

METALATETRABORANOS DE ELEMENTOS DE LA SERIE DE TRANSICIÓN: SÍNTESIS Y REACTIVIDAD

METALETETRABORANES OF TRANSITION ELEMENTS:
SYNTHESIS AND REACTIVITY.

Trabajo Fin de Grado

Juan Luis Vega Pla

Director: Ramón Macías Maza

Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Zaragoza

Curso 2020-2021

Índice

Resumen	3
Abstract	4
Introducción	5
Boranos	5
Metalboranos.....	6
Cobaltaboranos.....	10
Objetivos	11
Discusión y resultados	12
1. Reacción de Cs[SB ₉ H ₁₂] con clorotris(trifenilfosfina)cobalto(I).....	12
2. Reacción del complejo [Rh(η ² -B ₃ H ₈)(H) ₂ (PPh ₃) ₂] con dimetilfenilfosfina	20
Parte experimental	25
1. Reacción de la sal de cesio [CsSB ₉ H ₁₂] con el complejo de clorotris(trifenilfosfina)cobalto(I) en atmósfera inerte.	25
2. Reacción de la sal de cesio [CsSB ₉ H ₁₂] con clorotris(trifenilfosfina)cobalto(I) en presencia de atmósfera de monóxido de carbono.	25
3. Reacción del dihidruro de bis(trifenilfosfina)rodatetraborano con PMe ₂ Ph.....	26
Conclusiones	28
Bibliografía	29
Anexos	30

Resumen

El boro es un elemento del grupo 13 caracterizado por formar compuestos poliédricos denominados boranos, que presentan enlaces tipo terminal (B-H) y tipo puente (B-H-B) y pueden incorporar un número variable de vértices de boro. Si presentan algún heteroátomo se denominan heteroboranos, mientras que si incorporan algún átomo metálico se conocen como metalaboranos o metalaheteroboranos.

En este trabajo, se estudió la reacción entre el tioborano, $[SB_9H_{12}]^-$, y el complejo clorotris(trifenilfosfina)cobalto(I) en atmósfera inerte, a temperatura ambiente y en disolución de etanol. La mezcla se analizó por Resonancia Magnética Nuclear (RMN), donde se observó que la reacción transcurría a un rendimiento muy bajo. Por esta razón, se repitió la reacción en atmósfera de CO, a temperatura de reflujo y en disolución de etanol, donde se observó la formación de nuevos productos cuyos espectros de RMN ilustraban la presencia de varios tioboranos junto con parte del anión de partida que quedó sin reaccionar. Uno de los clústeres caracterizado resultó de la funcionalización de una posición de boro con un grupo etóxido, además, se produjo la sustitución de ligandos sobre el complejo de cobalto de partida $[CoCl(PPh_3)_3]$ para dar lugar a un complejo catiónico, $[CoCl(PPh_3)_3]^+$, que contrarresta la carga aniónica.

Por otro lado, se estudió la reactividad del rodetetaborano, $[Rh(\eta^2-B_3H_8)(H)_2(PPh_3)_2]$, frente a la dimetilfenilfosfina, PMe_2Ph . Los datos obtenidos mostraron la formación de un nuevo complejo de Rh(III) catiónico, resultado de la unión de dos ligandos PMe_2Ph en las vacantes generadas por el anión $B_3H_8^-$, cuya carga negativa es contrarrestada por el complejo de rodio catiónico.

Abstract

Boron is an element of group 13 characterized by forming polyhedral compounds called boranes, that presents terminal bonds (B-H) and bridge bonds (B-H-B), can incorporate up a variable number of boron atoms in their structures. If they present some heteroatoms are called heteroboranes, while if they incorporate some metallic atoms are called metalboranes or metala heteroboranes.

In this work, it was studied the reaction between the thioborane, $[SB_9H_{12}]^-$, and the complex chlorotris(triphenylphosphine)cobalt(I) in inert atmosphere, room temperature and ethanol solution. The mixture was analyzed by Nuclear Magnetic Resonance (NMR), where it was observed that the reaction has a very low yield. For this reason, the reaction was repeated in carbon monoxide atmosphere, at reflux temperature and ethanol solution, now the formation of new products was observed whose NMR spectra revealed the presence of two or three borane clusters in addition to the starting anion $[SB_9H_{12}]^-$ that had not reacted, one of the clusters resulted from the functionalization of a boron position with an ethoxide group. Moreover, the substitution of ligands occurred on the starting cobalt complex $[CoCl(PPh_3)_3]$ to give a cationic complex that counteract the anionic charge of the thioborane.

On the other hand, the reactivity of the dihydride of bis(triphenylphosphine)rhodotetraborane against dimethylphenylphosphine was studied in order to observe possible ligand substitution reactions. NMR spectra showed the formation of a new rhodium (III) cationic complex, the result of the binding of two ligands in the vacancies generated by ligand B_3H_8 , whose negative charge is counteracted by the cationic rhodium complex.

Introducción

Boranos

El boro es un átomo no metálico del grupo 13 con configuración electrónica $[\text{He}]2s^22p^1$ que presenta una estructura reticular y un punto de fusión de unos 2300 °C. La deficiencia electrónica define su tendencia a formar enlaces covalentes multicéntricos de 3 centros 2 electrones de tipo B-B-B y B-H-B, lo que le permite dar lugar a una gran variedad de compuestos químicos denominados boranos.^{1,2} En la bibliografía, se recogen gran variedad de boranos: el más sencillo es el BH_3 que presenta 6 electrones de valencia y reacciona consigo mismo para generar el dímero B_2H_6 , si continúa la unión de unidades BH_3 se forman diferentes boranos como tetraborano (B_4H_8), pentaborano (B_5H_9), hexaborano (B_6H_{10}) o decaborano ($\text{B}_{10}\text{H}_{14}$) llegando a estructuras con hasta 13 vértices de boro ($\text{B}_{13}\text{H}_{17}$). Todos los clústers de boro pueden considerarse derivados de la unión de unidades de borano (BH_3) mediante enlaces de 3 centros y 2 electrones para así formar jaulas deltaédricas basadas en caras triangulares.¹⁻³

Según las reglas de Wade, existen diferentes tipos de borano en relación a su estructura y el número de electrones de red: los compuestos *closo*- $[\text{B}_n\text{H}_{n+2}]^-$ presentan una estructura cerrada con $2n+2$ electrones de red, los compuestos *nido*- $[\text{B}_n\text{H}_{n+4}]$ se forman por eliminación de un vértice *closo* y presentan $2n+4$ electrones de red, mientras que los compuestos *arachno*- $[\text{B}_n\text{H}_{n+6}]$ se forman por la eliminación de un vértice *nido* con $2n+6$ electrones de red, siendo en todos los casos “n” el número de vértices de boro del clúster mientras que los sumandos se corresponden con electrones adicionales procedentes de hidrógenos puente (B-H-B). Las estructuras tipo *nido* y *arachno* presentan caras no triangulares, lo que los hace objeto de interés a la hora de estudiar la reactividad de los boranos.^{1,3}

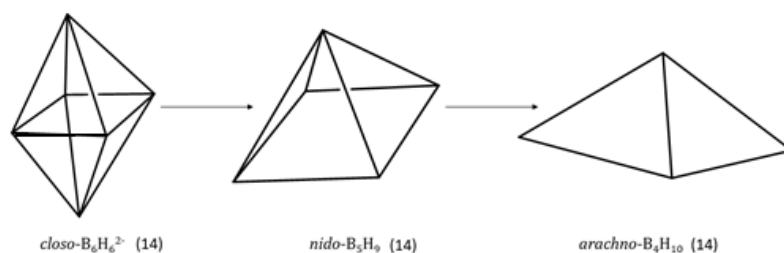


Figura 1 Estructuras poliédricas típicas de boranos. Se muestra entre paréntesis el número de electrones de red para cada uno.

Así mismo, los clústers poliédricos de boro pueden incorporar en sus redes tridimensionales diferentes elementos de la tabla periódica: si incorporan elementos del bloque p se denominan heteroboranos, de los cuales los carboranos, con uno o varios átomos de carbono en sus estructuras son los más numerosos; con azufre se forman los tioboranos y con nitrógeno azaboranos. La sustitución de alguno de los vértices en boranos y heteroboranos por fragmentos metálicos forman los metalaboranos y metalaheteroboranos, respectivamente; en estos últimos se encuentran tanto elementos metálicos como no metálicos en su estructura tridimensional.¹⁻⁴

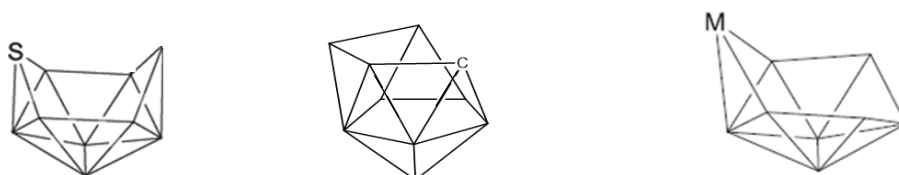


Figura 2 Estructuras poliédricas de un tioborano, carborano y metalaborano.

Metalaboranos

Los metalaboranos y metalaheteroboranos se forman por reacción de complejos metálicos con boranos y heteroboranos respectivamente, dando lugar a estructuras deltaédricas en las que se sustituyen uno o varios vértices de boro por fragmentos metálicos o, alternativamente, los fragmentos metálicos constituyen nuevos vértices.^{1,5}

Cabe destacar que los compuestos poliédricos de boro (boranos, heteroboranos, metalaboranos y metalaheteroboranos) no siempre cumplen las reglas de Wade-Mingos, ya que algunas estructuras presentan $2n$ electrones de red en vez de los $2n+2$ previstos por Wade-Mingos para un clúster tipo *closo*, lo mismo ocurre para un compuesto *nido*; hay determinados compuestos con estructuras *nido* que tienen $2n+2$ electrones de red cuando se esperarían $2n+4$ electrones.⁵

La formación de diferentes metalaboranos viene dirigida en gran medida por la disponibilidad orbital del fragmento que interacciona con el borano o el heteroborano. Así, el complejo $\{\text{IrBr}_2(\text{CO})(\text{PR}_3)_2\}$ presenta ligandos y 2 electrones libres alojados en un orbital disponible que le permite unirse a B_5H_9 por sustitución de un hidrógeno exo-terminal. Si el impedimento estérico sobre el complejo metálico es menor se puede sustituir por un hidrógeno puente. En la figura 3 se muestran las dos posibles sustituciones.¹



Figura 3 Sustitución sobre un hidrógeno terminal y sustitución sobre un hidrógeno puente.¹

Alternativamente, el complejo $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$ de geometría plano-cuadrada puede sustituir una unidad BH_2 del nonaborano de nueve vértices $[\text{arachno-B}_9\text{H}_{14}]^-$ y dar lugar a la estructura $[(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})\text{ClIrB}_8\text{H}_{12}]$. De forma similar, el complejo de iridio(I) reacciona con el borano de 11 vértices $[\text{nido-B}_{11}\text{H}_{14}]^-$ para formar el iridiaborano $[(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})\text{ClIrB}_8\text{H}_{12}]$ por sustitución de una unidad $\{\text{BH}_2\}$.¹ Esto se ilustra en la figura 4

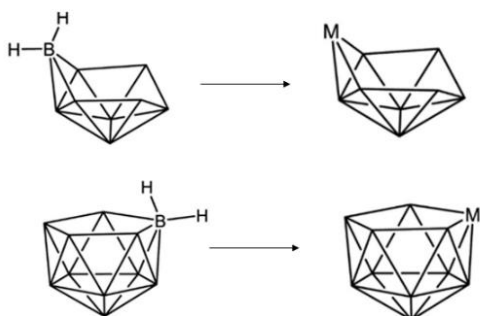


Figura 4 Superior: Formación del metalaborano correspondiente a partir de $[\text{arachno-B}_9\text{H}_{14}]^-$ por sustitución de un vértice BH_2 . Inferior: Misma reacción a partir de $[\text{nido-B}_{11}\text{H}_{14}]^-$

Los metalaboranos y metalatioboranos son objeto de estudio de este TFG; y como introducción cabe señalar que este tipo de compuestos presentan una reactividad muy variada. Por ejemplo, el rodaborano de diez vértices, $[6-(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{-nido-6-RhB}_9\text{H}_{13}]$, reacciona con (dimetilfenilfosfina), en diclorometano y a temperatura ambiente para formar el aducto $[5-(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{-nido-5-RhB}_9\text{H}_{11}\text{-7-(PMe}_2\text{Ph)}_2]$ por formación de un enlace $\text{B-PMe}_2\text{Ph}$; este rodaborano también reacciona con MeNC para dar $[6-(\text{n}^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{-6,9-(MeNC)}_2\text{-arachno-6-RhB}_9\text{H}_{11}]$, resultado de la adición de un ligando isonitrilo al centro metálico y sustitución del átomo de hidrógeno terminal en el vértice de boro B7 por otro ligando MeNC . El calentamiento de $[6-(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{-nido-6-RhB}_9\text{H}_{13}]$ a la temperatura de reflujo en tolueno da lugar a la formación del rodaborano $[\text{hipercloso-(n}^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RhB}_9\text{H}_9]$ por liberación de hidrógeno gas y la transformación de la estructura de *nido* a *hipercloso* tal y como se muestra en la figura 5.⁶

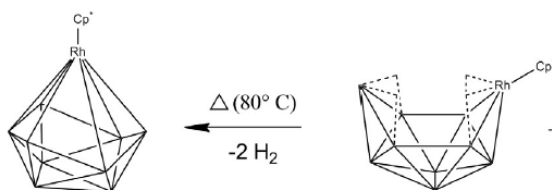


Figura 5 Transformación térmica de $[6-(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{-nido-6-RhB}_9\text{H}_{13}]$ a $[6-(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{-hipercloso-6-RhB}_9\text{H}_{13}]$ ⁶

Otros ejemplos interesantes de reactividad son los resultados obtenidos en nuestros laboratorios de la Universidad de Zaragoza Departamento de Química Inorgánica, con el rodatioborano de 11 vértices $[8,8-(\text{PPh}_3)_2\text{-nido-8,7-RhSB}_9\text{H}_{10}]$, compuesto que se sintetiza por reacción de $\text{Cs}[\text{SB}_9\text{H}_{12}]$ con el catalizador de Wilkinson $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$. Este compuesto puede reaccionar con diferentes bases de Lewis dando lugar a productos de sustitución y/o

adición de ligandos como $[8,8,8-(H)(PPh_3)_2-nido-8,7-RhSB_9H_{10}]$ o $[8,8-(PR_3)(PPh_3)-nido-8,7-RhSB_9H_{10}]$. En la figura 6 se muestran las posiciones reactivas de este último.

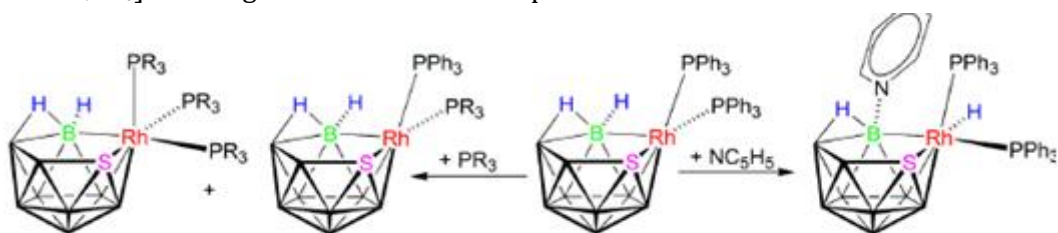


Figura 6 Reactividad del rodatioborano de 11 vértices $[8,8-(PPh_3)_2-nido-8,7-RhSB_9H_{10}]$ con fosfinas y piridina.⁸

Con ligandos piridínicos puede tener lugar la reacción sobre el hidrógeno terminal del boro adyacente al centro de rodio por su cara pentagonal, con formación de aductos de fórmula $[8,8,8-(H)(PPh_3)_2-9-(L)-nido-8,7-RhSB_9H_9]$ ($L=2-MeNC_5H_4$, $3-MeNC_5H_4$, $4-MeNC_5H_4$), en los que el ligando piridina está unido al átomo de boro (B9-N), y el hidrógeno ha migrado, formalmente, de la posición 9 al centro metálico dando lugar a un hidruro Rh8-H. Este tipo de reactividad facilita la preparación de numerosos rodatioboranos con diferentes ligandos en el metal y/o en el vértice de boro 9; siendo un ejemplo de síntesis modular a partir de un compuesto de partida.^{7,8}

Así, con los ligandos piridínicos, $2-CH_3-NC_5H_4$, $3-CH_3-NC_5H_4$ y $4-CH_3-NC_5H_4$ y algunas fosfinas bidentadas como dppp o dppe se ha obtenido una amplia serie de rodatioboranos de especial interés en el campo de la catálisis y que se ilustran en las figuras 7 y 8.^{7,8}

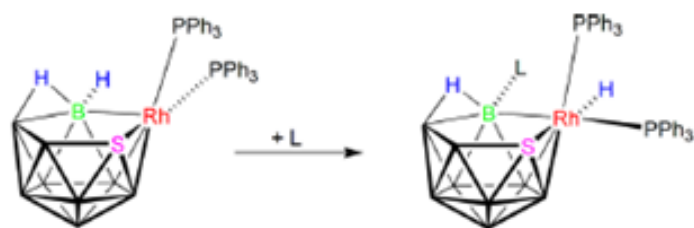


Figura 7 Reacciones de $[8,8-(PPh_3)_2-nido-8,7-RhSB_9H_{10}]$ con ligandos piridínicos para dar lugar a hidruros de rodatioborano ⁸

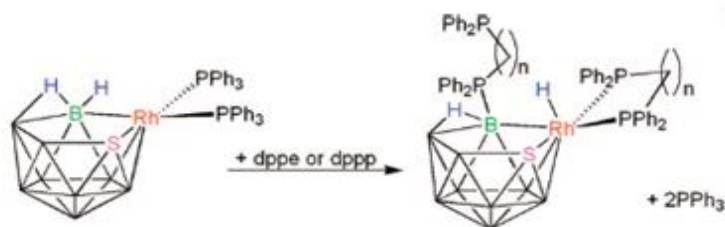


Figura 8 Reactividad del rodatioborano $[8,8-(PPh_3)_2-nido-8,7-RhSB_9H_{10}]$ frente a ligandos fosfina dppp y dppe⁷

La estructura de estos hidruros se basa en un clúster de 11 vértices $\{RhSB_9\}$, tipo *nido*, que se obtiene formalmente por eliminación de un vértice en un icosaedro. Estos rodatioboranos tienen una cara pentagonal formada por el centro metálico con sus ligandos $\{Rh(H)(PPh_3)_2\}$, un átomo de azufre, dos unidades BH y un átomo de boro sustituido por un

ligando N-heterocíclico; estos compuestos además presentan un hidrógeno puente B-H-B, a lo largo del lado B9-B10.⁸ Cabe señalar que los hidruros de rodatioborano presentan 13 pares de electrones de red, a diferencia del precursor $[8,8,8-(H)(PPh_3)_2-nido-8,7-RhSB_9H_{10}]$ que con 12 pares de electrones de red no cumple las reglas de Wade. Se puede decir, por tanto, que la adición de un ligando al precursor proporciona un par de electrones de red adicional, pasando de un clúster *nido* insaturado en electrones, $2n+2$, a otro saturado con $2n+4$.^{7,8}

Un aspecto importante de estos hidruros de rodatioborano con ligandos piridínicos unidos a un vértice de boro, $[8,8,8-(H)(PPh_3)_2-9-(L)-nido-8,7-RhSB_9H_9]$ ($L= 2-CH_3-NC_5H_4, 3-CH_3-NC_5H_4, 4-CH_3-NC_5H_4, NC_5H_5$) es que presentan una variada reactividad. Así, si se calientan a la temperatura de reflujo en CH_2Cl_2 se libera H_2 con formación del complejo $[1,1-(PPh_3)_2-3-(L)-c closo-1,2-RhSB_9H_8]$. Las reacciones con diferentes ligandos como C_2H_4 y CO producen en todos los casos la sustitución de un ligando fosfina y la liberación de un mol de H_2 como se observa en la figura 9.⁸

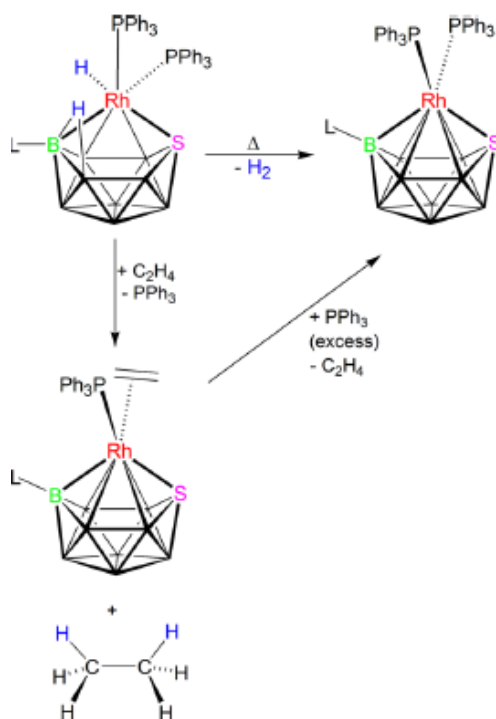


Figura 9 Reacción de deshidrogenación térmica y de adición de etileno del rodatioborano de 11 vértices $[8,8,8-(H)(PPh_3)_2-9-nido-8,7-RhSB_9H_9]$.⁸

Cobaltaboranos

Otro tipo de compuestos relevantes para este TFG son los cobaltaboranos y cobaltatioboranos, estructuras poliédricas de boro que introducen uno o varios átomos de cobalto en sus redes. Al igual que para rodaboranos, en la bibliografía, se recogen ejemplos de estructuras de cobaltaboranos. Algunos de estos compuestos se forman por reacción entre la sal de pentaborano NaB_5H_8 , cloruro de cobalto y la sal del ligando ciclopentadienilo NaC_5H_5 que conducen a la formación de diversas especies de fórmula general $[(\text{Cp})\text{Co}]_n(\text{BH})_m\text{H}_p$ con $1 \leq n \leq 4$.⁹

Este tipo de reacciones multicomponente se puede extender a otros reactivos combinando la desprotonación del pentaborano B_5H_9 en presencia de NaH y disolución de THF para dar lugar al anión B_5H_8^- , que se hace reaccionar con CoCl_2 y $\text{Li}^+[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5]^-$ para dar una mezcla de dos cobaltaboranos de 10 vértices: $[\text{Cp}^*\text{CoB}_9\text{H}_{13}]$ y $[\text{Cp}^*_2\text{Co}_2\text{B}_8\text{H}_{12}]$. Si se parte de los mismos reactivos ($\text{B}_5\text{H}_9 + \text{NaH}$) pero con exceso de pentaborano a temperatura ambiente se obtiene el anión $\text{B}_9\text{H}_{14}^-$ en un alto rendimiento, que al reaccionar con la sal de cobalto en disolución de THF se obtiene con un rendimiento del 25% el complejo $[\text{Cp}^*\text{CoB}_9\text{H}_{13}]$.⁹

La misma reacción se estudia en presencia de diferentes ligandos, en primer lugar, se hace reaccionar pentaborano (B_5H_9) en presencia de NaH y THF para obtener el anión B_5H_8^- de forma mayoritaria, posteriormente se hace reaccionar con CoCl_2 y $\text{Li}^+[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5]^-$ para dar una mezcla de dos compuestos tipo clúster de 10 vértices: $[\text{Cp}^*\text{CoB}_9\text{H}_{13}]$ y $[\text{Cp}^*_2\text{Co}_2\text{B}_8\text{H}_{12}]$. Si se parte de los mismos reactivos ($\text{B}_5\text{H}_9 + \text{NaH}$) pero con exceso de pentaborano a temperatura ambiente se obtiene mayoritariamente el anión $\text{B}_9\text{H}_{14}^-$, que al reaccionar con CoCl_2 en disolución de tetrahidrofurano se obtiene con un rendimiento del 25% el cobaltaborano $[\text{Cp}^*\text{CoB}_9\text{H}_{13}]$.⁹

Como ya se ha indicado anteriormente, los tioboranos son estructuras análogas a los boranos pero con la sustitución de uno de los vértices BH por un átomo de azufre y, al igual que los correspondientes boranos, los tioboranos pueden albergar en su estructura uno o varios centros metálicos, formando así los metalatioboranos. Así, en el contexto de este TFG, se pueden tener cobaltatioboranos en los que un fragmento de cobalto constituye uno o más vértices en el clúster poliédrico, un ejemplo de este tipo de compuestos son aquellos con fórmula $[\text{CpCoSB}_{n-2}\text{H}_{n-2}]$, análogos a los carboranos $[\text{CpCoC}_2\text{B}_{n-3}\text{H}_{n-1}]$ que presentan una estructura tipo *closo* con $2n+2$ electrones de red y se sintetizaron a partir de la condensación de cobalto en estado vapor mezclado con el ligando ciclopentadienilo y diferentes tioboranos: *nido*-6-SB₉H₁₁, *arachno*-4-SB₈H₁₂, *nido*-SB₁₀H₁₂. De esta manera se consiguieron estructuras muy variadas por todas las posibles sustituciones de la unidad metálica sobre el clúster, por ejemplo, para estructuras de 11 vértices existen hasta 155 combinaciones.¹⁰

Objetivos

Con el desarrollo de este trabajo se pretende alcanzar unos objetivos académicos como adquirir destreza en el trabajo de laboratorio, aprender las técnicas de trabajo en atmósfera inerte (manejo de la línea de argón/vacío y de la caja seca), adquirir experiencia en la gestión de residuos de laboratorio y en el empleo de las técnicas de determinación estructural habitualmente utilizadas para la caracterización de sustancias orgánicas y organometálicas (espectroscopía de RMN e IR), además de familiarizarse con el manejo de bases de datos y fuentes bibliográficas científicas. Se ha trabajado en mejorar la capacidad de elaborar una memoria descriptiva de los resultados de investigación obtenidos y en aprender a comunicar y debatir con rigor científico los resultados del trabajo de investigación.

El objetivo científico de este TFG es el estudio de la reactividad del tioborano $SB_9H_{12}^-$ con complejos de cobalto en diferentes condiciones y de un hidruro de rodotetraborano con diferentes bases de Lewis. Para ello se han seguido las siguientes etapas:

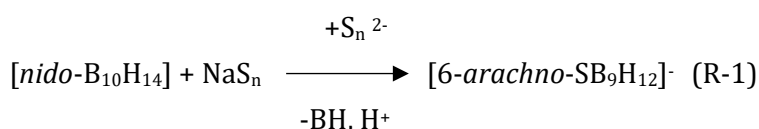
1. Búsqueda bibliográfica: estructura, síntesis y reactividad de diferentes metalaboranos, primero de forma general para después centrar el estudio en estructuras poliédricas con cobalto y rodio.
2. Desarrollo del trabajo en el laboratorio: a partir del complejo de cobalto(I) análogo al catalizador de Wilkinson $[CoCl(PPh_3)_3]$ se preparan reacciones con diferentes clúster de boro ($[SB_9H_{12}]^-$, $[B_3H_8]^-$ y $[B_{10}H_{14}]^-$); para el rodio se parte del rodotetraborano $[Rh(\eta^2-B_3H_8)(H)_2(PPh_3)_2]$ que se hace reaccionar con diferentes fosfinas (PMe_2Ph , PMe_3).

Discusión y resultados

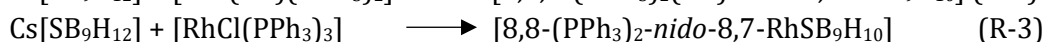
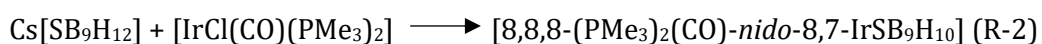
1. Reacción de Cs[SB₉H₁₂] con clorotris(trifenilfosfina)cobalto(I)

Como ya se ha mencionado con anterioridad, los metalaboranos y metalaheteroboranos dan lugar a una amplia variedad de compuestos de importancia en el ámbito de la catálisis. En este trabajo, se desarrolla en primer lugar la reacción de una sal de tioborano con un complejo de coordinación de cobalto(I).

Para obtener estos compuestos poliédricos se utilizan diversos boranos y heteroboranos, en concreto, en esta parte del trabajo se ha utilizado la sal de tioborano [CsSB₉H₁₂] que se puede preparar a partir de decaborano y polisulfuro de sodio [(NaS_n) n=2,3,4...] en agua, tal y como se indica en la siguiente reacción.¹¹



En la bibliografía se ha estudiado la reacción del mismo clúster con diferentes complejos metálicos, como es el caso del catalizador de Wilkinson o el análogo al mismo con iridio [IrCl(PPh₃)₃]. Los resultados obtenidos son diferentes: en el primer caso se observa la inserción del fragmento metálico sobre el clúster con la pérdida de una molécula de hidrógeno, por el contrario, con el complejo de iridio(I) no se ha conseguido aislar el producto estable; la alternativa para conseguir un resultado análogo al del rodio es con el complejo [IrCl(CO)(PMe₃)₂], similar al complejo de Vaska.^{12,13}



La reacción de la que trata esta sección se repitió varias veces durante el desarrollo de la experimentación en diferentes condiciones, por lo que se van a discutir y comparar todos los procesos llevados a cabo.

En primer lugar, se realizó la reacción en disolución de etanol, en atmósfera inerte y a temperatura ambiente durante 6 horas. El espectro de ¹¹B se muestra en la figura 10, comparado con el mismo espectro del anión de partida.

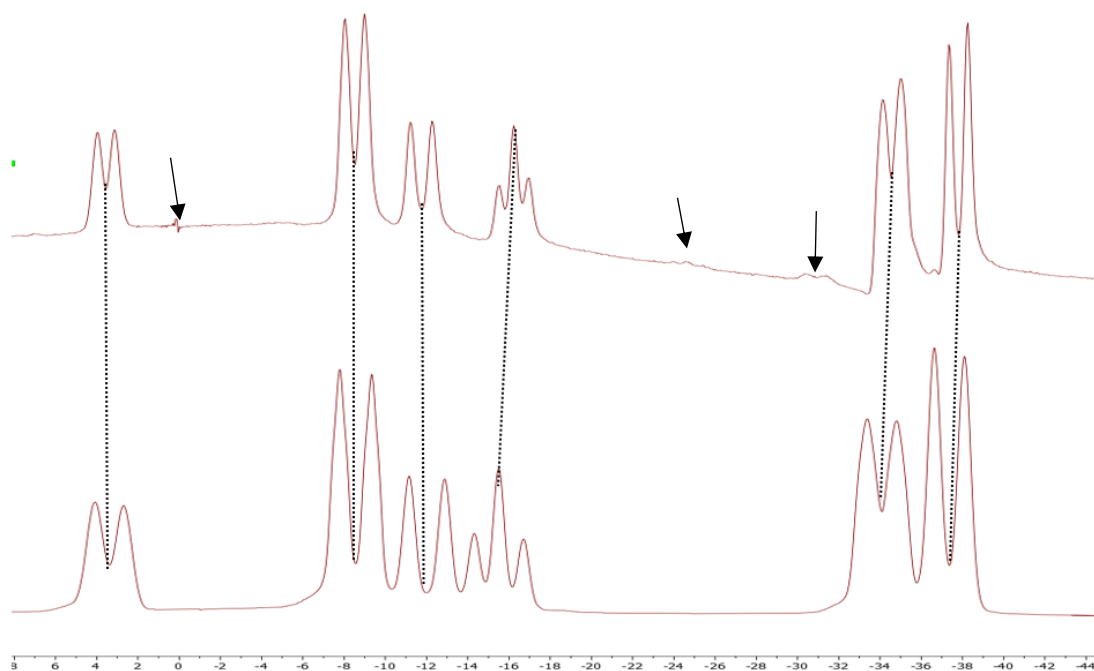


Figura 10 En la parte superior: espectro de ^{11}B de la mezcla de reacción (CD_2Cl_2 , 500 MHz, 298 K). En la parte inferior: espectro de ^{11}B de $\text{Cs}[\text{SB}_9\text{H}_{12}]$ (CD_3CN , 500 MHz, 298 K).

El espectro refleja que en las condiciones elegidas el anión de partida se mantiene en el medio de reacción de forma mayoritaria. Sin embargo, el hecho de que la sal de partida $\text{Cs}[\text{SB}_9\text{H}_{12}]$ sea insoluble en CD_2Cl_2 permite pensar en que la carga del anión esté contrarrestada por otro catión diferente al Cs^+ . Además, en el espectro de reacción se observan nuevos picos (indicados con flechas en la figura 10) que pueden indicar la formación de un nuevo producto, pero la baja velocidad de la reacción en estas condiciones no permite estudiarla con detalle.

Con el fin de conseguir que la reacción evolucionara más rápido, se estudian alternativas a las condiciones de reacción iniciales; se repitió la reacción en disolución de etanol, a temperatura de reflujo durante 48 horas y en atmósfera de monóxido de carbono con el fin de intentar estabilizar las posibles especies de cobalto(I) que se pudieran estar formando.

El resultado obtenido, en citadas condiciones, es la aparición de nuevos picos en el espectro de ^{11}B que indican la formación de uno o varios productos de reacción con un rendimiento mayor que en las condiciones anteriores, este espectro se ilustra en la figura 11 junto con el correspondiente de ^{11}B con desacoplamiento de protón.

^{11}B NMR, CD_2Cl_2 , 500 MHz, 298 K

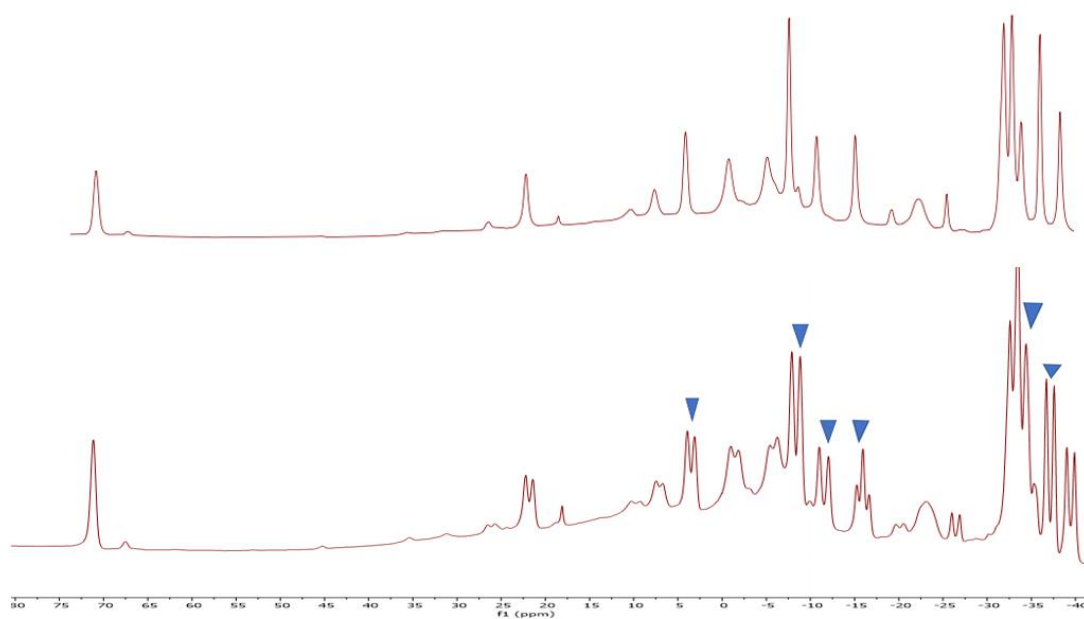
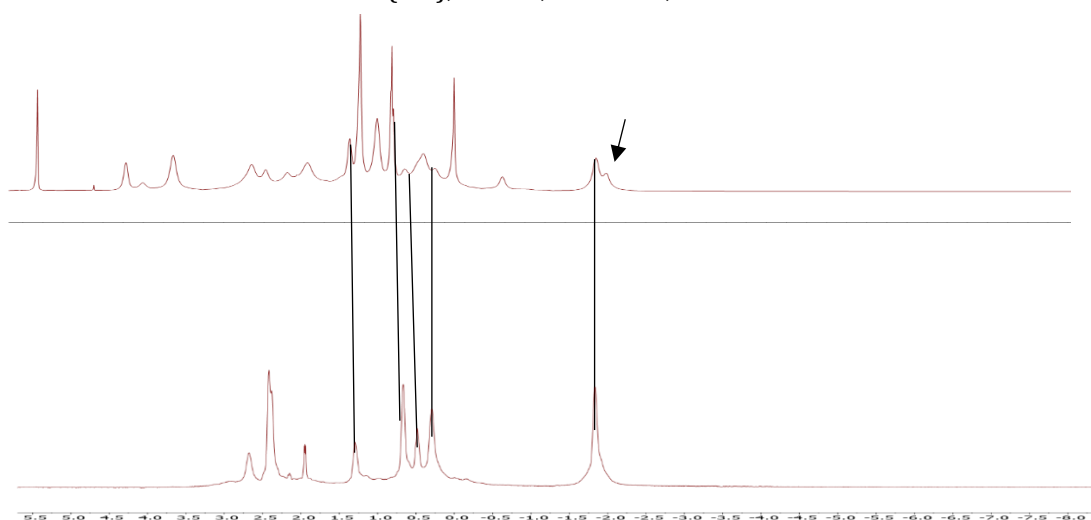


Figura 11 Espectros de $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ (superior) y ^{11}B (inferior) de la mezcla de reacción tras 48 horas de agitación a 348 K en disolución de etanol. Se indican en azul las señales del producto de partida.

El espectro refleja nuevamente la presencia del tioborano de partida $[\text{SB}_9\text{H}_{12}]^-$ en la mezcla de reacción, pero a diferencia de las condiciones anteriores, ahora se observan nuevas señales que se corresponden a otros productos que contienen boro en su estructura. Con el fin de estudiar la reacción en más detalle, se realizó el espectro de $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$, que se compara con el mismo del producto de partida $\text{Cs}[\text{SB}_9\text{H}_{12}]$ y se ilustran en la figura 12.

$^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$, CD_2Cl_2 , 500 MHz, 298 K



$^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$, CD_3CN , 500 MHz, 298 K

Figura 12 Espectro de $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$ de la mezcla de reacción tras 48 horas de agitación a 348 K en disolución de etanol (superior) y espectro de $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$ del producto de partida $\text{Cs}[\text{SB}_9\text{H}_{12}]$ (inferior)

Este espectro revela la formación de nuevos compuestos de tioborano en la mezcla de reacción, aparecen nuevas señales debidas a hidrógeno puente (B-H-B) a -1,77 y -0,48 ppm y señales de enlaces B-H terminales a +0,48, +1,10 y +1,31 ppm. Además, tal y como se observaba en el espectro de ^{11}B , (figura 12) se nota la presencia del producto de partida en la mezcla de reacción, aunque en menor proporción.

La mezcla de reacción presenta varios compuestos de boro que se intentaron separar con el fin de caracterizarlos. Para ello, se aplicaron técnicas de separación; primero, tras añadir diclorometano a la mezcla de reacción y filtrar en sílica gel se obtuvieron 3 fracciones que se analizaron por separado en RMN, el resultado obtenido fue la presencia únicamente del tioborano de partida, por lo que los productos de reacción se habían descompuesto, probablemente debido al extraerlos de la atmósfera de CO y tratarlos al aire, a través de sílica gel.

Un tratamiento alternativo de reacción consistió en filtrar la mezcla por canulación con el fin de separar la fracción soluble en etanol de la fracción no soluble en el mismo; ambas fracciones se estudiaron por espectroscopía RMN en CD_2Cl_2 y arrojaron los siguientes resultados:

La fracción insoluble, A, en etanol no presenta señales en el espectro de ^{11}B , por lo que se puede concluir que en esta muestra no hay boro y que los compuestos de boro se encuentran en la fracción soluble. Por otro lado, se analizaron los espectros de ^{31}P y ^1H cuyos datos se recogen en la parte experimental e ilustran la presencia de ligandos fosfina en la mezcla, tanto por las señales que aparece a +30 y +43 ppm en el espectro de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ como las señales de hidrógeno aromático de los grupos fenilo del ligando PPh_3 , en ^1H RMN. Con el fin de completar el análisis se realizó un espectro de IR, ilustrado en la figura 13:

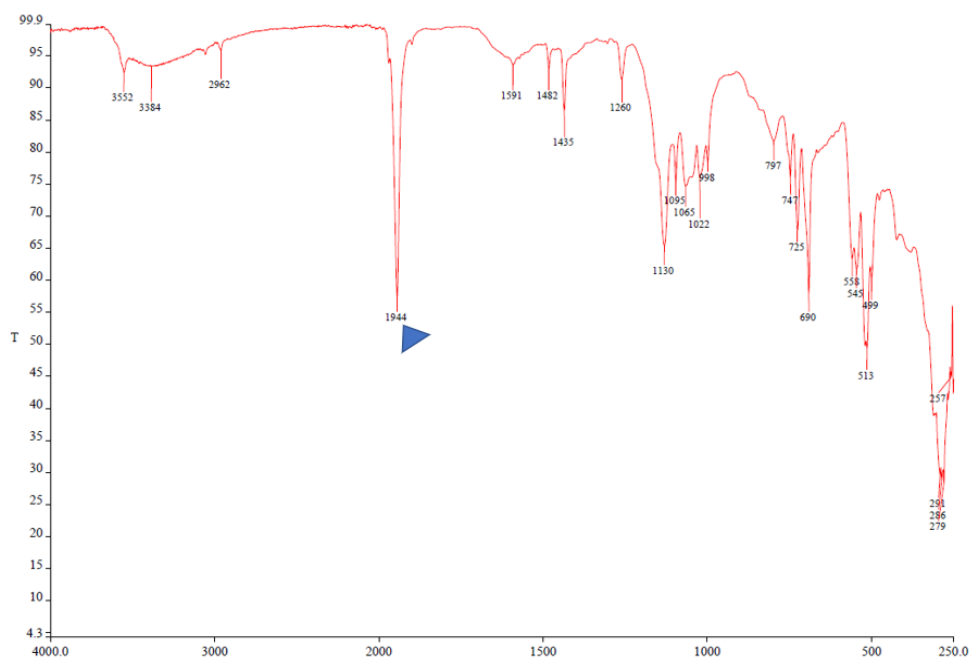


Figura 13 Espectro de infrarrojo (IR) para la parte no soluble en etanol de la muestra.

El espectro de infrarrojo muestra una señal intensa a 1944 cm^{-1} correspondiente a la banda de tensión del enlace $\text{C}=\text{O}$ y que indica la presencia de un ligando carbonilo, este hecho unido a los anteriores resultados permiten concluir la presencia de un complejo de cobalto en la fracción insoluble en etanol. Se propone un complejo de cobalto en estado de oxidación 0 debido al color verde-azulado presente en la muestra, como se ha detectado la presencia de ligandos CO y no se observa fosfina libre en torno a -5 ppm en el espectro de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$, se propone el complejo $[\text{Co}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ resultado de la sustitución del ligando cloruro por un ligando carbonilo.

Respecto a la fracción B, se realizó un espectro RMN de ^{11}B en CD_2Cl_2 a 298 K en un espectrómetro de 500 MHz con el fin de confirmar la presencia de boro en la muestra. La figura 14 muestra los espectros de ^{11}B y $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$, mientras que los desplazamientos químicos se recogen en la tabla 1.

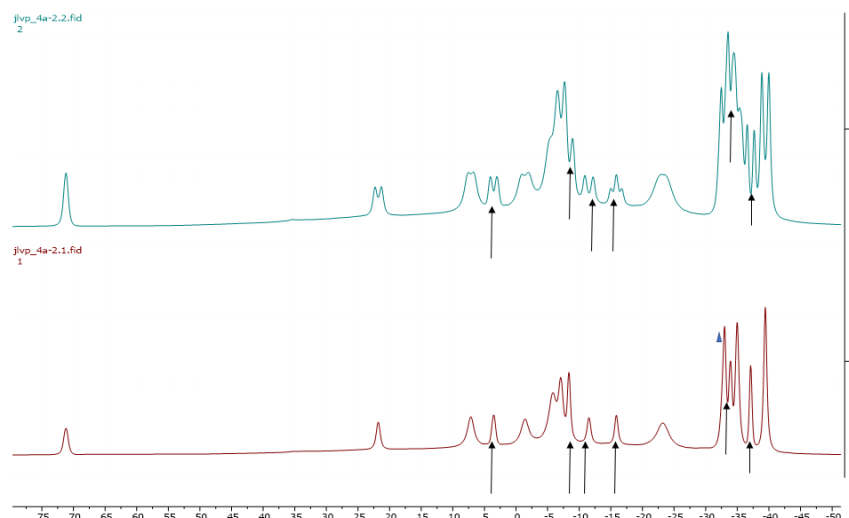


Figura 14 Espectro de ^{11}B (arriba) y espectro de $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ de la fracción soluble en etanol. Se indican con flechas los picos correspondientes al tioborano de partida $[\text{SB}_9\text{H}_{12}]^-$.

Tabla 1 Desplazamientos químicos del espectro de $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ de la fracción B.

$\delta(^{11}\text{B})/\text{ppm}: [\text{SB}_9\text{H}_{12}]^-$	$\delta(^{11}\text{B})/\text{ppm}: \text{Nuevos señales de boro}$
-37,0	-39,6
-33,9	-35,1
-15,8	-33,2
-11,6	-23,2
-8,4	-7,2
+3,7	-6,1
	-1,7
	+7,1
	+21,9
	+71,4

El espectro de boro con desacoplamiento de protón muestra un total de 16 picos, es decir, existen en el medio de reacción 16 tipos de boro diferentes; se sabe que 6 de ellos se corresponden con el producto de partida por lo que existen un total de 10 nuevos picos. Con este resultado se profundiza en la idea de que la reacción haya dado lugar a una mezcla de clústers de tioborano donde se encuentra presente el anión de partida $[\text{SB}_9\text{H}_{12}]^-$ y quizá otras dos especies a identificar.

Es destacable el singlete que aparece a un desplazamiento de +71,4 ppm, el cual no presenta acoplamiento $^1\text{J}(^{11}\text{B}\text{-}^1\text{H})$ y que indica la presencia de un átomo de boro funcionalizado, es decir, que presenta unido a él un grupo distinto al protón. Se intuye que una señal tan desapantallada en el espectro de boro se corresponde con una posición alquilada, para esta reacción se puede pensar en la unión de un grupo etóxido formado por la deprotonación del etanol, utilizado como disolvente en la reacción. No obstante, con el fin de confirmarlo se estudia el espectro de ^1H para la mezcla de reacción.

CD₂Cl₂, 500 MHz, 298 K

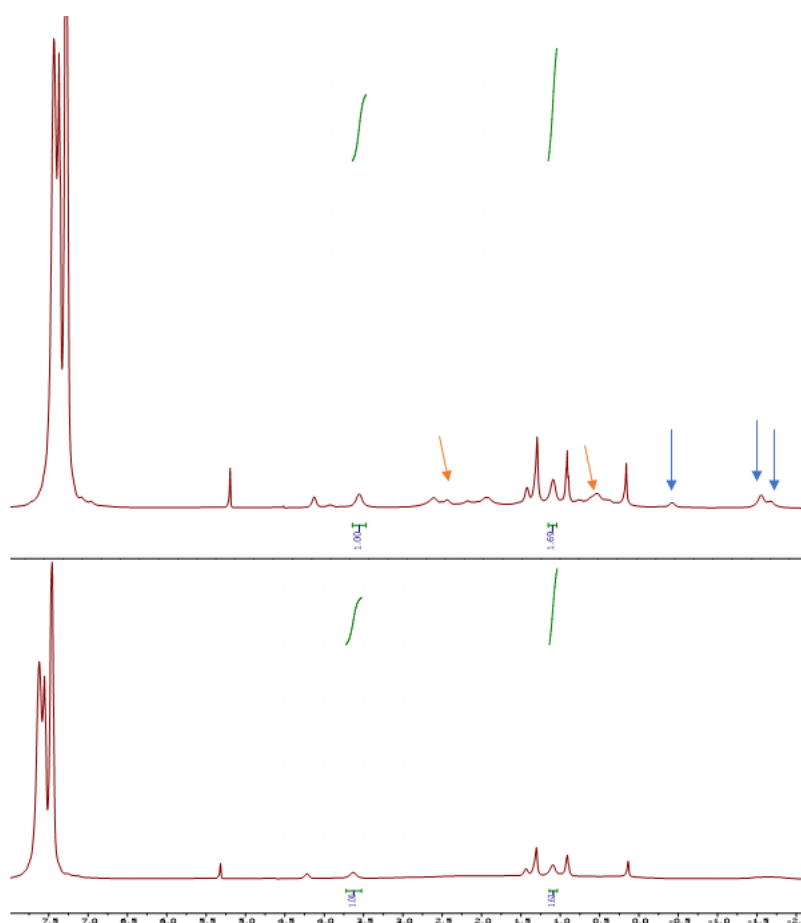


Figura 15 Espectro de $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$ (superior) y espectro de ^1H de la fracción soluble en etanol.

Para confirmar la presencia del grupo etóxido, se deberían observar dos señales clave: un triplete de intensidad relativa 3 a un desplazamiento químico de unos +0,9 ppm y un cuartete de intensidad relativa 2 a un desplazamiento químico de en torno a +4,0 ppm. El espectro de ^1H presenta señales anchas que no permiten observar los acoplamientos esperados: esto es destacable en las señales debidas a enlaces terminales B-H y enlaces puente B-H-B, que se ensanchan de tal manera que no se aprecian en el espectro de protón. En el espectro de ^1H son destacables dos señales anchas a +3,6 y +1,1 ppm con intensidad relativa 2:3, respectivamente, que revelan la existencia de un grupo etóxido, sin embargo, la intensidad de estas señales es mucho mayor que las debidas a los compuestos poliédricos presentes en la mezcla, tal y como se nota en las señales marcadas del espectro de $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$.

No obstante, en el espectro de ^1H se observan también señales a +4,23, +1,48 y +1,34 ppm cuya intensidad es comparable a las correspondientes a tioborano. Pese a que no se observa el acoplamiento esperado, estas señales se podrían corresponder con un grupo etóxido unido a boro.

Por último, se realizó la cristalización de la muestra con hexano y se llevó al congelador durante varios días, donde se observaron cristales incoloros que podrían ser la sal de cloruro de cesio, producto de metátesis en la reacción realizada. Posteriormente, se intentó cristalizar de nuevo con el fin de aislar uno de los posibles productos de reacción, el

resultado fue la formación de unos cristales de color naranja que se intentaron analizar mediante difracción de rayos X, pero se desestabilizaron al extraerlos del medio de reacción.

Con todos estos resultados, se propone la presencia, en la fracción soluble en etanol (B), de un complejo catiónico de cobalto que contrarresta la carga de los aniones tioborano presentes en la mezcla, bien puede ser el anión de partida $[SB_9H_{12}]^-$ u otros nuevos, además se piensa en la presencia en la disolución de un complejo paramagnético de cobalto(II) que podría ser la causa del acusado ensanchamiento en los picos del espectro de protón.

Para estudiar los ligandos que conforman el posible complejo de cobalto se realiza el espectro de $^{31}P\{-^1H\}$ ilustrado en la figura 16 y los datos de IR para la mezcla de reacción que se muestra en la parte experimental.

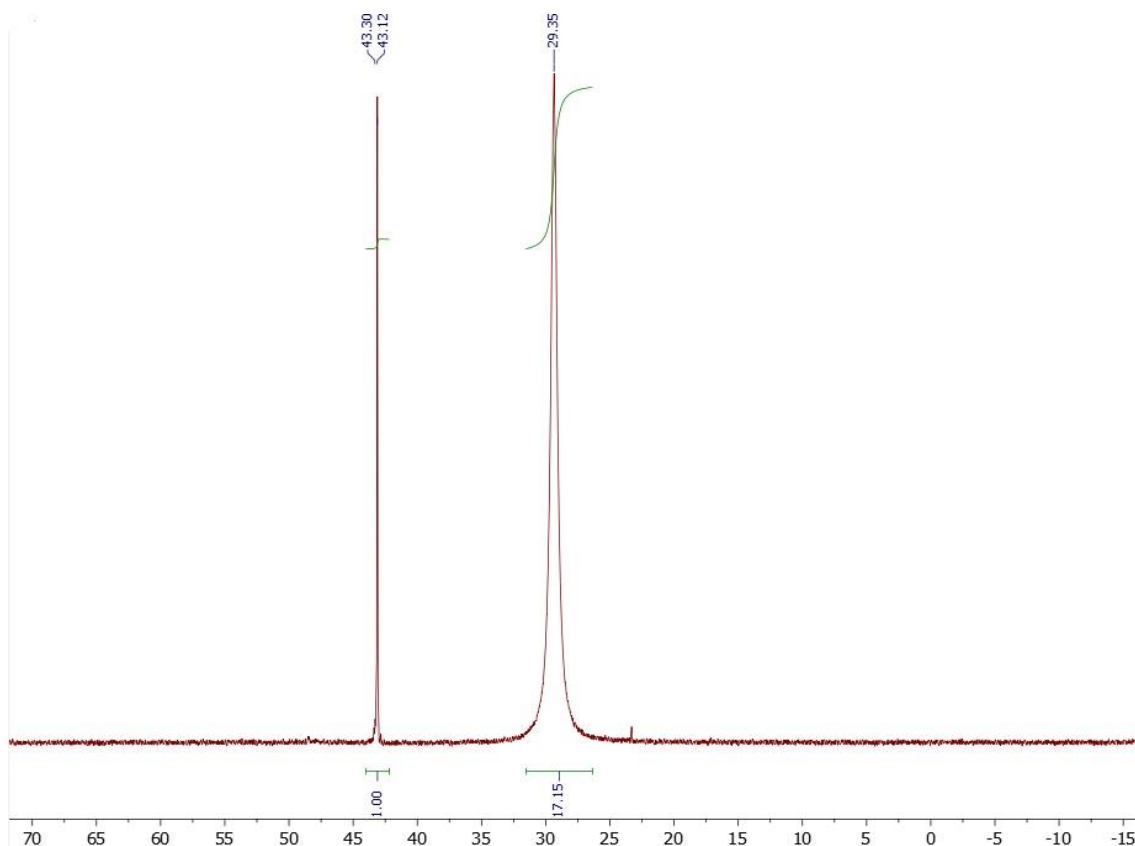


Figura 16 Espectro de $^{31}P\{-^1H\}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz, 298 K) para la mezcla de reacción (fracción soluble en etanol).

El espectro muestra dos señales: una de ellas a un desplazamiento de +43,1 ppm y minoritaria frente a la otra a +29,35 ppm. Es posible que la señal ancha y mayoritaria se deba a la presencia de un complejo de cobalto(II) paramagnético que presenta fosfina en su esfera de coordinación, mientras que la señal minoritaria a +43,1 ppm puede deberse a la formación un complejo de cobalto(I) como así se ha propuesto con anterioridad. Además, la ausencia de la señal debida a fosfina libre en torno a -5 ppm puede indicar que no se ha producido la disociación de la misma.

Por otro lado, el espectro de infrarrojo de la fracción B muestra dos bandas de carbonilo a 1965 cm^{-1} y 2015 cm^{-1} , el hecho de que la señal aparezca a mayor frecuencia se puede deber a que el enlace metal-ligando es terminal y a la menor retrodonación del cobalto sobre el

carbonilo por su estado de oxidación positivo, mientras que las dos señales observadas pueden indicar la presencia de dos complejos con ligandos carbonilo: uno de cobalto(II) que no se ha conseguido identificar y otro de cobalto(I), se propone el complejo catiónico $[\text{Co}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]^+$ formado por la sustitución del un ligando cloruro del producto de partida $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$ por un ligando carbonilo.

En la figura 17 se ilustra la reacción llevada a cabo y los productos propuestos:

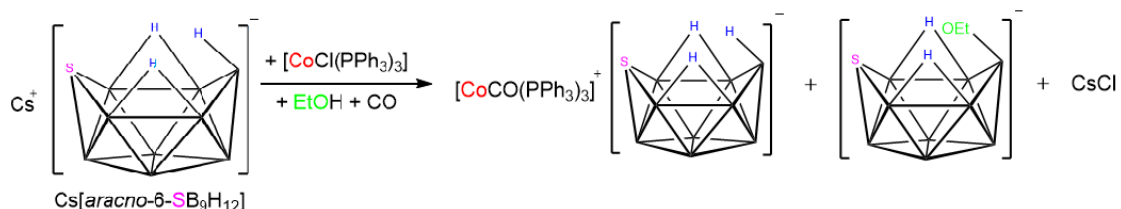


Figura 17 Reacción del anión $[\text{SB}_9\text{H}_{12}]^-$ con clorotris(trifenilfosfina)cobalto(I). Hay que notar que el producto aniónico funcionalizado está contrarrestado por el mismo complejo catiónico de cobalto.

2. Reacción del complejo $[\text{Rh}(\eta^2\text{-B}_3\text{H}_8)(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2]$ con dimetilfenilfosfina (PMe2Ph).

El trabajo experimental de este TFG se complementó con el estudio de la reactividad del complejo de Rh(III) $[\text{Rh}(\eta^2\text{-B}_3\text{H}_8)(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2]$ frente a dimetilfenilfosfina. Este complejo metálico es un compuesto sintetizado recientemente que se obtiene por reacción del catalizador de Wilkinson $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ con octahidrotriborato de cesio $\text{Cs}[\text{B}_3\text{H}_8]$ en disolución de etanol, en atmósfera de argón y a temperatura ambiente durante 12 horas.



Con este estudio se pretende conocer la reactividad de este complejo frente a bases de Lewis, en concreto, se ha realizado un estudio de la reactividad del rodotetaborano con dimetilfenilfosfina, en pequeña escala, en tubos de RMN con cierre tipo Young, con atmósfera de argón y a temperatura ambiente durante 12 horas. La mezcla de reacción se analizó mediante espectroscopía de RMN en disolución de CD_2Cl_2 .

El espectro de $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ presenta una señal ancha a en torno a -38 ppm y un singlete a -30,51 ppm, con intensidades relativas 1:3 respectivamente. En la figura 19 se muestra citado espectro junto con el espectro sin desacoplamiento:

CD₂Cl₂, 400 MHz, 298 K

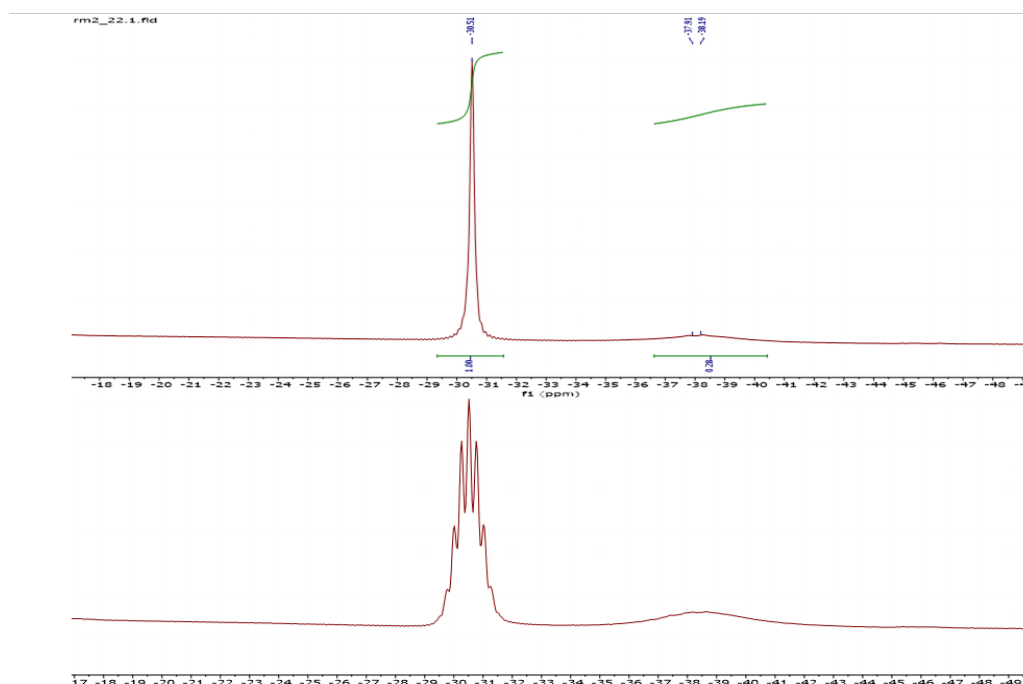


Figura 18 Espectro de ¹¹B-{¹H} (superior) y ¹¹B de la mezcla de reacción tras 12 horas de reacción a temperatura ambiente.

El singlete observado a -30,9 ppm se desdobra en un multiplete de 9 picos (noneto) correspondiente al anión B₃H₈⁻ que, debido a su carácter fluxional, muestra sus 8 átomos de hidrógeno equivalentes, así como sus 3 átomos de boro. La señal a -38 ppm es minoritaria y está relacionada con el rodatetraborano de partida, lo que indica que parte del producto de partida ha disociado el ligando octahidrotriborato y otra parte queda sin reaccionar.

El espectro de ³¹P-{¹H} se realizó a 233 K y a 298 K (figura 20): en frío, se observan principalmente dos dobletes de dobletes, aparentes, a +43,15 y +38,69 ppm que se corresponden con el acoplamiento de las fosfinas del rodatetraborano de partida y un singlete a -45 ppm por la presencia de dimetilfenilfosfina libre en el medio. A 298 K se observan a +0,34 y -10,74 ppm dos dobletes de tripletes, aparentes, que se pueden corresponder al acoplamiento de los ligandos PMe₂Ph y que presentan constantes de acoplamiento aparentes (¹J(Rh-³¹P) = 110 Hz ²J(³¹P-³¹P) = 23 Hz), además aparece un singlete a -7,5 ppm por la presencia de trifenilfosfina junto con las señales comentadas en el espectro a baja temperatura las cuales ahora presentan una intensidad notoriamente menor (1:10). Estos resultados parecen indicar que la reacción ha dado lugar a la sustitución completa de los ligandos PPh₃ por ligandos PMe₂Ph, unidos al centro de rodio en el rodatetraborano de partida.

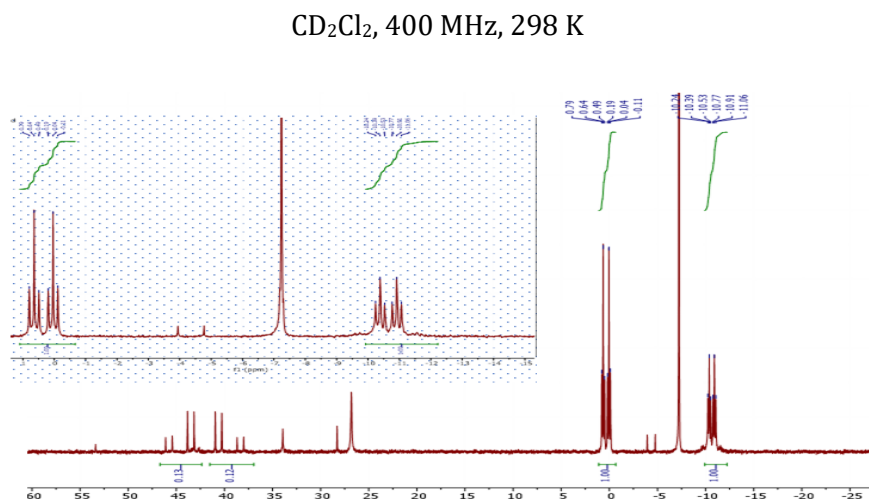
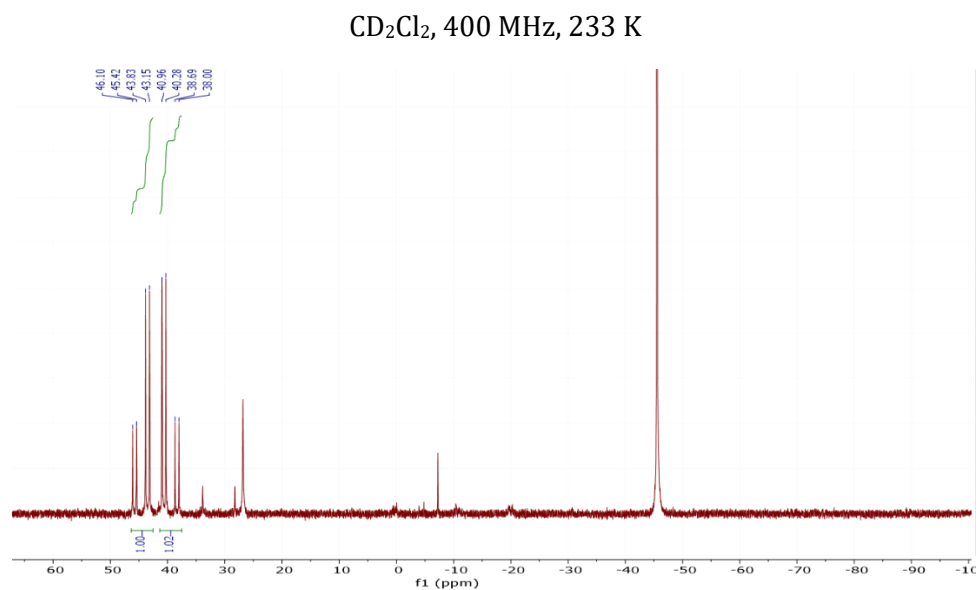


Figura 19 Espectros de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ de la mezcla de reacción a 233 K (arriba) y a 298 K (abajo).

Los datos de RMN obtenidos para esta reacción parecen indicar que se forma un nuevo complejo de rodio, resultado de la sustitución de ligandos del rodatetraborano de partida.

El aspecto de los multipletes indica los espectros de esta reacción son de segundo orden, por lo que las constantes de acoplamiento medidas no son exactas y habría que calcularlas. Con el fin de caracterizar el nuevo compuesto, se estudian los espectros de $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$ y $^1\text{H}\{-^{31}\text{P}\}$ para la mezcla de reacción.

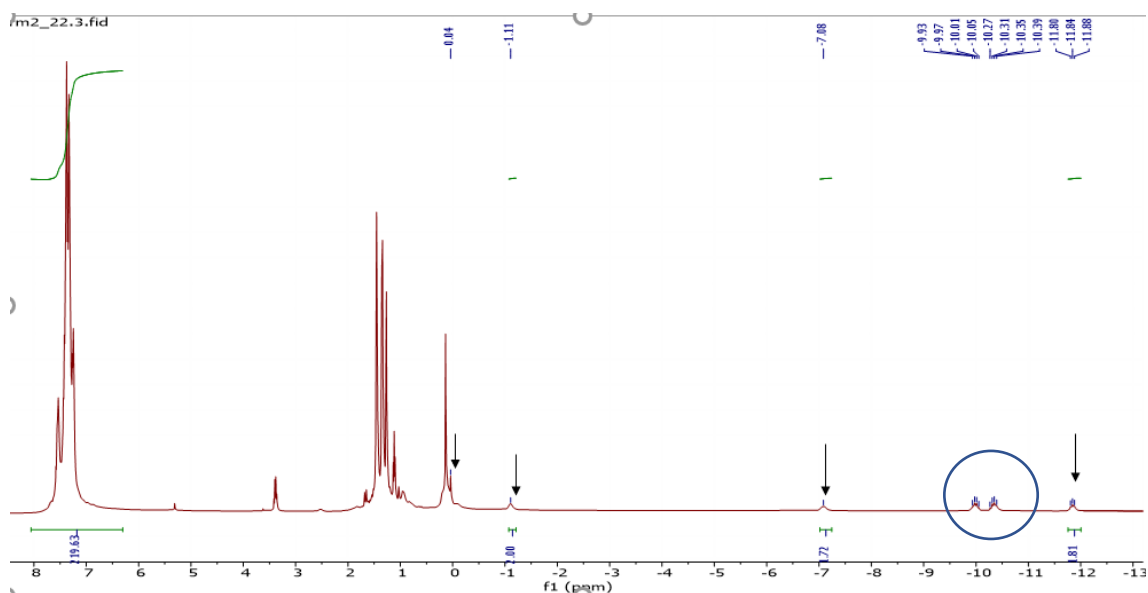


Figura 20 Espectro de $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$ para la mezcla de reacción. Superior: CD_2Cl_2 , 400 MHz, 233 K. Se indican con flechas las señales del rodotetraborano de partida.

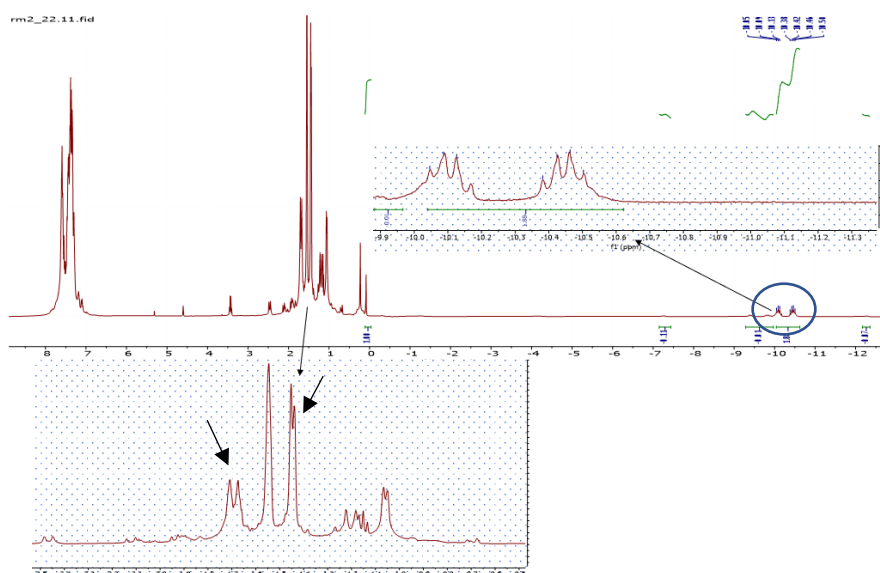


Figura 21 Espectro de $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$ para la mezcla de reacción. Superior: CD_2Cl_2 , 400 MHz, 298 K.

El espectro de $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$ a baja temperatura muestra señales del $[\text{Rh}(\eta^2\text{-B}_3\text{H}_8)(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2]$ a -11,81 ppm (Rh-H), -7,07 ppm (Rh-H-B) -1,11 ppm (B-H-B) y +0,04 ppm (B-H terminal) junto con otras señales de enlaces terminales que no se aprecian por el solapamiento. El producto de partida es mayoritario a esta temperatura, pero ya se observa una nueva señal a -10,32 ppm correspondiente a un ligando hidruro que, al aumentar la temperatura de la sonda a 298 K, se vuelve mayoritaria frente a la señal de hidruro del rodotetraborano de partida. Se observa un doblete de quintupletes aparente correspondiente al acoplamiento de un ligando hidruro con el centro de rodio a una constante aparente $^1J(^{103}\text{Rh}\text{-}^1\text{H}) = 190$ Hz y 4 ligandos dimetilfenilfosfina con constantes aparentes $^2J(^{31}\text{P}\text{-}^{31}\text{P}) = 135$ Hz y $^2J(^{31}\text{P}\text{-}^{31}\text{P}) = 15$ Hz que indican que los ligandos dimetilfenilfosfina son distintos entre sí, los que

presentan mayor constante de acoplamiento se encuentran en posición *trans* al hidruro y los de menor constante en posición *cis*. Por tanto, se tiene un espectro de segundo orden y las constantes de acoplamiento no se pueden medir con precisión. Cabe destacar la aparición de dos dobletes de intensidad 1:1 a +1,69 y +1,54 ppm que se pueden corresponder a los grupos metilo de la dimetilfenilfosfina por acoplamiento a fósforo.

El espectro de $^1\text{H}\{-^{31}\text{P}\}$ muestra que el doblete de quintupletes, aparente, a -10,32 ppm del espectro de $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$ se convierte en un doblete con una constante de acoplamiento $^1J(^{103}\text{Rh}-^1\text{H}) = 14 \text{ Hz}$, lo que indica que el hidruro se acopla a 4 ligandos que contienen fósforo. Los dos dobletes observados en el espectro de $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$ a +1,69 y +1,54 ppm se observan ahora como dos singletes, lo que confirma el acoplamiento con fósforo y que las señales se corresponden con los grupos metilo del ligando dimetilfenilfosfina.

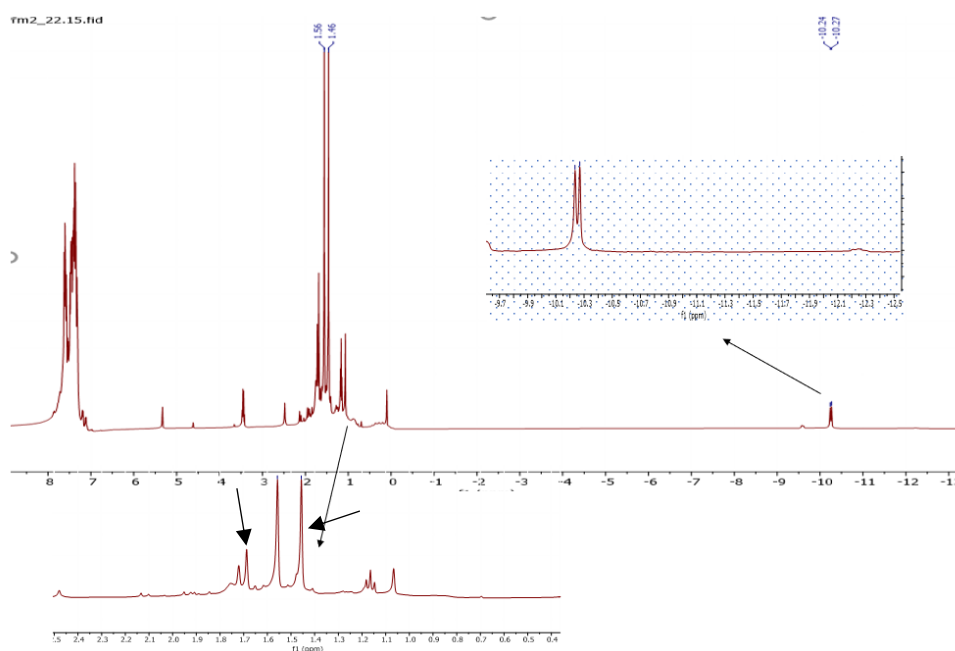
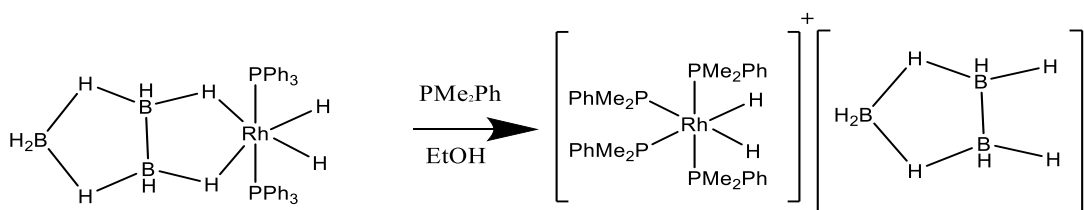


Figura 22 Espectro de $^1\text{H}\{-^{31}\text{P}\}$ para la mezcla de reacción.: CD_2Cl_2 , 400 MHz, 298 K.

Los datos obtenidos permiten concluir que se ha formado el complejo de rodio(III) $[\text{Rh}(\text{H})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$, donde los ligandos dimetilfenilfosfina en posición *cis* al hidruro son química pero no magnéticamente equivalentes a los que se encuentran en *trans*, como así queda demostrado en las constantes de acoplamiento medidas en el espectro de $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$ mostradas anteriormente. Por último, es destacable la presencia del anión $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ en el medio de reacción, como así muestra el nonete a -30,9 ppm. Es por ello que se propone que la carga de dicho anión quede contrarrestada con la del complejo catiónico dando así lugar a la sal compleja $[\text{Rh}(\text{H})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})][\text{B}_3\text{H}_8]$. A modo recopilatorio, se ilustra el esquema de reacción:



Parte experimental

Consideraciones generales

Todas las reacciones se llevaron a cabo bajo atmósfera inerte en tubos Schlenk conectados a la línea de vacío. Los reactivos $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$ y $[\text{Rh}(\eta^2\text{-B}_3\text{H}_8)(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2]$ se pesaron en la caja seca debido a su inestabilidad al aire.

Los espectros de $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$, ^{11}B , $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$, ^1H , $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ y $^1\text{H}\{-^{31}\text{P}\}$ se realizaron en espectrómetros RMN *Bruker* 300 MHz, 400 MHz y 500 MHz, dichos espectros se procesaron e interpretaron con el programa MestReNova.

Los espectros de IR se midieron en espectrómetro *Perkin Elmer*.

1. Reacción de la sal de cesio $[\text{CsSB}_9\text{H}_{12}]$ con el complejo de clorotris(trifenilfosfina)cobalto(I) en atmósfera inerte.

Se pesaron 57 mg (0,057 mmol) de $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$ y 16 mg (0,057 mmol) de $\text{Cs}[\text{SB}_9\text{H}_{12}]$ paralelamente y se traspasaron a un mismo tubo Schlenk bajo atmósfera de argón. Paralelamente, se prepararon 7 ml de etanol y se añadieron junto a los reactivos aplicando agitación magnética, a temperatura ambiente y manteniendo el tubo cerrado para conservar la atmósfera inerte.

Inmediatamente después de la mezcla, se observó una disolución turbia de coloración azul, se mantuvo la agitación durante 6 horas y la disolución se tornó de color marrón oscura con un sólido fino de color negro en el fondo del tubo, en este momento, se paró la agitación. Del sobrenadante obtenido, se extrajo un pequeño volumen con la pipeta, manteniendo las condiciones de atmósfera inerte, se traspasaron a un tubo de RMN junto con un pequeño volumen de CD_2Cl_2 y se analizaron en el espectrómetro de 400 MHz.

RMN $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz, 298 K): δ -37,46(s, 2B, BH), -33,93 (S, 2B, BH), -15,56 (s, 1B, BH₂), -11,61 (s, 1B, BH), -8,71 ppm (s, 2B, BH), +3,46 ppm (s, 1B, BH)

2. Reacción de la sal de cesio $[\text{CsSB}_9\text{H}_{12}]$ con clorotris(trifenilfosfina)cobalto(I) en presencia de atmósfera de monóxido de carbono.

Se pesaron 56 mg (0,057 mmol) de $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$ y 18,3 mg (0,066 mmol) de $\text{Cs}[\text{SB}_9\text{H}_{12}]$ en un tubo Schlenk al que se le añadieron 7 ml de etanol previamente preparado. La reacción se llevó a cabo en atmósfera de CO, para lo que se acopló un globo lleno de este gas al tubo Schlenk y se mantuvo abierto durante las 48 horas que duró la reacción,

Al comienzo de la reacción se observó un color azul verdoso a temperatura ambiente (25 °C), el cual se mantuvo durante 12 horas, momento en el cual se decidió calentar a la temperatura de reflujo del etanol (70-75 °C) durante 7 horas más, en este momento, se observó un sólido de color azul-verdoso en el fondo del tubo y una disolución color marrón oscuro. Finalmente, se dejó la reacción en las mismas condiciones durante 24 horas más y se observó entonces una disolución color marrón rojizo al evaporar a vacío que formaba un residuo aceitoso pegado a las paredes del tubo, junto con el sólido de color azul en el fondo.

Posteriormente, se filtró la muestra en sílica gel con el fin de separar la fase sólida de la disolución y poder caracterizarlas. El resultado fue la descomposición de la muestra.

Se repitió el mismo procedimiento pesando 48,8 mg (0,177 mmol) de Cs[SB₉H₁₂] en balanza analítica, paralelamente se pesaron 144,5 mg (0,163 mmol) de [CoCl(PPh₃)₃] en la caja seca, ambos reactivos se mezclaron en un tubo Schlenk junto con 6 ml de etanol previamente preparados. La mezcla se mantuvo en atmósfera de CO durante 48 horas.

En los primeros instantes se observaba una disolución de color azul, tras 39 horas se detuvo el calentamiento y se observó la aparición de un sólido azul-verdoso en el fondo con una disolución color marrón teja. Se dejó agitando la reacción a temperatura ambiente durante 9 horas más (48 horas de reacción en total) y se observó que la disolución cambiaba a tonalidades verdosas.

Con el fin de separar las fases sólida y líquida, se filtró la muestra con cánula: el resultado fue un sólido de color azul-verdoso por un lado y una disolución color marrón rojizo por el otro, ambas fracciones, denominadas respectivamente A y B y se caracterizaron por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) donde se concluyó en la presencia de un complejo neutro de cobalto(0) en la fracción insoluble [Co(CO)(PPh₃)₃] mientras que en la fracción soluble se observó la presencia de clústers de tioborano de carácter aniónico junto con el anión de partida [SB₉H₁₂]⁻ y cuya carga queda contrarrestada por un complejo de cobalto(I) característico por su color naranja o rojizo.

IR v (cm⁻¹) fracción soluble en etanol: 2682, 2529 cm⁻¹ (débil, enlaces B-H), 1582, 1576, 1479, 1433 (intensidad media, C=C aromáticos)

RMN (fracción insoluble en etanol): ¹H-^{{11}B} CD₂Cl₂, 500 MHz, 298 K): δ +7,46 ppm (m, H aromático). ³¹P-^{{1}H} (CD₂Cl₂, 500 MHz, 298 K): δ +43,64 (s), +30,1 ppm (s ancho).

3. Reacción del dihidruro de bis(trifenilfosfina)rodotetraborano con PMe₂Ph.

Se pesaron 11 mg (0,0164 mmol) del rodotetraborano [Rh(η²-B₃H₈)(H)₂(PPh₃)₂] en un tubo Schlenk, paralelamente se extrajeron con una microjeringa 9 microlitros (0,065 mmol) de PMe₂Ph que se añadieron al mismo tubo Schlenk a temperatura ambiente y se dejaron durante 12 horas en atmósfera inerte. La reacción se estudió por RMN a 233K y a 298K con el fin de comprobar el posible carácter fluxional ya observado en el producto de partida. Datos RMN (las constantes de acoplamiento ilustradas son de espectros de segundo orden y no se pueden medir con exactitud) ¹¹B-^{{1}H}(CD₂Cl₂, 400 MHz, 233 K): δ -30,54 ppm (s, 8H, BH), -37,94 ppm (s, 8H, BH), ¹¹B-^{{1}H}(CD₂Cl₂, 400 MHz, 298 K): δ -30,12 ppm (s, 8H, BH), -37,74 ppm (s, 8H, BH). ¹H-^{{11}B} (CD₂Cl₂, 400 MHz, 233 K): δ -11,84 ppm (q, Rh-H), -10,34 ppm (dq, ¹J(Rh-H) = 190 Hz, ²J(P-H) = 135 Hz, ²J(P-H) = 15 Hz), -7,07 ppm (s, Rh-H-B), -1,10 ppm (s, B-H-B), +1,44 ppm (d, 3H, CH, ²J(³¹P-¹H)=5 Hz), +1,69 ppm (d, 3H, CH, ²J(³¹P-¹H)=12 Hz). ¹H-^{{11}B} (CD₂Cl₂, 400 MHz, 298 K): δ -11,84 ppm (q, ¹J(Rh-H)= 57 Hz ²J(³¹P-¹H) = 43 Hz ²J(³¹P-¹H) = 13 Hz), -10,34 ppm (dq, ¹J(Rh-¹H)=190 Hz ²J(³¹P-¹H)=135 Hz ²J(³¹P-¹H) = 15 Hz) +0,05 ppm (s, BH), +1,44 ppm (d, 3H, CH, ²J(³¹P-¹H) = 5 Hz), +1,69 ppm (d, 3H, CH, ²J(³¹P-¹H) = 12 Hz). ¹H-^{{31}P} (CD₂Cl₂, 400 MHz, 233 K): δ -11,81 ppm (t, ¹J(Rh-¹H) = 27,0 Hz), -7,08 ppm (s ancho, Rh-H-B), -1,10 ppm (s, B-H-B), +0,04 ppm (s, BH), +1,44 ppm (s, 3H, CH), +1,69 ppm (s, 3H, CH). ¹H-^{{31}P} (CD₂Cl₂, 400 MHz, 298 K): δ -10,13 ppm (d, ¹J(Rh-

^1H) = 14 Hz), +0,02 ppm (s, BH), +1,54 ppm (s, 3H, CH), +1,69 (s, 3H, CH). $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz, 233 K): δ -45,56 ppm (s, PMe_2Ph libre), +42,6 ppm (dd), +41,9 ppm (dd) $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz, 298 K): δ -45,71 ppm (s, PMe_2Ph libre), -10,63 ppm (dt, $^1\text{J}(\text{Rh}\text{-}^{31}\text{P}) = 630\text{Hz}$, $^2\text{J}(^{31}\text{P}\text{-}^1\text{H}) = 330\text{ Hz}$), -7,36 ppm (s, PPh_3 libre), +0,37 ppm, (dt), +42,6 ppm (dd, 4P, $^1\text{J}(\text{Rh}\text{-}^{31}\text{P}) = 110\text{ Hz}$, $^2\text{J} (^{31}\text{P}\text{-}^1\text{H}) = 23\text{ Hz}$), +41,9 ppm (dd, 4P, $^1\text{J}(\text{Rh}\text{-}^{31}\text{P}) = 110\text{Hz}$, $^2\text{J} (^{31}\text{P}\text{-}^1\text{H}) = 23\text{ Hz}$).

Conclusiones

El trabajo de experimentación llevado a cabo en este trabajo ha consistido en el estudio de la reactividad del complejo de cobalto(I), $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$, con la sal de tioborano, $\text{CsSB}_9\text{H}_{12}$. También se ha estudiado la reacción del hidruro de rodotetaborano, $[\text{Rh}(\eta^2\text{-B}_3\text{H}_8)(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2]$, con la dimetilfenilfosfina.

La reacción del complejo clorotris(trifenilfosfina)cobalto(I) frente a $\text{Cs}[\text{SB}_9\text{H}_{12}]$ ha revelado que el cobalto presenta un comportamiento muy diferente en este tipo de reacción en comparación con metales de su mismo grupo: para el rodio se observó la inserción del centro metálico en la cara abierta del clúster, mientras que la reacción desarrollada en este trabajo ha dado lugar a la formación de varios clústers aniónicos nuevos junto con parte del anión de partida $[\text{SB}_9\text{H}_{12}]^-$ que ha quedado sin reaccionar; uno de los nuevos clúster se ha caracterizado por RMN, mostrando la funcionalización de un átomo de boro en el tioborano de partida $[\text{SB}_9\text{H}_{12}]^-$ con un grupo etóxido procedente de la desprotonación del disolvente (EtOH). La carga de estos aniones se contrarresta con la formación del complejo $[\text{Co}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]^+$, resultado de la reacción de sustitución del ligando cloruro por un ligando carbonilo, en el complejo de partida $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$.

La reacción de $[\text{Rh}(\eta^2\text{-B}_3\text{H}_8)(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2]$ con la dimetilfenilfosfina (PMe_2Ph) ha dado lugar a la formación de un complejo de rodio(III), $[\text{Rh}(\text{H})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$, resultado de la sustitución de los ligandos PPh_3 por ligandos PMe_2Ph en el centro de rodio, con fragmentación del esqueleto del rodotetaborano de partida. El resultado es la formación del complejo octaédrico catiónico de rodio(III) $[\text{Rh}(\text{H})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]^+$ y el anión triborato $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$.

Bibliografía

- (1) Kennedy, J. D. *Macropolyhedral Metallaboranes – Aspects of Preparation, Constitution and Structure. Coordination Chemistry Reviews.* **2016**, 71–86.
- (2) T. L. Brown.; H. E. Leway Jr.; B. E. Bursten.; J. R. Burdge. *Química La ciencia central*, 9th ed.; Brown LeMay Bursten, 2004; pp 909-911.
- (3) Kononova, E. G. 9-Vertex Closo-Boranes Are New Representatives of Quasi-Closo-Polyhedra. *Comput. Theor. Chem.* **2014**, 1038, 54–56.
- (4) Brânzanic, A. M. V.; Lupan, A.; King, R. B. The Wade-Mingos Rules in Seven-Vertex Dimetallaborane Chemistry: Hydrogen-Rich $Cp_2M_2B_5H_9$ Systems of the Second and Third Row Transition Metals. *J. Organomet. Chem.* **2015**, 792, 74–80.
- (5) Bruce King, R.; Hagel, J. The Role of the Metal Formal Oxidation State in Metallaborane Structures Relating to Closo/Isocloso and Nido/Isonido Pairs. *Polyhedron*, **2006**, 25(16), 3183–3188.
- (6) Ma, P.; Littger, R.; Spencer, J. T. Thermal and Photochemical Pathways of a 10-Vertex Rhodium Metallaborane. *Inorganica Chim. Acta* **2018**, 477, 242–247.
- (7) Álvarez, Á.; Macías, R.; Bould, J.; Fabra, M. J.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. Alkene Hydrogenation on an 11-Vertex Rhodathiaborane with Full Cluster Participation. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130(34), 11455–11466.
- (8) Álvarez, Á.; Calvo, B.; Macías, R.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. Hydridorhodathiaboranes: Synthesis, Characterization, and Reactivity. *Organometallics.* **2014**, 33(12), 3137–3153.
- (9) Grimes, R. N.; Nmr, F. T. (Pentamethylcyclopentadienyl)cobaltaborane derived from the $B_5H_8^-$ and $B_9H_{14}^-$ Ions: Studies in Synthesis and Structure. *Inorg. Chem.* **1982**, 887–895.
- (10) Lupan, A.; King, R. B. Sulfur as a Heteroatom in Metallaborane Structures: Cyclopentadienylcobalt Thiaboranes. *Polyhedron.* **2014**, 130–134.
- (11) Bould, J.; Tok, O.; Passarelli, V.; Londesborough, M. G. S.; Macías, R. Ligand Lability Driven by Metal-to-Borane Pseudorotation: A Mechanism for Ligand Exchange. *Inorg. Chem.* **2020**, 59(24), 17958–17969.
- (12) Bould, J.; Cunchillos, C.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A.; Kennedy, J. D.; Macías, R. New Iridathiaboranes with Reversible Isonido \leftrightarrow Nido Cluster Flexibility. *Inorg. Chem.* **2010**, 29(16), 7353–7361.
- (13) Ferguson, G.; Jennings, M. C.; Lough, A. J.; Coughlan, S.; Spalding, T. R.; Kennedy, J. D.; Fontaine, X. L. R.; Štibr, B. Novel Rhodathiaborane Complexes Derived from $[(PPh_3)_2RhSB_9H_{10}]$. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, No.12, 891–894.

Anexos

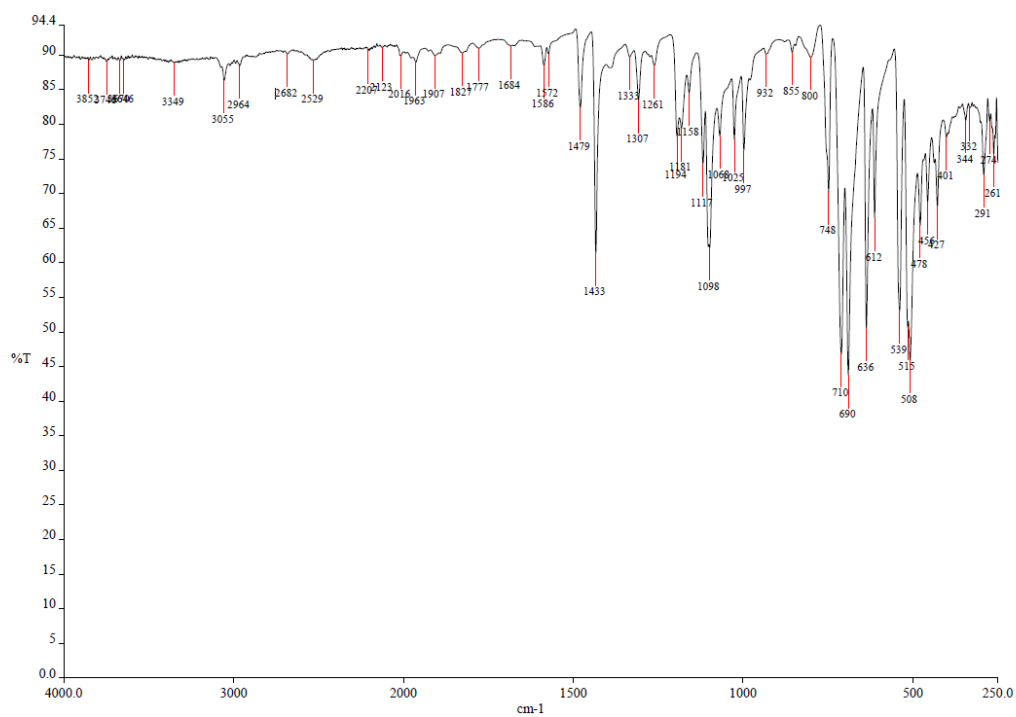


Figura A1: Espectro IR de la fracción soluble en etanol obtenida en la reacción de Cs[SB₉H₁₂] con [CoCl(PPh₃)₃] en disolución de etanol.

jlvp_4b.3.fid

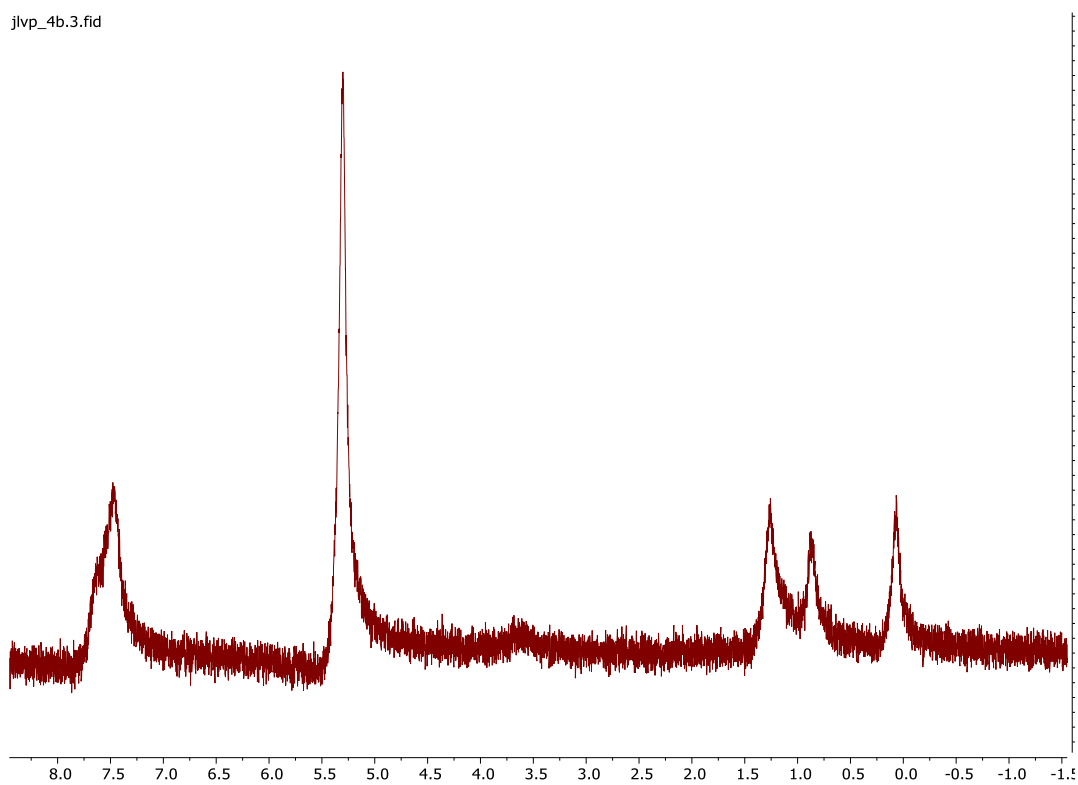


Figura A2: Espectro de $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$ para la fracción insoluble en etanol de la reacción entre $\text{Cs}[\text{SB}_9\text{H}_{12}]$ y $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$. CD_2Cl_2 , 500 MHz, 298 K

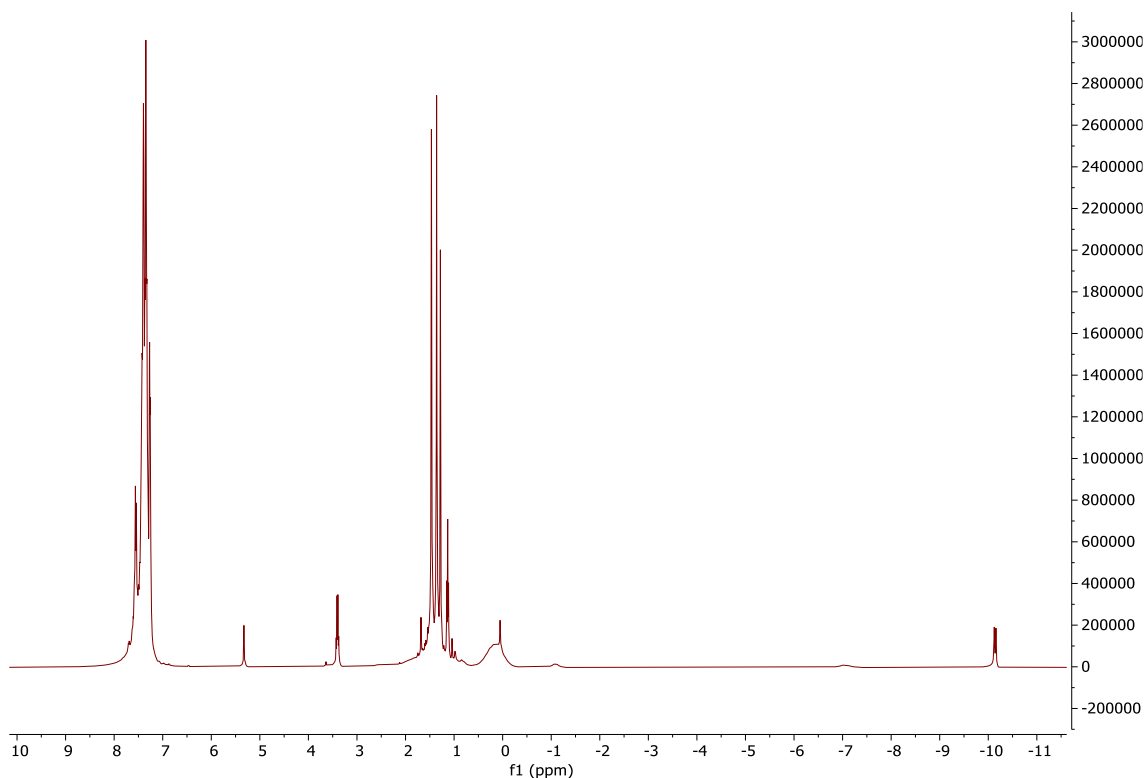


Figura A3: Espectro de $^1\text{H}\{-^{31}\text{P}\}$ de la mezcla de reacción del rodotetraborano $[\text{Rh}(\eta^2\text{-B}_3\text{H}_8)(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2]$ con PMe_2Ph en CD_2Cl_2 , 400 MHz, 233 K.

Abreviaturas

δ → Desplazamiento químico

ppm → partes por millón

dppp → 1,3-Bis(difenilfosfina)propano

dppe → 1,3-Bis(difenilfosfina)etano

IR → Infrarrojo

RMN → Resonancia Magnética Nuclear