

VIII. EXPERIMENTAL.

1.16. 7-Difenilfosfino-8-fenil-7,8-dicarba-*nido*-undecaborato de tetrabutilamonio $[N(C_4H_9)_4][7-P(C_6H_5)_2-8-C_6H_5-7,8-C_2B_9H_{10}]$, $[NBu_4][nPhPPh]$.

En un matraz de dos bocas, se añaden 0.4 g (0.99 mmol) de cPhPPh y 4.2 g (49.55 mmol) de piperidina. La mezcla se disuelve en 40 ml de tolueno seco y se desgasifica. Se refluje durante 26 horas y se agita media hora a temperatura ambiente. Se elimina todo el disolvente y la piperidina que queda en exceso. El residuo se disuelve en unos 15 ml de etanol y se le añade una disolución acuosa (15 ml) de $[NBu_4]Br$, mientras se burbujea un corriente de nitrógeno. Se agita durante 15 minutos, precipitando un sólido blanco, se lava dos veces con agua (10 ml) y con éter (10 ml) (550 mg, 87% de rendimiento).

Análisis elemental

	%C	%H	%N
Calculado para $C_{36}H_{61}B_9NP$	67.90	9.66	2.20
Experimental	67.43	9.55	2.19

Espectro IR (KBr, bandas observadas en cm^{-1}).

3071 (pI); $\nu(arC-H)$; 2959,2875 (mI), $\nu(C-H)$; 2523 (mI), $\nu(B-H)$; 1482,1384,1068,751,695 (I), asignables al catión tetrabutilamonio y a fosfinas.

Espectro $^{31}P\{^1H\}$ -RMN (CD_3COCD_3).

$\delta(ppm)$	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
39.96	s			BC- $P(C_6H_5)_2$

Espectro 1H -RMN (CD_3COCD_3).

$\delta(ppm)$	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
-2.29	a		1H	B-H-B
0.99	t	7.2	12H	CH_2CH_3
1.36	h	7.2	8H	$CH_2CH_2CH_3$
1.60	q	7.2	8H	$CH_2CH_2CH_2$
3.09	t	8.2	8H	NCH_2
6.60-7.85	m		15H	C_6H_5

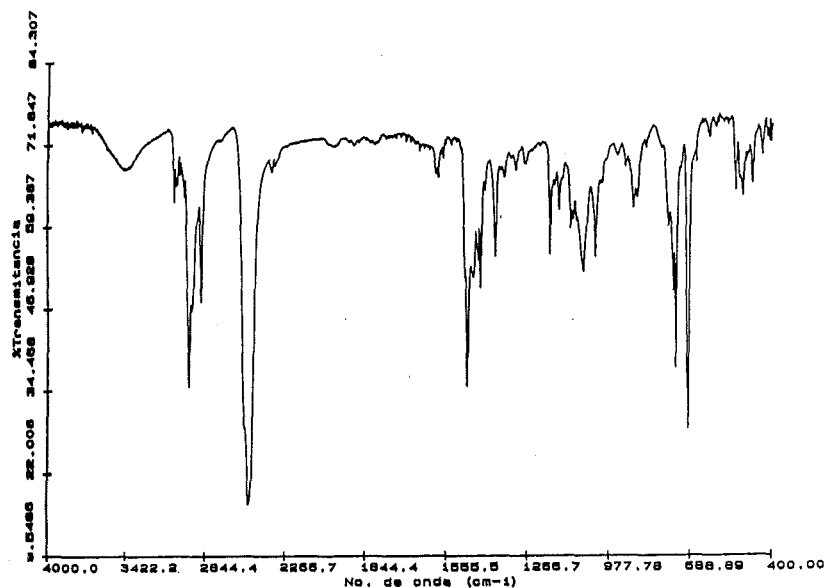
Espectro ^{11}B -RMN (CD_3COCD_3).

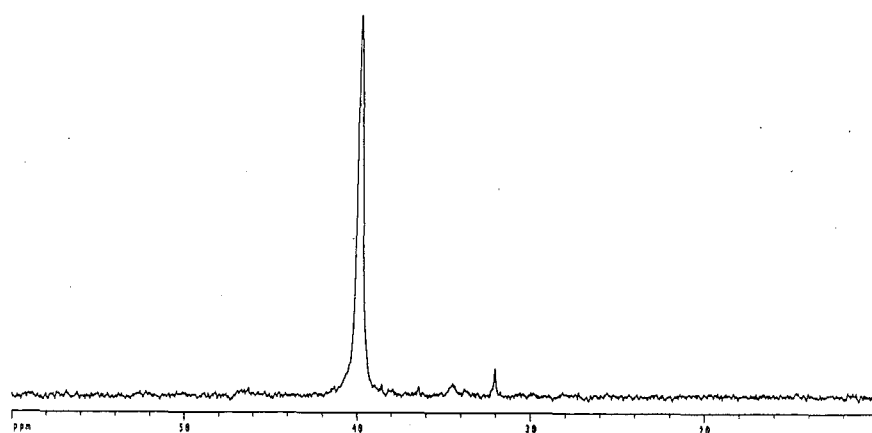
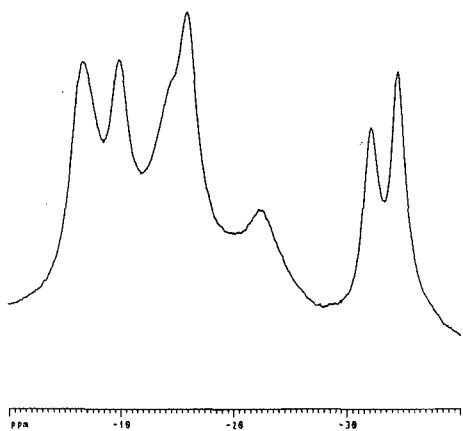
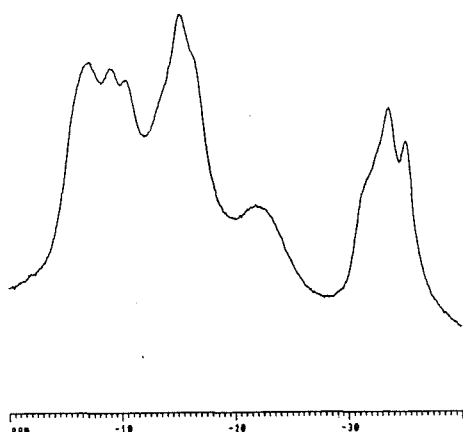
$\delta(\text{ppm})$	$^1\text{J}(\text{B.H})(\text{Hz})$	Area relativa	Asignación
-34.5	134.4	1B	B(1)
-32.2		1B	B(10)
-22.2		1B	
-15.9		4B	
-9.8	134.4	1B	
-6.6	172.2	1B	

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

$\delta(\text{ppm})$	M	$\text{J}(\text{C.P})(\text{Hz})$	Asignación
13.3	s		CH_3^*
19.6	s		CH_2^*
23.7	s		CH_2^*
58.6	s		NCH_2^*
78.3	s		BC-C
125.5-138.7	m		C(Ph)

* Estas posiciones corresponden al catión tetrabutilamonio.





VIII. EXPERIMENTAL.

1.17. 7-Dietilfosfino-8-metil-7,8-dicarba-*nido*-undecaborato de tetrabutilamonio [N(C₄H₉)₄][7-P(C₂H₅)₂-8-CH₃-7,8-C₂B₉H₁₀], [NBu₄][nMePEt].

A un matraz de tres bocas que contiene 50 ml de etanol desoxigenado, se añaden 7.80 g (92.0 mmol) de piperidina y 900 mg (3.66 mmol) de cMePEt. La mezcla se desoxigena de nuevo en la línea de vacío, se refluye durante 16 horas y se dejar enfriar a temperatura ambiente. Se elimina todo el disolvente y la piperidina que queda en exceso. El residuo resultante se disuelve en 15 ml de etanol y se le burbujea una corriente de nitrógeno a la vez que le añadimos, gota a gota, una disolución acuosa de [NBu₄]Br, precipitando un sólido blanco. Este sólido se filtra y se lava varias veces con agua (20 ml) y hexano (20 ml), dejándose secar a vacío (1.00 g, 57% de rendimiento).

Análisis elemental

	%C	%H	%N
Calculado para C ₂₃ H ₅₉ B ₉ NP	57.79	12.44	2.93
Experimental	55.69	11.55	2.84

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

2966, 2931, 2875 (mI), ν (C-H); 2516 (mI), ν (B-H); 1468 (I), 1384 (pI), 1166, 1025 (mI), asignadas al catión tetrabutilamonio; 878, 737,667 (pI), atribuibles a las fosfinas.

Espectro ¹H{¹¹B}-RMN (CD₃COCD₃)

δ (ppm)	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
-2.55	a		1H	B-H-B
0.99	t	7.3	12H	CH ₂ CH ₃
1.14	m		6H	P(CH ₂ CH ₃)
1.45	h	7.3	8H	CH ₂ CH ₂ CH ₃
1.58	s		3H	BC-CH ₃
1.81	q	8.3	8H	CH ₂ CH ₂ CH ₂
2.05	m		4H	P(CH ₂ CH ₃)
3.45	t	8.3	8H	NCH ₂

Espectro ³¹P{¹H}-RMN (CD₃COCD₃).

δ (ppm)	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
-8.29	s			P(CH ₂ CH ₃) ₂

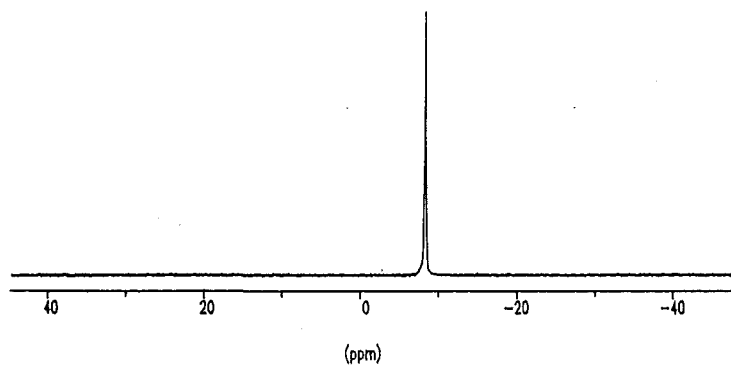
Espectro ^{11}B -RMN (CD_3COCD_3).

$\delta(\text{ppm})$	$^1\text{J}(\text{B,H})(\text{Hz})$	Area relativa	Asignación
-35.99	126.0	1B	B(1)
-33.62	128.0	1B	B(10)
-19.38		2B	
-17.44	150.0	1B	
-14.48	121.5	1B	
-11.26	129.9	2B	
-8.36	131.3	1B	

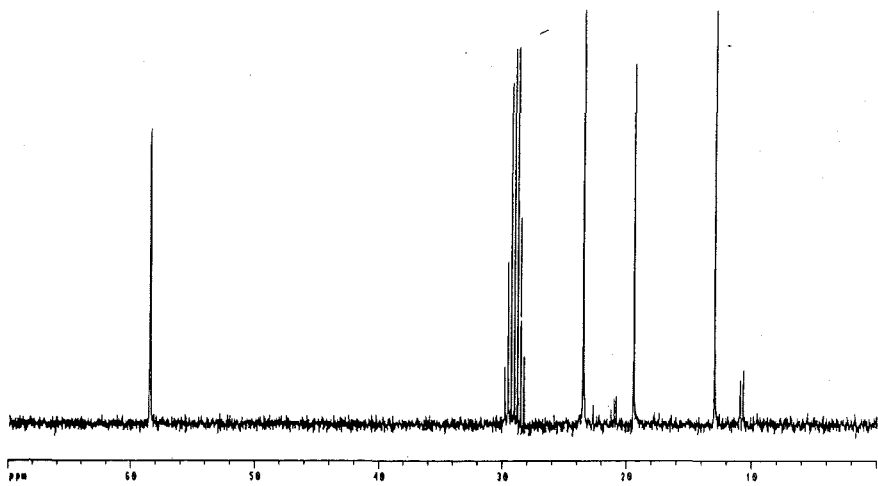
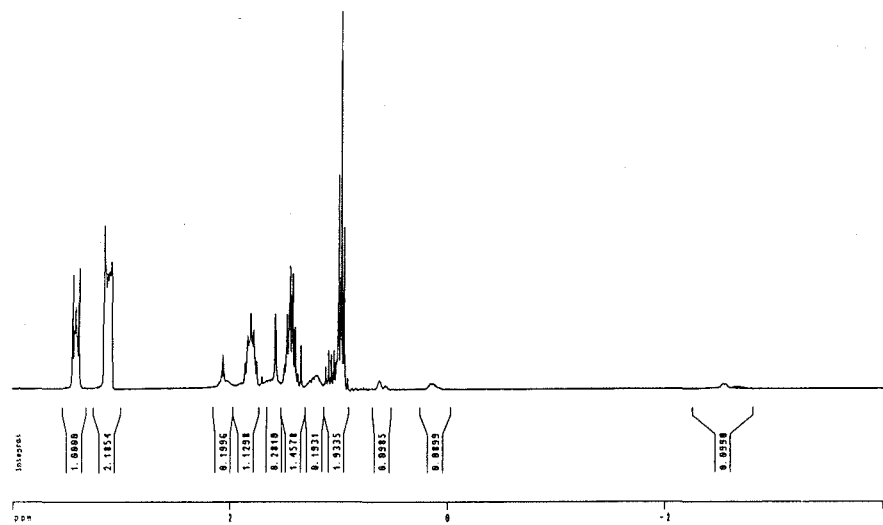
Espectro ^{13}C -RMN (CD_3COCD_3).

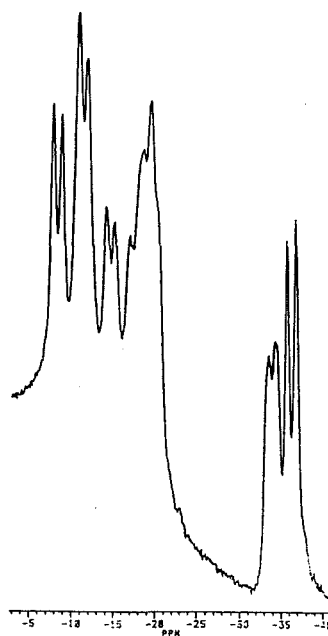
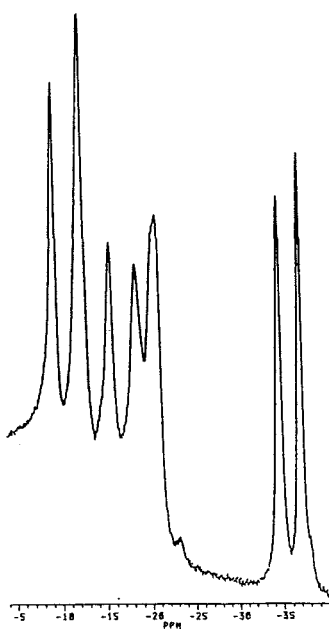
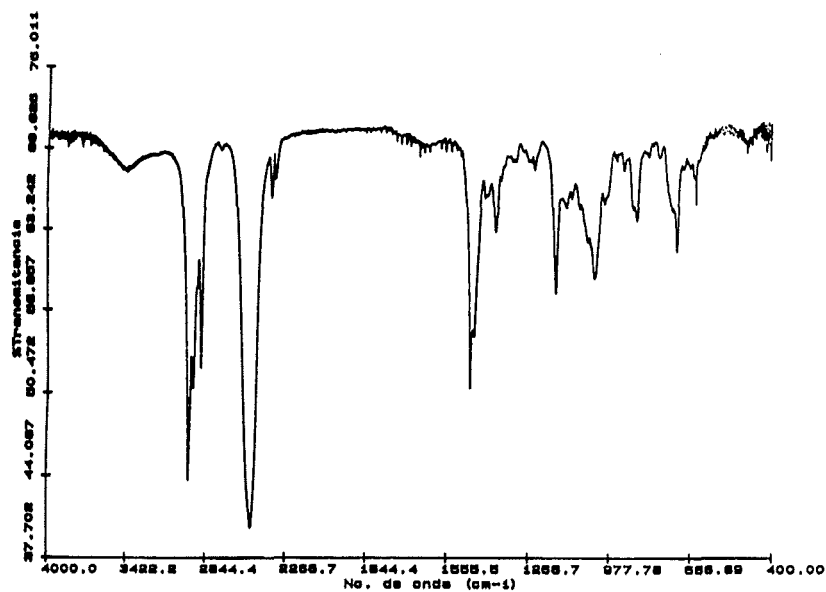
$\delta(\text{ppm})$	M	$\text{J}(\text{C,P})(\text{Hz})$	Asignación
10.70	s		CH_3
10.94	m		CH_3
13.00	s		CH_3^*
19.44	s		CH_2^*
20.95	d	12.3	CH_2
22.30	s		CH_2
23.51	s		CH_2^*
58.47	s		NCH_2^*

* Estas posiciones corresponden al catión tetrabutilamonio.



VIII. EXPERIMENTAL. _____





VIII. EXPERIMENTAL.

1.18. 7-Dietilfosfino-8-fenil-7,8-dicarba-*nido*-undecaborato de tetrabutilamonio [N(C₄H₉)₄][7-P(C₂H₅)₂-8-C₆H₅-7,8-C₂B₉H₁₀], [NBu₄][nPhPEt].

En un matraz de dos bocas, se añaden 0.20 g (0.648 mmol) de cPhPEt y 1.38 g (16.216 mmol) de piperidina. La mezcla se disuelve en 20 ml de etanol, se desgasifica y se refluje durante 16 horas. Se deja enfriar a temperatura ambiente y se elimina el disolvente y el exceso de piperidina. El residuo se disuelve en etanol (10 ml) y se le añade una disolución acuosa de [NBu₄]Br, mientras se burbujea una corriente de nitrógeno. Precipita un sólido blanco que se filtra y se lava con agua (5 ml). (194 mg, 56% de rendimiento).

Análisis elemental

	%C	%H	%N
Calculado para C ₂₈ H ₆₁ B ₉ NP	62.31	11.31	2.60
Experimental	63.90	11.65	2.66

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

3057 (pI), ν (arC-H); 2966,2875 (mI), ν (C-H); 2523 (mI), ν (B-H); 1489,1468,1173,1032,885,765,737,702 (I), asignables al catión tetrabutilamonio y a fosfinas.

Espectro ¹H{¹¹B}-RMN (CD₃COCD₃).

δ (ppm)	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
-2.15	a		1H	B-H-B
0.89	m		6H	P(CH ₂ CH ₃)
0.99	t	7.4	12H	CH ₂ CH ₃
1.45	h	7.4	8H	CH ₂ CH ₂ CH ₃
1.83	q	8.4	8H	CH ₂ CH ₂ CH ₂
2.15	m		4H	P(CH ₂ CH ₃)
3.44	t	8.8	8H	NCH ₂
7.04-7.35	m		5H	C ₆ H ₅

Espectro ³¹P{¹H}-RMN (CD₃COCD₃).

δ (ppm)	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
-5.43	s			BC-P(C ₂ H ₅) ₂

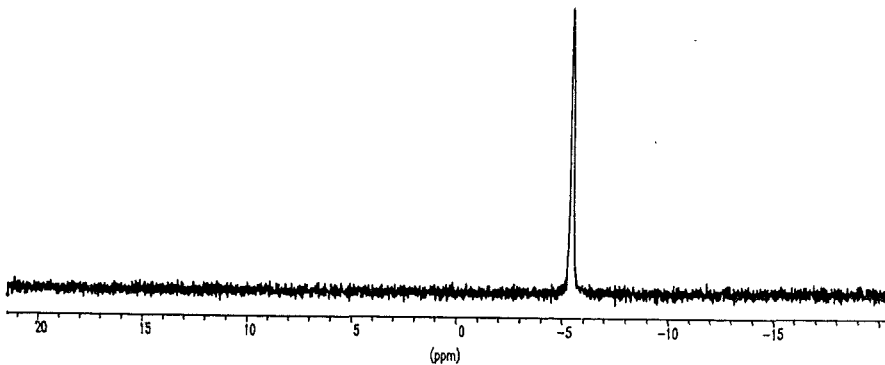
Espectro ^{11}B -RMN (CD_3COCD_3).

$\delta(\text{ppm})$	$^1\text{J}(\text{B,H})(\text{Hz})$	Area relativa	Asignación
-35.07	138.9	1B	B(1)
-32.30	128.9	1B	B(10)
-19.00	133.0	1B	
-17.92	129.4	2B	
-14.13	131.8	1B	
-13.15	110.9	1B	
-10.59	152.2	1B	
-7.15	129.5	1B	

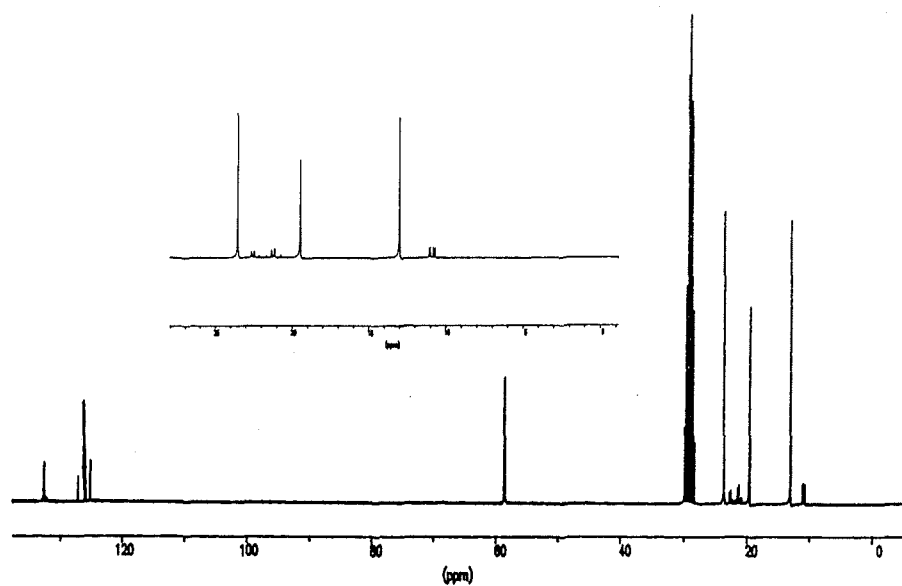
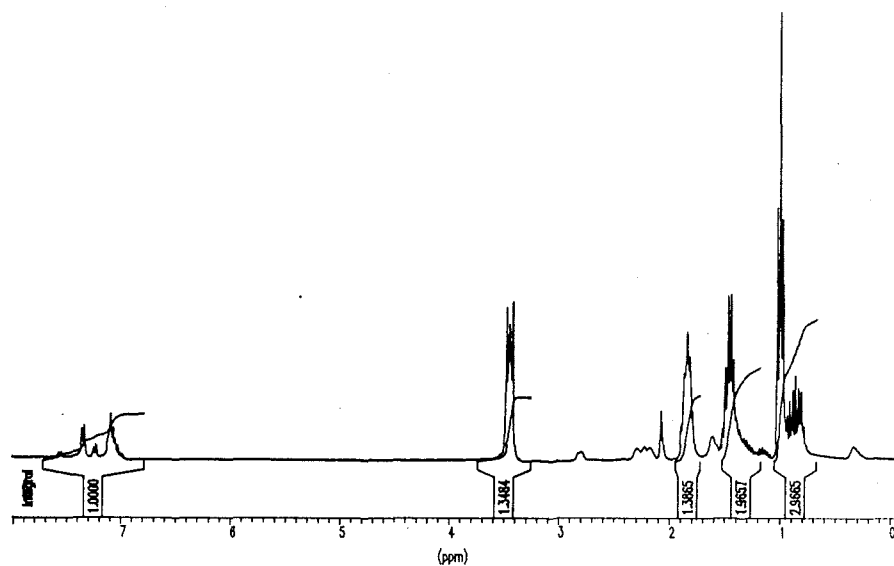
Espectro ^{13}C -RMN (CD_3COCD_3).

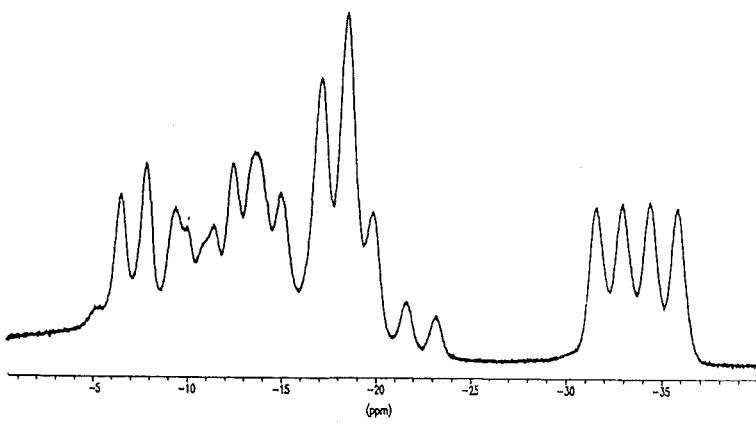
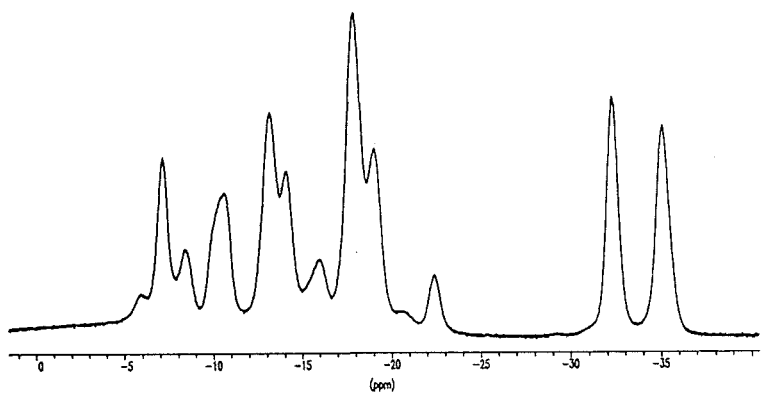
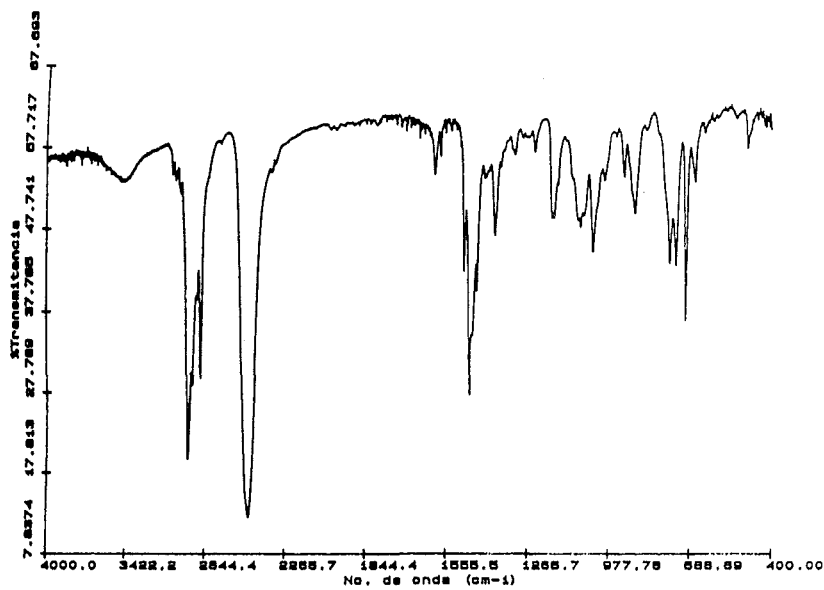
$\delta(\text{ppm})$	M	$\text{J}(\text{C,P})(\text{Hz})$	Asignación
10.66	d	8.27	CH_3
11.02	d	6.89	CH_3
12.99	s		CH_3^*
19.47	s		CH_2^*
21.20	d	15.18	PCH_2
22.53	d	15.17	PCH_2
23.51	s		CH_2^*
58.56	s		NCH_2^*
125.10	s		$p\text{-C(Ph)}$
126.22	s		$m\text{-C(Ph)}$
126.61	s		BC-C(Ph)
132.77	s		$o\text{-C(Ph)}$

* Estas posiciones corresponden al catión tetrabutilamonio.



VIII. EXPERIMENTAL.





VIII. EXPERIMENTAL.

1.19. 7-Diisopropilfosfino-8-metil-7,8-dicarba-*nido*-undecaborato de tetrabutilamonio, $[N(C_4H_9)_4][7-P\{CH(CH_3)_2\}_2-8-CH_3-C_2B_9H_{10}], [NBu_4][nMeP^iPr]$.

Método A:

En un matraz de dos bocas se añaden 1.05 g (3.82 mmol) de $cMeP^iPr$ y 16.30 g (190 mmol) de piperidina y se desgasifican. La mezcla se refluje durante media hora, bajo nitrógeno, se deja enfriar a temperatura ambiente y se adicionan 40 ml de tolueno seco y desoxigenado. La mezcla se mantiene a reflujo durante 28 horas y a temperatura ambiente media hora más. Se evapora todo el disolvente y se elimina la piperidina. El residuo se disuelve en unos 15 ml de etanol y se le añade una disolución acuosa (25 ml) de $[NBu_4]Br$, mientras se burbujea una corriente de nitrógeno, precipitando un sólido blanco cristalino que se filtra y se lava dos veces con agua (10 ml) y se seca al aire (327 mg, 16% de rendimiento).

Método B:

En este segundo método, se utiliza como disolvente etanol desoxigenado y la proporción de piperidina/carborano es 25:1. En 15 ml de etanol seco y desoxigenado se disuelven 50 mg (0.18 mmol) de $cMeP^iPr$ y 338 mg (3.63 mmol) de piperidina. La mezcla se refluje durante 16 horas. Transcurrido este tiempo, se prosigue de forma similar al anterior, eliminando todo el disolvente y disolviendo el residuo en etanol, añadiéndole la disolución acuosa de $[NBu_4]Br$, precipitando un sólido blanco (64.35 mg, 70% de rendimiento).

Análisis elemental

	%C	%H	%N
Calculado para $C_{25}H_{63}B_9PN$	59.34	12.55	2.77
Experimental	59.08	12.44	3.00

Espectro IR (KBr, bandas observadas en cm^{-1}).

2966,2875 (mI), $\nu(C-H)$; 2509 (mI), $\nu(B-H)$; 1468,1384,1039,885,737 (I), asignables al catión tetrabutilamonio y a fosfinas.

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

$\delta(ppm)$	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
15.73	s			$PCH(CH_3)_2$

Espectro ^1H -RMN (CDCl_3).

$\delta(\text{ppm})$	<u>M</u>	<u>J(Hz)</u>	<u>Area relativa</u>	<u>Asignación</u>
-2.24	a		1H	B-H-B
1.02	t	7.2	12H	$\text{CH}_2\text{-CH}_3$
1.17	m		12H	$\text{P}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$
1.45	h	7.2	8H	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
1.60	q	7.7	8H	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$
1.67	s		3H	BC- CH_3
2.15	m		2H	$\text{P}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$
3.17	t	8.2	8H	NCH_2CH_2

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

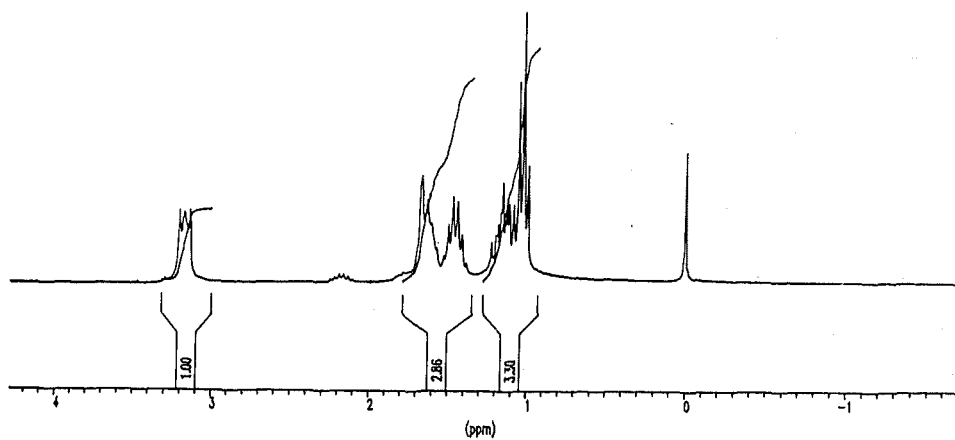
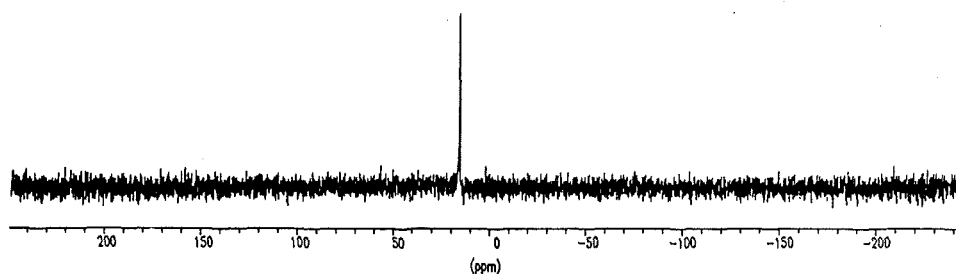
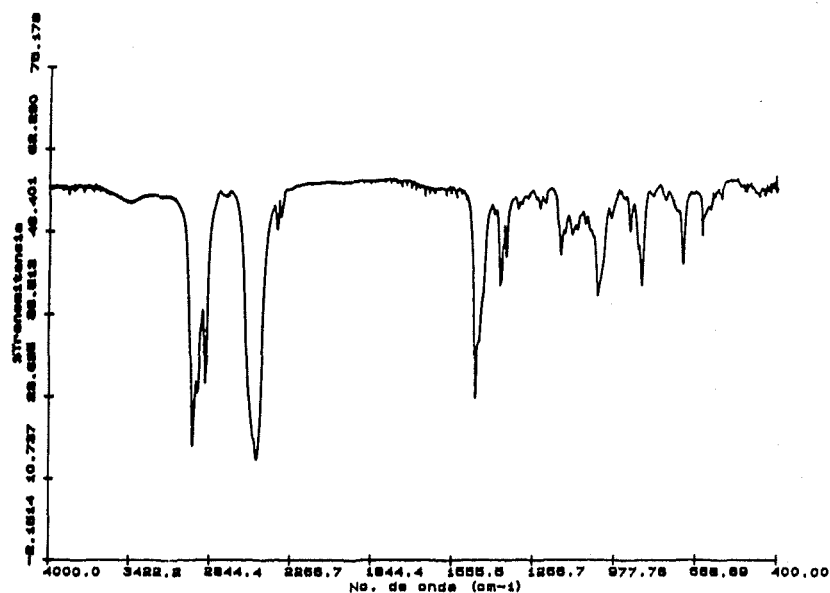
$\delta(\text{ppm})$	$^1\text{J}(\text{B,H})(\text{Hz})$	<u>Area relativa</u>	<u>Asignación</u>
-35.41	137.2	1B	B(1)
-33.21	120.4	1B	B(10)
-19.95	136.0	1B	
-17.80	146.5	2B	
-13.60	130.2	1B	
-11.76		1B	
-9.77	157.8	1B	
-8.51	140.7	1B	

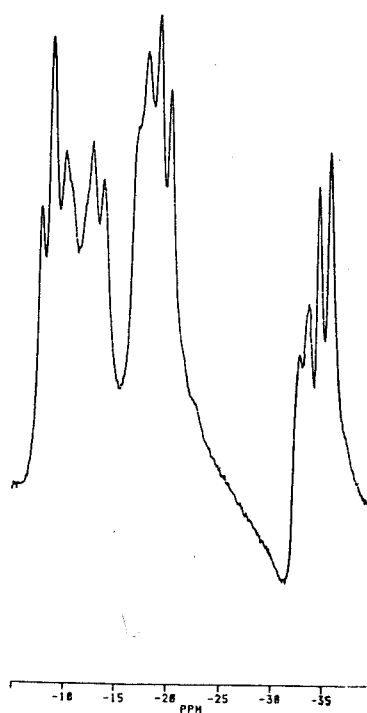
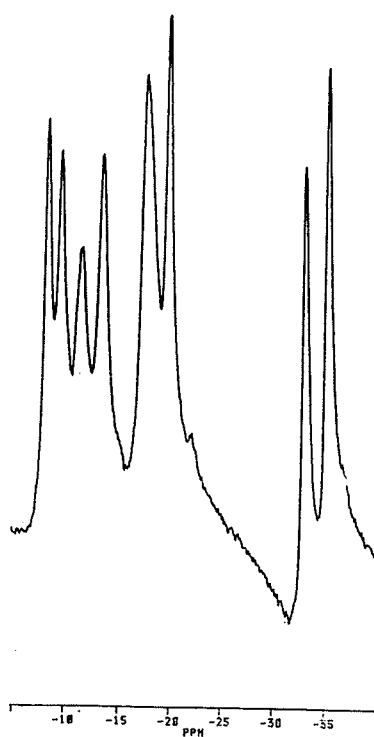
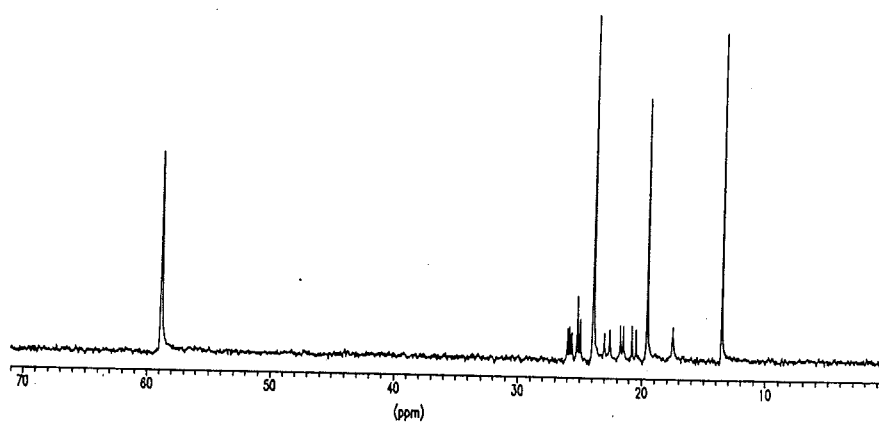
Espectro ^{13}C -RMN (CDCl_3).

$\delta(\text{ppm})$	<u>M</u>	<u>J(C,P)(Hz)</u>	<u>Asignación</u>
13.58	s		CH_3^*
17.55	s		CH_3
19.63	s		CH_2^*
20.64	d	22.19	CH_3
21.64	d	14.80	CH_3
22.83	d	27.75	CH_3
23.93	s		CH_2^*
25.09	d	16.64	CH_3
25.72	d	11.10	PCH
25.90	d	11.10	PCH
58.89	s		NCH_2^*

* Estas posiciones corresponden al catión tetrabutilamonio.

VIII. EXPERIMENTAL.





VIII. EXPERIMENTAL.

1.20. 7-Diisopropilfosfino-8-fenil-7,8-dicarba-*nido*-undecaborato de tetrabutilamonio, $[N(C_4H_9)_4][7-P\{CH(CH_3)_2\}_2-8-C_6H_5-7,8-C_2B_9H_{10}]$, $[NBu_4][nPhP^iPr]$.

En un matraz de dos bocas, se añaden 0.186 g (0.553 mmol) de $cPhP^iPr$ y 1.177 g (13.820 mmol) de piperidina. La mezcla se disuelve en 20 ml de etanol y se desgasifica, se refluje 17 horas y se deja enfriar a temperatura ambiente. Se elimina el disolvente y el exceso de piperidina. El residuo se disuelve en etanol frío (10 ml) y se añade una disolución acuosa de $[NBu_4]Br$, precipitando un sólido blanco que se filtra y se lava con etanol (10 ml). (100 mg, 32% de rendimiento).

Análisis elemental

	%C	%H	%N
Calculado para $C_{30}H_{65}B_9NP$	63.47	11.46	2.46
Experimental	64.10	11.85	2.23

Espectro IR (KBr, bandas observadas en cm^{-1}).

3070 (pI), $\nu(arC-H)$; 2965,2874 (mI), $\nu(C-H)$; 2523 (mI), $\nu(B-H)$; 1479,1381,1028,785,703 (Im), asignables al catión tetrabutilamonio y a fosfinas.

Espectro 1H -RMN (CD_3COCD_3).

$\delta(ppm)$	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
-2.30	a		1H	B-H-B
1.04	t	6.8	12H	CH_2CH_3
1.00	m		12H	$P[CH(CH_3)_2]_2$
1.48	h		8H	CH_2CH_3
1.83	q		8H	CH_2CH_2
2.15	m		2H	$P[CH(CH_3)_2]_2$
3.44	t		8H	NCH_2
6.95-7.60	m		5H	C_6H_5

Espectro $^{31}P\{^1H\}$ -RMN (CD_3COCD_3).

$\delta(ppm)$	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
16.86	s			BC- $P[CH(CH_3)_2]$

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

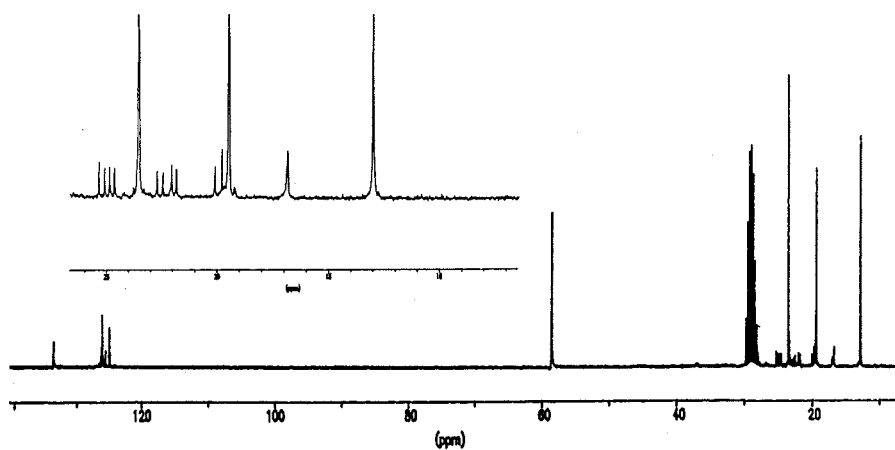
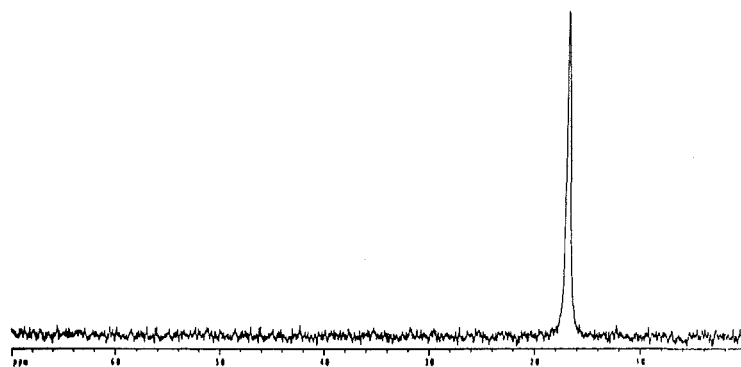
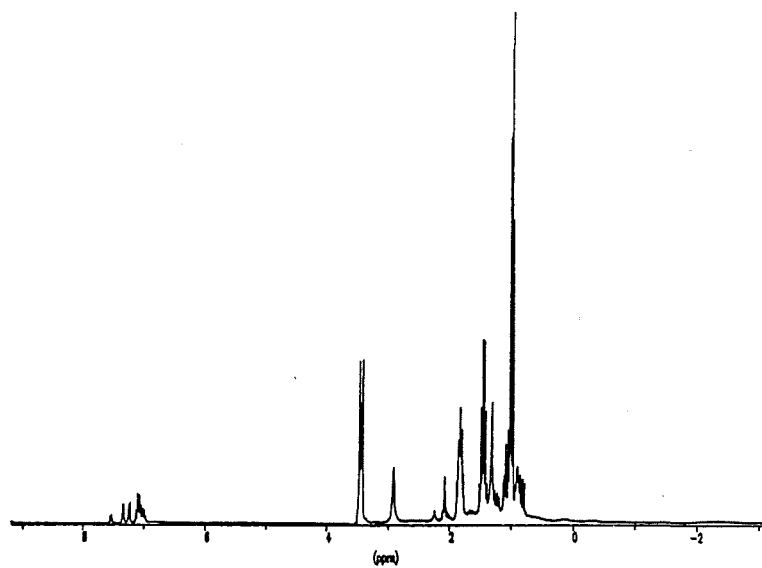
$\delta(\text{ppm})$	$^1\text{J}(\text{B,H})(\text{Hz})$	Area relativa	Asignación
-34.4	144.0	1B	B(1)
-31.8	134.4	1B	B(10)
-18.7	153.6	1B	
-17.2	153.6	2B	
-15.1	192.0	1B	
-13.5	144.0	1B	
-9.0	115.2	1B	
-7.9	115.2	1B	

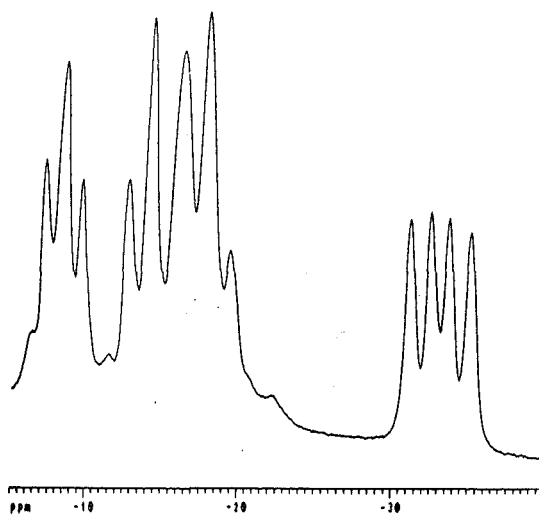
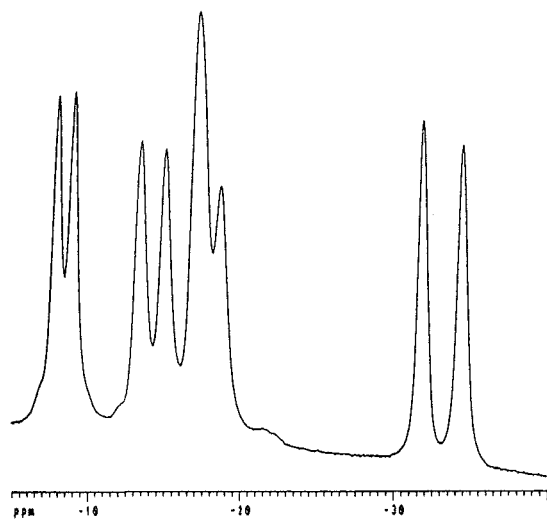
Espectro ^{13}C -RMN (CD_3COCD_3).

$\delta(\text{ppm})$	M	$\text{J}(\text{C,P})(\text{Hz})$	Asignación
12.99	s		CH_3^*
17.02	s		CH_3
19.48	s		CH_2^*
19.92	d	23.43	CH_3
21.94	d	16.55	CH_3
22.57	d	19.29	CH_3
23.54	s		CH_2^*
24.74	d	16.55	PCH
25.21	d	20.67	PCH
58.49	s		NCH_2^*
124.96	s		<i>p</i> -C(Ph)
125.56	d		BC-C(Ph)
126.02	s		<i>m</i> -C(Ph)
133.54	s		<i>o</i> -C(Ph)

* Estas posiciones corresponden al catión tetrabutilamonio.

VIII. EXPERIMENTAL.





VIII. EXPERIMENTAL.

1.21. [nMeP(O)H].

En un matraz de dos bocas se añaden 1.185 g (4.3 mmol) de cMeP(OEt) y 18.140 g (213 mmol) de piperidina y se desoxigenan. La mezcla se refluje durante 30 minutos bajo nitrógeno y se vuelve a enfriar a temperatura ambiente. Se adicionan 50 ml de tolueno seco y desoxigenado, se refluje durante 28 horas y se agita a temperatura ambiente media hora más. Transcurrido este tiempo, se observa un sólido gomoso en suspensión. Éste se separa y se trata con 20 ml de CHCl_3 consiguiendo separar así un sólido blanco cristalino que se filtra y se lava varias veces con cloroformo y éter etílico (930 mg. 78% de rendimiento).

Análisis elemental

	%C	%H	%N
Calculado para $\text{C}_8\text{H}_{25}\text{B}_9\text{NOP}$	34.48	8.63	5.03
Experimental	33.71	8.33	5.67

Espectro IR (KBr, bandas observadas en cm^{-1}).

2959,2968 (pI), $\nu(\text{C-H})$; 2530 (mI), $\nu(\text{B-H})$; 2400, $\nu(\text{P-H})$; 1623,1468,1454 (I),1032,913,730 (I) asignables a piperidina; 1131 (I), $\nu(\text{P=O})$.

Espectro ^{31}P -RMN (CD_3OD).

$\delta(\text{ppm})$	M	$J(\text{P,H})(\text{Hz})$	Area relativa	Asignación
26.76	d	525		BC-OPH

Espectro ^1H -RMN (CD_3OD).

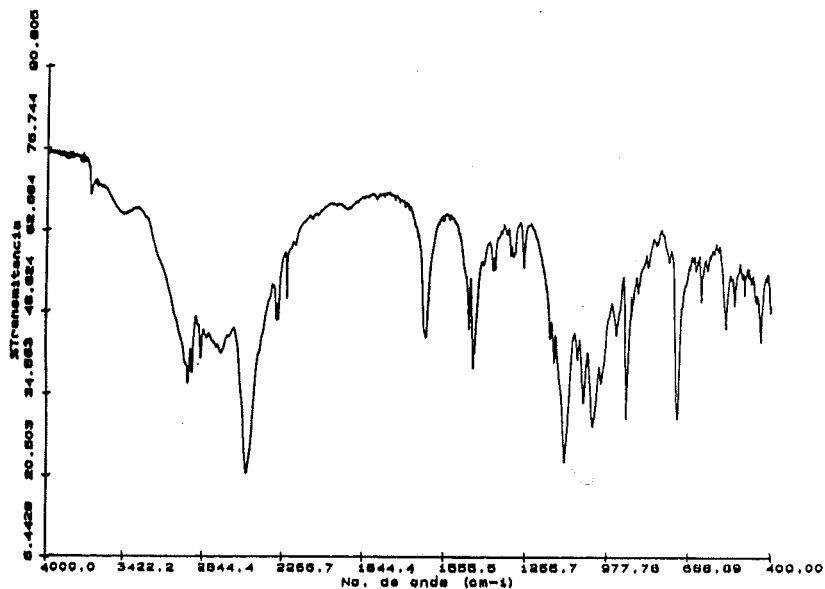
$\delta(\text{ppm})$	M	$J(\text{Hz})$	Area relativa	Asignación
-2.24	a		1H	B-H-B
1.41	s		3H	BC- CH_3
1.53	d,a	3.5	2H	CH_2
1.63	m		4H	CH_2
2.93	t	3.5	4H	CH_2
6.65	d	525	1H	(O)PH

Espectro ^{11}B -RMN (CD_3OD).

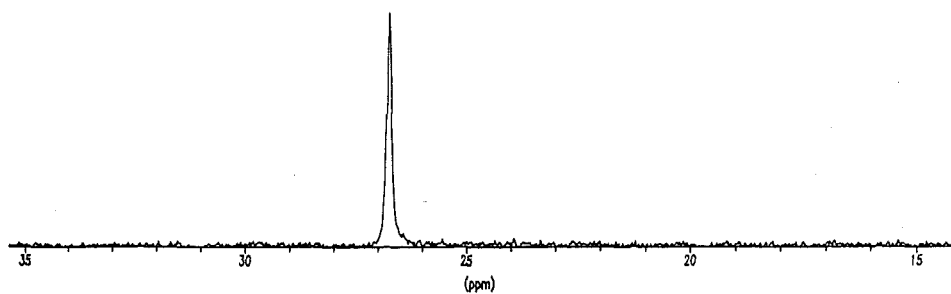
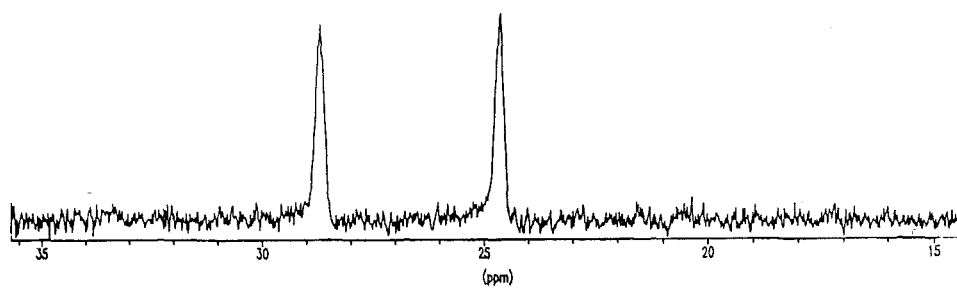
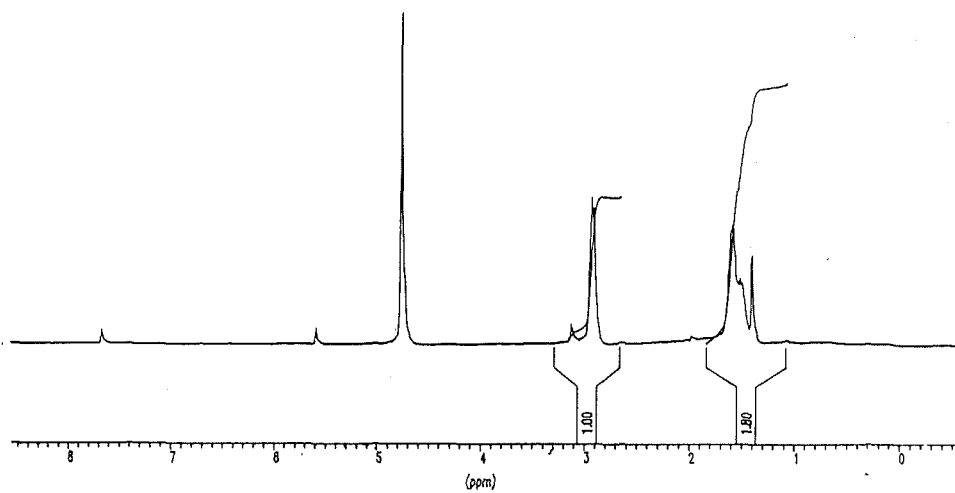
$\delta(\text{ppm})$	$^1\text{J}(\text{B,H})(\text{Hz})$	Area relativa	Asignación
-35.79	162.2	1B	B(1)
-33.14	128.0	1B	B(10)
-19.84	127.4	1B	
-17.19	118.7	2B	
-14.24	134.1	1B	
-10.25		1B	
-9.92	121.4	1B	
-7.11	122.9	1B	

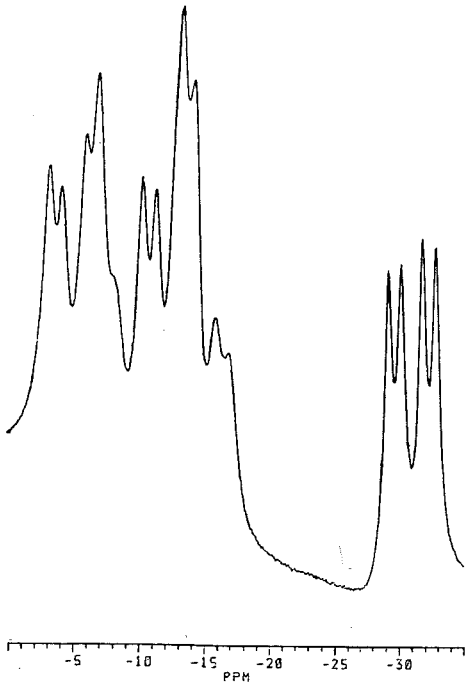
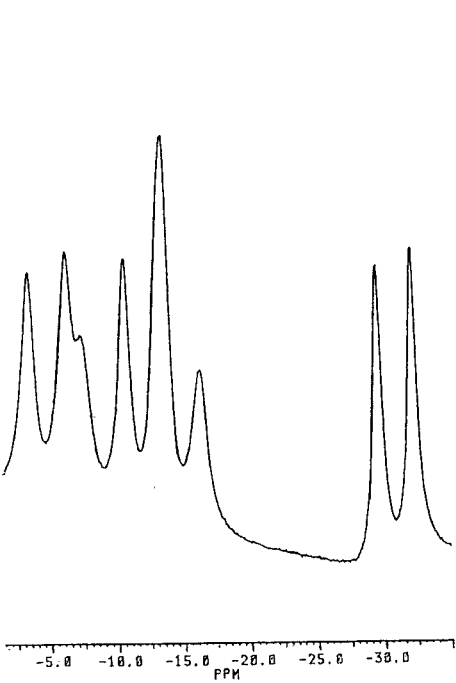
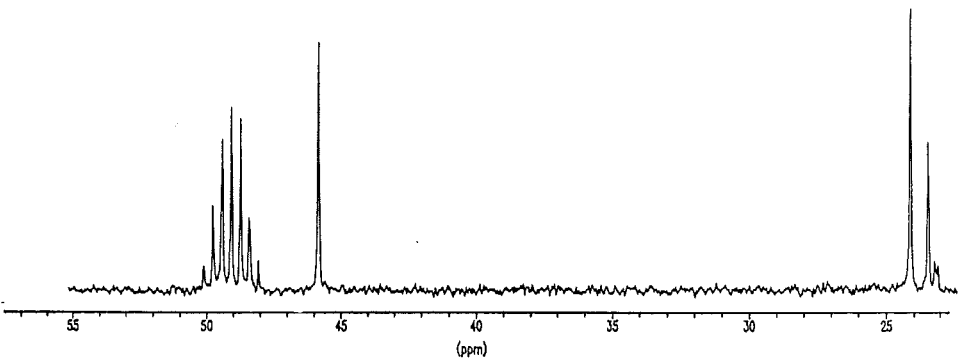
Espectro ^{13}C -RMN (CD_3OD).

$\delta(\text{ppm})$	M	$\text{J}(\text{C,P})(\text{Hz})$	Asignación
23.03	d	8.50	BC-CH ₃
23.30	s		CH ₂
23.98	s		CH ₂
45.74	s		NCH ₂



VIII. EXPERIMENTAL.





VIII. EXPERIMENTAL.

1.22. $[N(CH_3)_4][(8-CH_3-7,8-C_2B_5H_{10})(2-CH_3-1,2-C_2B_{10}H_{10})(C_6H_5)P], [NMe_4][(cMe)(nMe)PPh]$.

En un matraz de tres bocas que contiene 15 ml de etanol desoxigenado, se añaden 404 mg (4.74 mmol) de piperidina y 100 mg (0.236 mmol) de 2(cMe)PPh. La mezcla se vuelve a desoxigenar y se refluje durante 16 horas bajo nitrógeno. Se deja enfriar a temperatura ambiente y se elimina todo el disolvente y la piperidina que hay en exceso. El residuo resultante se disuelve en otros 5 ml de etanol y se le burbujea una corriente de nitrógeno, a la vez que se le añade, gota a gota, una disolución acuosa de $[N(CH_3)_4]Cl$, apareciendo así un sólido blanco. Éste se filtra y se lava varias veces con agua (10 ml), y con 25 ml de una mezcla de éter etílico/hexano (1:1) (25 mg, 25% de rendimiento).

Análisis elemental

	%C	%H	%N
Calculado para $C_{16}H_{43}B_{19}NP$	39.55	8.92	2.88
Experimental	40.50	8.03	2.75

Espectro IR (KBr, bandas observadas en cm^{-1}).

3184 (pI), $\nu(arC-H)$; 2966,2931 (Im), 2858 (pI), $\nu(C-H)$; 2530 (mI), $\nu(B-H)$; 1454,1096,1039,744,695,484 (Im), asignables a las fosfinas; 1482,948 (I), $\nu(C-N)$.

Espectro $^{31}P\{^1H\}$ -RMN (CD_3COCD_3).

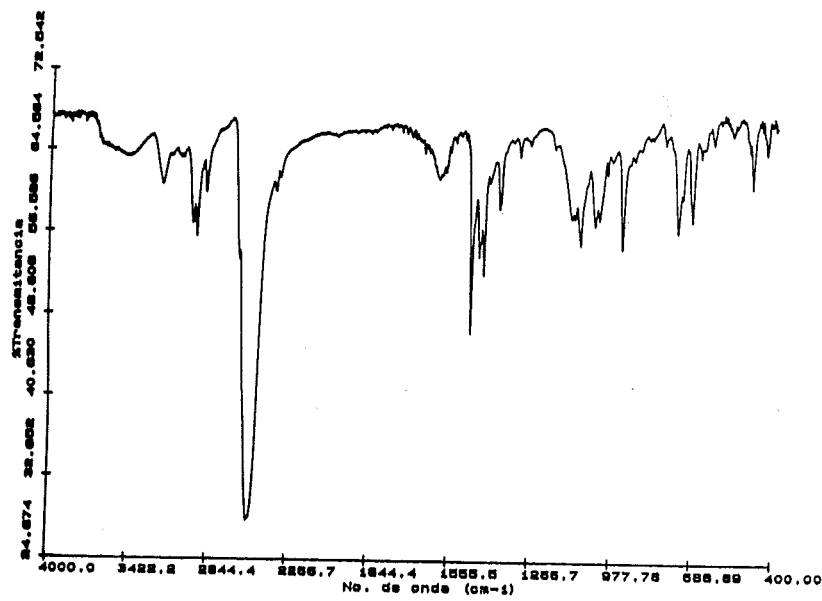
$\delta(ppm)$	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
36.95	s			$P(C_6H_5)$

Espectro 1H -RMN (CD_3COCD_3).

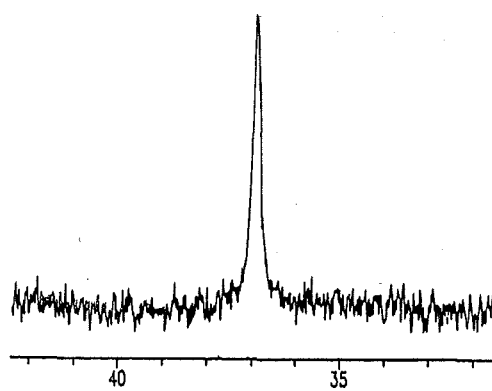
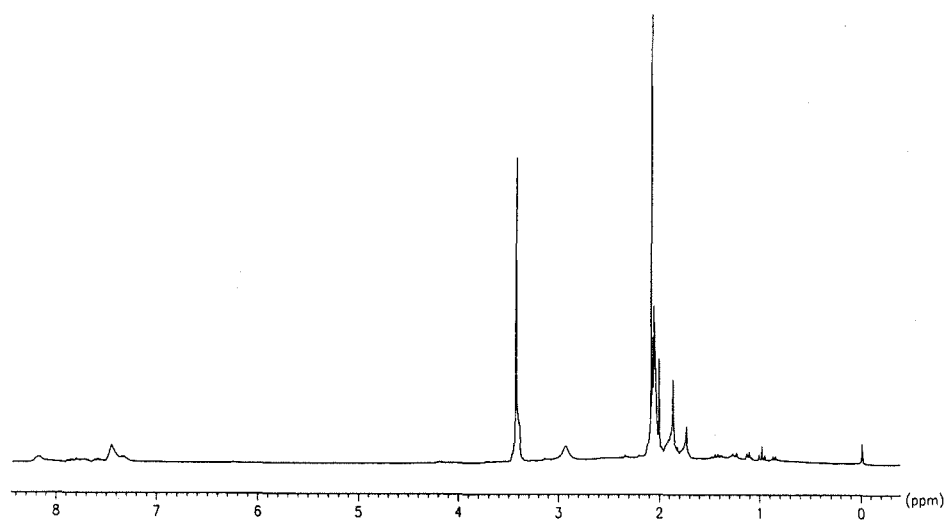
$\delta(ppm)$	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
-2.24	a		1H	B-H-B
1.90	s		3H	BC- CH_3
2.01	s		3H	BC- CH_3
3.47	s		12H	NCH_3
7.47	m		5H	$P(C_6H_5)$

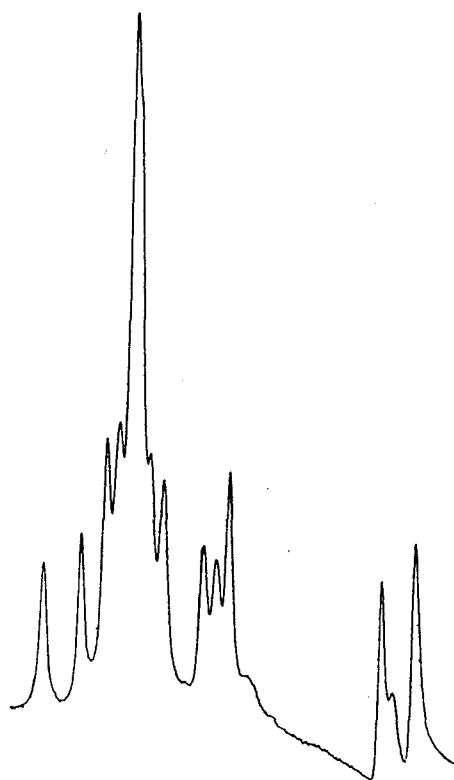
Espectro ¹¹B-RMN (CD₃COCD₃).

<u>δ(ppm)</u>	<u>¹J(B,H)(Hz)</u>	<u>Area relativa</u>	<u>Asignación</u>
-35.56		1B	
-32.49		1B	
-18.52		1B	
-17.34		1B	
-16.23		1B	
-12.53		1B	
-11.30		1B	
-9.67		8B	
-8.44		1B	
-7.33		1B	
-5.14		1B	
-1.68		1B	

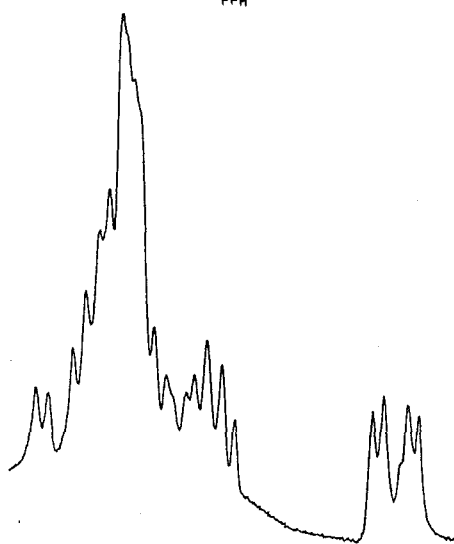


VIII. EXPERIMENTAL.





0 -5 -10 -15 -20 -25 -30 -35
PPM



0 -5 -10 -15 -20 -25 -30 -35
PPM

VIII. EXPERIMENTAL.

1.23. Difenil[7-(8-fenil-7,8-dicarba-*nido*-undecaborato(1-))]fosfonio, [7-PH(C₆H₅)₂-8-C₆H₅-7,8-C₂B₉H₁₀], [nPhPH(Ph)].

En un matraz de dos bocas, se añaden 0.4 g (0.99 mmol) de cPhPPh y 4.2 g (49.55 mmol) de piperidina. La mezcla se disuelve en 40 ml de tolueno seco y se desgasifica. Se refluje 26 horas y se mantiene 24 horas más a temperatura ambiente sin agitación. 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 disolución de HCl (1N) en agua, se agita y precipita un sólido blanco amarillento, se lava dos veces con agua (10 ml) y se deja secar al aire. (200 mg, 51% de rendimiento).

Análisis elemental

	%C	%H	%N
Calculado para C ₂₀ H ₂₆ B ₉ P	60.86	6.64	
Experimental	64.32	7.56	

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

3071 (pI); ν (arC-H); 2959,2924,2853 (Im), ν (C-H); 2544 (mI), ν (B-H); 1440,1117,744,688 498 (Im), bandas asignables a fosfinas.

Espectro ³¹P-RMN (CD₃COCD₃).

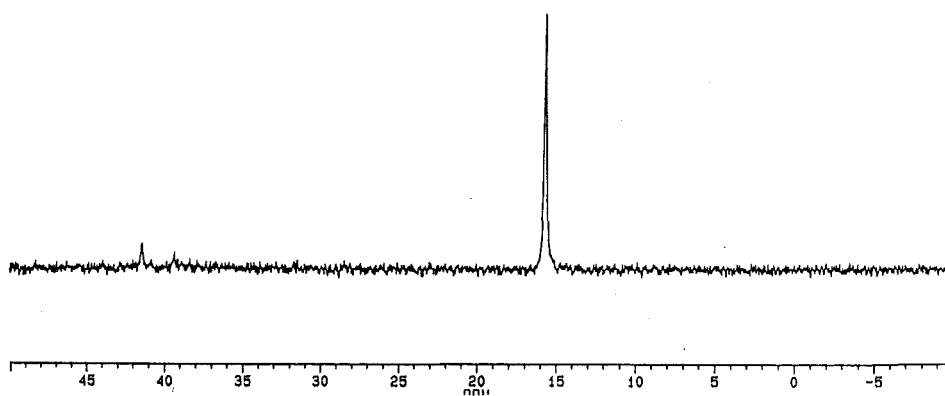
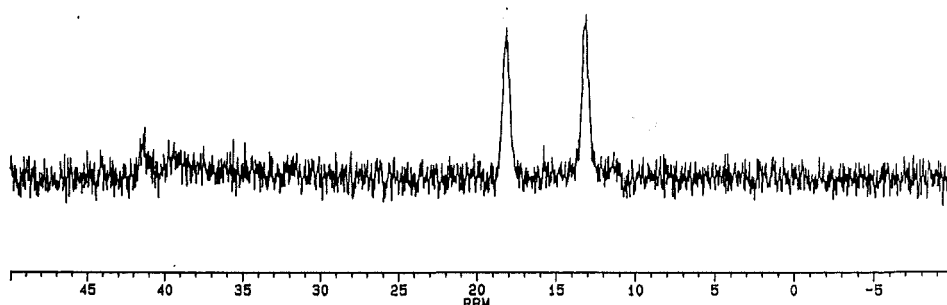
δ (ppm)	M	I(P,H)(Hz)	Area relativa	Asignación
15.74	d	507	1P	BC-P(C ₆ H ₅) ₂

Espectro ¹H-RMN (CD₃COCD₃).

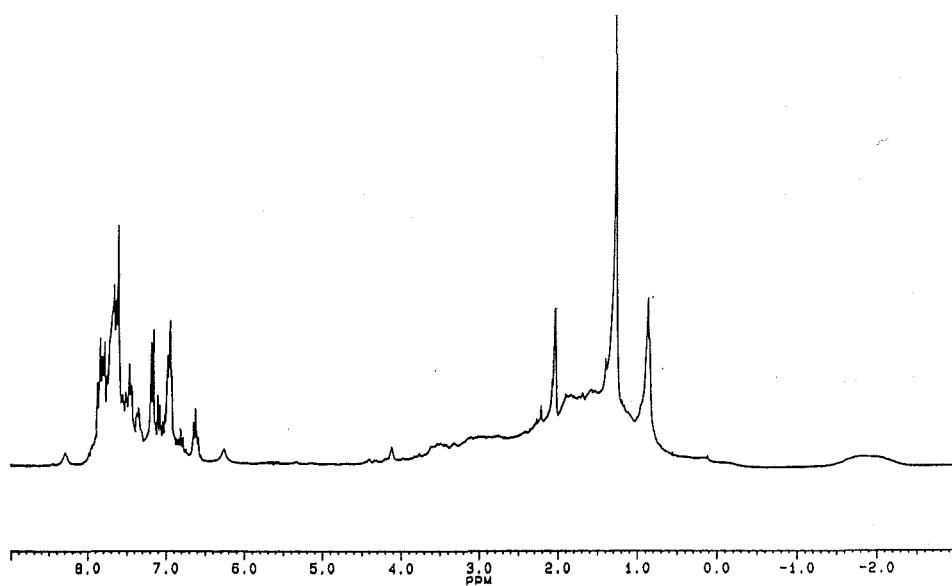
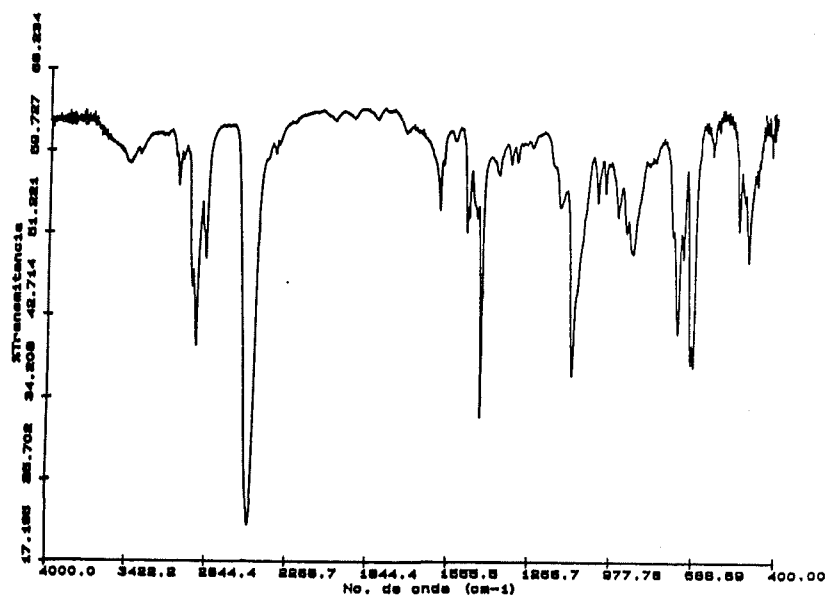
δ (ppm)	M	I(P,H)(Hz)	Area relativa	Asignación
-1.85	a		1H	B-H-B
7.25	d	507	1H	P-H
7.39	m		15H	C ₆ H ₅

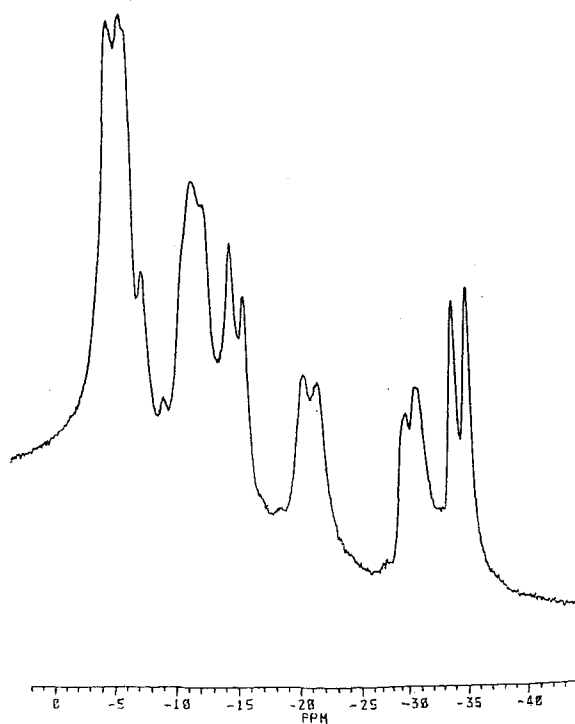
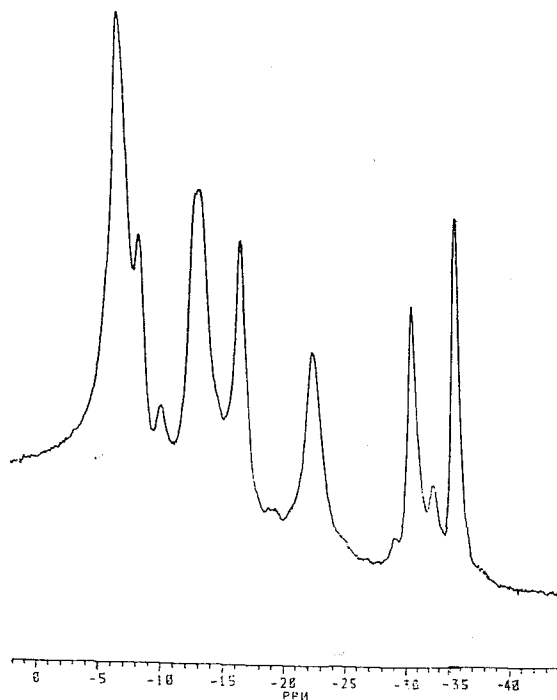
Espectro ^{11}B -RMN (CD_3COCD_3).

$\delta(\text{ppm})$	$^1\text{J}(\text{B,H})(\text{Hz})$	Area relativa	Asignación
-34.85	142.5	1B	B(1)
-30.89	112.8	1B	B(10)
-22.78	140.2	1B	
-16.95	138.9	1B	
-13.54		2B	
-8.69		1B	
-7.10	126.3	2B	



VIII. EXPERIMENTAL.





VIII. EXPERIMENTAL.

1.24. Dietil[7-(8-fenil-7,8-dicarba-*nido*-undecaborato(1-))fosfonio, [7-PH(C₂H₅)₂-8-C₆H₅-7,8-C₂B₉H₁₀], [nPhPH(Et)].

En un matraz de dos bocas, se añaden 0.25 g (0.811 mmol) de cPhPEt y 1.767 g (20.265 mmol) de piperidina. Esta mezcla se disuelve en 25 ml de etanol y se desoxigena. La mezcla se refluje durante 21 horas y se deja enfriar a temperatura ambiente. Se evapora todo el disolvente, eliminando el exceso de piperidina. El residuo se intenta disolver de nuevo en etanol (15 ml) precipitando un sólido blanco cristalino. Se filtra y se lava con etanol (5 ml) (115mg, 48 % de rendimiento).

Análisis elemental

	%C	%H	%N
Calculado para C ₁₂ H ₂₆ B ₉ P	48.27	8.78	
Experimental	47.38	8.31	

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

3050 (pI), ν (arC-H); 2980,2938 (pI), ν (C-H); 2530,2432 (mI), ν (B-H); 1489,1454,1103,1053,765,702, (Im), asignables a fosfinas.

Espectro ¹H{¹¹B}-RMN (CD₃COCD₃).

δ (ppm)	M	J(P,H)(Hz)	Area relativa	Asignación
-2.01	a		1H	B-H-B
1.23	m		6H	CH ₂ CH ₃
2.24	m		4H	CH ₂ CH ₃
5.44	d	476	1H	P-H
7.45	m		5H	C ₆ H ₅

Espectro ³¹P-RMN (CD₃COCD₃).

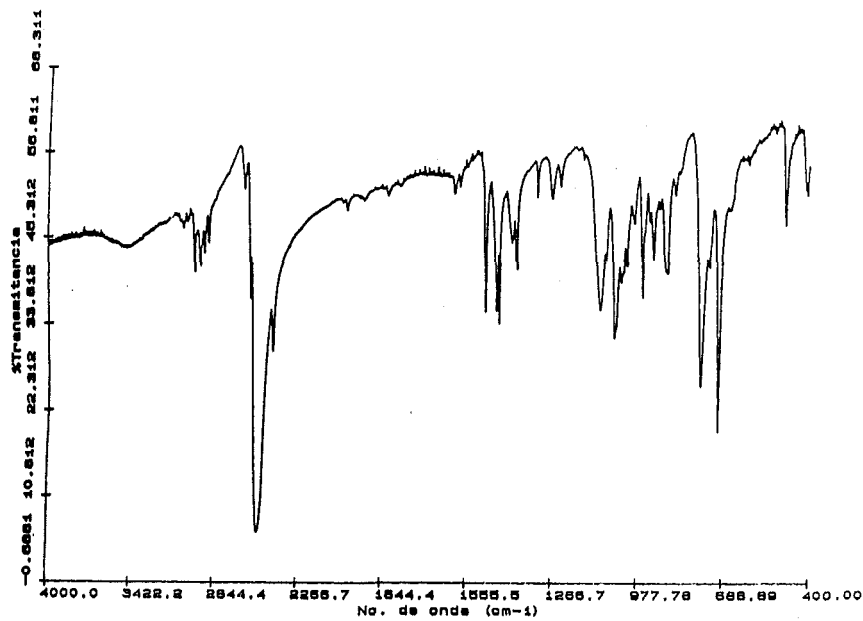
δ (ppm)	M	J(P,H)(Hz)	Area relativa	Asignación
24.50	d	476	1P	BC-P(CH ₂ CH ₃) ₂

Espectro ¹¹B-RMN (CD₃COCD₃).

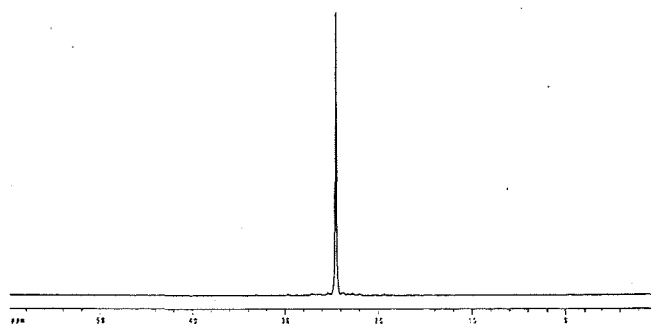
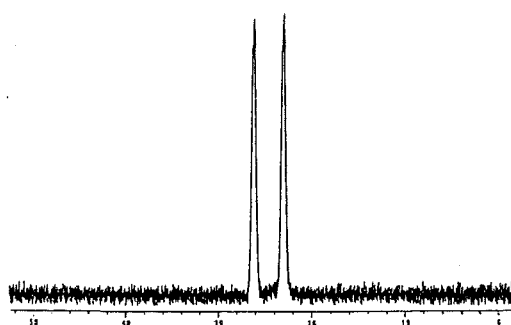
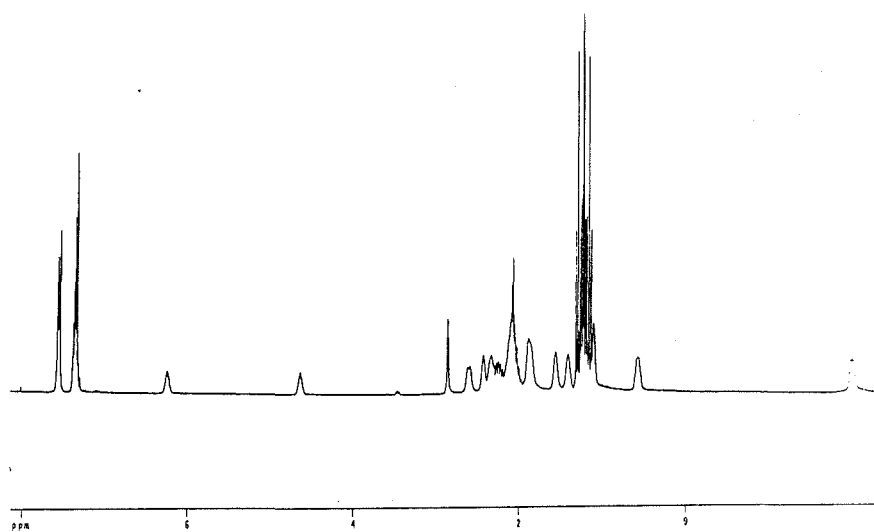
<u>δ(ppm)</u>	<u>¹J(B,H)(Hz)</u>	<u>Area relativa</u>	<u>Asignación</u>
-34.1	144.0	1B	B(1)
-30.6	96.4	1B	B(10)
-22.3	153.6	1B	B(2 ó 4)
-15.2	144.0	2B	B(2 ó 4), B(5 ó 6)
-13.6	163.2	1B	B(3)
-10.9	144.0	1B	B(5 ó 6)
-6.9	134.4	2B	B(9,11)

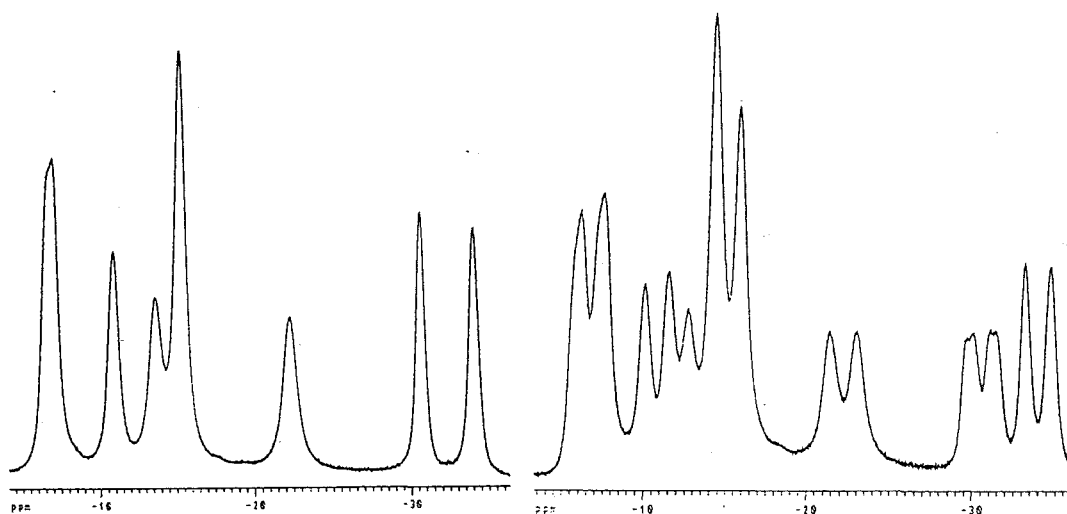
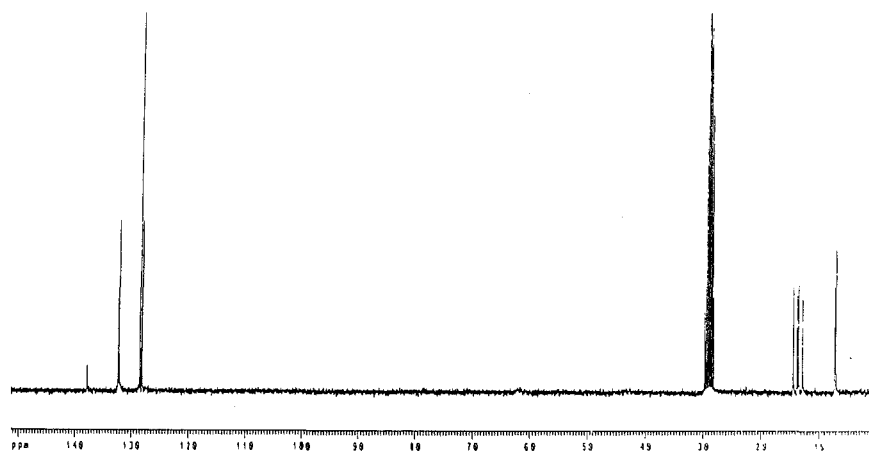
Espectro ¹³C-RMN (CD₃COCD₃).

<u>δ(ppm)</u>	<u>M</u>	<u>J(C,P)(Hz)</u>	<u>Asignación</u>
7.15	d	7.5	CH ₃
7.25	d	7.5	CH ₃
13.15	d	52.5	P-CH ₂
14.05	d	52.5	P-CH ₂
128.1	s		<i>m</i> -C(Ph)
128.5	s		<i>p</i> -C(Ph)
132.3	s		<i>o</i> -C(Ph)
137.8	d	7.5	BC-C(Ph)



VIII. EXPERIMENTAL.





VIII. EXPERIMENTAL.

1.25. Diisopropil[7-(8-fenil-7,8-dicarba-*nido*-undecaborato(1-))][fosfonio, [7-PH{CH(CH₃)₂}-8-C₆H₅-7,8-C₂B₉H₁₀], [nPhPH(Pr)].

En un matraz de dos bocas, se añaden 0.2 g (0.595 mmol) de cPhPⁱPr y 1.267 g (14.885 mmol) de piperidina y se desgasifica la mezcla. Se adicionan 20 ml de etanol y se desoxigena de nuevo. La disolución se refluje durante 21 horas y se mantiene 24 horas más a temperatura ambiente sin agitación. Se evapora todo el disolvente y se elimina la piperidina en exceso. Al residuo se le añaden 15 ml de agua y se agita durante 5 horas, precipitando un sólido blanco amarillento. La adición de unas gotas de HCl (1N) ayudan a precipitar restos que quedan en disolución. El sólido se filtra y se lava dos veces con agua (10 ml) y se seca al aire (150 mg, 77% de rendimiento).

Análisis elemental

	%C	%H	%N
Calculado para C ₁₄ H ₃₀ B ₉ P	51.48	9.26	
Experimental	51.45	8.88	

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

3062 (pI), ν (arC-H); 2982,2932 (pI), ν (C-H); 2569,2535,2521 (mI), ν (B-H); 1461,1084,1064,886,763,701,481 (Im), asignables a fosfinas.

Espectro ¹H-RMN (CD₃COCD₃).

δ (ppm)	M	J(P,H)(Hz)	Area relativa	Asignación
-2.20	a		1H	B-H-B
1.16	m		12H	CH(CH ₃) ₂
2.67	m		2H	CH(CH ₃) ₂
5.08	d	459	1H	P-H
7.33	m		5H	C ₆ H ₅

Espectro ³¹P-RMN (CD₃COCD₃).

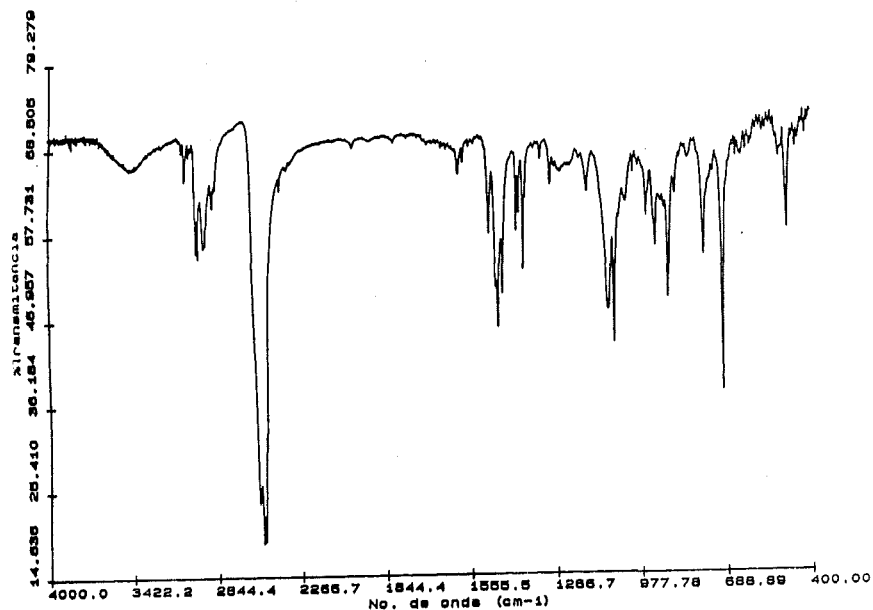
δ (ppm)	M	J(P,H)(Hz)	Area relativa	Asignación
36.20	d	459	1P	BC-P[CH(CH ₃) ₂] ₂

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

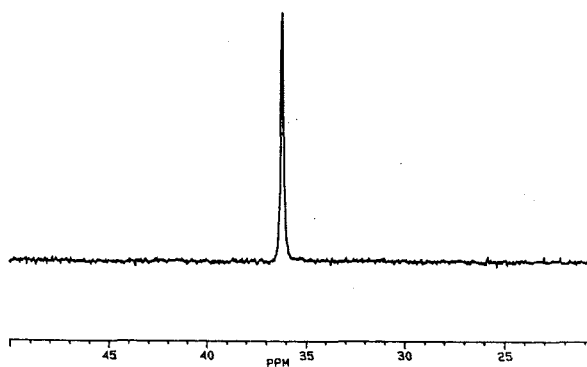
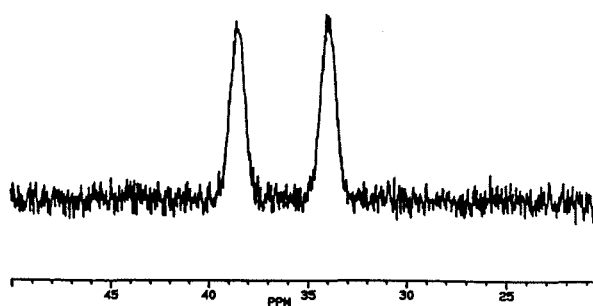
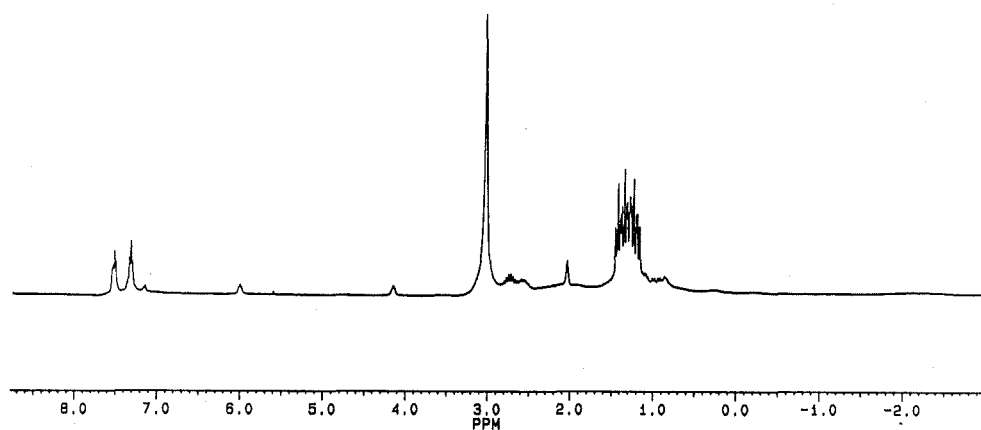
$\delta(\text{ppm})$	$^1\text{J}(\text{B,H})(\text{Hz})$	Area relativa	Asignación
-34.32	144.1	1B	B(1)
-30.80	136.4	1B	B(10)
-22.94	151.3	1B	
-16.33	176.4	1B	
-14.74	172.6	2B	
-10.36	138.9	1B	
-8.01	149.5	1B	
-6.80	142.9	1B	

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

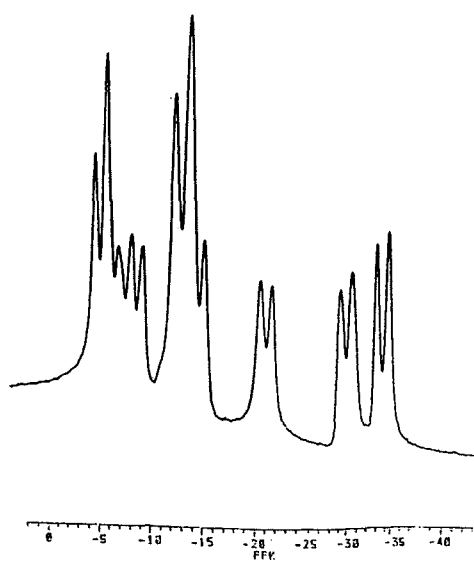
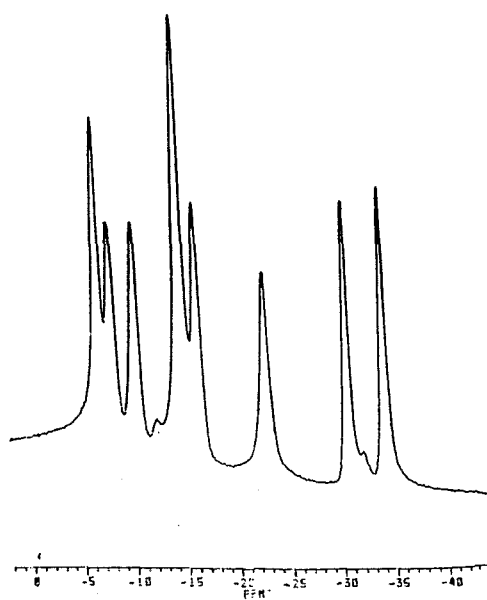
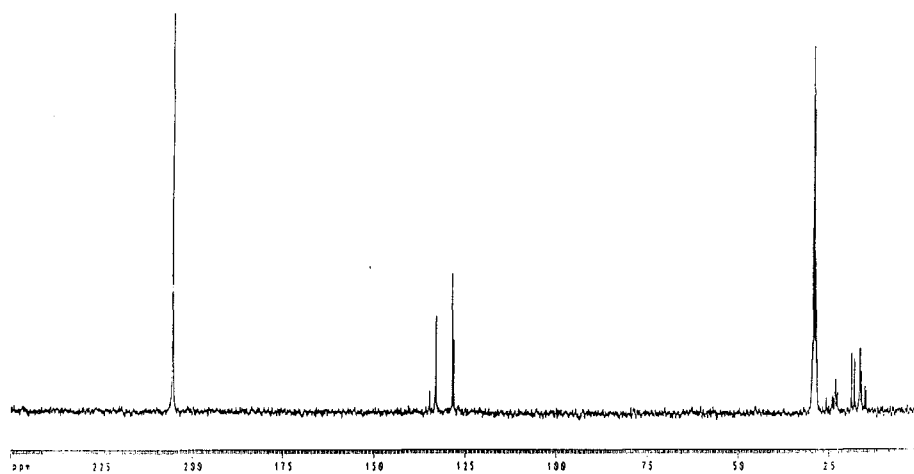
$\delta(\text{ppm})$	M	$\text{J}(\text{C,P})(\text{Hz})$	Asignación
15.01-25.67	m		CH, CH ₃
128.1	s		<i>m</i> -C(Ph)
128.5	s		<i>p</i> -C(Ph)
133.0	s		<i>o</i> -C(Ph)
134.7	s		BC-C(Ph)



VIII. EXPERIMENTAL.



VIII. EXPERIMENTAL



VIII. EXPERIMENTAL.

1.26. Diisopropil[7-(8-metil-7,8-dicarba-*nido*-undecaborato(1-))]fosfonio, [7-PH{CH(CH₃)₂}₂-8-CH₃-7,8-C₂B₉H₁₀], [nMePH('Pr)].

Se procede a la degradación del compuesto cMePⁱPr tal como se indica en el método B del apartado 1.19. Una vez eliminado el etanol, el residuo se disuelve en agua y se le añaden unas gotas de HCl (1N), precipitando un sólido blanco cristalino. El sólido se filtra y se lava dos veces con agua (10 ml) y se deja secar al aire (30 mg, 63% de rendimiento).

Análisis elemental

	%C	%H	%N
Calculado para C ₉ H ₂₈ B ₉ P	40.85	10.67	
Experimental	41.29	10.75	

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

2973,2917,2875 (Im), ν (C-H); 2544,2509 (mI), ν (B-H); 1461,1131,1069,886,477 (Im), asignables a fosfinas.

Espectro ¹H-{¹¹B}RMN (CDCl₃).

δ (ppm)	M	I(P.H)(Hz)	Area relativa	Asignación
-2.70	a		1H	B-H-B
1.49	m		12H	CH(CH ₃) ₂
1.65	s		3H	BC-CH ₃
2.72	m		2H	CH(CH ₃) ₂
5.46	dm	444	1H	P-H

Espectro ³¹P-RMN (CDCl₃).

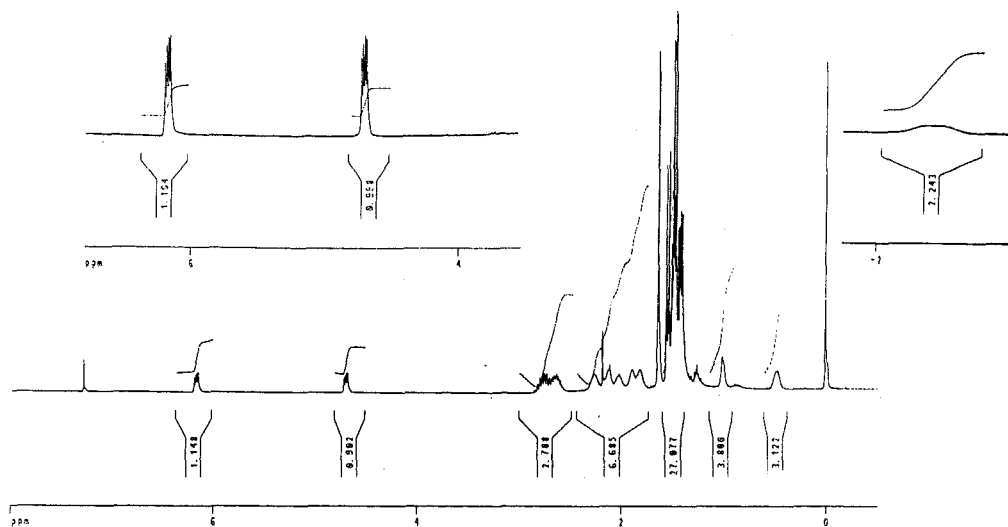
δ (ppm)	M	I(P.H)(Hz)	Area relativa	Asignación
37.03	d	444	1P	BC-P[CH(CH ₃) ₂] ₂

Espectro ^{11}B -RMN (CDCl₃).

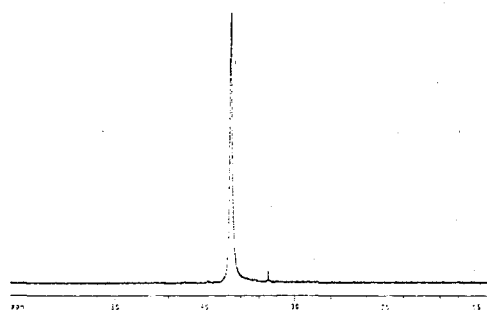
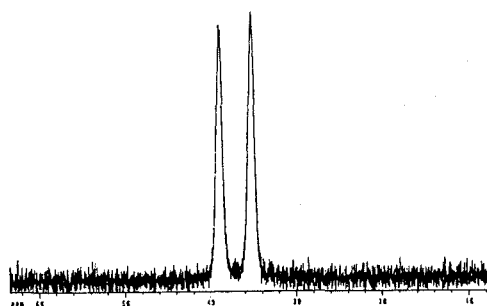
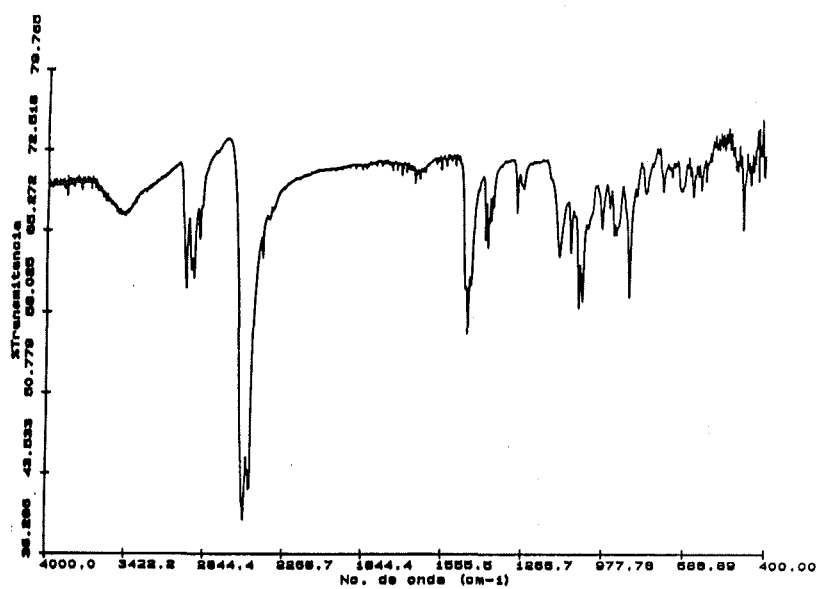
<u>δ(ppm)</u>	<u>$^1\text{J(B,H)}(\text{Hz})$</u>	<u>Area relativa</u>	<u>Asignación</u>
-34.0	144.0	1B	B(1)
-30.6	115.2	1B	B(10)
-22.0	144.0	1B	
-16.6	134.4	1B	
-12.7	172.8	1B	
-10.1	144.0	2B	
-8.4	163.2	1B	
-6.0	144.0	1B	

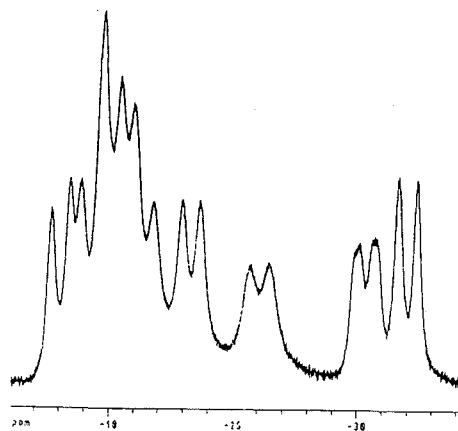
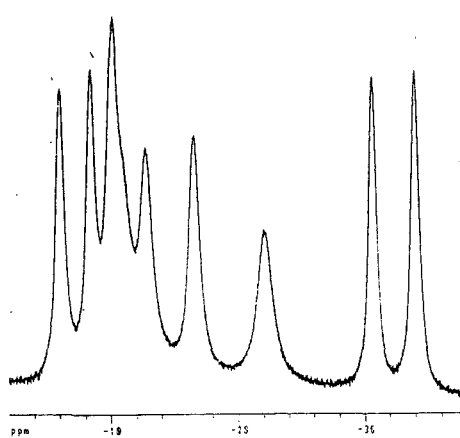
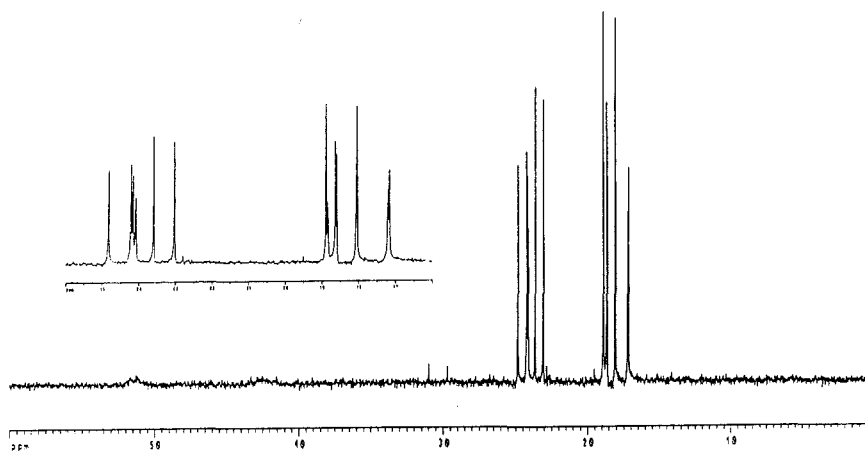
Espectro ^{13}C -RMN (CDCl₃).

<u>δ(ppm)</u>	<u>M</u>	<u>$\text{I(C,P)}(\text{Hz})$</u>	<u>Asignación</u>
17.17-24.82	m		CH, CH ₃



VIII. EXPERIMENTAL.





VIII. EXPERIMENTAL.

1.27. Iododifenil[7-(8-metil-7,8-dicarba-*nido*-undecaborato(1-))]fosfonio, [7-PI(C₆H₅)₂-8-CH₃-7,8-C₂B₉H₁₀], [nMePI(Ph)].

A una disolución de 65 mg (0.16 mmol) de [NMe₄][nMePPh] en 5 ml de metanol desoxigenado, se le añade, gota a gota, una disolución de 41 mg (0.16 mmol) de I₂ en otros 5 ml de metanol. La mezcla se agita y casi de inmediato precipita un sólido blanco de una disolución roja. El sólido se filtra y se lava con metanol (27 mg, 63% de rendimiento).

Análisis elemental

	%C	%H	%N
Calculado para C ₁₅ H ₂₃ B ₉ IP	39.29	5.06	
Experimental	39.00	5.01	

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

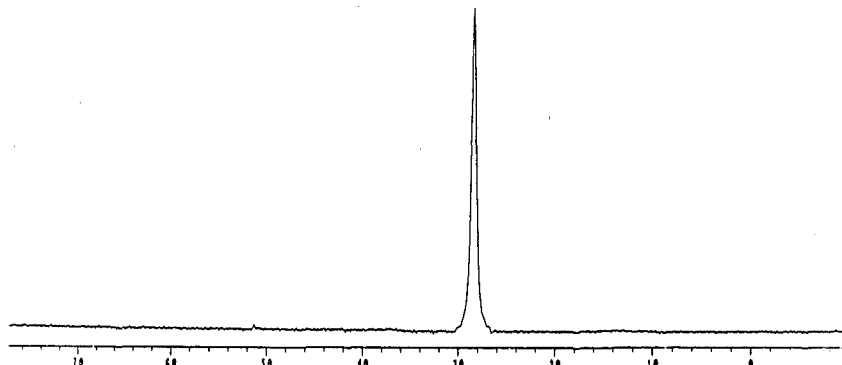
3045 (pI), ν(arC-H); 2533 (mI), ν(B-H); 1435,1093,1038,744,697,499 (Im), asignables a fosfinas.

Espectro ¹H-{¹¹B}-RMN (CD₃COCD₃).

δ(ppm)	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
-2.90	a		1H	B-H-B
1.54	s		3H	BC-CH ₃
7.65-7.98	m		10H	P(C ₆ H ₅) ₂

Espectro ³¹P{¹H}-RMN (CD₃COCD₃).

δ(ppm)	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
28.35	s		1P	BC-P(C ₆ H ₅) ₂



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

$\delta(\text{ppm})$	$^1\text{J}(\text{B,H})(\text{Hz})$	Area relativa	Asignación
-33.3	144.0	1B	B(1)
-32.0	96.0	1B	B(10)
-22.6	153.6	1B	B(2 ó 4)
-15.6	144.0	1B	B(5 ó 6)
-13.1	163.2	1B	B(2 ó 4)
-8.6	153.6	1B	B(2 ó 4)
-6.5	182.4	1B	B(3)
-5.3		1B	B(9 ó 11)
-4.4	134.4	1B	B(9 ó 11)

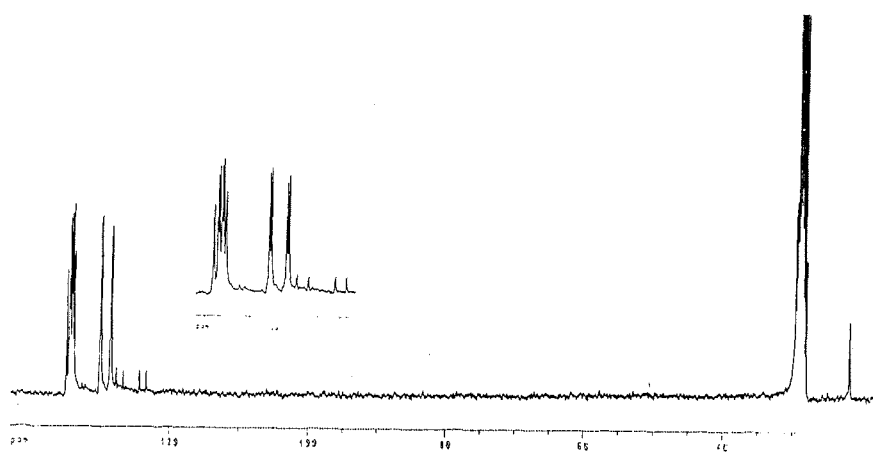
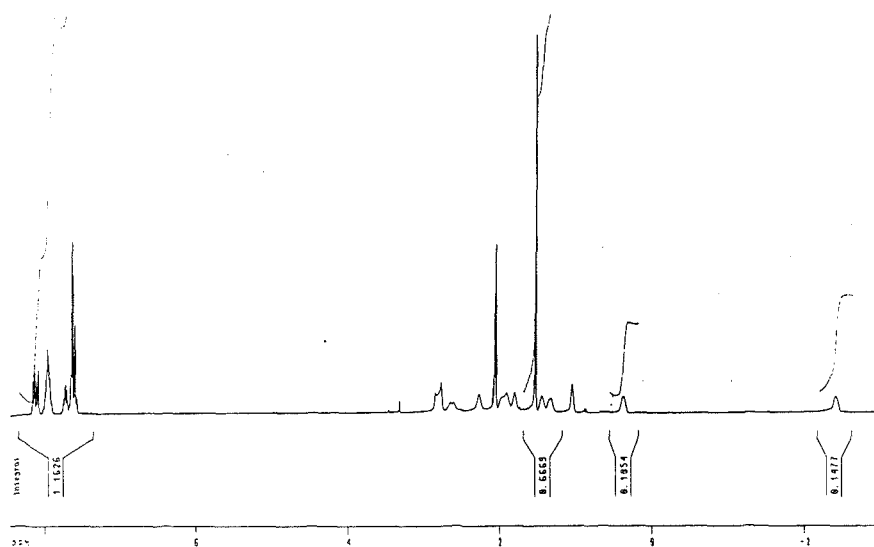
Espectro ^{13}C -RMN (CD_3COCD_3).

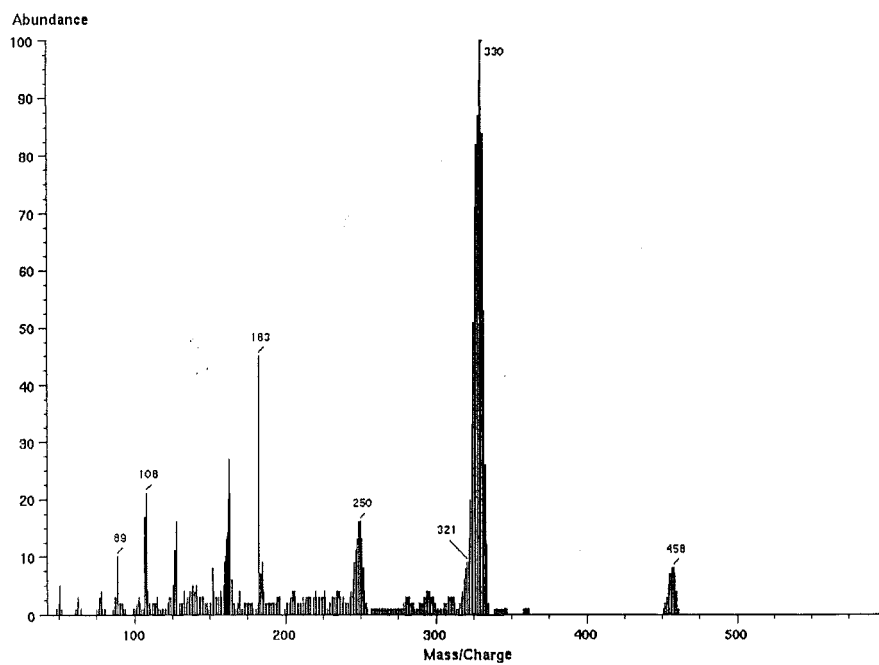
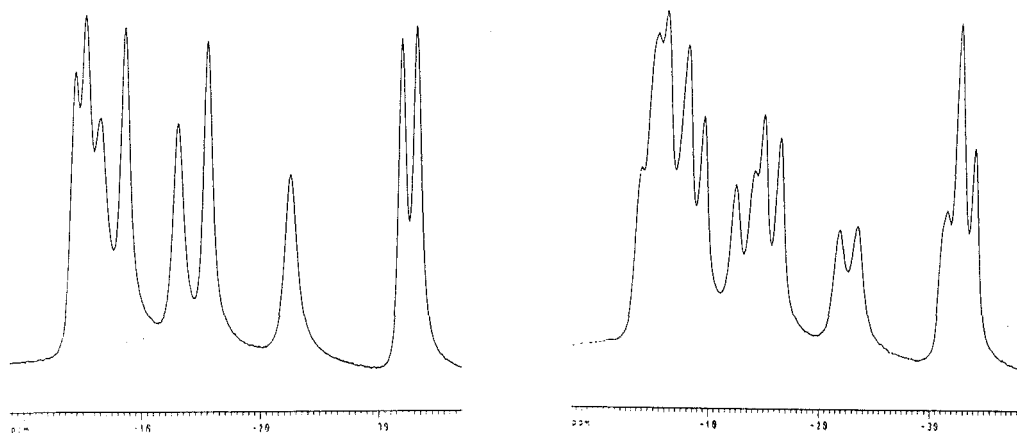
$\delta(\text{ppm})$	M	$\text{J}(\text{C,P})(\text{Hz})$	Asignación
21.85	d	5.3	BC- CH_3
124.4	d	75.0	PC(Ph)
127.3	d	75.0	PC(Ph)
128.7	d	15.0	<i>m</i> -C(Ph)
130.2	d	7.5	<i>m</i> -C(Ph)
134.2	s		<i>p</i> -C(Ph)
134.5	d	15.0	<i>o</i> -C(Ph)
134.7	d	7.5	<i>o</i> -C(Ph)
135.3	s		<i>p</i> -C(Ph)

Espectro de masas

m/Z	abundancia (%)
458	8
330	100
250	16
183	45
108	21

VIII. EXPERIMENTAL. _____





2. Síntesis, tablas y espectros realizados de los complejos.

2.1. Trans-[Ru(7-PPh₂-8-Me-C₂B₉H₁₀)₂], trans-[Ru(nMePPh)₂].

En un balón de dos bocas, se disuelven 48 mg (0.197 mmol) de RuCl₃·xH₂O en 25 ml de metanol desoxigenado y bajo nitrógeno y se refluxen durante cinco minutos. Se deja enfriar a temperatura ambiente y se añaden 479 mg (1.182 mmol) de [NMe₄][nMePPh], disueltos anteriormente en 15 ml de metanol también desoxigenado. La mezcla se refluxe durante 6 horas, precipitando un sólido rojo oscuro. La suspensión se enfria a temperatura ambiente y se concentra hasta 1/3 del volumen inicial precipitando más cantidad de sólido que se filtra, bajo atmósfera de nitrógeno, se lava con varias porciones de metanol desoxigenado (10 ml) y éter etílico. El sólido se recrystaliza en éter etílico. La evaporación del disolvente da un sólido rojo (15 mg, 3%). La evaporación lenta, en frío, de una solución en éter etílico:acetona (5:1) de éste da lugar a monocristales rojos.

Análisis elemental.

		%C	%H	%N
Calculado	para C ₃₀ H ₄₆ B ₁₈ P ₂ Ru	47.00	6.07	
Experimental		46.95	6.03	

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

2931 (I), 2853 (pI), ν (C-H); 2551,2530 (mI), ν (B-H); 2101 (pI), ν (B-H-Ru); 1482,1433,1384,1103,800,744,688,519, (I), atribuibles a fosfinas.

Espectro ¹H-RMN (CDCl₃).

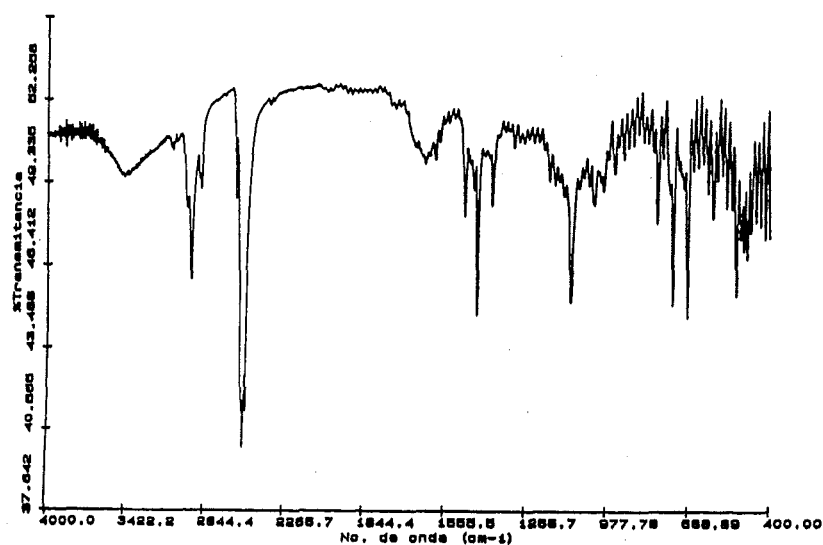
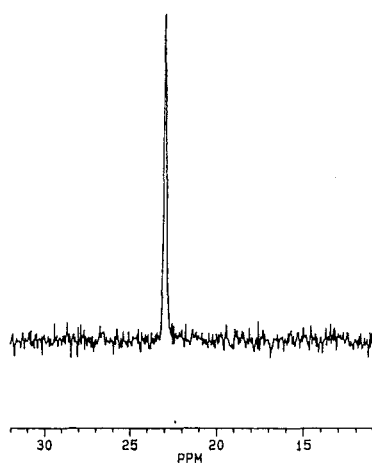
δ (ppm)	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
-11.20	a		1H	B-H-Ru
-10.32	m		1H	B-H-Ru
-2.73	a		1H	B-H-B
1.51	s		3H	BC-CH ₃
7.20-7.60	m		10H	C ₆ H ₅

Espectro ³¹P{¹H}-RMN (CDCl₃).

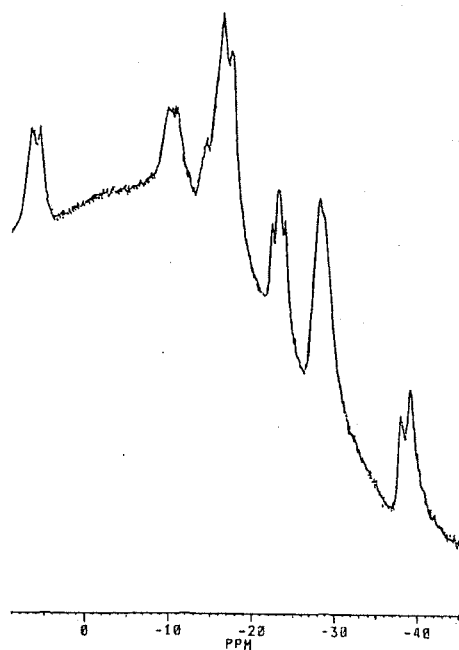
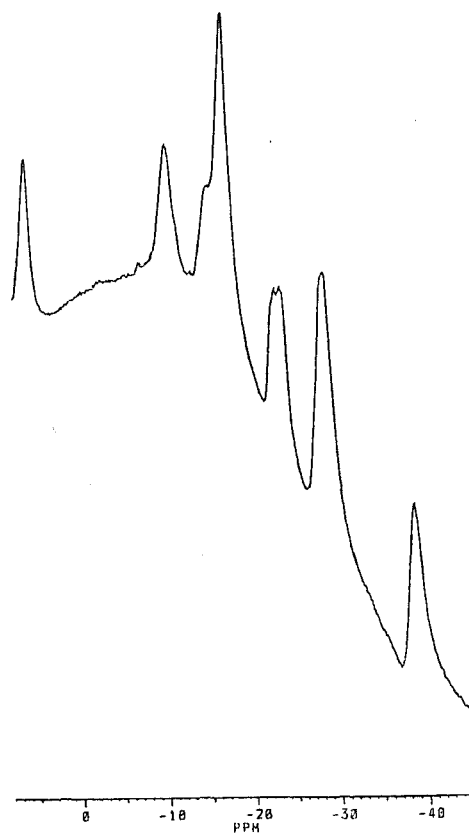
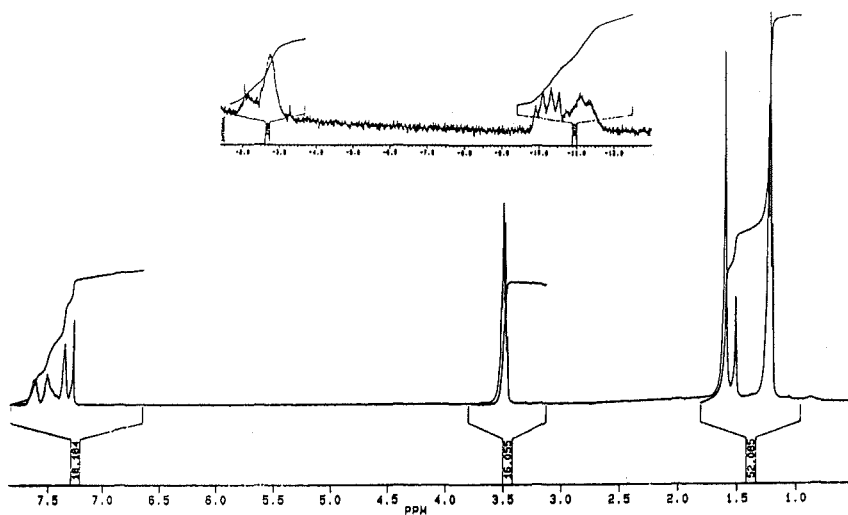
δ (ppm)	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
22.93	s		1P	BC-P(C ₆ H ₅)

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

$\delta(\text{ppm})$	$^1\text{J}(\text{B,H})(\text{Hz})$	Area relativa	Asignación
-38.76	141.1	1B	
-28.59		2B	
-23.49	122.3	1B	
-22.93	91.3	1B	
-17.05	140.5	1B	
-15.37		1B	
-10.33		1B	
6.01	142.4	1B	



VIII. EXPERIMENTAL.



2.2. Cis-[Ru(7-PPh₂-8-Me-C₂B₉H₁₀)₂], cis-[Ru(nMePPh)₂].

a) Se mezclan 100 mg (0.25 mmol) de [NMe₄][nMePPh] y 120 mg (0.25 mmol) de [RuCl₂(DMSO)₄] en 20 ml de etanol desoxigenado y la mezcla se refluje durante 3 horas, bajo nitrógeno. Transcurrido este tiempo precipita un sólido naranja que se filtra. La disolución se enfria a -10°C durante 16 horas precipitando más sólido naranja que se filtra. El sólido se lava con etanol (20 ml) y se deja secar al aire (20 mg, 11%). Este sólido da lugar a dos clases de cristales, unos de color rojo y otros naranjas, por evaporación lenta de una disolución de éste en mezcla de éter etílico-cloroformo (1:1).

b) La reacción llevada a cabo utilizando una relación molar [NMe₄][nMePPh]/[RuCl₂(DMSO)₄] de 2:1 conduce a la obtención del mismo complejo y con el mismo rendimiento que la anterior.

Análisis elemental.

	%C	%H	%N
Calculado para C ₃₀ H ₄₆ B ₁₈ P ₂ Ru	47.00	6.07	
Experimental	47.10	6.12	

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

2931 (pI), ν (C-H); 2564,2551,2544 (mI), ν (B-H); 2101 (pI), ν (B-H-Ru); 1438 (I), 1105 (I); 743,689,520, 506, 493 (I), atribuidas a fosfinas.

Espectro ³¹P{¹H}-RMN (CDCl₃).

δ (ppm)	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
22.93	s		1P	BC-P(C ₆ H ₅) ₂
36.53	s		1P	BC-P(C ₆ H ₅) ₂

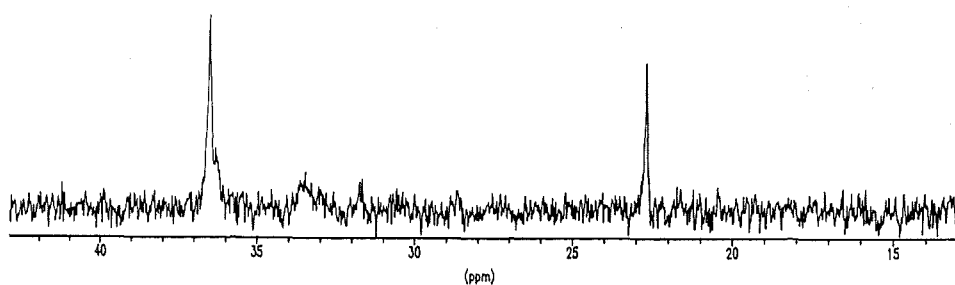
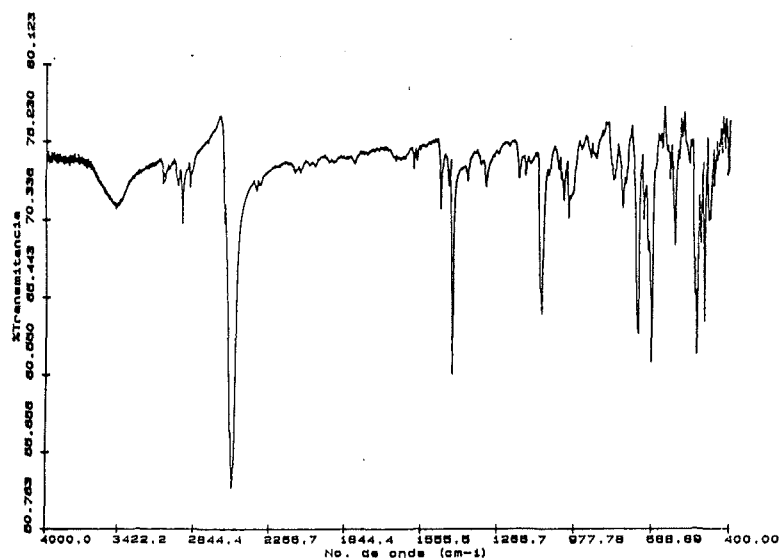
Espectro ¹H-RMN (CDCl₃).

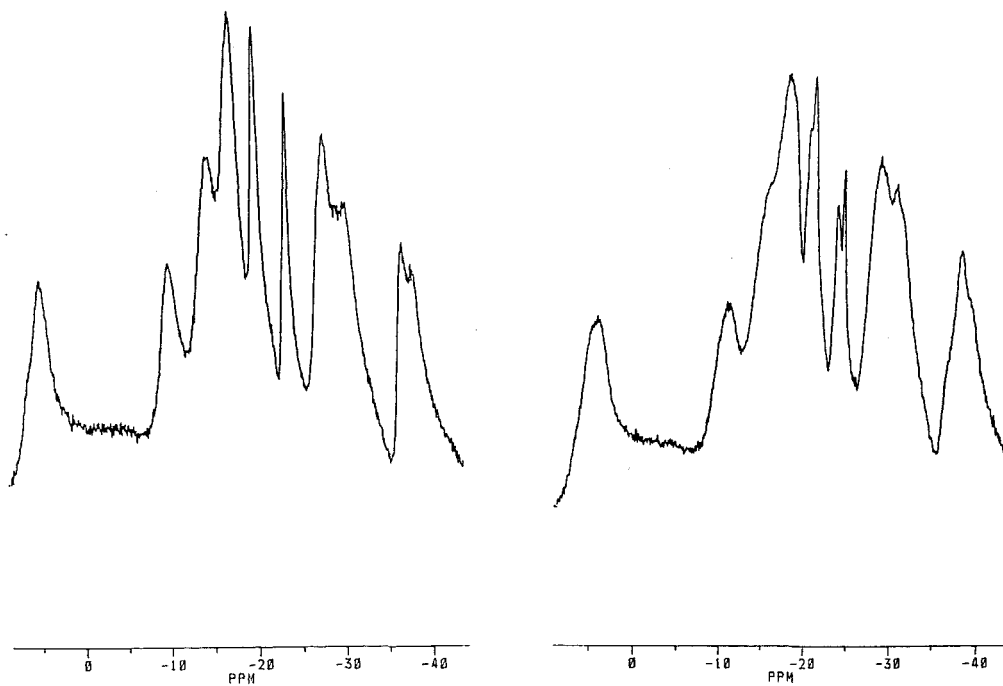
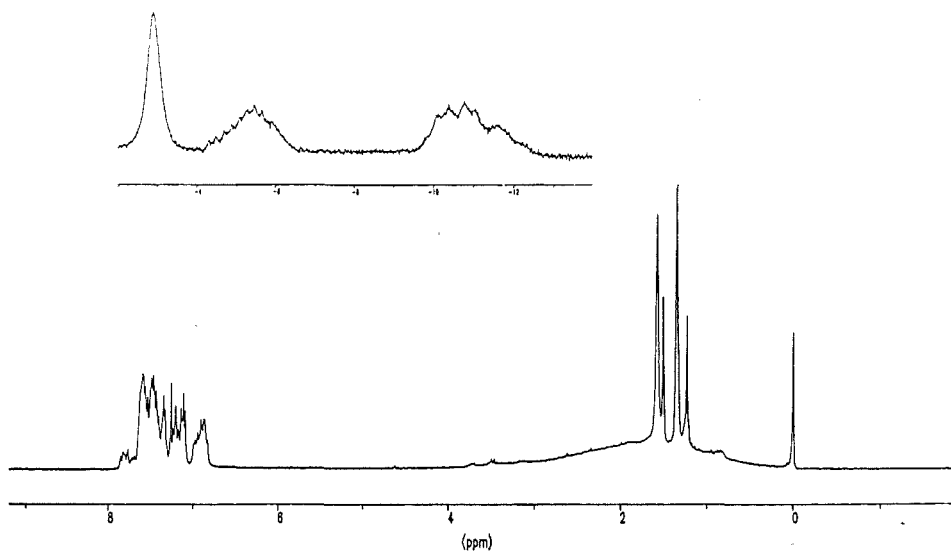
δ (ppm)	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
-11.20	a		1H	B-H-Ru
-10.70	a		1H	B-H-Ru
-10.32	a		1H	B-H-Ru
-5.55	a		1H	B-H-Ru
-2.87	a		2H	B-H-B
1.23	s		3H	BC-CH ₃
1.51	s		3H	BC-CH ₃
7.11-7.60	m		20H	P(C ₆ H ₅)

VIII. EXPERIMENTAL.

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

$\delta(\text{ppm})$	$J(\text{B.H})(\text{Hz})$	Area relativa	Asignación
-38.25		1B	
-37.27		1B	
-30.47		2B	
-28.20		2B	
-23.84	122.4	1B	
-20.26		2B	
-17.51		3B	
-14.70		2B	
-10.31		2B	
4.65		2B	





VIII. EXPERIMENTAL.

2.3. $[\text{RuCl}(\text{7-PPh}_2\text{-8-Me-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)_2]$.

A) Se disuelven 100 mg (0.247 mmol) de $[\text{NMe}_4][\text{nMePPh}]$ junto con 237 mg (0.247 mmol) de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ en 50 ml de etanol perfectamente desgasificado. La mezcla se refluje durante 2 horas bajo nitrógeno. Transcurrido este tiempo, se observa un sólido naranja oscuro en suspensión. La suspensión se enfría a temperatura ambiente y el precipitado se filtra y se lava con 15 ml de etanol. El sólido naranja se deja secar al aire (0.170 g, 70% de rendimiento). La evaporación lenta, bajo nitrógeno, de una disolución del complejo en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/(\text{CH}_3)\text{CO}$ en proporción (1:1), da lugar a monocristales naranjas del mismo.

B) Se disuelven 30 mg (0.125 mmol) de $\text{RuCl}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ en 10 ml de metanol desoxigenado y se refluén durante 5 minutos bajo nitrógeno. La mezcla se enfría a temperatura ambiente en esta atmósfera inerte y se le añaden 66 mg (0.25 mmol) de PPh_3 y 100 mg (0.247 mmol) de $[\text{NMe}_4][\text{nMePPh}]$, mientras se agita. La mezcla se refluje durante 2 horas precipitando un sólido naranja. La suspensión se deja enfriar y el sólido se filtra y se lava con 10 ml de metanol desoxigenado. Se deja secar al aire (45 mg, 18% de rendimiento).

Análisis elemental.

	%C	%H	%N
Calculado para $\text{C}_{51}\text{H}_{53}\text{B}_9\text{P}_3\text{ClRu}$	61.71	5.38	
Experimental	61.62	5.51	

Espectro IR (KBr, bandas observadas en cm^{-1}).

3045(pI), $\nu(\text{arC-H})$; 2985 (pI), $\nu(\text{C-H})$; 2579,2544,2492 (Im), $\nu(\text{B-H})$; 2101 (pI), $\nu(\text{B-H-Ru})$; 1482,1433,1089,744,695,512 (mI), atribuibles a fosfinas.

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

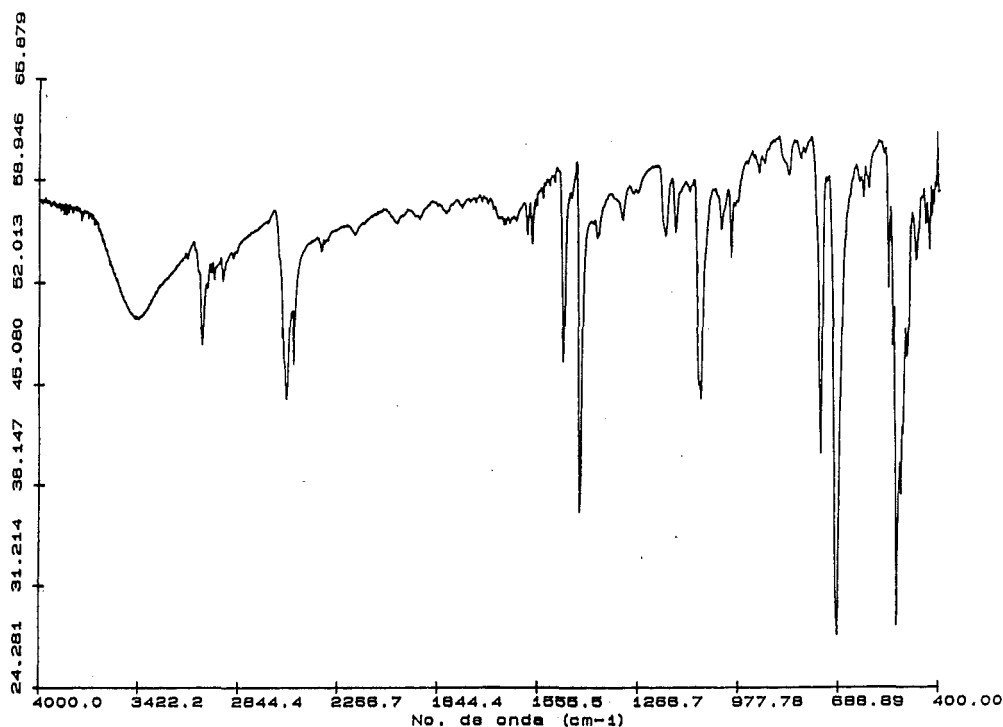
$\delta(\text{ppm})$	M	I(P,P)(Hz)	Area relativa	Asignación
14.34	dd	294/37	1P	BC-P(C_6H_5) ₂
27.34	dd	294/24	1P	P(C_6H_5) ₃
46.17	dd	37/24	1P	P(C_6H_5) ₃

Espectro ^1H -RMN (CDCl_3).

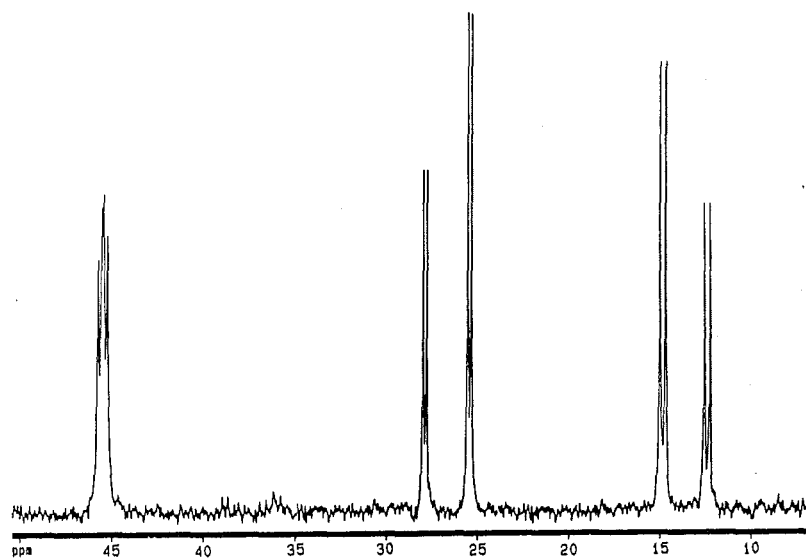
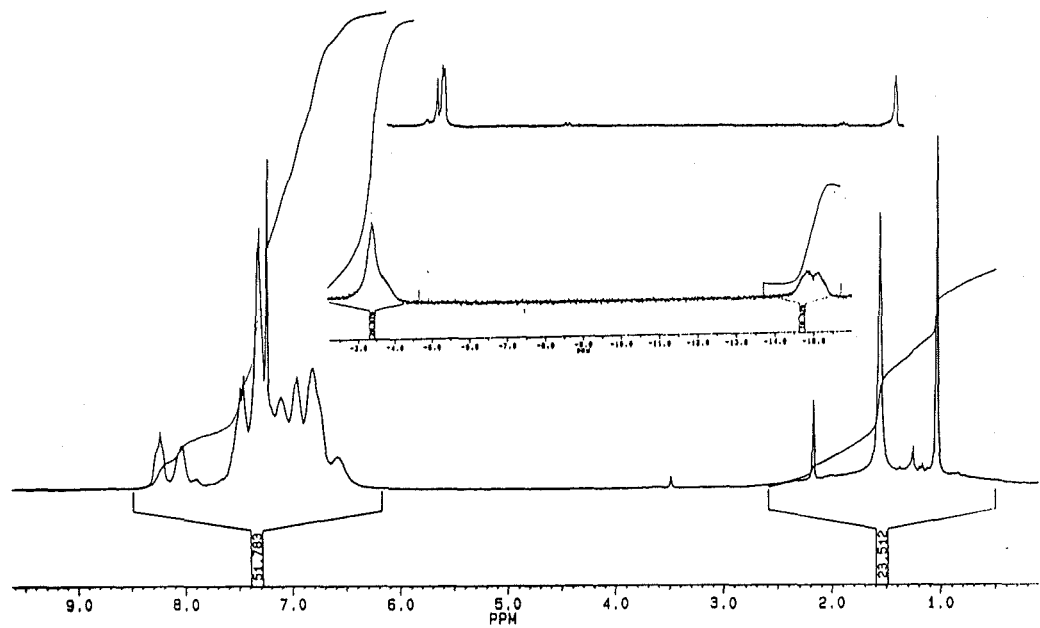
$\delta(\text{ppm})$	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
-14.90	a		1H	B-H-Ru
-3.42	a		1H	B-H-Ru
-3.39	a		1H	B-H-B
1.03	s		3H	BC-CH ₃
6.83-8.24	m		40H	C ₆ H ₅

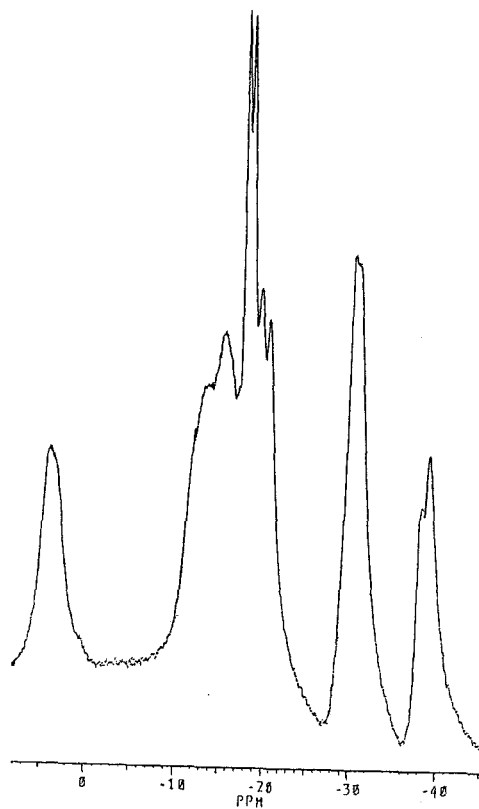
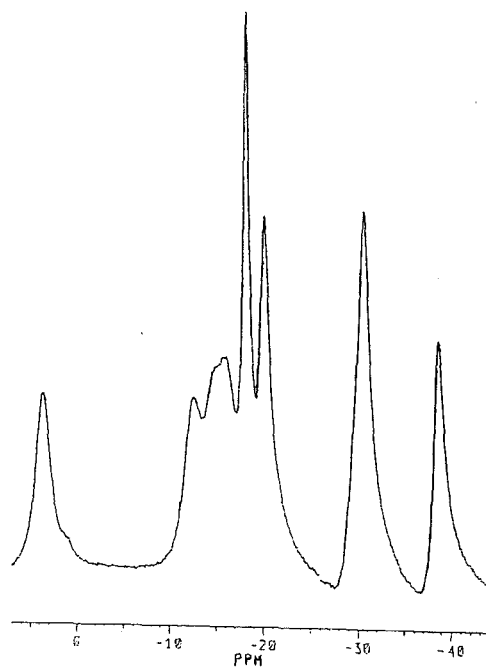
Espectro ^{11}B -RMN (CDCl_3).

$\delta(\text{ppm})$	$^1\text{J}(\text{B,H})(\text{Hz})$	Area relativa	Asignación
-38.94		1B	
-31.01		2B	
-20.47		1B	
-18.47	83.0	1B	
-16.31	133.7	2B	
-12.87		1B	
3.37		1B	



VIII. EXPERIMENTAL.





VIII. EXPERIMENTAL.

2.4. $[\text{RuCl}(\text{7-PPh}_2\text{-8-Me-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(\text{EtOH})(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{EtOH})(\text{PPh}_3)_2]$.

El complejo $[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)_2]$ se disuelve en una mezcla de cloroformo/etanol/acetona (0.5:0.5:1). Después de 15 días y tras una evaporación lenta se obtuvieron cristales rojos apropiados para su estudio por difracción de rayos-X.

Análisis elemental.

	%C	%H	%N
Calculado para $\text{C}_{35}\text{H}_{44}\text{B}_9\text{OP}_2\text{ClRu}$	54.49	5.88	
Experimental	54.50	5.90	

Espectro IR (KBr, bandas observadas en cm^{-1}).

3045(pI), $\nu(\text{arC-H})$; 2985 (pI), $\nu(\text{C-H})$; 2551,2530 (mI), $\nu(\text{B-H})$; 2101 (pI), $\nu(\text{B-H-Ru})$; 1482,1433,1089,744,695,512 (mI), atribuibles a fosfinas.

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

$\delta(\text{ppm})$	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
-15.01	a		1H	B-H-Ru
-3.14	a		1H	B-H-B
-1.06	a		1H	B-H-Ru
1.19	s		3H	BC-CH ₃
6.74-8.14	m		25H	PC ₆ H ₅

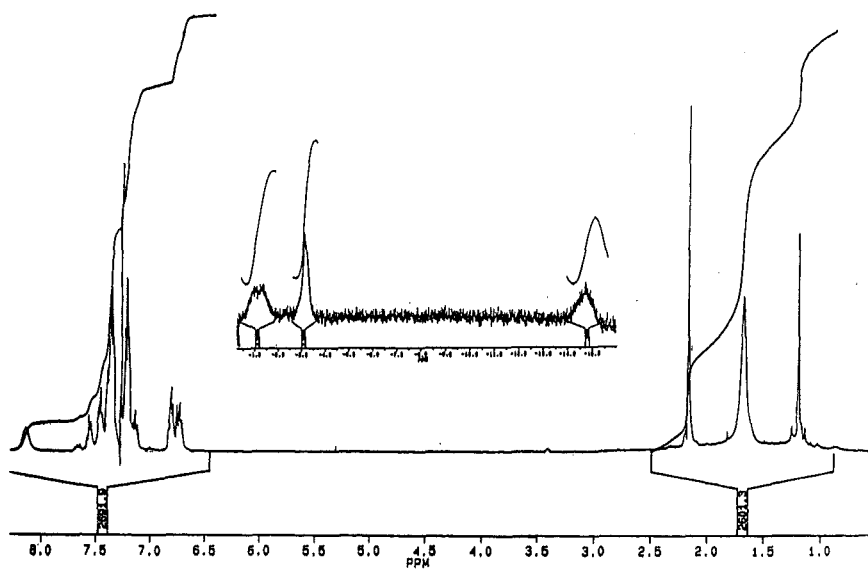
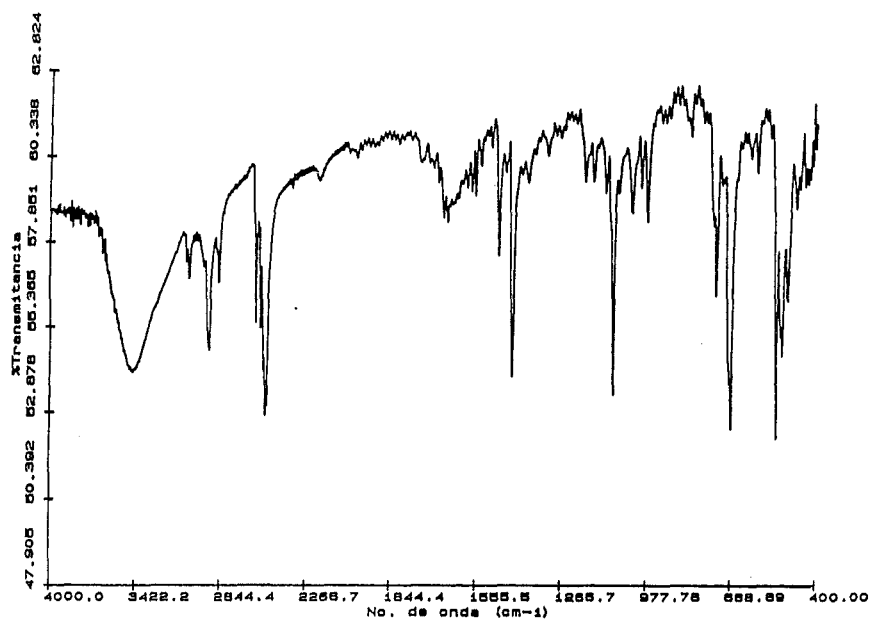
Espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$ (CDCl_3).

$\delta(\text{ppm})$	M	J(P,P)(Hz)	Area relativa	Asignación
36.40	d	42	1P	P(C ₆ H ₅)
68.08	d	42	1P	P(C ₆ H ₅)

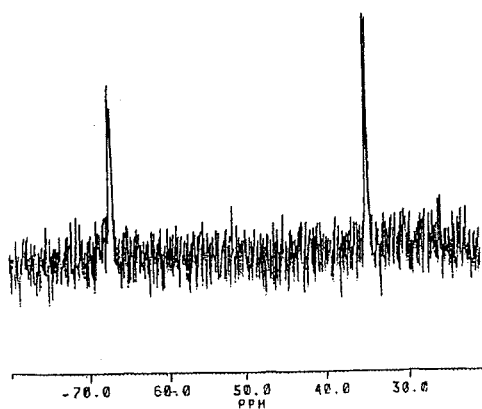
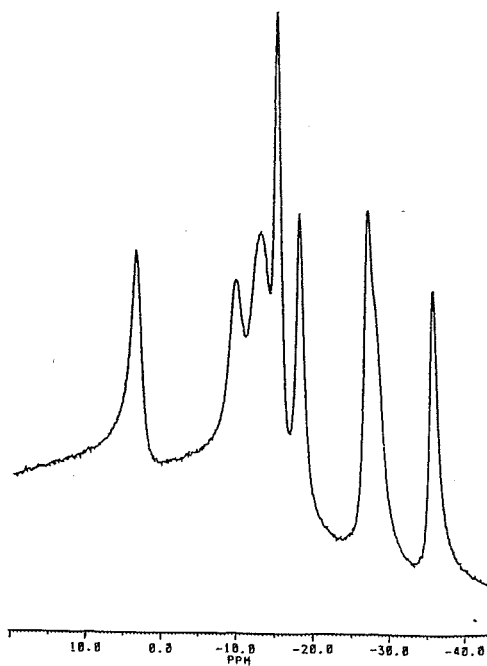
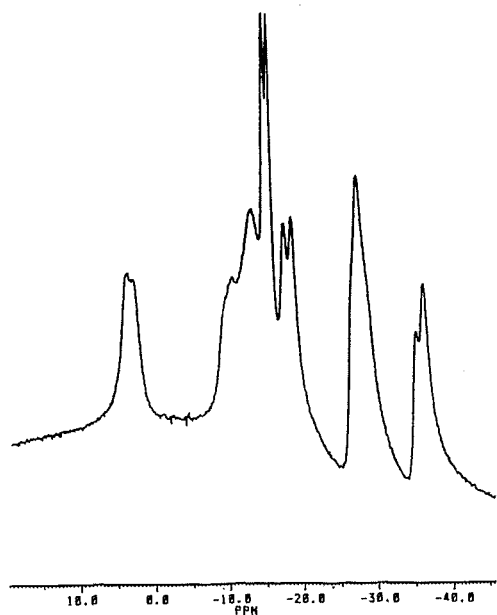
Espectro $^{11}\text{B-RMN}$ (CDCl_3).

$\delta(\text{ppm})$	$^1\text{J(B,H)}(\text{Hz})$	Area relativa	Asignación
-36.04	136.0	1B	
-27.39		2B	
-18.62	122.0	1B	
-15.85	84.2	1B	
-13.69		2B	
-10.39		1B	
2.95		1B	

VIII. EXPERIMENTAL



VIII. EXPERIMENTAL.



2.5. $[\text{RuCl}(\text{7-PPh}_2\text{-8-Me-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(\text{PPh}_3)(\text{tht})]$, $[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)(\text{tht})]$.

Se disuelven 50 mg (0.05 mmol) de $[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)_2]$ en 2 ml de cloroformo y se le añaden 5 mg (0.05 mmol) de tetrahidrotiofeno. La mezcla se agita durante 10 días a temperatura ambiente. El disolvente se elimina hasta sequedad y el residuo se recristaliza en diclorometano y acetona obteniendo un sólido rojo cristalino (15 mg, 35% de rendimiento).

Análisis elemental.

	%C	%H	%S
Calculado para $\text{C}_{37}\text{H}_{46}\text{B}_9\text{P}_2\text{SClRu}$	54.31	5.63	3.91
Experimental	55.01	5.70	3.65

Espectro IR (KBr, bandas observadas en cm^{-1}).

3050 (pI), $\nu(\text{arC-H})$; 2966,2924 (pI), $\nu(\text{C-H})$; 2572,2544 (Im), $\nu(\text{B-H})$; 2031 (pI), $\nu(\text{B-H}\rightarrow\text{Ru})$; 1482,1433,1257,1089,1025,800,744,695,519 (mI), atribuibles a fosfinas.

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

$\delta(\text{ppm})$	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
-15.20	m		1H	B-H \rightarrow Ru
-3.50	a		1H	B-H-B
-2.40	da		1H	B-H \rightarrow Ru
1.29	s		3H	BC-CH ₃
1.88	m		4H	CH ₂
2.61	m		4H	CH ₂
6.57-8.08	m		25H	PC ₆ H ₅

Espectro $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}\text{-RMN}$ (CDCl_3).

$\delta(\text{ppm})$	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
-15.20	s		1H	B-H \rightarrow Ru
-3.50	s		1H	B-H-B
-2.40	a		1H	B-H \rightarrow Ru
1.29	s		3H	BC-CH ₃
1.88	m		4H	CH ₂
2.61	m		4H	CH ₂
6.57-8.08	m		25H	C ₆ H ₅

VIII. EXPERIMENTAL.

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

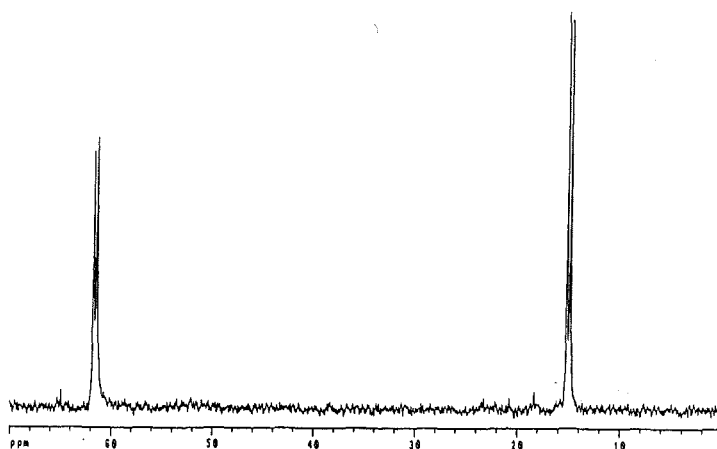
$\delta(\text{ppm})$	M	$J(\text{P.P})(\text{Hz})$	Area relativa	Asignación
15.03	d	39	1P	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)$
61.63	d	39	1P	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)$

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

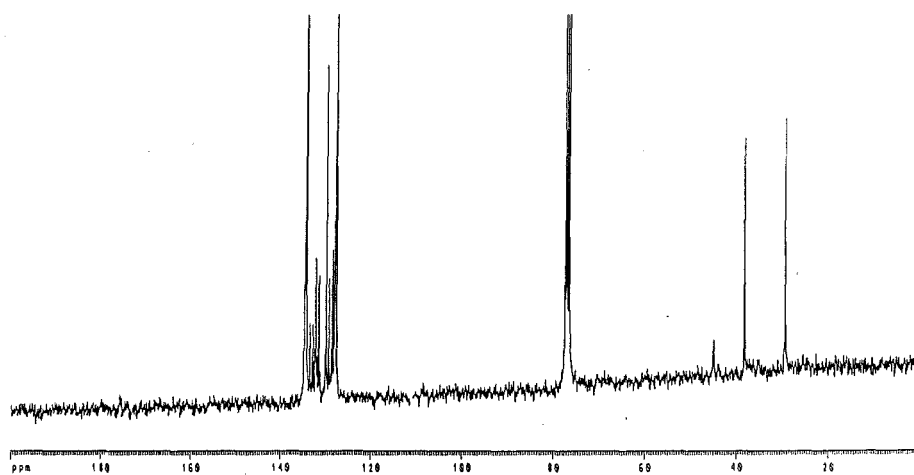
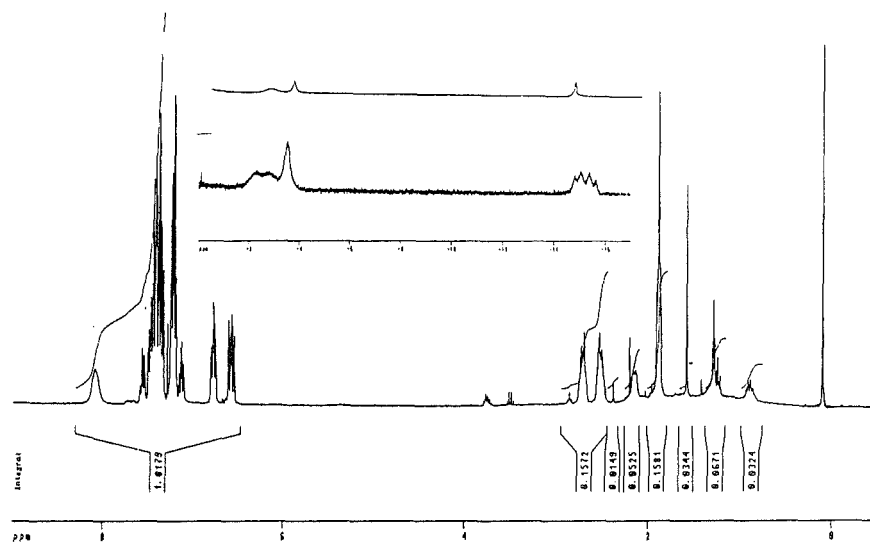
$\delta(\text{ppm})$	$^1J(\text{B.H})(\text{Hz})$	Area relativa	Asignación
-36.40	144.0	1B	
-29.20		2B	
-19.70		1B	
-17.90	95.0	1B	
-15.63		2B	
-4.50		1B	
6.20		1B	

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

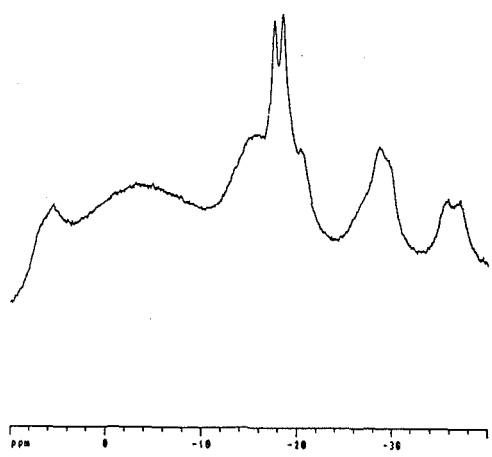
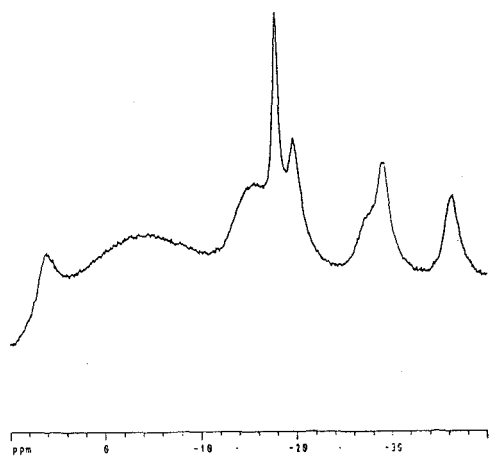
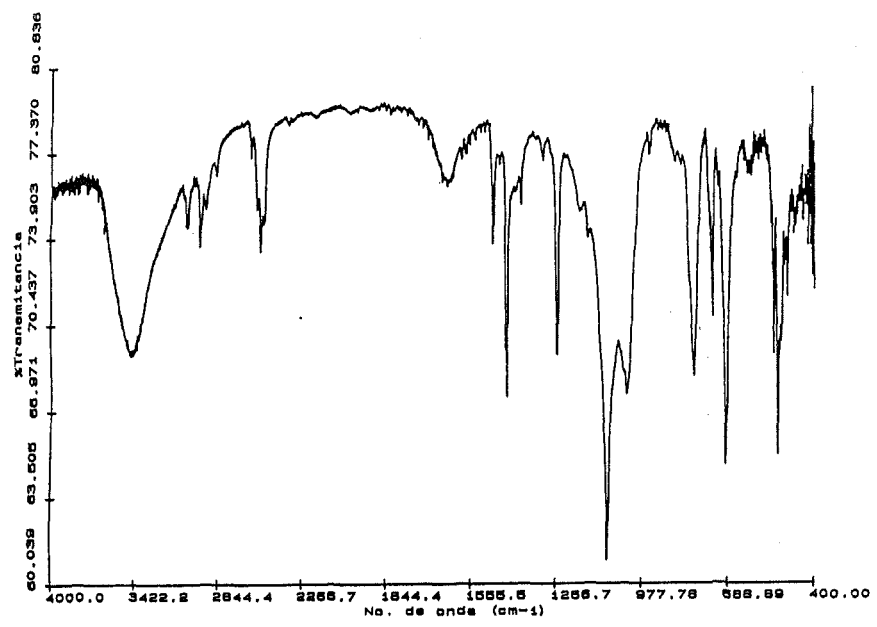
$\delta(\text{ppm})$	M	$J(\text{C.P})(\text{Hz})$	Asignación
29.5	s		BC-CH_3
38.7	s		CH_2
46.3	s		SCH_2
126.6-138.5	m		C_6H_5



VIII. EXPERIMENTAL



VIII. EXPERIMENTAL. _____



2.6. $[\text{RuCl}(\text{7-PPh}_2\text{-8-Me-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$, $[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$.

Se disuelven 40 mg (0.04 mmol) de $[\text{RuCl}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)_2]$ en 10 ml de cloroformo. La disolución se burbujea con una corriente de monóxido de carbono hasta que pasa de color naranja a amarillo pálido. La disolución se trata con éter etílico (10 ml) y hexano (10 ml) precipitando un sólido amarillo que se filtra y lava con hexano (10 ml) dejándose secar al aire (15 mg, 50% de rendimiento).

Análisis elemental

	%C	%H	%N
Calculado para $\text{C}_{33}\text{H}_{48}\text{B}_9\text{OP}_2\text{ClRu}$	53.11	5.09	
Experimental	54.05	5.15	

Espectro IR (KBr, bandas observadas en cm^{-1}).

3057(pI), $\nu(\text{arC-H})$; 2966,2853 (pI), $\nu(\text{C-H})$; 2551,2516 (Im), $\nu(\text{B-H})$; 2031 (mI), $\nu(\text{C-O})$; 1482,1433,1096,744,695,519 (Im), atribuibles a fosfinas.

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

$\delta(\text{ppm})$	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
-15.01	a		1H	B-H-Ru
-3.25	a		1H	B-H-B
-6.05	a		1H	B-H-Ru
1.27	s		3H	BC-CH ₃
7.27-7.94	m		25H	C ₆ H ₅

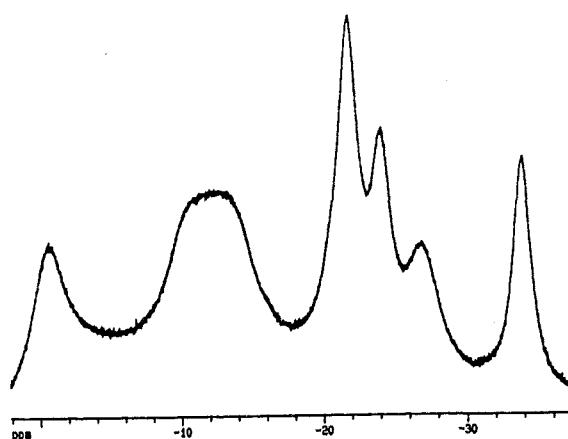
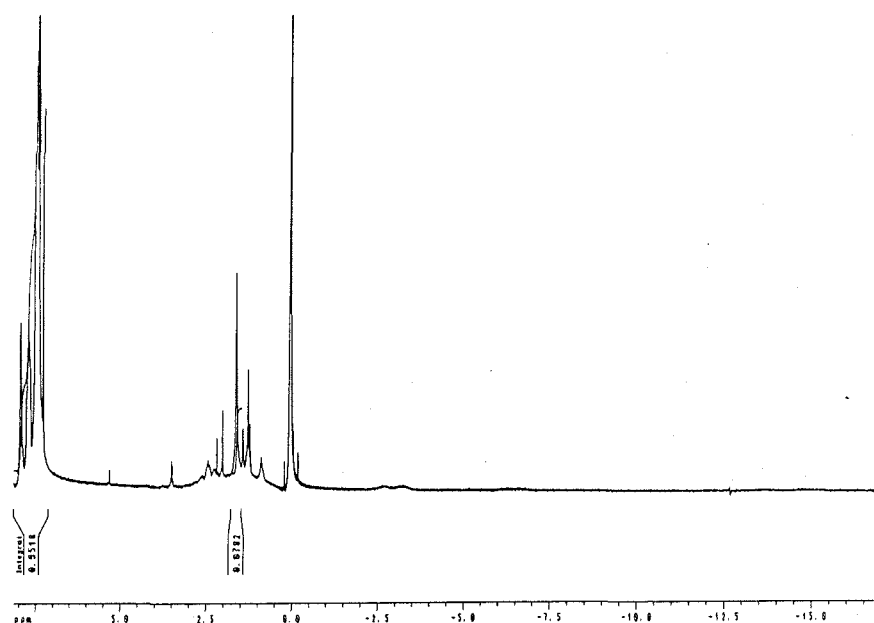
Espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (CDCl_3).

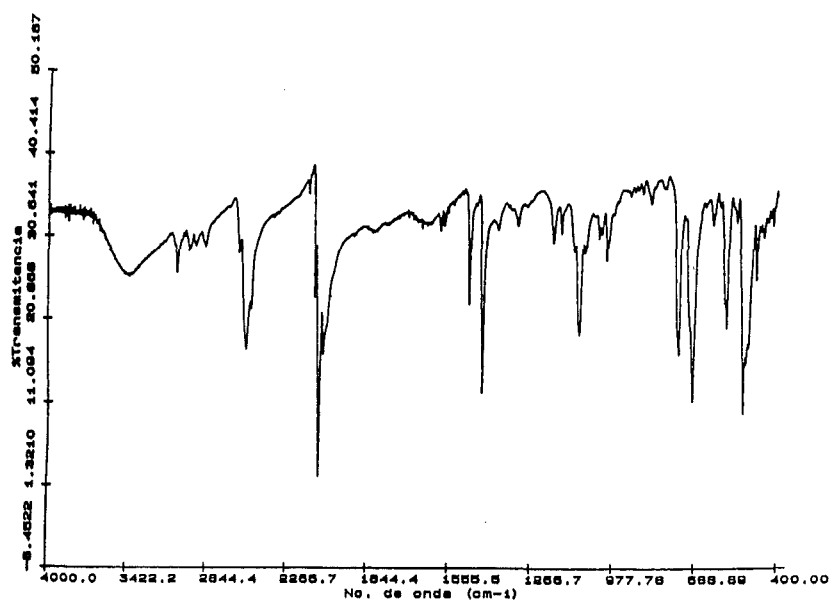
$\delta(\text{ppm})$	M	J(P,P)(Hz)	Area relativa	Asignación
-7.48	d	236	1P	P(C ₆ H ₅)
24.28	d	236	1P	P(C ₆ H ₅)

Espectro $^{11}\text{B}\{^{11}\text{H}\}$ -RMN (CDCl_3).

$\delta(\text{ppm})$	$^1\text{J}(\text{B,H})(\text{Hz})$	Area relativa	Asignación
-33.80		1B	
-26.89		1B	
-24.07		1B	
-21.79		2B	
-12.27		3B	
-0.59		1B	

VIII. EXPERIMENTAL.





VIII. EXPERIMENTAL.

2.7. $[\text{RuCl}(\text{7-PPh}_2\text{-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{RuCl}(\text{nHPPh})(\text{PPh}_3)_2]$.

Se disuelven 75 mg (0.191 mmol) de $[\text{NMe}_4][\text{nHPPh}]$ y 183 mg (0.191 mmol) de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ en 20 ml de etanol perfectamente desgasificado. La mezcla se refluje durante 2 horas, bajo nitrógeno, precipitando un sólido naranja oscuro. Se enfría a temperatura ambiente y el precipitado se filtra y se lava con tres porciones de 5 ml de etanol. El sólido naranja se deja secar al aire (156 mg, 83% de rendimiento).

Análisis elemental.

	%C	%H	%N
Calculado para $\text{C}_{50}\text{H}_{51}\text{B}_9\text{P}_3\text{ClRu}$	61.36	5.25	
Experimental	60.66	5.05	

Espectro IR (KBr, bandas observadas en cm^{-1}).

3050 (pI), $\nu(\text{arC-H})$; 2614,2572,2523 (Im), $\nu(\text{B-H})$; 2178,1960 (pI), $\nu(\text{B-H-Ru})$; 1482,1433,1089,737,695,519 (mI), atribuibles a fosfinas.

Espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (CD_2Cl_2).

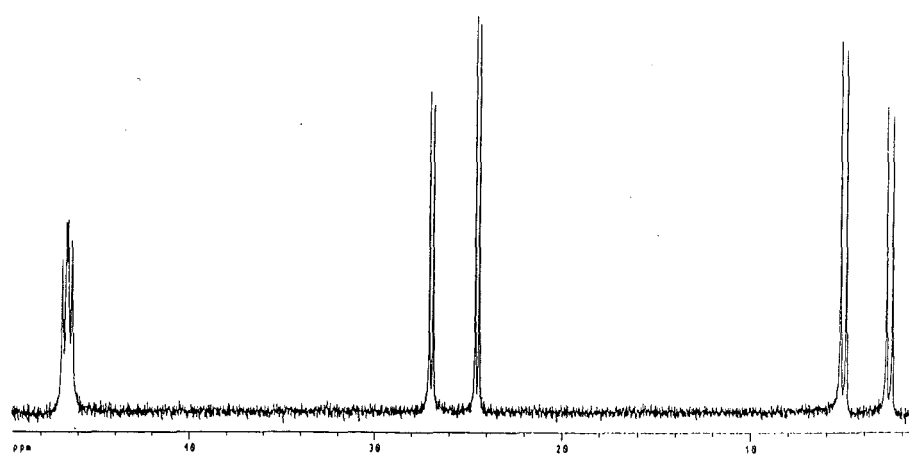
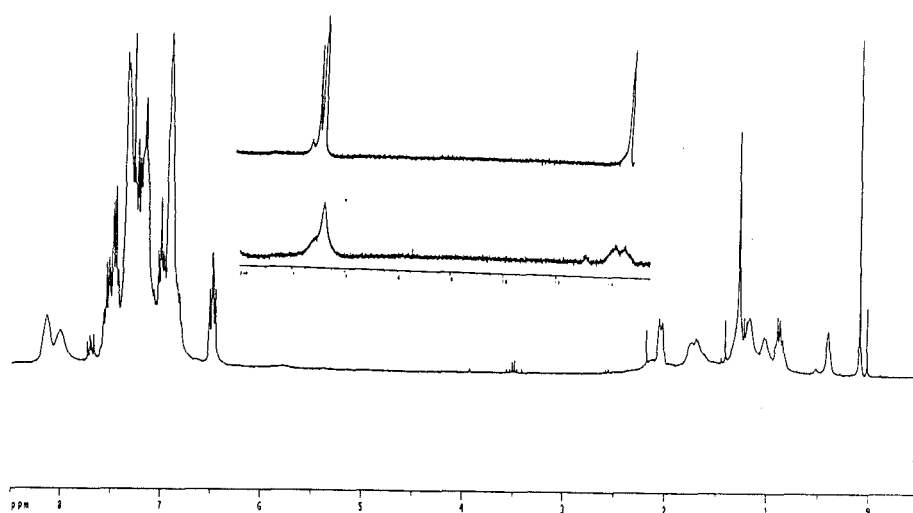
$\delta(\text{ppm})$	M	$\text{J(P,P)}(\text{Hz})$	Area relativa	Asignación
4.50	dd	297/38	1P	BC- $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$
26.25	dd	297/25	1P	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$
47.62	dd	38/25	1P	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

Espectro $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN (CDCl_3).

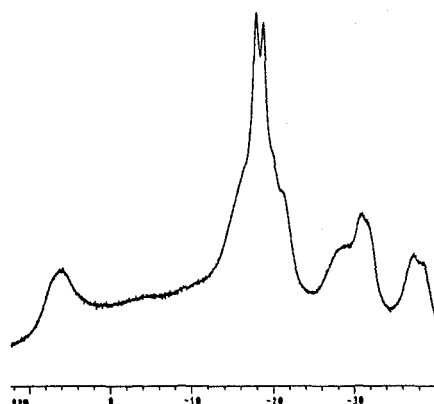
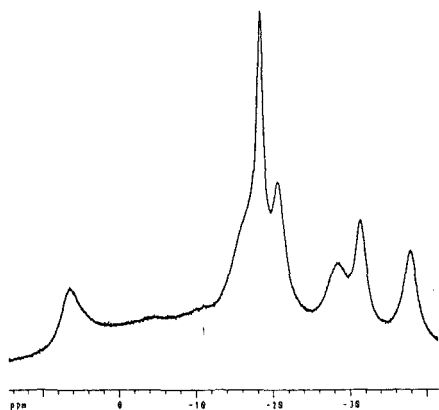
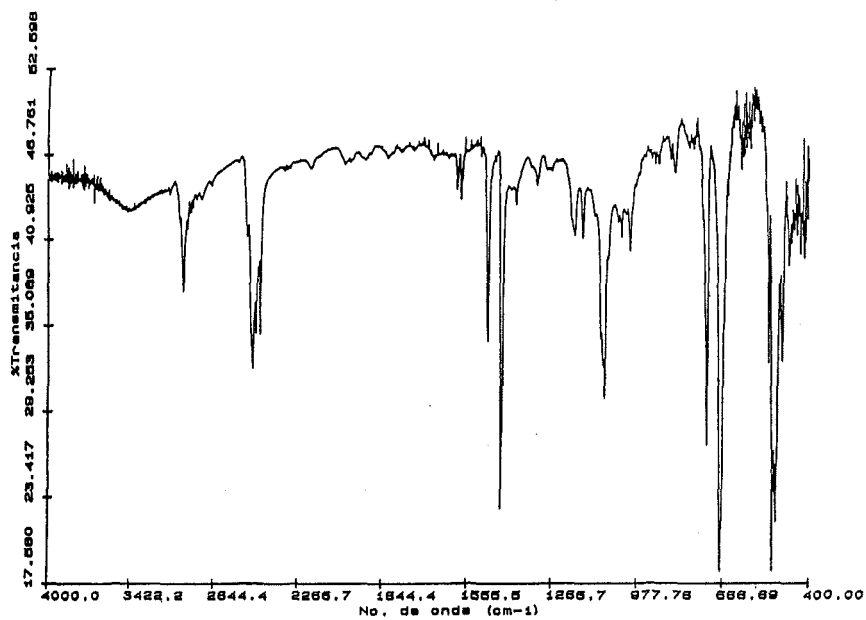
$\delta(\text{ppm})$	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
-14.90	s		1H	B-H-Ru
-3.61	s		1H	B-H-B
-3.50	d	38.0	1H	B-H-Ru
2.04	sa		1H	BC-H
6.42-8.12	m		40H	C_6H_5

Espectro ^{11}B -RMN (CD_2Cl_2).

$\delta(\text{ppm})$	$^1\text{J(B,H)}(\text{Hz})$	Area relativa	Asignación
-36.67		1B	
-30.32		1B	
-27.38		1B	
-19.19		2B	
-17.57	86.0	1B	
-16.50		2B	
5.67		1B	



VIII. EXPERIMENTAL.



2.8. $[\text{RuCl}(\text{7-PPH}_2\text{-8-Ph-C}_2\text{B}_3\text{H}_{10})(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{RuCl}(\text{nPhPPH})(\text{PPh}_3)_2]$.

Se disuelven 100 mg (0.157 mmol) de $[\text{NBu}_4][\text{nPhPPH}]$ y 150 mg (0.157 mmol) de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ en 20 ml de etanol perfectamente desgasificado. La mezcla se refluje durante 3.5 horas bajo nitrógeno. Pasado este tiempo se observa un sólido naranja oscuro en suspensión. El precipitado se filtra y se lava con tres porciones de 5 ml de etanol y se deja secar al aire (123 mg, 74% de rendimiento).

Análisis elemental.

	%C	%H	%N
Calculado para $\text{C}_{56}\text{H}_{55}\text{B}_9\text{P}_3\text{ClRu}$	63.77	5.26	
Experimental	63.61	4.82	

Espectro IR (KBr, bandas observadas en cm^{-1}).

3057(pI), $\nu(\text{arC-H})$; 2572,2530 (Im), $\nu(\text{B-H})$; 1982 (pI), $\nu(\text{B-H}\rightarrow\text{Ru})$; 1482,1433,1089,744,695,519,498 (mI), atribuibles a fosfinas.

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

$\delta(\text{ppm})$	M	$\text{J(P,P)}(\text{Hz})$	Area relativa	Asignación
15.20	dd	293/36	1P	
24.62	dd	293/25	1P	
44.93	dd	36/25	1P	

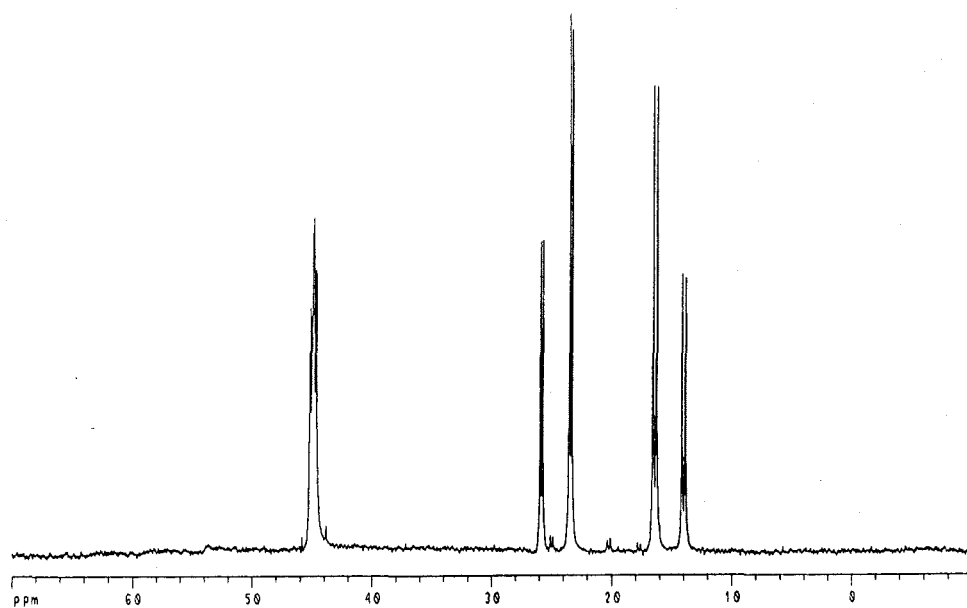
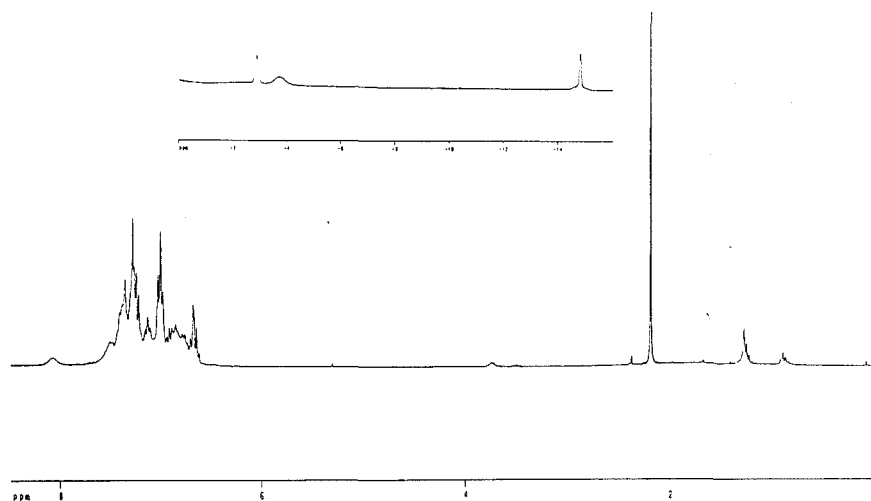
Espectro ^1H -RMN (CDCl_3).

$\delta(\text{ppm})$	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
-14.80	sa		1H	B-H-Ru
-3.71	a		1H	B-H-Ru
-2.90	sa		1H	B-H-B
6.62-8.10	m		45H	C_6H_5

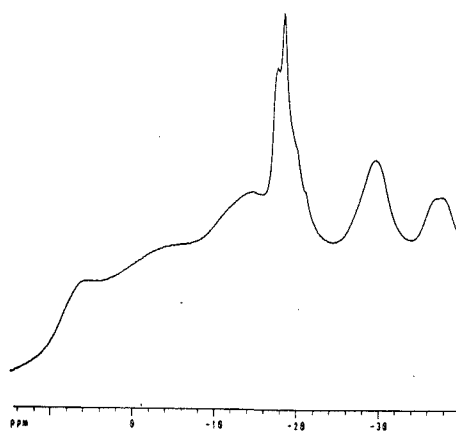
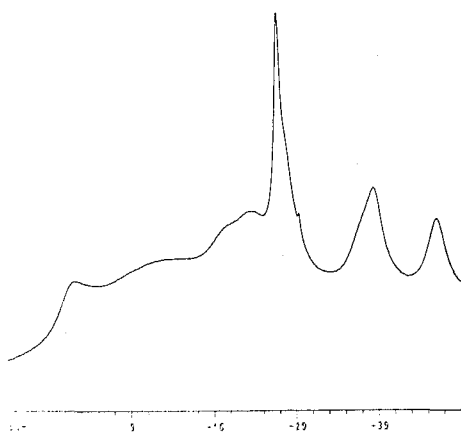
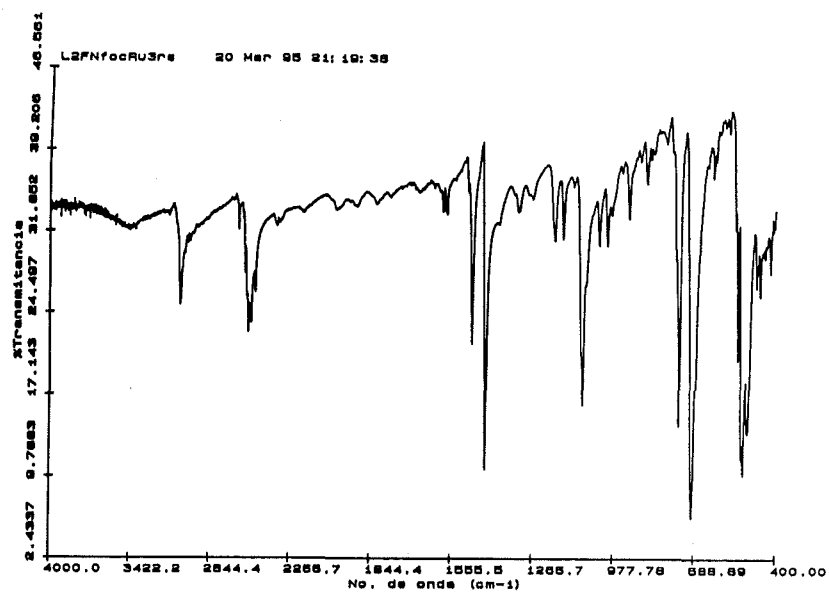
Espectro $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN (CDCl_3).

$\delta(\text{ppm})$	$^1\text{J(B,H)}(\text{Hz})$	Area relativa	Asignación
-37.00		1B	
-29.20		2B	
-17.40		2B	
-14.28		3B	
7.15		1B	

VIII. EXPERIMENTAL.



VIII. EXPERIMENTAL



VIII. EXPERIMENTAL.

2.9. $[\text{RuCl}(7\text{-PEt}_2\text{-8-Me-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{RuCl}(\text{nMePEt})(\text{PPh}_3)_2]$.

Se disuelven 75 mg (0.157 mmol) de $[\text{NBu}_4][\text{nMePEt}]$ y 150 mg (0.157 mmol) de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ en 15 ml de etanol perfectamente desgasificado. La mezcla se refluye durante 3 horas formandose una disolución de color naranja. La disolución se concentra hasta 5 ml y se enfría a 0°C precipitando un sólido rojo oscuro. El precipitado se filtra y se recrystaliza en clororformo/heptano (1:1) (60 mg, 43% de rendimiento).

Análisis elemental.

	%C	%H	%N
Calculado para $\text{C}_{43}\text{H}_{53}\text{B}_9\text{P}_3\text{ClRu}$	57.60	5.96	
Experimental	56.98	5.83	

Espectro IR (KBr, bandas observadas en cm^{-1}).

3050 (pI), $\nu(\text{arC-H})$; 2962,2930 (pI), $\nu(\text{C-H})$; 2572 (Im), $\nu(\text{B-H})$; 1481,1433,1088,744,704,520 (mI), atribuibles a fosfinas.

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

$\delta(\text{ppm})$	M	J(P,P)(Hz)	Area relativa	Asignación
16.56	dd	295/34	1P	BC-P(C_6H_5) ₂
23.98	dd	295/26	1P	P(C_6H_5) ₃
53.28	dd	34/26	1P	P(C_6H_5) ₃

Espectro $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN (CDCl_3).

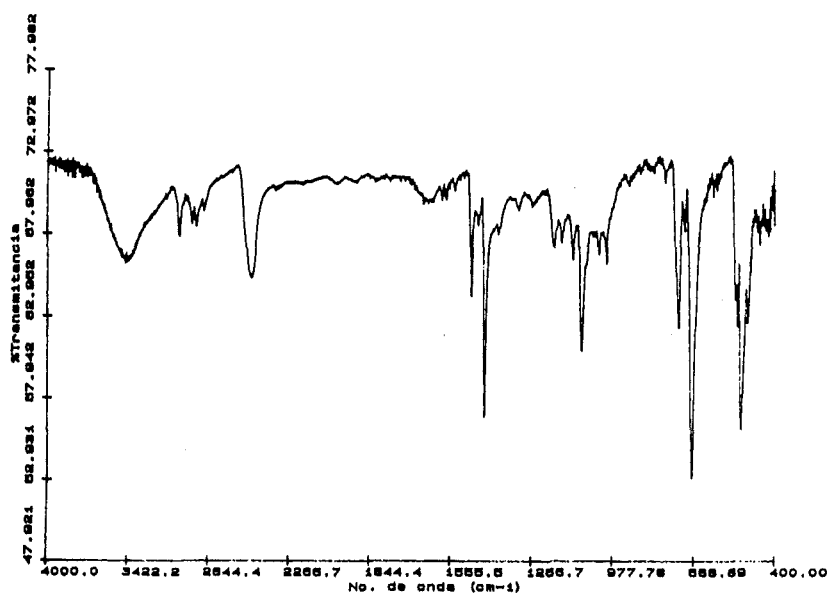
$\delta(\text{ppm})$	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
-15.20	sa		1H	B-H-Ru
-4.05	d		1H	B-H-Ru
-3.11	s		1H	B-H-B
0.73	m		3H	CH_2CH_3
1.08	m		3H	$\text{CH}_2\text{-CH}_3$
1.28	s		3H	BC- CH_3
2.46	m		4H	CH_2CH_3
7.00-7.58	m		30H	PC_6H_5

Espectro $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN (CDCl_3).

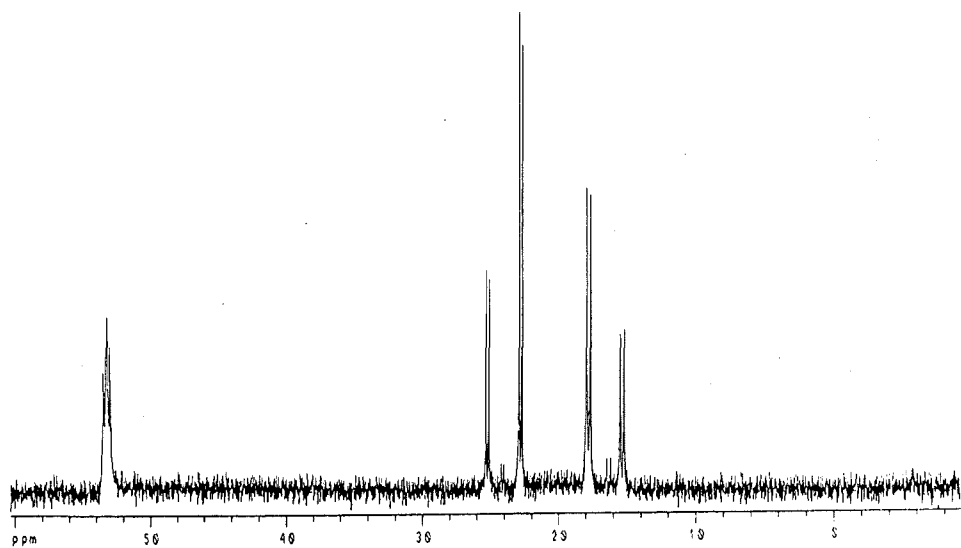
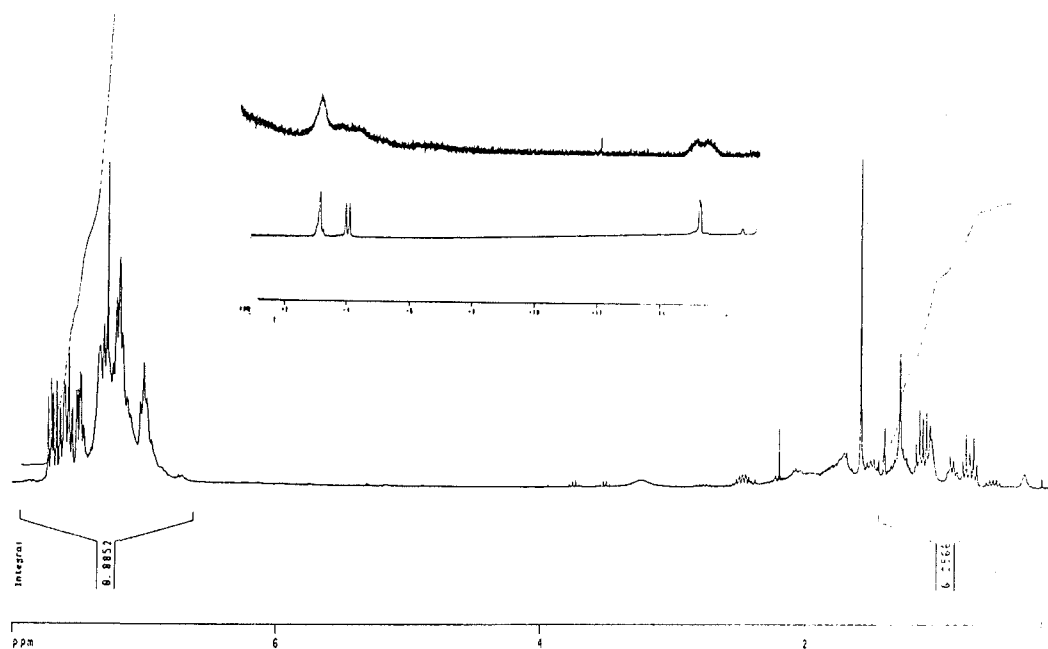
$\delta(\text{ppm})$	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
-15.20	a		1H	B-H-Ru
-4.05	a		1H	B-H-Ru
-3.11	a		1H	B-H-B
0.73	m		3H	CH_2CH_3
1.08	m		3H	$\text{CH}_2\text{-CH}_3$
1.28	s		3H	BC- CH_3
2.46	m		4H	CH_2CH_3
7.00-7.58	m		30H	PC_6H_5

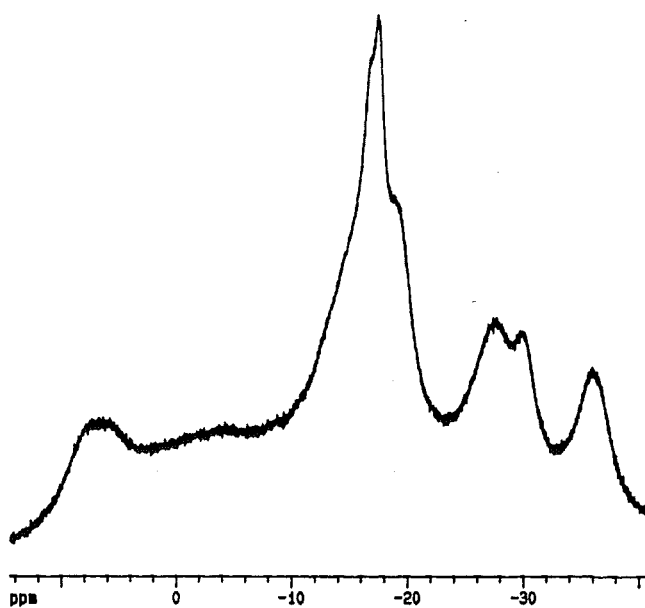
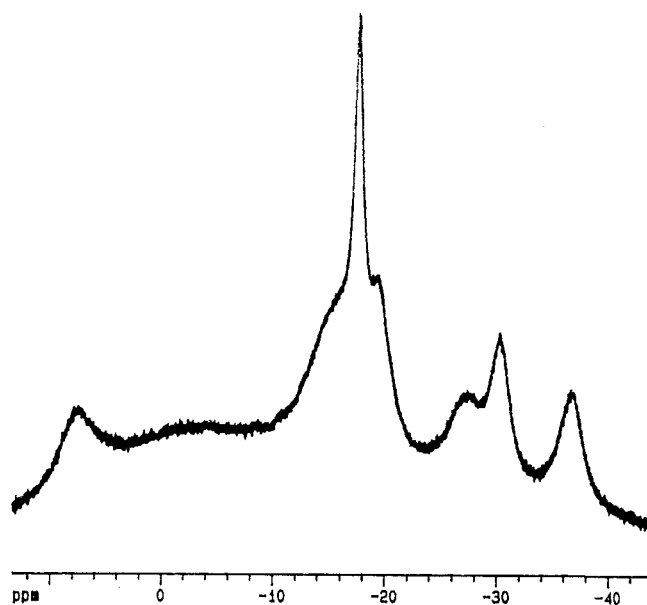
Espectro $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN (CDCl_3).

$\delta(\text{ppm})$	$^1\text{J(B,H)}(\text{Hz})$	Area relativa	Asignación
-37.40		1B	
-32.80		2B	
-25.20		1B	
-19.70		1B	
-15.20		2B	
-10.70		1B	
3.60		1B	



VIII. EXPERIMENTAL.





VIII. EXPERIMENTAL.

2.10. $[\text{RuH}(7\text{-PPh}_2\text{-8-Me-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{RuH}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)_2]$.

En 15 ml de etanol desoxigenado se disuelven 35 mg (0.086 mmol) de $[\text{NMe}_4][\text{nMePPh}]$ y 82 mg (0.086 mmol) de $[\text{RuH}(\text{AcO})(\text{PPh}_3)_3]$. La mezcla se refluje durante 30 minutos, bajo atmósfera inerte, precipitando un sólido amarillo pálido. El sólido se filtra en caliente y se lava con tres porciones de 5 ml de etanol. Se deja secar al aire (31 mg, 37% de rendimiento).

Análisis elemental.

	%C	%H	%N
Calculado para $\text{C}_{51}\text{H}_{54}\text{B}_9\text{P}_3\text{Ru}$	63.92	5.68	
Experimental	63.11	5.86	

Espectro IR (KBr, bandas observadas en cm^{-1}).

3045(pI), $\nu(\text{arC-H})$; 2551,2530,2502 (mI), $\nu(\text{B-H})$; 1996 (pI), $\nu(\text{B-H-Ru})$; 1482,1433,1089,744,695,512 (mI), atribuibles a fosfinas.

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

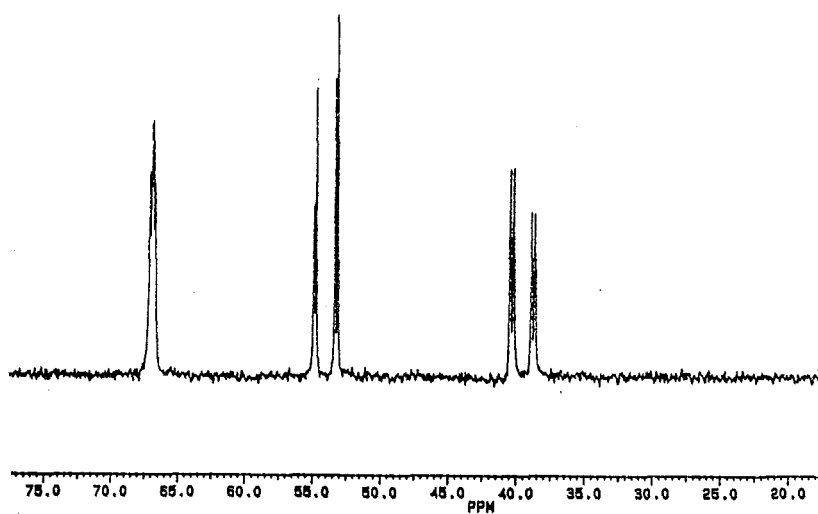
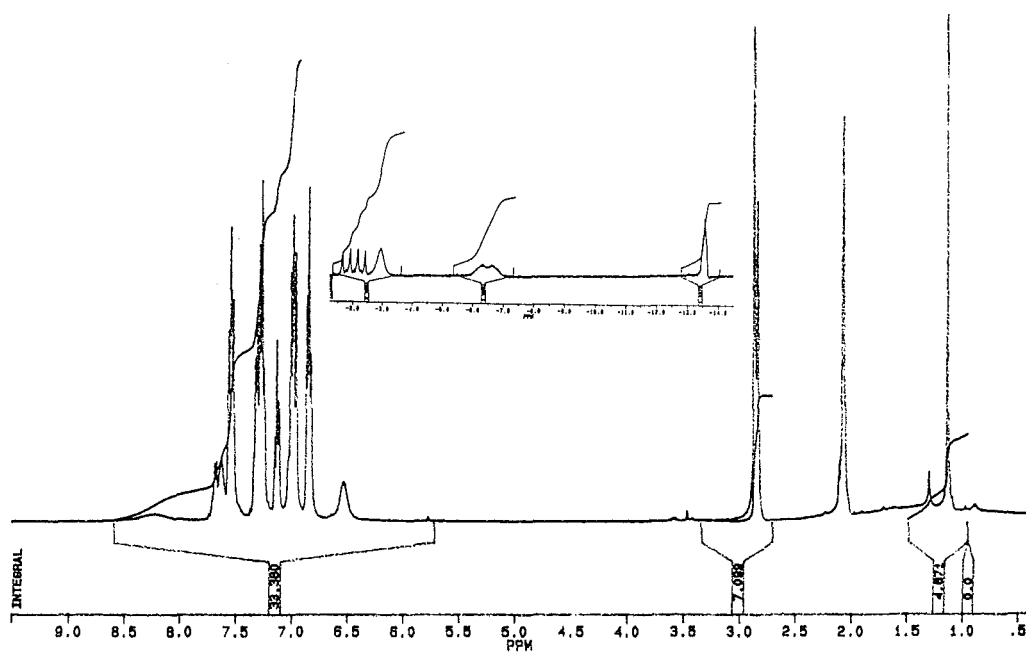
$\delta(\text{ppm})$	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
-13.56	a		1H	Ru-H
-6.41	da		1H	B-H-Ru
-2.86	a		1H	B-H-B
-2.03	tp	108	1H	B-H-Ru
1.13	s		3H	BC-CH ₃
6.52-8.25	m		40H	PC ₆ H ₅

Espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$ (CD_3COCD_3).

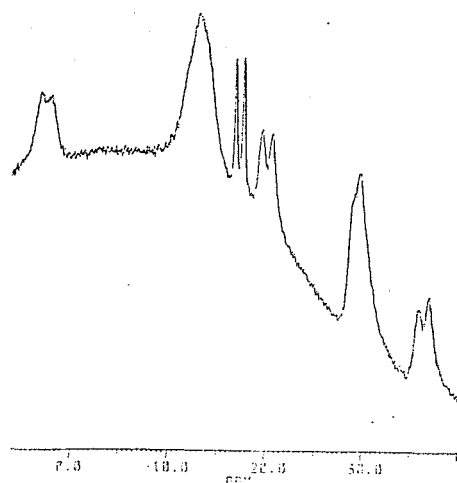
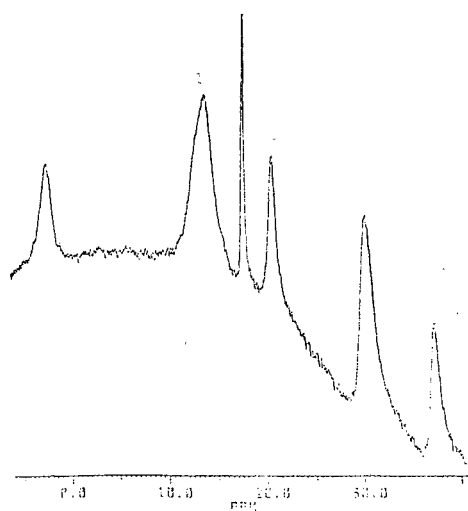
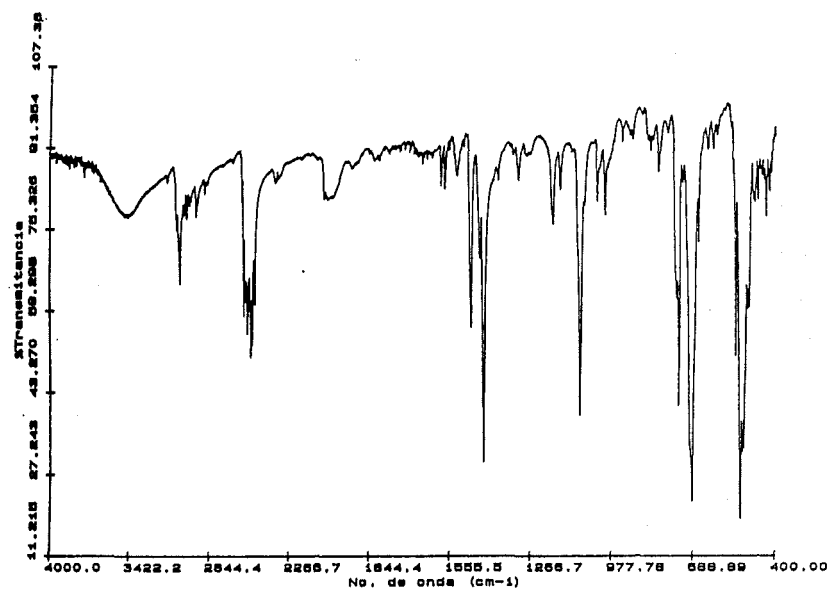
$\delta(\text{ppm})$	M	J(P,P) (Hz)	Area relativa	Asignación
39.49	dd	250/39	1P	BC-P(C ₆ H ₅) ₂
53.98	dd	250/26	1P	P(C ₆ H ₅) ₃
66.87	dd	39/26	1P	P(C ₆ H ₅) ₃

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

$\delta(\text{ppm})$	$^1\text{J(B,H)}(\text{Hz})$	Area relativa	Asignación
-36.62	142	1B	
-29.73		2B	
-20.34	132	1B	
-17.38	108	1B	
-13.49		3B	
2.38		1B	



VIII. EXPERIMENTAL.



2.11. $[\text{RuH}(\text{7-PPh}_2\text{-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{RuH}(\text{nHPPh})(\text{PPh}_3)_2]$.

Se disuelven 75 mg (0.191 mmol) de $[\text{NMe}_4][\text{nHPPh}]$ y 184 mg (0.191 mmol) de $[\text{RuH}(\text{AcO})(\text{PPh}_3)_3]$ en 20 ml de etanol desgasificado. La mezcla se refluje durante 2 horas bajo nitrógeno, precipitando un sólido amarillo, que queda en suspensión. Ésta se enfría a temperatura ambiente y el sólido se filtra, se lava con tres porciones de 5 ml de etanol y se deja secar al aire (156 mg, 83% de rendimiento).

Análisis elemental

		%C	%H	%N
Calculado para	$\text{C}_{50}\text{H}_{52}\text{B}_9\text{P}_3\text{Ru}$	63.60	5.55	
Experimental		63.05	5.40	

Espectro IR (KBr, bandas observadas en cm^{-1}).

3050(pI), $\nu(\text{arC-H})$; 2600,2565,2530 (mI), $\nu(\text{B-H})$; 2000 (pI), $\nu(\text{B-H-Ru})$; 1482,1433,1089,737,695,519 (mI), atribuibles a fosfinas.

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

$\delta(\text{ppm})$	M	J(H,B)Hz	Area relativa	Asignación
-13.80	a		1H	Ru-H
-6.95	da		1H	B-H-Ru
-3.10	a		1H	B-H-B
-2.10	tp	106	1H	B-H-Ru
6.39-7.53	m		40H	PC_6H_5

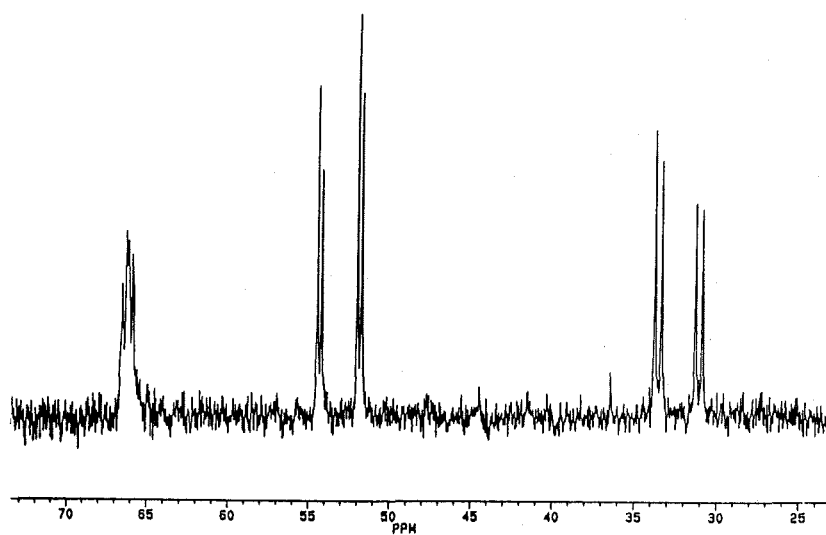
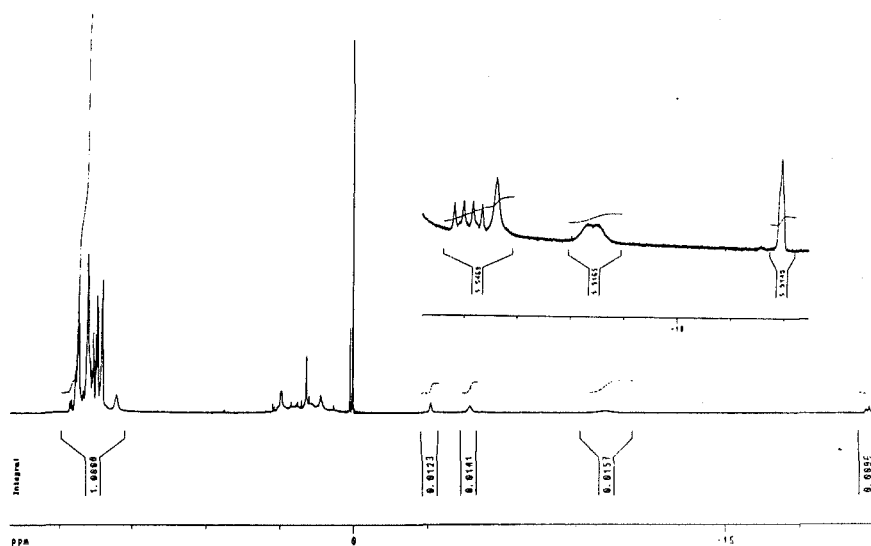
Espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$ (CDCl_3).

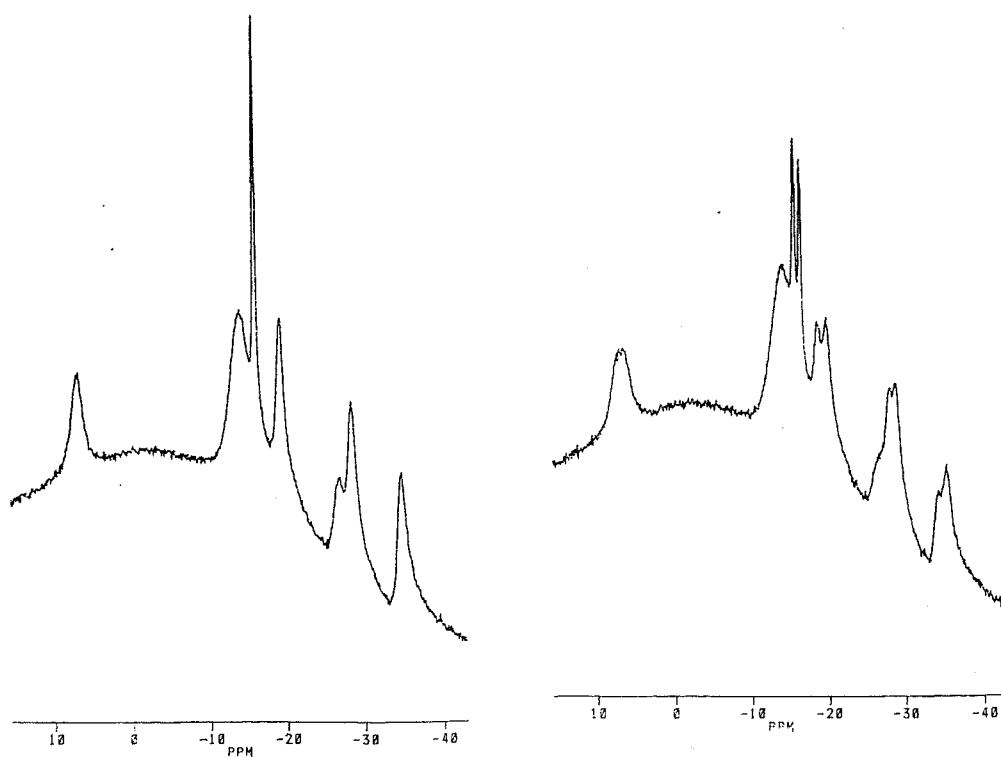
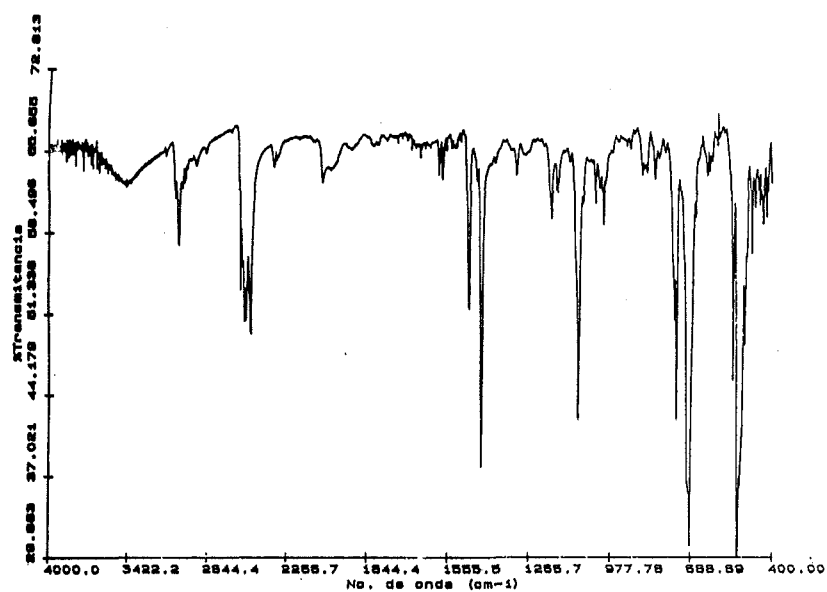
$\delta(\text{ppm})$	M	J(P,P)Hz	Area relativa	Asignación
32.32	dd	249/41	1P	$\text{BC-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$
53.12	dd	249/27	1P	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$
66.30	dd	41/27	1P	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

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

$\delta(\text{ppm})$	J(B,H)(Hz)	Area relativa	Asignación
-34.79		1B	
-28.43		1B	
-26.93		1B	
-19.19	151	1B	
-15.82	106	1B	
-13.91		3B	
6.84		1B	

VIII. EXPERIMENTAL.





VIII. EXPERIMENTAL.

2.12. $[\text{RuH}(7\text{-PPh}_2\text{-8-Ph-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{RuH}(\text{nPhPPh})(\text{PPh}_3)_2]$.

Se disuelven 80 mg (0.126 mmol) de $[\text{NBu}_4][\text{nPhPPh}]$ y 119 mg (0.126 mmol) de $[\text{RuH}(\text{AcO})(\text{PPh}_3)_3]$ en 20 ml de etanol desgasificado. La mezcla se refluye durante 8.5 horas, bajo nitrógeno, precipitando, al cabo de este tiempo, un sólido amarillo. El sólido se filtra en caliente, se lava con tres porciones de 5 ml de etanol y se deja secar al aire (61 mg, 48% de rendimiento).

Análisis elemental.

		%C	%H	%N
Calculado	para $\text{C}_{56}\text{H}_{56}\text{B}_9\text{P}_3\text{Ru}$	65.92	5.53	
Experimental		65.17	5.49	

Espectro IR (KBr, bandas observadas en cm^{-1}).

3050(pI), $\nu(\text{arC-H})$; 2565,2558,2530 (mI), $\nu(\text{B-H})$; 1982 (pI), $\nu(\text{B-H-Ru})$; 1482,1433,1089,744,695,519 (mI), atribuibles a fosfinas.

Espectro $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN (CD_2Cl_2).

$\delta(\text{ppm})$	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
-13.90	m		1H	Ru-H
-6.75	d	30	1H	B-H-Ru
-2.40	s		1H	B-H-B
-1.80	s		1H	B-H-Ru
6.72-7.53	m		45H	C_6H_5

Espectro ^1H -RMN (CD_2Cl_2).

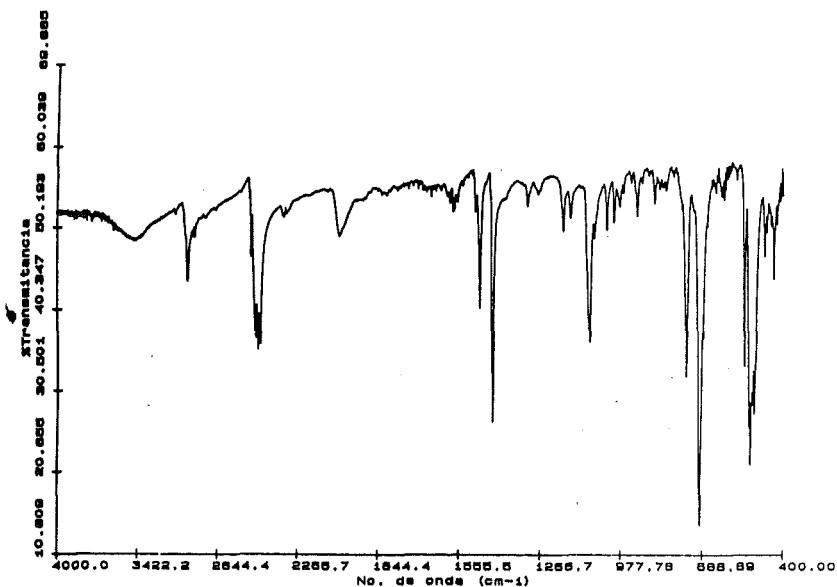
$\delta(\text{ppm})$	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
-13.90	a		1H	Ru-H
-6.75	da		1H	B-H-Ru
-2.40	s		1H	B-H-B
-1.80	tp		1H	B-H-Ru
6.72-7.53	m		45H	C_6H_5

Espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (CD_2Cl_2).

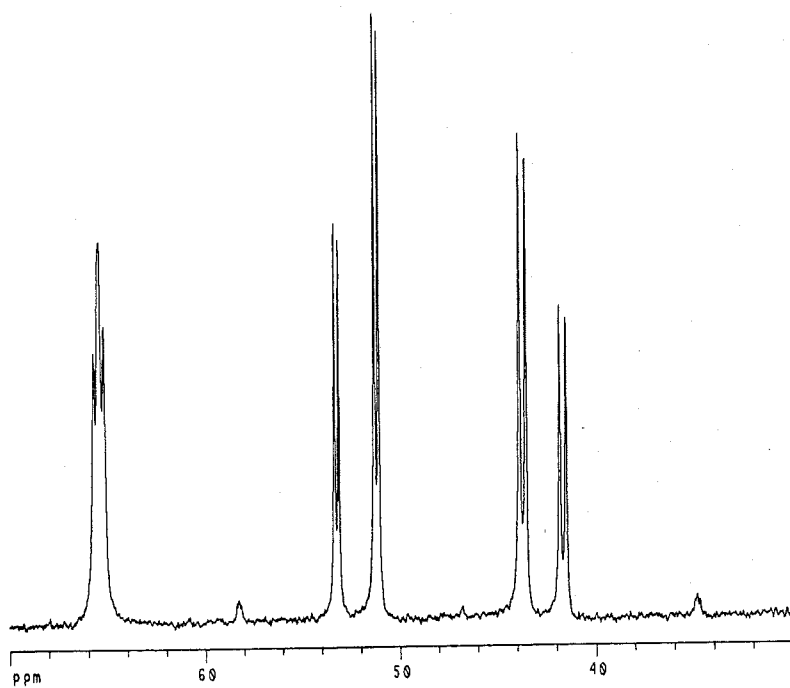
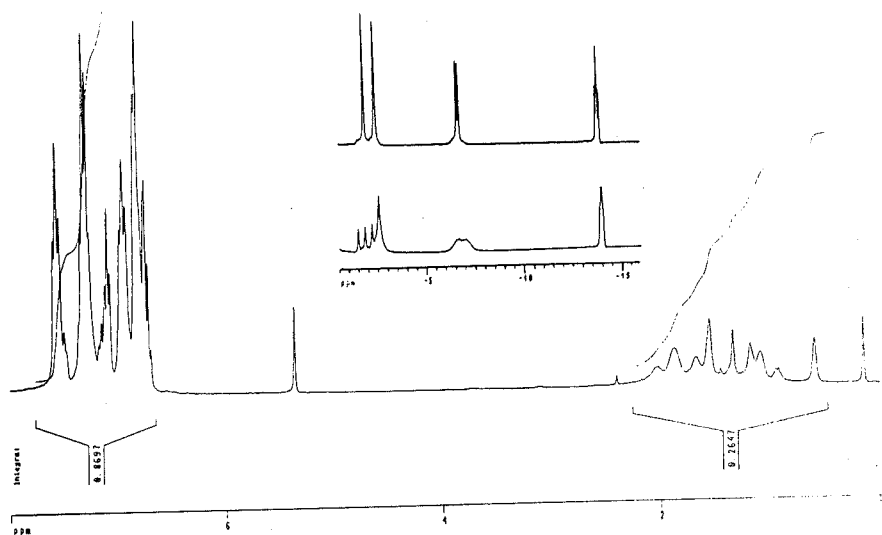
$\delta(\text{ppm})$	M	J(P,P)(Hz)	Area relativa	Asignación
42.67	dd	248/39	1P	BC-P(C_6H_5) ₂
52.19	dd	248/26	1P	P(C_6H_5) ₃
65.41	dd	39/26	1P	P(C_6H_5) ₃

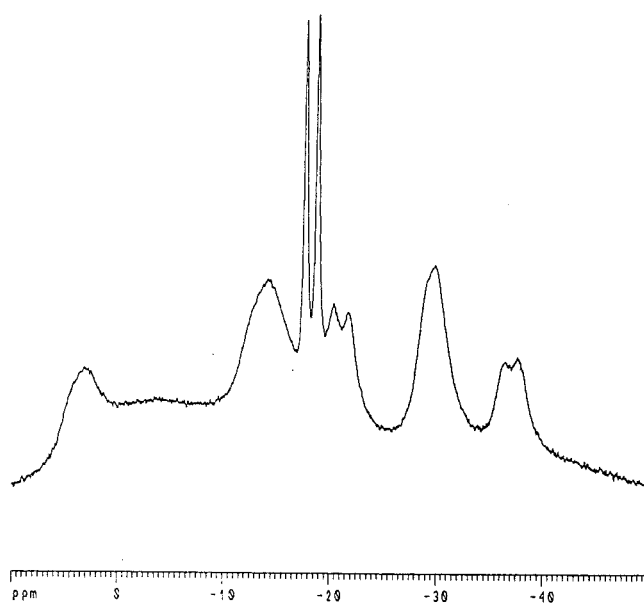
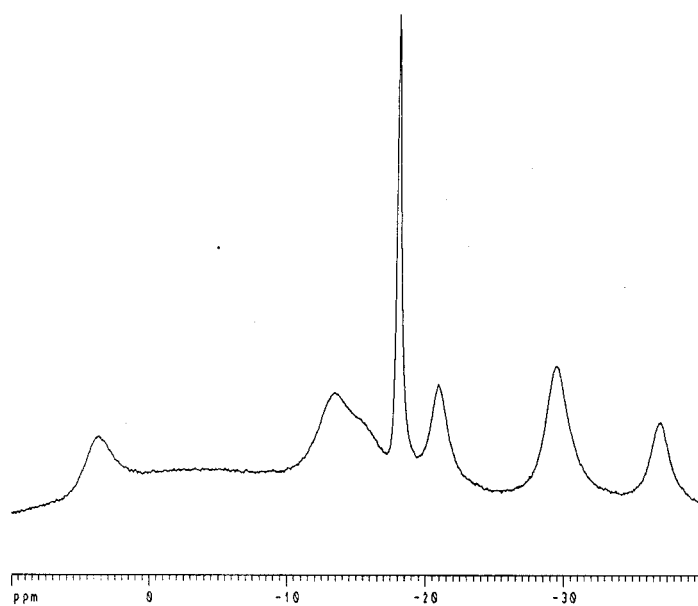
Espectro ^{11}B -RMN (CD_2Cl_2).

$\delta(\text{ppm})$	$^1\text{J}(\text{B,H})(\text{Hz})$	Area relativa	Asignación
-37.0		1B	
-29.4		2B	
-20.9	125.0	1B	
-18.0	106.0	1B	
-13.3		3B	
3.7		1B	



VIII. EXPERIMENTAL.





VIII. EXPERIMENTAL.

2.13. $[\text{PdCl}(\text{7-PPH}_2\text{-8-Me-11-PPH}_2\text{-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(\text{PPh}_3)]$, $[\text{PdCl}(\text{n}(\text{PPh}_2)\text{MePPh})(\text{PPh}_3)]$.

a) Se disuelven 100 mg (0.246 mmol) de $[\text{NMe}_4](\text{nMePPh})$ y 173 mg (0.246 mmol) de $\text{cis-}[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ en 60 ml de etanol perfectamente desgasificado. Se refluyen durante tres horas. La disolución de un color amarillo intenso se torna anaranjada, a las dos horas y media, presentando un precipitado del mismo color en suspensión.

Después de dejar enfriar y reposar media hora se filtra a vacío. El sólido se cromatografía en una columna de sílica gel utilizando como eluyente una mezcla de hexano-cloruro de metileno (1:1). Por evaporación de la primera fracción se obtiene un sólido amarillo que cristaliza fácilmente en dicha mezcla (90 mg, 39.6% de rendimiento). La evaporación lenta de una disolución del compuesto en tolueno da lugar a monocristales del mismo color.

b) La reacción se lleva a cabo utilizando una relación molar $[\text{nMePPh}]/[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ de 2:1 se obtiene el mismo compuesto disminuyendo el rendimiento al 27%.

La síntesis de este compuesto se realizó a partir de la sal de piperidina del ligando degradado en una relación 1:1 obteniendo un rendimiento de 38%.

Análisis elemental

	%C	%H	%N
Calculado para $\text{C}_{45}\text{H}_{47}\text{B}_9\text{ClP}_3\text{Pd}$	58.60	5.22	
Experimental	57.98	5.14	

Espectro IR (KBr, bandas observadas en cm^{-1}).

3045 (pI), $\nu(\text{arC-H})$; 2924 (pI), $\nu(\text{C-H})$; 2551 (mI), $\nu(\text{B-H})$; 1482, 1433, 1096, 737, 688, (mI), asignadas a las fosfinas.

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

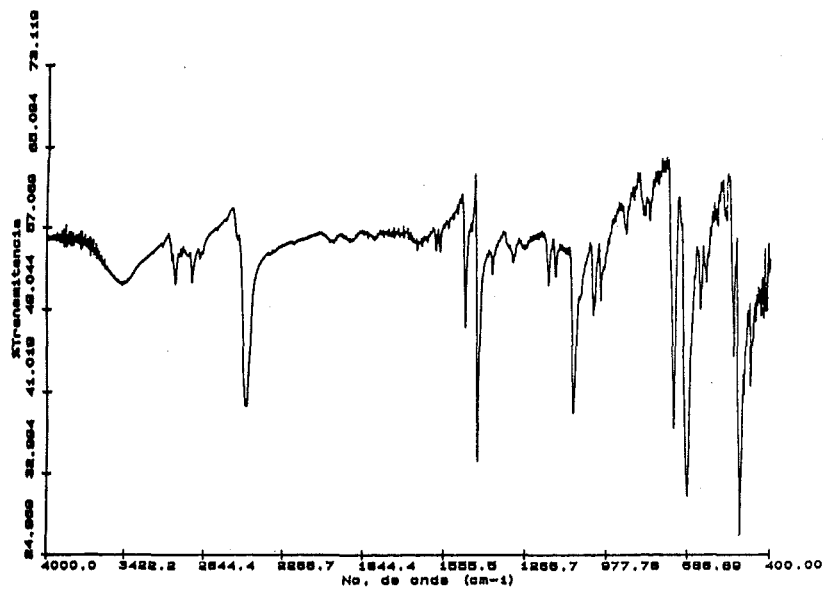
$\delta(\text{ppm})$	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
-2.62	a		1H	B-H-B
1.25	s		3H	BC- CH_3
6.95-7.90	m		35H	C_6H_5

Espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (CD_3COCD_3).

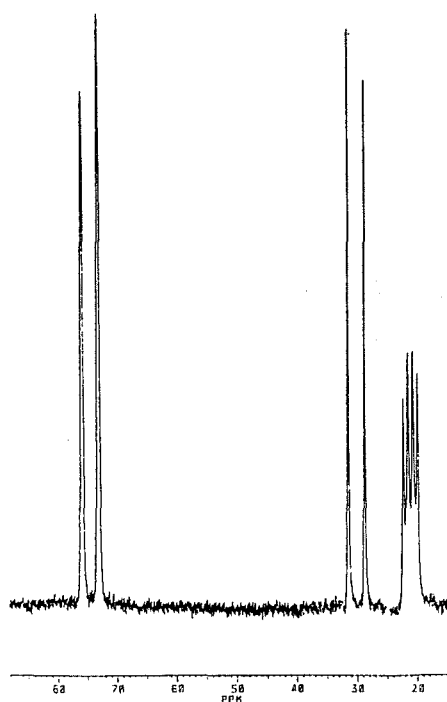
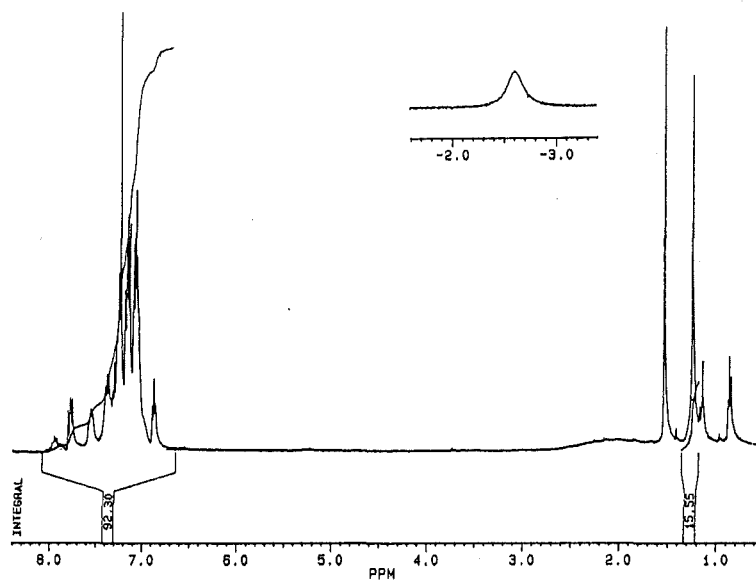
$\delta(\text{ppm})$	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
20.95	tp	129	1P	B-P(C_6H_5) ₂
29.93	d	444	1P	P(C_6H_5) ₃
74.43	d	444	1P	BC-P(C_6H_5) ₂

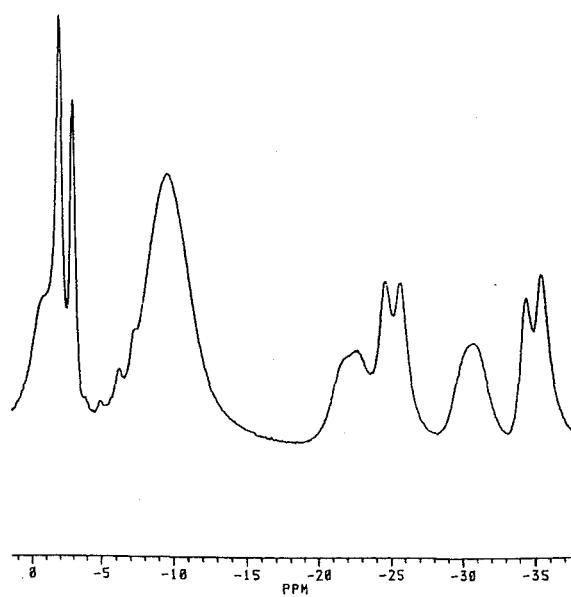
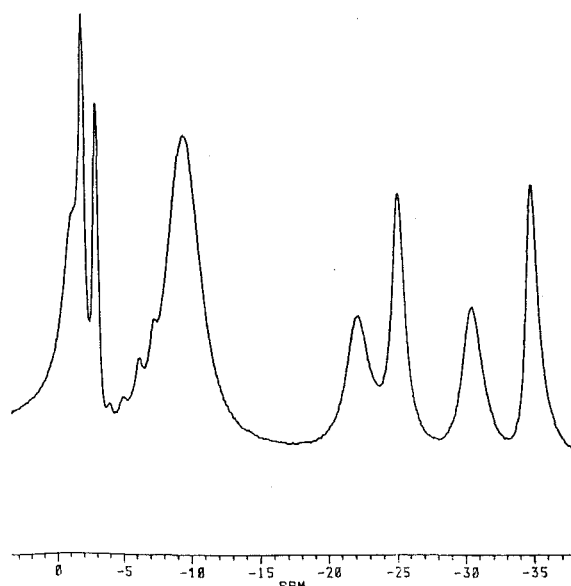
Espectro ^{11}B -RMN (CD_3COCD_3).

$\delta(\text{ppm})$	$^1\text{J}(\text{Hz})$	Area relativa	Asignación
-35.02	135	1B	
-30.63		1B	
-25.23	131	1B	
-22.27		1B	
-9.53	131	3B	
-2.55	129	1B	
-0.78		1B	



VIII. EXPERIMENTAL.





VIII. EXPERIMENTAL.

2.14 $\text{PdCl}(\text{7-PPh}_2\text{-8-Ph-11-PPh}_2\text{-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(\text{PPh}_3)_2, [\text{PdCl}(\text{n(PPh}_2)\text{PhPPh})(\text{PPh}_3)]_2$.

Se disuelven 80 mg (0.126 mmol) de $[\text{NBu}_4][\text{nPhPPh}]$ y 88 mg (0.126 mmol) de $\text{cis-PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ en 15 ml de etanol perfectamente desgasificado. Se refluyen durante seis horas. La disolución de un color amarillo intenso, se torna anaranjada con un sólido amarillo en suspensión. El sólido se filtra y la disolución se enfría 48 horas a -10°C precipitando un sólido naranja. Este sólido se filtra y se recristaliza en acetona obteniéndose un sólido amarillo idéntico al anterior (20 mg, 16% de rendimiento).

Análisis elemental

	%C	%H	%N
Calculado para $\text{C}_{50}\text{H}_{49}\text{B}_9\text{ClP}_3\text{Pd}$	61.16	5.53	
Experimental	59.00	5.06	

Espectro IR (KBr, bandas observadas en cm^{-1}).

3057 (pI), $\nu(\text{arC-H})$; 2537 (mI), $\nu(\text{B-H})$; 1433, 1096, 744, 695, 505 (mI), asignadas a las fosfinas.

Espectro $^1\text{H-RMN}$ (CD_2Cl_2).

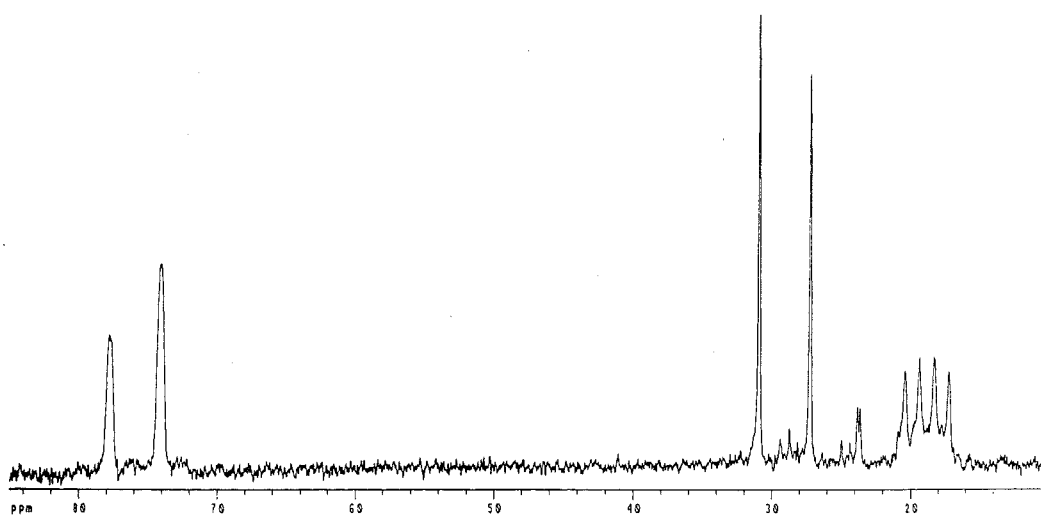
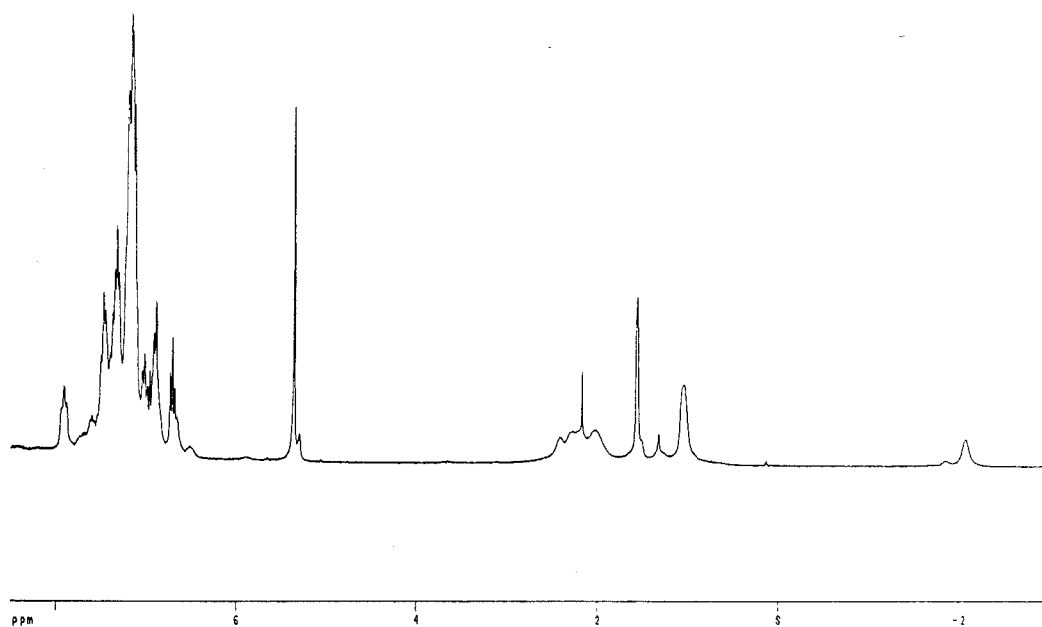
$\delta(\text{ppm})$	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
-2.07	a		1H	B-H-B
6.71-7.95	m		40H	C_6H_5

Espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$ (CD_2Cl_2).

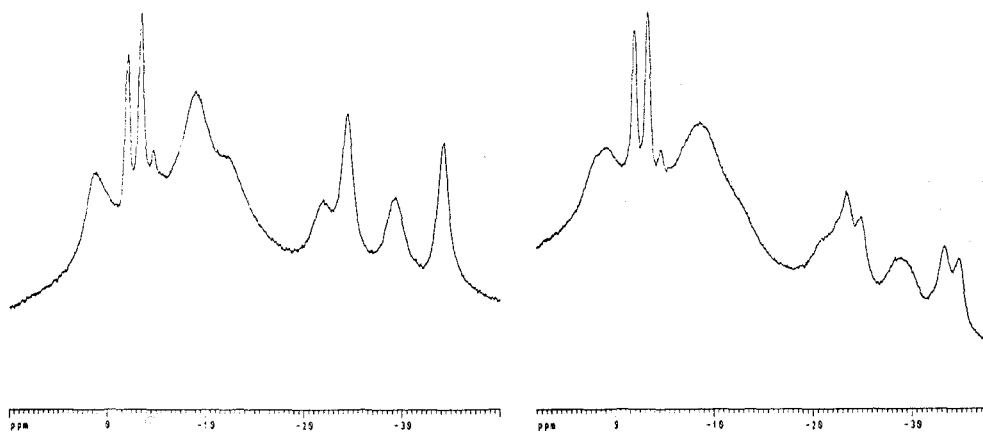
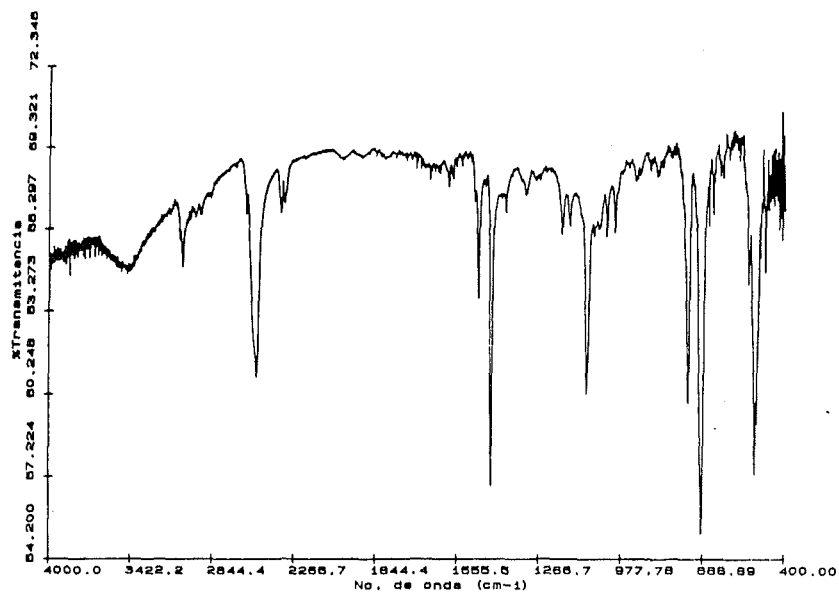
$\delta(\text{ppm})$	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
18.83	tp	132	1P	$\text{B-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$
29.09	d	446	1P	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$
75.96	d	446	1P	$\text{BC-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$

Espectro $^{11}\text{B-RMN}$ (CD_2Cl_2).

$\delta(\text{ppm})$	$^1\text{J(Hz)}$	Area relativa	Asignación
-34.1	134	1B	
-29.2		1B	
-24.3	144	1B	
-22.4		1B	
-8.8		3B	
-2.6	132	1B	
1.2		1B	



VIII. EXPERIMENTAL.



2.15. $[\text{PdCl}(\text{7-PPh}_2\text{-11-PPh}_2\text{-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(\text{PPh}_3)]$, $[\text{PdCl}(\text{n(PPh}_2\text{)HPPh})(\text{PPh}_3)]$.

Se disuelven 50 mg (0.128 mmol) de $[\text{NMe}_4][\text{nHPPh}]$ y 90 mg (0.128 mmol) de $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ en 15 ml de etanol perfectamente desgasificado. Se refluyen durante tres horas. La disolución de un color amarillo intenso, se torna anaranjada con un sólido amarillo en suspensión. El sólido se filtra y se lava con etanol (10 ml) y éter etílico (5 ml) (50 mg, 43% de rendimiento).

Análisis elemental

		%C	%H	%N
Calculado	para $\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{B}_9\text{ClP}_3\text{Pd}$	58.34	5.01	
Experimental		58.95	4.62	

Espectro IR (KBr, bandas observadas en cm^{-1}).

3057 (pI), $\nu(\text{arC-H})$; 2537 (mI), $\nu(\text{B-H})$; 1433, 1096, 744, 695, 505 (mI), asignadas a las fosfinas.

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

$\delta(\text{ppm})$	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
-2.91	a		1H	B-H-B
6.93-7.52	m		35H	C_6H_5

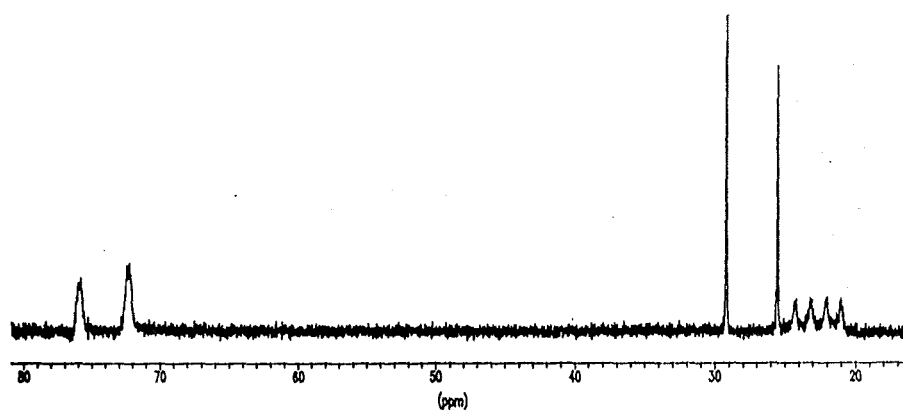
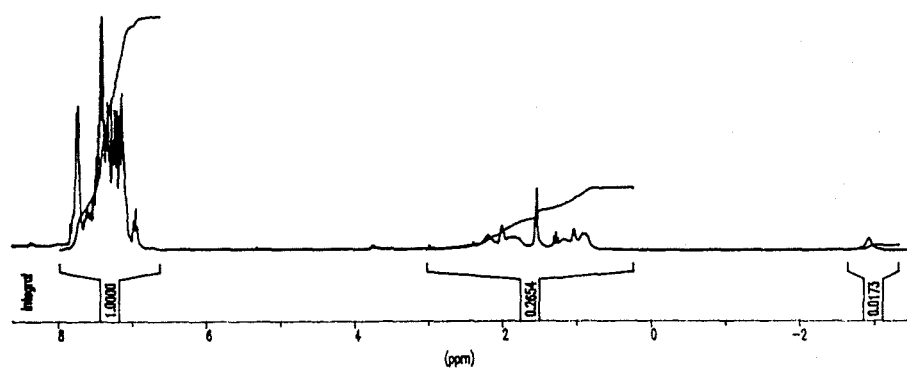
Espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$ (CDCl_3).

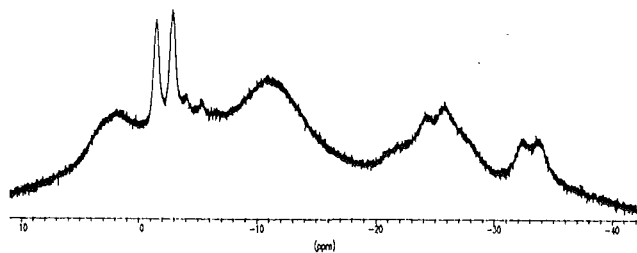
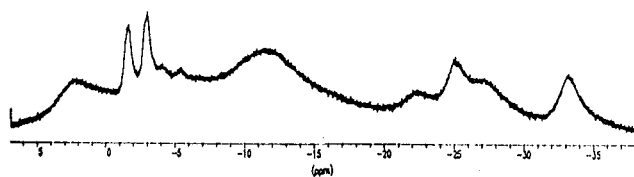
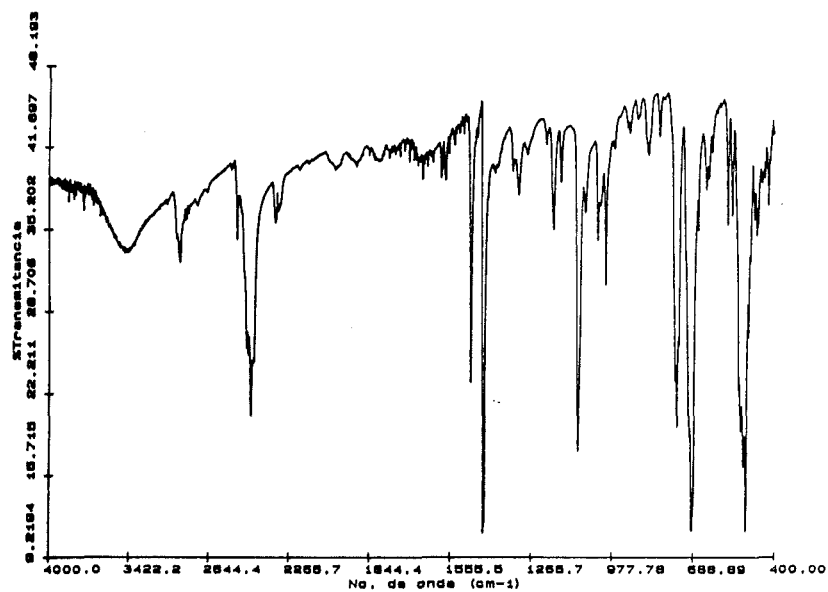
$\delta(\text{ppm})$	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
22.58	tp	131	1P	$\text{B-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$
27.35	d	433	1P	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$
74.01	d	433	1P	$\text{BC-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$

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

$\delta(\text{ppm})$	$^1\text{J}(\text{Hz})$	Area relativa	Asignación
-33.2	122	1B	
-27.2		1B	
-24.9		1B	
-22.2		1B	
-11.6		3B	
-2.2	131	1B	
2.5		1B	

VIII. EXPERIMENTAL. _____





VIII. EXPERIMENTAL.

2.16. $[\text{Rh}(\text{7-PPh}_2\text{-8Me-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{Rh}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)_2]$.

Se mezclan 100 mg (0.246 mmol) de $[\text{NMe}_4][\text{nMePPh}]$ y 227 mg (0.246 mmol) de $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ en 60 ml de etanol perfectamente desgasificado. La mezcla presenta color rojo vino hasta el momento de refluir, que cambia a naranja intenso permaneciendo así las cuatro horas de reflujo. Casi inmediatamente, comienza la precipitación de un sólido naranja, que se filtra en caliente y se lava con 6 ml de etanol frío y 5 ml de éter etílico, dejándose secar al aire (0.2 g, 84.47% de rendimiento).

Análisis elemental

		%C	%H	%N
Calculado	para $\text{C}_{51}\text{H}_{53}\text{B}_9\text{P}_3\text{Rh}$	63.80	5.52	
Experimental		63.15	5.37	

Espectro IR (KBr, bandas observadas en cm^{-1}).

3045 (pI), $\nu(\text{arC-H})$; 2985 (pI), $\nu(\text{C-H})$; 2579,2544,2492 (mI), $\nu(\text{B-H})$; 2101 (pI), $\nu(\text{B-H-Rh})$; 1482,1433,1089,744,695,512 (mI), atribuibles a fosfinas.

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

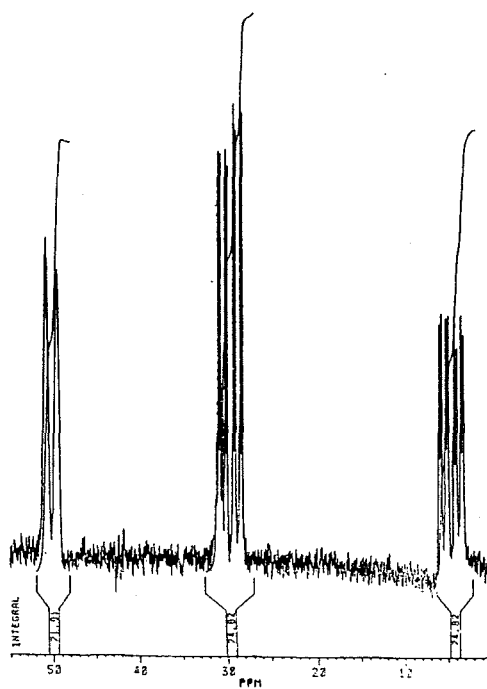
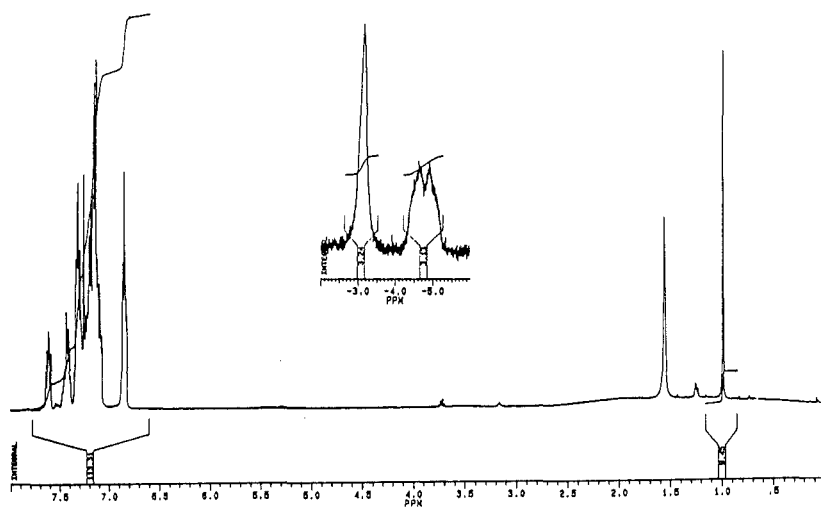
$\delta(\text{ppm})$	M	$\text{J(B.H)}(\text{Hz})$	Area relativa	Asignación
-4.70	da	86	1H	B-H-Rh
-3.12	sa		1H	B-H-B
0.98	s		3H	BC- CH_3
6.85-7.75	m		40H	C_6H_5

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

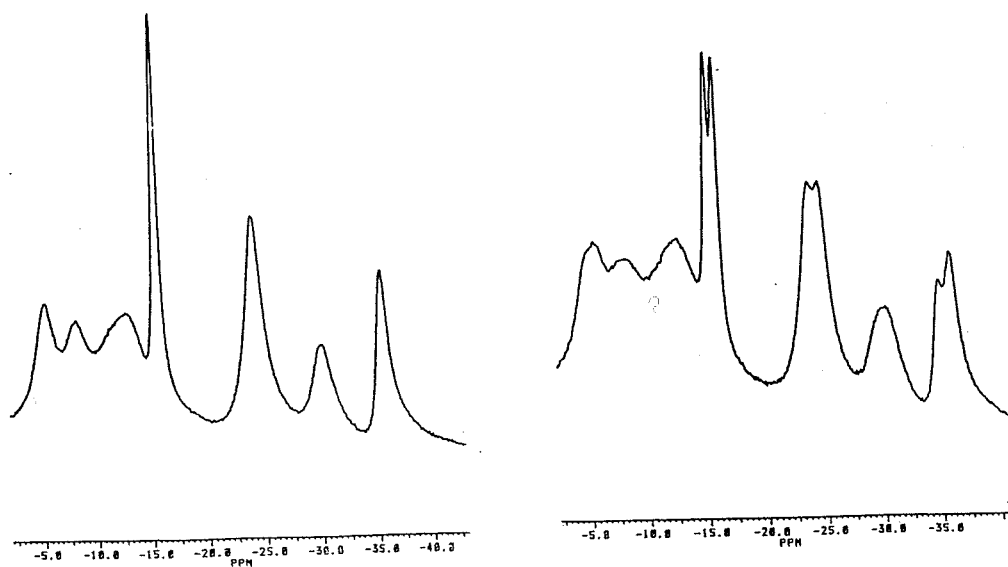
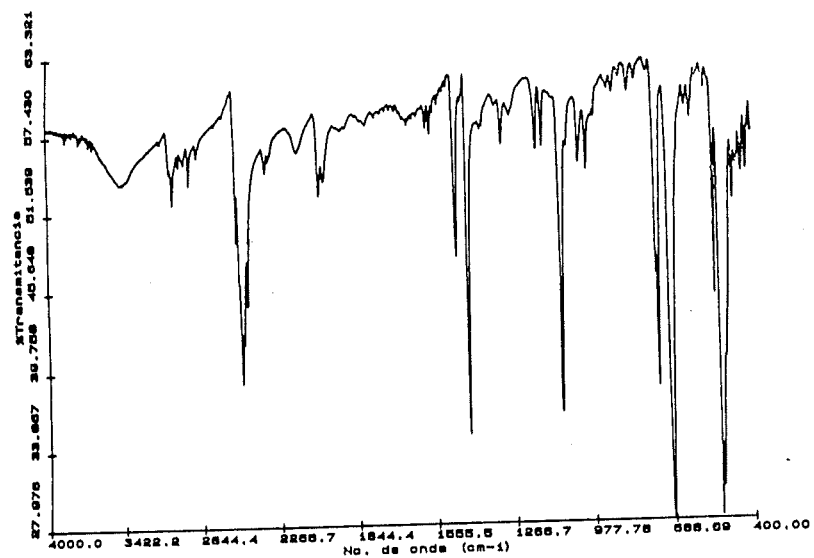
$\delta(\text{ppm})$	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
4.55	ddd	283/124/41	1P	BC- $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$
30.20	ddd	283/128/32	1P	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$
50.10	da	208	1P	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

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

$\delta(\text{ppm})$	$^1\text{J(B.H)}(\text{Hz})$	Area relativa	Asignación
-35.59	128	1B	
-30.24		1B	
-24.31	112	2B	
-15.68	86	1B	
-12.86		2B	
-8.34	131	1B	
-5.46		1B	



VIII. EXPERIMENTAL.



2.17. $[\text{Rh}(\text{7-PPh}_2\text{-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{Rh}(\text{nHPPh})(\text{PPh}_3)_2]$.

Se disuelven 75 mg (0.190 mmol) de $[\text{NMe}_4][\text{nHPPh}]$ y 177 mg (0.190 mmol) de $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ en 20 ml de etanol perfectamente desgasificado. La mezcla presenta color rojo intenso hasta el momento de refluir, que cambia a naranja intenso precipitando a los 30 minutos un sólido naranja. La suspensión se enfría a temperatura ambiente y el sólido se filtra y se lava con 6 ml de etanol frío y 15 ml de éter etílico (138 mg, 77% de rendimiento).

Análisis elemental

		%C	%H	%N
Calculado	para $\text{C}_{50}\text{H}_{51}\text{B}_9\text{P}_3\text{Rh}$	63.55	5.44	
Experimental		62.19	5.26	

Espectro IR (KBr, bandas observadas en cm^{-1}).

3057 (pI), $\nu(\text{arC-H})$; 2593, 2537 (mI), $\nu(\text{B-H})$; 2129 (pI), $\nu(\text{B-H-Rh})$; 1482, 1433, 1096, 744, 695, 540, 519 (mI), atribuibles a fosfinas.

Espectro $^1\text{H-RMN}$ (CD_2Cl_2).

$\delta(\text{ppm})$	M	$\text{J(B,H)}(\text{Hz})$	Area relativa	Asignación
-4.70	da	86	1H	B-H-Rh
-3.20	sa		1H	B-H-B
6.65-7.75	m		40H	C_6H_5

Espectro $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}\text{-RMN}$ (CD_2Cl_2).

$\delta(\text{ppm})$	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
-4.70	m		1H	B-H-Rh
-3.20	sa		1H	B-H-B
6.65-7.75	m		40H	C_6H_5

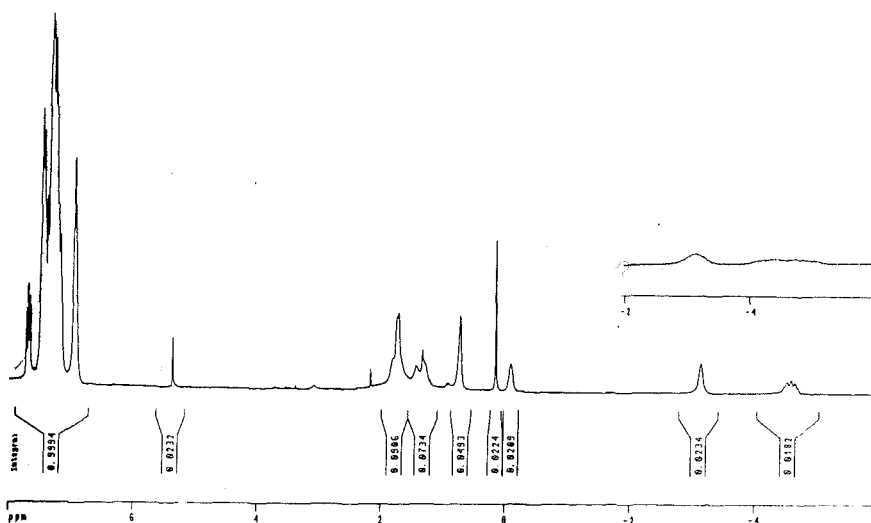
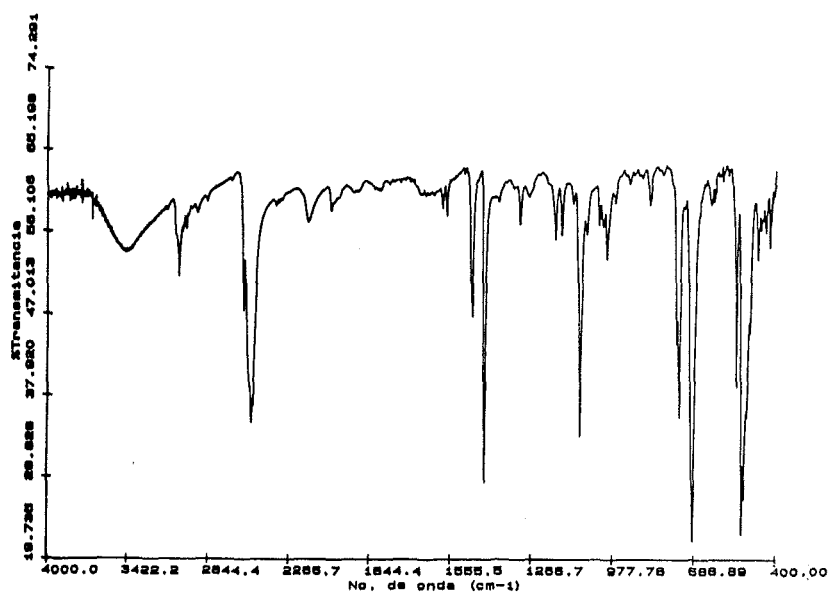
Espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$ (CD_2Cl_2).

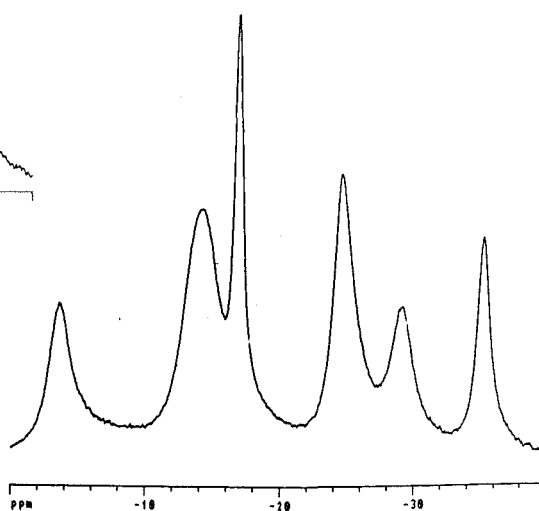
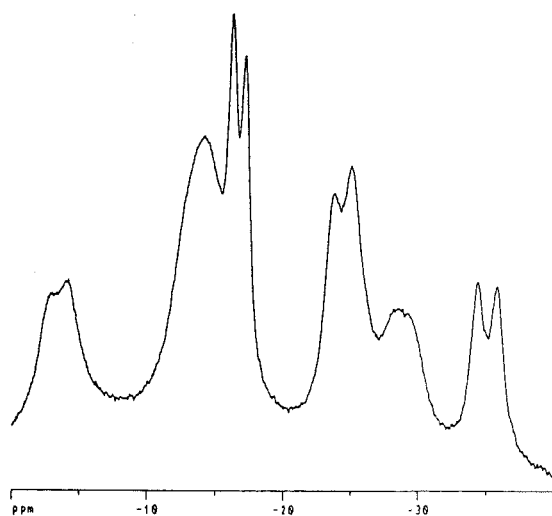
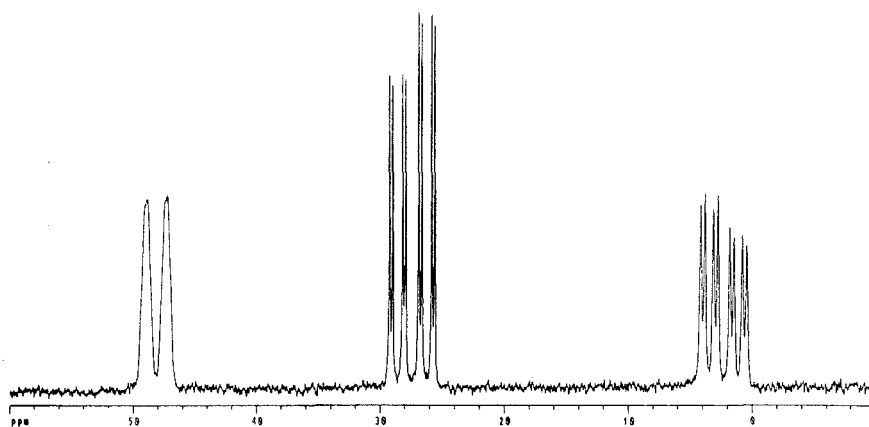
$\delta(\text{ppm})$	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
2.31	ddd	282/169/43	1P	$\text{BC-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$
27.43	ddd	282/159/31	1P	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$
48.06	da	199	1P	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

VIII. EXPERIMENTAL.

Espectro ^{11}B -RMN (CD_2Cl_2).

$\delta(\text{ppm})$	$^1J(\text{B.H})(\text{Hz})$	$J(\text{Hz})$	Area relativa	Asignación
-35.1	144		1B	
-29.1	106		1B	
-24.4			2B	
-16.7	86		1B	
-14.1			3B	
-3.5			1B	





VIII. EXPERIMENTAL.

2.18. $[\text{Rh}(7\text{-P}^i\text{Pr}_2\text{-8-Me-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{Rh}(\text{nMeP}^i\text{Pr})(\text{PPh}_3)_2]$.

Se disuelven 75 mg (0.148 mmol) de $[\text{NBu}_4][\text{nMeP}^i\text{Pr}]$ junto con 137 mg (0.148 mmol) de $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]$ en 25 ml de etanol perfectamente desgasificado. La mezcla se refluje durante 10 horas. Transcurrido este tiempo, se puede observar un sólido rojo que se atribuye a catalizador de Wilkinson que aún no ha reaccionado. Finalmente, la mezcla se agita a temperatura ambiente 2 días más, siempre bajo atmósfera inerte, obteniéndose una disolución de color amarillo intenso. Ésta se concentra a vacío y precipita un sólido de color amarillo que se filtra bajo nitrógeno. El sólido se lava con dos porciones de etanol desoxigenado (10 ml) y se seca a vacío (30 mg, 23% de rendimiento).

Análisis elemental

		%C	%H	%N
Calculado para	$\text{C}_{57}\text{H}_{45}\text{B}_9\text{P}_3\text{Rh}$	60.66	6.45	
Experimental		60.95	6.40	

Espectro IR (KBr, bandas observadas en cm^{-1}).

3050 (pI), $\nu(\text{arC-H})$; 2966,2875 (pI), $\nu(\text{C-H})$; 2544,2523 (mI), $\nu(\text{B-H})$; 1960 (pI), $\nu(\text{B-H-Rh})$; 1433,1089,744,695,519 (mI), atribuibles a fosfinas.

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

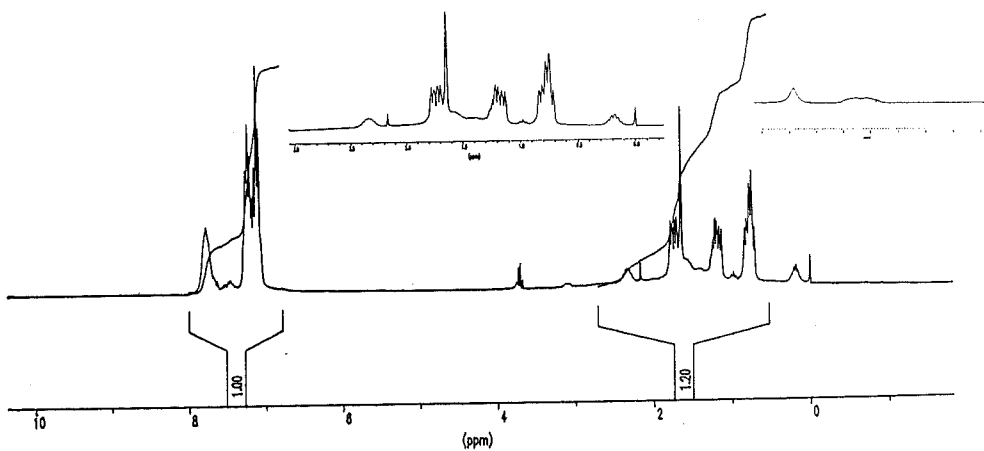
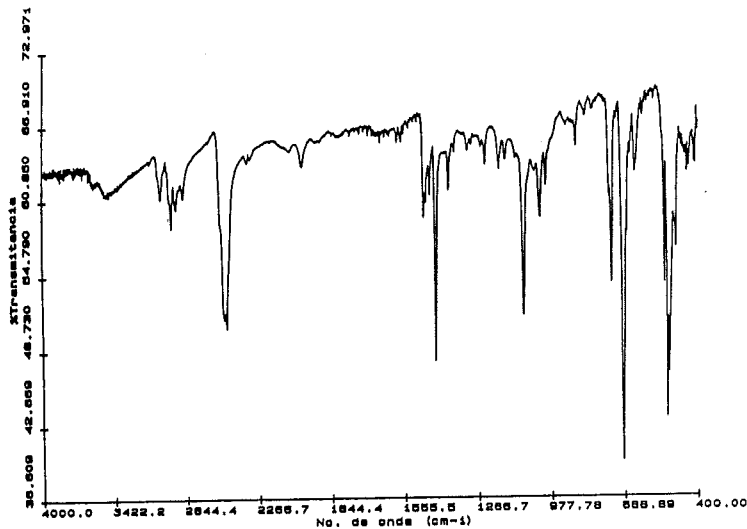
$\delta(\text{ppm})$	M	$J(\text{B,H})\text{Hz}$	Area relativa	Asignación
-5.60	da	89	1H	B-H-Rh
-3.22	sa		1H	B-H-B
0.78	m		6H	CH-CH ₃
1.19	m		3H	CH-CH ₃
1.70	s		3H	BC-CH ₃
1.76	m		3H	CH-CH ₃
2.35	m		2H	CH-CH ₃
7.10-7.95	m		30H	C ₆ H ₅

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

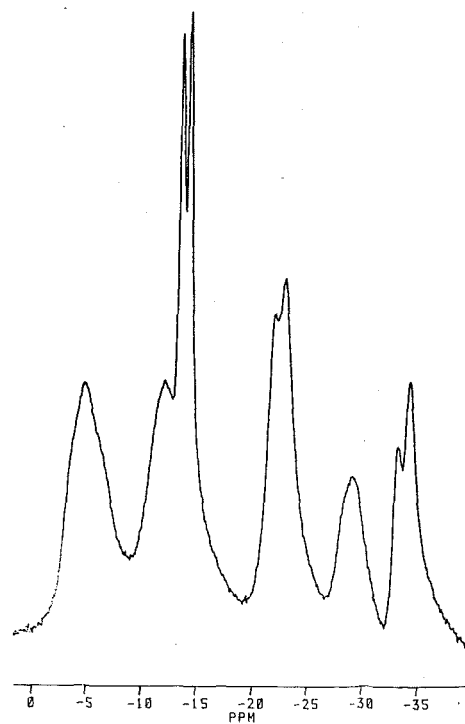
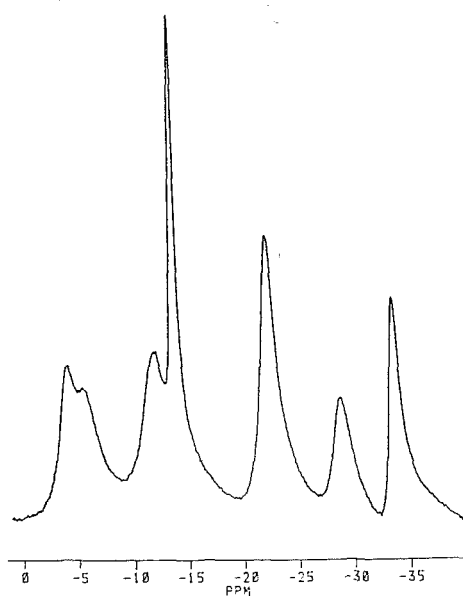
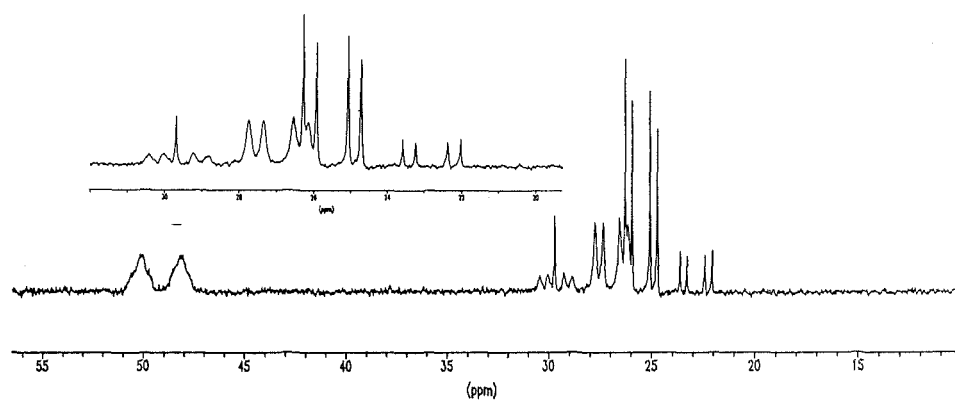
$\delta(\text{ppm})$	M	$J(\text{Hz})$	Area relativa	Asignación
24.29	ddd	275/123/35	1P	BC-P[CH(CH ₃) ₂] ₂
28.29	ddd	275/119/40	1P	P(C ₆ H ₅) ₃
49.17	da	207	1P	P(C ₆ H ₅) ₃

Espectro ¹¹B-RMN (CDCl₃).

<u>δ(ppm)</u>	<u>¹J(B,H)(Hz)</u>	<u>Area relativa</u>	<u>Asignación</u>
-33.92	128	1B	
-29.09		1B	
-22.51	115	2B	
-13.93	89	1B	
-12.30		2B	
-5.76		1B	
-4.36		1B	



VIII. EXPERIMENTAL.



2.19. $[\text{Rh}(7\text{-PEt}_2\text{-8-Me-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{Rh}(\text{nMePEt})(\text{PPh}_3)_2]$.

Se disuelven 75 mg (0.157 mmol) de $[\text{NBu}_4][\text{nMePEt}]$ junto con 145 mg (0.157 mmol) de $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ en 20 ml de etanol perfectamente desgasificado. La mezcla se refluje durante 3 horas precipitando un sólido naranja que se filtra en caliente, se lava con 15 ml de etanol y se deja secar (75 mg, 55% de rendimiento).

Análisis elemental

		%C	%H	%N
Calculado para	$\text{C}_{43}\text{H}_{53}\text{B}_9\text{P}_3\text{Rh}$	59.85	6.19	
Experimental		58.52	5.71	

Espectro IR (KBr, bandas observadas en cm^{-1}).

3050 (pI), $\nu(\text{arC-H})$; 2966, 2931 (pI), $\nu(\text{C-H})$; 2551, 2523 (mI), $\nu(\text{B-H})$; 1960 (Im), $\nu(\text{B-H-Rh})$; 1433, 1089, 744, 695, 526 (mI), atribuibles a fosfinas.

Espectro ^1H -RMN (CDCl_3).

$\delta(\text{ppm})$	M	$J(\text{B,H})(\text{Hz})$	Area relativa	Asignación
-4.87	da	96	1H	B-H-Rh
-3.04	a		1H	B-H-B
0.90	m		3H	$\text{CH}_2\text{-CH}_3$
1.24	m		3H	$\text{CH}_2\text{-CH}_3$
1.27	s		3H	BC- CH_3
1.76	m		4H	$\text{CH}_2\text{-CH}_3$
7.14-7.74	m		30H	C_6H_5

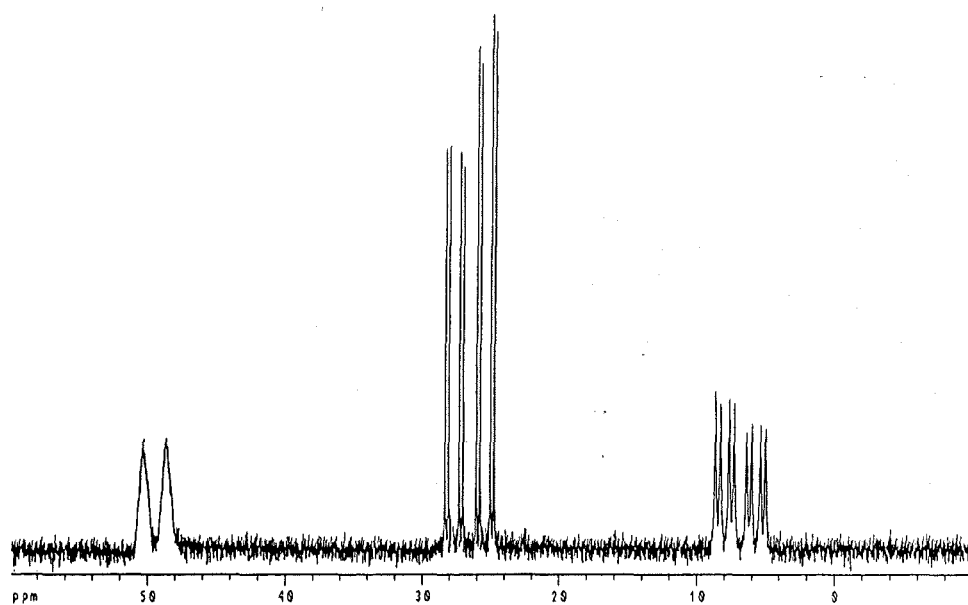
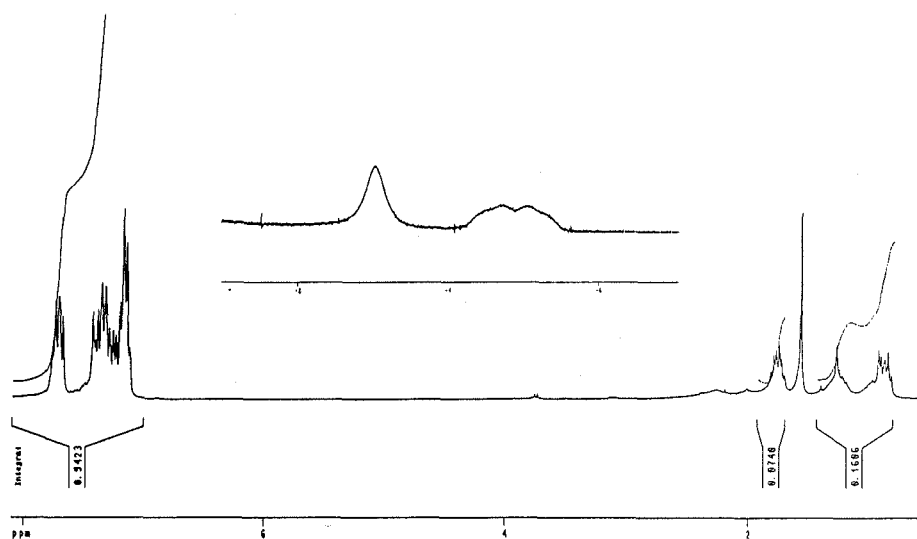
Espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (CDCl_3).

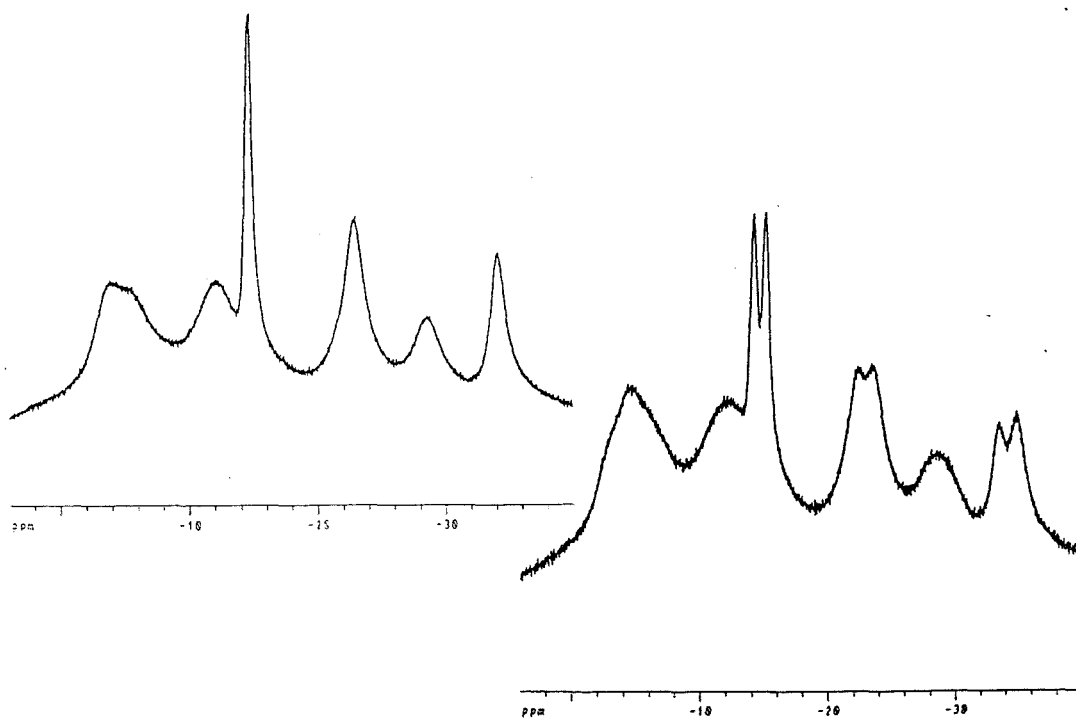
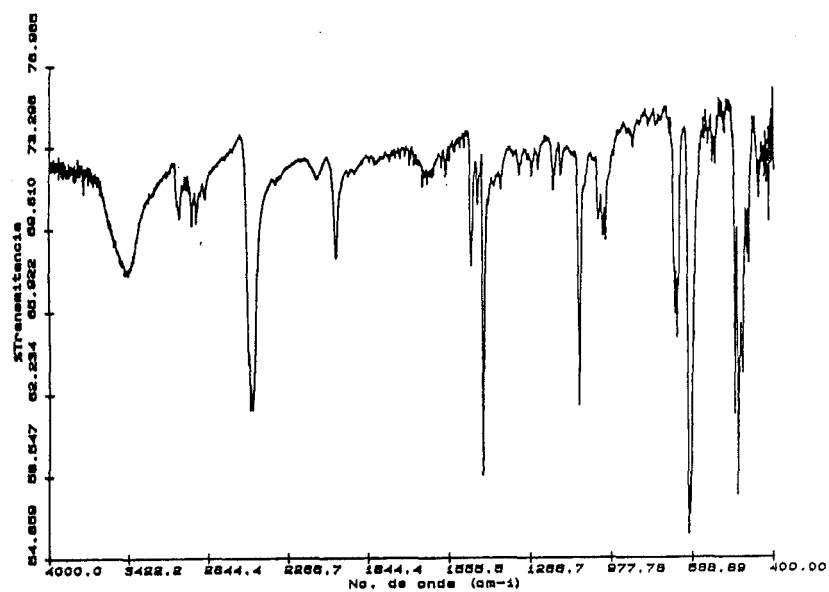
$\delta(\text{ppm})$	M	$J(\text{Hz})$	Area relativa	Asignación
8.25	ddd	275/123/43	1P	BC- $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$
27.96	ddd	275/124/33	1P	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$
50.89	da	195	1P	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

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

$\delta(\text{ppm})$	$^1J(\text{B,H})(\text{Hz})$	Area relativa	Asignación
-34.2	125	1B	
-28.8		1B	
-23.0	105	2B	
-14.7	96	1B	
-12.1		2B	
-3.8		2B	

VIII. EXPERIMENTAL.





VIII. EXPERIMENTAL.

2.20. $[\text{Rh}(\text{7-PPh}_2\text{-8-Ph-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{Rh}(\text{nPhPPh})(\text{PPh}_3)_2]$.

Se disuelven 65 mg (0.102 mmol) de $[\text{NBu}_4][\text{nPhPPh}]$ junto con 94.5 mg (0.102 mmol) de $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ en 15 ml de etanol perfectamente desgasificado. La mezcla se refluje durante 3 horas precipitando un sólido naranja que se filtra en caliente, se lava con 10 ml de etanol y se deja secar. El compuesto se recrystaliza en acetona/etanol (45 mg, 43% de rendimiento).

Análisis elemental

	%C	%H	%N
Calculado para $\text{C}_{56}\text{H}_{55}\text{B}_9\text{P}_3\text{Rh}$	65.87	5.43	
Experimental	64.90	5.15	

Espectro IR (KBr, bandas observadas en cm^{-1}).

3050 (Im), $\nu(\text{arC-H})$; 2551,2509 (mI), $\nu(\text{B-H})$; 2101 (pI), $\nu(\text{B-H}\rightarrow\text{Rh})$; 1482,1433,1096,744,695,519 (mI), atribuibles a fosfinas.

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

$\delta(\text{ppm})$	M	$\text{I}(\text{B.H})(\text{Hz})$	Area relativa	Asignación
-3.68	da	96	1H	B-H-Rh
-2.55	a		1H	B-H-B
6.65-7.74	m		45H	C_6H_5

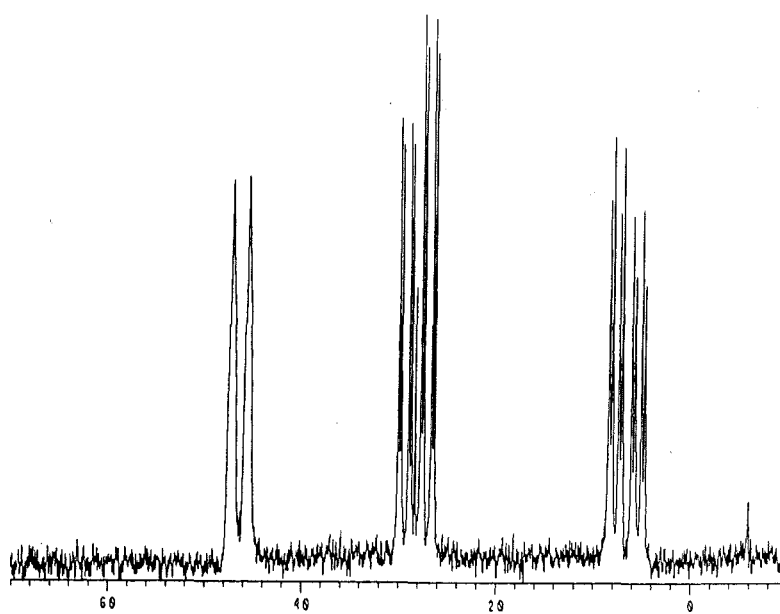
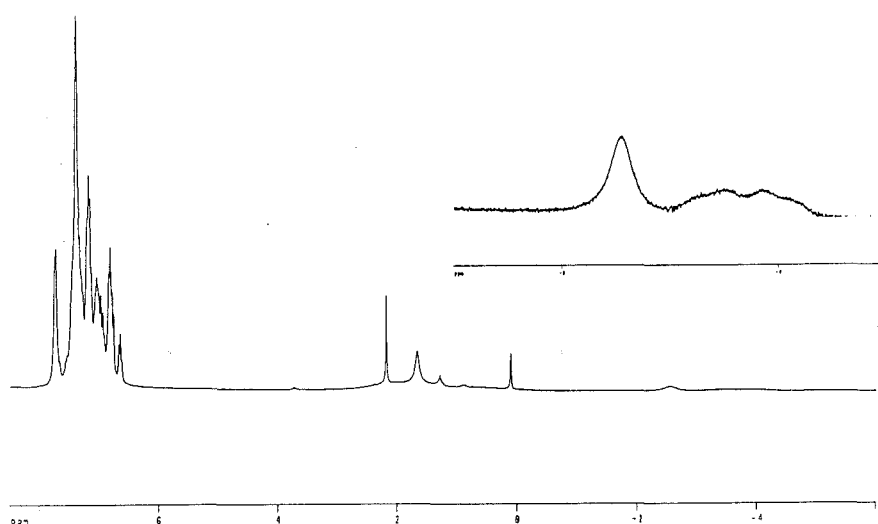
Espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$ (CDCl_3).

$\delta(\text{ppm})$	M	$\text{I}(\text{Hz})$	Area relativa	Asignación
6.64	ddd	281/123/40	1P	BC-P(C_6H_5) ₃
28.28	ddd	281/128/33	1P	P(C_6H_5) ₃
46.51	da	197	1P	P(C_6H_5) ₃

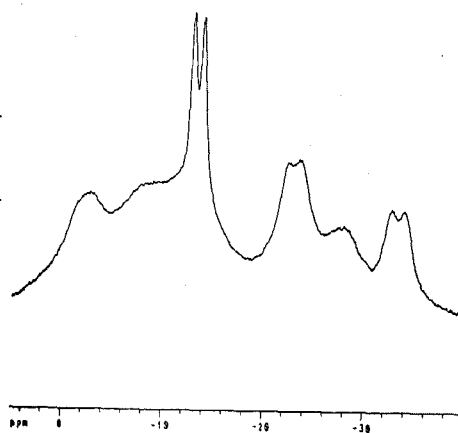
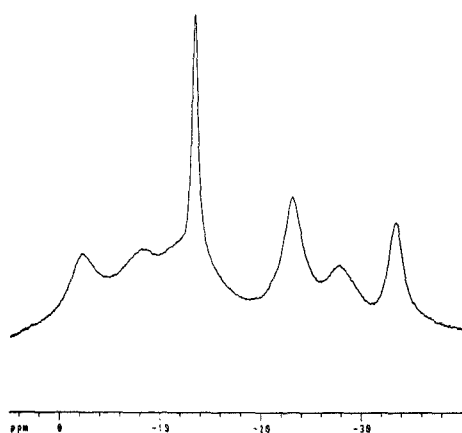
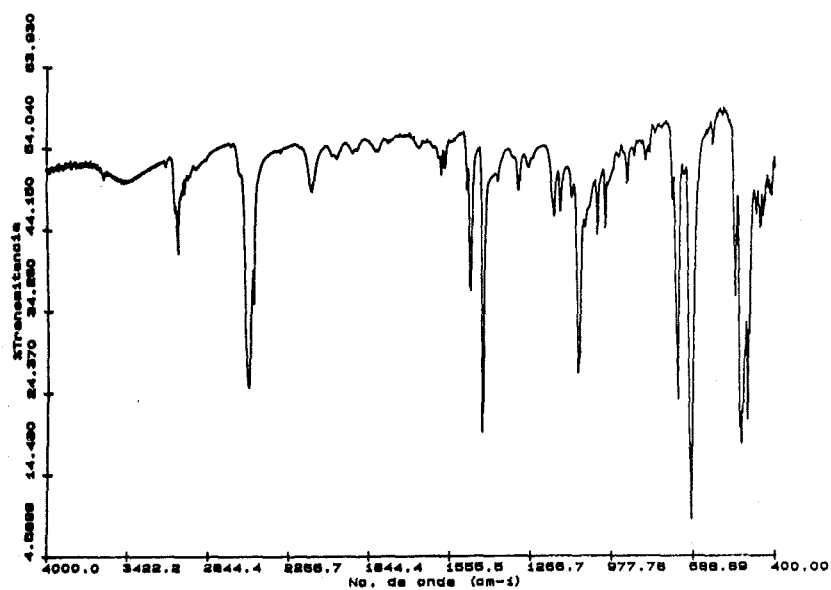
Espectro $^{11}\text{B-RMN}$ (CDCl_3).

$\delta(\text{ppm})$	$^1\text{I}(\text{B.H})(\text{Hz})$	Area relativa	Asignación
-33.3	124.4	1B	
-27.7		1B	
-22.9	106.7	2B	
-13.2	96.0	2B	
-8.5		2B	
-2.1		1B	

VIII. EXPERIMENTAL



VIII. EXPERIMENTAL.



2.21. $[\text{Rh}(7\text{-PEt}_2\text{-8-Ph-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{Rh}(\text{nPhPEt})(\text{PPh}_3)_2]$.

Se disuelven 35 mg (0.065 mmol) de $[\text{NBu}_4][\text{nPhPEt}]$ junto con 60 mg (0.065 mmol) de $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ en 10 ml de etanol perfectamente desgasificado. La mezcla se refluje durante una hora precipitando un sólido naranja que se filtra en caliente, se lava con 5 ml de etanol y se deja secar. (32 mg, 53.3% de rendimiento).

Análisis elemental

	%C	%H	%N
Calculado para $\text{C}_{48}\text{H}_{55}\text{B}_9\text{P}_3\text{Rh}$	62.32	5.99	
Experimental	61.23	5.60	

Espectro IR (KBr, bandas observadas en cm^{-1}).

3050 (pI), $\nu(\text{arC-H})$; 2959, 2917 (pI), $\nu(\text{C-H})$; 2586, 2544 (mI), $\nu(\text{B-H})$; 2094 (pI), $\nu(\text{B-H-Rh})$; 1433, 1089, 744, 695, 519 (mI), atribuibles a fosfinas.

Espectro $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -RMN (CD_2Cl_2).

$\delta(\text{ppm})$	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
-4.57	m		1H	B-H-Rh
-2.55	a		1H	B-H-B
0.77	m		6H	$\text{CH}_2\text{-CH}_3$
1.63	m		4H	$\text{CH}_2\text{-CH}_3$
7.13-7.65	m		35H	C_6H_5

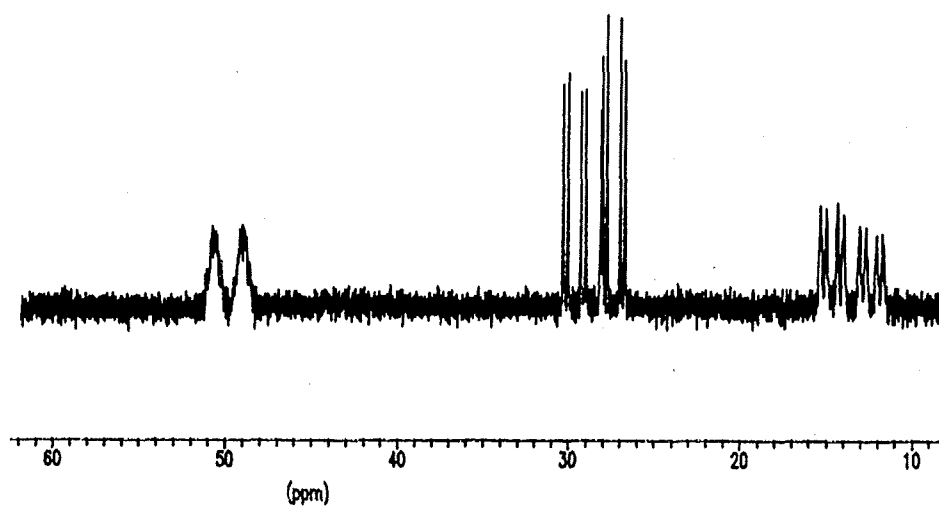
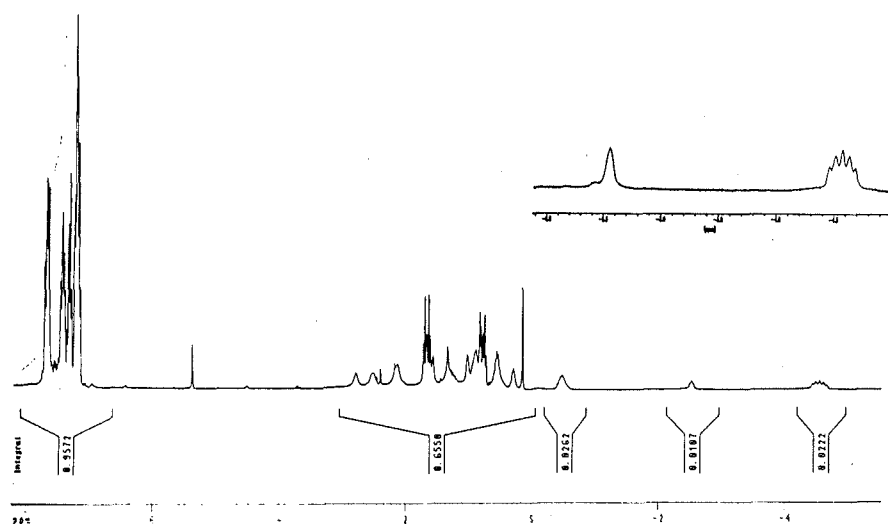
Espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (CD_2Cl_2).

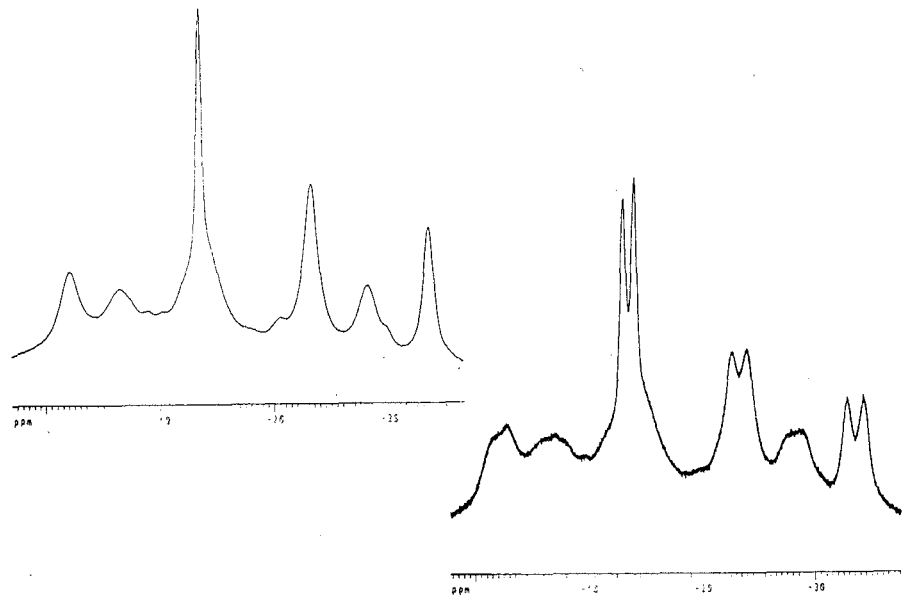
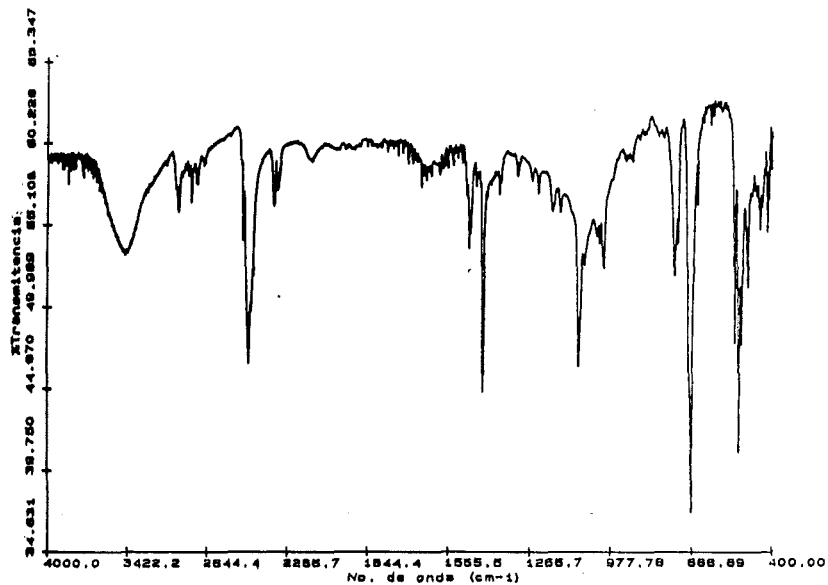
$\delta(\text{ppm})$	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
13.57	ddd	275/119/43	1P	$\text{BC-P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$
28.50	ddd	275/125/34	1P	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$
49.96	da	195	1P	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

Espectro ^{11}B -RMN (CD_2Cl_2).

$\delta(\text{ppm})$	$^1\text{J}(\text{B,H})(\text{Hz})$	Area relativa	Asignación
-33.5	134.4	1B	
-28.2		1B	
-23.2	115.2	2B	
-13.4	86.4	3B	
-6.4		1B	
-2.1		1B	

VIII. EXPERIMENTAL.





VIII. EXPERIMENTAL.

2.22. $[\text{Rh}(\text{7-PPh}_2\text{-8-Me-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(\text{CO})_2]$, $[\text{Rh}(\text{nMePPh})(\text{CO})_2]$.

Se disuelven 30mg (0.03 mmol) de $[\text{Rh}(\text{nMePPh})(\text{PPh}_3)_2]$ en 5 ml de CH_2Cl_2 . La disolución se burbujea con una corriente de monóxido de carbono hasta que pasa de color naranja a amarillo pálido. La disolución se lleva a sequedad y el sólido amarillo resultante se deja secar.

Espectro IR (KBr, bandas observadas en cm^{-1}).

3057(pI), $\nu(\text{arC-H})$; 2931 (pI), $\nu(\text{C-H})$; 2537 (Im), $\nu(\text{B-H})$; 1982 (mI), $\nu(\text{C-O})$; 1433,1096,744,695,512 (Im), atribuibles a fosfinas.

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

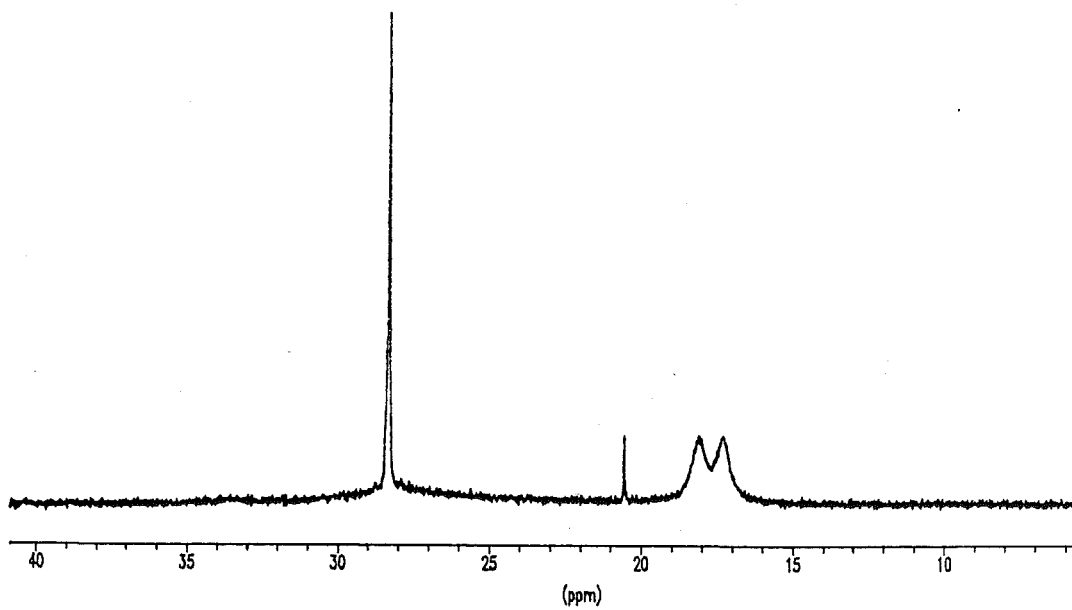
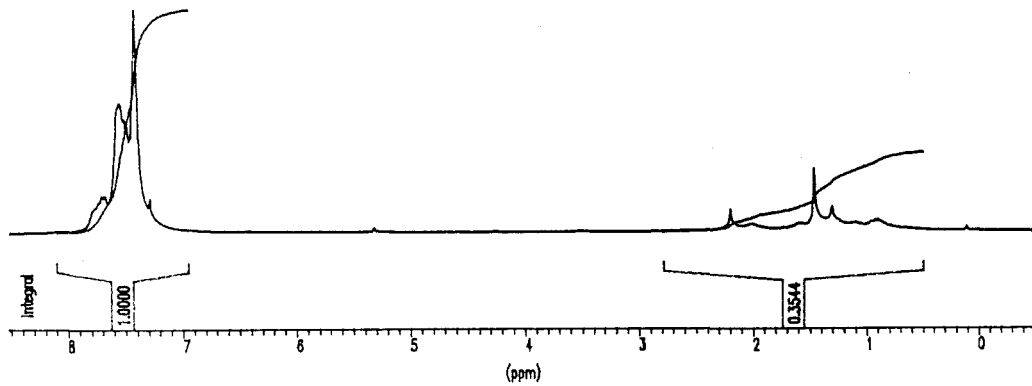
$\delta(\text{ppm})$	M	J(Hz)	Area relativa	Asignación
1.45	s		3H	BC-CH ₃
7.42-7.80	m		40H	C ₆ H ₅

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

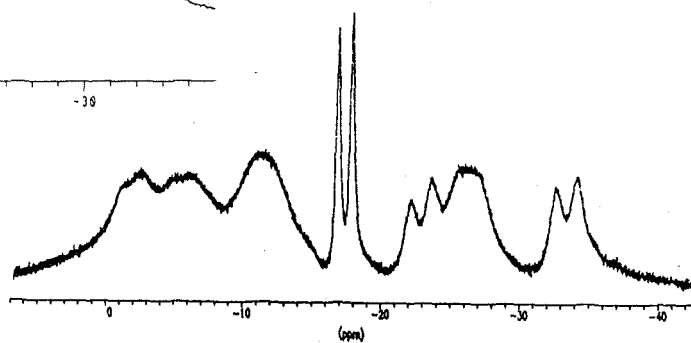
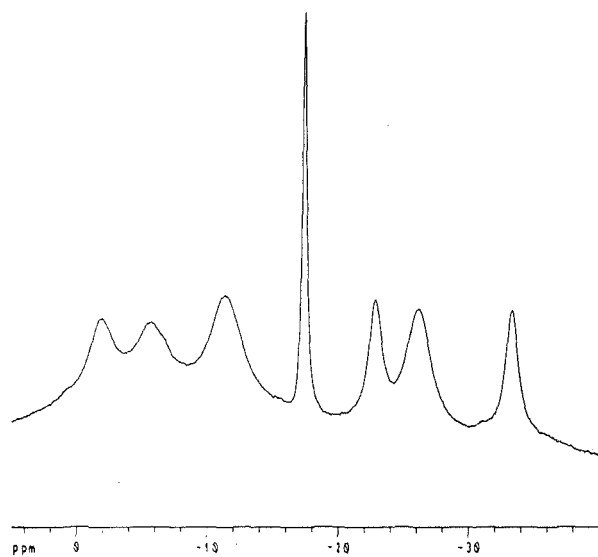
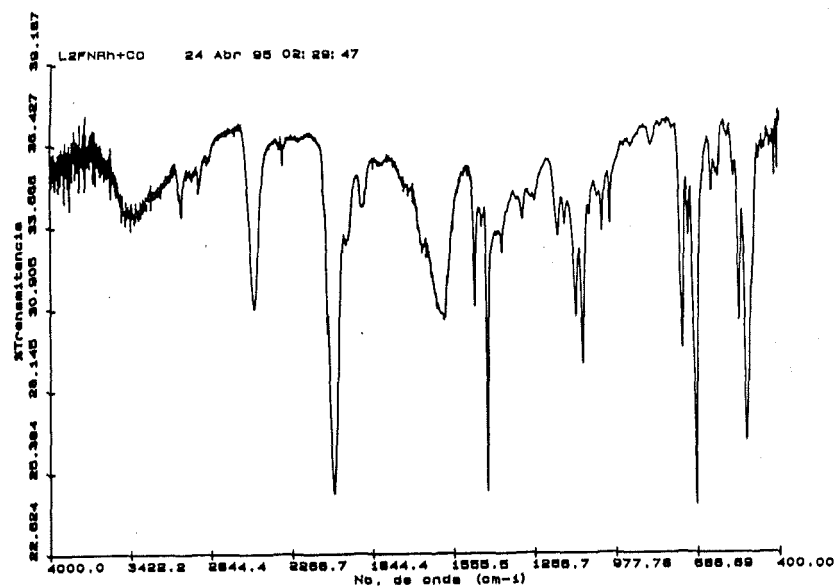
$\delta(\text{ppm})$	M	J(P,Rh)(Hz)	Area relativa	Asignación
17.68	d	93		P(C ₆ H ₅) ₂
28.31	s			P(O)(C ₆ H ₅) ₃

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

$\delta(\text{ppm})$	$^1\text{J(B,H)}(\text{Hz})$	Area relativa	Asignación
-33.3	141.4	1B	
-26.2		2B	
-22.9	153.6	1B	
-17.4	96.1	1B	
-11.4		2B	
-5.6		1B	
-1.9		1B	



VIII. EXPERIMENTAL.



2.23. Reacción de $[\text{Rh}(\text{nHPPh})(\text{PPh}_3)_2]$ con fosfinas.

La reacción del complejo $[\text{Rh}(\text{nHPPh})(\text{PPh}_3)_2]$ con las fosfinas PMePh_2 y PMe_2Ph se ha seguido mediante RMN utilizando el siguiente procedimiento: en un balón Schlenk que contiene una cantidad determinada de complejo bajo nitrógeno, se añaden 0.5 ml de CD_2Cl_2 desgasificado, agitando hasta la disolución total del sólido y se realiza el estudio espectroscópico del complejo. A continuación, se prepara otra disolución de la cantidad correspondiente de fosfina, medida con una jeringa de precisión, en CD_2Cl_2 . Se toma la parte de disolución de fosfina según la relación molar y se añade, bajo corriente de N_2 , al tubo de RMN donde está nuestro complejo para ser analizada. En el caso de la fosfina PMe_2Ph , el análisis espectroscópico se realiza después de doce horas de añadir dicha fosfina. Las cantidades utilizadas en cada experimento son:

Reacción con PMePh_2 : 35 mg de $[\text{Rh}(\text{nHPPh})(\text{PPh}_3)_2]$, 7.5 μ de PMePh_2 (1:1)

Reacción con PMe_2Ph : 40 mg de $[\text{Rh}(\text{nHPPh})(\text{PPh}_3)_2]$, 6 μ de PMe_2Ph (1:1)