertura del ángulo de 115 a $132.4(4)^\circ$. En el complejo $[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{EtOH})(\text{PPh}_3)]$, el ángulo P(1)-C(7)-C(8) se ha abierto hasta $137.1(8)^\circ$ para

V. COMPLEJACIÓN.

I y 135.6(8)° en II. Consecuentemente, los valores de los ángulos P(1)-C(7)-B(2) y P(1)-C(7)-B(11) han disminuido a 103.2(6) y 101.0(7)°, respectivamente y en la unidad II a 104.4(7) y 101.4(6)°, respectivamente. Parece obvio que la tricoordinación de los clústeres *nido* lleve a una modificación entre el clúster y el átomo de fósforo enlazado a él. En los dos isómeros de [Ru(nMePPh)₂] también se observó este tipo de desplazamiento.

1.2.3. Complejos obtenidos a partir de [RuCl₂(PPh₃)₃] con otros ligandos.

La reacción de los ligandos [NBu₄][nMePEt], [NBu₄][nPhPPh] y [NMe₄][nHPPh] con el complejo de [RuCl₂(PPh₃)₃], en relación equimolar en etanol a reflujo, conduce a la obtención de complejos de color naranja de estequiometría [RuCl(nRPR')(PPh₃)₂] (R=Me, H, Ph; R'= Et, Ph) que están de acuerdo con sus análisis elementales y espectroscopías de IR y RMN. Los espectros de ³¹P{¹H} y ¹¹B{¹H}-RMN apuntan a una estructura similar a la del compuesto [RuCl(nMePPh)(PPh₃)₂] (esquema V.8)



R = H, Me, Ph

R' = Et, Ph

Esquema V.8. Síntesis de complejos de estequiometría [RuCl(nRPR')(PPh₃)₂].

Siguiendo este procedimiento se han sintetizado los complejos abreviados como: [RuCl(nMePEt)(PPh₃)₂], [RuCl(nPhPPh)(PPh₃)₂] y [RuCl(nHPPh)(PPh₃)₂].

Todos estos compuestos manifiestan un comportamiento parecido al del complejo [RuCl(nMePPh)(PPh₃)₂] en disolución al aire. Todos ellos presentan espectros de IR con bandas divididas en el intervalo de 2600-2520 cm⁻¹ y pequeñas absorciones alrededor de 2000 cm⁻¹, además de bandas características de fosfinas, como se alberga en la tabla V.5.

Los espectros de ¹H-RMN de estos compuestos revelan señales anchas en la zona negativa del espectro, con desplazamientos químicos similares a las observadas en el complejo [RuCl(nMePPh)(PPh₃)₂]. Estas señales anchas se resuelven también como singuletes o dobletes al registrar el espectro de ¹H{¹¹B}-RMN como se ilustra en la figura V.16 para el complejo [RuCl(nHPPh)(PPh₃)₂]. En la tabla V.6 se han recogido los desplazamientos químicos de los protones de los complejos sintetizados.

Complejos	Bandas características (cm ⁻¹)
[RuCl(nMePPh)(PPh ₃) ₂]	2579,2544,2492: ν (B-H); 2102: ν (B-H-Ru) fenilfosfinas:1482,1033,1089,744,695,512
[RuCl(nMePEt)(PPh ₃) ₂]	2962,2930: ν (C-H); 2572: ν (B-H); 2117: ν (B-H-Ru) fosfinas:1481,1433,1088,744,704,520
[RuCl(nPhPPh)(PPh ₃) ₂]	2572,2530: ν (B-H); 1982: ν (B-H-Ru) fenilfosfinas:1482,1433,1089,744,695,519,498
[RuCl(nHPPH)(PPh ₃) ₂]	2614,2572,2523: ν (B-H); 2178,1960: ν (B-H-Ru) fenilfosfinas: 1482, 1433,1089,737,695,519

Tabla V.5. Algunas de las bandas IR más características encontradas en los complejos.

Por otro lado, los espectros de ³¹P{¹H} y ¹¹B{¹H}-RMN manifiestan una destacable semejanza al registrado para el complejo [RuCl(nMePPh)(PPh₃)₂], tanto en la distribución de

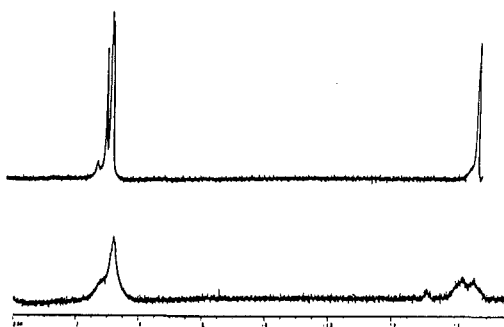


Figura V.16

señales como en el valor de las constantes de acoplamiento. La única diferencia lógica consiste en la variación de la posición de los desplazamientos químicos de los átomos de fósforo de algunos complejos y de los átomos de boro, como se puede apreciar en la tabla V.7 donde se recopilan las resonancias de fósforo en los espectros de ³¹P{¹H}-RMN y en la figura V.17 donde se representan los espectros de ¹¹B{¹H}-RMN. Una regla empírica denominada *principio de isoespectralidad*¹⁶ establece una relación entre el

espectro de ¹¹B-RMN de un compuesto y su estructura electrónica o de enlace e indica que fragmentos "isoenlazantes" exhiben características similares en la espectroscopía de ¹¹B-RMN. Ésto junto con otros datos espectroscópicos y los análisis elementales parecen indicar que la estructura de estos complejos es semejante a la de [RuCl(nMePPh)(PPh₃)₂].

V. COMPLEJACIÓN.

Complejos	$\delta^1\text{H}$ (ppm)	$\delta^1\text{H}$ (ppm)
$[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)_2]$	1.03, s: CH_3 6.83-8.42, m: C_6H_5	-3.39, a: BHB -3.42, -14.90, a: BHRu
$[\text{RuCl}(\text{nMePEt})(\text{PPh}_3)_2]$	0.73, m: CH_3 ; 1.08, m: CH_3 1.28, s: CH_3 ; 2.46, m: CH_2 7.00-7.58, m: C_6H_5	-3.11, a: BHB -4.05, -15.20, a: BHRu
$[\text{RuCl}(\text{nPhPPh})(\text{PPh}_3)_2]$	6.62-8.10, m: C_6H_5	-2.90, a: BHB -3.71, -14.80, a: BHRu
$[\text{RuCl}(\text{nHPPh})(\text{PPh}_3)_2]$	2.04, sa: CH 6.42-8.12, m: C_6H_5	-3.61, a: BHB -3.50, -14.90, a: BHRu

Tabla V.6. Desplazamientos químicos de protones en los espectros de ^1H -RMN de los complejos. En la columna de la derecha los protones de la zona negativa del espectro y en la central los protones de la zona positiva del mismo.

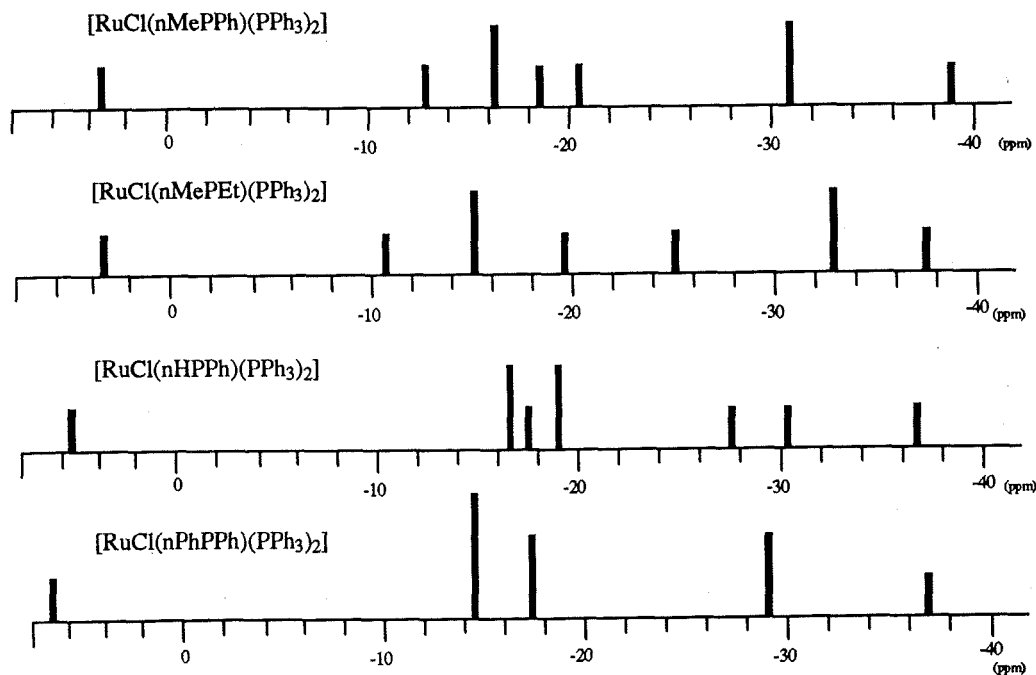


Figura V.17. Representación gráfica de los espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN.

Complejos	$\delta^{31}\text{P}(\text{ppm})$		
$[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)_2]$	14.34, dd (37/294)	27.34, dd (24/294)	46.17, dd (24/37)
$[\text{RuCl}(\text{nMePEt})(\text{PPh}_3)_2]$	16.56, dd (34/295)	23.98, dd (26/295)	53.28, dd (26/34)
$[\text{RuCl}(\text{nPhPPh})(\text{PPh}_3)_2]$	15.20, dd (36/293)	24.62, dd (25/293)	44.93, dd (25/36)
$[\text{RuCl}(\text{nHPPh})(\text{PPh}_3)_2]$	4.50, dd (38/297)	26.25, dd (25/297)	47.62, dd (25/38)

Tabla V.7. Desplazamiento químico de los átomos de fósforo en los espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN. Entre paréntesis los valores de las constantes de acoplamiento, $^2J_{\text{PP}}$, en cis y trans expresadas en Hz.

Hasta el momento no contábamos con información suficiente para poder asignar las resonancias correspondientes a las interacciones B-H→Ru a sus correspondientes B(x)H del clúster. A través del estudio del complejo $[\text{RuCl}(\text{nHPPh})(\text{PPh}_3)_2]$, se ha efectuado la asignación de las resonancias de átomos de boro e hidrógenos específicos del clúster. Para ello, se han registrado 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 del mismo.

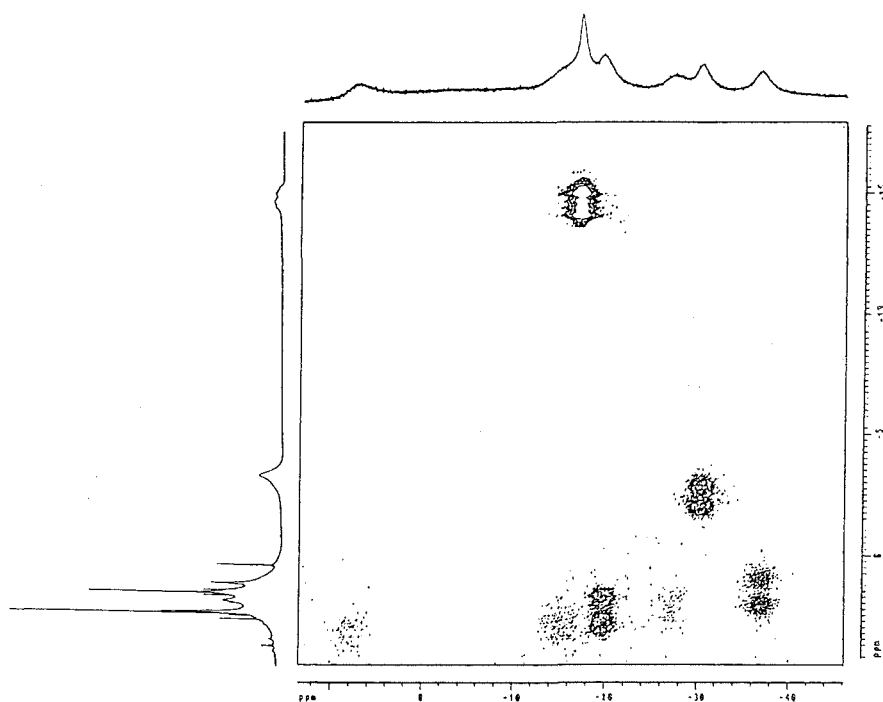


Figura V.18. Espectro HETCOR $^{11}\text{B}/^1\text{H}$ 2D-RMN del complejo $[\text{RuCl}(\text{nHPPh})(\text{PPh}_3)_2]$.

V. COMPLEJACIÓN.

En el espectro HETCOR $^{11}\text{B}/^1\text{H}$ 2D-RMN, representado en la figura V.18, se aprecian las correlaciones entre los hidrógenos terminales, en el intervalo comprendido entre 3.5 y 0.0 ppm del espectro de ^1H -RMN, con los átomos de boro a los que están enlazados, no obstante no podemos realizar ninguna asignación debido a la superposición de las señales. En la zona negativa, se han señalado las correlaciones nombradas por *pe* y *pf*, que relacionan los hidrógenos que participan en los enlaces agóstico B-H→Ru con los átomos de boro denominados *e* y *f* en el espectro.

Se ha llevado a cabo una asignación parcial del espectro de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN mediante el COSY $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}/^{11}\text{B}\{1\text{H}\}$ 2D-RMN (figura V.19) en el que se ha establecido las siguientes correspondencias: 5.67, B(5 ó 6); -16.20, (2B); -17.57, B(11); -19.19, (2B); -27.38, B(10); -30.32 B(2) y -36.67 B(1). Por tanto, en el espectro HETCOR ($^{11}\text{B}/^1\text{H}$) podemos asignar la resonancia a -14.90 ppm al hidrógeno que contribuye en el enlace B(11)-H→Ru mientras que, la observada a -3.50 ppm corresponde al enlace B(2)-H→Ru. Si tenemos en cuenta, que la señal a -3.50 ppm es un doblete en el espectro de $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN (fig. V.16), podemos afirmar que en posición *trans* al B(2)-H del clúster existe un grupo PPh_3 coordinado al metal Ru(II).

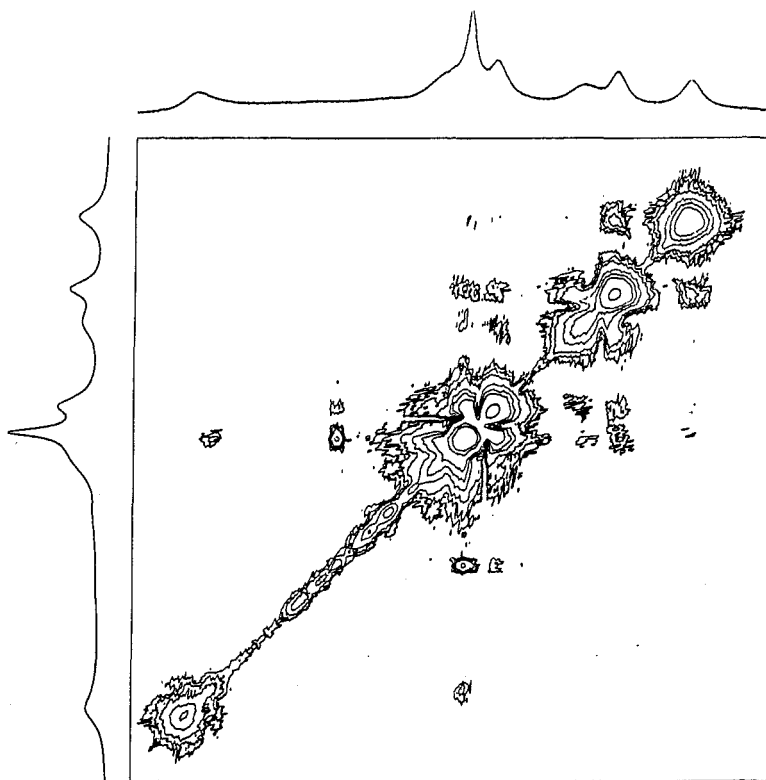
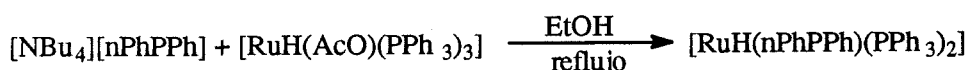


Figura V.19. Espectro COSY $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}/^{11}\text{B}\{1\text{H}\}$ 2D-RMN del complejo $[\text{RuCl}(n\text{HPPh})(\text{PPh}_3)_2]$.

1.2.4. Complejos obtenidos a partir de $[\text{RuH}(\text{AcO})(\text{PPh}_3)_3]$.

La reacción, en proporción equimolecular y en etanol a reflujo, de los ligandos $[\text{NMe}_4][\text{nMePPh}]$, $[\text{NBu}_4][\text{nPhPPh}]$ y $[\text{NMe}_4][\text{nHPPh}]$ frente a $[\text{RuH}(\text{AcO})(\text{PPh}_3)_3]$, conduce a la obtención de complejos de color amarillo cuya estequiometría propuesta es: $[\text{RuH}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{RuH}(\text{nPhPPh})(\text{PPh}_3)_2]$ y $[\text{RuH}(\text{nHPPh})(\text{PPh}_3)_2]$, respectivamente, según indica el esquema V.9. La estequiometría queda corroborada por sus análisis elementales y los estudios espectroscópicos de infrarrojo y resonancia magnética multinuclear.

Esquema V.9. Ejemplo de obtención del complejo $[\text{RuH}(\text{nPhPPh})(\text{PPh}_3)_2]$.

Estos nuevos complejos son estables en estado sólido pero extremadamente inestables en disolución en presencia de oxígeno y en atmósfera inerte, van descomponiendo con el tiempo.

Todos los espectros de IR de estos complejos muestran las bandas características correspondientes a la frecuencia de vibración del enlace B-H y bandas asignadas a fosfinas. Además, hay que destacar la absorción entorno a 2000 cm^{-1} , que se atribuye a las frecuencias de enlaces B-H-Ru y Ru-H (fig. V.20) y que en estos espectros se observa con mayor intensidad debido a la presencia de este último enlace. En la tabla V.8 se recogen las bandas de absorción de estos complejos.

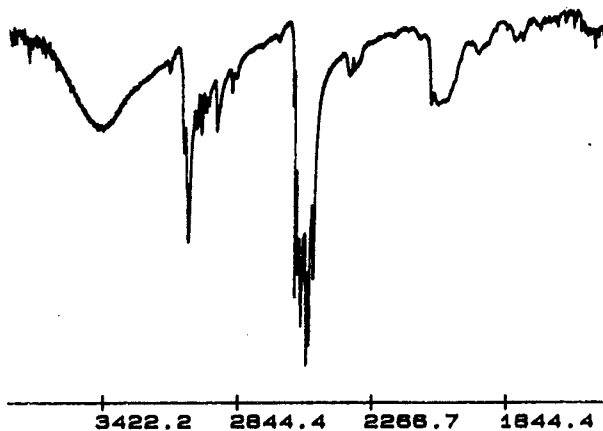


Figura V.20

Los espectros de ^1H -RMN exhiben en la zona negativa una serie de señales anchas y especiales que no se habían observado en ningún espectro hasta el momento. Para explicarlas nos basamos en el complejo $[\text{RuH}(\text{nPhPPh})(\text{PPh}_3)_2]$. En éste aparecen señales amplias a: -13.90 ppm , que se atribuye al hidrógeno del enlace Ru-H; a -6.75 ppm , asignada a un enlace agóstico B-H-Ru, -2.40 ppm correspondiente al hidrógeno puente B-H-B y

V. COMPLEJACIÓN.

finalmente, un tetraplete centrado a -1.80 ppm ($^1J_{\text{BH}}=105$ Hz) asociado a otra interacción B-H-Ru. El espectro de $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN revela que la resonancia a -6.75 es, de hecho, un doblete con $^2J_{\text{HP}}=30$ Hz, por lo que ha de pertenecer a un B-H trans a un ligando PPh_3 , mientras que la señal a -13.90 es una señal compleja, ya que, aparecen los acoplamientos del H del hidruro con los distintos átomos de P y los protones de los enlaces agósticos B-H-Ru y el tetraplete centrado a -1.80 se transforma en un singulete a esta misma frecuencia (figura V.21). En la tabla V.9 se recopilan los datos obtenidos de los espectros de protón.

Complejos	Bandas características (cm^{-1})
$[\text{RuH}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)_2]$	2551,2530,2502: $\nu(\text{B-H})$; 1996: $\nu(\text{Ru-H})$ fenilfosfinas: 1482,1433,1089,744,695,512
$[\text{RuH}(\text{nPhPPh})(\text{PPh}_3)_2]$	2565,2558,2530: $\nu(\text{B-H})$; 1982: $\nu(\text{Ru-H})$; fenilfosfinas: 1482,1433,1089,744,695,519
$[\text{RuH}(\text{nHPPh})(\text{PPh}_3)_2]$	2600,2565,2530: $\nu(\text{B-H})$; 2000: $\nu(\text{Ru-H})$; fenilfosfinas: 1482,1433,1089,737,695,519

Tabla V.8. Bandas IR más características de los complejos de Ru(II) que poseen hidruros.

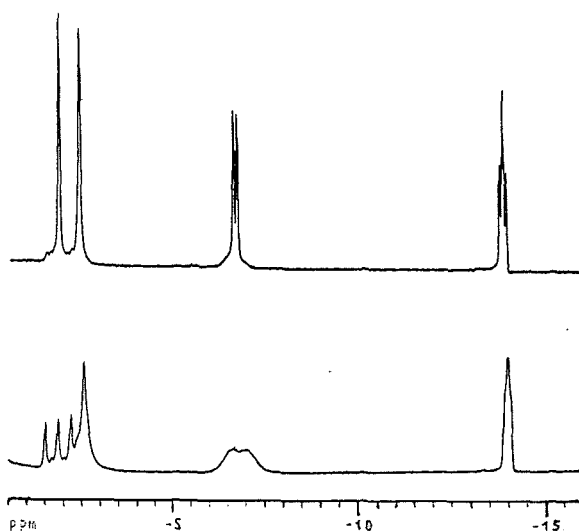


Figura V.21. Espectros de ^1H y $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ RMN de $[\text{RuH}(\text{nPhPPh})(\text{PPh}_3)_2]$

Complejos	$\delta^1\text{H}$ (ppm)	
	$\delta^1\text{H}$ (ppm)	$\delta^1\text{H}$ (ppm)
$[\text{RuH}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)_2]$	1.13, s: CH_3 6.52-8.25, m: C_6H_5	-2.86, a: BHB; -13.56, a:RuH -2.03, tp, -6.41, a: BHRu
$[\text{RuH}(\text{nPhPPh})(\text{PPh}_3)_2]$	6.72-7.53, m: C_6H_5	-2.40, a: BHB; -13.90, a:RuH -1.80, tp, -6.75, a: BHRu
$[\text{RuCl}(\text{nHPPh})(\text{PPh}_3)_2]$	6.39-7.53, m: C_6H_5	-3.10, a: BHB; -13.80, a:RuH -2.10, tp, -6.95, a: BHRu

Tabla V.9. Desplazamientos químicos de los protones en los espectros de ^1H -RMN de los complejos. En la columna de la derecha los protones de la zona negativa del espectro y en la central los protones de la zona positiva del mismo.

En estos compuestos, $[\text{RuH}(\text{nRPPH})(\text{PPh}_3)_2]$, tanto los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ como los de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ manifiestan una gran similitud con los registrados para los complejos $[\text{RuCl}(\text{nRPR})(\text{PPh}_3)_2]$. Teniendo en cuenta la regla empírica denominada *principio de iso-espectralidad*⁴⁴ que establece una relación entre el espectro de ^{11}B -RMN de un compuesto con su estructura electrónica o de enlace, se puede afirmar que sistemas isoenlazantes muestran características similares en la resonancia magnética nuclear de ^{11}B . Esto sugiere que el entorno del metal es prácticamente idéntico en ambas series con la diferencia de que se ha sustituido un Cl por un H. En la tabla V.10, se recogen los desplazamientos químicos de los átomos de fósforo que forman parte de la esfera de coordinación del metal y se aprecia la semejanza entre ellos y los observados en los complejos anteriores (tabla V.7).

Complejos	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)		
	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)
$[\text{RuH}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)_2]$	39.49, dd (39/250)	53.98, dd (26/250)	66.87, dd (26/39)
$[\text{RuH}(\text{nPhPPh})(\text{PPh}_3)_2]$	42.67, dd (39/248)	52.19, dd (26/248)	65.41, dd (26/39)
$[\text{RuH}(\text{nHPPh})(\text{PPh}_3)_2]$	32.32, dd (41/249)	53.12, dd (27/249)	66.30, dd (27/41)

Tabla V.10. Desplazamiento químico de los átomos de fósforo en los espectros de ^{31}P -RMN. Los valores de las constantes de acoplamiento entre los átomos de fósforo se indican entre paréntesis expresadas en Hz.

Según los datos de la tabla V.10, la presencia de los hidruros ha inducido un desplazamiento hacia campos más bajos en todas las resonancias de los átomos de fósforo respecto a las encontradas para el mismo clúster en la serie de los cloruros, apareciendo éstas siempre en el mismo intervalo del espectro, no pudiendo distinguir entre un derivado de *orto*-

V. COMPLEJACIÓN.

carborano, metil-*o*-carborano, ó fenil-*o*-carborano. La semejanza de las resonancias indica que la influencia del clúster sobre éstas es prácticamente inapreciable. Los valores de las constantes de acoplamiento entre los átomos de fósforo en posición *cis* son prácticamente idénticos en las dos series, mientras que la constante de acoplamiento entre los átomos de fósforo en posición *trans* es mayor en la serie de los complejos con cloruros, [RuCl(nRPR')(PPh₃)₂] (tabla V.11).

	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)		
	[nMePPh]'	[nPhPPh]'	[nHPPh]'
[RuH(L)(PPh ₃) ₂]	39.49 (39/250)	42.67 (39/248)	32.32 (41/249)
[RuCl(L)(PPh ₃) ₂]	14.34 (39/294)	15.20 (36/293)	4.50 (38/297)
$\Delta(\delta^{31}\text{P})$ (ppm)	25.15	27.47	27.82
[RuH(L)(PPh ₃) ₂]	53.98 (26/250)	52.19 (26/248)	53.12 (27/249)
[RuCl(L)(PPh ₃) ₂]	27.34 (24/294)	24.62 (25/293)	26.25 (25/297)
$\Delta(\delta^{31}\text{P})$ (ppm)	26.64	27.57	26.87
[RuH(L)(PPh ₃) ₂]	66.87 (26/39)	65.41 (26/39)	66.30 (27/41)
[RuCl(L)(PPh ₃) ₂]	46.17 (24/37)	44.93 (25/36)	47.62 (25/38)
$\Delta(\delta^{31}\text{P})$ (ppm)	20.70	20.48	18.68

Tabla V.10. Desplazamiento químico de los átomos de fósforo en los espectro de ^{31}P -RMN para los complejos que contienen hidruros y cloruros. Los valores de las constantes de acoplamiento, en Hz, entre los átomos de fósforo se indican entre paréntesis. Se indica, además, la diferencia de desplazamientos químicos.

Dado que los espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN presentan una distribución de señales* análogas a las registradas en los espectros de los complejos cloruro (figura V.22), la asignación parcial de las resonancias a átomos de boro específicos se ha mantenido. Sobre esta base, el espectro HETCOR $^{11}\text{B}/^1\text{H}$ 2D-RMN del complejo [RuH(nHPPh)(PPh₃)₂] indica que el tetraplete a -1.80 ppm pertenece al B(11)-H del clúster (figura V.23). Este hecho viene avalado por el espectro de ^{11}B -RMN, ya que, el valor de la constante de acoplamiento, $^1J_{\text{BH}}$, en la banda correspondiente al B(11) es idéntica a la constante de acoplamiento, $^1J_{\text{BH}}$, calculada para el tetraplete en el ^1H -RMN.

*Aunque se ha intentado realizar espectros COSY $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}/^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ 2D-RMN de los complejos con hidruros, la presencia de bandas solapadas así como, la intensidad del pico central no han permitido proporcionar más información a la propiamente conseguida en el espectro $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN del complejo [RuCl(nHPPh)(PPh₃)₂].

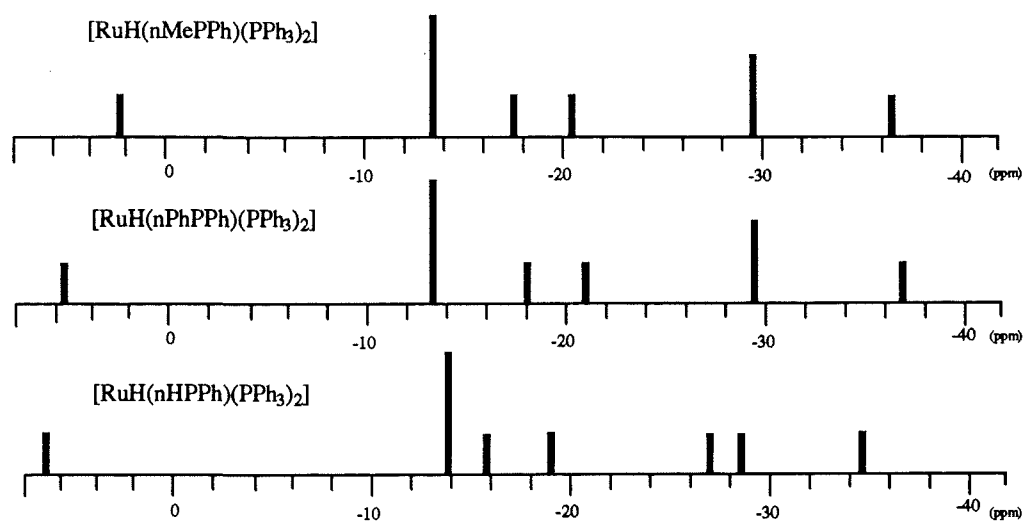


Figura V.22. Representación gráfica de los espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN.

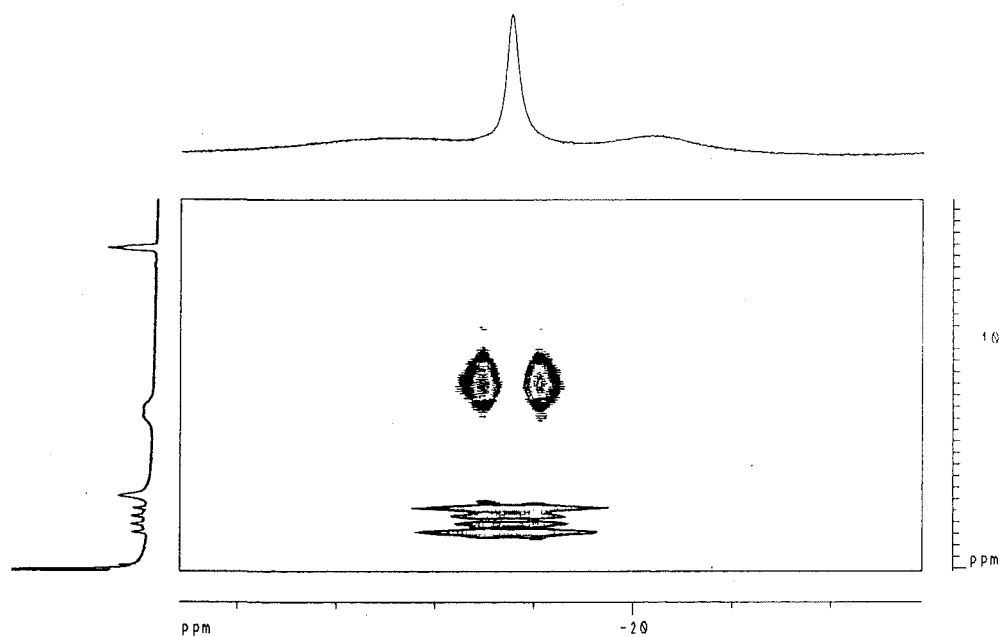


Figura V.23. Espectro HETCOR $^{11}\text{B}/^1\text{H}$ 2D-RMN del complejo $[\text{RuH}(\text{nHPPh})(\text{PPh}_3)_2]$.

1.3. Modulación de los enlaces agósticos B(11)-H→Ru y B(2)-H→Ru.

Resultados obtenidos en nuestro grupo de investigación^{1,2} han demostrado que el enlace agóstico B(3)-H→Ru, en ditiocarboranos, puede ser considerado entre dos situaciones extremas A y B, representadas en las

figura V.24. En la forma A, el H del enlace agóstico tiene una mayor carácter de hidruro y, por tanto va a resonar a campo más alto en el espectro de ¹H-RMN; mientras que en la forma B, el H tiene menos carácter hidruro y más carácter de H *exoclúster*, por lo que resonará a campo más bajo en dicho espectro. Si se aplica esta contribución a los enlaces B-H→Ru, se puede extrapolar

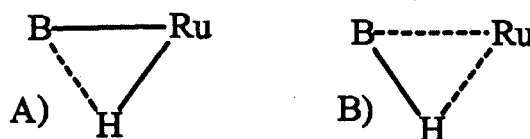


Figura V.24

que en el complejo [RuCl(nMePPh)(PPh₃)₂] la resonancia a -14.90 ppm tiene una gran contribución de A, mientras que, la de -3.42 ppm tiene una gran contribución de B, y lo mismo en los otros complejos de rutenio.

Hemos visto a lo largo de la exposición, que las resonancias de los enlaces B-H→Ru en el espectro de ¹H[¹¹B]-RMN a campo más alto (~ -3.00 ppm) se convierten en dobletes con ²J_{BH} ≈ 38 Hz por lo que se afirma que el BH está en posición *trans* a un átomo de P. Por esta razón, la diferencia encontrada en los valores de las resonancias correspondientes a la interacción B-H→Ru podría ser debida, bien a la disposición del vértice BH en el clúster o bien, a la influencia que ejerce un ligando *trans* a éstos, como es la PPh₃. Para discernir cual de los dos efectos es más relevante, se recurre a los espectros de los complejos *trans*- y *cis*-[Ru(nMePPh)₂] descritos en el apartado 1.1.

Si recordamos en el complejo *trans*-[Ru(nMePPh)₂] (figura V.4), los dos grupos *exoclúster* -PPh₂ están en una disposición *trans* por lo que cada B-H participante en un enlace agóstico tiene otro B-H de otro enlace agóstico en posición *trans* a él. Bajo estas circunstancias, no existe ninguna *influencia trans* de fósforo sobre ningún B-H→Ru. Las dos resonancias B(2)-H→Ru y B(11)-H→Ru aparecen a -11.20 ppm y -10.32 ppm, indicando que no se aprecia una gran dependencia de la posición en el clúster de los BH sobre las citadas resonancias. Por otro lado, en el *cis*-[Ru(nMePPh)₂], estas interacciones aparecen a -5.55 y -10.70 ppm, mostrando una significativa diferencia. El valor a -10.70 ppm es próximo al observado en su isómero *trans*, pero el de -5.55 ha experimentado un desplazamiento a campo más bajo, causado probablemente por la presencia del grupo -PPh₂ *exoclúster trans* a B(2)-H.

Consecuentemente, llegamos a la conclusión de que el desplazamiento químico del

hidrógeno que participa en una interacción B-H→Ru se ve afectado por el ligando que está en posición *trans* a él y no a la posición de éste en el clúster de carborano.

Teniendo en cuenta ésto podemos afirmar que en nuestros complejos de estequiometría $[\text{RuCl}(\text{nRPR}')(\text{PPh}_3)_2]$ solamente una de las unidades B-H de los dos enlaces agósticos B-H→Ru se encuentra *trans* a un ligando PPh_3 .

A priori, podemos decir que existen tres isómeros, representados por A, B y C en la figura V.25, cuya estructura es comparable con la estequiometría de los complejos $[\text{RuCl}(\text{nRPR}')(\text{PPh}_3)_2]$. No obstante, y dadas las constantes de acoplamiento encontradas en los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN, vemos que hay dos átomos de fósforo en posición *trans* entre sí, por tanto el isómero B, en el que todos los átomos de P están en *cis*, quedaría excluido. Los isómeros representados por A y C son difíciles de distinguir, ya que, ambos contienen un cromóforo bastante similar, B-H *trans* a Cl, grupo exoclúster $-\text{PPh}_2$ *trans* a PPh_3 y BH *trans* a PPh_3 . Así, tanto A como C nos proporcionan información sobre la resonancia a ~ 15.00 ppm, que aparece a campo más alto que las encontradas en *trans* y *cis*- $[\text{Ru}(\text{nMePPh})_2]$. En estos isómeros una unidad B-H está *trans* a un ligando PPh_3 y el segundo BH a un Cl, por tanto podríamos elaborar la siguiente hipótesis: "la sustitución de un grupo *trans* a un B-H por un grupo $\text{PR}'\text{R}''$, desplaza la resonancia del H de un B-H→Ru a campo más bajo, en el espectro de ^1H -RMN, mientras que al remplazarlo por un Cl la desplaza a campo más alto". El efecto causado por la presencia de un grupo PPh_3 o Cl, situado en *trans* a un enlace agóstico B-H→Ru, sobre el H del mismo en el espectro de ^1H -RMN, lo tenemos en los compuestos $[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{RuCl}(\text{nHPPH})(\text{PPh}_3)_2]$ y $[\text{RuCl}(\text{nPhPPh})(\text{PPh}_3)_2]$. Como punto de referencia se han tomado los valores de los desplazamientos químicos, -10.32 y -11.20 ppm, correspondientes a los enlaces agósticos B-H→Ru en el isómero *trans*- $[\text{Ru}(\text{nMePPh})_2]$, en el que cada unidad BH se sitúa *trans* a otra.

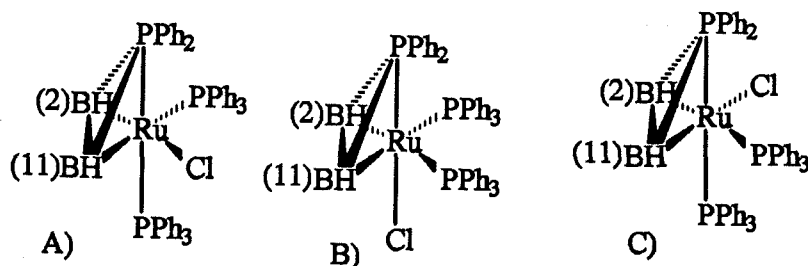


Figura V.25. Isómeros posibles para la estequiometría $[\text{RuCl}(\text{nRPPH})(\text{PPh}_3)_2]$.

V. COMPLEJACIÓN.

Esta hipótesis ha quedado confirmada por el estudio de los complejos de diversas estequiometrías sintetizados: $[\text{RuCl}(\text{nRPR}')(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{L})(\text{PPh}_3)]$ y $[\text{RuH}(\text{nRPPh})(\text{PPh}_3)_2]$ y evidentemente por la resolución cristalina de algunos de éstos.

En la tabla V.12 se recogen los desplazamiento químicos de los átomos de hidrógeno que participan en los enlaces agósticos B-H-Ru para los distintos complejos sintetizados.

El estudio de las reacciones del complejo $[\text{Ru}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)_2]$ frente a otros ligandos para producir complejos con diferentes ligandos en la esfera de coordinación del metal, que ligandos como EtOH ó tht sustituyen a un grupo PPh_3 situado *trans* al grupo exoclúster $-\text{PPh}_2$, mientras que, el CO desplaza a una trifenilfosfina en *cis* al mencionado grupo*, tal como queda esquematizado en la figura V.26.

Complejos	B(2)-H-Ru	B(11)-H-Ru	Ru-H
Tans- $[\text{Ru}(\text{nMePPh})_2]$	-10.32	-11.20	
Cis- $[\text{Ru}(\text{nMePPh})_2]$	-5.55	-10.70	
$[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)_2]$	-3.42	-14.90	
$[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{EtOH})(\text{PPh}_3)]$	-1.06	-15.01	
$[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{tht})(\text{PPh}_3)]$	-2.40	-15.20	
$[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$	-6.05	-15.01	
$[\text{RuCl}(\text{nHPPh})(\text{PPh}_3)_2]$	-3.50	-14.90	
$[\text{RuCl}(\text{nPhPPh})(\text{PPh}_3)_2]$	-3.71	-14.80	
$[\text{RuH}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)_2]$	-6.41	-2.03	-13.46
$[\text{RuH}(\text{nHPPh})(\text{PPh}_3)_2]$	-6.95	-2.10	-13.80
$[\text{RuH}(\text{nPhPPh})(\text{PPh}_3)_2]$	-6.75	-1.80	-13.90
$[\text{RuCl}(\text{nMePEt})(\text{PPh}_3)_2]$	-4.05	-15.20	

Tabla V.12. Desplazamientos químicos de los protones que participan en los enlaces agósticos y de los hidruros en ppm.

Los datos obtenidos para los complejos $[\text{RuH}(\text{nRPPh})(\text{PPh}_3)_2]$ apuntan hacia la formación de compuestos idénticos a los que contienen cloruros, $[\text{RuCl}(\text{nRPR}')(\text{PPh}_3)_2]$, en los que se ha sustituido el cloruro por hidruro. La estructura que se propone para estos

*Este hecho se observa claramente en los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN.

compuestos se ilustra en la figura V.27 para el caso del complejo $[\text{RuH}(\text{nPhPPh})(\text{PPh}_3)_2]$ y está avalada por los datos espectroscópicos de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN.

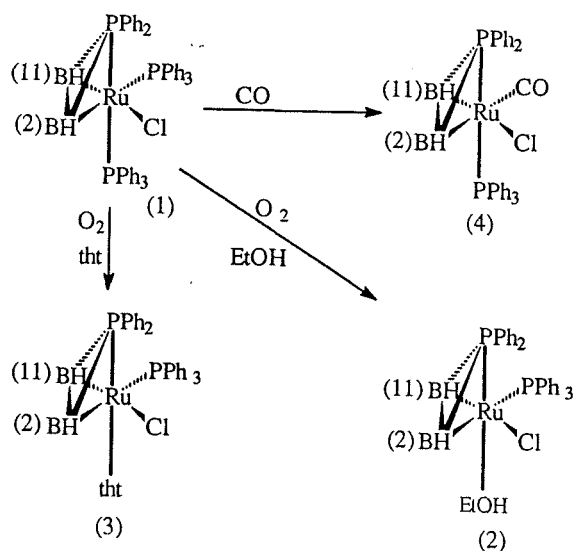


Figura V.26. Desplazamiento de PPh_3 por otros ligandos en $[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)_2]$.

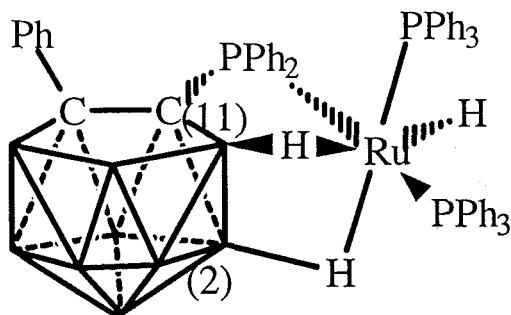


Figura V.27. Estructura propuesta para el complejo $[\text{RuH}(\text{nPhPPh})(\text{PPh}_3)_2]$.

La síntesis y el estudio de esta serie de complejos diferentes de $\text{Ru}(\text{II})$ han aportado los datos y la información suficiente para poder demostrar la hipótesis precedente y en base a ésta elaborar un balance de los factores que afectan a la modulación de los enlaces agósticos $\text{B}(2)\text{-H-Ru}$ y $\text{B}(11)\text{-H-Ru}$, observada en las resonancias de protón de los mismos. Por tanto, los espectros de ^1H -RMN son los mayores contribuyentes al entendimiento de los

V. COMPLEJACIÓN.

citados factores.

En primer lugar, la obtención de complejos de estequiometría $[\text{RuCl}(\text{nRPPh})(\text{PPh}_3)_2]$, donde únicamente cambia el grupo R enlazado exoclúster a un carbono de la caja, indica que la sustitución de este R afecta mínimamente a los enlaces agósticos y en consecuencia a sus resonancias. Esto se puede apreciar con claridad en la tabla V.12, mirando los complejos $[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{RuCl}(\text{nPhPPh})(\text{PPh}_3)_2]$ y $[\text{RuCl}(\text{nHPPh})(\text{PPh}_3)_2]$. En ellos el rango de resonancias para B(11)-H-Ru se encuentra entre -14.80 y -14.90 ppm y para B(2)-H-Ru entre -3.42 y -3.71 ppm. Por tanto, se concluye que introducir diferentes grupos R en el $\text{C}_{\text{clúster}}$ sólo incita efectos pequeños a las citadas interacciones. Por otro lado, cambiar los grupos R' en la unidad exoclúster $-\text{PR}'_2$ tampoco causa un efecto considerable sobre las resonancias y sólo provoca una pequeña modulación del enlace. Así, comparando los complejos $[\text{RuCl}(\text{nMePEt})(\text{PPh}_3)_2]$ y $[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)_2]$, vemos que los valores de los enlaces B(2)-H-Ru son de -4.05 ppm y -3.42 ppm, respectivamente; así mismo, vemos que los valores de los enlaces B(11)-H-Ru son de -15.20 y -14.90 ppm, respectivamente. Podemos concluir, por tanto, que la influencia de los grupos R y R' del ligando $[\text{nRPR}']$ es mínima.

En cuanto a la influencia que ejercen los ligandos en *cis* a estos BH parece ser de menor relevancia que los situados en *trans*, como se observa en los complejos $[\text{Ru}(\text{nMePPh})(\text{EtOH})(\text{PPh}_3)]$ y $[\text{Ru}(\text{nMePPh})(\text{tht})(\text{PPh}_3)]$ cuya estructura se indica en la figura V.26. El EtOH o tht han sustituido un grupo PPh_3 en *cis* a las unidades BH y su efecto sobre las resonancias correspondientes a B-H-Ru produce un ligero desplazamiento hacia campos más bajos respecto a las registradas en el complejo de partida (ver tabla V.12).

El mayor efecto se produce en ligandos *trans* a los enlaces agósticos. Recordemos que en los isómeros *cis*- y *trans*- $[\text{Ru}(\text{nMePPh})_2]$ un BH *trans* a un B-H-Ru provoca una resonancia en el intervalo de -10.00 a -12.00 ppm, mientras que un $-\text{PPh}_2$ la desplaza a -5.55 ppm. Co objeto de cuantificar esta *influencia trans*, que se designará a partir de ahora como I(y), se ha propuesto la siguiente ecuación:

$$[\text{B}(\text{x})\text{-H}\text{-Ru}](\text{y}) - [\text{B}(\text{x})\text{-H}\text{-Ru}](\text{BH}) = \text{I}(\text{y}) \quad (1)$$

$[\text{B}(\text{x})\text{-H}\text{-Ru}](\text{y})$ indica el valor del desplazamiento químico de la resonancia correspondiente al protón enlazado al átomo de boro x, influenciada por el sustituyente (y) situado en posición *trans* al átomo de boro x. $[\text{B}(\text{x})\text{-H}\text{-Ru}](\text{BH})$ indica el valor del desplazamiento químico del mismo protón cuando en la posición *trans* hay otra unidad B-H.

En *cis*- $[\text{Ru}(\text{nMePPh})_2]$ el valor de $\text{I}(\text{PPh}_2)$ sería +4.7 ppm. En la serie $[\text{Ru}(\text{nRPPh})(\text{PPh}_3)_2]$, el valor $\text{I}(\text{PPh}_3)$ sería ligeramente más alto, entre +6.9 y +6.6 ppm. Para $\text{I}(\text{PR}_3)$ se sugiere un valor medio de +6 ppm. Siguiendo la misma ecuación, el valor encontrado para $\text{I}(\text{CO})$ es de +4.3 ppm. El $\text{I}(\text{H})$ se ha estudiado a través de la serie de complejos hidruro $[\text{RuH}(\text{nRPPh})(\text{PPh}_3)_2]$ fijandonos en B(11)-H-Ru, y es el valor más alto encontrado. El valor intermedio para los tres complejos hidruro es $\text{I}(\text{H}) = +8.5$ ppm y éste

valor es tan grande que incluso altera el valor de $I(\text{PR}_3)$ en estos compuestos, de esta manera, la influencia *trans* de PPh_3 sobre sus BH se ha debilitado y los desplazamientos químicos obtenidos son más negativos de lo que cabría esperar de acuerdo con el valor $I(\text{PR}_3) = +6$ ppm dado anteriormente. Esto es debido a que los valores de la serie H⁻ no han sido incluidos en el cálculo de $I(\text{PR}_3)$. El $I(\text{Cl})$ se calcula de forma similar obteniéndose un valor negativo de -3.8 ppm.

Estos valores están de acuerdo con la secuencia:

$$I(\text{H}) > I(\text{PR}_3) > I(\text{CO}) > I(\text{BH}) > I(\text{Cl})$$

Esta secuencia recuerda el fenómeno conocido como *influencia trans*¹⁷ que nos permitiría una modulación predefinida de las resonancias de las interacciones B(11)-H-Ru y B(2)-H-Ru.

Las resonancias de los átomos de H del enlace agóstico B(11)-H-Ru, en los espectros de ¹H-RMN, encontradas en la serie de los cloruros, son comparables a los valores de M-H en la serie de los hidruros; lo cual demuestra nuestra propuesta inicial acerca de dos tipos de enlaces agósticos, ilustrados en la figura V.24.

Como conclusión, se han sintetizado diferentes complejos de Ru en los que se han modificado tanto grupos enlazados al propio clúster de carborano como diferentes ligandos de la esfera de coordinación del metal. El comportamiento de todos nuestros *nido*-monofosfinocarboranos frente a Ru(II) ha sido el mismo formando siempre complejos en que el rutenio presenta coordinación octaédrica y el ligando actúa como tridentado. La resonancia magnética nuclear de ³¹P{¹H}-RMN ha sido de excepcional utilidad para informarnos de la estequiometría de los complejos, así como de las reacciones con otros ligandos. ha sido posible activar los vértices B(2)-H y B(11)-H del clúster *nido* por coordinación con Ru(II). Las resonancias de ¹H-RMN de los hidrógenos que participan en ambos enlaces agósticos pueden ser moduladas modificando la naturaleza de los ligandos coordinados al metal. Parece ser una *influencia trans* la razón de peso para inducir esta modulación pudiéndose incluso sugerir un orden de contribución en la misma de los diferentes ligandos que de mayor a menor es: $I(\text{H}) > I(\text{PR}_3) > I(\text{CO}) > I(\text{BH}) > I(\text{Cl})$.

2. Complejos de paladio.

En el capítulo I, vimos que el comportamiento de ligandos *nido*-ditiocarboranos y *nido*-difosfinocarboranos frente a complejos de Pd(II) con haluros y trifenilfosfina es muy similar. Todos ellos son capaces de desplazar a un cloro y una trifenilfosfina para dar complejos de coordinación planocuadrada en los que el derivado de carborano actúa como

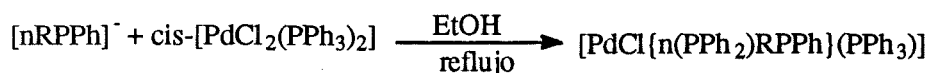
V. COMPLEJACIÓN.

ligando bidentado, coordinándose a través de los elementos ricos en electrones S ó P, respectivamente.¹⁸ Así mismo, se advirtió que el ligando *nido*-monotiocarborano [NMe₄][7-SMe-8-Me-C₂B₉H₁₀] reacciona frente a [PdCl₂(PPh₃)₃] formándose un complejo de Pd muy especial, en el que el ligando también se comporta como bidentado, a través del átomo de azufre y de un átomo de boro del clúster, teniendo lugar además un enlace B-P.¹⁸

El estudio que se expondrá a continuación trata de analizar la reactividad de los *nido*-monofosfinocarboranos frente a Pd(II) y establecer una comparación con su equivalente monotiocarborano.

2.1. Complejos obtenidos a partir del complejo *cis*-[PdCl₂(PPh₃)₂].

Los ligandos [NMe₄][nMePPh], [NMe₄][nHPPh] y [NBu₄][nPhPPh] reaccionan con el *cis*-[PdCl₂(PPh₃)₂] en relación equimolar en etanol a reflujo, para formar complejos de color amarillo, cuya estructura de acuerdo con sus análisis elemental y datos espectroscópicos es la representada en el esquema V.10. Como se explicará más adelante durante el proceso de la síntesis ha tenido lugar una modificación del ligando. Esto se ha tratado de indicar a través de la abreviatura del ligando. El nuevo ligando {n(PPh₂)MePPh} representa un clúster modificado donde n(PPh₂) equivale a [11-PPh₂-7,8-C₂B₉H₉].



R = H, Me, Ph.

Esquema V.10. Síntesis de complejos [Pd{n(PPh₂)RPPH}(PPh₃)].

Para el ligando [nMePPh]⁻ la relación molar ligando/[PdCl₂(PPh₃)₂] utilizada en esta reacción es indistintamente 1:1 ó 2:1, obteniéndose en ambos casos el mismo compuesto.

Complejos	Bandas características (cm ⁻¹)
[Pd{n(PPh ₂)MePPh}(PPh ₃)]	3045: ν(arC-H); 2551: ν(B-H); fenilfosfinas: 1482,1433,1096,737,688
[PdCl{n(PPh ₂)PhPPh}(PPh ₃)]	3057: ν(arC-H); 2537: ν(B-H); fenilfosfinas: 1433,1096,744,695,505
[PdCl{n(PPh ₂)HPPh}(PPh ₃)]	3057: ν(arC-H); 2537: ν(B-H); fenilfosfinas: 1433,1096,744,695,505

Tabla V.13. Bandas IR más características de los complejos de paladio

Los espectros de infrarrojo de los complejos presentan bandas relativamente intensas a 2551 cm^{-1} para el complejo $[\text{PdCl}\{\text{n}(\text{PPh}_2)\text{MePPh}\}(\text{PPh}_3)]$ y a 2537 cm^{-1} para los otros dos y que corresponde a la $\nu(\text{B-H})$. Estas posiciones están desplazadas de los respectivos ligandos indicando la formación de un nuevo compuesto. Junto a estas bandas aparecen absorciones de mayor intensidad que se asignan a fenilfosfinas (ver tabla V.13).

Los espectros de $^1\text{H-RMN}$ revelan una señal amplia correspondiente al hidrógeno puente B-H-B en la zona negativa. Esta señal ha experimentado un desplazamiento respecto a la observada en los ligandos libres en todos los casos. En la tabla V.14 se recogen los desplazamientos químicos de los protones correspondientes a B-H-B de estos complejos de Pd(II) y de sus ligandos. La zona aromática de todos los espectros manifiesta una serie de multipletes en el intervalo de 6.70-7.90 ppm, asociados a los grupos fenilos de las fosfinas. En el complejo $[\text{PdCl}\{\text{n}(\text{PPh}_2)\text{MePPh}\}(\text{PPh}_3)]$ se observa además, un singulete a 1.25 asignado al grupo metilo *exoclúster* y que como se aprecia se desplaza hacia campo más alto respecto al ligando de partida.

Complejos	$\delta^1\text{H}$ (ppm)	δ_{BHB} (ppm)
$[\text{PdCl}\{\text{n}(\text{PPh}_2)\text{MePPh}\}(\text{PPh}_3)_2]$	1.25 (s), CH_3 6.95-7.90 (m), C_6H_5	-2.62
$[\text{PdCl}\{\text{n}(\text{PPh}_2)\text{PhPPh}\}(\text{PPh}_3)_2]$	6.71-7.95 (m), C_6H_5	-2.07
$[\text{PdCl}\{\text{n}(\text{PPh}_2)\text{HPPh}\}(\text{PPh}_3)_2]$	6.93-7.52 (m), C_6H_5	-2.91
$[\text{nMePPh}]^-$	1.61 (s), CH_3 7.17-7.52 (m), C_6H_5	-2.24
$[\text{nPPhPh}]^-$	6.60-7.85 (m), C_6H_5	-2.29
$[\text{nHPPh}]^-$	7.23-7.75 (m), C_6H_5	-2.24

Tabla V.14. Desplazamientos químicos de protones en los espectros de $^1\text{H-RMN}$ de los complejos y sus correspondientes ligandos.

Los espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN de los tres complejos exhiben un aspecto muy semejante y todos ellos presentan dos picos que no se desdoblán al registrar el espectro $^{11}\text{B-RMN}$. Este doblete indica que ha tenido lugar la sustitución de uno de los hidrógenos terminales enlazados a boro por un átomo de espín nuclear 1/2. En la figura V.28 se ilustra el espectro de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ y ^{11}B RMN del complejo $[\text{Pd}\{\text{n}(\text{PPh}_2)\text{PhPPh}\}(\text{PPh}_3)]$ donde se observa claramente el doblete no acoplado a protón en los dos espectros. En la tabla V.15 se

V. COMPLEJACIÓN.

muestran las señales de los espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN.

Figura V.28. Espectros de ^{11}B y $^1\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN de $[\text{PdCl}\{\text{n}(\text{PPh}_2)\text{PhPPh}\}(\text{PPh}_3)]$.

Los dobletes en estos espectros aparecen centrados a -2.6, -2.6 y -2.2 y las constantes de acoplamiento $^1J_{\text{BP}}$ encontradas han sido de 129, 132 y 131 Hz para $[\text{PdCl}\{\text{n}(\text{PPh}_2)\text{MePPh}\}(\text{PPh}_3)]$, $[\text{PdCl}\{\text{n}(\text{PPh}_2)\text{PhPPh}\}(\text{PPh}_3)]$ y $[\text{PdCl}\{\text{n}(\text{PPh}_2)\text{HPPh}\}(\text{PPh}_3)]$ respectivamente, valores que están dentro de los citados en bibliografía.¹⁹

Complejos	$\delta^{11}\text{B}$						
$[\text{PdCl}\{\text{n}(\text{PPh}_2)\text{MePPh}\}(\text{PPh}_3)]$	-0.8	-2.6,d	-9.5	-22.3	-25.2	-30.6	-35.0
$[\text{PdCl}\{\text{n}(\text{PPh}_2)\text{PhPPh}\}(\text{PPh}_3)]$	1.2	-2.6,d	-8.8	-22.4	-24.3	-29.2	-34.1
$[\text{PdCl}\{\text{n}(\text{PPh}_2)\text{HPPh}\}(\text{PPh}_3)]$	2.5	-2.2,d	-11.6	-22.2	-24.9	-27.2	-33.2

Tabla V.15. Desplazamientos químicos en ppm de los átomos de boro de los complejos de Pd(II). en los espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN

Los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN de todos los complejos revelan tres grupos diferentes de señales, cada uno de ellos correspondiente a un átomo de fósforo. Como ejemplo representativo se analizará el espectro del complejo $[\text{PdCl}\{\text{n}(\text{PPh}_2)\text{MePPh}\}(\text{PPh}_3)]$ (figura V.29). Éste muestra dos dobletes a 74.43 y 29.93 ppm de igual constante de acoplamiento, $^2J_{\text{PP}}=444$ Hz y que se atribuyen a dos átomos de fósforo en posición *trans*, éstos deben ser el correspondiente al grupo -PPh₂ enlazado al clúster a través de un átomo de carbono y el ligando PPh₃ y un tetraplete centrado a 20.95 ppm, con una $^1J_{\text{PB}}$ de 129 Hz. La asignación

específica se puede realizar, ya que, en el complejo con el *nido*-monotiocarborano $[\text{PdCl}\{7\text{-SMe-8-Me-11-PPh}_2\text{-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}\}(\text{PPh}_3)]^1$, la posición correspondiente a la PPh_3 aparece a 30.16 ppm. Por semejanza con nuestros complejos, podríamos asignar las señales a 29.93 ppm a PPh_3 y la de 74.43 al -PPh_2 *exoclúster*, y finalmente la señal en forma de tetraplete al grupo fosfina restante. El valor de la constante de acoplamiento, de 129 Hz, es lo que corrobora la formación del enlace B-P, ya que, es idéntica a la calculada para el doblete a -2.6 en el espectro de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN. En la tabla V.16 se han recopilado los desplazamientos químicos del ^{31}P -RMN, así como las constantes de acoplamiento calculadas.

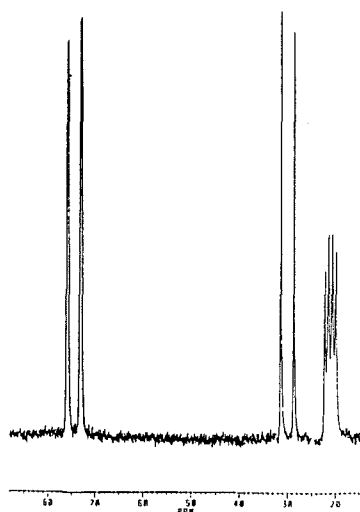


Figura V.29. Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN de $[\text{PdCl}\{n(\text{PPh}_2)\text{MePPh}\}(\text{PPh}_3)]$.

Los espectros de ^{11}B , $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN confirman la sospecha de que se ha producido un enlace B-P, como consecuencia de la sustitución de un hidrógeno terminal del clúster por una fosfina. Estas señales no son realmente, simples dobletes o tetrapletes, sino que en ellas se observan otros desdoblamientos con constantes más pequeñas y en algunos casos difíciles de calcular.

Complejos	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)		
	$[\text{RuH}(n\text{MePPh})(\text{PPh}_3)_2]$	74.43, d (444)	29.93, d (444)
$[\text{RuH}(n\text{HPPh})(\text{PPh}_3)_2]$	74.01, d (433)	27.35, d (433)	22.58, tp (131)
$[\text{RuH}(n\text{PhPPh})(\text{PPh}_3)_2]$	75.96, d (446)	29.09, d (446)	18.83, tp (132)

Tabla V.16. Desplazamiento químico de los átomos de fósforo en los espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN. Entre paréntesis se indican las constantes de acoplamiento, en Hz.

V. COMPLEJACIÓN.

Con toda la información avalada por los datos espectroscópicos ya podríamos hacer una estimación muy próxima de cual es la estructura de estos complejos y como está constituida la esfera de coordinación del Pd(II). No obstante, la resolución cristalina del complejo $[\text{Pd}\{\text{n}(\text{PPh}_2)\text{MePPh}\}(\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)]$ nos ha confirmado las suposiciones hasta ahora consideradas.

Descripción de la estructura cristalina del complejo $[\text{PdCl}\{\text{n}(\text{PPh}_2)\text{MePPh}\}(\text{PPh}_3)]$.

La estructura cristalina del complejo $[\text{Pd}\{\text{n}(\text{PPh}_2)\text{MePPh}\}(\text{PPh}_3)]$ resuelta por difracción de rayos-X se representa en la figura V.30. En ella se puede observar que el átomo de paladio presenta geometría planocuadrada distorsionada, coordinándose a una molécula de trifenilfosfina, un átomo de cloro y al ligando $\{\text{n}(\text{PPh}_2)\text{MePPh}\}^-$. Ha tenido lugar una modificación del ligando producida por la sustitución de un átomo de hidrógeno exoclúster por un grupo difenilfosfina. Las distancias y ángulos de enlace y los parámetros de posición así como los datos cristalográficos se recogen en la parte experimental (tablas 43, 44 y 45 y 46).

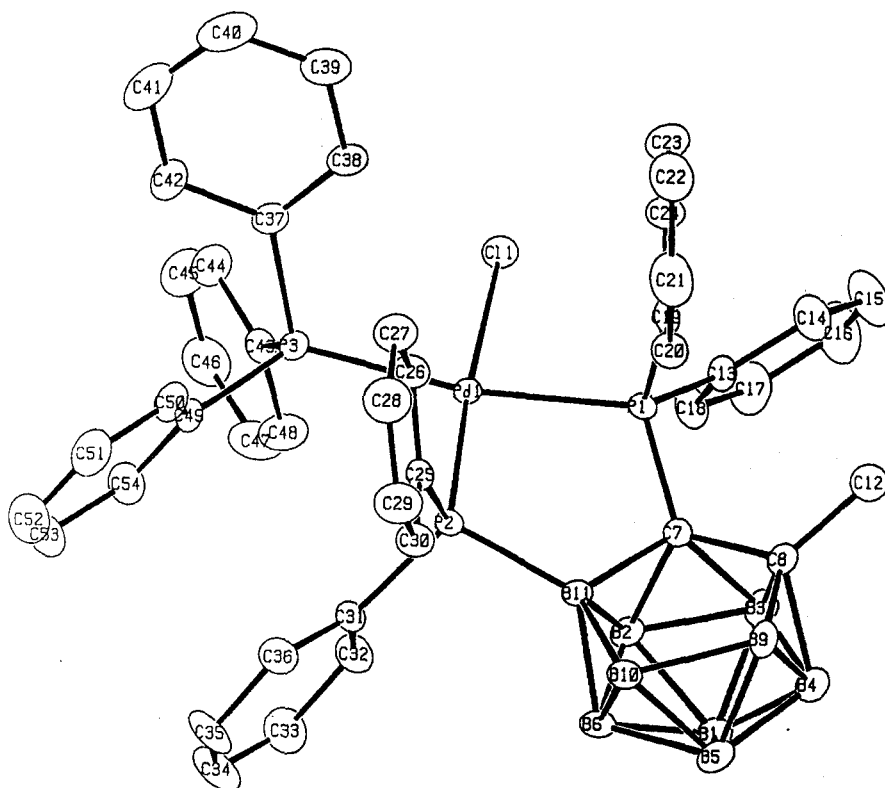


Figura V.30. Estructura cristalina de $[\text{PdCl}(7\text{-PPh}_2\text{-}8\text{-Me-}11\text{-PPh}_2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(\text{PPh}_3)]$.