

En la estructura se puede observar claramente el hidrógeno puente B-H-B, localizado entre los átomos de B(9) y B(10), y vemos que ha sido en el átomo de B(11) donde se ha producido la sustitución del H *exoclúster* por un grupo PPh₂ procedente de una PPh₃ del complejo de Pd(II) de partida. El ligando que continúa con su carga negativa, actúa como bidentado coordinándose al Pd(II) a través de dos grupos PPh₂ del clúster, uno conectado a un átomo de carbono y otro a un átomo de boro.

Las distancias de los enlaces Pd-P son 2.318(2), 2.274(2) y 2.345(2) Å para Pd-P(1), Pd-P(2) y Pd-P(3), respectivamente. La longitud de enlace más corta corresponde, por tanto, al átomo de fósforo unido al átomo de B(11) y la más larga a la unión Pd-PPh₃. Mientras que la distancia C(7)-P(1) es 1.833(6) Å y B(11)-P(2), lógicamente más larga, es 1.920(7) Å. Estos valores son muy semejantes a los encontrados en el complejo [PdCl(7-SMe-8-Me-11-PPh₂-7,8-C₂B₉H₁₀)(PPh₃)]. Por otro lado, el ángulo Pd-P(1)-C(7) de 112.2(2)° es ligeramente mayor al Pd-P(2)-B(11) de 108.4(2)°. Los ángulos P(1)-Pd-P(2) y P(3)-Pd-Cl son los más cerrados, mientras que el ángulo P(1)-Pd-Cl de 89.49(6)° está muy cerca del ideal (90°) y el P(2)-Pd-P(3) de 99.48(6)° es el que presenta mayor apertura debido posiblemente a los efectos estéricos causados por los voluminosos grupos PPh₃ y PPh₂.

2.2. Discusión.

El afán por estudiar la reactividad de los nuevos ligandos monofosfinocarboranos aniónicos frente a metales de transición y establecer una comparación con sus equivalentes exo-monotiocarboranos ha conducido a realizar la reacción de estos ligandos fosfinas con el *cis*-[PdCl₂(PPh₃)₂].

La formación de complejos de Pd(II) con los derivados fosfinocarboranos ha sido un tema relativamente difícil de abordar. Si bien, los ligandos [nMePPh]⁻, [nHPPh]⁻ y [nPhPPh]⁻ han reaccionado con la fosfina de paladio, desplazando un átomo de cloro y formando un enlace B-P, los intentos de reacción con otros ligandos más básicos como [nMePEt]⁻, [nMePiPr]⁻, [nPhPEt]⁻, bajo las mismas condiciones, han resultado totalmente infructuosos. La reacción no tiene lugar, obteniéndose el complejo de partida y el ligando libre. En el caso del ligando [nMePiPr]⁻, podría explicarse este hecho si lo atribuimos a efectos estéricos ocasionados por el gran ángulo de Tolman de esta fosfina, sin embargo, el comportamiento de los dos derivados etílicos no ha sido posible de explicar.

Los tres complejos sintetizados presentan espectros de ³¹P{¹H}-RMN prácticamente iguales, con alguna pequeña variación en los desplazamientos químicos de los átomos de fósforo (figura V.31). En todos ellos la señal tetraplete se ha asignado al P enlazado al B(11) y las otras dos al grupo PPh₂ enlazado a exoclúster a un carbono y a un ligando PPh₃ según se ha indicado en el apartado anterior. La figura V.32 ilustra una representación de los espectros de ¹¹B{¹H}-RMN de los mismos con objeto de exaltar su semejanza.

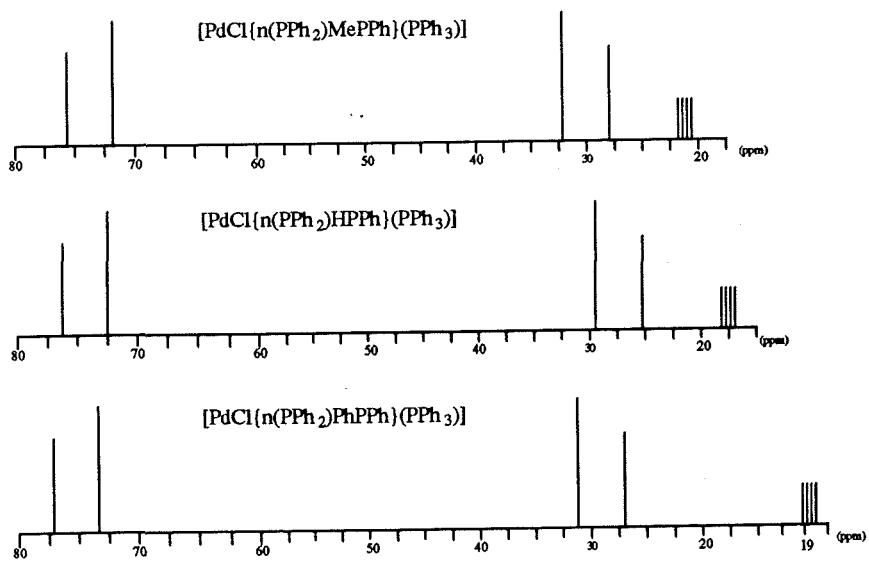


Figura V.31. Representación gráfica de los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN .

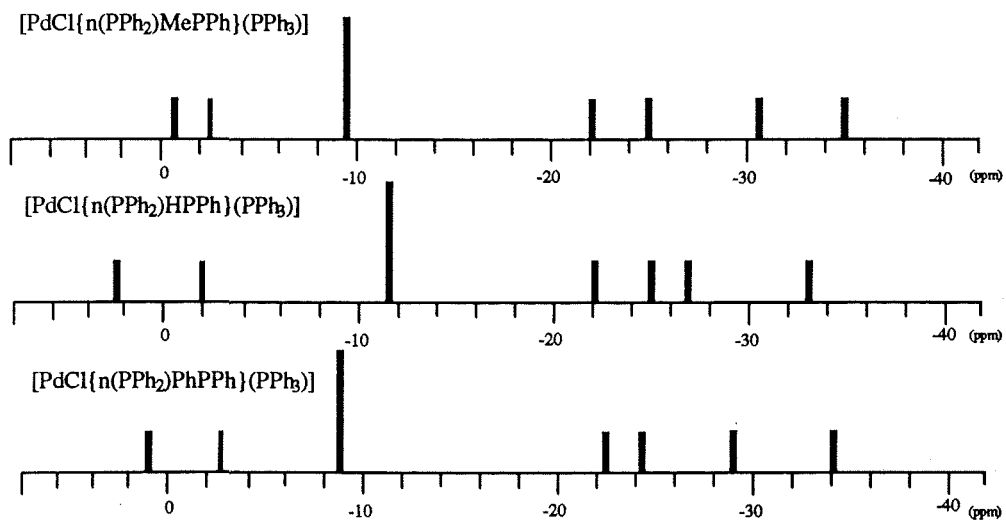


Figura V.32. Representación gráfica de los espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN.

La formación de este nuevo enlace B-P se explica mediante la formación inicial de un enlace agóstico B-H-M que induce un fuerte carácter hidruro al hidrógeno y provoca la ruptura de uno de los enlaces P-Ph de un ligando PPh_3 , favorecida por la formación de un anillo de cinco miembros para formar un grupo fosfido²⁰ que finalmente se enlaza como B- PPh_2 , como queda representado en la figura V.33. La formación de compuestos donde ha tenido lugar un enlace B-P, en condiciones suaves, se había observado anteriormente⁷ en nuestro grupo de investigación, en el complejo formado por el ligando *nido*-monotiocarborano y el *cis*- $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$. Por otro lado, son conocidos algunos complejos de Pt e Ir donde ha tenido lugar la ruptura del enlace P-C, pero en todos los casos han sido necesarias condiciones básicas.²¹

En este trabajo, se han llevado a cabo reacciones del ligando $[\text{nMePPh}]^-$ frente a complejos de Pd(II) con fosfinas más básicas como $[\text{PdCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, fosfinas quelato $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]$ o con otros ligandos como $[\text{NMe}_4][\text{PdCl}_4]$ y $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, pero todas ellas han resultado poco satisfactorias. En ningún caso ha sido posible aislar un derivado de *nido*-monofosfinocarborano con Pd. La razón posiblemente es debida a que nuestra fosfina es menos básica que la PMe_2Ph .

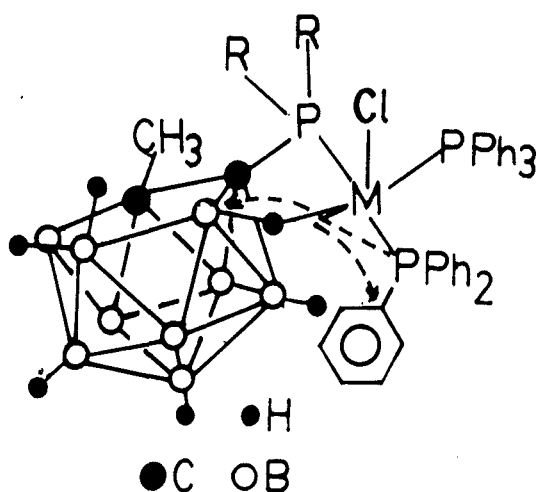


Figura V.33. Representación esquemática de la formación de un enlace B-P.

3. Complejos de Rodio.

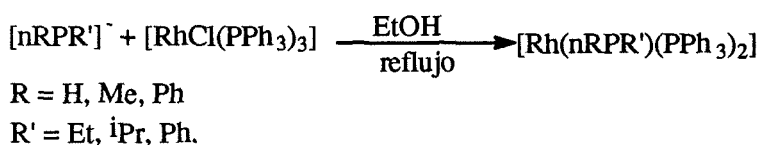
Desde el descubrimiento de la habilidad del clorotris(trifenilfosfina) de rodio(I), conocido como catalizador de Wilkinson, para actuar como catalizador en la hidrogenación de alquenos, se ha desarrollado un gran número de estudios sobre complejos con fosfinas

V. COMPLEJACIÓN.

terciarias de rodio. Los primeros rodocarboranos con fosfinas sintetizados y aplicados en catálisis de compuestos orgánicos fueron estudiados por Hawthorne y colaboradores.^{22,23}

3.1. Complejos de rodio a partir de $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$.

Se ha llevado a cabo la reacción del complejo $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ con los ligandos *exo*-monofosfinocarboranos: $[\text{NMe}_4][\text{nMePPh}]$, $[\text{NBu}_4][\text{nMePEt}]$, $[\text{NBu}_4][\text{nPrPPh}]$, $[\text{NMe}_4][\text{nHPPh}]$, $[\text{NBu}_4][\text{nPhPPh}]$ y $[\text{NBu}_4][\text{nPhPEt}]$ en relación molar 1:1, en etanol a reflujo. En todos los casos se han aislado sólidos de color naranja cuyo estudio espectroscópico y análisis elemental sugieren una estequiometría general $[\text{Rh}(\text{nRPR}')(\text{PPh}_3)_2]$, como queda indicado por el esquema V.11.



Esquema V.11. Síntesis de complejos $[\text{Rh}(\text{nRPR}')(\text{PPh}_3)_2]$.

Todos los complejos de rodio son estables en estado sólido, descomponiendo rápidamente en disolución al aire y más lentamente en ausencia de oxígeno.

Complejos	Bandas características (cm ⁻¹)
$[\text{Rh}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)_2]$	2579,2544,2492: $\nu(\text{B-H})$; 2101: $\nu(\text{B-H-Rh})$ fenilfosfinas: 1482,1433,1089,744,695,512
$[\text{Rh}(\text{nMePEt})(\text{PPh}_3)_2]$	2966, 2931: $\nu(\text{C-H})$; 2551,2523: $\nu(\text{B-H})$; 1980: $\nu(\text{B-H-Rh})$; fosfinas: 1433,1089,744,695,526
$[\text{Rh}(\text{nMeP}^i\text{Pr})(\text{PPh}_3)_2]$	2966,2875: $\nu(\text{C-H})$; 2544,2523: $\nu(\text{B-H})$; 1960: $\nu(\text{B-H-Rh})$; fosfinas: 1433,1089,744,695,519
$[\text{Rh}(\text{nHPPh})(\text{PPh}_3)_2]$	2593,2537: $\nu(\text{B-H})$; 2129: $\nu(\text{B-H-Rh})$ fenilfosfinas: 1482, 1433,1096,744,695,540,519
$[\text{Rh}(\text{nPhPPh})(\text{PPh}_3)_2]$	2551,2509: $\nu(\text{B-H})$; 2101: $\nu(\text{B-H-Rh})$ fenilfosfinas: 1482,1433,1096,744,695,519
$[\text{Rh}(\text{nPhPEt})(\text{PPh}_3)_2]$	2959, 2917: $\nu(\text{C-H})$; 2586,2544: $\nu(\text{B-H})$; 2094: $\nu(\text{B-H-Rh})$; fosfinas: 1433,1089,744,695,519

Tabla V.17. Bandas IR más características de los complejos de Rh(I).

El espectro de infrarrojo de estos complejos, registrado en pastilla de KBr, muestra una absorción intensa y dividida a frecuencias altas, en el intervalo 2590-2530 cm^{-1} correspondiente a la frecuencia de vibración del enlace B-H. Se observan bandas de gran intensidad asociadas a fosfinas y una banda adicional alrededor de 2000 cm^{-1} , que se atribuye a la $\nu(\text{B-H-Rh})$, en todos ellos. En la tabla V.17 se recogen las bandas características de los espectros IR de estos nuevos rodocarboranos.

En los datos de la tabla anterior, se observa que en aquellos complejos que contienen ligandos *nido*-dialquilfosfinocarboranos el enlace B-H-Rh vibra a frecuencias más bajas que en los diarilderivados.

Los espectros de ^1H -RMN de todos estos complejos $[\text{Rh}(\text{nRPR}')(\text{PPh}_3)_2]$ presentan además de las resonancias correspondientes a los sustituyentes (R y R') de los carbonos de la caja de carborano, dos señales anchas en la zona negativa. En el intervalo comprendido entre -3.04 y -3.22 ppm se observa un singulete ancho que se asigna al hidrógeno puente B-H-B, mientras que en el intervalo comprendido entre -4.70 y -5.60 ppm se observa una señal ancha, en forma de doblete ancho, que se atribuye al hidrógeno que participa en el enlace agóstico B-H-Rh. El resto de hidrógenos unido exoclúster a átomos de boro resuenan dentro del intervalo 2.3-0.1 ppm, dando señales amplias difíciles de asignar. En todos ellos, destacan los multipletes de gran

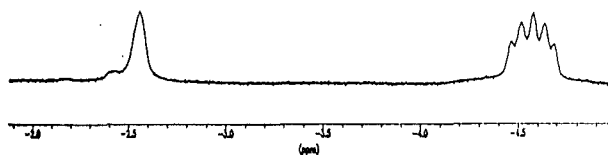


Fig. V.34

área, en el rango que va de 6.80 a 8.00 ppm, asociados a los protones de los grupos aromáticos (tabla V.18). En algunos de estos rodocarboranos, se ha registrado el espectro de $^1\text{H}\{^1\text{B}\}$ -RMN observándose que el doblete, que aparecía en el espectro de ^1H -RMN a campo más alto, se resuelve como un doblete de dobletes de dobletes, como consecuencia del acoplamiento del protón con el átomo de rodio y dos átomos de fósforo diferentes que contienen la molécula. Como ejemplo ilustrativo, se ha considerado el espectro del complejo $[\text{Rh}(\text{nHPPh})(\text{PPh}_3)_2]$, representado en la figura V.34 y en el que se han encontrado las siguientes constantes de acoplamiento: $^1J_{\text{RhH}}=33$ Hz, $^2J_{\text{PH}}=18$ Hz y $^2J_{\text{PH}}=15$ Hz.

Teniendo en cuenta los datos recogidos en la tabla, se aprecia que el protón de la interacción B-H-Rh que resuena a campo más alto, -5.60 ppm, es decir, el que tendría mayor carácter hidruro, corresponde al complejo formado por el ligando $[\text{nMeP}^i\text{Pr}]^-$ que contiene dos

V. COMPLEJACIÓN.

grupos isopropilo enlazados al átomo de fósforo, mientras que el que aparece a campo más bajo corresponde al complejo $[\text{Rh}(\text{nPhPPh})(\text{PPh}_3)_2]$ con una señal a -3.68 ppm.

Complejos	$\delta^1\text{H}$ (ppm)	$\delta^1\text{H}$ (ppm)
$[\text{Rh}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)_2]$	0.98, s: CH_3 6.85-7.75, m: C_6H_5	-3.12, a: BHB -4.70 (d, 86): BHRh
$[\text{Rh}(\text{nMe}^i\text{Pr})(\text{PPh}_3)_2]$	0.78, m: CH_3 ; 1.19, m: CH_3 1.70, s: CH_3 ; 1.76, m: CH_3 ; 2.35 (m), CH; 7.10-7.95, m: C_6H_5	-3.22, a: BHB -5.60 (d, 89): BHRh
$[\text{Rh}(\text{nMePEt})(\text{PPh}_3)_2]$	0.90, m: CH_3 ; 1.24, m: CH_3 1.27, s: CH_3 ; 1.76, m: CH_2 7.14-7.74, m: C_6H_5	-3.04, a: BHB -4.87 (d, 96): BHRh
$[\text{Rh}(\text{nHPPh})(\text{PPh}_3)_2]$	6.65-7.75, m: C_6H_5	-3.20, a: BHB -4.70 (d, 86): BHRh
$[\text{Rh}(\text{nPhPPh})(\text{PPh}_3)_2]$	6.65-7.74, m: C_6H_5	-2.56, a: BHB -3.68 (d, 96): BHRh
$[\text{Rh}(\text{nPhPEt})(\text{PPh}_3)_2]$	0.77, m: CH_3 ; 1.63, m: CH_2 7.13-7.65, m: C_6H_5	-2.55, a: BHB -4.57(d, 86): BHRh

Tabla V.18. Desplazamientos químicos de ^1H -RMN en los complejos. En la columna de la derecha los protones de la zona negativa del espectro (valor de $^1J_{\text{BH}}$ en Hz) y en la columna central los protones de la zona positiva.

Todos estos complejos de rodio exhiben espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN muy semejantes, por tanto, recordando el principio de isoespectralidad¹⁴ podemos establecer que todos ellos tienen una estructura muy similar, teniendo en cuenta, evidentemente, que de unos a otros se aprecian determinados desplazamientos en las bandas de resonancia. Los espectros son diferentes en todos los casos a los registrados para los ligandos *nido*-monofosfinocboranos libres, todos ellos revelan de 6 a 7 bandas, lo que indica que se han producido solapamientos fortuitos de algunas de ellas, integrando el conjunto 9 boros. En la tabla V.19 quedan recogidas las absorciones de los átomos de boro de los rodocboranos sintetizados. Al registrar los espectros de ^{11}B -RMN se observa que la señal de mayor intensidad en los espectros, situada en el intervalo comprendido entre -13.2 y -16.7 tiene una constante de acoplamiento, $^1J_{\text{BH}}$, idéntica a la encontrada en los espectros de ^1H -RMN. Esto confirma que, en efecto, se trata del boro que participa en el enlace agóstico B-H \rightarrow Rh.

Complejos	$\delta^{11}\text{B}$						
[Rh(nMePPh)(PPh ₃) ₂]	-5.46	-8.34	-12.86	<u>-15.68</u>	-24.31	-30.24	-35.59
[Rh(nMeP ⁱ Pr)(PPh ₃) ₂]	-4.36	-5.76	-12.30	<u>-13.93</u>	-22.51	-29.09	-33.92
[Rh(nMePEt)(PPh ₃) ₂]	-3.8		-12.1	<u>-14.7</u>	-23.0	-28.8	-34.2
[Rh(nHPPh)(PPh ₃) ₂]	-3.5		-14.1	<u>-16.7</u>	-24.4	-29.1	-35.1
[Rh(nPhPPh)(PPh ₃) ₂]	-2.1	-8.5		<u>-13.2</u>	-22.9	-27.7	-33.3
[Rh(nPhPEt)(PPh ₃) ₂]	-2.1	-6.4		<u>-13.4</u>	-23.2	-28.2	-33.5

Tabla V.19. Desplazamientos químicos en ppm de los átomos de boro de los rodocarboranos en el espectro de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN. Aparecen subrayadas las señales que corresponden a los átomos de boro que participan en los enlaces agósticos B-H-Rh.

La realización de un espectro HETCOR $^{11}\text{B}/^1\text{H}$ 2D-RMN del complejo [Rh(nPhPEt)(PPh₃)₂] ratifica lo expuesto anteriormente, ya que, en él se aprecia una correlación entre la resonancia asignada a la interacción B-H-Rh en el espectro de ^1H -RMN con el átomo de boro que resuena a -13.4 ppm en el espectro de ^{11}B -RMN (fig. V.35).

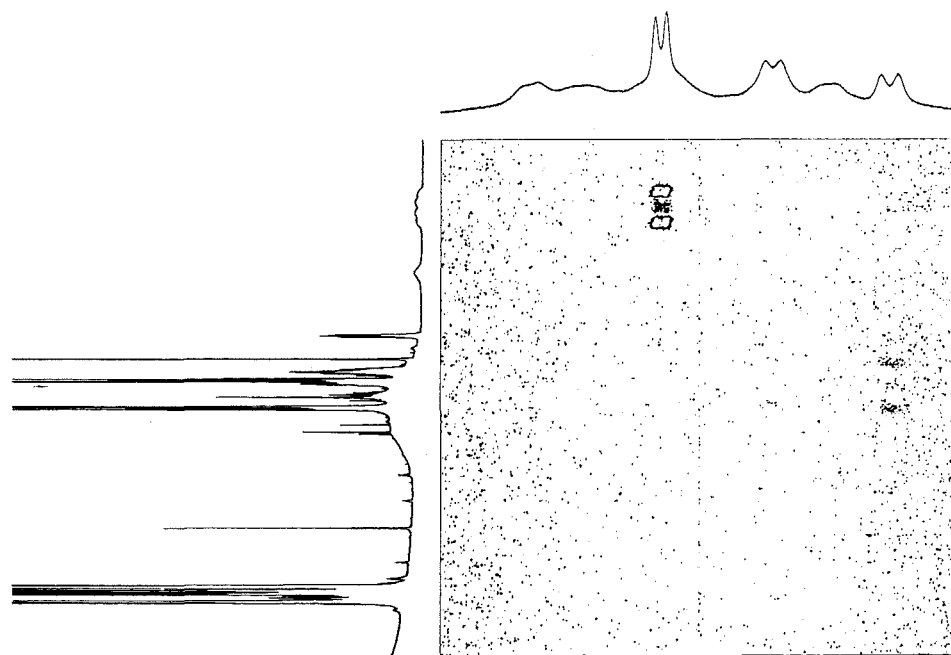


Figura V.35. HETCOR $^{11}\text{B}/^1\text{H}$ 2D-RMN de [Rh(nPhPEt)(PPh₃)₂].

V. COMPLEJACIÓN.

Así mismo, la resonancia magnética nuclear de ^{31}P corrobora el *principio de isopectralidad* del ^{11}B , ya que, todos los espectros presentan un mismo patrón de resonancias y de constantes de acoplamiento, que consiste en tres grupos de señales cada una de ellas atribuida a un átomo de fósforo de la molécula. Estas señales son: dos dobletes de dobletes y un doblete ancho a campo alto. El caso más excepcional viene representado por el complejo $[\text{Rh}(\text{nMeP}^i\text{Pr})(\text{PPh}_3)_2]$ en el cual, y pese a presentar el mismo número de señales, se rompe el esquema del resto de los espectros. Los desplazamientos químicos de los átomos de fósforo y sus respectivas constantes de acoplamiento quedan tabuladas en la tabla V.20. Los valores de las constantes de acoplamiento, J_{PRh} , obtenidas en todos los casos son típicas de un acoplamiento de primer orden.

Complejos	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	$^1J_{\text{PRh}}$ (Hz)	$^1J_{\text{PP}}$ (Hz)	$^2J_{\text{PP}}$ (Hz)
$[\text{Rh}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)_2]$	50.10 30.20 4.55	da, 208 d, 128 d, 124	d, 283 d, 283	d, 32 d, 41
$[\text{Rh}(\text{nMeP}^i\text{Pr})(\text{PPh}_3)_2]$	49.17 28.29 24.29	da, 207 d, 119 d, 123	d, 275 d, 275	d, 40 d, 35
$[\text{Rh}(\text{nMePEt})(\text{PPh}_3)_2]$	50.89 27.96 8.25	da, 195 d, 124 d, 123	d, 275 d, 275	d, 33 d, 43
$[\text{Rh}(\text{nHPPH})(\text{PPh}_3)_2]$	48.06 27.43 2.31	da, 199 d, 159 d, 169	d, 282 d, 282	d, 31 d, 43
$[\text{Rh}(\text{nPhPPH})(\text{PPh}_3)_2]$	46.51 28.28 6.64	da, 197 d, 128 d, 123	d, 281 d, 281	d, 33 d, 40
$[\text{Rh}(\text{nPhPEt})(\text{PPh}_3)_2]$	49.96 28.50 13.57	da, 195 d, 125 d, 119	d, 275 d, 275	d, 34 d, 43

Tabla V.20. Desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento de los átomos de fósforo de los complejos de Rh(I) en los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN..

El isótopo de ^{103}Rh con una abundancia relativa del 100% posee spín nuclear de 1/2. Como se observa en los datos de la tabla V.20, se han encontrado tres tipos de átomos de fósforo: dos de ellos poseen acoplamiento con el átomo de Rh, acoplamiento con un átomo de fósforo en posición *trans* y acoplamiento con un átomo de fósforo en posición *cis*. El otro

átomo de fósforo manifiesta un acoplamiento con el átomo de rodio y posiblemente dos acoplamientos con los otros dos átomos de fósforo dando lugar a un doblete ancho que aparece a campo más bajo alrededor de 50.0 ppm. Podría afirmarse que se trata del átomo de fósforo situado en posición *cis* respecto a los otros dos átomos de fósforo y al tener dos $^2J_{PP}$ muy semejantes, aparecen muy próximas dando aspecto de señal ancha. Por tanto, esta señal debe atribuirse a un ligando PPh_3 de la esfera de coordinación situado *cis* al grupo fosfino del clúster. El ddd que se exhibe en intervalo comprendido entre 27.43 y 30.20 ppm se podría atribuir a la otra molécula de trifenilfosfina y, finalmente, el ddd que aparece en todos ellos a campo más bajo y en un intervalo más amplio, de 2.31 a 24.29 ppm, debe corresponder al grupo $-PPh_2$ del clúster de carborano. En la figura V.36 se ha ilustrado una representación gráfica del espectro de $^{31}P\{^1H\}$ -RMN con los tipos de constantes de acoplamiento para el complejo $[Rh(nHPPh)(PPh_3)_2]$.

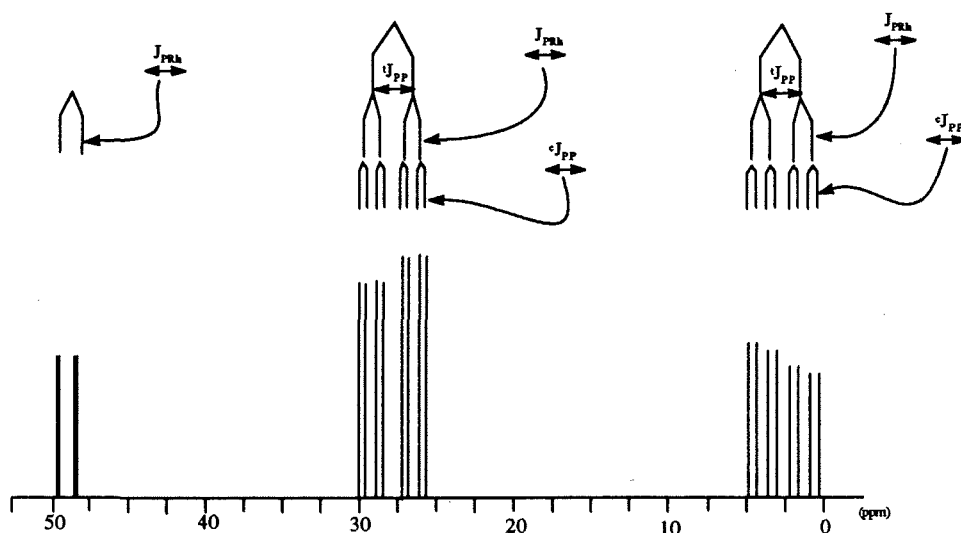


Figura V.36. Representación gráfica del espectro de $^{31}P\{^1H\}$ -RMN de $[Rh(nHPPh)(PPh_3)_2]$.

Estructura cristalina del complejo $[Rh(7-PPh_2-7,8-C_2B_{10}H_{10})(PPh_3)_2]$.

De una disolución del complejo $[Rh(nHPPh)(PPh_3)_2]$ en CH_2Cl_2 se han obtenido monocristales de color naranja adecuados para ser resueltos por difracción de rayos-X. La resolución de éstos ha confirmado que la estructura de este complejo esta de acuerdo con los datos espectroscópicos y el análisis elemental y ha permitido determinar la naturaleza de los enlaces entre el fragmento $[Rh(PPh_3)_2]^+$ y el clúster de carborano. En la figura V.37 se

V. COMPLEJACIÓN.

representa la estructura cristalina del complejo, que cristaliza en un sistema monoclnico, grupo espacial $P2_1/n$ (No. 14). Los datos cristalográficos, parametros de posición, las distancias y ángulos de enlace se recogen en la parte experimental en las tablas 47, 48, 49 y 50.

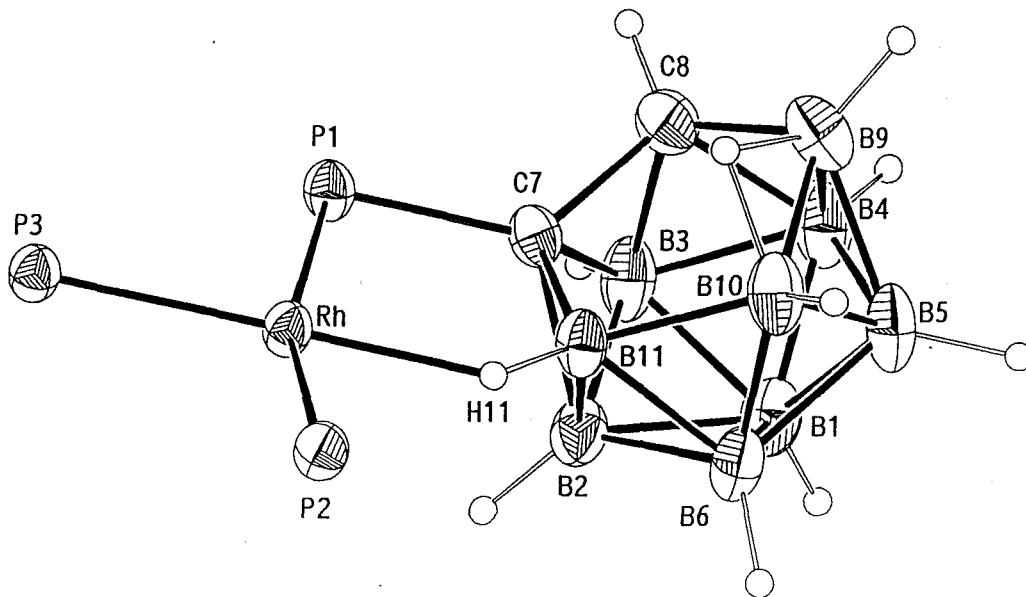


Figura V.37. Estructura cristalina del complejo $[Rh(nHPPh)(PPh_3)_2]$.

La estructura presenta una geometría planocuadrada distorsionada para el átomo de rodio, en la que el derivado de carborano se coordina al metal de forma bidentada a través del grupo *exoclúster* $-PPh_2$ y la unidad B(11)-H induciendo un enlace a tres centros y dos electrones B(11)-H→Rh. Las otras dos posiciones de coordinación están ocupadas por dos ligandos PPh_3 .

La distorsión del plano de coordinación viene indicada por la desviación del átomo de Rh que se encuentra a 0.160(1) Å del plano que ocupan los cuatro átomos coordinados a él, es decir, el P(1), P(2), P(3) y H(11). Los enlaces Rh-P son diferentes, siendo el más corto el P(3)-Rh de 2.224(2) Å y el más largo P(2)-Rh de 2.340(2) Å. Hay que tener en cuenta que el átomo de P(3) es el que se encuentra en posición *trans* al H(11), mientras que el átomo de P(2) se encuentra *trans* al grupo $-PPh_2$ del clúster.

En este compuesto los ángulos P-Rh-P están abiertos en relación al ángulo ideal (90°) de una geometría planocuadrada, siendo el más alto de $98.29(7)^\circ$. Esta apertura se debe a los efectos estéricos provocados por los volúmenes de los grupos PPh_3 y PPh_2 , y probablemente soportado por el pequeño tamaño del átomo de hidrógeno.

La rigidez del clúster de carborano no permite que éste se coordine idealmente como un ligando bidentado, por tanto, es de esperar considerables diferencias en los valores de los ángulos alrededor del P(1) y C(7). Los ángulos entorno al P(1) varían desde $96.7(2)$ a $127.4(2)^\circ$ siendo el valor más pequeño para Rh-P(1)-C(7). Así el P(1) se aleja del C(8) aproximándose al B(11) y causando una apertura del ángulo P(1)-C(7)-C(8) a $126.6(5)^\circ$ y cerrando el ángulo P(1)-C(7)-B(11) a $107.0(4)^\circ$.

3.1.1. Reacción del complejo $[\text{Rh}(\text{nHPPh})(\text{PPh}_3)_2]$ con fosfinas.

A fin de conocer qué especies se forman en la reacción de sustitución del complejo $[\text{Rh}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)_2]$ con otras fosfinas más básicas que la PPh_3 y cómo afecta la presencia de éstas al enlace agóstico B-H \rightarrow Rh. Se han realizado dos experimentos que consisten en hacer reaccionar el complejo con dos fosfinas de diferente basicidad: PMePh_2 y PMe_2Ph en CD_2Cl_2 utilizando concentraciones crecientes de fosfina y siguiendo su evolución mediante resonancia magnética nuclear.

a) Reacción con PMePh_2 :

La reacción de $[\text{Rh}(\text{nHPPh})_2(\text{PPh}_3)_2]$ con la fosfina PMePh_2 se ha llevado a cabo en las relaciones molares 1:0.5 y 1:1. Las adiciones de fosfina se han realizado con intervalos de aproximadamente 1.5 horas. Se han registrado los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$, ^1H y $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ RMN de las disoluciones del complejo de partida y las obtenidas al ir adicionando la nueva fosfina en distintas concentraciones. El espectro de $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ RMN (figura V.38) indica que al adicionar 0.5 equivalentes de PMePh_2 , por cada equivalente del complejo se va formado una nueva especie por aparición de dos nuevas resonancias de pequeña intensidad, una a -4.5 ppm, atribuida a una nueva interacción B-H \rightarrow Rh y la otra a -3.0 ppm debida al hidrógeno pontal del nuevo complejo formado. Esta nueva especie podría ser el resultado de la sustitución de un ligando PPh_3 por un ligando PMePh_2 en el complejo de partida. Se observa el desplazamiento a campos más bajos de estas nuevas resonancias respecto a las observadas en el complejo de partida.

Los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN también revelan la aparición de nuevas señales. El espectro de ^{11}B (figura V.39), experimenta una ligera modificación respecto al inicial, principalmente por la aparición de una nueva señal a -17.8 ppm disminuyendo la intensidad de la señal que aparecía a -16.8 ppm en el complejo de partida. Esta banda se había atribuido al B(11) que participa en el enlace agóstico B-H \rightarrow Rh y por consiguiente se

V. COMPLEJACIÓN.

puede afirmar que la nueva señal debe corresponder al átomo de B(11) de la nueva especie que se forma en disolución.

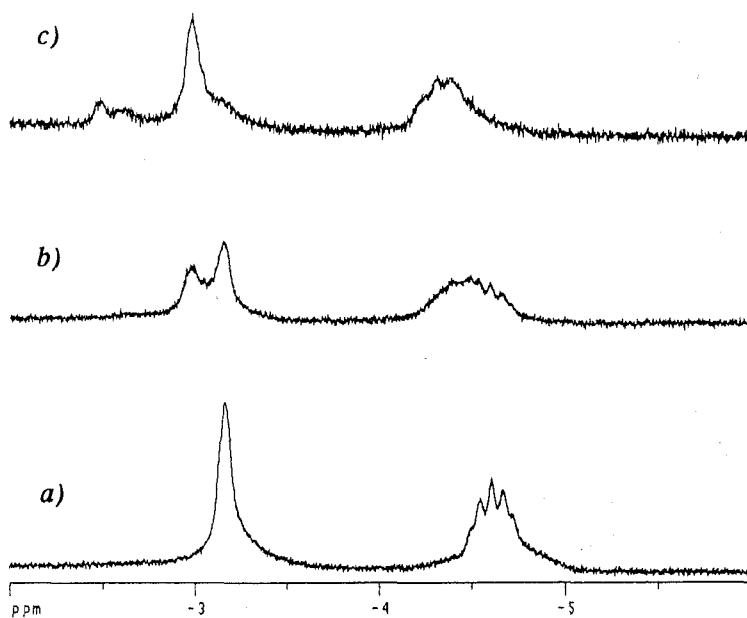


Figura V.38. Espectros de $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN de la reacción de $[\text{Rh}(\text{nHPPh})(\text{PPh}_3)_2]$ con PMePh_2 ; a) 1:0; b) 1:0.5 y c) 1:1.

Mientras que el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (figura V.40) muestra una mezcla de complejo de partida y una nueva especie que parece mantener la misma estequiometría: a 10.70 ppm un doblete de dobletes de dobletes ($^2J_{\text{PP}}=292$ Hz, $^2J_{\text{PP}}=35$ Hz y $^1J_{\text{PRh}}=127$ Hz), otro doblete de dobletes de dobletes a 6.2 ppm y un doblete ancho a 24.4 ppm. Además, PPh_3 libre a -4.5 ppm, OPPh_3 a 28.3 ppm y un doblete a 3.7 ppm ($^1J_{\text{PRh}}=139$ Hz) que corresponde a la especie $[\text{Rh}(\text{PMePPh}_2)_4]^+$. La aparición de este doblete implica el desplazamiento, en pequeña proporción, de ligando de la esfera de coordinación para formar $[\text{Rh}(\text{PMePPh}_2)_4]^+(\text{nHPPh})^-$, sin embargo, las anchas señales del espectro de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN, no nos permiten apreciar todavía las resonancias correspondientes al ligando libre.

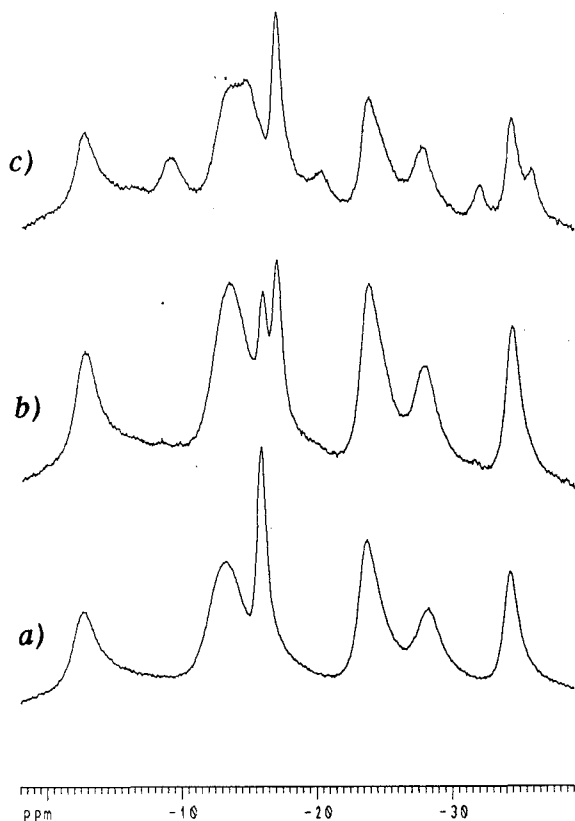


Figura V.39. Espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN de la reacción de $[\text{Rh}(\text{nHPPh})(\text{PPh}_3)_2]$ con PMePPh_2 : a) 1:0; b) 1:0.5 y c) 1:1.

La adición de 1 equivalente de PMePPh_2 a la disolución, se refleja en los espectros por la casi completa desaparición de las señales debidas a $[\text{Rh}(\text{nHPPh})(\text{PPh}_3)_2]$ y el aumento de las correspondientes a la nueva especie, así como la aparición de resonancias de menor intensidad que se atribuyen al ligando libre.

De este experimento se puede deducir que la fosfina PMePPh_2 es capaz de desplazar un ligando PPh_3 de la esfera de coordinación del complejo $[\text{Rh}(\text{nHPPh})(\text{PPh}_3)_2]$ formando una nueva especie de estequiometría semejante a la de partida. En esta última la presencia del nuevo ligando afecta ligeramente a la resonancia del enlace agóstico desplazándola a campos más bajos. Aunque no contemos con datos suficientes se podría afirmar que el grupo PPh_3 desplazado es aquel en posición trans al PPh_2 del clúster por la conocida *influencia trans* que ejerce éste, estudiada en complejos de $\text{Ru}(\text{II})$.

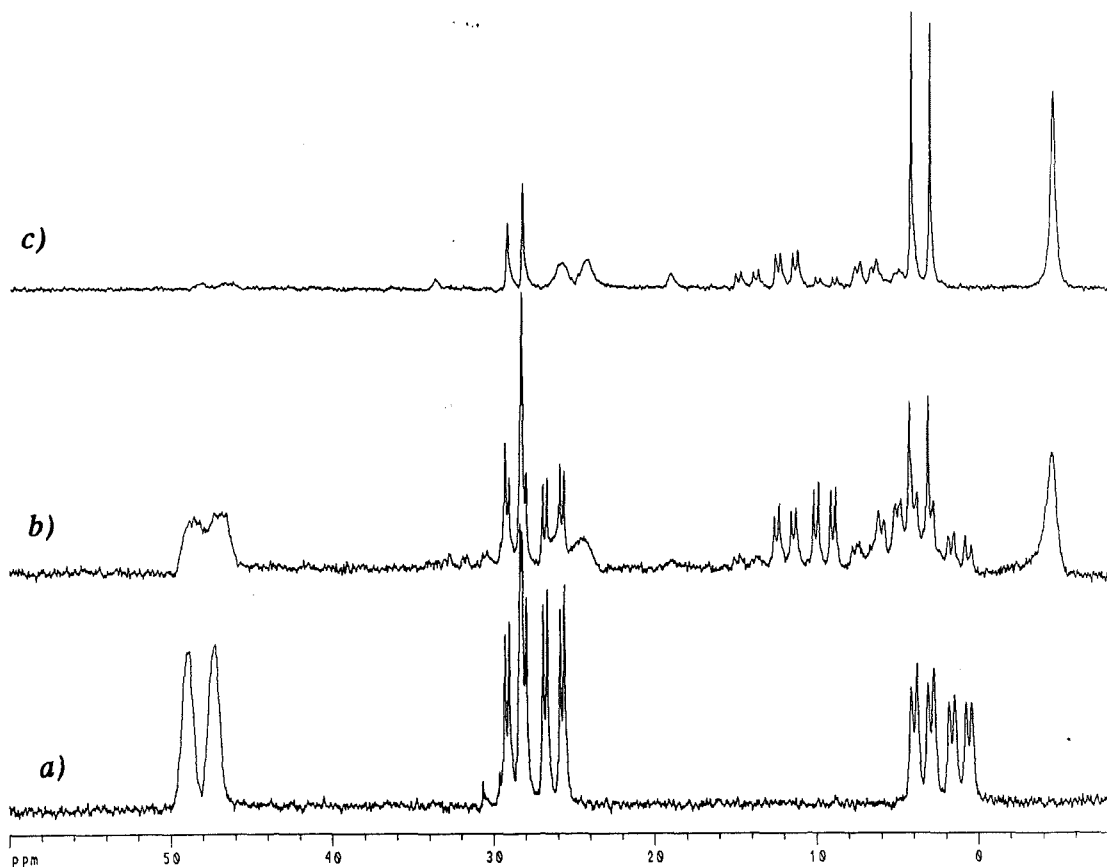


Figura V.40. Espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN de la reacción de $[\text{Rh}(\text{nHPPh})(\text{PPh}_3)_2]$ con PMePh_2 : a) 1:0; b) 1:0.5; c) 1:1.

b) Reacción con PMe_2Ph :

La reacción de $[\text{Rh}(\text{nHPPh})(\text{PPh}_3)_2]$ con la fosfina PMe_2Ph se lleva a cabo utilizando relaciones molares 1:0.33, 1:0.66 y 1:1. La adición de la fosfina se ha realizado en intervalos de doce horas. Los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ y $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ RMN se han registrado después de dejar reaccionar a la fosfina durante doce horas. Al tratarse de una fosfina más básica se

ha seguido una cinética más lenta.

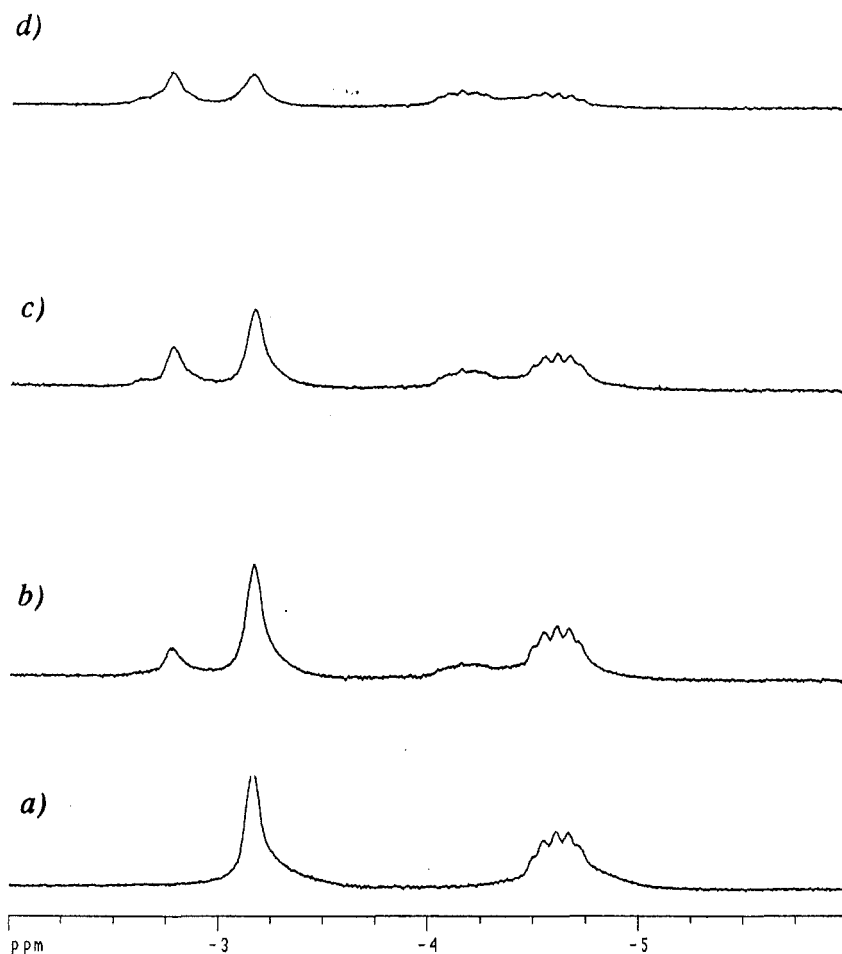


Figura V.41. Espectros de $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN de la reacción de $[\text{Rh}(\text{nHPPh})(\text{PPh}_3)_2]$ con PMe_2Ph : a) 1:0; b) 1:0.33; c) 1:0.66; d) 1:1.

Transcurridas doce horas de la primera adición de 0.33 equivalentes de PMe_2Ph por cada equivalente de complejo, se puede apreciar en el espectro de $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN la aparición de dos nuevas señales en la zona negativa (figura V.41). Una a -4.20 ppm atribuida al hidrógeno del enlace B-H-Rh y la segunda a -2.7 ppm que debe corresponder al hidrógeno puente B-H-B de una nueva especie. La formación de nuevas especies también se observa en el espectro de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$, representado en la figura V.42, ya que exhibe una nueva banda a -18.1 ppm y en $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN por la aparición de dobletes de dobletes de dobletes a 32.5 13.10 y -4.20 ppm (figura V.43) y la aparición de un singulete a -4.55 ppm atribuido a PPh_3 libre y un singulete a 28.3 ppm asignado a OPPh_3 .

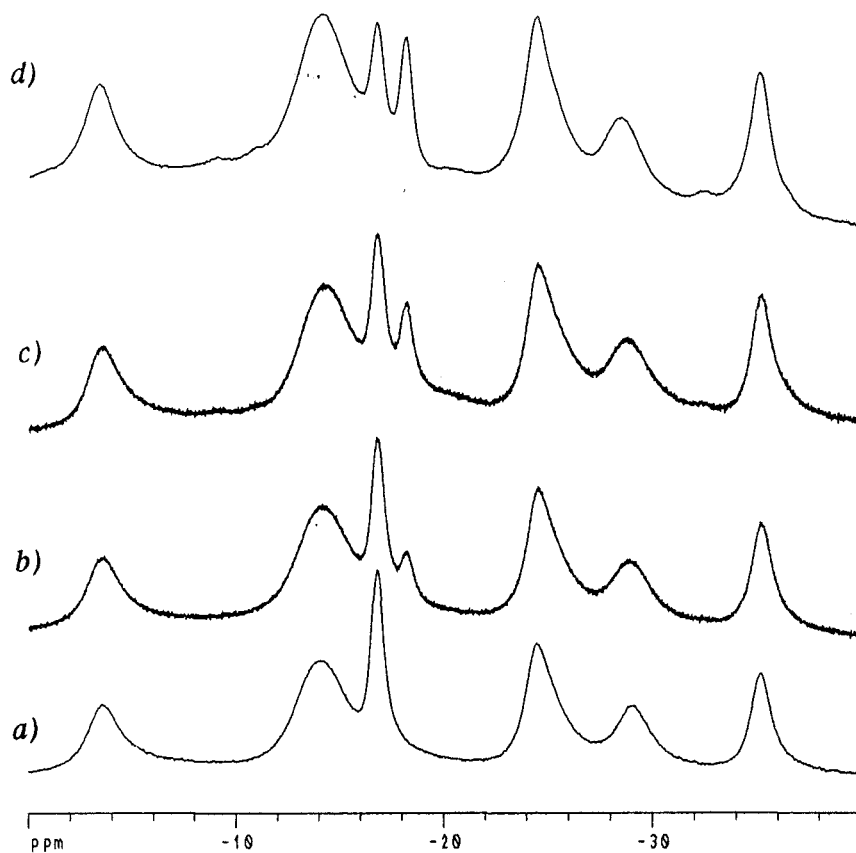


Figura V.42. Espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN de la reacción de $[\text{Rh}(\text{nHPPh})(\text{PPh}_3)_2]$ con PMe_2Ph : a) 1:0; b) 1:0.33; c) 1:0.66; d) 1:1.

— Después de doce horas de la segunda adición de 0.33 equivalentes más de PMe_2Ph , se observa en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN, además de la intensificación de las señales de la nueva especie, un singulete a 33.25 ppm que se le atribuye al OPMe_2Ph . Sin embargo, no hay indicios de la especie $[\text{Rh}(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]^+$.

Finalmente, y transcurridas doce horas de la adición de 1 equivalente de PMe_2Ph por cada equivalente de complejo, los espectros revelan que no se ha producido una sustitución completa de ligando PPh_3 , ya que aún perduran las señales debidas al complejo de partida. La disolución parece contener los dos complejos prácticamente en la misma proporción.

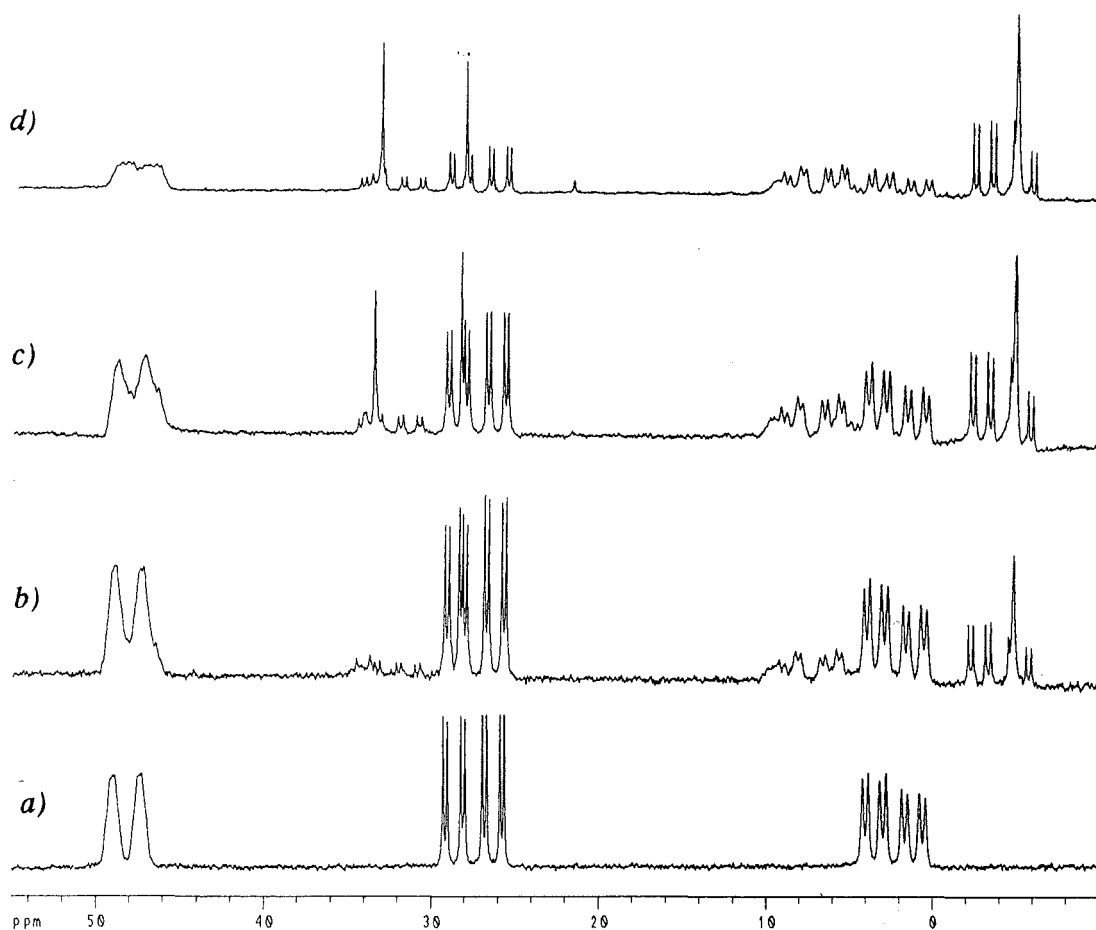


Figura V.43. Espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN de la reacción de $[\text{Rh}(\text{nHPPh})(\text{PPh}_3)_2]$ con PMe_2Ph : a) 1:0; b) 1:0.33; c) 1:0.66; d) 1:1.

La fosfina PMe_2Ph es más básica que PMePPH_2 y como consecuencia más sensible a la oxidación. Ambas han sido capaces de desplazar un ligando PPh_3 en el complejo de partida. Si bien, la PMePPH_2 , al contrario de lo que cabría esperar, ha reaccionado más rápidamente llegando a desplazar incluso parte del ligando *nido*-monofosfinocarborano, la PMe_2Ph ha experimentado una cinética más lenta y no ha llegado a desplazar al ligando *nido*-

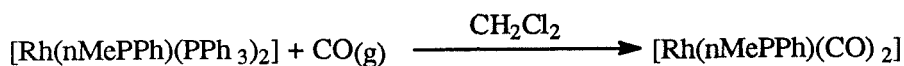
V. COMPLEJACIÓN.

monofosfinocarborano de la esfera de coordinación del metal.

En ambos experimentos se ha observado que al sustituir un ligando PPh_3 por las fosfinas, PMePh_2 o PMe_2Ph , se produce una influencia sobre la resonancia del hidrógeno del enlace B-H-Rh , desplazandola a campo más bajo, es decir, disminuyendo el carácter hidruro de dicho enlace.

3.1.2. Reacción de $[\text{Rh}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)_2]$ con CO .

Cuando se burbujea una corriente de CO a través de una disolución de color naranja de $[\text{Rh}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)_2]$ en CH_2Cl_2 , se obtiene una disolución amarilla y de ésta un sólido del mismo color (esquema V.12). El espectro de infrarrojo de este sólido presenta una intensa banda a 1982 cm^{-1} correspondiente a la frecuencia de vibración del enlace CO , otra banda también intensa a 2537 cm^{-1} debida a la $\nu(\text{B-H})$ y bandas asociadas a fosfinas.



Esquema V.12. Reacción de $[\text{Rh}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)_2]$ con CO .

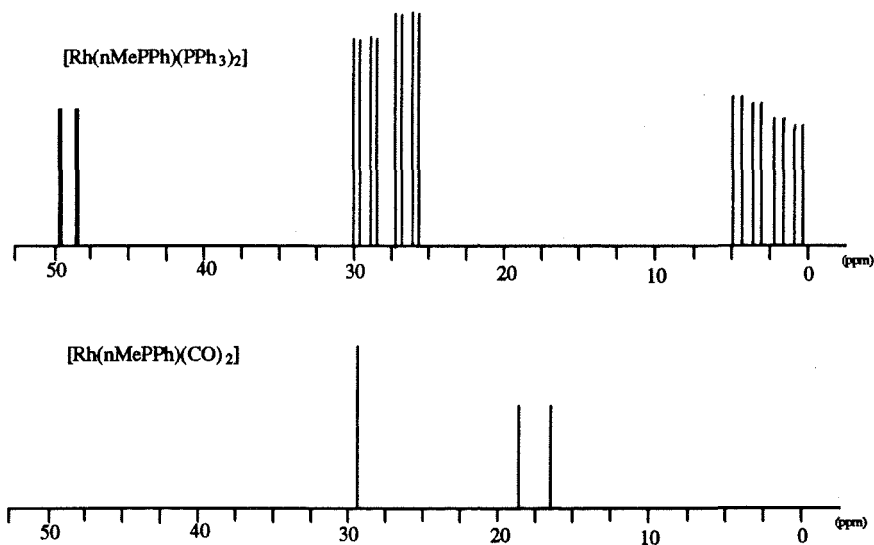


Figura V.44. Representación de los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN de $[\text{Rh}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)_2]$ y $[\text{Rh}(\text{nMePPh})(\text{CO})_2]$.

El espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN se ha modificado enormemente respecto al del complejo de partida (fig. V.44). Éste muestra un singulete a 28.3 ppm correspondiente a OPPh_3 y un doblete ancho a 17.68 ppm ($^1J_{\text{PRh}}=93\text{ Hz}$), lo que parece indicar que el CO ha desplazado los dos ligandos PPh_3 de la esfera de coordinación del metal. Por otro lado, el espectro de

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN es semejante al del complejo inicial con un ligero desplazamiento de las bandas como se observa en la figura V.45.

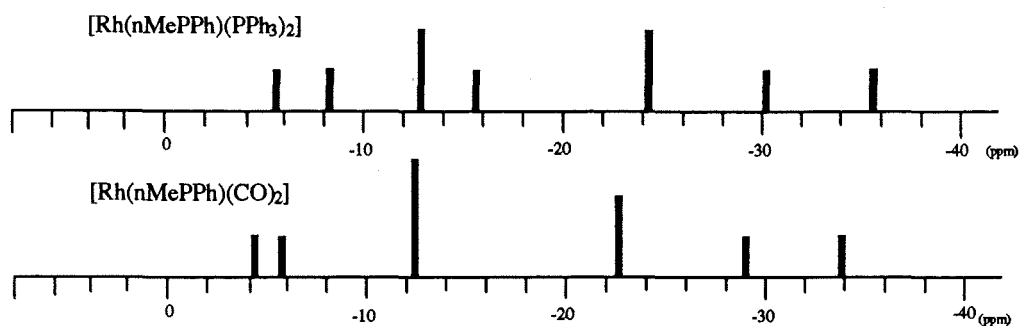
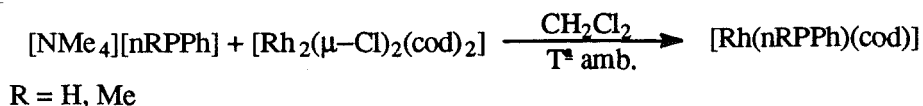


Figura V.45. Representación de los espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN de $[\text{Rh}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)_2]$ y $[\text{Rh}(\text{nMePPh})(\text{CO})_2]$.

3.2. Complejos de rodio a partir de $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2]$.

La reacción de los ligandos $[\text{NMe}_4][\text{nMePPh}]$ y $[\text{NMe}_4][\text{nHPPh}]$ con el complejo dimérico de rodio $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2]$ en relación molar 2:1 en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente durante varias horas, conduce inicialmente a una disolución amarilla de la que precipita un sólido del mismo color (esquema V.13). De acuerdo con los datos espectroscópicos y el análisis elemental sugiere la formación de un complejo en proporción equimolar ligando:metal



Esquema V.13. Síntesis de complejos $[\text{Rh}(\text{nMePPh})(\text{cod})]$ y $[\text{Rh}(\text{nHPPh})(\text{cod})]$.

En los espectros de IR de estos complejos destacan las bandas intensas y divididas entre 2586 y 2502 cm^{-1} correspondientes a la $\nu(\text{B-H})$ y bandas asociadas a fosfinas. Se observan, además, absorciones de mediana intensidad en el intervalo $2973\text{-}2875\text{ cm}^{-1}$ debidas

V. COMPLEJACIÓN.

a la frecuencia de vibración del enlace C-H y que se atribuyen a la presencia de 1,5-ciclooctadieno en la molécula y una banda de pequeña intensidad a 2101 cm^{-1} que se asigna al enlace agóstico B-H \rightarrow Rh. Las bandas más características quedan recogidas en la tabla V.21.

Complejos	Bandas características (cm^{-1})
[Rh(nMePPh)(cod)]	2973,2931,2875: $\nu(\text{C-H})$; 2586,2544,2502: $\nu(\text{B-H})$ 2101: $\nu(\text{B-H}\rightarrow\text{Rh})$; fosfinas: 1435,1096,744,688,519
[Rh(nHPPh)(cod)]	2966, 2938: $\nu(\text{C-H})$; 2546: $\nu(\text{B-H})$; 1980: $\nu(\text{B-H}\rightarrow\text{Rh})$; fosfinas: 1436,1102,744,695,522

Tabla V.21. Bandas IR más características de estos complejos de Rh(I).

Los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN de estos compuestos exhiben únicamente un doblete a 30.90 ppm ($^1J_{\text{PRh}}=114$ Hz) para el complejo [Rh(nMePPh)(cod)] y a 23.67 ($^1J_{\text{PRh}}=121$ Hz) para el complejo [Rh(nHPPh)(cod)]. Estos dobletes se atribuyen a los átomos de fósforo de los grupos -PPh₂ exoclúster de los respectivos ligandos coordinados al catión Rh(I).

Los espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN de ambos complejos son muy parecidos, así como el intervalo, de 0.5 a -35.0 ppm, en el que aparecen. Los espectros presentan un área total de 9 boros. La forma de los mismos recuerda al registrado para el complejo [Rh(nMePPh)(PPh₃)₂] (figura V.46).

Los espectros de ^1H -RMN de estos dos complejos revelan una única señal ancha en la zona negativa que se atribuye al hidrógeno puente B-H-B. Ésta está desplazada hacia campo más alto, respecto a los ligandos libres (tabla V.22). En ellos se observan también multipletes atribuidos a los CH y CH₂ cuya relación de áreas confirma la existencia de una molécula de ligando 1,5-ciclooctadieno en los complejos y los multipletes que aparecen entre 7.85 y 7.20 ppm asignados a los protones aromáticos de los grupos -PPh₂ exoclúster.

Complejos	$\delta^1\text{H}$ (ppm)	δ_{BHB} (ppm)
[Rh(nMePPh)(cod)]	1.29, s: CH ₃ ; 2.37, ma: CH ₂ ; 3.57, da: CH 5.30, a: CH; 7.20-7.75, m: C ₆ H ₅	-2.45
[Rh(nHPPh)(cod)]	2.31, m: CH ₂ ; 3.79, a: CH; 4.02, a: CH 5.45, a: CH; 7.38-7.59, m: C ₆ H ₅	-2.84
[nMePPh] ⁻	1.61s: CH ₃ ; 7.32, m: C ₆ H ₅	-2.24
[nHPPh] ⁻	7.23-7.85, m: C ₆ H ₅	-2.24

Tabla V.22. Desplazamientos químicos de ^1H en los complejos de Rh(I).

El espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (figura V.47) del complejo $[\text{Rh}(\text{nMePPh})(\text{cod})]$ corrobora los datos obtenidos del espectro de protón. Éste muestra un singulete a 21.4 ppm atribuido al grupo metilo enlazado a uno de los átomos de carbono del clúster y cuatro singuletes más a 27.5, 28.3, 32.8 y 35.9 ppm atribuibles todos ellos a los cuatro CH_2 del (cod). La señal de poca a 56.5 ppm podría asignarse a los dos átomos de carbono del clúster. Dos dobletes a 65.5 y 64.8 ppm ambos con un J_{CP} de 15 Hz se atribuyen a dos CH del (cod) situados en posición *trans* respecto al $-\text{PPh}_2$ del clúster y los dos singuletes a 102.0 y 100.6 ppm a los otros dos CH del mismo. Las asignaciones anteriores se han realizado en base a datos bibliográficos.²⁴ Por último, entre 128.1 y 135.5 ppm aparecen las señales de los carbonos aromáticos.

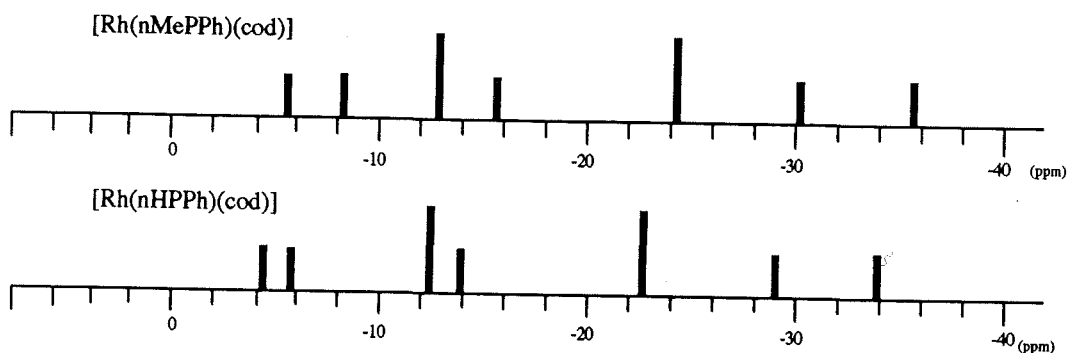


Figura V.46. Representación gráfica de los espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN.

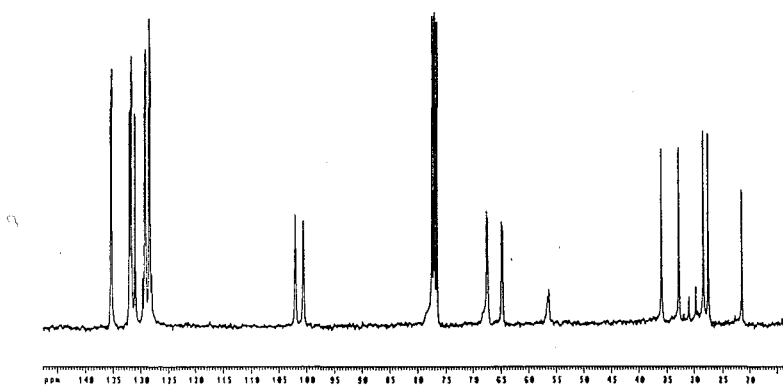


Figura V.47. Espectro de ^{13}C -RMN de $[\text{Rh}(\text{nMePPh})(\text{cod})]$.

V. COMPLEJACIÓN.

Así mismo, se han registrado los espectros de HETCOR $^{11}\text{B}/^1\text{H}$ 2D-RMN y COSY $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}/^1\text{B}\{^1\text{H}\}$ 2D RMN del complejo $[\text{Rh}(\text{nMePPh})(\text{cod})]$. El espectro COSY no aporta ninguna información adicional y no ha permitido la asignación de las señales a átomos de boro concretos, mientras que en el HETCOR, representado en la figura V.48, relaciona el doblete a -18.33 ppm en el espectro de ^{11}B con algún hidrógeno situado en el intervalo comprendido entre 3.0 y -0.5 ppm. Por la forma del espectro, esta banda a -18.33 debería corresponder a un átomo de boro que participara en un enlace B-H-Rh.

Todos estos datos espectroscópicos indican que en los complejos $[\text{Rh}(\text{nRPR}')(\text{cod})]$ los átomos de hidrógeno de los enlaces agósticos B-H-Rh poseen muy poco carácter hidruro. Es el ejemplo más claro de enlaces agósticos B-H-M en los que el átomo de H conserva su carácter de hidrógeno exoclúster B-H.

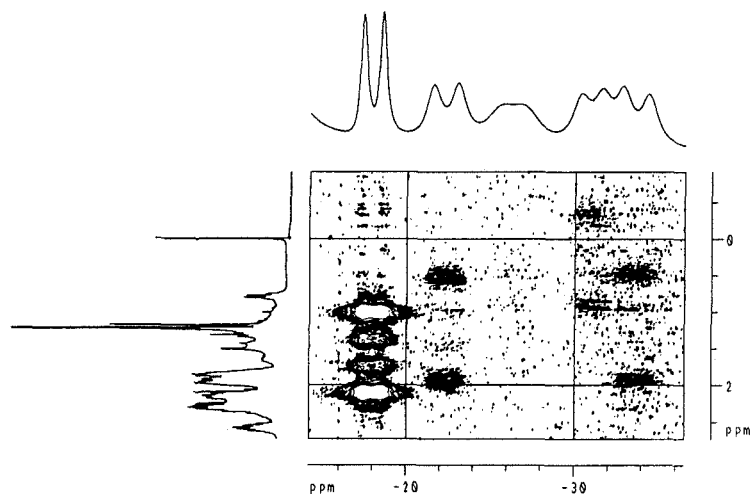


Figura V.48. HETCOR $^{11}\text{B}/^1\text{H}$ 2D-RMN de $[\text{Rh}(\text{nMePPh})(\text{cod})]$.

Estructura cristalina del complejo $[\text{Rh}(\text{7-PPh}_2\text{-8-Me-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(\text{cod})]$.

Por evaporación lenta de una disolución de $[\text{Rh}(\text{nMePPh})(\text{cod})]$ en CHCl_3 se han obtenido unos cristales de color naranja adecuados para su resolución mediante difracción de rayos-X. El complejo $[\text{Rh}(\text{nMePPh})(\text{COD})]$ cristaliza en un grupo espacial $\text{P2}_1/\text{n}$ (No. 14) y su estructura se ilustra en la figura V.49. Las tablas 51, 52, 53 y 54 de la parte experimental contienen los datos cristalográficos, parámetros de posición y las longitudes y ángulos de enlace, respectivamente.

Si bien, los datos obtenidos del compuesto en disolución no muestran evidencia de enlaces B-H-Rh, en los que el átomo de hidrógeno posee cierto carácter de hidruro, la resolución de la estructura cristalina del mismo aporta como resultado un complejo de Rh(I) de geometría bipirámide trigonal, en el que dos posiciones de coordinación están ocupadas

por los dobles enlaces del 1,5-ciclooctadieno y las tres posiciones restantes se completan por un átomo de P del grupo exoclúster PPh_2 y dos unidades BH del propio clúster originando dos enlaces agósticos $\text{B}(11)\text{-H}\text{-Rh}$ y $\text{B}(2)\text{-H}\text{-Rh}$ (figura V.49).

La longitud del enlace Rh-P de $2.294(1)$ Å en este compuesto es similar a la encontrada en el complejo $[\text{Rh}(\text{nHPPh})(\text{PPh}_3)_2]$ de $2.276(3)$ Å, sin embargo la distancia $\text{Rh-B}(11)$ y $\text{Rh-B}(2)$ de $2.520(4)$ y $2.540(4)$ Å, respectivamente, son más cortas que la distancia $\text{Rh-B}(11)$ de 2.643 Å y aún más que la distancia $\text{Rh-B}(2)$ de $3.586(8)$ Å, de este último, lo que explicaría la formación del segundo enlace $\text{B}(2)\text{-H}\text{-Rh}$, en el presente complejo de COD.

No obstante, estas distancias son ligeramente más largas que las observadas en el complejo $[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)_2]$, $2.473(2)$ y $2.422(8)$ Å, para $\text{Ru-B}(2)$ y $\text{Ru-B}(11)$, respectivamente, siendo también ligeramente más largas las distancias $\text{Rh-H}(2)$ y $\text{Rh-H}(11)$ de $2.01(3)$ y $2.07(4)$ Å en este complejo de $\text{Rh}(\text{I})$ que las correspondientes en el complejo de $\text{Ru}(\text{II})$ ($2.00(6)$ y $1.78(5)$ Å) y la distancia $\text{Rh-H}(11)$ de $1.81(5)$ Å en el complejo $[\text{Rh}(\text{nHPPh})(\text{PPh}_3)_2]$.

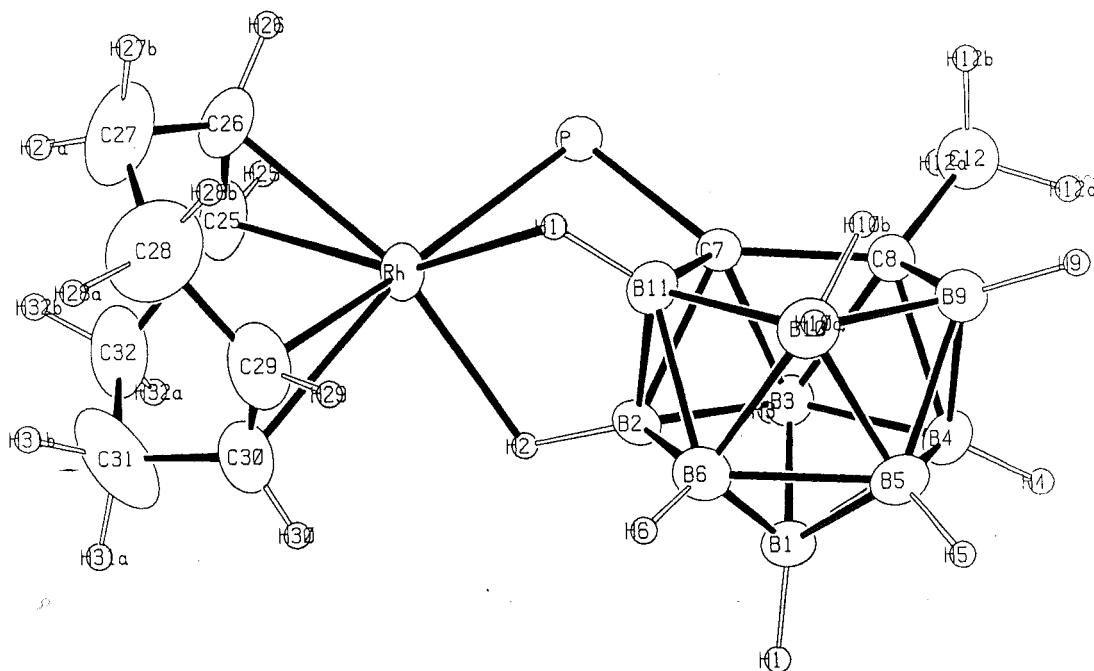


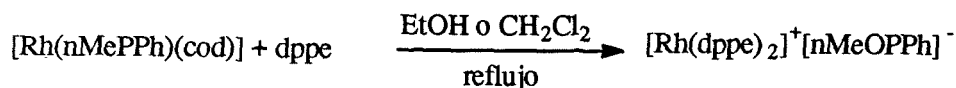
Figura V.49. Estructura cristalina de $[\text{Rh}(\text{nMePPh})(\text{cod})]$.

En este complejo, los ángulos P-Rh-C(29) y P-Rh-C(30) son de 162.5(1) y 161.8(1)°. Mientras que los ángulos P-Rh-C(26) y P-Rh-C(25) (98.0(1) y 94.2(1)°) se encuentran abiertos respecto al ideal (90)° y el ángulo C(30)-Rh-H(2) se cierra a 81.6(8)° como consecuencia de los efectos estéricos que puede ocasionar el grupo PPh₂ sobre los C(26) y C(25) del 1,5-ciclooctadieno. La formación del nuevo enlace agóstico podría atribuirse al menor impedimento estérico provocado por el 1,5-ciclooctadieno en comparación con los dos voluminosos ligandos PPh₃ en el complejo [Rh(nHPPh)(PPh₃)₂], lo que permite una mayor aproximación del propio ligando (cod) al clúster y, por tanto, del metal al B(2) del mismo.

Finalmente, comentar que los ángulos P-Rh-H(1) y P-Rh-H(2) de 77.0(1) y 82.9(8)° son más pequeños que el H(1)-Rh-H(2) de 90°.

3.2.2. Reactividad del complejo [Rh(nMePPh)(cod)] frente a otros ligandos.

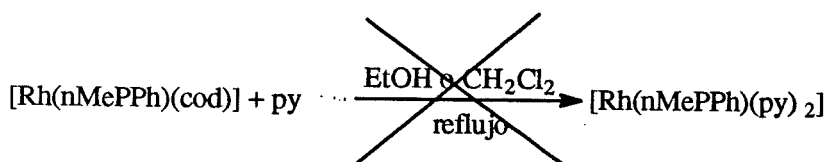
La reacción del complejo [Rh(nMePPh)(cod)] con un exceso de la fosfina quelatante Ph₂P(CH₂)₂PPh₂ (dppe) en diclorometano o etanol a reflujo conduce a la obtención de la especie [Rh(dppe)₂]⁺[7-OPPh₂-8-Me-7,8-C₂B₉H₁₀]⁻ (esquema V.14) de acuerdo con el espectro de ³¹P{¹H}-RMN, que muestra un doblete a 56.98 ppm (¹J_{PRh}=133 Hz) correspondiente a la especie catiónica [Rh(dppe)₂]⁺ y un singulete a 31.95 ppm atribuida a la forma oxidada del ligando [nMePPh]⁻.



Esquema V.14. Reacción de [Rh(nMePPh)(COD)] con dppe.

— Este resultado indica que este ligando dppe de gran poder quelatante desplaza no sólo al ligando diolefínico de la esfera de coordinación del metal, sino que, es capaz de desplazar a nuestro *nido*-monofosfinocarborano tricoordinado, lo que da una idea de la poca fortaleza de los enlaces B-H—Rh.

Algo muy diferente sucede cuando se hace reaccionar este complejo con otros ligandos como la piridina (py). La reacción de [Rh(nMePPh)(cod)] con un exceso de piridina en CH₂Cl₂, tras 3 horas de reflujo conduce a la obtención de una mezcla de productos (esquema V.15). En esta mezcla encontramos mayoritariamente el complejo de partida, una pequeña cantidad de ligando oxidado y productos secundarios de difícil asignación según muestra el espectro de ³¹P{¹H}RMN.

Esquema V.15. Reacción de $[\text{Rh}(\text{nMePPh})(\text{cod})]$ con piperidina.

3.3. Discusión.

Los rodocarboranos sintetizados en este trabajo han sido los primeros complejos de Rh(I) que cuentan con un ligando *nido*-monofosfinocarborano en la esfera de coordinación del metal. A través del estudio de los datos espectroscópicos se ha propuesto para estos complejos una estructura planocuadrada entorno al Rh(I), en la que dos de las posiciones de coordinación están ocupadas por el ligando monofosfinocarborano, a través de un enlace con el átomo de fósforo del grupo exoclúster PR'_2 y un enlace agóstico B-H-Rh.

La espectroscopía ^1H -RMN pone de manifiesto la presencia de la interacción B-H-Rh con señales anchas en el intervalo comprendido entre -3.68 y -5.60 ppm para los complejos $[\text{Rh}(\text{nRPR})(\text{PPh}_3)_2]$.

La espectroscopía de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN revela la gran semejanza existente entre todos estos compuestos. En la figura V.50 se ilustran los espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN donde se observa claramente el mismo intervalo de resonancias y prácticamente la misma distribución de señales en todos ellos.

En los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN de nuestros complejos se pueden observar claramente las resonancias debidas a cada átomo de fósforo, así como su multiplicidad y acoplamientos. Este fenómeno da idea de la rigidez de nuestros ligandos causada por el efecto quelato del clúster de carborano.

— En la figura V.51 se representan los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN de estos rodocarboranos. La asignación de cada grupo de señales a un átomo de fósforo concreto se ha realizado por el tipo de acoplamientos y por el valor del desplazamiento químico de éstos.

La resolución cristalina de la estructura del complejo $[\text{Rh}(\text{nHPPH})(\text{PPh}_3)_2]$ corroboró nuestras sospechas y la estructura propuesta mediante datos espectroscópicos

En nuestro caso la presencia de sustituyentes ricos en electrones como el P, enlazados a los carbonos del clúster induce a la formación de un enlace P-M rígido que fija el enlace agóstico B-H-Rh de la especie *exo-nido*. Esto se traduce en reforzar la interacción agóstica B-H-Rh de gran interés desde del punto de vista catalítico, ya que estas especies *exo-nido* son las catalíticamente activas.

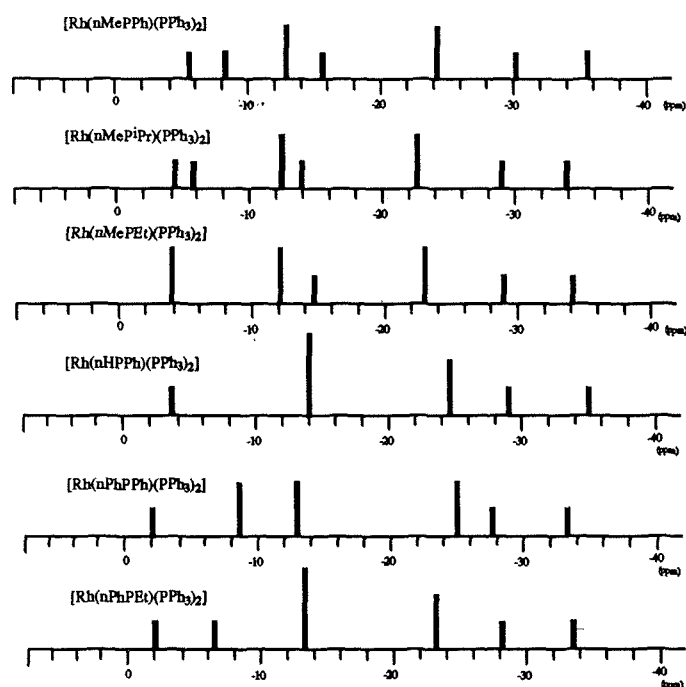


Figura V.50. Representación gráfica de los espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN.

La rigidez de nuestros sistemas, así como su poder quelatante se ha puesto de manifiesto también en la reactividad del complejo $[\text{Rh}(\text{nHPPh})(\text{PPh}_3)_2]$ frente a diferentes fosfinas, PMe_2Ph y PMePPh_2 . Estas fosfinas han reaccionado con dicho complejo desplazando un ligando PPh_3 de la esfera de coordinación del metal, dando lugar a una nueva especie en disolución de similar estequiometría que la de partida, pero induciendo interacciones B-H-Rh a campo ligeramente más bajo. El desplazamiento del ligando monofosfinocarbonoro se ha producido en pequeña escala frente a PMe_2Ph , para formarse la especie $[\text{Rh}(\text{PMePPh}_2)_4]^+[\text{7-PPh}_2\text{-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]^-$.

En este trabajo se han sintetizado y caracterizado una serie de rodocarboranos de fórmula general $[\text{Rh}(\text{nRPR}')(\text{PPh}_3)_2]$, que se ofrecen como una alternativa favorable a los rodocarboranos en el campo de la catálisis por las tres razones siguientes:

- Se trata de complejos de rodio con ligandos fosfina de gran interés en catálisis y que proporcionan una carga negativa estabilizando el complejo.
- Los complejos se obtienen exclusivamente en su forma *exo-nido*, forma catalíticamente activa, como consecuencia de la presencia del átomo de fósforo exoclúster.

-Presentan enlaces agósticos B-H→Rh.

Como alternativa a los anteriores rodocarboranos con ligandos *nido*-monofosfinocarboranos se han sintetizado los complejos $[\text{Rh}(\text{nMePPh})(\text{cod})]$ y $[\text{Rh}(\text{nHPPh})(\text{cod})]$ que contienen el ligando lábil 1,5-ciclooctadieno.

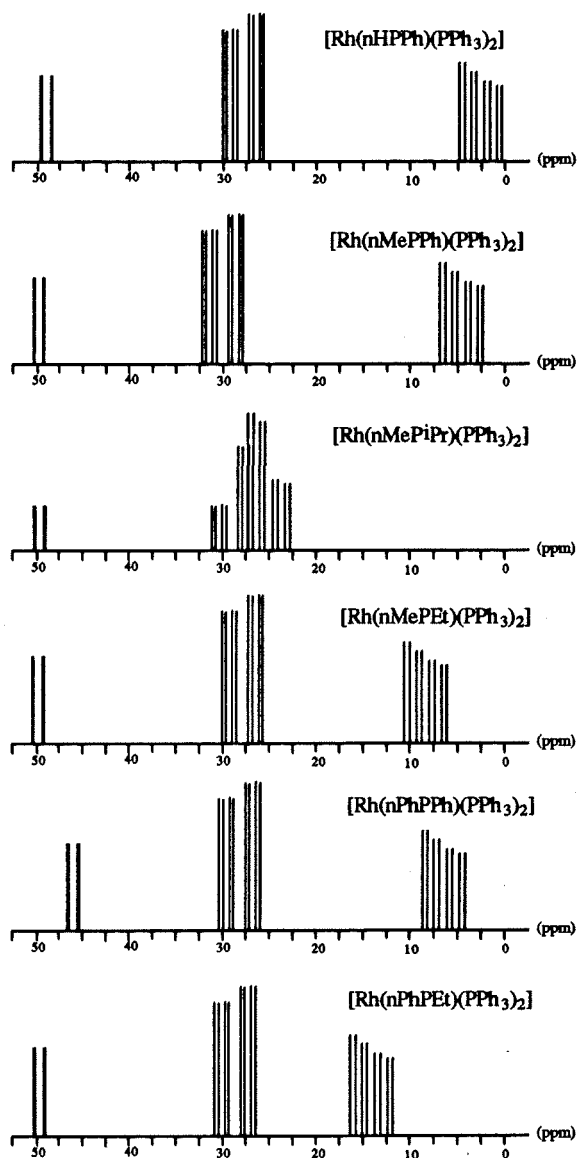


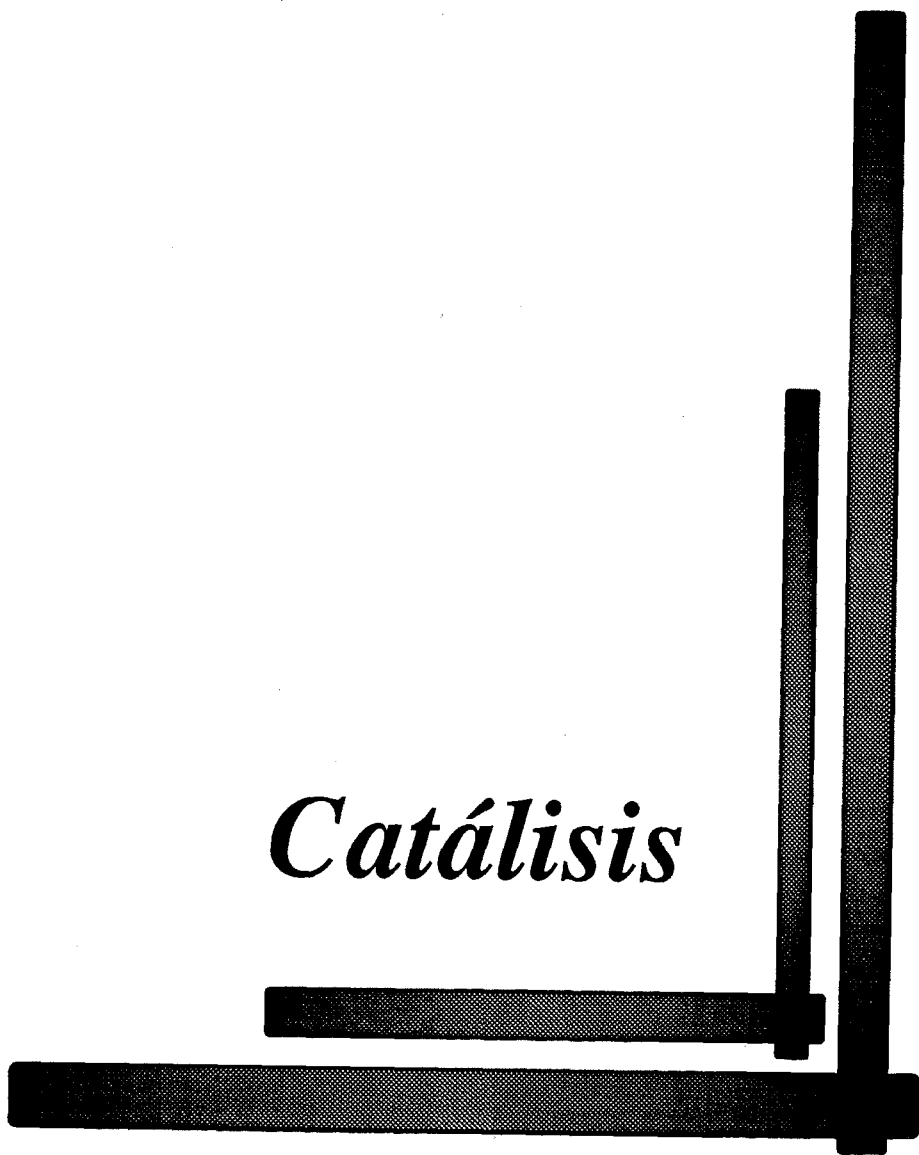
Figura V.51. Representación gráfica de los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN.

4. Bibliografía.

1. a) F. Teixidor, J. Casabó, A. M. Romerosa, C. Viñas, J. Rius, C. Miravittles. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 9895. b) F. Teixidor, C. Viñas, J. Casabó, A. M. Romerosa, J. Rius, C. Miravittles. *Organometallics.*, 1994, 13, 914.
2. a) F. Teixidor, J. A. Ayllón, C. Viñas, R. Kivekäs, R. Sillanpää, J. Casabó. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1992, 1281. b) F. Teixidor, J. A. Ayllón, C. Viñas, R. Kivekäs, R. Sillanpää, J. Casabó. *Organometallics.*, 1994, 13, 2751.
3. a) D. J. Darensbourg, M. Joó, M. Kannisto, A. Kathó, J. H. Reibenspies, J. Daigle. *Inorg. Chem.*, 1994, 33, 200 y referencias en el mismo. b) J. D. Gargulak, W. L. Gladfelter. *Inorg. Chem.*, 1994, 33, 253.
4. a) M. Sano, H. Taube. *Inorg. Chem.*, 1994, 33, 103. b) Y. Sun, K. DeArmond. *Inorg. Chem.*, 1994, 33, 2004. c) T. J. Meyer, G. J. Meyer, B. W. Pfennig, J. R. Schoonover, C. J. Timpson, J. F. Waal, C. Kobusch, X. Chen, B. M. Peek, C. G. Wall, W. Ou, B. W. Erickson, C. A. Bignozzi. *Inorg. Chem.*, 1994, 33, 3952.
5. L. A. Leites. *Chem. Rev.*, 1992, 92, 279.
6. F. Teixidor, C. Viñas, R. Núñez, M. Ángel Flores, R. Kivekäs, R. Sillanpää. *Organometallics*, 1995, 14, 3952.
7. J. C. Calabrese, M. B. Fisher, D. F. Gaines, J. W. Lott. *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 3186.
8. S. J. Hildebrandt, D. F. Gaines, J. C. Calabrese. *Inorg. Chem.*, 1978, 17, 790.
9. I. T. Chizevsky, I. A. Lobanova, V. I. Bregadze, P. V. Petrovskii, V. A. Antonovich, A. V. Polyakov, A. I. Yanovskii, Y. T. Struchkov. *J. Chem. Soc., Mendeleev. Commun.*, 1991, 47.
10. D. J. Crowther, S. L. Borkowsky, D. Swenson, T. Y. Meyer, R. F. Jordan. *Organometallics.*, 1993, 12, 2897.
11. J. D. Kennedy. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, 2545.
12. J. P. Evans, A. Spencer, G. Wilkinson. *J. Chem. Soc. Dalton*, 1973, 205.
13. a) J. G. Verkade, L. D. Quin. "Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis: Organic Compounds and Metal Complexes". A. P. Marchand (Ed.), Denaton: Texas, 1987, Vol. 8. b) J. G. Verkade, L. D. Quin. "Phosphorus-31 NMR Spectral Properties in Compounds Characterization and Structural Analysis", VCH publishers: Nex York, 1994.
14. F. Teixidor, C. Viñas, R. Núñez, R. Kivekäs, R. Sillanpää. *Organometallics*, 1995, submitted.
15. F. Teixidor, C. Viñas, M. M. Abad. R. Núñez, R. Kivekäs, R. Sillanpää. *J. Organomet. Chem.*, 1995, 503, 193.
16. S. Hermanek. *Chem. Rev.*, 1992, 92, 325
17. F. A. Cotton, G. Wilkinson. "Advance Inorganic Chemistry". Wiley Interscience, Fifth Edition: USA, 1984, p. 1300.
18. F. Teixidor, J. Casabó, C. Viñas, E. Sánchez, Ll. Escriche, R. Kivekäs. *Inorg. Chem.*, 1991, 30, 3053.

19. a) R. T. Baker, M. S. Delaney, R. E. King II, C. B. Knobler, J. A. Long, T. B. Marder, T. E. Paxson, R. G. Teller, M. F. Hawthorne. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 2965. b) J. A. Long, T. B. Marder, P. E. Behnken, M. F. Hawthorne. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 2979.
20. a) S. Rosenberg, G. L. Geoffroy, A. L. Rheingold. *Organometallics*, 1985, 4, 1184. b) H. Werner, R. Zolk. *Chem. Ber.* 1987, 120, 1003. c) D. Nucciarone, S. A. MacLaghlin, N. J. Taylor, A. J. Carty. *Organometallics*, 1988, 7, 106.
21. a) I. J. Lin, J. S. Lai, C. W. Liu. *Organometallics*. 1990, 9, 530. b) V. V. Grushin, A. B. Vymenits, A. I. Yanovsky, y. T. Struchkov, M. E. Volpin. *Organometallics*, 1991, 10, 48.
22. a) P. E. Behnken, J. A. Belmont, D. C. Busby, M. S. Delaney, R. E. King III, C. W. Kreimendahl, T. B. Marder, J. J. Wilczynski, M. F. Hawthorn. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 3011. b) R. T. Baker, M. S. Delaney, R. E. King III, C. B. Knobler, J. A. Long, T. B. Marder, T. E. Paxson, R. G. Teller, M. F. Hawthorne. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 2965.
23. a) J. A. Long, T. B. Marder, P. E. Behnken, M. F. Hawthorne. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 1979. b) C. B. Knobler, T. B. Marder, E. A. Mizusawa, R. G. Teller, J. A. Long, M. F. Hawthorne. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 2990.
24. J. C. Jeffery, F.G. Stone, I. Topaloglu. *Polyhedron*, 1993, 12, 319.

Catálisis

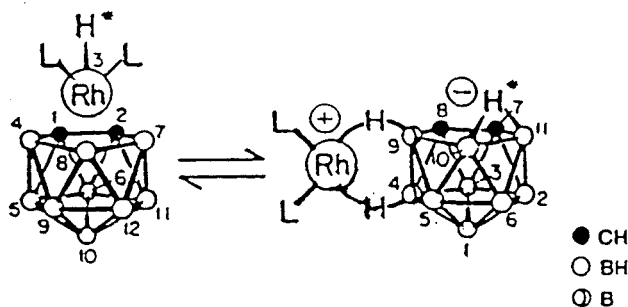


CAPÍTULO VI. CATÁLISIS.

1. Introducción.

El descubrimiento de la utilidad de complejos metálicos como precursores catalíticos en procesos de hidrogenación homogénea, isomerización, hidrosililación, hidroformilación, etc. provocó un gran desarrollo de la química organometálica y de coordinación. Han sido muchos los complejos metálicos, especialmente de metales de transición, los utilizados en las reacciones catalíticas para sintetizar compuestos orgánicos. La catálisis ha adquirido una gran relevancia, y dentro de ésta, el mayor interés ha sido suscitado por la obtención de compuestos ópticamente activos para su aplicación en la industria química, en general: farmacéutica, alimentaria, etc. y en todos los campos relacionados con el sector químico en que es necesario encaminar la síntesis hacia la obtención de productos quirales.¹

No obstante, y pese a la gran cantidad de sistemas catalíticos conocidos, el empleo de metalocarboranos como precursores en catálisis es muy restringido hasta el momento. El interés suscitado por éstos, condujo a Hawthorne y col. al descubrimiento de una familia de rodocarboranos que presentan actividad catalítica en la hidrogenación e isomerización de alquenos, en condiciones moderadas de presión y temperatura.² Se sintetizó el complejo de rodio [*closo*-3,3-(PPh₃)₂-3-H-3,1,2-R-C₂B₉H₁₀], cuyo posterior estudio puso de manifiesto que dicho complejo se encontraba en equilibrio con su tautómero *exo-nido*, que resultó ser la especie clave en las reacciones catalíticas.³ Este equilibrio tautomérico se basa en la adición oxidativa y eliminación reductiva del fragmento [Rh(PPh₃)₂]⁺ al puente B-H-B de la cara abierta del clúster nido (esquema VI.1).



Esquema VI.1. Equilibrio *closo-nido*

La estabilización de la especie *exo-nido* se veía favorecida cuando los carbonos del clúster contenían sustituyentes alquílicos o arílicos de gran tamaño, permitiendo su aislamiento. Estos tautómeros *exo-nido* presentan dos interacciones del tipo B-H-Rh, y según un mecanismo propuesto por el propio Hawthorne, la especie activa contiene un enlace B-Rh(III)-H formado por la adición oxidativa del enlace B-H-Rh(I) en el tautómero *exo-nido*.

Este fenómeno, pone en evidencia las propiedades electrónicas, estéricas y de

VI. CATÁLISIS.

reactividad del clúster para participar en catálisis homogénea.

Resultados obtenidos más recientemente, indican que nuevos complejos de Rh y Ru derivados de carboranos, parecen ser extremadamente prometedores como catalizadores para promover carbenos y reacciones de metátesis. Se han aplicado una familia de rodocarboranos a la hidrogenación estereoselectiva⁴ de metaciclina a doxiciclina resultando ser sistemas sumamente efectivos. Algunos complejos de Rh conteniendo π -dicarballuros y π -ciclopentadienilos se han aplicado en la catálisis de aldehidos.⁵ Otras aplicaciones catalíticas de los rodocarboranos son la hidrosilanosis⁶ e hidrogenólisis⁷ de acetatos de alqueno. Se han estudiado, además, algunos rutenocarboranos que han resultado ser efectivos precursores catalíticos en la reacción de ciclopropanación de olefinas con diazoacetatos de etilo⁸

Las únicas referencias relativas a la utilización de complejos metálicos que contienen *closo*fosfinocarboranos en catálisis, son los estudios realizados por Hart y Owen. En éstos, se pone de manifiesto que los complejos $[\text{RhCl}(\text{CO})(1,2\text{-PPh}_2\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})]$ y $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)(1,2\text{-PPh}_2\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})]$ presentan actividad catalítica en la hidrogenación e hidroformilación de olefinas.⁹ Las condiciones necesarias para llevar a cabo las reacciones debían ser elevadas, $T=110\text{ }^\circ\text{C}$, $P=60\text{ atm}$ y $t=12\text{ atm}$, a fin de poder obtener buenos resultados.

A causa de la inexistencia de complejos metálicos con ligandos *nido*-monofosfinocarboranos, la aplicación de éstos como precursores catalíticos no se ha efectuado hasta el presente trabajo, siendo los resultados catalíticos obtenidos en el mismo los primeros que se conocen.

Por tanto, el propósito de este trabajo de investigación se centró principalmente en la síntesis, purificación y caracterización de nuevos metalocarboranos, basados en ligandos *nido*-monofosfinocarboranos, para su estudio y posterior aplicación como precursores en la catálisis de reacciones orgánicas.

El análisis de los metalocarboranos, especialmente de Rh(I) y Ru(II), sintetizados en este trabajo, indica que estos complejos parecen poseer los requisitos necesarios para ser potencialmente activos en catálisis. Éstos son:

- a) Se obtienen exclusivamente en su forma *exo-nido*, que es la que juega un papel importante en catálisis.
- b) Todos ellos, a excepción de los complejos de Pd(II), presentan enlaces agósticos B-H-M, que poseen carácter hidruro.
- c) Estos complejos se obtienen a partir de ligandos asimétricos, por lo que deben presentar quiralidad pudiendo ser aplicados en catálisis asimétrica.

Por todo esto, estos nuevos metalocarboranos se presentan como una alternativa más que prometedora para la aplicación de los mismos como precursores en catálisis homogénea, encaminada a la industria farmacéutica y alimentaria.

Para la aplicación de estos nuevos metalocarboranos, tomamos como punto de partida

los resultados obtenidos por Hart y Owen.⁹ Estos nos han conducido a realizar nuestros experimentos fijando condiciones de presión y temperatura relativamente más moderadas, debido a que la presencia del clúster *nido* en nuestros complejos y, evidentemente, los enlaces agósticos B-H—M e hidruros presentes, favorecerían y mejorarían los resultados.

2. Hidrogenación de 1-hexeno.

La hidrogenación catalítica de olefinas ha sido, obviamente, la reacción más estudiada en catálisis. Han sido muchísimos, los precursores catalíticos sintetizados y probados para llevar a cabo dicha reacción. En el presente capítulo se tratará de exponer algunos de los resultados más significativos que se han obtenido a lo largo de los experimentos catalíticos realizados con nuestros compuestos metalocarboranos.

Se han llevado a cabo reacciones de hidrogenación homogénea de 1-hexeno, alqueno terminal, utilizando como precursores catalíticos algunos de los complejos metálicos descritos en este trabajo y que incorporan la unidad (7,8-C₂B₉H₁₀). Destacaremos dos grupos: complejos que poseen Rh(I) como elemento metálico y complejos de Ru(II). Además, se ha llevado a cabo la hidrogenación de 1-hexeno utilizando como precursor catalítico el complejo de Pd (II), [PdCl{n(PPh₂)MePPh}(PPh₃)].

Todos los experimentos se han realizado en condiciones inertes, bajo N₂, trabajando con minuciosidad y utilizando disolventes secos y desgasificados. Las disoluciones y el reactor se purgan previamente con N₂.

2.1. Hidrogenación con complejos de Rh(I).

El interés suscitado por la hidrogenación de olefinas mediante catalizadores basados en compuestos de rodio, y sobre todo, aquellos que contienen ligandos fosfina, nos ha conducido a la síntesis y posterior estudio catalítico de complejos de Rh(I) que incorporan *nido*-monofosfinocarboranos [7-PR'₂-8-R-C₂B₉H₁₀]. El Rh posee orbitales *d* capaces de aceptar densidad electrónica de ligandos adecuados, presenta dos estados de oxidación estables, Rh(I) y Rh(III), y es capaz de adoptar distintos índices de coordinación, característica que lo hace indóneo para experimentar adición oxidativa y eliminación reductiva en procesos catalíticos. En este capítulo, se han seleccionado una serie de complejos de Rh(I) cuya estructura, nos recuerda a uno de los sistemas catalíticos más conocidos, el catalizador de Wilkinson, [RhCl(PPh₃)₃].

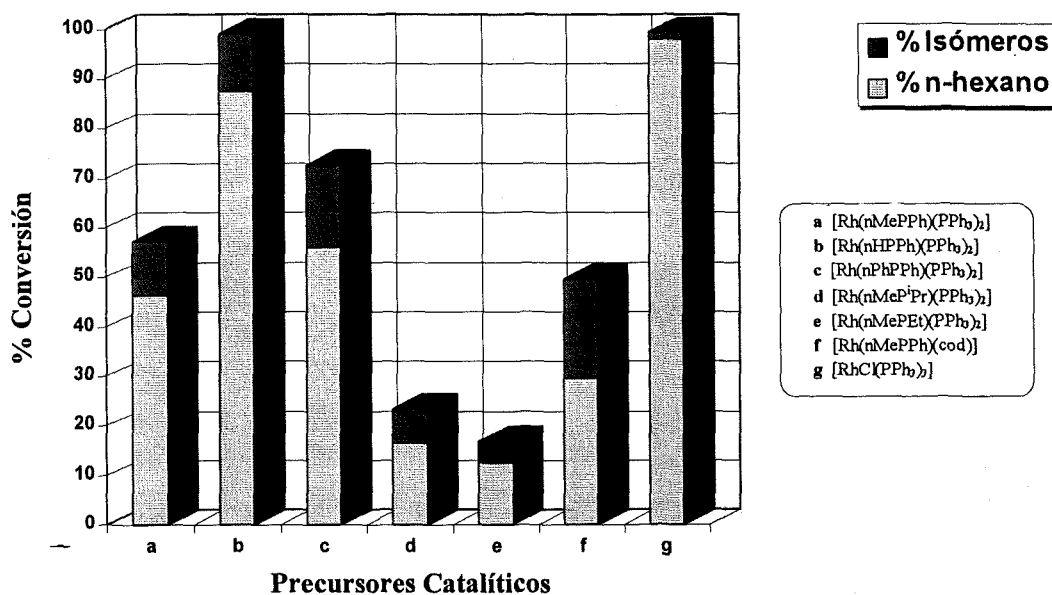
Para llevar a cabo las reacciones catalíticas se prepararon disoluciones en tolueno de cada complejo (5.21·10⁻⁴ M) y 1-hexeno (3.91 M), resultando una relación sustrato/catalizador = 7677. Las condiciones fijadas fueron: 66 °C de temperatura, 45 atm de

VI. CATÁLISIS.

presión de H_2 y un tiempo de reacción de una hora. Transcurrido este tiempo, las muestras se analizaron por cromatografía de gases. Cada experimento se realizó por triplicado para comprobar la reproducibilidad de los resultados que quedan representados en la gráfica VI.1.

En esta gráfica se ha representado la actividad (% de conversión) que ha mostrado cada uno de los rodocarboranos y el catalizador de Wilkinson, nombrados por una letra. Además, se pueden observar los porcentaje de n-hexano, representados por el color gris oscuro, así como el porcentaje de isómeros totales, es decir, la suma de trans-2-hexeno, cis-2-hexeno y 3-hexeno, representado en color gris claro.

Esta gráfica revela que estos rodocarboranos catalizan la hidrogenación e isomerización de 1-hexeno, mostrando una actividad catalítica que varía en un rango relativamente amplio, oscilando las conversiones totales entre un 15% y un 99%. Esta actividad podría venir modulada por la naturaleza de los ligandos coordinados al metal, así como por los sustituyentes enlazados al átomo de fósforo *exoclúster*, además, de otros factores como efectos estéricos, etc.



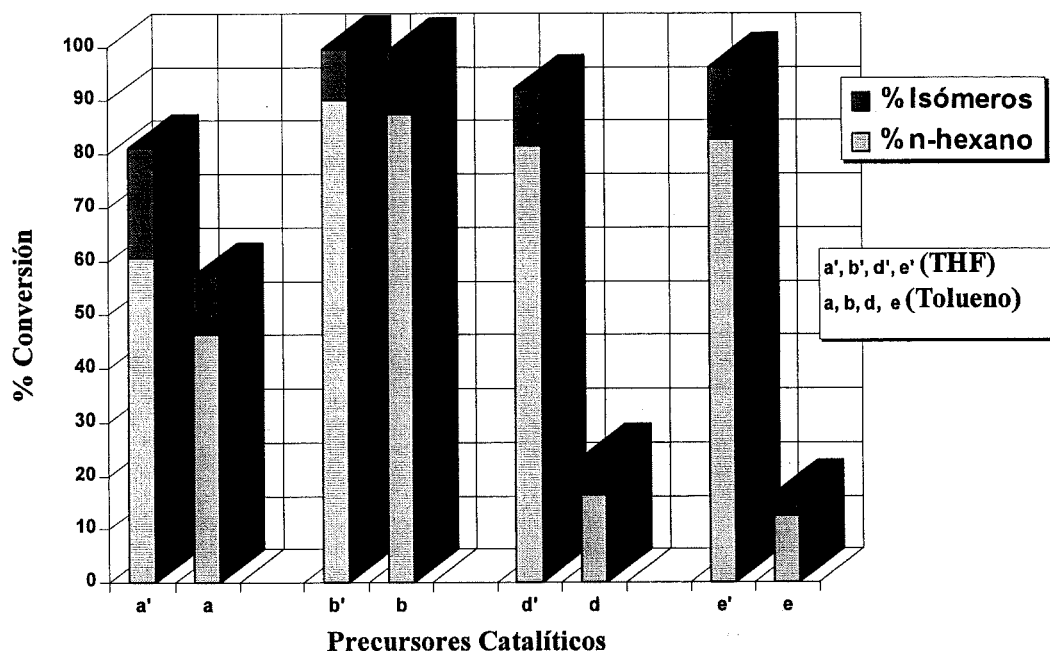
Grafica VI.1. Actividad y selectividad presentadas por los rodocarboranos en tolueno.

Influencia del disolvente.

Uno de los principales problemas que encontramos en catálisis homogénea, es la dificultad para disolver los complejos. En general, nuestros rodocarboranos se disuelven más

rápido y mejor en THF que en tolueno. Este fenómeno, nos ha conducido a elaborar pruebas catalíticas utilizando el THF como disolvente y las mismas condiciones experimentales que las empleadas con tolueno: concentración de complejo $5.21 \cdot 10^{-4}$ M; concentración de 1-hexeno 3.91 M; a 66°C de temperatura, 45 atm de presión y durante un período de 1 hora.

En la gráfica VI.2, quedan representados los resultados obtenidos con los mismos rodocarboranos realizando la reacción de hidrogenación de 1-hexeno, bien en THF, o en tolueno. Las letras a, b, d y e representan a los precursores disueltos en tolueno y las conversiones experimentales, mientras que a', b', d' y e' son los mismos precursores disueltos en THF. Además, también se han indicado el % de n-hexeno obtenido en cada caso y el % de isómeros.



Gráfica VI.2. Actividad y selectividad de algunos rodocarboranos en THF y tolueno.

En estos experimentos no se pudo conocer, con exactitud, el %cis-2-hexeno obtenido, ya que, en el cromatograma el tiempo de retención de éste coincidió con el pico relativo al disolvente.

Se aprecia, analizando la gráfica anteriores, que los resultados obtenidos en ambos disolventes son significativamente diferentes. La utilización de THF como disolvente ha encaminado a un aumento considerable tanto en la actividad como en la selectividad observada.

VI. CATÁLISIS.

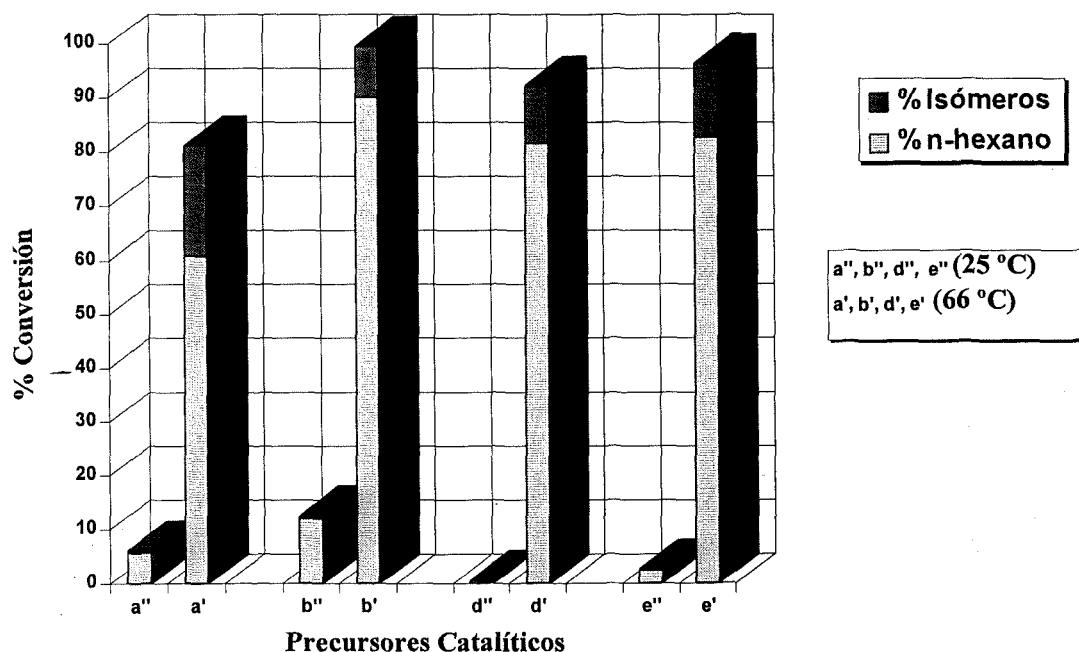
Efecto de la temperatura.

Teniendo en cuenta la mejora de los resultados al emplear THF como disolvente, se pensó en realizar una serie de experimentos, en este disolvente, pero disminuyendo la temperatura de reacción. De esta manera, se prepararon disoluciones de los complejos ($5.21 \cdot 10^{-4}$ M) y 1-hexeno (3.91 M) en tetrahidrofurano, sometiendo a temperatura de 25 °C y 45 atmósferas de presión de H_2 , durante una hora.

Los resultados se representan en la gráfica VI.3. En esta gráfica se han recogido, a fin de poder ser comparados, tanto el % de conversión, como el % de n-hexano e isómeros obtenidos de las reacciones catalíticas llevadas a dos temperaturas diferentes: 66 °C y 25 °C.

La disminución de la temperatura conduce a un destacable descenso de la actividad del precursor catalítico que viene acompañado, a su vez, por una disminución de la isomerización respecto a la hidrogenación. Por tanto, se deduce que la temperatura es un factor de elevada importancia en la reacción de hidrogenación de 1-hexeno, catalizada por estos rodocarboranos. El aumento de ésta favorece la actividad pero empeora su selectividad.

El complejo $[Rh(nHPPh)(PPh_3)_2]$ ha mostrado una mayor actividad catalítica en todos los experimentos realizados hasta ahora. Por ello, ha sido éste el elegido como precursor catalítico, para llevar a cabo las pruebas que se exponen a continuación.



Gráfica VI.3. Actividades y selectividades de los rodocarboranos a 66 °C y a 25 °C.

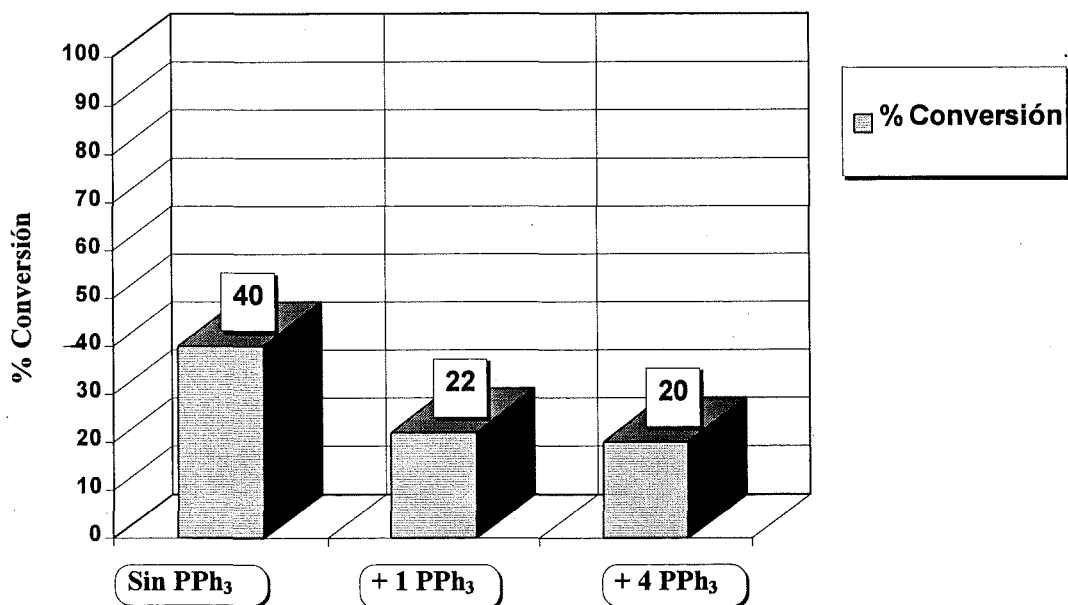
Adición de PPh_3 .

Para determinar la influencia del ligando PPh_3 en la actividad catalítica del compuesto $[\text{Rh}(\text{nHPPh})(\text{PPh}_3)_2]$, se han desarrollado dos experimentos de hidrogenación de 1-hexeno. Para cada uno de ellos se han preparado disoluciones del complejo de $5.21 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ y de 1-hexeno de 3.91 M de concentración en THF.

En el primer experimento se adiciona los mismos moles de trifenilfosfina que de complejo, o sea $5.21 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$, mientras que en el segundo se adicionan $26 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ de la misma, es decir, 4 veces más de trifenilfosfina. Las condiciones de reacción fueron: $T = 40.8 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 45 \text{ atm}$ y $t = 1 \text{ hora}$.

Para poder comparar los resultados se lleva a cabo una reacción de hidrogenación catalítica en las mismas condiciones, sin adicionar fosfina. Los resultados quedan esquematizados en la gráfica VI.4.

Los resultados indican claramente que la adición de PPh_3 a la disolución, provoca una disminución a la mitad de la actividad, es decir, produce la inhibición de la hidrogenación catalítica del 1-hexeno, lo que parece indicar que el mecanismo de la reacción debe transcurrir a través de la eliminación de una molécula de PPh_3 .



Gráfica VI.4. Actividades obtenidas antes y después de la adición de PPh_3 .

Isomerización de 1-hexeno.

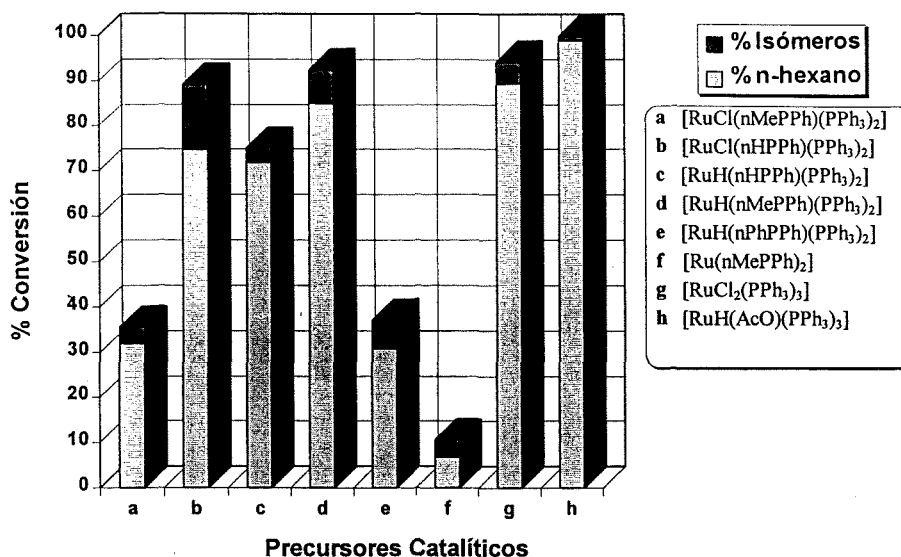
Para estudiar la influencia de la elevada temperatura (66 °C) y la necesidad de la presencia de H₂ para llevar a cabo el proceso de isomerización, se ha realizado un experimento para el que se prepara una disolución en THF de [Rh(nHPPh)(PPh₃)₂], en la relación sustrato/catalizador = 7667. Ésta se somete durante diez minutos, bajo N₂, a una temperatura de 66 °C, en ausencia de presión de H₂ y en constante agitación, obteniéndose una cantidad de isómeros, cis- y trans-2-hexeno, casi despreciable. La conversión total fue del 0.5%, siendo un 0.2% t-2-hexeno y el resto 0.3% c-2-hexeno.

Los resultados indican que en ausencia de hidrógeno, en este corto intervalo de tiempo el precursor catalítico no es capaz de producir una apreciable isomerización.

2.2. Hidrogenación con complejos de Ru(II).

Otros conocidísimos sistemas catalíticos son los compuestos basados en Ru(II), tales como [RuCl(PPh₃)₃], [RuClH(PPh₃)₃], [RuH(AcO)(PPh₃)₃], etc., que han resultado ser altamente activos en la hidrogenación de alquenos.

Siguiendo el mismo procedimiento que en el apartado anterior, se han seleccionado una serie de rutenocarboranos sintetizados en esta memoria, para llevar a cabo la hidrogenación del 1-hexeno.



Gráfica VI.5. Actividad y selectividad de los complejos de rutenio.

Se prepararon disoluciones de concentración $5.21 \cdot 10^{-4}$ M de cada complejo y de 3.91 M de 1-hexeno, en tolueno. Las condiciones de reacción utilizadas fueron las mismas que para los complejos de Rh(I): $T=66^{\circ}\text{C}$, $P=45$ atm y $t=1$ hora. Finalizada la reacción, las muestras fueron analizadas en un cromatógrafo de gases.

En la gráfica VI.5, se han representado los % de conversión obtenidos para cada rutenocarborano, así como los que han presentado los complejos $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_3]$ y $[\text{RuH}(\text{AcO})(\text{PPh}_3)_3]$. Además, se ha indicado el porcentaje de isomerización total a cis-2-hexeno, trans-2-hexeno y 3-hexeno. Los datos ponen de manifiesto que los precursores catalíticos basados en complejos de Ru(II) con *nido*-monofosfinocarboranos son activos en la hidrogenación de 1-hexeno, presentando en la mayoría de los casos una alta conversión y una remarcable selectividad.

2.3. Hidrogenación con el complejo $[\text{PdCl}(n(\text{PPh}_2)\text{MePPh})(\text{PPh}_3)]$.

Otro de los complejos que se aplicó como precursor catalítico en la hidrogenación del 1-hexeno ha sido el complejo de Pd(II) formado por el ligando $[7\text{-PPh}_2\text{-8-Me-11-PPh}_2\text{-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_9]$.

Las pruebas realizadas han demostrado que este complejo de Pd(II) en una concentración de $5.21 \cdot 10^{-3}$ M cataliza la hidrogenación de 1-hexeno (3.91 M) en tolueno, a una temperatura de 66°C y presión de H_2 de 45 atm, dando después de una hora de reacción una conversión total del 20.0%, de la cual el 81.0% corresponde a n-hexano.

A causa de la menor actividad catalítica de este complejo frente a aquellos de Rh(I) y Ru(II), y dada la elevada relación sustrato/catalizador utilizada en estos experimentos, se ha llevado a cabo una reacción disminuyendo la relación sustrato/catalizador a 698. De este modo, se puede observar, si un aumento en la concentración de catalizador produce un aumento en el % de conversión, bajo las mismas condiciones de hidrogenación.

Después de transcurrida una hora, se obtiene una conversión total del 49%, lo que indica un aumento de algo más del doble respecto a la anterior, sin embargo se producía una disminución en la selectividad, ya que pasamos de un 81.0% a un 65.2% en n-hexano.

Recuperación del catalizador.

Una de las características más destacables que debe poseer un sistema catalítico, además de sus elevadas actividad y selectividad, es la de ser fácilmente recuperable. La especie catalítica es un agente que debe actuar como reactivo y a su vez producto de la reacción, es decir, participar en ella pero no en el balance de materia.

En los experimentos catalíticos realizados en este trabajo hemos sido capaces, no sólo

VI. CATALISIS.

de poder recuperar el complejo que actúa como precursor catalítico, sino que, su recuperación nos permitió confirmar la estructura propuesta del mismo, ya que, ésta tuvo lugar en forma de cristales adecuados para su resolución por difracción de rayos-X.

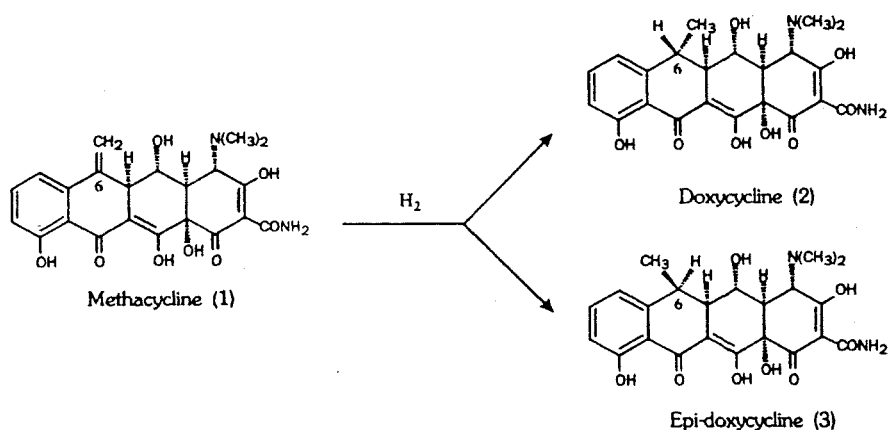
La evaporación lenta de la disolución recuperada tras el proceso de hidrogenación catalítica de 1-hexeno, condujo a la formación de monocristales del complejo $[PdCl\{n(PPh_2)MePPh\}(PPh_3)]$, empleado como precursor catalítico en el mismo. Aunque su caracterización se había realizado por análisis elemental, espectroscopía de IR y RMN, ésto hizo posible conocer su estructura cristalina.

Este hecho, nos ha reafirmado la idea de que nuestros complejos de metales de transición con *nido*-monofosfinocarboranos, no sólo poseen una excelente actividad y selectividad, en la hidrogenación de 1-hexeno, sino que se trata de auténticos sistemas catalíticos, por su condición de recuperables.

3. Hidrogenación estereoselectiva de metaciclina.

La α -6-dioxi-5-hidroxitetraciclina, denominada doxiciclina, es un antibiótico de amplio espectro del grupo de las tetraciclinas, subgrupo de las 6-desoxi-tetraciclinas. Este antibiótico es extensamente usado en quimioterapia. Éstas son más estables que el resto de los antibióticos del grupo, tanto en medio ácido como básico y poseen una gran actividad bacteriana y menos efectos secundarios que otras tetraciclinas. Cabe destacar que es la única tetraciclina que puede ser empleada con seguridad en pacientes con insuficiencia renal. Ésta se prepara, generalmente, por procesos semisintéticos, especialmente por hidrogenación estereoselectiva de la 6-dimetil-6-dioxi-5-hidroxi-6-metilentetraciclina, denominada metaciclina.

La reducción de la metaciclina da lugar a dos diastereoisómeros: doxiciclina y epi-doxiciclina (esquema VI.2).



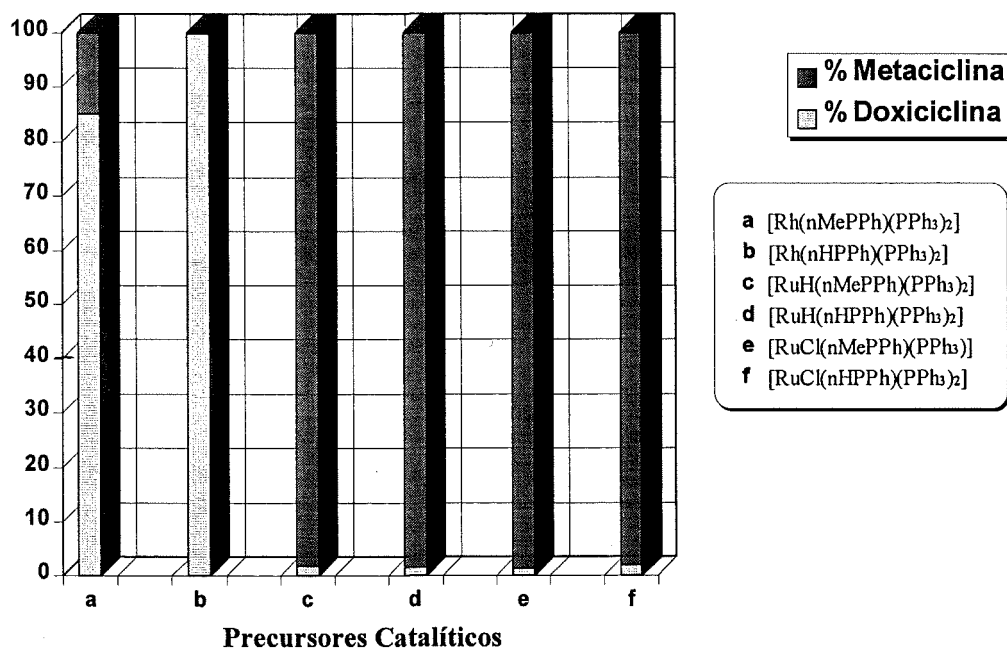
Esquema VI.2. Hidrogenación de metaciclina a doxiciclina.

Tomando como base anteriores trabajos en los que se han utilizado rodocarboranos como precursores catalíticos⁴, en la hidrogenación de metaciclina, nos dispusimos a realizar una serie de experimentos catalíticos en los que participaran como sistemas catalíticos algunos de nuestros complejos de Rh(I) y Ru(II).

Para ello, se preparan disoluciones de metaciclina, en una concentración $2.2 \cdot 10^{-2}$ M en tolueno:MeOH (1:2), a las que se les añade el correspondiente metalocarborano en concentración $8.7 \cdot 10^{-4}$ M. La disolución se somete, bajo N_2 , a una temperatura de $75^\circ C$ y una presión de H_2 de 45 atm. Tras siete horas de reacción, se enfría rápidamente a temperatura ambiente y la muestra se analiza por cromatografía de líquidos a alta presión, HPLC.

Los resultados obtenidos se han representado en la gráfica VI.6. En ésta se ha tratado de simbolizar la cantidad de metaciclina no hidrogenada y el porcentaje de doxiciclina obtenida con cada precursor catalítico.

Como se observa en la representación gráfica, no se ha conseguido hidrogenar la metaciclina a doxiciclina utilizando como precursores catalíticos nuestros rutenocarboranos, sin embargo, hay que destacar claramente la gran actividad y estereoselectividad obtenida a partir de los correspondientes rodocarboranos. En ninguno de los casos se aprecia la presencia de epi-doxiciclina en la reacción, y además el porcentaje de doxiciclina obtenido con el complejo $[Rh(nHPPh)(PPh_3)_2]$, ha mejorado resultados de trabajos anteriores, siendo el más alto conocido hasta el momento.⁴



Gráfica VI.6. Estereoselectividad mostrada por nuestros metalocarboranos.

4. Hidroformilación de olefinas.

Otra de las reacciones catalíticas más conocidas, por su estudio y antigüedad, es la hidroformilación homogénea, que consiste en la adición de CO y H₂ a un alqueno para producir un aldehído. El ejemplo más prominente de su aplicación es la obtención de butilaldehído a partir del propileno para sintetizar gas. Otra de las aplicaciones conocidas de la hidroformilación, es la síntesis de alcoholes grasos a partir de olefinas terminales como 1-octeno. No obstante, como aplicación industrial, la hidroformilación se usa para la síntesis de aldehídos, tanto a partir de olefinas terminales como internas.

Los complejos de rodio, en general, catalizan la hidroformilación de olefinas bajo condiciones suaves, no obstante, la adición de ligandos fosforados, tales como trifenilfosfina o trifenilfosfito, producen una gran actividad catalítica con una excelente selectividad para la formación del aldehído lineal deseado.

Los trabajos llevados a cabo por Wilkinson y col.¹⁰ pusieron de manifiesto que el complejo [RhH(CO)(PPh₃)₃], es un efectivo sistema catalítico en la hidroformilación. De hecho, la hidroformilación a nivel industrial se lleva a cabo por dos tipos de catalizadores: el simple carbonilo de cobalto, HCo(CO)₄, y sistemas basados en complejos de rodio, principalmente el complejo, [HRh(CO)(PPh₃)₃].

Los resultados obtenidos por Hart y Owen⁹, nos animaron a llevar a cabo una serie de experimentos con el complejo [Rh(nMePPh)(PPh₃)₂]. La razón de elegir este complejo como precursor en la hidroformilación de alquenos es puramente cronológica.

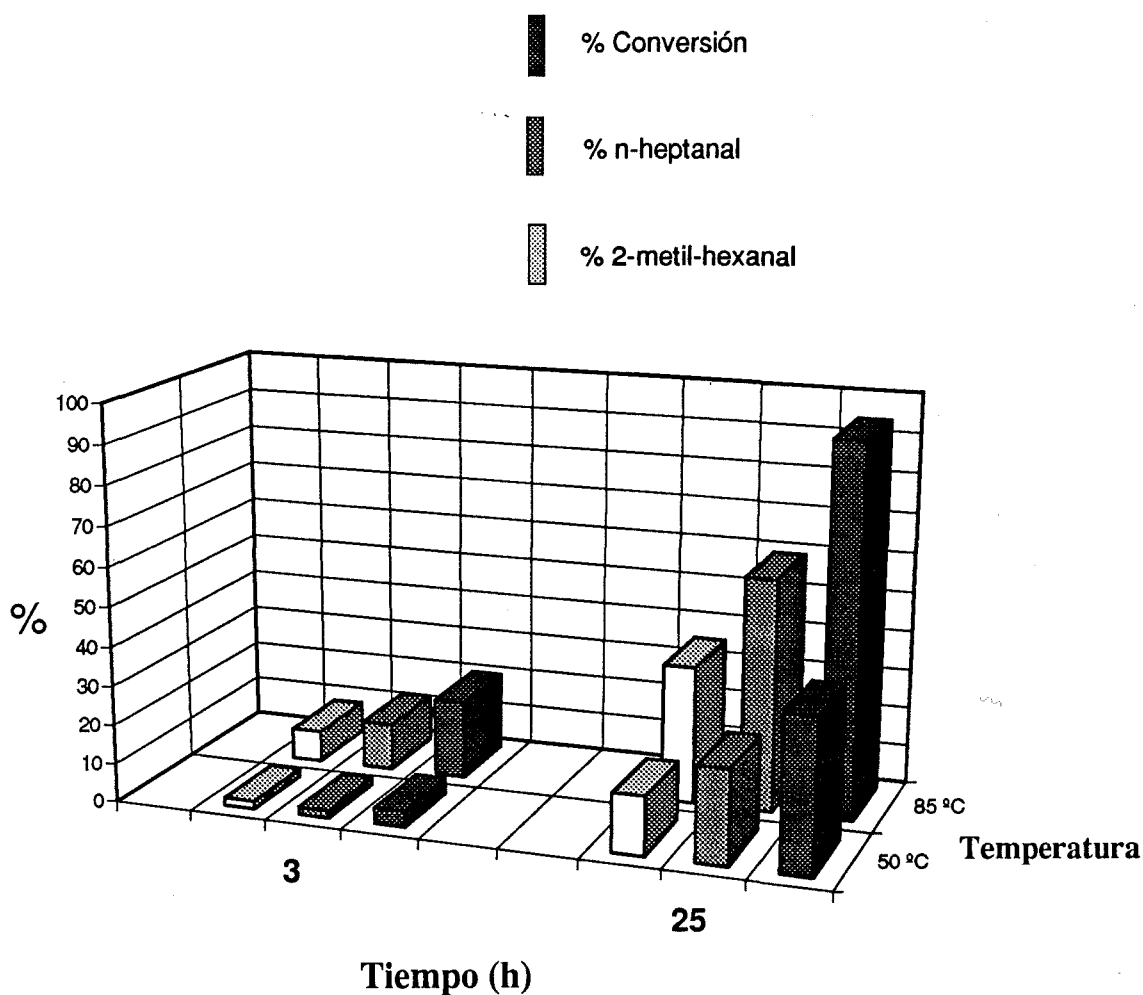
Se han realizado reacciones de hidroformilación con dos sustratos diferentes: 1-hexeno y estireno.

En ambos casos, se han preparado disoluciones en tolueno de [Rh(nMePPh)(PPh₃)₂] en una concentración de 2.1·10⁻⁴ M y sustrato (1-hexeno y estireno) a 1.6 M de concentración, obteniéndose una relación sustrato/catalizador de 7677. El proceso de reacción es el mismo que el seguido para hidrogenación, utilizando como gas una mezcla de CO/H₂ al 50%. En todos los experimentos realizados, la presión se mantuvo constante a 45 atm, variando los parámetros: temperatura y tiempo de reacción.

Los resultados quedan indicados en la representación gráfica VI.7 y revelan que nuestro sistema catalítico no muestra una destacable selectividad, bajo estas condiciones de reacción, ya que, el 2-metil-hexanal y el n-heptanal se han obtenido aproximadamente en la relación 1:1.5. Por otro lado, se observa que la conversión aumenta con la temperatura y con el tiempo de reacción. La baja conversión encontrada en la mayoría de los casos y la necesidad de utilizar una temperatura elevada y un tiempo de reacción largo, podrían deberse, entre otros, a la alta relación sustrato/catalizador empleada.

La reacción de hidroformilación del estireno a 50 °C en el tiempo de una hora no

conduce a la obtención de aldehidos derivados.



Gráfica VI.7. Efecto del tiempo y la temperatura en la hidroformilación catalítica de 1-hexeno utilizando como precursor el complejo $[Rh(nMePPh)(PPh_3)_2]$.

5. Discusión.

Para poder llevar a cabo las reacciones recogidas en este apartado de catálisis fue necesario diseñar un reactor que nos permitiera trabajar a elevadas condiciones de presión y temperatura. Para ello, fue dotado de un encamisado externo por donde circulara el agua termostaticada a la temperatura deseada, un manómetro que midiera altas presiones y un disco de ruptura que soportara las mismas. Además, era indispensable trabajar en condiciones

VI. CATÁLISIS.

inertes, en una total ausencia de aire, ya que, nuestros precursores catalíticos son extremadamente sensibles al aire en disolución. El sistema nos tendría que permitir mantener una constante agitación a fin de trabajar en disoluciones absolutamente homogéneas, por lo que se debe adaptar a un agitador magnético.

Los resultados obtenidos en las reacciones de hidrogenación catalítica de 1-hexeno, ponen de manifiesto que la mayoría de nuestros metalocboranos basados en complejos de Rh(I) con *nido*-monofosfinocboranos, aplicados como precursores catalíticos, han mostrado alta actividad catalítica, así como variable selectividad, en la mayoría de los casos. No obstante, hay que tener en cuenta que son muchos los factores tanto estructurales como experimentales que contribuyen a mejorar o empeorar tanto su actividad como selectividad. Como factores experimentales hay que destacar la alta relación sustrato/catalizador utilizada y la baja solubilidad de los complejos. Entre los factores estructurales debemos considerar las propiedades electrónicas y estéricas de los ligandos coordinados al metal, que ayudan a modular esta actividad catalítica.

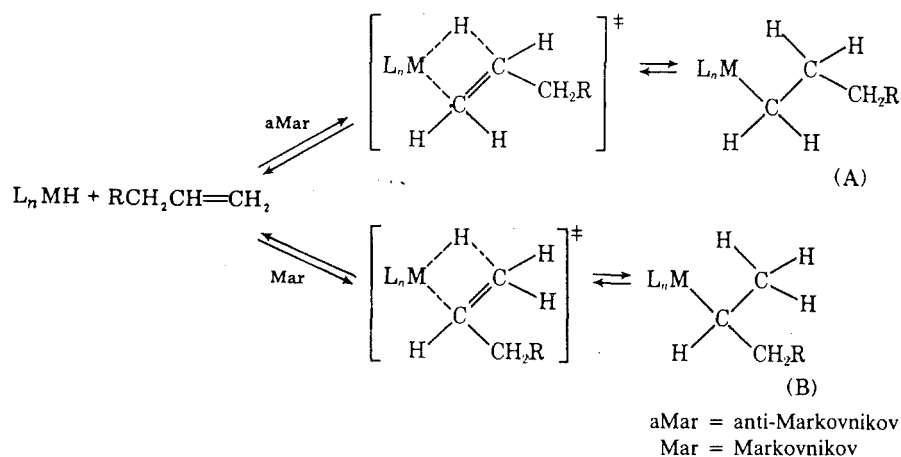
Los resultados obtenidos en los experimentos de hidrogenación de 1-hexeno indican que la mayoría de los complejos de Rh(I) y Ru(II), catalizan la hidrogenación del doble enlace para dar n-hexano, observándose paralelamente el proceso de isomerización de 1-hexeno a 2-hexeno y 3-hexeno. Este fenómeno, coincide con estudio realizado por Hawthorne en el que se mostraba que los rodocboranos [*closo*-3,3-(PPh₃)₂-3-H-3,1,2-RhC₂B₉H₁₁] y [*closo*-2,2-(PPh₃)₂-2-H-2,1,7-RhC₂B₉H₁₁] eran catalizadores efectivos para la isomerización de alquenos.¹¹

Es un hecho frecuente, que los complejos de metales de transición que catalizan la hidrogenación de alquenos, catalicen también¹² la isomerización de los mismos. Este hecho ocurre, principalmente, con catalizadores que contienen un enlace M-H en una etapa determinada del ciclo catalítico. La adición del enlace M-H al doble enlace de un alqueno terminal puede transcurrir vía Markownikoff o antiMarkownikoff, dando lugar a un alquilo secundario ramificado (B), o un alquilo primario lineal (A), respectivamente (esquema VI.3).

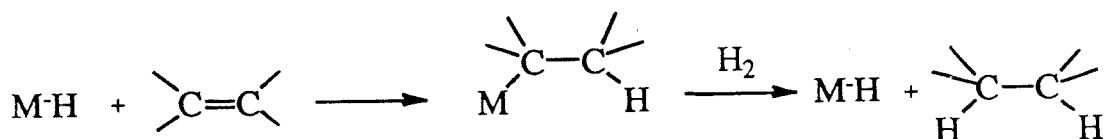
Para el alquilo secundario o de cadena ramificada (B), formado por adición Markownikoff, existen dos posibilidades para la eliminación. Si el átomo de H se transfiere del grupo β-CH₃, nuevamente se forma el alqueno original, pero si se transfiere del grupo CH₂R se forma el 2-alqueno. De este modo la adición Markownikoff constituye un mecanismo mediante el cual todos los alquenos se pueden isomerizar a *cis*- y/o *trans*-2-alquenos.

Generalmente el mecanismo de reacción para sistemas monohidruro se podría explicar mediante dos etapas principales (esquema VI.4):

- 1ª) formación de un complejo alquilmetal, a través de la reacción de la olefina y el monohidruro.
- 2ª) formación del alcano regenerándose el monohidruro

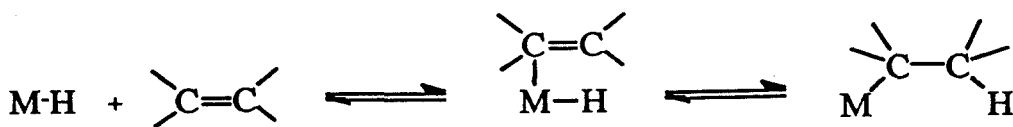


Esquema VI.3. Adición Markownikoff o antiMarkownikoff al doble enlace.



Esquema VI.4. Etapas principales del mecanismo de hidrogenación con catalizadores monohidruros.

En la mayoría de los casos, el primer paso contiene, a su vez, dos etapas: coordinación de la olefina al metal y adición del enlace M-H a la olefina para formar el complejo alquil-metal correspondiente (esquema VI.5).



Esquema VI.5. Formación del alquil-complejo utilizando catalizadores monohidruro.

Dado que la segunda etapa, β -eliminación del hidruro, es reversible puede tener lugar la reordenación del doble enlace, dándose la isomerización.

En el apartado I.3 de este trabajo, se expuso el mecanismo propuesto por Hawthorne en el que se observaba que la especie clave es un monohidruro de rodio que procede de la adición oxidativa de un enlace B-H—Rh. Si consideramos la semejanza que existe entre nuestros rodocarboranos y los de Hawthorne, y aunque no se pretenda realizar un estudio del mecanismo catalítico que envuelve a nuestros complejos, nos atrevemos a firmar que nuestros complejos de Rh(I) actúan a través de una especie monohidruro análoga, por lo que podrían presentar un comportamiento comparable al expuesto anteriormente, en la reacción de hidrogenación e isomerización de alquenos.

La actividad catalítica de los precursores de Rh(I) comparada con el catalizador de Wilkinson, es, en la mayoría de los casos, menor para nuestros rodocarboranos excepto para $[\text{Rh}(\text{nHPPh})(\text{PPh}_3)_2]$, que es comparable. Así mismo, los complejos que poseen un ligando *nido*-difenílfosfinocarborano presentan mejor actividad que los formados con *nido*-dialquilfosfinocarboranos. Es evidente, que las distintas actividades observadas para compuestos que presentan fosfinas de distinta naturaleza, indican que esta actividad disminuye a medida que aumenta la basicidad de la fosfina: $[\text{Rh}(\text{L2FN})(\text{PPh}_3)_2] > [\text{Rh}(\text{L2iPr})(\text{PPh}_3)_2] > [\text{Rh}(\text{L2EtN})(\text{PPh}_3)_2]$. Este fenómeno lo explicó Wilkinson¹³ debido a la estabilidad del complejo formado, que no sufre la disociación que permitirá la continuación del ciclo catalítico. Si comparamos las actividades de los diferentes sistemas que contienen *nido*-difenílfosfinocarboranos, vemos que el complejo $[\text{Rh}(\text{nHPPh})(\text{PPh}_3)_2]$, donde el sustituyente enlazado a uno de los átomos de carbono del clúster, es R=H, presenta mayor conversión de 1-hexeno que los sistemas con R=Me ó Ph. La razón exacta para explicar estos resultados no está clara, sin embargo podríamos achacarlo a efectos puramente estéricos debidos a la presencia del grupo metilo o fenilo.

No obstante, fue la baja actividad y selectividad presentada por el complejo $[\text{Rh}(\text{nMePPh})(\text{cod})]$, quien puso la nota discordante en este estudio, ya que el ligando 1,5-ciclooctadieno, cod, es un ligando lábil que se desplaza fácilmente de la esfera de coordinación del metal, permitiendo la continuidad del ciclo catalítico.

El aumento de temperatura provoca un aumento de la conversión global, es decir, un aumento de la actividad, sin embargo, produce una disminución en la selectividad, incrementado la isomerización. Las pruebas realizadas en tetrahidrofurano a 66 °C y 25 °C indican que la utilización de una temperatura baja inhibe la actividad del catalizador, favoreciendo, por otro lado, el proceso de hidrogenación frente a isomerización. Es decir, la temperatura es un factor importante a la hora de controlar la relación hidrogenación:isomerización. Cabe destacar que el catalizador de Wilkinsosn se comporta opuesta, ya que, un aumento de temperatura viene acompañado de una ligera pérdida de actividad. Ésto es debido a que a altas temperaturas el complejo reacciona formando un

dímero inactivo.

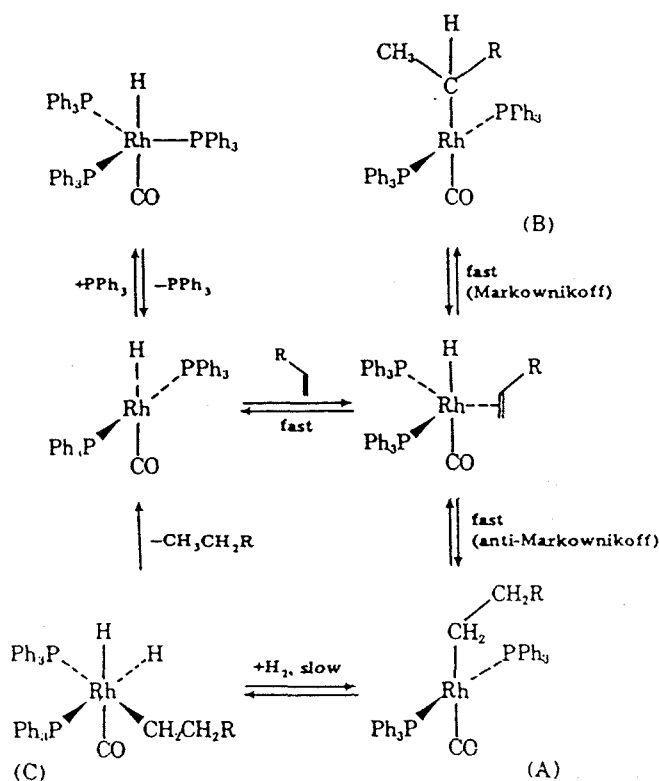
El aumento de actividad con la temperatura, se podría explicar, si comparamos nuestros precursores catalíticos al complejo $[\text{IrClH}_2(\text{PPh}_3)_3]$, formado por la adición de H_2 a $\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3$. Este complejo no actúa como sistema catalítico¹⁴ a 25°C y presión atmosférica, ya que, la especie octaédrica no se disocia en disolución, eliminando un ligando neutro, y no deja vacantes para la coordinación de una sustancia insaturada, por lo que la disociación se ha de promover térmica o fotoquímicamente. Este hecho, se podría confirmar si nos remitimos al capítulo V donde se exponía la estabilidad de los complejos de rodio en disolución desoxigenada, confirmada por los espectros de ³¹P y ¹H-RMN. En estos espectros se recogían los desplazamientos químicos de los átomos de fósforo y protón, respectivamente, sin mostrar indicios de algún tipo de disociación en disolución. Sin embargo, no contamos con datos suficientes para explicar el aumento de isomerización con la temperatura, aunque se podría dar una explicación teniendo en cuenta que la β-eliminación de hidruro se ve favorecida al aumentar la temperatura tal y como se observa en la descomposición térmica¹⁵ de complejos del tipo $[\text{cis-PtR}_2(\text{PPh}_3)_2]$.

Aunque en este capítulo, no se haya realizado un estudio exhaustivo del mecanismo que envuelve nuestros sistemas catalíticos, se ha llevado a cabo un experimento con el que se trata de saber si la adición de PPh_3 libre provoca algún cambio en la reacción. El resultado pone de manifiesto, que la adición de PPh_3 inhibe el proceso catalítico, hecho que parece indicar que en alguna etapa del mecanismo ocurre la disociación del ligando PPh_3 . Si nos remitimos al estudio realizado sobre la reactividad del complejo $[\text{Rh}(\text{nHPPH})(\text{PPh}_3)_2]$ frente a otras fosfinas más básicas, podríamos contar con la información suficiente para afirmar, que efectivamente este complejo contiene un ligando PPh_3 lábil, capaz de disociarse y ser sustituido por otra molécula, en este caso de una fosfina más básica, PMePh_2 ó PMe_2Ph , por lo que ésto explicaría en el mecanismo catalítico la sustitución de un ligando PPh_3 por un molécula de alqueno.

Los complejos de rutenio han demostrado ser relevantes como precursores catalíticos en la hidrogenación de 1-hexeno, presentando una mayor selectividad que los correspondientes de rodio. Ojeando las gráficas VI.1 y VI. 6, se observa que, en general la relación isomerización/hidrogenación es mayor en los rodocarboranos que en los rutenocarboranos, siendo los que presentan enlace Ru-H los que menor isomerización producen, es decir, los más selectivos.

Estos resultados, no deben sorprendernos, si recordamos sistemas como: $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{RhH}(\text{dph})_2]$, etc., que contienen enlazado un H. Sistemas que presentan una alta selectividad en la hidrogenación del alqueno comparada con la isomerización a 2-alqueno (Esquema VI.6). El factor que influye en esta alta selectividad es puramente estérico, debido a un intermedio en el que los ligandos PPh_3 están en trans y provocan una menor estabilidad en el complejo de alquilo secundario frente al de alquilo primario, que experimenta menos interacción estérica.

Una de las pruebas más evidentes de la importancia de la presencia de ligandos PPh_3 en la molécula para la activación del ciclo catalítico, la ha aportado la baja actividad obtenida utilizando como precursor el complejo de Ru(II) , $[\text{Ru}(\text{nMePPh})_2]$. Este complejo, a pesar de poseer un número muy alto de enlaces B-H-Ru , los únicos ligandos fosfina que posee son los que aporta el propio *nido*-fosfinócarborano fuertemente enlazado, por tanto, si el mecanismo se inicia con la disociación de una fosfina del complejo antes de la inserción del alqueno al metal, este proceso no podrá iniciarse.



— Esquema VI.6. Ciclo catalítico de hidrogenación e isomerización de 1-alquenos.

Si bien, la mayoría de rodocarboranos y rutenocarboranos, conteniendo unidades PPh_3 , han resultado precursores efectivos en la hidrogenación de 1-hexeno, el complejo de Pd(II) $[\text{PdCl}\{\text{n}(\text{PPh}_2)\text{MePPh}\}(\text{PPh}_3)]$ ha manifestado una actividad más moderada en dicha reacción. Esta baja actividad podría ser atribuida a la ausencia de hidruros o enlaces agósticos B-H-M en la molécula, lo que confirmaría la relevante necesidad e importancia de este tipo de enlaces agósticos en la actividad catalítica de nuestros metalocarboranos.

Los complejos de Rh(I) : $[\text{Rh}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)_2]$ y $[\text{Rh}(\text{nHPPH})(\text{PPh}_3)_2]$, revelaron ser altamente activos y selectivos en la hidrogenación estereoselectiva de la metaciclina a

doxiciclina. El complejo $[\text{Rh}(\text{nHPPh})(\text{PPh}_3)_2]$ presentó el valor más alto conocido hasta el momento⁴ en la obtención estereoselectiva de doxiciclina. Bajo estas condiciones no optimizadas, la selectividad en la formación de doxiciclina fue cercana a 100%. Este estudio también demostró la influencia de la naturaleza del ligando carborano coordinado al átomo de rodio en la actividad del sistema catalítico, así como el tipo de complejo metálico, ya que, mientras los precursores basados en rodio presentaron una excelente actividad, los de rutenio resultaron ser inactivos en la hidrogenación de la metaciclina a doxiciclina. Esto podría deberse a los requerimientos estéricos de una especie octaédrica que imposibilitan la coordinación de una molécula tan voluminosa como la metaciclina en el intermedio del ciclo. En ningún caso se observó la presencia del otro diastereoisómero, la epidoxiciclina, en la reacción.

En conclusión, los dos complejos de rodio estudiados mostraron ser catalizadores estereoselectivos en la hidrogenación de metaciclina, siendo el complejo $[\text{Rh}(\text{nHPPh})(\text{PPh}_3)_2]$ uno de los precursores catalíticos más efectivos para esta reacción.

El limitado estudio catalítico realizado con el complejo $[\text{Rh}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)_2]$ ha puesto de manifiesto que éste es un catalizador efectivo para la hidroformilación de 1-hexeno a altas temperaturas, 85°C y después de 25 horas de reacción, resultando ser poco selectivo en la obtención de aldehído lineal (60% de rendimiento). Podríamos esperar que el volumen del ligando monofosfinocarborano introdujera factores estéricos que forzaran a la formación del aldehído lineal, sin embargo, en la práctica la relación 2-metil-hexanal:n-heptanal es de 1:1.5 aproximadamente.

Por tanto, disponemos de una familia de precursores catalíticos cuya actividad se puede modular en función de la naturaleza de los ligandos que acompañan al metal, así como del tipo de coordinación que éste presente. Estos complejos presentan en la mayoría de los casos una buena actividad y selectividad en la hidrogenación de olefinas, en las condiciones relativamente altas aquí empleadas. Además poseen la propiedad de ser utilizados, en un futuro, como precursores en catálisis asimétrica, por la característica de poseer ligandos quirales como son los *nido*-monofosfinocarboranos obtenidos de la degradación parcial de sus correspondientes especies *ciso*. Este hecho, constituiría el primer ejemplo de la utilización de fosfinas aniónicas quirales en reacciones de catálisis.

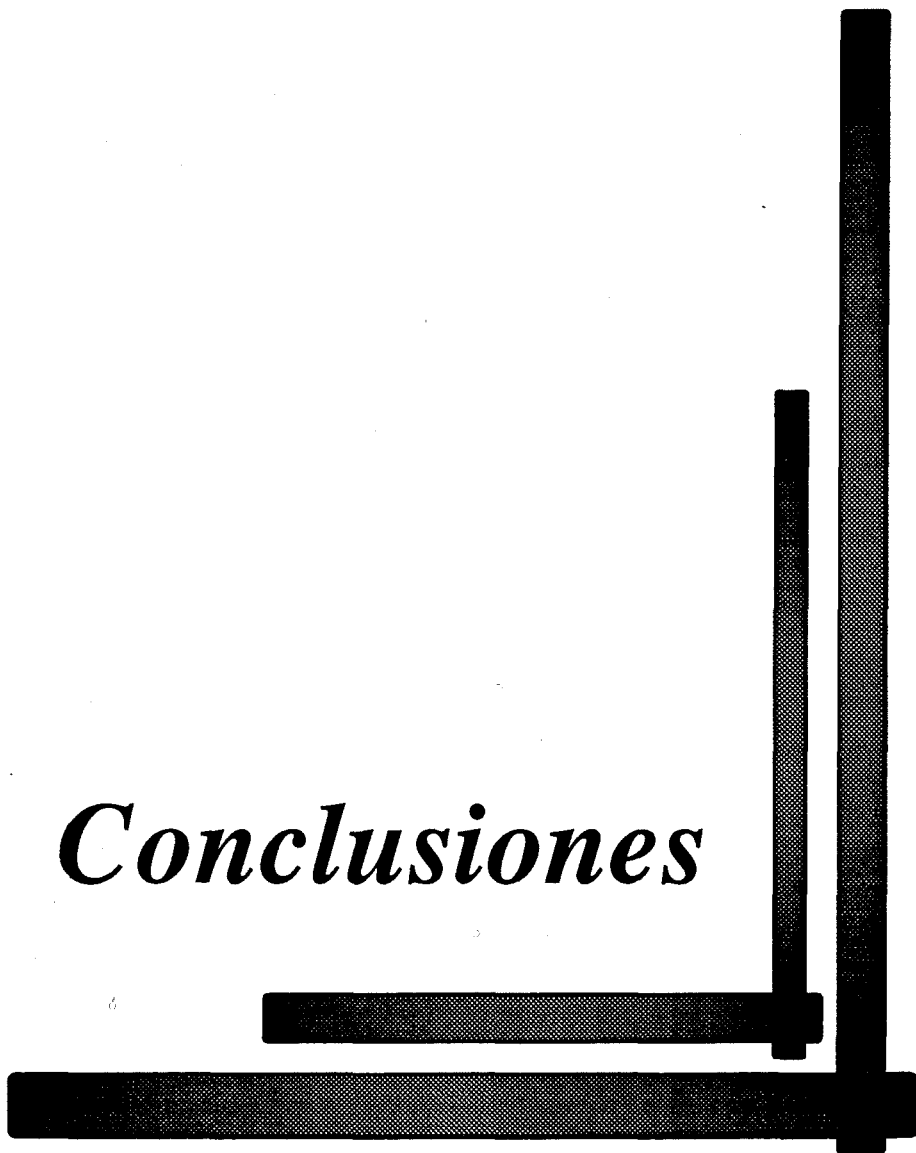
6. Referencias.

1. a) G. W. Parshall, S. D. Ittel. "Homogeneous Catalysis. The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metals Complexes", 2nd. Ed. Wiley Interscience, 1992. b) R. Noyori. "Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis", Wiley Interscience, 1994

VI. CATÁLISIS.

2. a) T. E. Paxson, M. F. Hawthorne. *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 4674. b) R. T. Baker, M. S. Delaney, R. E. King III, C. B. Knobler, J. A. Long, T. B. Marder, T. E. Paxson, R. G. Teller, M. F. Hawthorne. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 2965.
3. J. A. Long, T. B. Marder, P. E. Behneken, M. F. Hawthorne. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 2979.
4. B. Pirotte, A. Felekidis, M. Fontaine, A. Demonceau, A. F. Noels, J. Delarge, I. T. Chizhevsky, T. V. Zinevich, I. V. Pisareva, V. I. Bregadze. *Tetrahedron Lett.* 1993, 34, 1471.
5. A. Demonceau, I. T. Chizhevsky. En prensa.
6. H. C. Kang, M. F. Hawthorne. *Organometallics.* 1990, 9, 2327.
7. J. A. Belmont, J. Soto, R. E. King III, A. J. Donaldson, J. D. Hewes, M. F. Hawthorne. *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 7475.
8. A. Demonceau, E. Saiive, Y. de Froimont, A. F. Noels, A. J. Hubert, J. T. Chizhevsky, J. A. Lobanova, V. I. Bregadze. *Tetrahedron Lett.* 1992, 33, 2209.
9. A. P. Hart, D. W. Owen. *Inorg. Chim. Acta.*, 1985, 103, L1.
10. a) D. Evans, G. Yagupsky, G. Wilkinson. *J. Chem. Soc. (A)*, 1968, 2660. b) G. Yagupsky, C. K. Brown, G. Wilkinson. *J. Chem. Soc. (A)*, 1970, 1392, 2753.
11. P. E. Behnken, J. A. Belmont, D. C. Busby, M. S. Delaney, R. E. King III, C. W. Kreimendahl, T. B. Marder, J. J. Wilczynski, M. F. Hawthorne. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 3011.
12. J. P. Collman, L. S. Hegeudus, J. R. Norton, R. G. Finke. "*Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*". 2^a Ed., University Science books, Mill Valley, 1987, 527.
13. S. Montelatici, A. Van der Ent, J. A. Osborn, G. Wilkinson. *J. Am. Chem. Soc. (A)*, 1968, 1054.
14. F. A. Cotton, G. Wilkinson (Eds.). "*Advanced Inorganic Chemistry*". (5^a ed.). Willey Interscience. 1988.
15. a) G. M. Whitesides, J. F. Gaasch, R. R. Stedronsky. *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, 94, 5258. b) J. X. McDermott, J. F. White, G. M. Whitesides. *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95, 4991. c) J. X. McDermott, J. F. White, G. M. Whitesides. *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 98, 6521. d) T. M. Miller, G. M. Whitesides. *Organometallics*, 1986, 5, 1473.

Conclusiones



CAPÍTULO VII: CONCLUSIONES.

1. Se han sintetizado y caracterizado una serie de ligandos *closo*-monofosfinocarboranos, de fórmula general $1-PR'_2-2-R-C_2B_{10}H_{10}$, donde $R = H, Me$ y Ph y $R' = Et, ^iPr, OEt$ y Ph , así como, un compuesto que incorpora dos clústeres de metil-*o*-carborano y otro que soporta quiralidad en el átomo de fósforo. La síntesis de todos ellos se ha llevado a cabo haciendo reaccionar la sal monolitiada del *closo*-carborano correspondiente con diferentes clorofosfinas, diclorofosfinas o clorofosfitos. La caracterización de todos estos compuestos se ha realizado mediante técnicas habituales de análisis elemental y estudios de espectroscopía de infrarrojo y resonancia magnética nuclear de $^1H, ^{31}P, ^{11}B$ y ^{13}C .

2. Se han resuelto las estructuras cristalinas de cinco ligandos *closo*-monofosfinocarboranos mediante la técnica de difracción de rayos-X: $1-PPh_2-2-Me-C_2B_{10}H_{10}$; $1-PPh_2-C_2B_{10}H_{10}$; $1-P^iPr_2-2-Me-C_2B_{10}H_{10}$; $1-P^iPr_2-2-Ph-C_2B_{10}H_{10}$ y $(1-Me-C_2B_{10}H_{10})_2PPh$.

A partir de los datos obtenidos de la resolución de las estructuras cristalinas de los anteriores ligandos *closo*, se ha llevado a cabo un estudio sobre la variación de la distancia C(clúster)-C(clúster) en diferentes *closo*-carboranos. Se ha observado que esta distancia es significativamente más alta para los *closo*-carboranos que contienen un átomo de fósforo, que para los que contienen átomos de carbono alquilico, silicio ó hidrógeno enlazados exoclúster a uno de los átomos de carbono de la caja.

3. El estudio exhaustivo de los espectros de $^{31}P\{^1H\}$ -RMN de los *closo*-monofosfinocarboranos ha permitido conocer la influencia que ejercen los diferentes clústeres *closo* sobre el átomo de fósforo enlazado a ellos y calcular el valor de la contribución de dichos clústeres en los desplazamientos químicos del ^{31}P , mediante la ecuación de Grim y colaboradores. A partir de este momento, se podrá predecir "a priori" la posición en la que se prevee que resuene el átomo de fósforo de cualquier *closo*-monofosfinocarborano, que contenga el clúster de metil-, fenil- u *o*-carborano, en resonancia magnética nuclear de ^{31}P . Las comparaciones de las contribuciones calculadas ponen de manifiesto el fuerte carácter electroceptor del *o*-carborano frente al metil-*o*-carborano y el fenil-*o*-carborano.

4. Se han obtenido, por primera vez, fosfinas aniónicas. Éstas son *nido*-monofosfinocarboranos y contienen la unidad 7,8-dicarba-*nido*-undecaborato(1-) unida a un átomo de fósforo exoclúster. Para llevar a cabo su obtención ha sido necesario desarrollar y optimizar nuevos procedimientos de degradación parcial del clúster de carborano, buscando las condiciones idóneas y específicas para la degradación parcial de los diferentes precursores *closo*, con la finalidad de mantener intacto el enlace $C_{clúster}-P$ y conseguir un alto rendimiento

VII. CONCLUSIONES.

de especie *nido*.

5. El método más eficaz para la degradación parcial de ligandos *closo* - diarilfosfinocarboranos, con retención del enlace $C_{clúster}-P$, es en tolueno a reflujo y utilizando una relación monofosfinocarborano/piperidina de 1:50. Mientras que, en los derivados *closo*-dialquilfosfinocarboranos el proceso más efectivo es en etanol, a reflujo con una proporción 1:25 de *closo*-monofosfinocarborano/piperidina. En general, los derivados diarílicos manifiestan mayor facilidad a la degradación que los que contienen grupos dialquílicos unidos al átomo de fósforo. Este hecho se podría atribuir a la mayor facilidad de deslocalización de carga negativa en los grupos diarílicos que en los dialquílicos.

6. El derivado 1-P(OEt)₂-2-Me-1,2-C₂B₁₀H₁₀ ha presentado un comportamiento diferente ante la reacción de degradación. Si bien, en la degradación del mismo se ha retenido el enlace $C_{clúster}-P$, ha tenido lugar el desplazamiento de los grupos etoxi, generándose una nueva especie zwitteriónica con un enlace $-(O)PH$. es decir, se ha producido la oxidación del P(III) a P(V). Se ha propuesto un mecanismo tipo Michaelis-Arbusov para explicar la formación de la nueva especie.

7. El estudio de la basicidad y reactividad de estos ligandos *nido* ha puesto de manifiesto que la presencia del clúster degradado, que posee un efecto con efecto electrodonador, aumenta el grado de basicidad de las fosfinas aniónicas frente a sus precursores *closo*. Este carácter básico se traduce en una mayor tendencia de éstas a la oxidación y a la captación de protones del medio, dando lugar a especies zwitteriónicas. Éstas últimas contienen, por un lado, una carga negativa aportada por el clúster degradado y, por otro lado una carga positiva procedente del átomo de fósforo que se ha oxidado al ceder éste el par de electrones a un protón del medio. Se observa que el carácter básico de nuestros ligandos *nido*-monofosfinocarboranos sigue la misma tendencia que cualquier fosfina terciaria, de manera que sustituyentes electrodonadores aumentan la basicidad de las fosfinas frente a aquellas con sustituyentes electroaceptores.

8. Estas nuevas monofosfinas aniónicas se han caracterizado mediante técnicas de espectroscopía de infrarrojo, resonancia magnética nuclear de ¹H, ³¹P, ¹¹B y ¹³C y análisis elemental. La aplicación de técnicas de resonancia bidimensional ha permitido asignar señales de los espectros de ¹¹B-RMN a átomos de boro concretos. No obstante, esta asignación no ha sido unívoca en estos ligandos *nido* asimétricos, ya que, no ha sido posible diferenciar a átomos de boro relacionados por el plano perpendicular al eje que une los dos átomos de carbono de la caja.

9. A raíz de los resultados obtenidos de la caracterización de los *nido*-monofosfinocarboranos, se ha deducido que la ecuación de Grim y col. para fosfinas terciarias sólo es aplicable a fosfinas terciarias neutras, ya que, no ha sido posible conocer la contribución de los correspondientes clústeres degradados al desplazamiento químico del átomo de fósforo exoclúster, en estas nuevas fosfinas terciarias aniónicas.

10. Se han resuelto las estructuras cristalinas por difracción de rayos-X de dos de los compuestos *nido*-monofosfinocarboranos, uno en su forma oxidada y otro en su forma zwitteriónica: 7-(O)PPh₂-8-Ph-7,8-C₂B₉H₁₀ y 7-HP⁺Pr₂-8-Me-7,8-C₂B₉H₁₀.

11. Se ha sintetizado un complejo de Ru(II) que contiene dos clústeres de [7-PPh₂-8-Me-7,8-C₂B₉H₁₀]. De los 6 isómeros ópticos que pueden presentar, han podido ser resueltos por difracción de rayos-X dos de ellos. Estos dos isómeros denominados *cis*-[Ru(7-PPh₂-8-Me-7,8-C₂B₉H₁₀)₂] y *trans*-[Ru(7-PPh₂-8-Me-7,8-C₂B₉H₁₀)₂] contienen el mayor número de enlaces agósticos B-H→Ru, conocido hasta el momento en compuestos de este tipo.

12. Se han sintetizado los complejos de Ru(II) de fórmula general [RuCl(7-PR'₂-8-R-7,8-C₂B₉H₁₀)(PPh₃)₂](R=H, Me, Ph y R'= Et y Ph), por reacción de los correspondientes *nido*-monofosfinocarboranos con el complejo [RuCl₂(PPh₃)₃]. Todos ellos, caracterizados por técnicas espectroscópicas, presentan la misma estequiometría. El metal presenta geometría octaédrica en la que el clúster de carborano se coordina al mismo a través del átomo de fósforo unido exoclúster y dos unidades BH que se han activado formando dos enlaces agósticos B(2)-H→Ru y B(11)-H→Ru. La resolución de la estructura cristalina del complejo [RuCl(7-PPh₂-8-Me-7,8-C₂B₉H₁₀)(PPh₃)₂] ha confirmado las estequiometrías propuestas para estos complejos.

13. Se ha estudiado el comportamiento del complejo [RuCl(7-PPh₂-8-Me-7,8-C₂B₉H₁₀)(PPh₃)₂] frente a otros ligandos (EtOH, tht y CO). Se han obtenido nuevos complejos en los que el nuevo ligando ha desplazado una molécula de PPh₃ y se ha situado bien en posición *cis* o *trans* al grupos -PPh₂ exoclúster. Se ha resuelto la estructura cristalina del complejo [RuCl(7-PPh₂-8-Me-7,8-C₂B₉H₁₀)(EtOH)(PPh₃)], indicando que el ligando EtOH se sitúa en posición *trans* al mencionado -PPh₂.

14. Se han sintetizado otra serie de complejos de Ru(II) a partir de la reacción de [RuH(AcO)(PPh₃)₃] con diversos ligandos *nido*, obteniéndose complejos de estequiometría [RuH(7-PPh₂-8-R-7,8-C₂B₉H₁₀)(PPh₃)₂], donde R = H, Me y Ph. Dicha estequiometría se ha propuesto a partir del estudio espectroscópico de éstos y el principio de isoenergicidad e

VII. CONCLUSIONES.

indica que la estructura de éstos es idéntica a la de los complejos que contienen cloruro, sustituyendo el Cl^- por H^- en la esfera de coordinación del metal.

15. Se ha elaborado un estudio de la *influencia* que ejerce la naturaleza de los ligandos que se encuentran en posición *trans* a los enlaces agósticos B-H-Ru, sobre su desplazamiento químico en el espectro de ^1H -RMN. A través de éste ha sido posible establecer que la influencia sigue la secuencia: $I(\text{H}) > I(\text{PR}_3) > I(\text{CO}) > I(\text{BH}) > I(\text{Cl})$. Ésta recuerda el fenómeno conocido como *influencia trans* y nos permitirá una modulación predefinida de las resonancias de las interacciones B-H-Ru.

16. La reacción de los ligandos $[\text{nMePPh}]^-$, $[\text{nHPPh}]^-$ y $[\text{nPhPPh}]^-$ con el $\text{cis-}[\text{PdCl}(\text{PPh}_3)_2]$ da lugar a complejos de geometría planocuadrada, en los que se ha generado un nuevo ligando de fórmula general: $[\text{7-PPh}_2\text{-8-R-11-PPh}_2\text{-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]^-$, donde R=H, Me y Ph. Este ligando resulta de la sustitución del hidrógeno terminal unido al átomo de B(11) por un grupo PPh_2 procedente de la fosfina de paladio de partida. La estructura del complejo $[\text{PdCl}(\text{7-PPh}_2\text{-8-R-11-PPh}_2\text{-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(\text{PPh}_3)]$ revela un complejo planocuadrado en el que el nuevo ligando actúa como bidentado coordinándose a través de los dos grupos -PPh_2 .

17. Se han sintetizado los complejos de Rh(I) de fórmula general: $[\text{Rh}(\text{7-PR}'_2\text{-8-R-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(\text{PPh}_3)_2]$ (R = H, Me, Ph y R' = Et, ^iPr y Ph), por reacción de los correspondientes ligandos *nido* con el catalizador de Wilkinson. La estructura cristalina del complejo $[\text{Rh}(\text{7-PPh}_2\text{-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(\text{PPh}_3)_2]$, resuelta por difracción de rayos-X, indica que el metal presenta coordinación planocuadrada distorsionada y el ligando se coordina a éste a través del grupo exocúster -PPh_2 y el enlace agóstico B(11)-H-Rh. El entorno planocuadrado se completa con dos ligandos PPh_3 . Según los datos espectroscópicos el resto de los complejos presentan una estructura similar a la anterior. En estos complejos se ha observado que la naturaleza de los diferentes ligandos afecta sólo ligeramente a las resonancias de protón correspondientes a la interacción B-H-Rh, siendo el derivado isopropílico el que confiere un mayor carácter hidruro a dicho enlace.

18. El complejo $[\text{Rh}(\text{7-PPh}_2\text{-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(\text{PPh}_3)_2]$ reacciona con fosfinas más básicas, PMePPh_2 y PMe_2Ph , para dar lugar a nuevos complejos de estructura similar, en los que ha sido desplazado un ligando PPh_3 , de la esfera de coordinación, por la nueva molécula de fosfina. Este hecho pone de manifiesto la labilidad de esta molécula de PPh_3 . La presencia de las nuevas fosfinas más básicas provoca un ligero desplazamiento hacia campos más bajos de la resonancia del enlace B-H-Rh.

19. Se han sintetizado dos complejos de Rh(I) con los ligandos [nMePPh]⁻ y [nHPPh]⁻ a partir de la especie dimérica [Rh₂(μ-Cl)₂(cod)₂]. Los datos espectroscópicos de éstos en disolución no manifiestan la presencia de interacciones B-H-Rh, no obstante, la resolución cristalina de [Rh(7-PPh₂-8-Me-7,8-C₂B₉H₁₀)(cod)] revela el primer complejo de Rh(I) de geometría bipirámide trigonal, en el que el clúster se coordina de forma tridentada mediante la participación de los enlaces B(2)-H-Rh y B(11)-H-Rh, además del grupo exoclúster -PPh₂.

20. Se han probado reacciones de sustitución sobre el complejo [Rh(7-PPh₂-8-Me-7,8-C₂B₉H₁₀)(cod)] intentando desplazar el ligando diolefínico por piridina y diphos. Se ha comprobado que el entorno de coordinación del metal confiere una gran estabilidad al mismo inhibiendo su capacidad reactiva.

21. Se han aplicado los complejos de Rh(I) como precursores catalíticos en la hidrogenación de 1-hexeno. Se ha comprobado que éstos catalizan la hidrogenación del doble enlace, observándose paralelamente la isomerización del 1-hexeno. La actividad y selectividad de estos complejos varía en función de diversos factores estructurales y experimentales. Son necesarias condiciones relativamente elevadas de presión y temperatura para obtener conversiones altas. Un aumento en la temperatura provoca un crecimiento en la actividad y una disminución en la selectividad.

22. Los experimentos de adición de PPh₃ a las disoluciones indican que ésta inhibe el proceso de hidrogenación, lo que indica que una de las etapas del ciclo catalítico consiste en la disociación de un ligando PPh₃ para sustituirse por una molécula de alqueno.

23. Los complejos de Ru(II) que incorporan un clúster de carborano han demostrado ser activos en la hidrogenación de 1-hexeno. En general producen menor porcentaje de isomerización que los complejos de Rh(I). El complejo de R(II) con dos clústeres no ha sido muy efectivo como precursor catalítico de esta reacción y esto se ha atribuido a la ausencia de ligandos PPh₃ en la esfera de coordinación del metal.

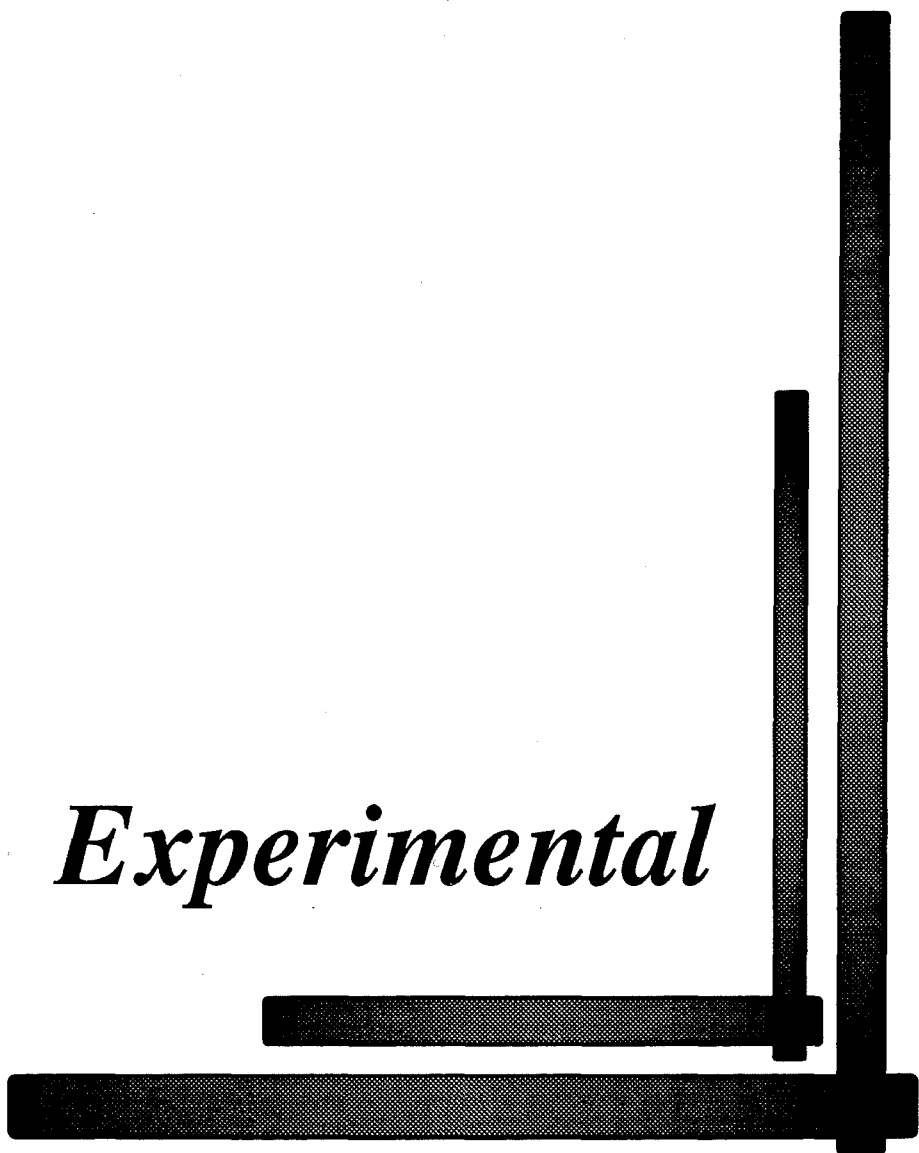
24. El complejo de Pd(II), [PdCl(7-PPh₂-8-Me-11-PPh₂-7,8-C₂B₉H₁₀)(PPh₃)] también ha mostrado menor actividad en la hidrogenación de 1-hexeno, que los rodocarboranos y rutenocarboranos. Ésto se atribuye a la ausencia de enlaces agósticos en la molécula que activen la formación del hidruro. Tras la reacción catalítica se consiguió recuperar este complejo, lo que pone de manifiesto la propiedad de los catalizadores de ser reciclables.

25. Los complejos [Rh(nMePPh)(PPh₃)₂] y [Rh(nHPPh)(PPh₃)₂] han resultado efectivos precursores catalíticos en la reacción de hidrogenación estereoselectiva de metacilina

VII. CONCLUSIONES.

a doxiciclina. la obtención de un 95% de doxicilina representa el mejor resultado obtenido hasta el momento en esta reacción.

Experimental



CAPÍTULO VIII: EXPERIMENTAL

1. Síntesis, tablas y espectros realizados de los ligandos.

1.1. 1-Difenilfosfino-2-metil-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborano, [1-P(C₆H₅)₂-2-CH₃-1,2-C₂B₁₀H₁₀], (cMePPh).

A un matraz de tres bocas que contiene 50 ml de éter etílico seco y desoxigenado, en atmósfera de nitrógeno, se adicionan 1.5 g (9.5 mmol) de metil-*o*-carborano y se agita hasta disolver. La solución se enfría a 0°C en un baño de agua/hielo.

A continuación se añaden lentamente (10 minutos), 6 ml (9.5 mmol) de una solución de butillitio 1.6 M en hexano, manteniendo constantemente una vigorosa agitación. Pasados 15 minutos, se adicionan 2.1 g (9.5 mmol) de clorodifenilfosfina [ClP(C₆H₅)₂] gota a gota durante media hora. Una vez añadida completamente, la mezcla de reacción se mantiene a 0°C durante media hora y a temperatura ambiente 30 minutos más. Pasado este tiempo se refluye durante dos horas.

Una vez terminada la reacción se deja enfriar y la mezcla se hidroliza con agua (20 ml) disolviendo el cloruro de litio que hay en suspensión, obteniéndose una fase orgánica y una fase acuosa. Una vez separada la fase etérea, ésta se seca con MgSO₄ anhidro, se filtra y se elimina el disolvente, resultando un sólido blanco bastante puro (2.964 g, 91% de rendimiento). El sólido se recrystaliza con una mezcla éter de petróleo/éter etílico (1:1), obteniéndose cristales transparentes.

Análisis elemental

	%C	%H	%N
Calculado para C ₁₅ H ₂₃ B ₁₀ P	52.61	6.77	
Experimental	52.66	6.74	

Espectro IR (KBr, bandas observadas en cm⁻¹).

3045 (pI), ν(arC-H); 2926 (pI), ν(C-H); 2628,2579 (mI), ν(B-H);
1434,1092,744,697,499 (I), bandas asignables a fosfinas.

Espectro ¹H-RMN (CDCl₃).

δ(ppm)	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
2.20	s		3H	BC-CH ₃
7.21-7.63	m		10H	BC-P(C ₆ H ₅) ₂

VIII. EXPERIMENTAL.

Espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (CDCl_3).

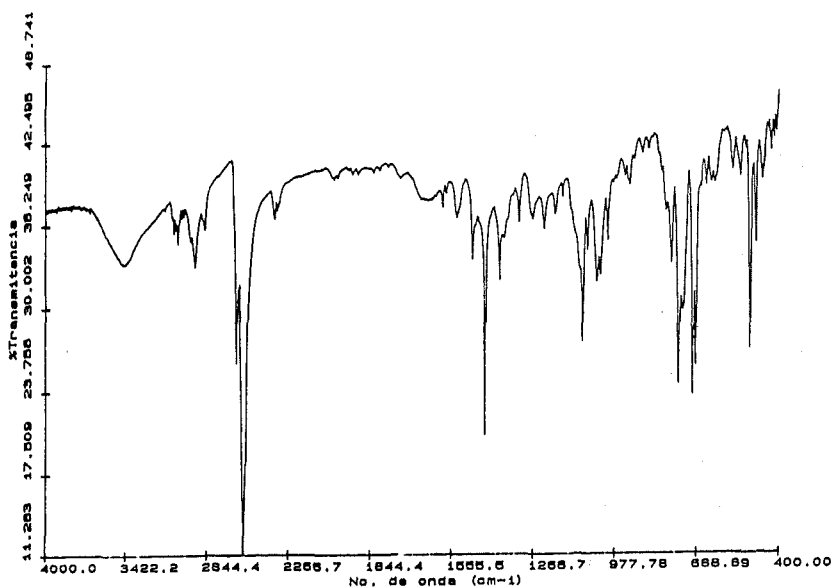
δ (ppm)	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
10.97	s			BC-P(C_6H_5) ₂

Espectro ^{11}B -RMN (CDCl_3).

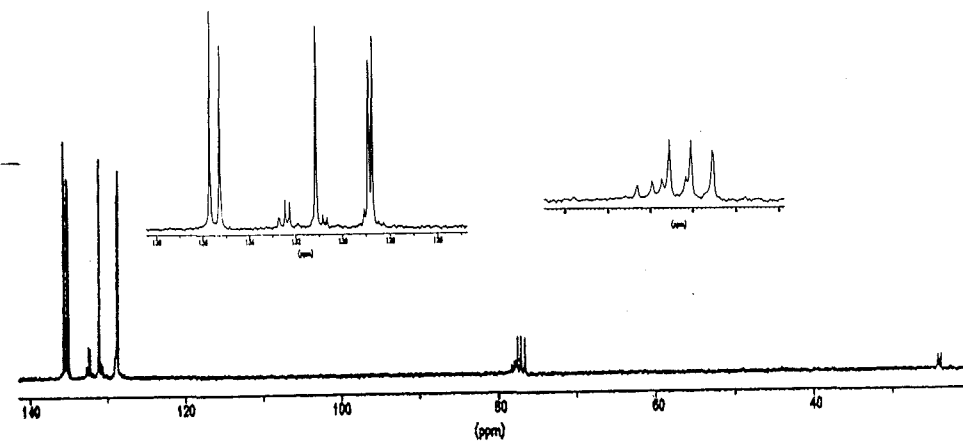
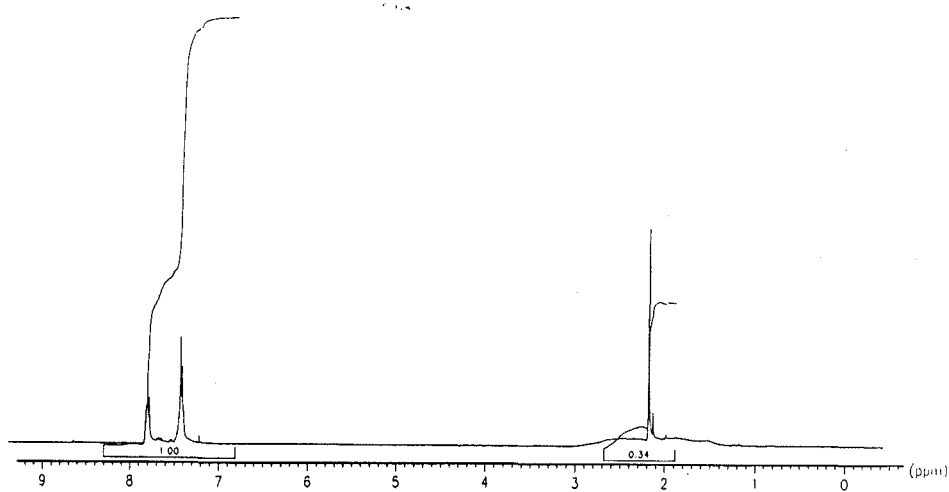
δ (ppm)	$^1\text{J(B,H)}$ (Hz)	Area relativa	Asignación
-8.42	152.3	8B	B(3,6,5,4) B(8,11,7,10)
-4.48	147.4	1B	B(9)
-1.48	152.1	1B	B(12)

Espectro ^{13}C -RMN (CDCl_3).

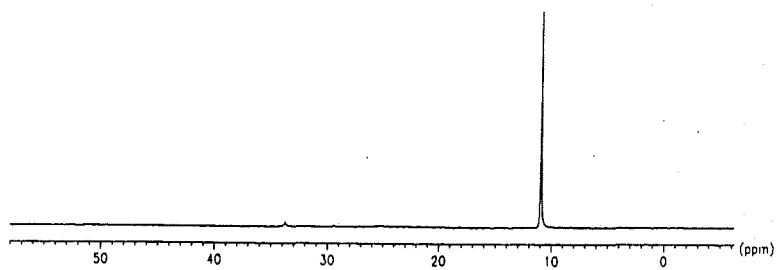
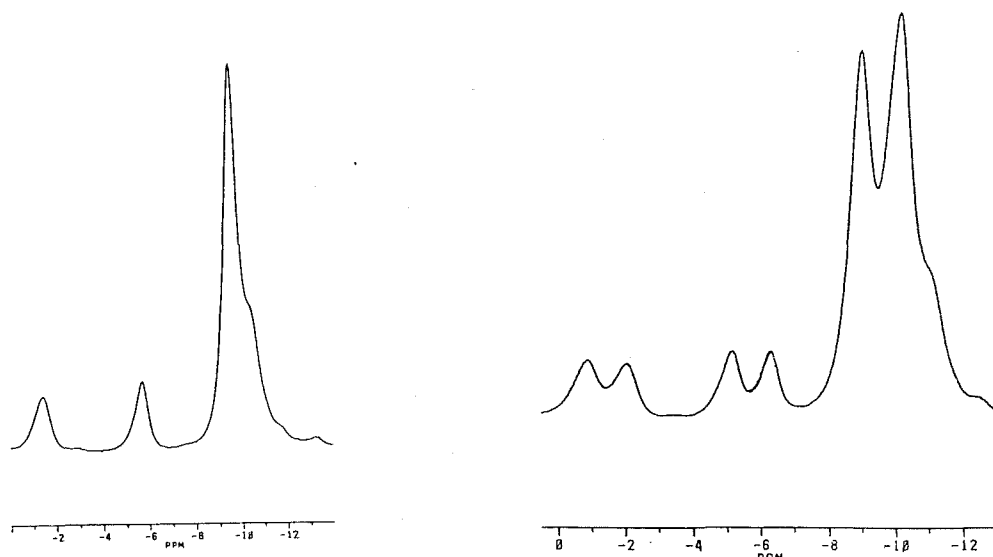
δ (ppm)	M	J(C,P)(Hz)	Asignación
24.08	d	20.35	BC-CH ₃
77.46	d	34.92	BC
78.13	d	20.35	BC
128.81	d	11.10	<i>m</i> -C(Ph)
131.14	s		<i>p</i> -C(Ph)
132.36	d	12.96	P-C(Ph)
135.48	d	27.64	<i>o</i> -C(Ph)



VIII. EXPERIMENTAL.



VIII. EXPERIMENTAL.



1.2. 1-Difenilfosfino-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborano, [1-P(C₆H₅)₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀], (cHPPh).

En un matraz de tres bocas que contiene 50 ml de tolueno seco y desoxigenado, bajo atmósfera de nitrógeno, se disuelven 1.5 g (10.4 mmol) de *o*-carborano. La disolución se enfría a 0°C en un baño agua/hielo. A continuación se adicionan, lentamente, 8.6 ml (10.4 mmol) de una solución de butillitio 1.21 M en hexano, para formar la sal monolitiada. Después de mantener la mezcla agitando 15 minutos, se añaden 2.295 g (10.4 mmol) de clorodifenilfosfina, [ClP(C₆H₅)₂] a lo largo de 30 minutos. La mezcla se mantiene agitando vigorosamente 1 hora a 0°C y 1 hora más a temperatura ambiente. Por último, se refluye durante 2 horas, se deja enfriar y se hidroliza con 20 ml de agua. La fase orgánica se decanta, se seca con MgSO₄ anhidro y se filtra. El disolvente se elimina a vacío y el residuo que queda se trata con una mezcla de éter etílico/éter de petróleo (1:1) obteniéndose un sólido blanco cristalino (1.5 g, 40% de rendimiento). De una disolución de este sólido en éter etílico/éter de petróleo (1:1) se obtienen monocristales adecuados para su resolución.

Análisis elemental

	%C	%H	%N
Calculado para C ₁₄ H ₂₁ B ₁₀ P	51.20	6.45	
Experimental	51.22	6.61	

Espectro IR (KBr, bandas observadas en cm⁻¹).

3071 (I), ν (BC-H); 3045 (pI), ν (arC-H); 2628,2579,2551 (mI), ν (B-H); 1426,1089, 751,702,688,498 (I), asignables a las fosfinas.

Espectro ³¹P{¹H}-RMN (CDCl₃).

δ (ppm)	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
25.58	s			BC-P(C ₆ H ₅) ₂

Espectro ¹H-RMN (CDCl₃).

δ (ppm)	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
3.47	s		3H	BC-H
7.47-7.76	m		10H	BC-P(C ₆ H ₅) ₂

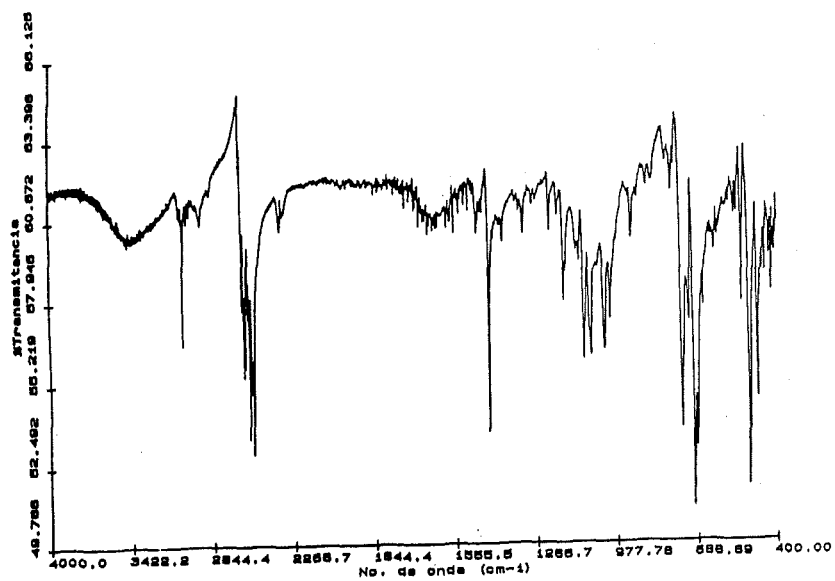
VIII. EXPERIMENTAL.

Espectro ¹¹B-RMN (CDCl₃).

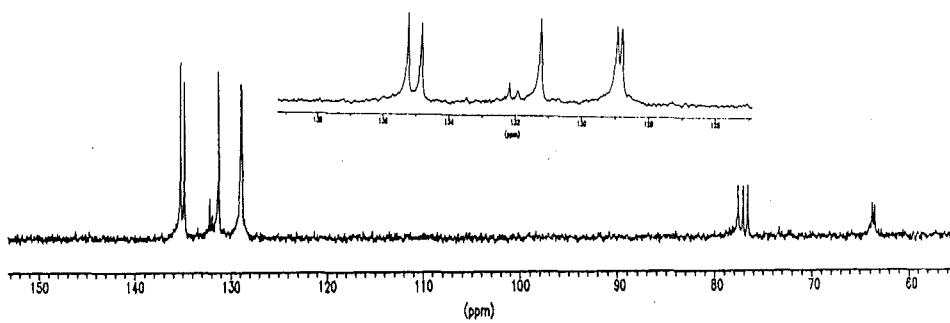
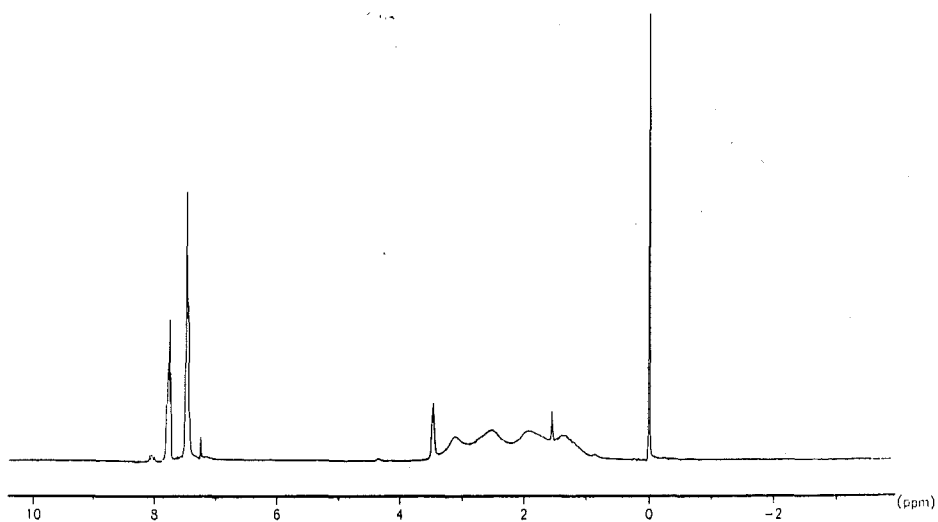
<u>δ(ppm)</u>	<u>¹J(B,H)(Hz)</u>	<u>Area relativa</u>	<u>Asignación</u>
-12.52		4B	B(4,5,7,11)
-10.64	149.3	2B	B(3,6)
-7.58	150.6	2B	B(8,10)
-1.68	146.9	2B	B(9,12)

Espectro ¹³C-RMN (CDCl₃).

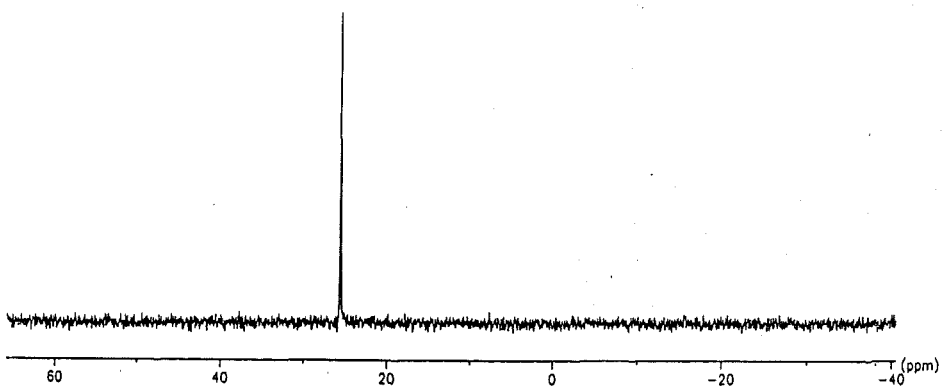
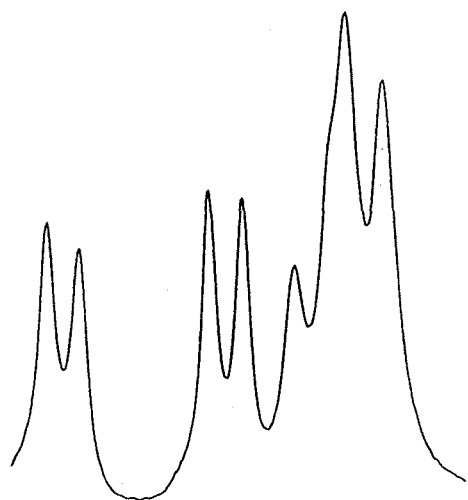
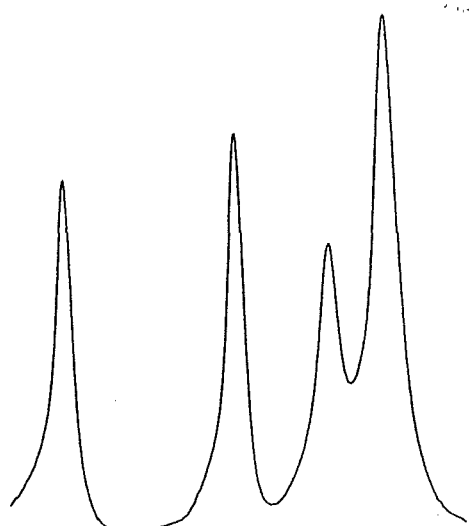
<u>δ(ppm)</u>	<u>M</u>	<u>I(C,P)(Hz)</u>	<u>Asignación</u>
63.60	d	14.80	BC
128.90	d	9.25	<i>m</i> -C(Ph)
131.27	s		<i>p</i> -C(Ph)
132.06	d	14.79	<i>P</i> -C(Ph)
135.06	d	25.89	<i>o</i> -C(Ph)



VIII. EXPERIMENTAL.



VIII. EXPERIMENTAL. _____



1.3. 1-Difenilfosfino-2-fenil-1,2-dicarba-closo-dodecaborano, [1-P(C₆H₅)₂-2-C₆H₅-1,2-C₂B₁₀H₁₀], (cPhPPh).

A un matraz de tres bocas que contiene 60 ml de éter etílico seco y desoxigenado se adicionan 1.5 g (6.8 mmol) de fenil-*o*-carborano. La disolución se enfría a 0°C.

A continuación se añaden lentamente (10 minutos), 4.3 ml (6.8 mmol) de una solución de butillitio 1.6 M en hexano, manteniendo constantemente una vigorosa agitación. Pasados 30 minutos, se adicionan 1.5 g (6.8 mmol) de clorodifenilfosfina, [ClP(C₆H₅)₂]. La mezcla de reacción se mantiene a 0°C durante media hora y a temperatura ambiente 30 minutos más. Pasado este tiempo se refluye durante dos horas.

Una vez terminada la reacción se deja enfriar y la mezcla se hidroliza con agua (20 ml) disolviendo el cloruro de litio que hay en suspensión. Se separa la fase etérea, se seca con MgSO₄ anhidro, se filtra y se elimina el disolvente, resultando un residuo blanco que se le añade éter de petróleo obteniendo un sólido blanco cristalino. El sólido se filtra y se lava con la mínima cantidad de éter de petróleo (2 g, 73% de rendimiento). La evaporación lenta de una disolución del compuesto en una mezcla éter de petróleo/éter etílico (1:1), da lugar a cristales transparentes.

Análisis elemental

	%C	%H	%N
Calculado para C ₂₀ H ₂₅ B ₁₀ P	59.39	6.23	
Experimental	58.98	5.80	

Espectro IR (KBr, bandas observadas en cm⁻¹).

3045 (pI), ν(arC-H); 2628,2579 (mI), ν(B-H);

1434,1092,744,697,499 (Im), bandas asignables a fosfinas.

Espectro ¹H-RMN (CD₃COCD₃).

δ(ppm)	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
7.42-7.70	m		15H	BC-(C ₆ H ₅)

Espectro ³¹P{¹H}-RMN (CD₃COCD₃).

δ(ppm)	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
13.40	s			BC-P(C ₆ H ₅) ₂

VIII. EXPERIMENTAL.

Espectro ^{11}B -RMN (CD_3COCD_3).

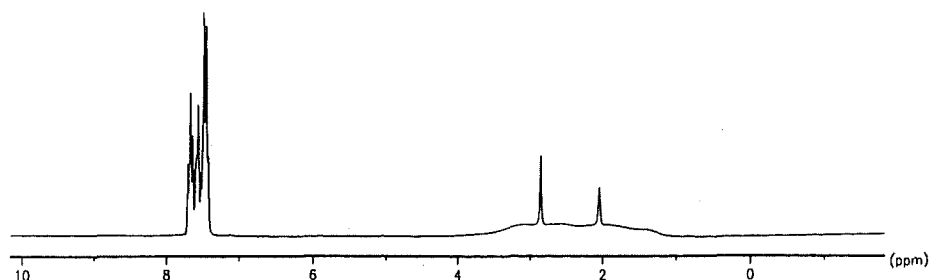
δ (ppm)	$^1\text{J}(\text{B,H})(\text{Hz})$	Area relativa	Asignación
-9.32	141.0	8B	B(3,6,5,4) B(8,11,7,10)
-3.28	121.9	1B	B(9)
-0.60	145.9	1B	B(12)

Espectro ^{13}C -RMN (CD_3COCD_3).

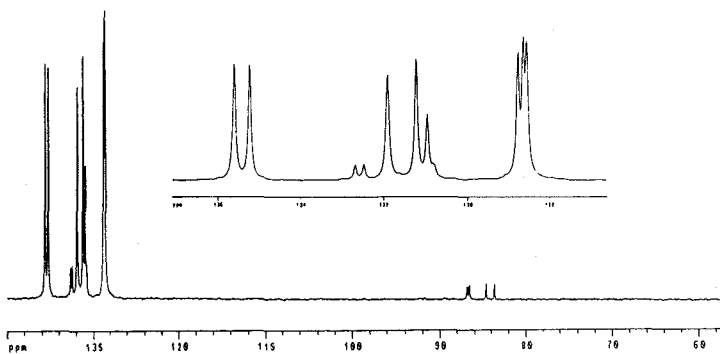
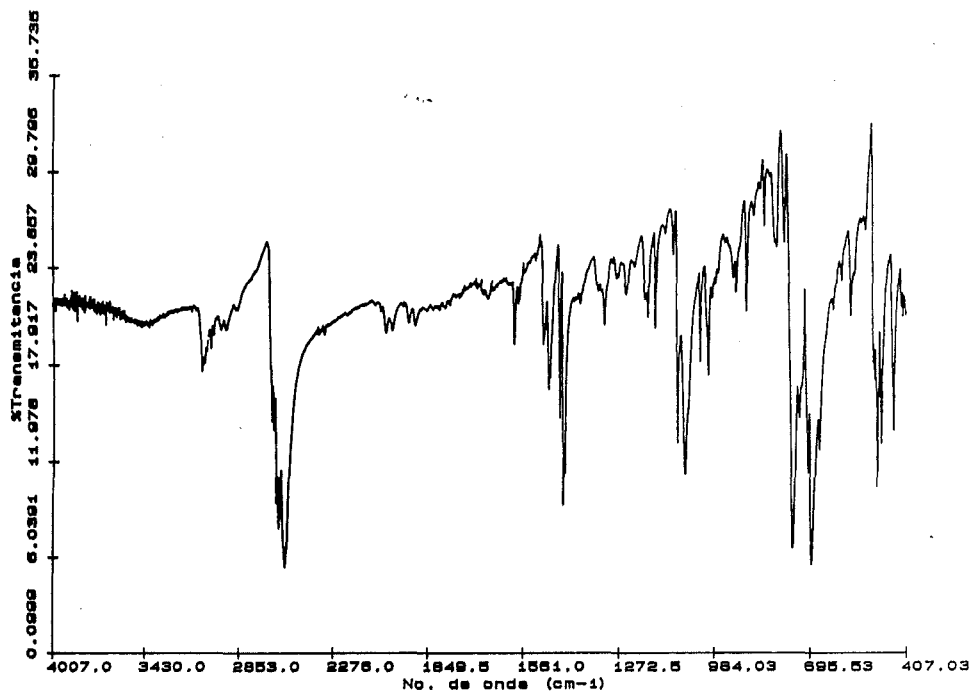
δ (ppm)	M	$\text{J}(\text{C,P})(\text{Hz})$	Asignación
83.96	d	73.01	BC
86.90	d	21.62	BC
128.53	s		<i>m</i> -C(Ph)*
128.71	d	10.05	<i>m</i> -C(Ph)**
130.78	d	4.15	BC-C(Ph')
130.91	s		<i>p</i> -C(Ph')
131.18	s		<i>o</i> -C(Ph')
131.80	s		<i>p</i> -C(Ph)
132.44	d	14.57	P-C(Ph)
135.34	d	29.44	<i>o</i> -C(Ph)

** Ph es el grupo fenilo unido al átomo de fósforo *exo*-clúster.

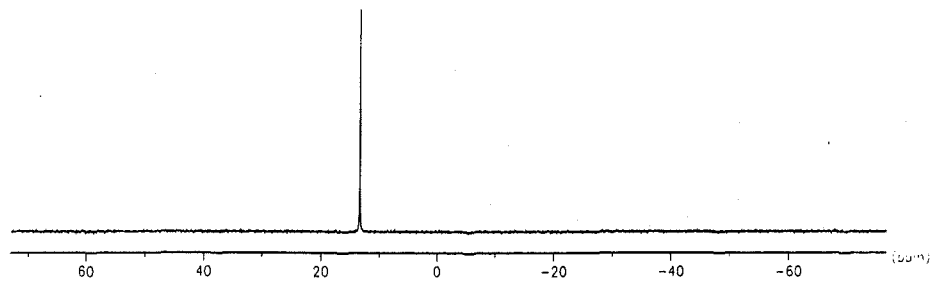
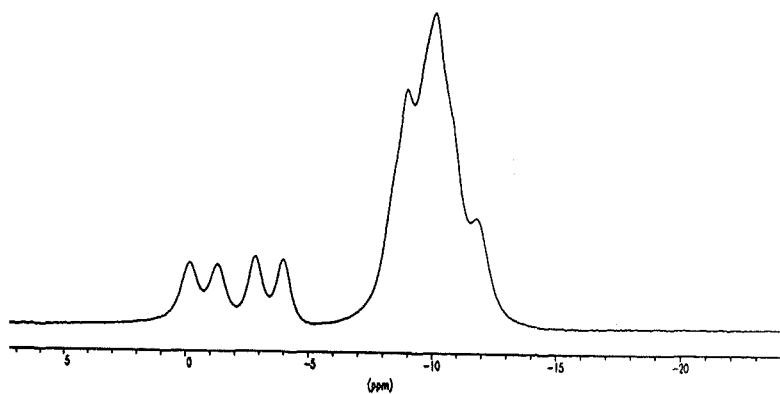
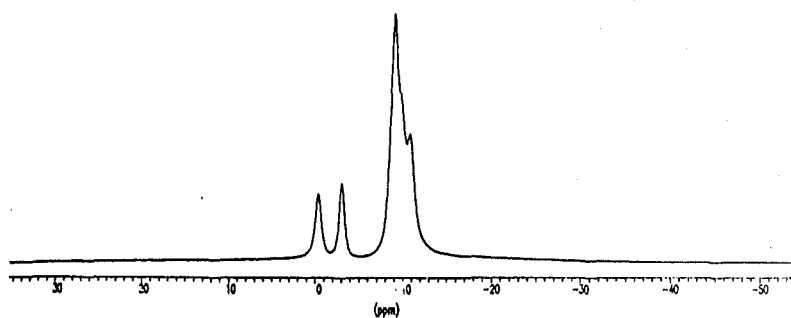
* Ph' es el grupo fenilo unido directamente al carbono del clúster.



VIII. EXPERIMENTAL.



VIII. EXPERIMENTAL.



1.4. 1-Dietilfosfino-2-metil-1,2-dicarba-closo-dodecaborano, [1-P(C₂H₅)₂-2-CH₃-1,2-C₂B₁₀H₁₂], (cMePEt).

A un matraz de tres bocas que contiene 50 ml de éter etílico seco y desgasificado, en atmósfera de nitrógeno, se añaden 1.5 g (9.5 mmol) de metil-*o*-carborano. La disolución se enfría a 0°C y se le añaden 6 ml (9.5 mmol) de una solución de butillitio 1.6 M en hexano. Se agita durante unos 15 minutos y se adicionan 1.18 g (9.5 mmol, 1.154 ml) de clordietilfosfina, [ClP(C₂H₅)₂], gota a gota, durante media hora. La mezcla permanece a 0°C durante 30 minutos más. Se agita 16 horas a temperatura ambiente y se refluje durante 2 horas.

Finalmente, la mezcla se deja enfriar y se hidroliza con agua (20 ml) disolviendo el precipitado blanco de cloruro de litio. La fase orgánica se decanta y se seca con MgSO₄ anhidro, se filtra y se elimina el disolvente y la fosfina volátil, a vacío. El residuo resultante se cromatografía en alúmina, usando como eluyente éter etílico, separando así un aceite transparente que cristaliza a -10°C (1.7g, 72% de rendimiento).

Análisis elemental

	%C	%H	%N
Calculado para C ₇ H ₂₃ B ₁₀ P	34.13	9.41	
Experimental	34.75	9.51	

Espectro IR (KBr, bandas observadas en cm⁻¹).

2966,2931,2875 (mI), ν(C-H); 2614,2586,2558 (mI), ν(B-H); 1454,1377,1103, 1046.1026,758,730,674,639 (I), bandas asignables a fosfinas.

Espectro ³¹P{¹H}-RMN (CDCl₃).

<u>δ(ppm)</u>	<u>M</u>	<u>J(Hz)</u>	<u>Area relativa</u>	<u>Asignación</u>
5.37	s			BC-P(C ₂ H ₅) ₂

Espectro ¹H-RMN (CDCl₃).

<u>δ(ppm)</u>	<u>M</u>	<u>J(Hz)</u>	<u>Area relativa</u>	<u>Asignación</u>
1.16	dt	18.28/7.3	6H	CH ₂ CH ₃
1.68	m		4H	CH ₂ CH ₃
2.09	s		3H	BC-CH ₃

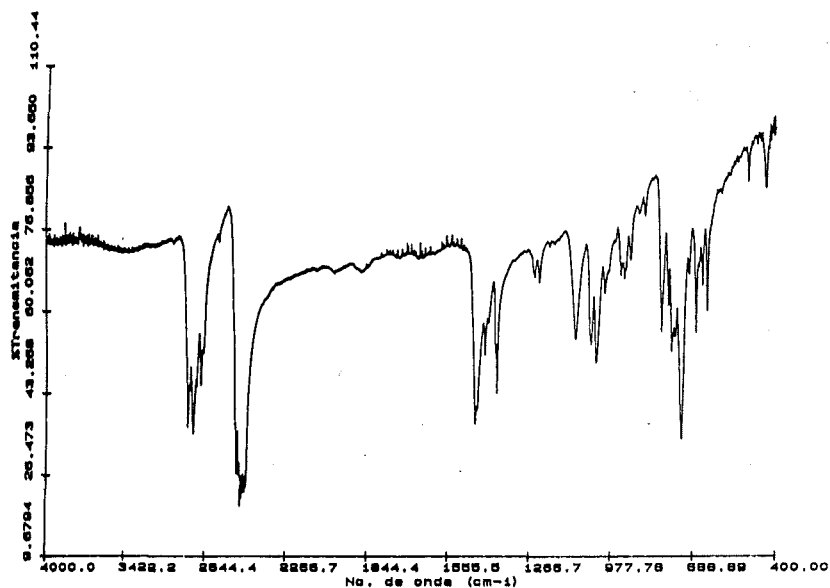
VIII. EXPERIMENTAL.

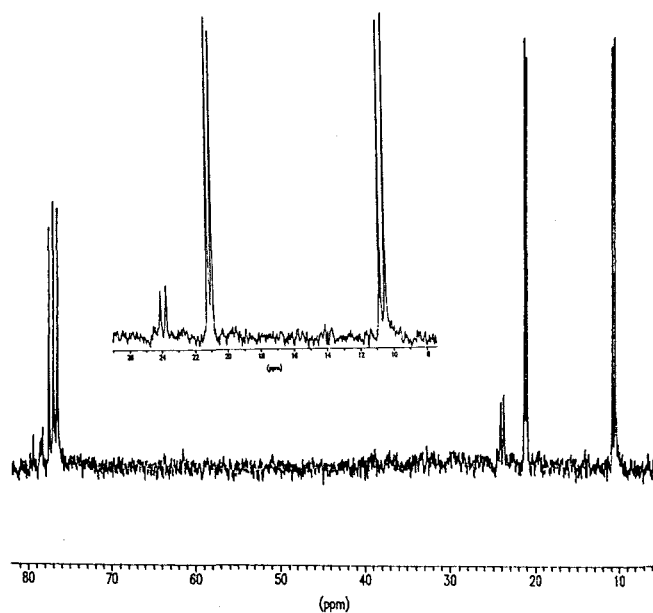
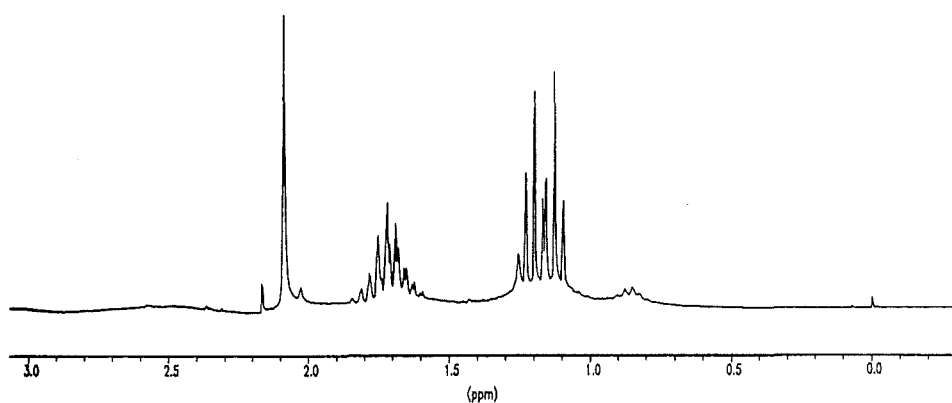
Espectro ^{11}B -RMN (CDCl₃)

δ (ppm)	$^1\text{J}(\text{B,H})(\text{Hz})$	Area relativa	Asignación
-10.66	129.8	4B	B (4, 5, 7, 11)
-9.39	139.3	2B	B(3,6)
-8.49	132.6	2B	B(8,10)
-5.65	148.2	1B	B(9)
-0.66	146.7	1B	B(12)

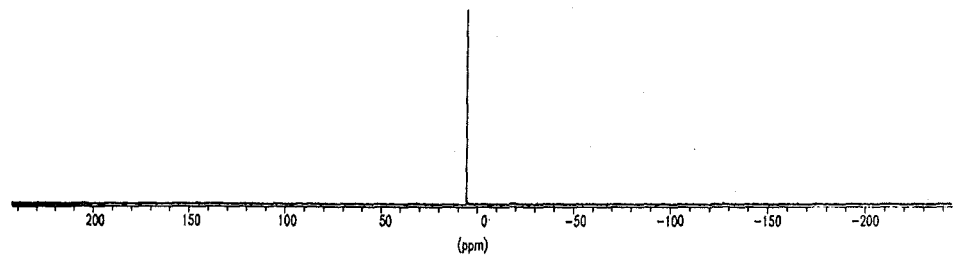
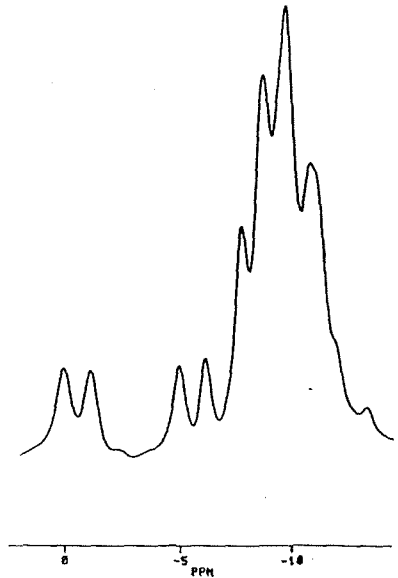
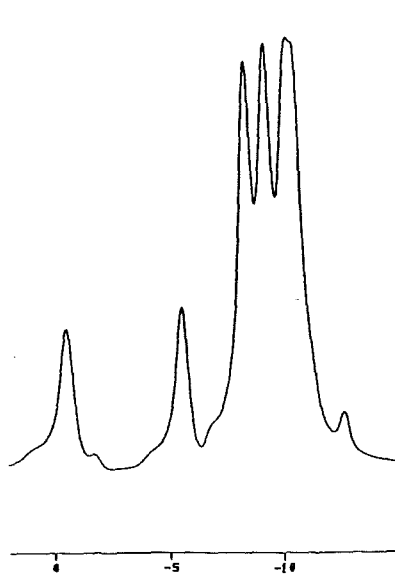
Espectro ^{13}C -RMN (CDCl₃)

δ (ppm)	M	$\text{J}(\text{C,P})(\text{Hz})$	Asignación
10.64	d	20.35	CH ₃
21.10	d	14.79	P-CH ₂
23.94	d	20.35	BC-CH ₃
78.51	s		BC
79.00	s		BC





VIII. EXPERIMENTAL.



1.5. 1-Dietilfosfino-1,2-dicarba-closo-dodecaborano, [1-P(C₂H₅)₂-1,2-C₂B₁₀H₁₂], (cHPEt).

A un matraz de tres bocas que contiene 60 ml de una mezcla tolueno:glima 1:1 secos y desgasificados, se añaden 1.5 g (10.4 mmol) de *o*-carborano. La disolución se enfría a 0°C y se le añaden 6.5 ml (10.4 mmol) de una solución de butilitio 1.6 M en hexano. Se mantiene a esta temperatura durante 15 minutos y se adicionan 1.30 g (10.4 mmol) de clordietilfosfina, [ClP(C₂H₅)₂]. La mezcla se agita 30 minutos a 0°C, 20 horas más a temperatura ambiente y dos horas a reflujo.

Finalmente, la mezcla se deja enfriar, se filtra y se concentra hasta sequedad. El residuo se extrae con éter de petróleo. El disolvente se elimina, quedando un aceite transparente incoloro que solidifica a -10°C. (1.3 g, 53.7% de rendimiento).

Análisis elemental

	%C	%H	%N
Calculado para C ₁₂ H ₂₅ B ₁₀ P	46.73	8.17	
Experimental	47.46	7.93	

Espectro IR (KBr, bandas observadas en cm⁻¹).

3071 (pI), ν (arC-H); 2966,2931,2875 (Im), ν (C-H); 2572 (mI), ν (B-H); 1496, 1075.1025,758,688 (I), bandas asignables a fosfinas.

Espectro ³¹P{¹H}-RMN (CDCl₃).

δ (ppm)	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
23.73	s			BC-P(C ₂ H ₅) ₂

Espectro ¹H-RMN (CDCl₃).

δ (ppm)	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
1.16	dt	16.8/7.3	6H	CH ₂ CH ₃
1.67	m		4H	CH ₂ CH ₃
3.56	sa		1H	BC-H

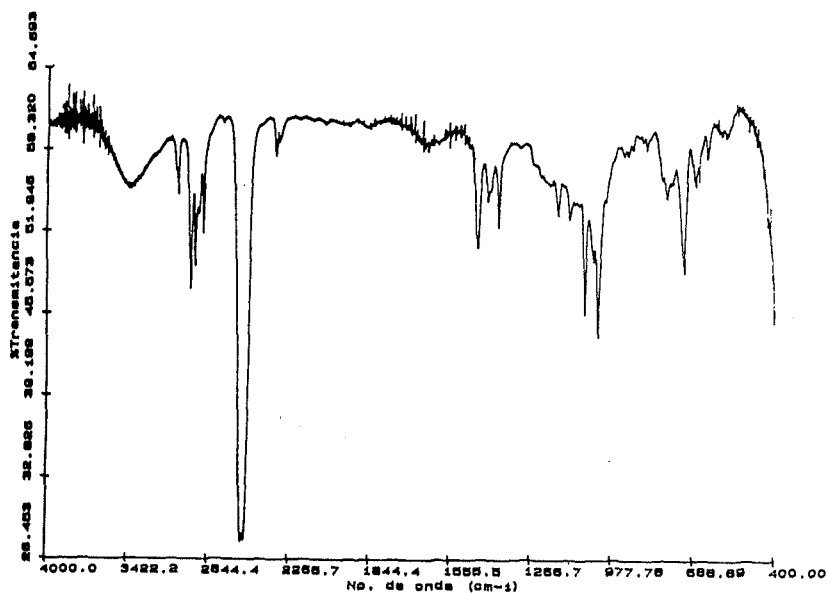
VIII. EXPERIMENTAL.

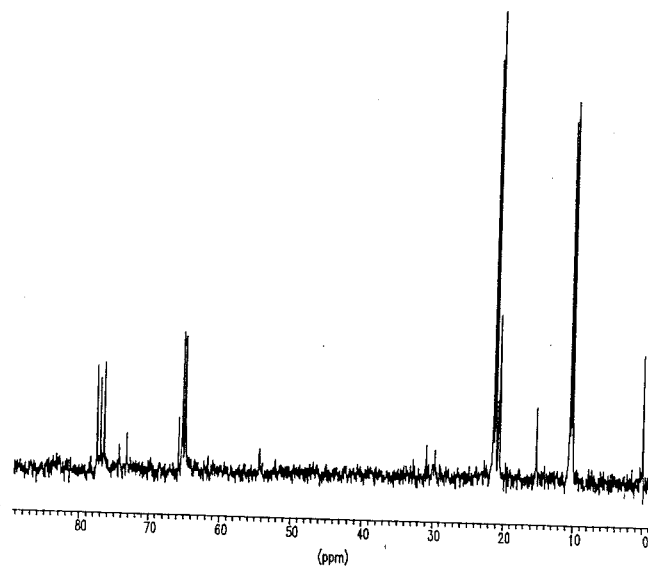
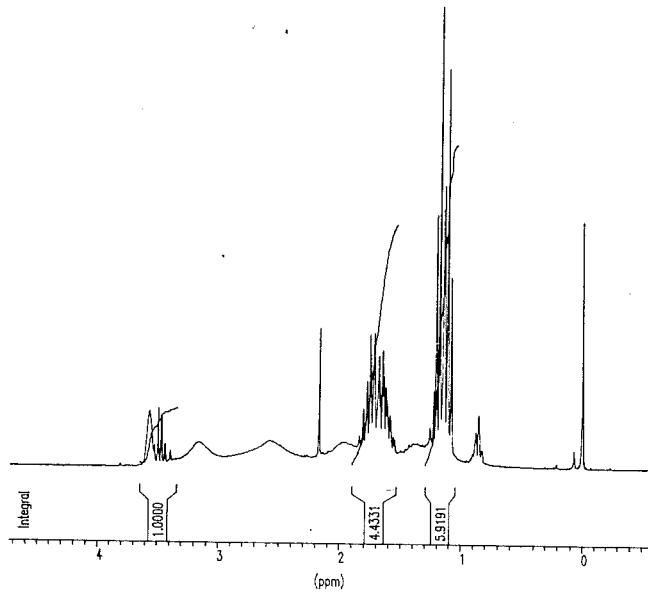
Espectro ¹¹B-RMN (CDCl₃).

δ (ppm)	¹ J(B,H)(Hz)	Area relativa	Asignación
-14.39		6B	B(8,10,4,5,7,11)
-9.52		2B	B(3,6)
-3.69		2B	B(9,12)

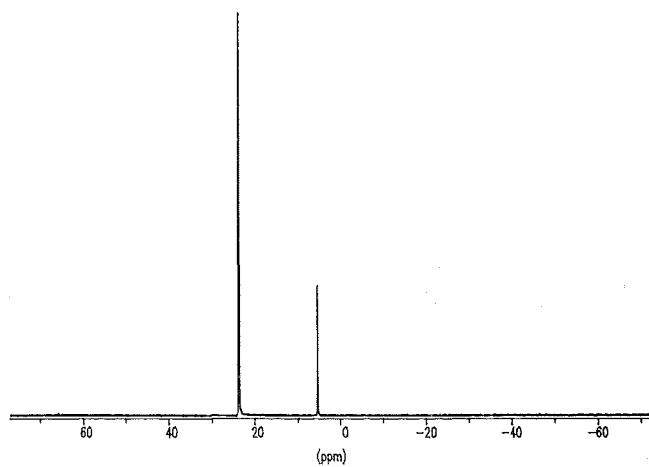
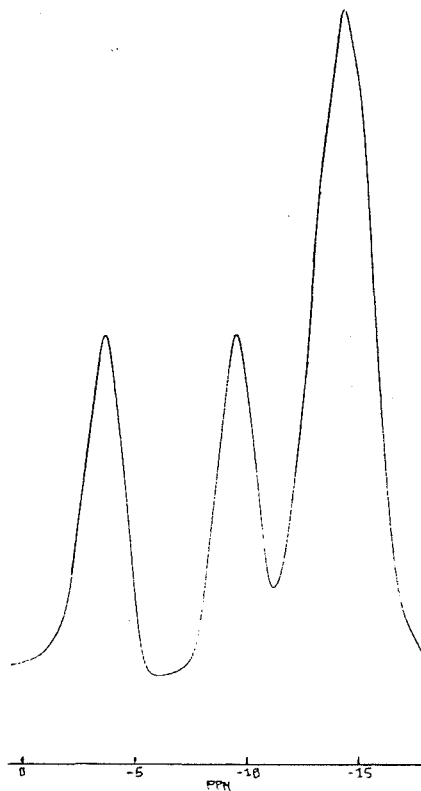
Espectro ¹³C-RMN (CDCl₃).

δ (ppm)	M	J(C,P)(Hz)	Asignación
10.39	d	20.35	CH ₃
21.24	d	16.65	P-CH ₂
65.13	d	21.88	BC
73.81	d	65.63	BC





VIII. EXPERIMENTAL.



1.6. 1-Dietilfosfino-2-fenil-1,2-dicarba-closo-dodecaborano, [1-P(C₂H₅)₂-2-C₆H₅-1,2-C₂B₁₀H₁₂], (cPhPEt).

A un matraz de tres bocas que contiene 50 ml de éter etílico seco y desgasificado, se añaden 1 g (4.5 mmol) de fenil-*o*-carborano. La disolución se enfría a 0°C y se le añaden 3 ml (4.5 mmol) de una solución de butillitio 1.6 M en hexano. La mezcla se mantiene a esta temperatura durante una hora y se adicionan 5.53 ml (4.5 mmol) de clordietilfosfina, [ClP(C₂H₅)₂], gota a gota, durante media hora. La mezcla se refluje 2 horas y se agita 4 días a temperatura ambiente.

Finalmente, la mezcla se deja enfriar y se hidroliza con agua (40 ml), se decanta la fase orgánica, secandola con MgSO₄ anhidro. El éter etílico se concentra a vacío, resultando un residuo que se extrae con éter de petróleo. La evaporación del disolvente da lugar a un sólido blanco (1.15 g, 82% de rendimiento).

Análisis elemental

	%C	%H	%N
Calculado para C ₁₂ H ₂₅ B ₁₀ P	46.73	8.17	
Experimental	47.46	7.93	

Espectro IR (KBr, bandas observadas en cm⁻¹).

3071 (pI), ν (arC-H); 2966,2931,2875 (I), ν (C-H); 2600,2572 (mI), ν (B-H); 1496, 1447,1075.1025,758,730,688,639 (I), bandas asignables a fosfinas.

Espectro ³¹P{¹H}-RMN (CD₃COCD₃).

δ (ppm)	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
9.93	s			BC-P(C ₂ H ₅) ₂

Espectro ¹H-RMN (CD₃COCD₃).

δ (ppm)	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
0.98	dt	16.8/8.1	6H	CH ₂ CH ₃
1.64	m		4H	CH ₂ CH ₃
7.40-7.67	m		5H	BC-(C ₆ H ₅)

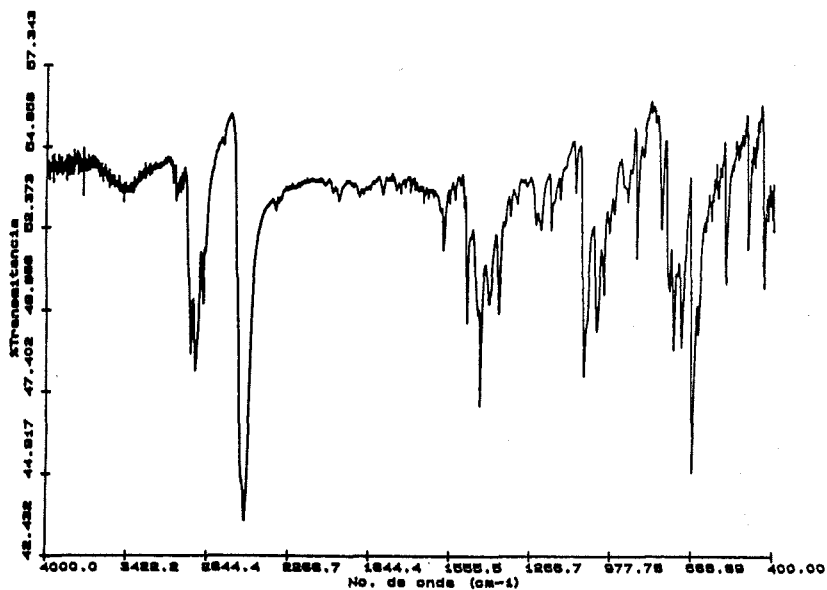
VIII. EXPERIMENTAL.

Espectro ¹¹B-RMN (CD₃COCD₃).

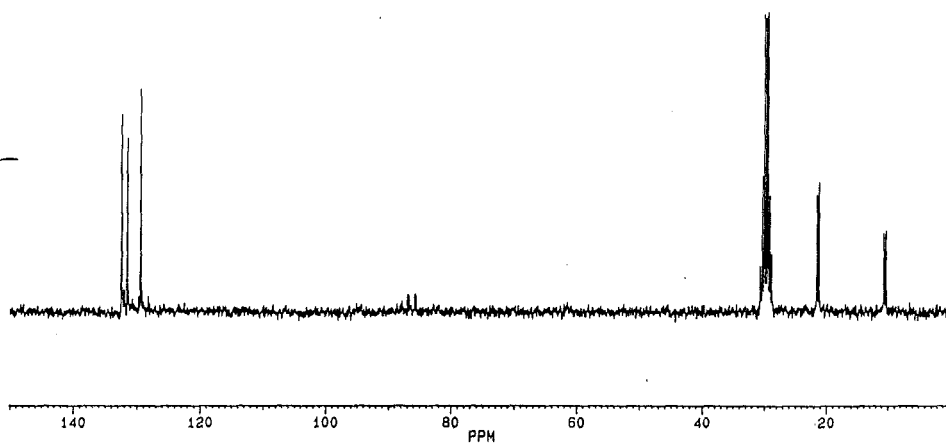
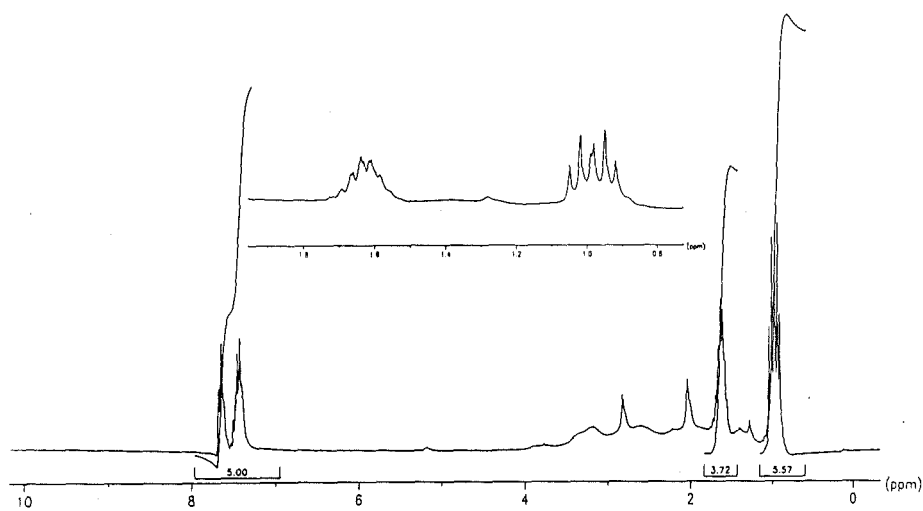
δ (ppm)	¹ J(B,H)(Hz)	Area relativa	Asignación
-11.91	158.0	2B	B(3,6)
-10.79	189.2	2B	B(8,10)
-9.16	166.9	4B	B(4,5,7,11)
-3.86	146.7	1B	B(9)
-0.62	146.7	1B	B(12)

Espectro ¹³C-RMN (CD₃COCD₃).

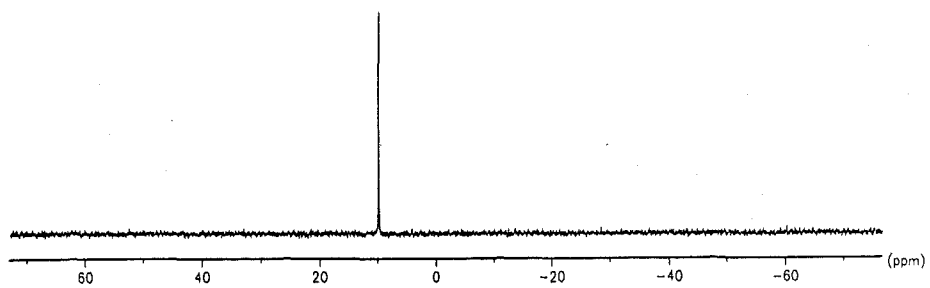
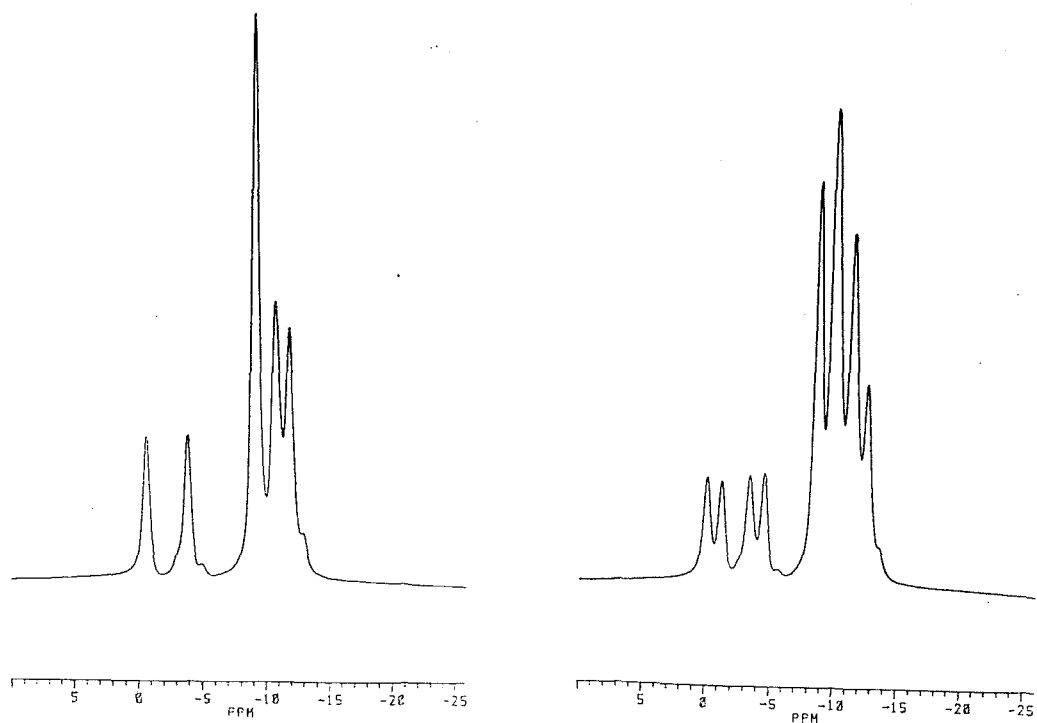
δ (ppm)	M	J(C,P)(Hz)	Asignación
10.56	d	21.38	CH ₃
21.47	d	18.05	P-CH ₂
84.50	d	74.43	BC
129.41	s		<i>p</i> -C(Ph)
131.52	d	4.13	BC-C(Ph)
131.96	s		<i>m</i> -C(Ph)
132.43	s		<i>o</i> -C(Ph)



VIII. EXPERIMENTAL.



VIII. EXPERIMENTAL.



1.7. 1-Diisopropilfosfino-2-metil-1,2-dicarba-closo-dodecaborano,
[1-P(CH(CH₃)₂)₂-2-CH₃-1,2-C₂B₁₀H₁₀], (cMePⁱPr).

A un matraz de tres bocas que contiene 50 ml de éter etílico seco y desoxigenado, en atmósfera de nitrógeno, se adicionan 1.5 g (9.5 mmol) de metil-*o*-carborano. La disolución se enfría a 0°C en un baño agua/hielo.

A continuación, se añaden, lentamente (durante 10 minutos), 7.5 ml (9.5 mmol) de una solución de butilitio 1.31 M en hexano, manteniendo constante una vigorosa agitación. Pasados 15 minutos, se añaden 1.5 ml (9.5 mmol) de clordiisopropilfosfina, [CIP{CH(CH₃)₂}₂], gota a gota, a lo largo de 30 minutos. Acabada la adición, la mezcla se mantiene en agitación bajo nitrógeno durante media hora a 0°C y a temperatura ambiente durante 4 días. Por último, se refluye media hora y se deja enfriar. La mezcla se hidroliza con agua (25 ml), se separa la fase etérea, se seca con MgSO₄ anhidro y se filtra. El disolvente se elimina, quedando un aceite totalmente transparente que cristaliza a -10°C (1.7g, 64% de rendimiento).

Análisis elemental

	%C	%H	%N
Calculado para C ₉ H ₂₇ B ₁₀ P	39.40	9.92	
Experimental	39.66	9.89	

Espectro IR (KBr, bandas observadas en cm⁻¹).

2952,2924,2868 (mI),ν(C-H); 2614,2579 (mI), ν(B-H); 1454,1384,1363,1229,1152, 1096,1034 (I), 871,793,723,646,477,456 (I), asignables a las fosfinas.

Espectro ³¹P{¹H}-RMN (CDCl₃).

<u>δ(ppm)</u>	<u>M</u>	<u>J(Hz)</u>	<u>Area relativa</u>	<u>Asignación</u>
33.82	s			BC-P[CH(CH ₃) ₂] ₂

Espectro ¹H-RMN (CDCl₃).

<u>δ(ppm)</u>	<u>M</u>	<u>J(Hz)</u>	<u>Area relativa</u>	<u>Asignación</u>
1.23	dd	16.8/7.3	6H	CH(CH ₃) ₂
1.29	dd	22.7/7.3	6H	CH(CH ₃) ₂
2.10	s		3H	BC-CH ₃
2.20	m		2H	CH(CH ₃) ₂

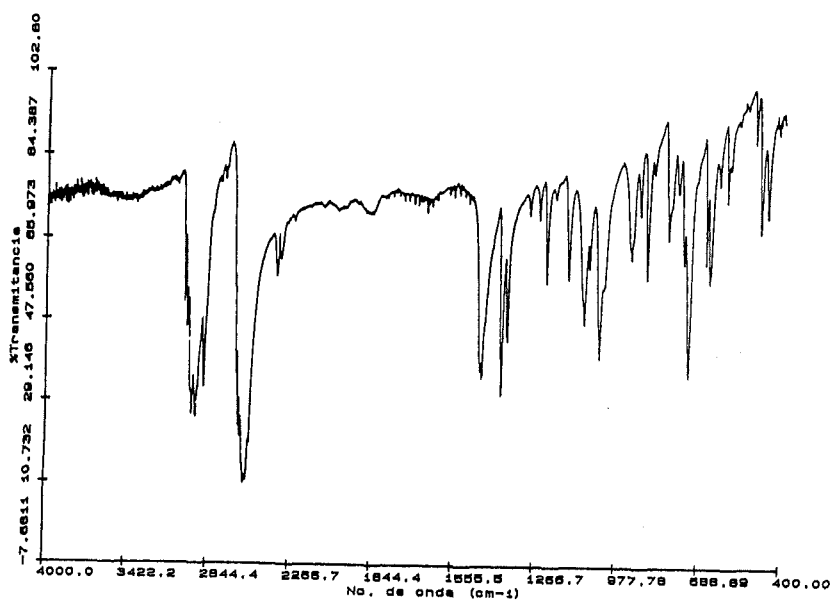
VIII. EXPERIMENTAL.

Espectro ¹¹B-RMN (CDCl₃).

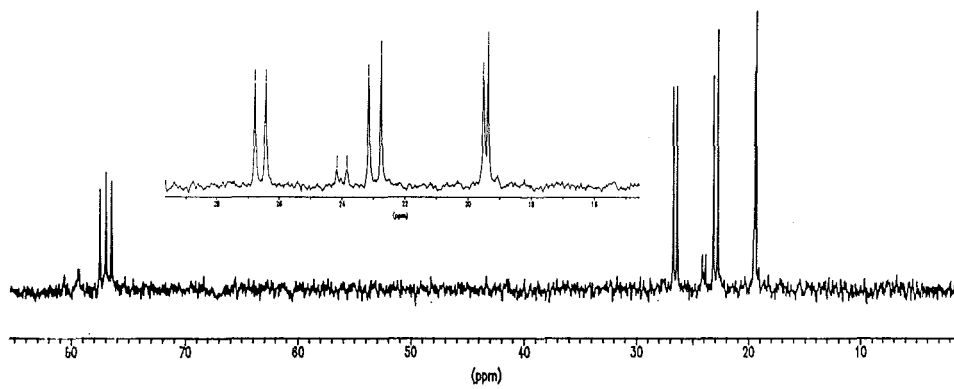
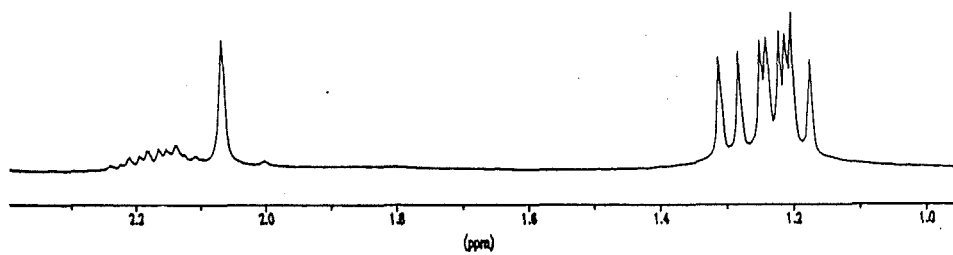
δ (ppm)	¹ J(B,H)(Hz)	Area relativa	Asignación
-10.05	127.7	4B	B(4,5,7,11)
-9.34		2B	B(3,6)
-8.50	173.8	2B	B(8,10)
-5.36	152.0	1B	B(9)
-0.16	148.4	1B	B(12)

Espectro ¹³C-RMN (CDCl₃).

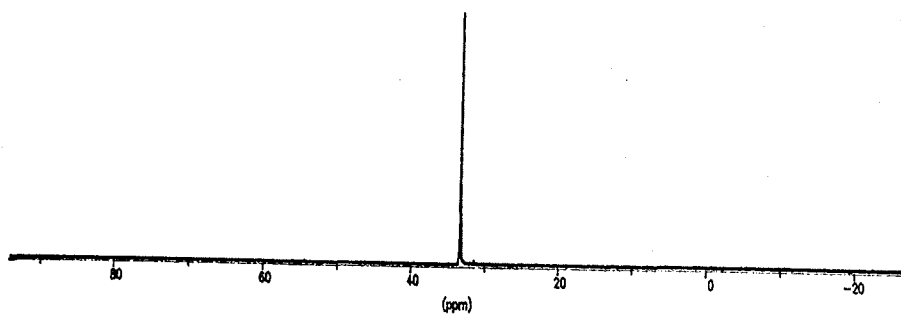
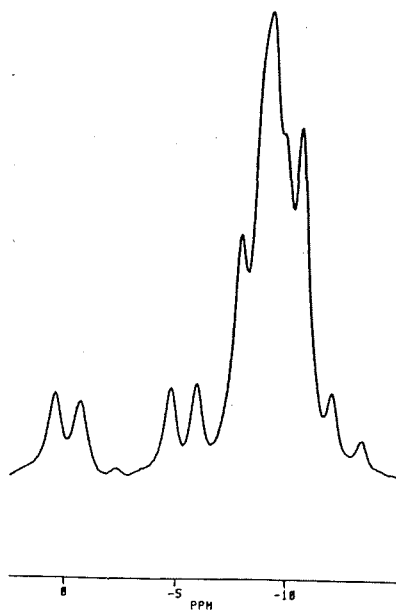
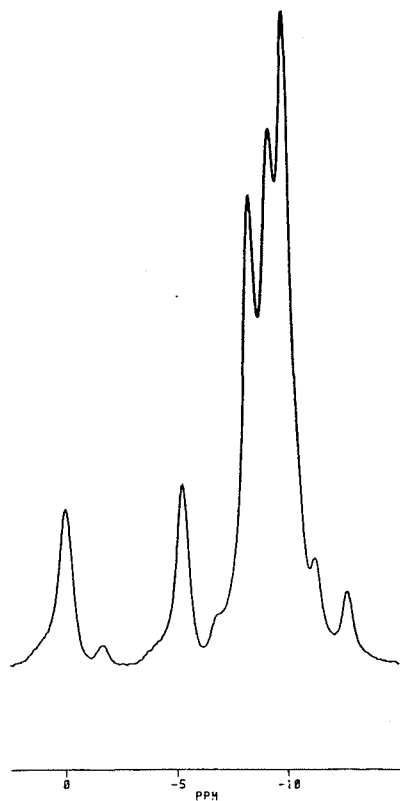
δ (ppm)	M	J(C,P)(Hz)	Asignación
19.44	d	9.25	CH ₃
22.95	d	25.90	CH ₃
23.99	d	20.35	BC-CH ₃
26.60	d	22.20	P-CH
79.66	s		BC
80.66	s		BC



VIII. EXPERIMENTAL.



VIII. EXPERIMENTAL.



1.8. 1-Diisopropilfosfino-1,2-dicarba-closo-dodecaborano, [1-P{CH(CH₃)₂]₂-1,2-C₂B₁₀H₁₁], (cHP¹Pr).

A un matraz de tres bocas que contiene 60 ml de una mezcla glima/tolueno (1:1) secos y desoxigenados, se adicionan 1.5 g (10.4 mmol) de *o*-carborano. La disolución se enfría a 0°C y se le añaden, lentamente (30 minutos), 6.5 ml (10.4 mmol) de una solución de butillitio 1.6 M en hexano, manteniendo constante una vigorosa agitación. Pasados 30 minutos, se añaden 1.6 g (10.4 mmol, 1.7 ml) de clordiisopropilfosfina, [CIP{CH(CH₃)₂]₂], gota a gota, a lo largo de 30 minutos. Acabada la adición, la mezcla se mantiene en agitación, bajo nitrógeno, durante media hora a 0°C y 3 días a temperatura ambiente. La mezcla se filtra y la disolución se concentra, eliminando todo el disolvente. El residuo restante se extrae con éter de petróleo. Por eliminación de éste, se obtiene un aceite totalmente transparente que solidifica a -10°C (1.6 g, 42% de rendimiento).

Análisis elemental

	%C	%H	%N
Calculado para C ₁₄ H ₂₉ B ₁₀ P	49.98	8.69	
Experimental	49.98	8.58	

Espectro IR (KBr, bandas observadas en cm⁻¹).

3071 (pI), ν (BC-H); 2952,2924,2868 (I), ν (C-H); 2579 (mI), ν (B-H); 1454,152,1096,1034 871,646, (Im), asignables a las fosfinas.

Espectro ³¹P{¹H}-RMN (CDCl₃).

δ (ppm)	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
54.16	s			BC-P[CH(CH ₃) ₂] ₂

Espectro ¹H-RMN (CDCl₃).

δ (ppm)	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
1.24	m		12H	CH(CH ₃) ₂
2.16	m		2H	CH(CH ₃) ₂
3.56	sa		1H	BC-H

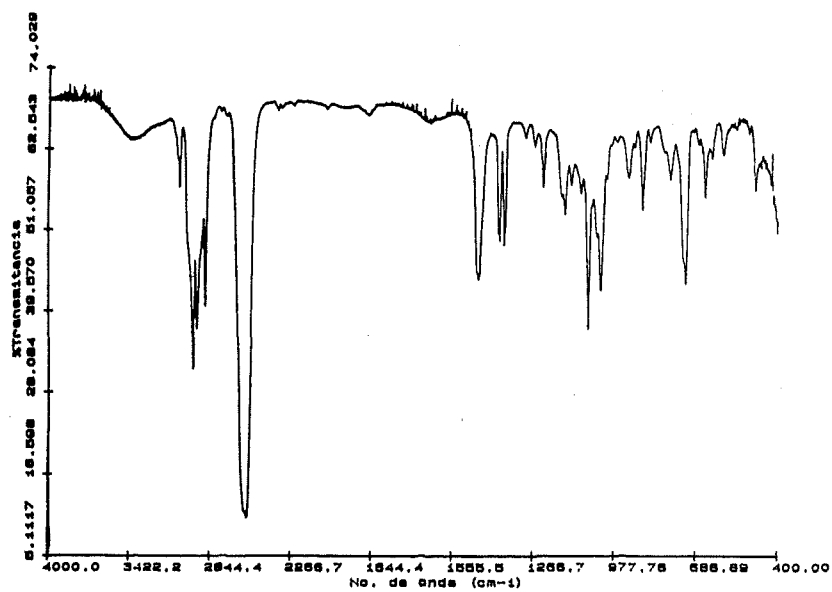
VIII. EXPERIMENTAL.

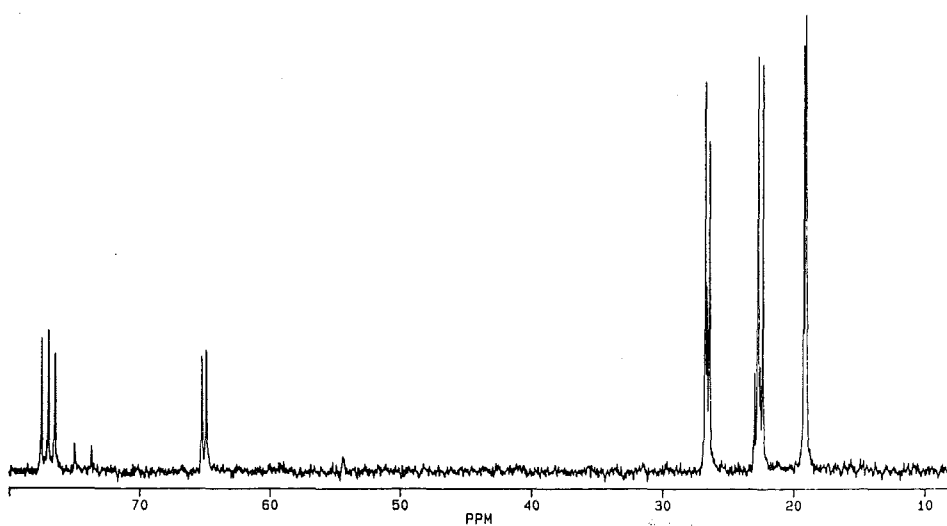
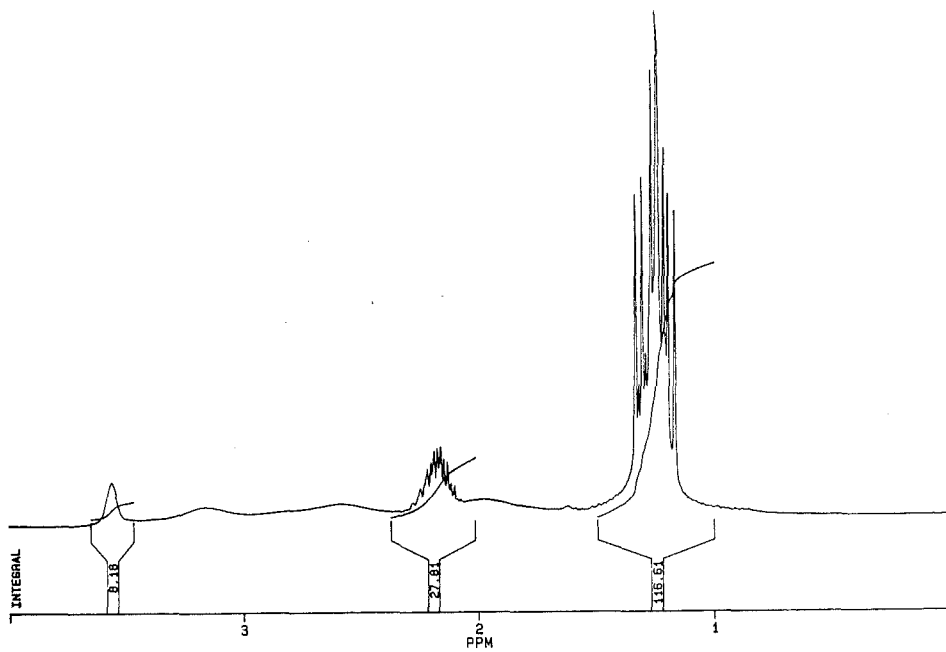
Espectro ^{11}B -RMN (CDCl₃).

δ (ppm)	$^1\text{J(B,H)}(\text{z})$	Area relativa	Asignación
-12.65	171.4	4B	B(4,5,7,11)
-10.93	153.1	2B	B(3,6)
-8.05	149.7	2B	B(5,8)
-1.71	149.2	2B	B(9,12)

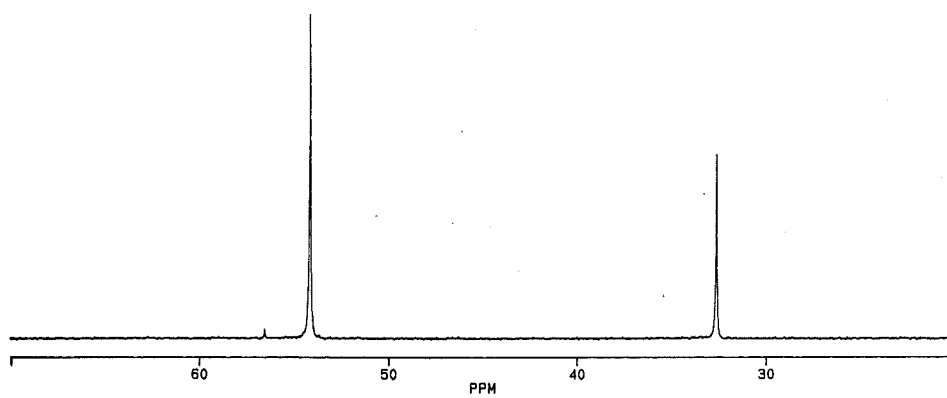
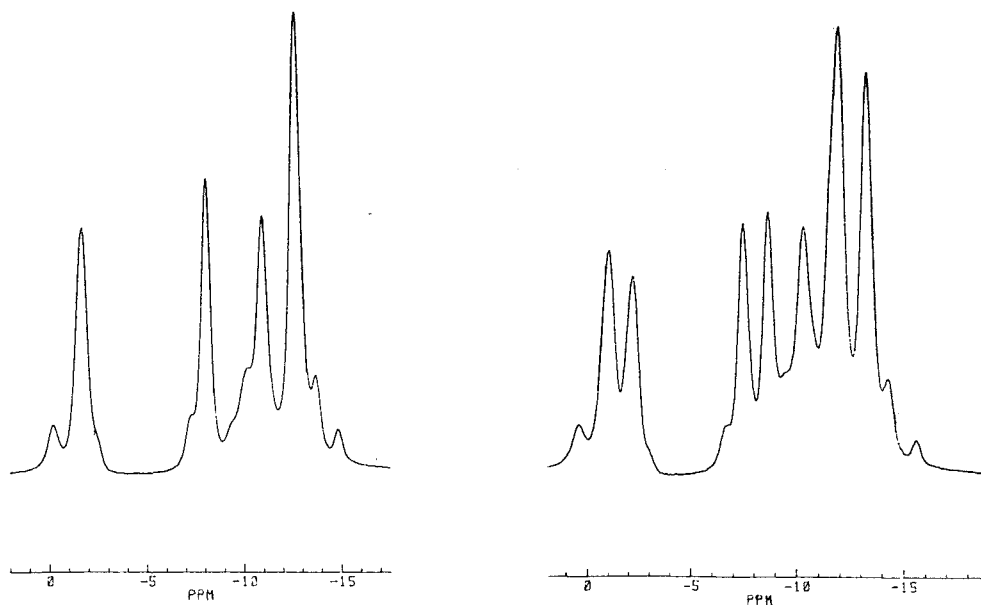
Espectro ^{13}C -RMN (CDCl₃).

δ (ppm)	M	$\text{J(C,P)}(\text{Hz})$	Asignación
19.15	d	8.52	CH ₃
22.55	d	23.58	CH ₃
26.61	d	21.50	P-CH
65.06	d	21.62	BC
74.32	d	80.23	BC





VIII. EXPERIMENTAL.



1.9. 1-Diisopropilfosfino-2-fenil-1,2-dicarba-closo-dodecaborano, [1-P{CH(CH₃)₂}₂-2-C₆H₅-1,2-C₂B₁₀H₁₀], (cPhPⁱPr).

A un matraz de tres bocas que contiene 50 ml de éter etílico seco y desoxigenado, en atmósfera de nitrógeno, se adicionan 1 g (4.5 mmol) de fenil-*o*-carborano. La disolución se enfría a 0°C y se le añaden, lentamente (10 minutos), 3 ml (4.5 mmol) de una solución de butillitio 1.6 M en hexano, manteniendo constante una vigorosa agitación. Pasados 30 minutos, se añaden 0.69 mg (4.5 mmol, 0.7 ml) de clordiisopropilfosfina, [CIP{CH(CH₃)₂]₂], gota a gota, a lo largo de 30 minutos. Acabada la adición, la mezcla se mantiene en agitación bajo nitrógeno durante media hora a 0°C, 1 hora a temperatura ambiente y finalmente 2 horas a reflujo. La mezcla se deja enfriar y se extrae con agua (25 ml) y éter etílico. Se separa la fase orgánica, se seca con MgSO₄ anhidro y se filtra. El disolvente se elimina, quedando un aceite totalmente transparente que cristaliza a -10°C en éter de petróleo (1.3 g, 85% de rendimiento).

Análisis elemental

	%C	%H	%N
Calculado para C ₁₄ H ₂₉ B ₁₀ P	49.98	8.69	
Experimental	49.98	8.58	

Espectro IR (KBr, bandas observadas en cm⁻¹).

3071 (pI), ν (arC-H); 2952,2924,2868 (I), ν (C-H); 2614,2579 (mI), ν (B-H); 1454,1384,1363,1229,1152, 1096,1034 (I), 871,793,723,646,477,456 (I), asignables a las fosfinas.

Espectro ³¹P{¹H}-RMN (CD₃COCD₃).

δ (ppm)	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
38.50	s			BC-P[CH(CH ₃) ₂] ₂

Espectro ¹H-RMN (CD₃COCD₃).

δ (ppm)	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
1.11	d	7.3	12H	CH(CH ₃) ₂
	dd	13.2/6.6		
2.10	m		2H	CH(CH ₃) ₂
7.66-7.43	m		5H	BC-(C ₆ H ₅)

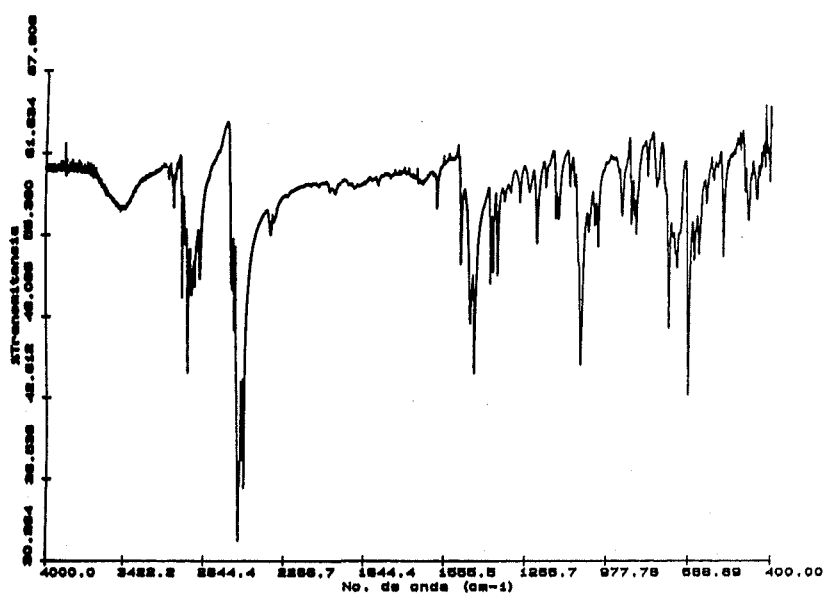
VIII. EXPERIMENTAL.

Espectro ¹¹B-RMN (CD₃COCD₃).

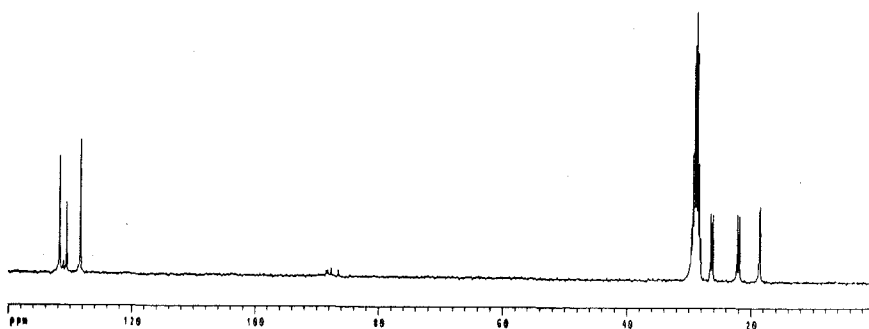
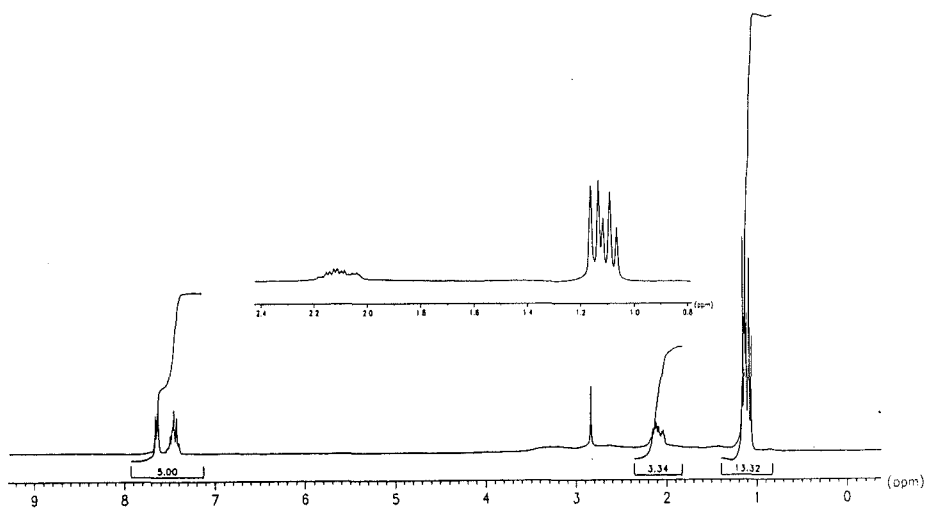
δ (ppm)	¹ J(B,H)(Hz)	Area relativa	Asignación
-11.62	187.6	2B	B(8,10)
-10.05	157.2	2B	B(3,6)
-9.06	139.4	4B	B(4,5,7,11)
-3.56	147.1	1B	B(9)
-0.03	143.1	1B	B(12)

Espectro ¹³C-RMN (CD₃COCD₃).

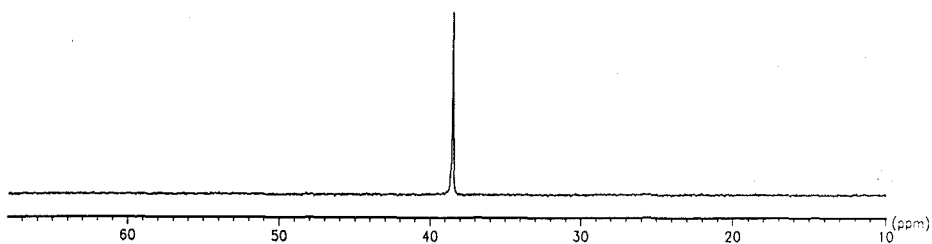
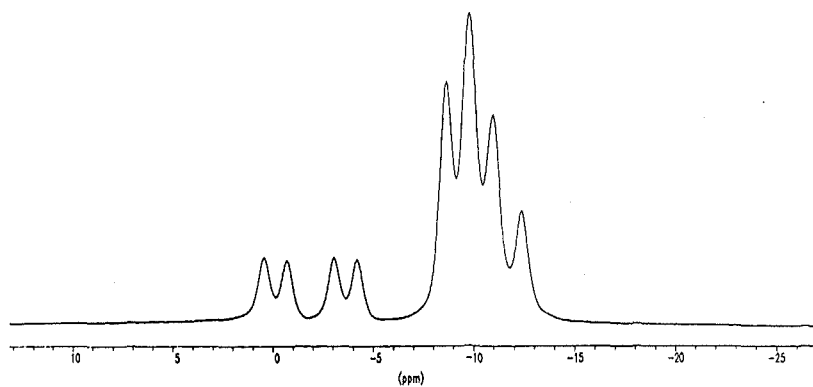
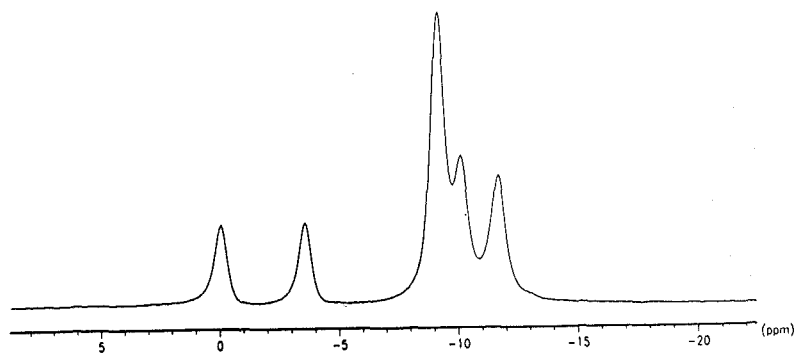
δ (ppm)	M	I(C,P)(Hz)	Asignación
18.65	d	7.55	CH ₃
22.15	d	22.64	CH ₃
26.35	d	22.64	P-CH
86.99	d	86.05	BC
88.25	d	18.87	BC
128.50	s		<i>m</i> -C(Ph)
130.72	s		<i>p</i> -C(Ph)
131.00	d	4.13	BC-C(Ph)
131.81	s		<i>o</i> -C(Ph)



VIII. EXPERIMENTAL.



VIII. EXPERIMENTAL.



1.10.1-Dietilfosfito-2-metil-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborano, [1-P(C₂H₅O)₂-2-CH₃-1,2-C₂B₁₀H₁₀], [cMeP(OEt)].

En un matraz de tres bocas que contiene 70 ml de mezcla éter etílico/tolueno (1:1), secos y desgasificados, se disuelven 1.5 g (9.5 mmol) de metil-*o*-carborano. La disolución se enfría a -23°C y se le añaden lentamente 6 ml (9.5 mmol) de una solución de butillitio 1.6 M en hexano. Se agita vigorosamente durante 15 minutos, y se adicionan 1.484 g (9.5 mmol) de clordietilfosfito, [ClP(C₂H₅O)₂], durante un período superior a 15 minutos. Terminada la adición, se mantiene la mezcla agitando a -23°C dos horas y otras 16 horas más a temperatura ambiente.

Finalmente, se separa el precipitado de cloruro de litio, por filtración a vacío y la disolución restante se concentra, bajo nitrógeno, quedando un aceite ligeramente amarillo y transparente (2g, 76% de rendimiento).

Análisis elemental

		%C	%H	%N
Calculado	para C ₇ H ₂₃ B ₁₀ O ₂ P	30.21	8.33	
Experimental		30.54	7.99	

Espectro IR (NaCl, bandas observadas en cm⁻¹).

2980,2938,2896 (l), ν (C-H); 2586, (ml), ν (B-H); 1391,1257,1160.1100,1046,934,800,757 (ml), ν (P-O-C).

Espectro ³¹P{¹H}-RMN (CDCl₃).

δ (ppm)	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
157.9	s			BC-P(OC ₂ H ₅) ₂

Espectro ¹H-RMN (CDCl₃).

δ (ppm)	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
1.29	t	7.3	6H	CH ₂ CH ₃
2.05	s		3H	BC-CH ₃
3.97	m		4H	CH ₂ -CH ₃

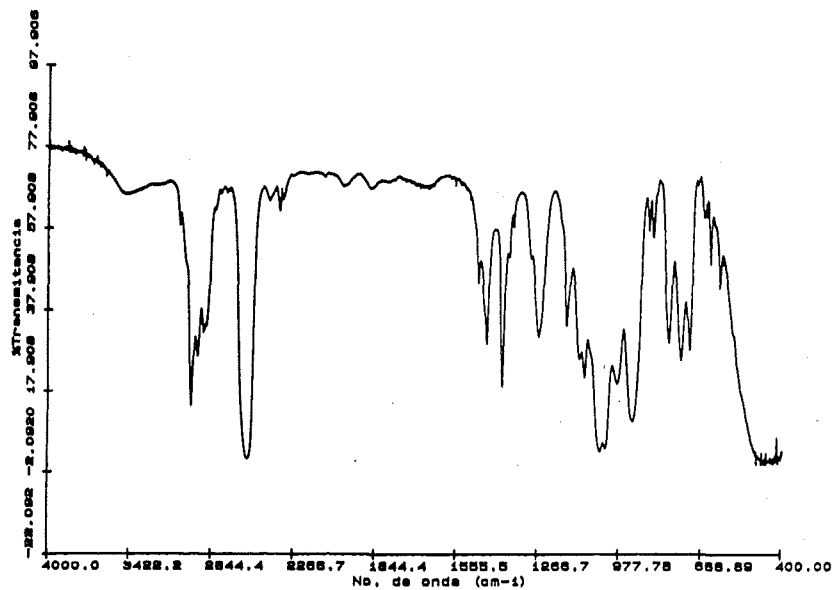
VIII. EXPERIMENTAL.

Espectro ^{11}B -RMN (CDCl₃).

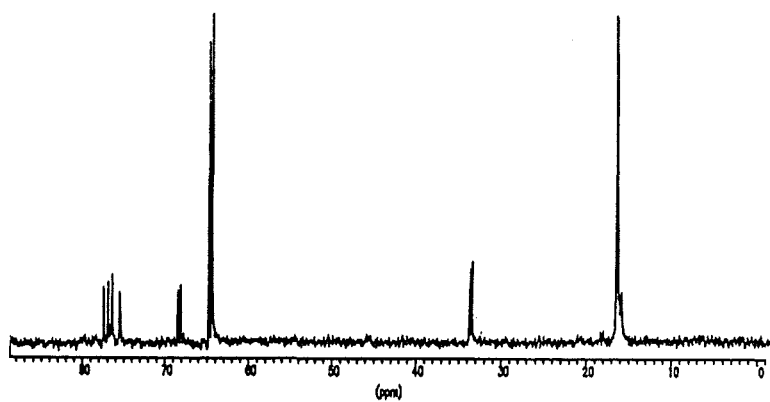
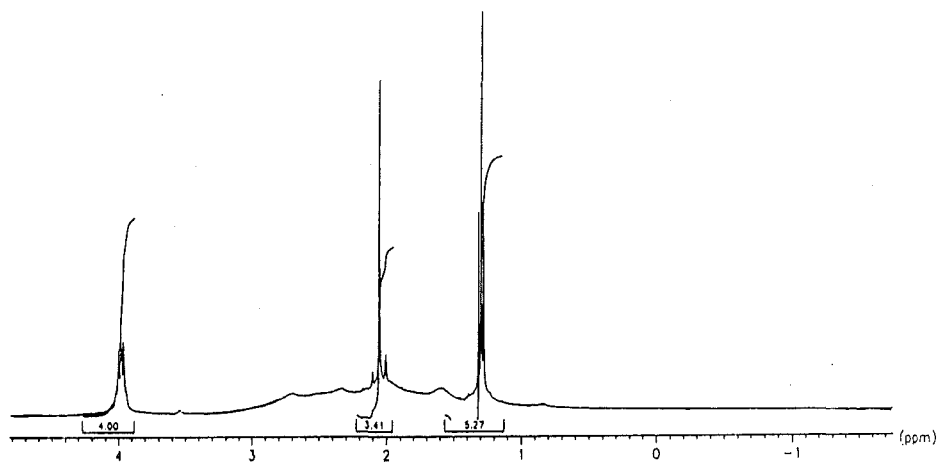
δ (ppm)	$^1\text{J(B,H)}(\text{Hz})$	Area relativa	Asignación
-12.04			B(3,6)
-10.75	151.9	8B	B(8,10)
-9.08			B(4,5,7,11)
-4.86	146.7	1B	B(9)
-0.44	140.9	1B	B(12)

Espectro ^{13}C -RMN (CDCl₃).

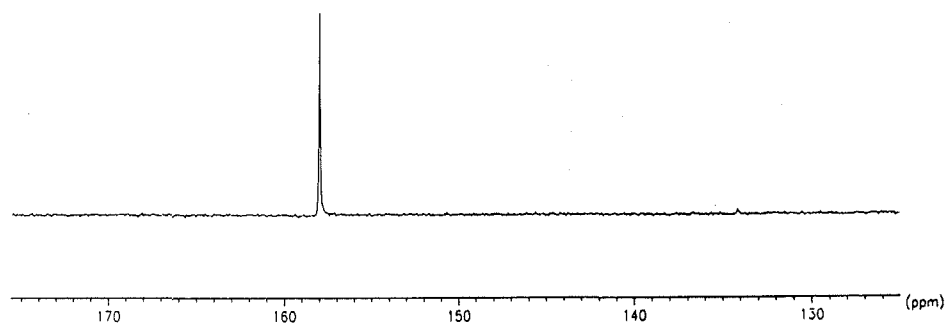
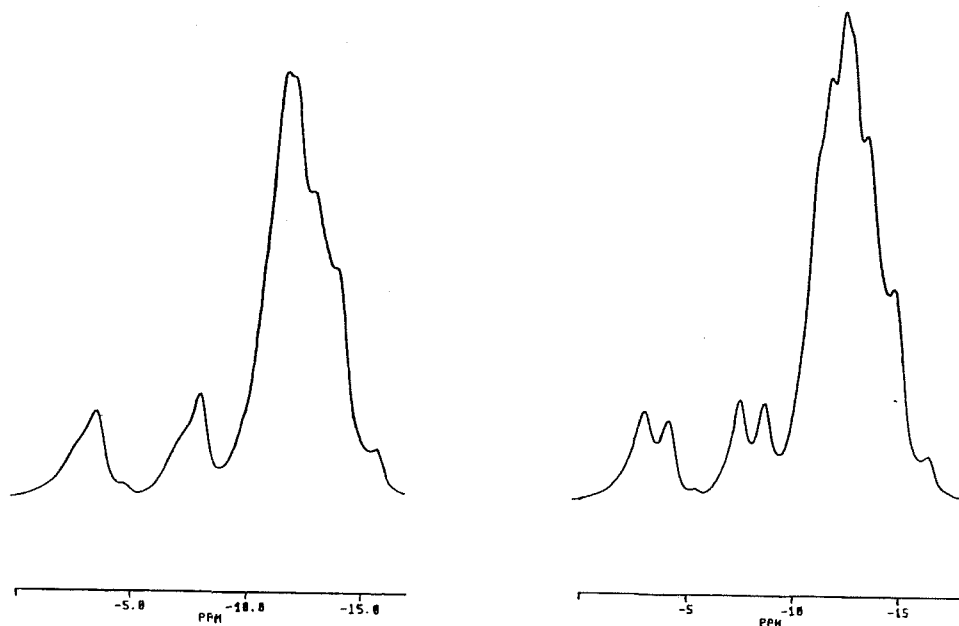
δ (ppm)	M	$\text{J(C,P)}(\text{Hz})$	Asignación
16.70	d	3.70	CH ₂ CH ₃
33.84	d	14.80	BC-CH ₂
65.20	d	48.09	CH ₂ CH ₃
68.34	d	20.35	BC
75.50	s		BC



VIII. EXPERIMENTAL.



VIII. EXPERIMENTAL.



1.11.1-Dietilfosfito-2-fenil-1,2-dicarba-closo-dodecaborano, [1-P(C₂H₅O)₂-2-C₆H₅-1,2-C₂B₁₀H₁₀], [cPhP(OEt)].

A un matraz de tres bocas que contiene 50 ml de éter etílico seco y desgasificado, se añaden 1 g (4.5 mmol) de fenil-*o*-carborano. La disolución se enfría a 0°C y se le añaden 3 ml (4.5 mmol) de una solución de butillitio 1.6 M en hexano. La mezcla se mantiene a esta temperatura durante dos horas. Transcurrido este tiempo, se adicionan 0.711 g (4.5 mmol) de clordietilfosfito, [ClP(C₂H₅O)₂], gota a gota, durante media hora. La mezcla se mantiene 30 minutos a temperatura ambiente, se refluje durante 2 horas y se agita 4 días más a temperatura ambiente.

Finalmente, la mezcla se deja enfriar, se hidroliza con agua (40 ml) y se decanta la fase orgánica, secándola con MgSO₄ anhidro. El éter etílico se elimina, obteniéndose un aceite (0.88 g, 57% de rendimiento).

Análisis elemental

		%C	%H	%N
Calculado para	C ₁₂ H ₂₅ B ₁₀ O ₂ P	42.34	7.40	
Experimental		44.61	7.33	

Espectro IR (KBr, bandas observadas en cm⁻¹).

3064 (pI), ν(arC-H); 2980,2931,2875 (mI), ν(C-H); 2586 (mI), ν(B-H); 1496, 1447,1391,1257,1159,1046,927,758,688, (mI), ν(P-O-C).

Espectro ³¹P{¹H}-RMN (CD₃COCD₃).

<u>δ(ppm)</u>	<u>M</u>	<u>J(Hz)</u>	<u>Area relativa</u>	<u>Asignación</u>
153.6	s			BC-P(C ₂ H ₅ O) ₂

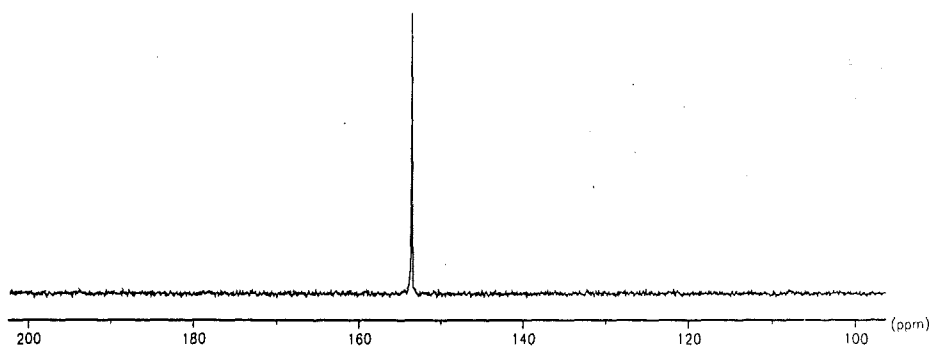
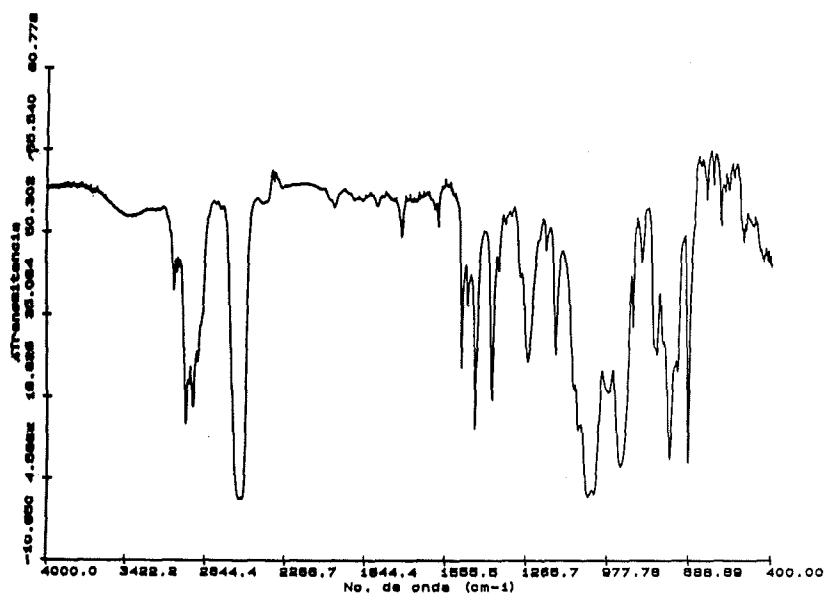
Espectro ¹H-RMN (CD₃COCD₃).

<u>δ(ppm)</u>	<u>M</u>	<u>J(Hz)</u>	<u>Area relativa</u>	<u>Asignación</u>
1.16	t	6.9	6H	CH ₂ CH ₃
3.74	m		4H	CH ₂ CH ₃
7.40-7.73	m		5H	BC-(C ₆ H ₅)

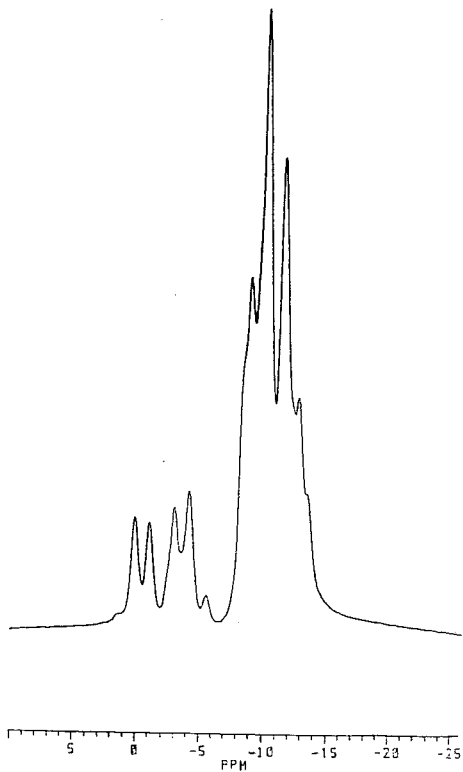
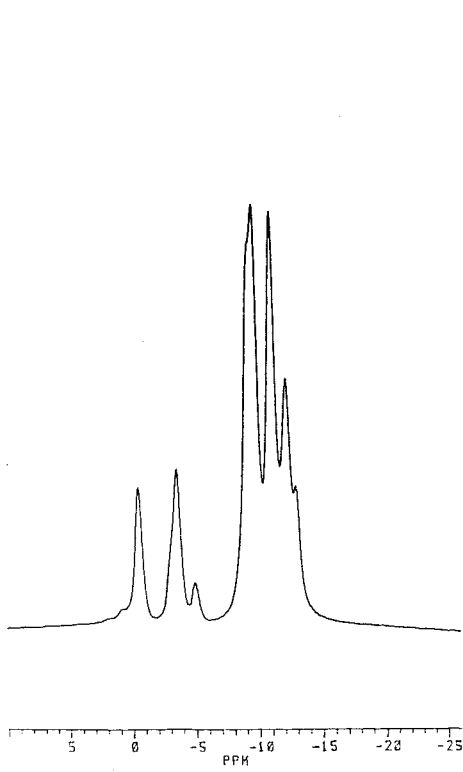
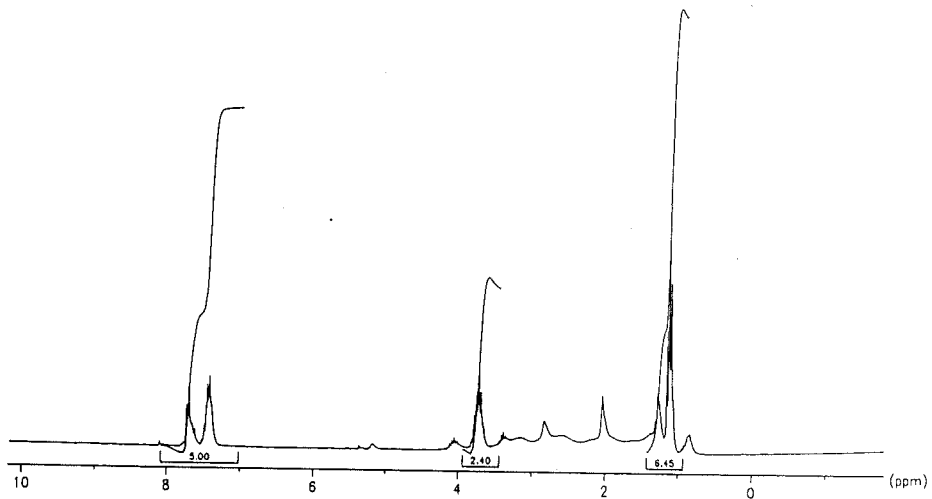
VIII. EXPERIMENTAL.

Espectro ^{11}B -RMN (CD₃COCD₃).

δ (ppm)	$^1J(\text{B,H})(\text{Hz})$	Area relativa	Asignación
-12.23	152.7	2B	B(8,10)
-11.08	168.8	2B	B(3,6)
-9.70	150.6	4B	B(4,5,7,11)
-3.64	150.7	1B	B(9)
-0.58	146.2	1B	B(12)



VIII. EXPERIMENTAL.



VIII. EXPERIMENTAL.

1.12. (Bis(2- μ -(1-metil-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborano))fenilfosfina, [(1-CH₃-1,2-C₂B₁₀H₁₀)₂PPh], [2(cMe)PPh].

En un matraz de tres bocas que contiene 50 ml de éter seco y desoxigenado, se disuelven 1 g (6.32 mmol) de metil-*o*-carborano. La disolución se enfría a 0°C y se le añaden, gota a gota, 4.5 ml (6.32 mmol) de una solución de butillitio 1.6 M en hexano. A continuación, se adicionan 0.566 g (0.43 ml, 3.16 mmol) de diclorofenilfosfina, [Cl₂P(C₆H₅)], a lo largo de media hora. La mezcla se deja durante 30 minutos a 0°C y cuatro días agitando a temperatura ambiente. Finalmente, la mezcla se refluje durante una hora, se deja enfriar y el precipitado blanco de cloruro de litio se filtra, bajo nitrógeno, quedando una disolución que se concentra a vacío. El residuo obtenido se recrystaliza con éter de petróleo/éter etílico (1:1) (0.5 g, 40% de rendimiento).

Análisis elemental

	%C	%H	%N
Calculado para C ₁₂ H ₃₁ B ₂₀ P	34.11	7.39	
Experimental	34.12	6.83	

Espectro IR (KBr, bandas observadas en cm⁻¹).

2628,2579, (mI), ν (B-H); 1426,1089,(I),751,688,498, (I), atribuibles a las fosfinas.

Espectro ³¹P{¹H}-RMN (CDCl₃).

δ (ppm)	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
29.53	s			BC-P(C ₆ H ₅)

Espectro ¹H-RMN (CDCl₃).

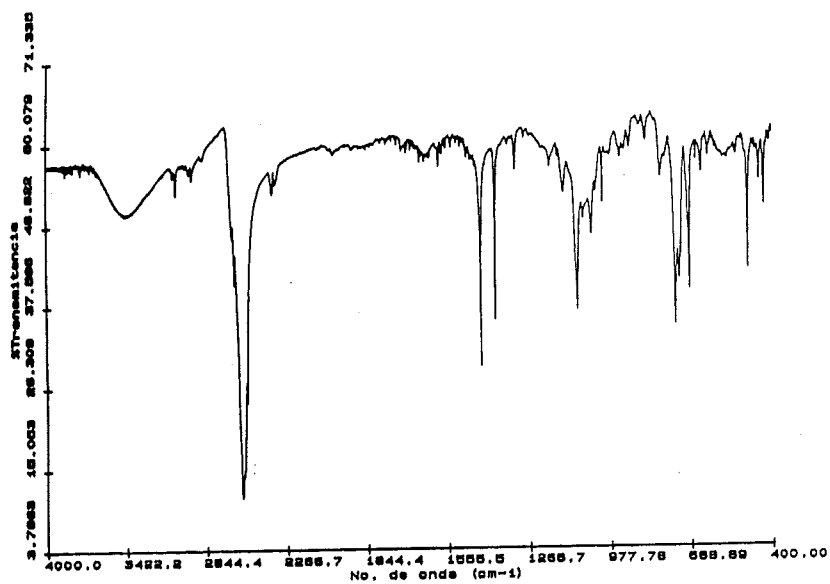
δ (ppm)	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
2.18	s		6H	BC-CH ₃
7.62	m		5H	PC ₆ H ₅

Espectro ¹¹B-RMN (CDCl₃).

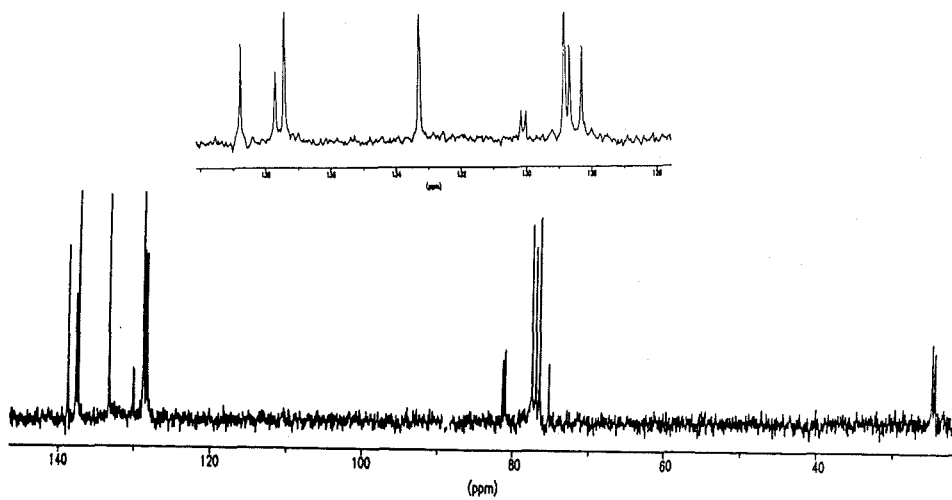
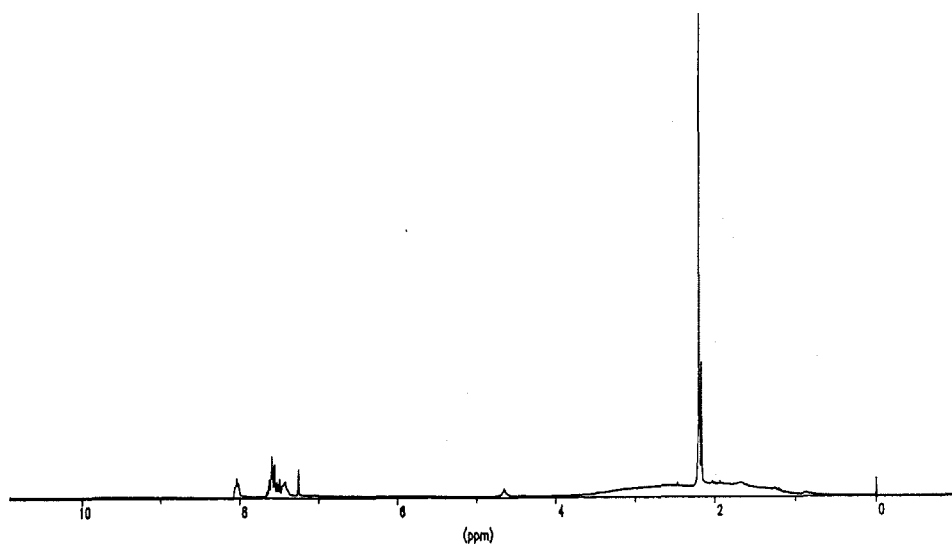
δ (ppm)	$^1J(B,H)$ (Hz)	Area relativa	Asignación
-12.29		16B	B(4,4',5,5',7,7', 11,11',3,3',6,6', 8,8',10,10')
-8.16	151.3	2B	B(9,9')
-1.46	139.8	2B	B(12,12')

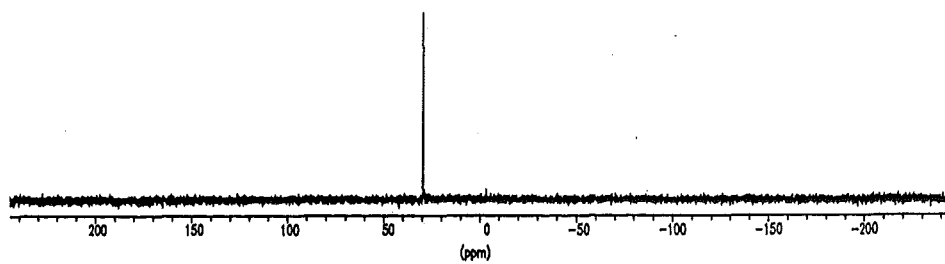
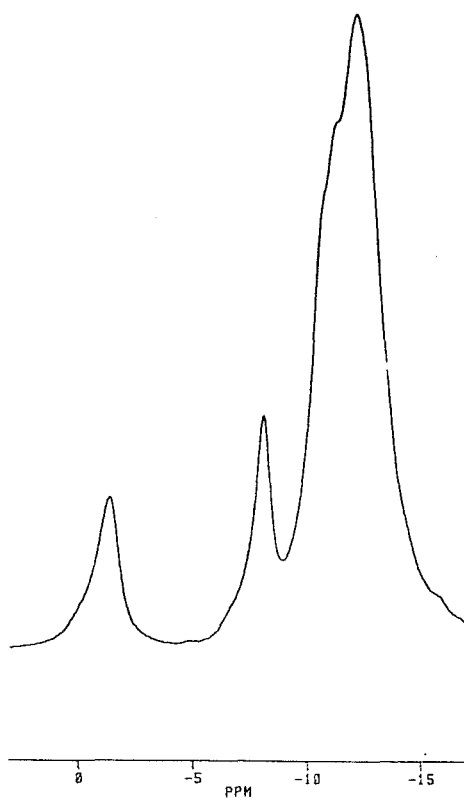
Espectro ¹³C-RMN (CDCl₃).

δ (ppm)	M	$J(C,P)$ (Hz)	Asignación
24.72	d	22.20	BC-CH ₃
75.27	s		BC
81.26	d	18.50	BC
128.31	s		<i>m</i> -C(Ph)
128.77	d	9.20	<i>m'</i> -C(Ph)
130.09	d	9.25	<i>P</i> -C(Ph)
133.31	s		<i>p</i> -C(Ph)
137.58	d	18.49	<i>o</i> -C(Ph)
138.78	s		<i>o'</i> -C(Ph)



VIII. EXPERIMENTAL.





VIII. EXPERIMENTAL.

1.13. 1-clorofenilfosfino-2-fenil-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborano, [1-P(C₆H₅)Cl-2-C₆H₅-1,2-C₂B₁₀H₁₀], [cPhP(Cl)(Ph)].

En un matraz de tres bocas que contiene 30 ml de éter seco y desoxigenado, se disuelven 0.5 g (2.27 mmol) de fenil-*o*-carborano. La disolución se enfría a 0°C y se le añaden, gota a gota, 1.4 ml (2.27 mmol) de una solución de butillitio 1.6 M en hexano. La mezcla se mantiene media hora a esta temperatura y se adicionan 0.203 g (0.15 ml, 1.13 mmol) de diclorofenilfosfina, [Cl₂P(C₆H₅)] a lo largo de media hora. La mezcla se deja durante una hora a 0°C y 15 minutos a temperatura ambiente. Por último, se refluye dos horas y se agita once horas más a temperatura ambiente. La mezcla se hidroliza con agua (30 ml), se extrae la capa orgánica y se seca con SO₄Mg anhidro. El disolvente se evapora quedando un sólido blanco que se recristaliza en éter de petróleo para dar un sólido blanco cristalino (120 mg, 15% de rendimiento).

Análisis elemental

	%C	%H	%N
Calculado para C ₁₄ H ₂₀ B ₁₀ ClP	46.34	5.56	
Experimental	46.00	5.95	

Espectro IR (KBr, bandas observadas en cm⁻¹).

3064, (pI) ν (arC-H); 2657,2621,2600,2572, (ml), ν (B-H); 1454,1433,1089,1068, 744,688,512,477 (I), atribuibles a las fosfinas.

Espectro ³¹P{¹H}-RMN (CDCl₃).

δ (ppm)	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
80.92	s			BC-P(C ₆ H ₅)

Espectro ¹H-RMN (CDCl₃).

δ (ppm)	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
7.28-7.69	m		10H	C ₆ H ₅

Espectro ^{11}B -RMN (CDCl₃).

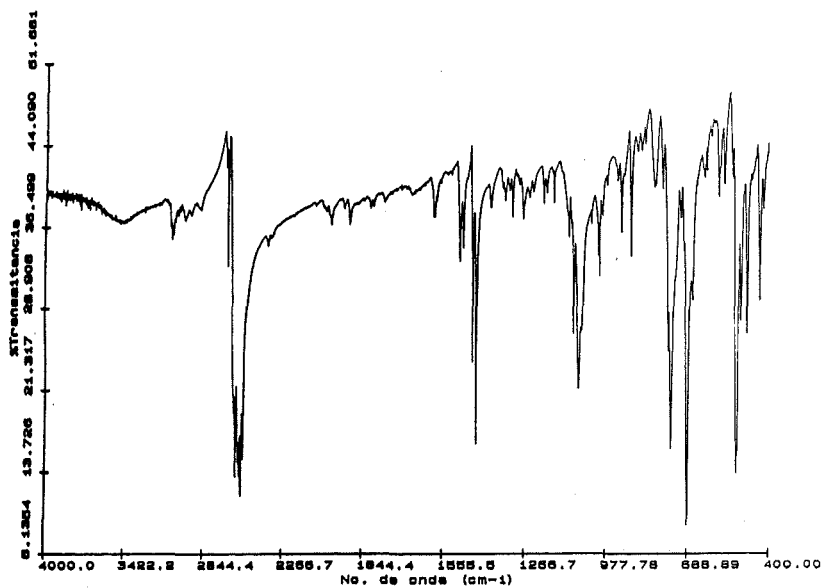
δ (ppm)	$^1\text{J}(\text{B,H})(\text{Hz})$	Area relativa	Asignación
-11.40	168.6	2B	B(8,10)
-8.98	151.3	6B	B(3,4,5,6,7,11)
-3.30	148.1	1B	B(9)
-0.71	145.5	1B	B(12)

Espectro ^{13}C -RMN (CDCl₃).

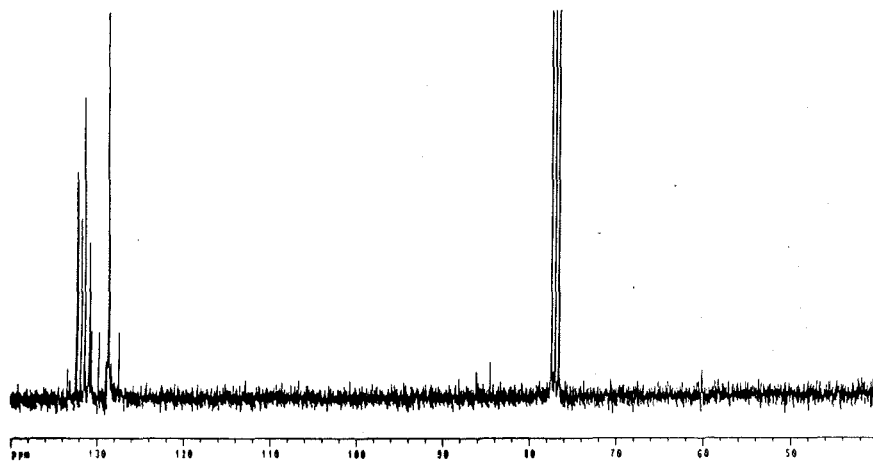
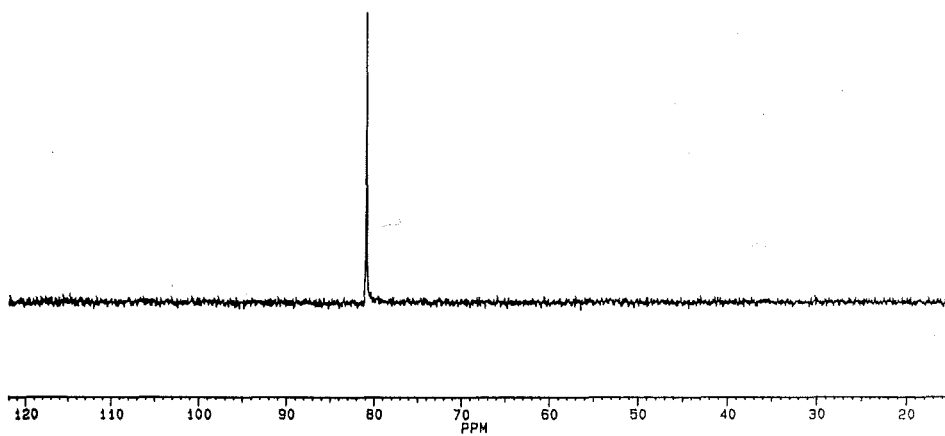
δ (ppm)	M	$\text{I}(\text{C,P})(\text{Hz})$	Asignación
84.50	s		BC
86.20	s		BC
128.3/132.5	m		C ₆ H ₅

Espectro de masas

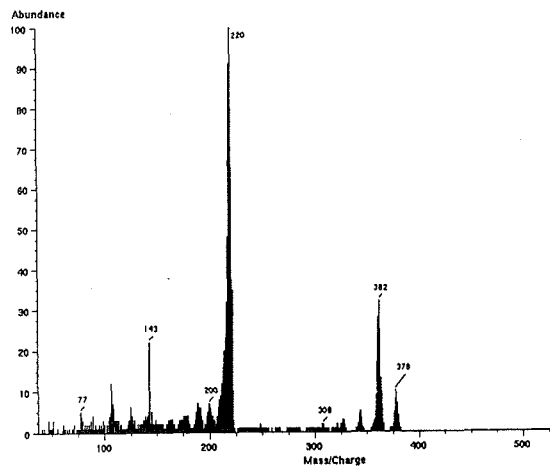
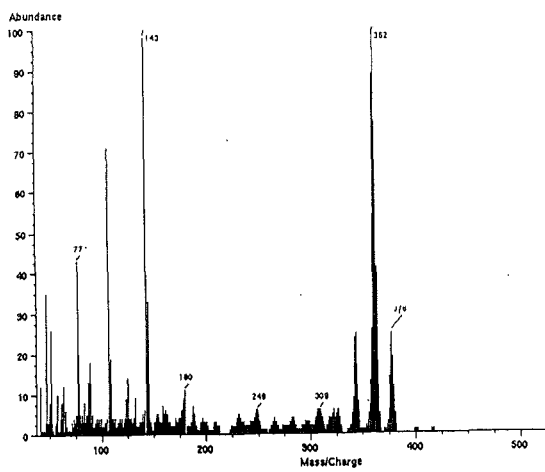
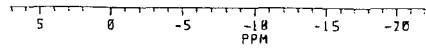
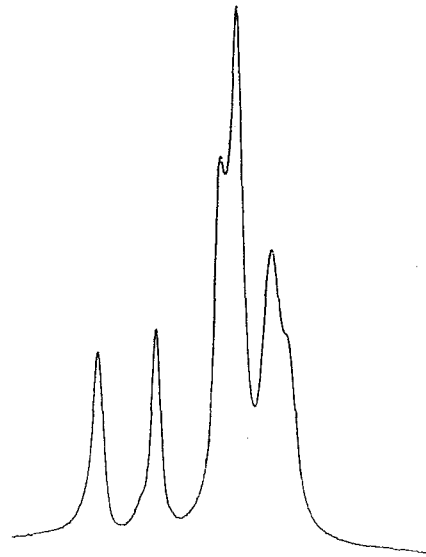
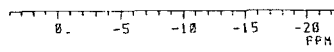
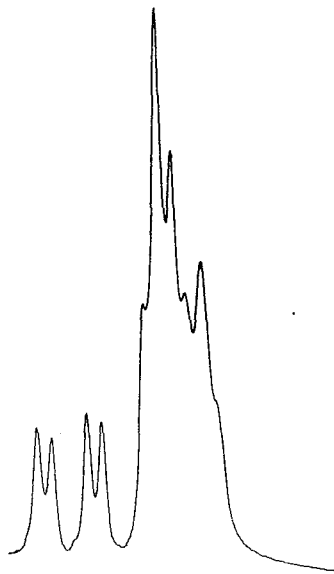
m/Z	abundancia (%)
362	100
143	100
107	71
77	43



VIII. EXPERIMENTAL.



VIII. EXPERIMENTAL.



VIII. EXPERIMENTAL.

1.14. 7-Difenilfosfino-8-metil-7,8-dicarba-*nido*-undecaborato de tetrametilamonio [N(CH₃)₄][7-P(C₆H₅)₂-8-CH₃-7,8-C₂B₉H₁₀], [NMe₄][nMePPh].

Método A:

En un matraz de tres bocas, se añaden 1 g (2.9 mmol) de cMePPh y 12.4 g (146 mmol) de piperidina, se desgasifican y se refluyen durante media hora bajo nitrógeno. La mezcla se vuelve a enfriar a temperatura ambiente y se añaden 40 ml de tolueno seco, recién destilado y desoxigenado. Se mantiene a reflujo, agitando en condiciones inertes, durante 28 horas. Transcurrido este tiempo, se deja a temperatura ambiente 30 minutos, se filtra, a vacío, y se concentra a un tercio del volumen inicial. La disolución se transfiere a un embudo de decantación y se añade una disolución acuosa de [N(CH₃)₄]Cl en exceso. Se agita fuertemente, y se separa un sólido blanco en la interfase. La extracción se repite repetidas veces hasta separar todo el sólido. Este sólido se filtra y se lava dos veces con agua (10 ml) y con éter etílico (15 ml) (1.012 g, 84% de rendimiento).

Método B:

En un matraz de tres bocas, que contiene 40 ml de etanol desoxigenado, se añaden 1 g (2.9 mmol) de cMePPh y 2.47 g (29 mmol) de piperidina. La mezcla se refluye durante 16 horas bajo nitrógeno. Se deja enfriar a temperatura ambiente mientras se agita. Finalmente, se elimina el disolvente y el residuo se disuelve en 15 ml de tolueno seco. La nueva disolución se transfiere a un embudo de decantación y se le añade una disolución acuosa de [N(CH₃)₄]Cl, extrayendo el producto de forma similar a la anterior.

Análisis elemental

	%C	%H	%N
Calculado para C ₁₉ H ₃₅ B ₉ NP	56.24	8.69	3.45
Experimental	57.41	8.53	3.23

Espectro IR (KBr, bandas observadas en cm⁻¹).

3045 (pI), ν (arC-H); 2926 (pI), ν (C-H); 2526 (ml), ν (B-H); 1435, 1093, 1038, 744, 697, 499 (I), atribuibles a fosfinas; 1491, 948 (I), ν (C-N).

Espectro ³¹P{¹H}-RMN (CD₃COCD₃).

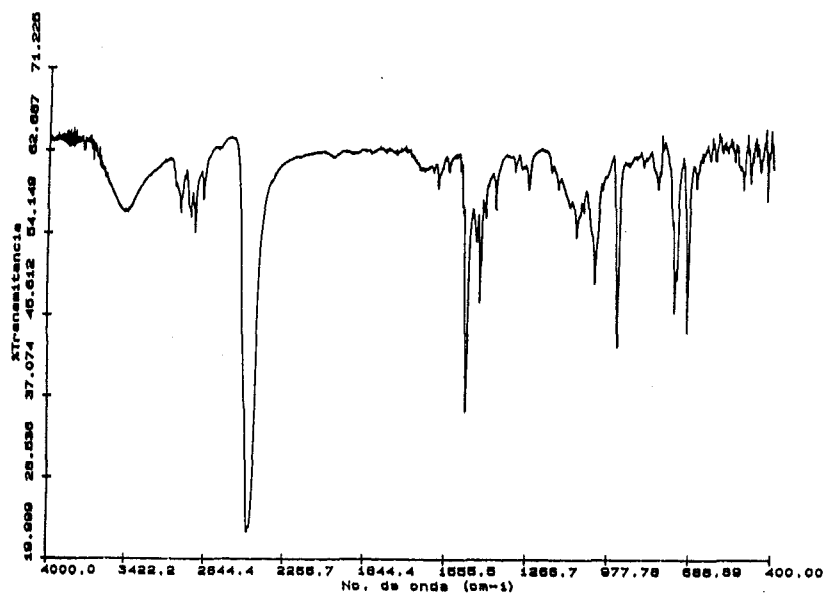
δ (ppm)	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
12.79	s			BC-P(C ₆ H ₅) ₂

Espectro $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN (CD_3COCD_3).

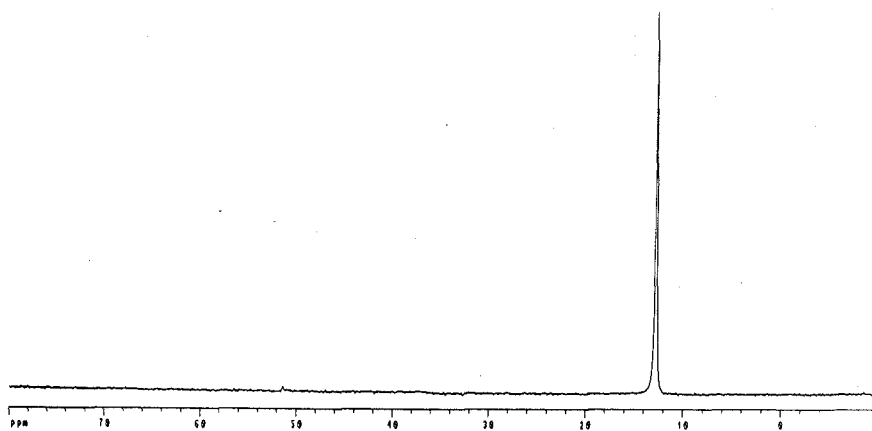
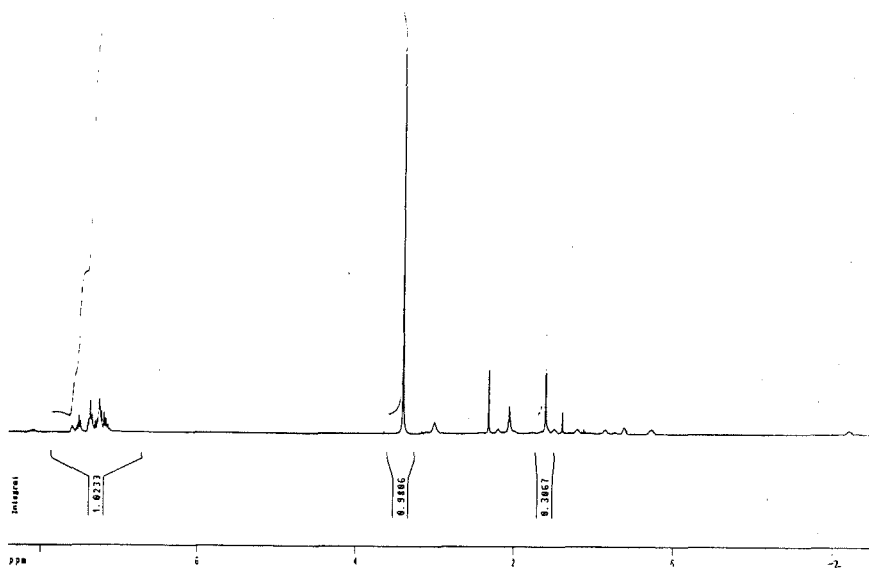
$\delta(\text{ppm})$	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
-2.24	a		1H	B-H-B
1.61	s		3H	BC- CH_3
3.45	s		12H	NCH_3
7.32	m		10H	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$

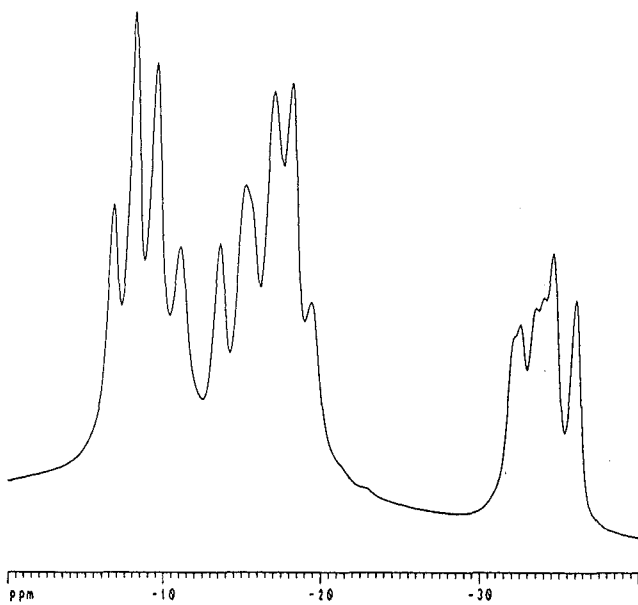
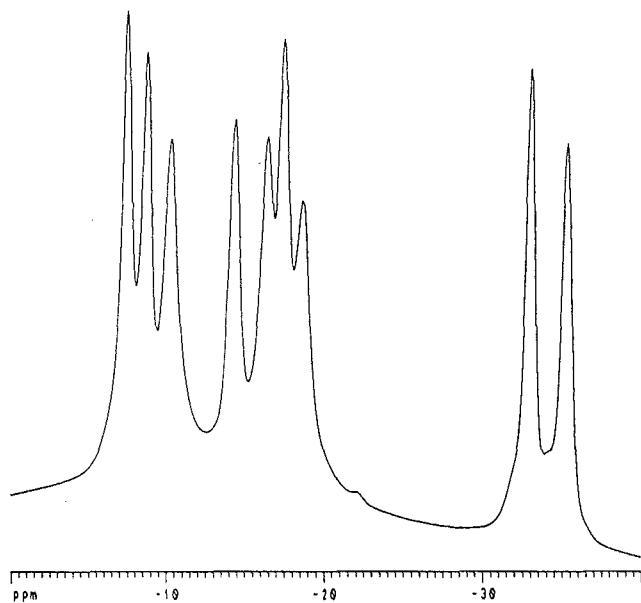
Espectro ^{11}B -RMN (CD_3COCD_3).

$\delta(\text{ppm})$	$^1\text{J}(\text{B,H})(\text{Hz})$	Area relativa	Asignación
-35.2	139.3	1B	B(1)
-32.9	140.1	1B	B(10)
-18.5	147.7	1B	B(3)
-17.3	132.4	1B	B(5 ó 6)
-16.3	146.0	1B	B(2 ó 4)
-14.2	135.7	1B	B(5 ó 6)
-10.1	190.1	1B	B(2 ó 4)
-8.5	172.3	1B	B(9 ó 11)
-7.3	145.2	1B	B(9 ó 11)



VIII. EXPERIMENTAL.





VIII. EXPERIMENTAL.

1.15. 7-Difenilfosfino-7,8-dicarba-nido-undecaborato de tetrametilamonio [N(CH₃)₄][7-P(C₆H₅)₂-7,8-C₂B₉H₁₁], [NMe₄][nHPPh].

En un matraz de dos bocas, se añaden 1 g (3.05 mmol) de cHPPh y 13 g (153 mmol) de piperidina y se desgasifica la mezcla. Se refluye durante media hora y se deja enfriar a temperatura ambiente. Se adicionan 40 ml de tolueno seco y desoxigenado y se refluye durante 28 horas, bajo nitrógeno. Una vez terminada la reacción se deja una media hora agitando y a temperatura ambiente.

Posteriormente, se evapora todo el disolvente y se elimina la piperidina que queda en exceso. El residuo se disuelve en unos 15 ml de etanol y se le añade una solución acuosa (15 ml) de [N(CH₃)₄]Cl. Se agita durante 15 minutos, precipitando un sólido blanco que se filtra y se lava dos veces con agua (10 ml) y con éter (10 ml) (700 mg, 60% de rendimiento).

Análisis elemental

	%C	%H	%N
Calculado para C ₁₈ H ₃₃ B ₉ NP	55.19	8.49	3.58
Experimental	54.23	7.75	3.53

Espectro IR (KBr, bandas observadas en cm⁻¹).

3045(pI), ν (arC-H); 2926 (pI), ν (C-H); 2526 (mI), ν (B-H); 1435,1093,1038,744,697,499 (I), atribuidas a fosfinas; 1491,948 (I), ν (C-N).

Espectro ³¹P{¹H}-RMN (CD₃COCD₃).

δ (ppm)	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
19.53	s			BC-P(C ₆ H ₅) ₂

Espectro ¹H{¹¹B}-RMN (CD₃COCD₃).

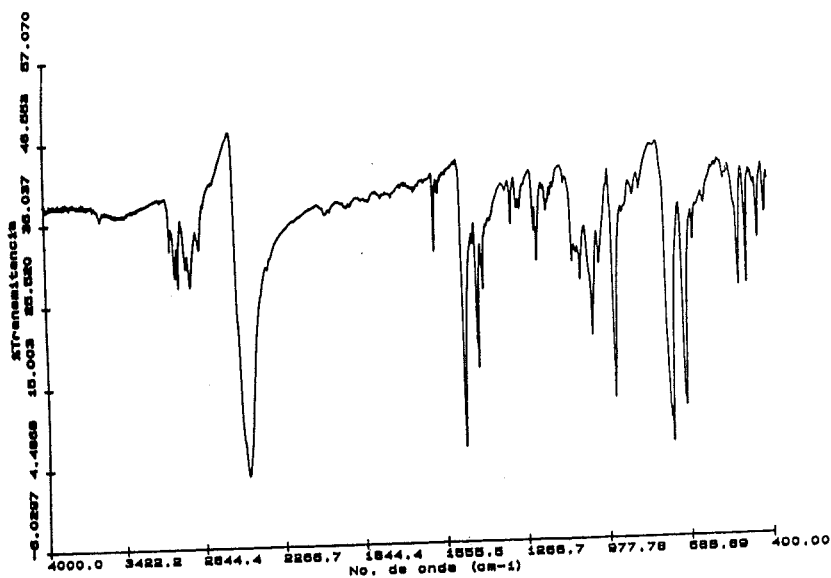
δ (ppm)	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
-2.24	a		1H	B-H-B
3.45	s		12H	NCH ₃
7.23-7.85	m		10H	P(C ₆ H ₅)

Espectro ¹¹B-RMN (CD₃COCD₃).

δ (ppm)	$^1J(B,H)$ (Hz)	Area relativa	Asignación
-35.6	144.0	1B	B(1)
-31.9	124.1	1B	B(10)
-20.3	153.6	1B	B(2 ó 4)
-17.3	132.3	1B	B(3)
-14.7		3B	B(5,6), B(2 ó 4)
-8.9	124.8	2B	B(9,11)

Espectro ¹³C-RMN (CD₃OCD₃).

δ (ppm)	M	$J(C,P)$ (Hz)	Asignación
55.10	s		+ N(CH ₃) ₄
127.31-134.33	m		C(Ph)



VIII. EXPERIMENTAL.

