

Trabajo Fin de Grado

Reacciones entre tiadecaborano y nuevos
ligandos fosfina-triazol: Síntesis y
caracterización de clusters moleculares

Autora:

Lindsay Caso Cervantes

Directores:

Dr. Manuel Iglesias Alonso

Dr. Ramón Macías Maza

Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza
Departamento de Química Inorgánica
Curso 2021/2022

Abreviaturas

Å	Ángstrom
J	Constante de acoplamiento
δ	Desplazamiento químico
d	Doblete
PPh₃	Trifenilfosfina
HMBC	<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>
Me	Metilo
m	Multiplete
ppm	Partes por millón
py	Piridina
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
br	Señal ancha
s	Singlete

Resumen

Hoy en día se conocen una gran variedad de boranos o hidruros de boro en cuya estructura se ha sustituido uno o más grupos B-H por otros átomos de elementos diferentes que se denominan heteroboranos. De todos ellos, el heteroborano más destacado es el *nido*-6-SB₉H₁₁ de 10 vértices que se prepara en base a la reacción de oxidación del anión [*arachno*-6-SB₉H₁₂]⁻. El objeto de estudio en este TFG ha sido la reactividad entre el cluster de estructura *nido* antes mencionado y los nuevos ligandos fosfina-triazol. Cabe destacar que la preparación de estos ligandos N-heterocíclicos aromáticos no había sido descrita con anterioridad y significativamente se han sintetizado en este trabajo para estudiar su actividad junto con dicho cluster de boro. El estudio exhaustivo de la reactividad en este sistema ha dado lugar a una mezcla de isómeros, *exo*-9-L-*arachno*-6-SB₉H₁₁, con el ligando unido por el enlace B9-N y por el enlace B9-P1; siendo este último el aducto mayoritario. Esta mezcla de isómeros se pudo purificar por cristalización; y caracterizar mediante Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y Difracción de Rayos X en monocristal.

Abstract

Today, a wide variety of boranes or boron hydrides are known in whose structure one or more B-H groups have been replaced by other atoms of different elements, which are called heteroboranes. Of all of them, one of the most useful heteroborane is the 10-vertex *nido*-6-SB₉H₁₁ which is prepared on the basis of the oxidation reaction of the [*arachno*-6-SB₉H₁₂]⁻ anion. Thus, the object of study in this TFG has been the chemistry between the aforementioned *nido*-structured cluster and new phosphine-triazole ligands. It should be noted that the preparation of these aromatic N-heterocyclic ligands had not been described before and significantly they have been synthesised in this work to study their activity together with the thiabore cluster. The exhaustive study of this reactivity has given rise to a mixture of isomers, *exo*-9-L-*arachno*-6-SB₉H₁₁ in which the *exo*-polyhedral ligand binds the boron-9 vertex by either the nitrogen atom, or the phosphorous, given a mixture in with the phosphorous-ligated adduct, B9-P1, is the major isomer. This mixture of isomers has been purified and characterised by Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and single crystal X-Ray Diffraction.

ÍNDICE

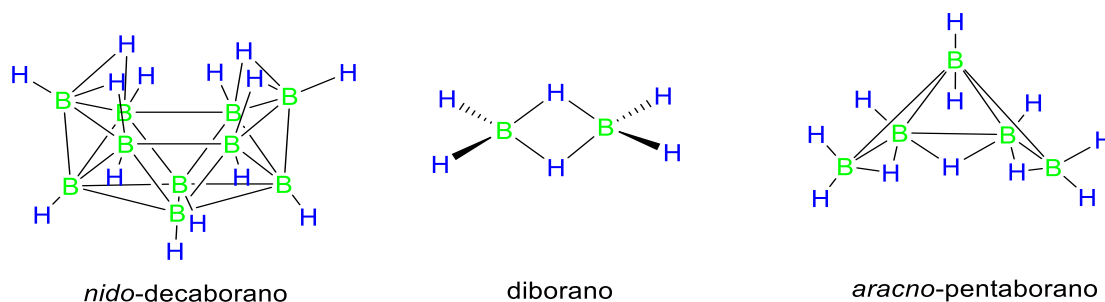
1. Introducción	1
2. Objetivos y planteamiento del trabajo	6
3. Resultados y discusión	7
4. Parte experimental	18
1. Condiciones generales	18
2. Síntesis de 1-(2-bromoetil)-benzotriazol (1) y 2-(2-bromoetil)-benzotriazol	19
3. Síntesis de 2-[2-(difenilfosfanil)etil]-benzotriazol	20
4. Síntesis del 1-[2-(difenilfosfanil)etil]-benzotriazol	20
5. Reacción de [nido-6-SB9H11] con el ligando 1	21
6. Reacción de [nido-6-SB9H11] con 2	21
5. Conclusiones	22
6. Bibliografía	23
7. Anexos	25

1. Introducción

El boro es el único elemento no metálico del Grupo 13 de la Tabla Periódica, y su configuración electrónica de valencia es B: $[\text{He}] 2s^2 2p_x^1 p_y p_z$. Por tanto, posee tres electrones en cuatro orbitales atómicos disponibles.

En base a esta configuración electrónica, los átomos de boro pueden formar compuestos tricoordinados y tetracoordinados, tipo BX_3 y BX_4^- , respectivamente, ($\text{X} = \text{H}$ o halógeno). Alternativamente, su naturaleza “deficiente en electrones” le confiere la capacidad de formar estructuras moleculares estables, de enlace covalente, al unirse consigo mismo (concatenación). La concatenación de átomos tiene lugar a través de enlaces de tres centros y dos electrones, B-B-B y B-H-B , que se manifiestan en la formación de clusters poliédricos de caras triangulares, siendo esta la característica estructural principal de los boranos y sus derivados carboranos, metalaboranos, heteroboranos, etc. ^[1,2]

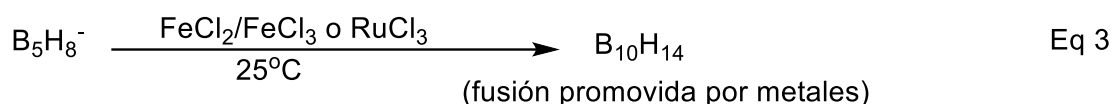
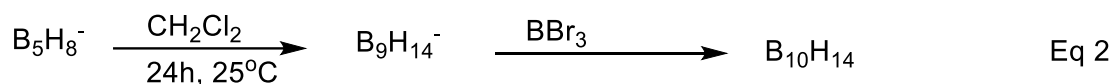
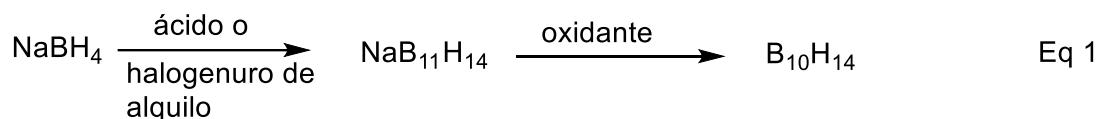
Los boranos o hidruros de boro neutros son compuestos binarios de hidrógeno y boro (Esquema 1). Fueron aislados por primera vez por Alfred Stock y sus colaboradores y caracterizados como B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_9 , B_5H_{11} , B_6H_{10} y $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$. ^[1,2] Estos compuestos neutros se pueden clasificar en dos clases: compuestos “pobres en hidrógeno” con fórmula general B_nH_{n+4} ($n = 2, 5, 6$ o 10), y compuestos “ricos en hidrógeno” con fórmula B_nH_{n+6} ($n = 4$ o 5). ^[1]



Esquema 1. Representación de varias estructuras de hidruros de boro neutros descubiertos por Stock.

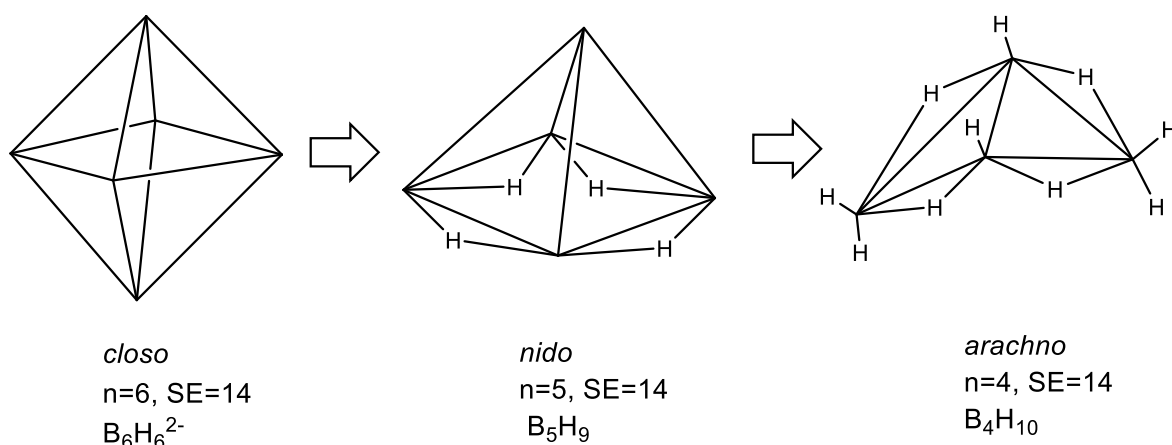
Los métodos de preparación de los boranos son muy diferentes, pero la mayoría de los publicados en la década de los cincuenta implica la pirólisis del diborano B_2H_6 en presencia de H_2 u otros reactivos. Actualmente, la preparación de estos compuestos no requiere la utilización de métodos pirolíticos, aprovechando de esta forma la

disponibilidad de los borohidruros metálicos, MBH_4 , que son más económicos que el diborano. Los métodos no pirolíticos, comparativamente, son más eficaces debido a que no generan mezclas de boranos volátiles, hidruros poliméricos sólidos de composición variable o H_2 gas. Por ejemplo, el decaborano anteriormente se preparaba a partir de la pirólisis del diborano, pero actualmente se utilizan borohidruros metálicos, como BH_4^- (Eq 1) o B_5H_8^- (Eq 2 y 3), debido al desarrollo de diferentes rutas de alto rendimiento a partir de estos aniones. ^[1,3]



El interés en la optimización de métodos de síntesis del decaborano se debe a que es uno los boranos neutros sólidos más pequeños que se puede manejar en el aire y, además, es un importante precursor de los hidruros superiores conocidos como “pobres” en hidrógeno, de metalaboranos y de heteroboranos (incluidos los carboranos).

Los boranos neutros se nombran con un prefijo que indica un número determinado de átomos de boro y en algunos se especifican el tipo estructural como *nido*, o *aracno* que explicaremos más adelante (Figura 2). Con excepción del diborano B_2H_6 , estas estructuras se basan en poliedros de caras triangulares que reciben el nombre de deltaedros. Cada vértice del cluster corresponde a un átomo de boro que está unido a un átomo de hidrógeno terminal, formando unidades B-H_t ; además en ciertas posiciones con caras abiertas se forman unidades B-H-B con átomo de hidrógeno puente (Esquema 2).

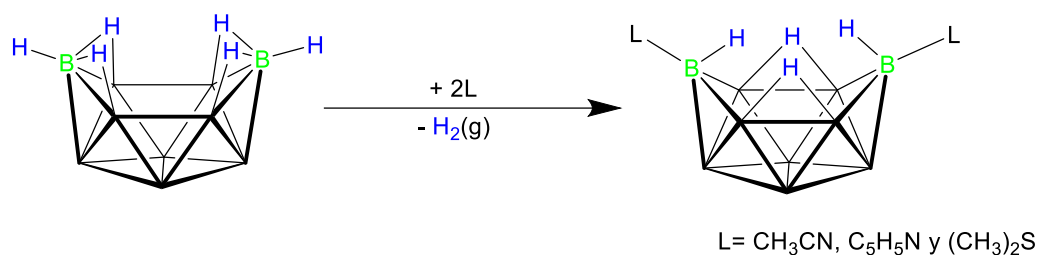


Esquema 2. Relación de estructuras *closo-nido-arachno* basados en un clúster octaédrico de 6 vértices y 14 electrones (se = “skeletal electrons” es = “electrones de esqueleto” del cluster).

Las estructuras deltaédricas de los hidruros de boro se relacionan con el número de pares de electrones de esqueleto siguiendo las reglas de Wade-Mingos.^[1] De esta forma, se pueden clasificar en grupos que se designan con el prefijo *closo*, *nido* y *aracno* para jaulas con $n+1$, $n+2$ y $n+3$ pares de electrones de esqueleto, respectivamente; siendo n el número de vértices. Las estructuras son progresivamente más abiertas a medida que aumenta el número de pares de electrones de red y los clusters presentan un mayor número de átomos de hidrógeno puente, B–H–B y *endo*- B–H (Figura 2).^[1,2,3]

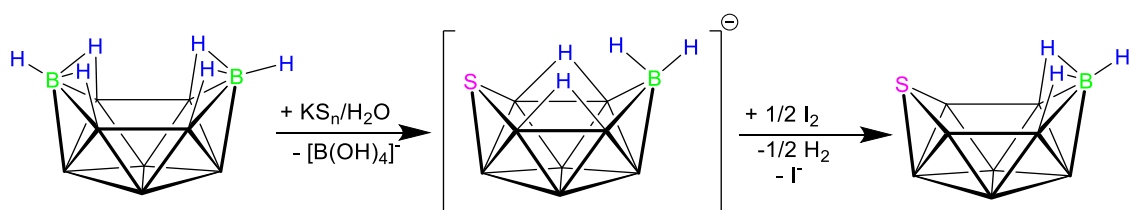
La reactividad del decaborano tiene un papel fundamental en la química de los compuestos de boro poliédricos. Este clúster de 10 vértices, con estructura *nido* tipo bote tiene una gran versatilidad, ya que puede ser modificado mediante la incorporación en la estructura de un gran número de elementos de toda la tabla periódica.^[2-4]

Un aspecto importante de la reactividad del decaborano es la formación de aductos $B_{10}H_{12}L_2$ (Esquema 3), que se obtienen por tratamiento con bases de Lewis, que atacan a los vértices de boro en las posiciones 6 y 9, del cluster de diez vértices, liberándose H_2 .



Esquema 3. Reacción del decaborano con bases de Lewis

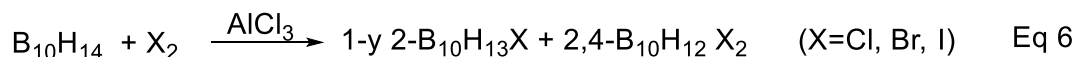
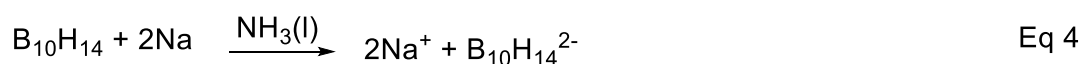
El decaborano puede reaccionar con reactivos inorgánicos como NaCN, NaSeO₃ o Na₂(S_x), dando productos de inserción de heteroátomos en el esqueleto de boro como: 7-NH₃-7-CB₁₀H₁₂, 7,8-Se₂B₉H₉ o 6-SB₉H₁₁. Estos productos, conocidos como heteroboranos, son boranos en cuya estructura poliédrica al menos un átomo de B sustituido por un elemento del bloque *p*. Los clusters que incorporan azufre o carbono en su esqueleto poliédrico se llaman tiaboranos y carboranos, respectivamente. El Esquema 4 ilustra la síntesis del tiaborano aniónico [*aracno*-6-SB₉H₁₂]⁻ a partir de decaborano. A partir del anión aracno-6-decatiaborano se puede preparar por oxidación con yodo el cluster neutro, *nido*-6-tiaborano, [*nido*-6-SB₉H₁₁], compuesto que hemos utilizado en este TFG como reactivo.^[3,4]



Esquema 4. Síntesis del anión [*aracno*-6-SB₉H₁₂]⁻ a partir de decaborano.

Las reacciones que suceden entre el decaborano y las bases de Lewis, para formar aductos 6,9-(L)₂-*aracno*-B₁₀H₁₂, demuestran el carácter ácido de Lewis de este clúster poliédrico de diez vértices, con estructura tipo bote. Alternativamente, en mezclas de agua / etanol, el decaborano se comporta como un ácido de Brønsted, transfiriendo un protón para dar el anión [*nido*-B₁₀H₁₃]⁻.^[4,5] El decaborano nos desvela, con esta reactividad, que tiene una naturaleza dual de ácido de Lewis/Brønsted.^[4,5]

Otras reacciones interesantes del decaborano son la reducción al dianión (Eq 4), la desprotonación con bases fuertes (Eq 5) y la sustitución electrofílica (Eq 6).



Durante los últimos años, la síntesis y funcionalización de clústers de boro ha dado lugar a nuevas moléculas con propiedades interesantes para una gran variedad de aplicaciones, por ejemplo, en catálisis, materiales o nuevos fármacos.^[6]

Algunos de los resultados más recientes e interesantes se enmarcan en el desarrollo de la tecnología láser, centrada la búsqueda de materiales que hagan posible la generación directa de la emisión láser sintonizable, eficiente y estable en la región espectral azul. En este contexto, en 2015, se publicó el primer borano con propiedades laser.^[6] Este compuesto es el cluster macropoliédrico de 18 vértices, *anti*-B₁₈H₂₂, que presenta propiedades fluorescentes, observadas por primera vez por Hawthorne *et al.*, y que bajo excitación de pulso produce una emisión laser a 406 nm con una eficiencia del 9.5% y una fotoestabilidad superior a la de muchos de los tintes láser azules de última generación disponibles en el mercado.^[6]

Los compuestos poliédricos de boro también han encontrado aplicaciones en el campo de la medicina.^[7] Por ejemplo, se han diseñado nuevos fármacos con propiedades antimicrobianas basados en el dodecaborano, [B₁₂H₁₂]²⁻, que son capaces de eliminar múltiples bacterias patógenas y resistentes a los antibióticos.^[8]

Recientemente, también se ha demostrado que el dodecaborano, [B₁₂H₁₂]²⁻, y su derivado [B₁₂Br₁₂]²⁻, pueden actuar como transportadores de diversas moléculas de interés biológico a través de membranas celulares. Las propiedades “supercaotrópicas” de estos clusters poliédricos son la base de estas propiedades únicas.^[9]

Finalmente, cabe destacar que los clusters de boro también pueden tener aplicación en tratamientos de aguas y control del medio ambiente, en procesos de captura de uranio mediante *ortho*-carboranos funcionalizados con grupos {Ph₂PO}, 1,2-(Ph₂PO)₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀, que puede unirse reversiblemente al catión uranilo, UO₂²⁺, mediante activación electroquímica.^[10]

2. Objetivos y planteamiento del trabajo

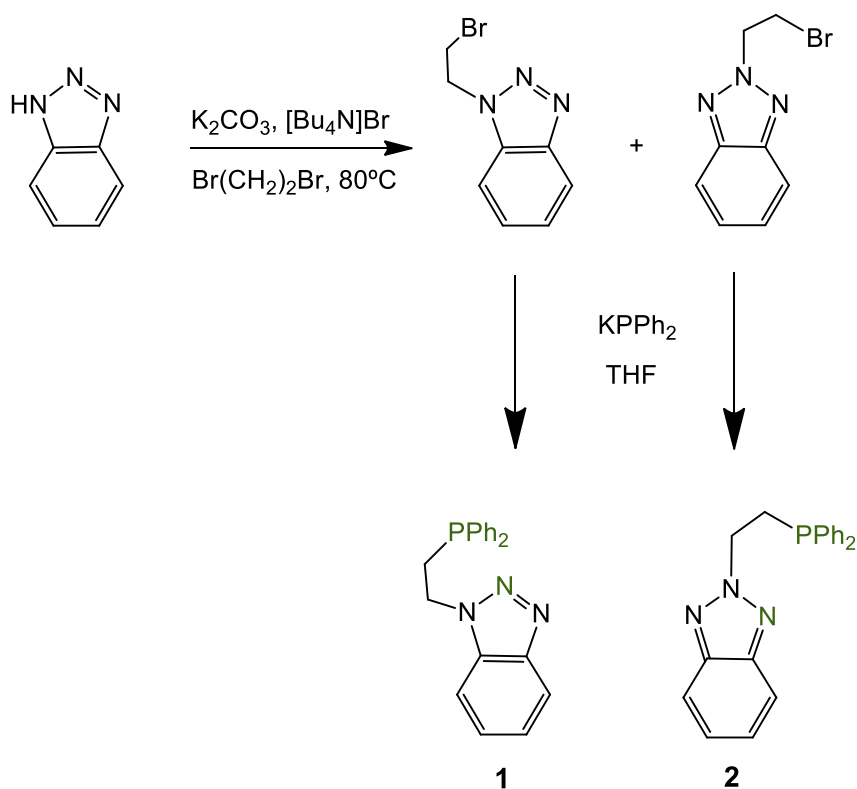
El objetivo general de este Trabajo Fin de Grado (TFG) ha sido la síntesis de ligandos NP de tipo triazol-fosfina y el estudio de la reactividad de dichos ligandos con clusters poliédricos de boro. Estos ligandos NP habían sido previamente diseñados y caracterizados en el marco de la tesis doctoral de Susana García Abellán, bajo la dirección del Dr. Manuel Iglesias Alonso.

La consecución de este objetivo general conllevó el planteamiento de los siguientes objetivos parciales:

1. Estudiar la reactividad entre el tiadecaborano, [*nido*-6-SB₉H₁₁], y los ligandos 1-[2-(difenilfosfanil)etil]-benzotriazol y 2-[2-(difenilfosfanil)etil]-benzotriazol, Ph₂P(CH₂)₂N₃C₆H₄ (NP).
2. Caracterizar su estructura mediante técnicas espectroscópicas en disolución (RMN) y en el estado sólido (difracción de rayos-X).
3. Formar en:
 - La aplicación práctica de conocimientos y competencias adquiridos durante los estudios de grado.
 - Búsquedas bibliográficas utilizando, por ejemplo, textos científicos, recursos electrónicos o las bases de datos, fundamentales en trabajos de investigación de interés científico como *ScienceDirect*, *Scifinder* y *Cambridge Structural Data Base*, entre otros.
 - El aprendizaje de las técnicas experimentales utilizadas en un laboratorio de investigación de química inorgánica, y la adquisición de destrezas en el manejo de diferentes equipos.
 - La interpretación de los resultados obtenidos mediante técnicas de espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), espectroscopia IR y difracción de rayos-X, para caracterización de nuestros compuestos.

3. Resultados y discusión

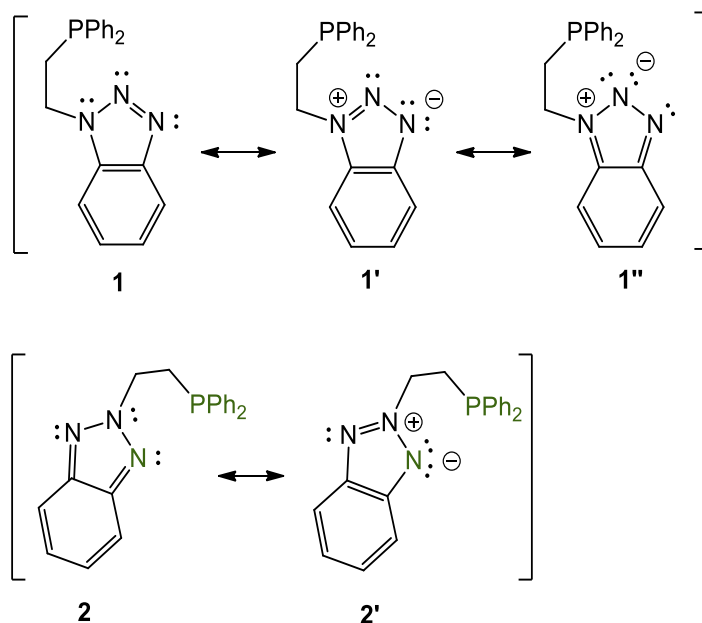
Preparación de los ligandos 1 y 2. En primer lugar, se llevó a cabo la síntesis de los bromo-derivados de triazol, 1-(2-bromoetil)-1H-1,2,3-benzotriazol y 2-(2-bromoetil)-2H-1,2,3-benzotriazol mediante una modificación de un método descrito en la bibliografía.^[11] Para ello se hizo reaccionar el benzotriazol con 1,2-dibromoetano, que se usó como disolvente, en presencia de K_2CO_3 y $[Bu_4N]Br$. Esta reacción da lugar a una mezcla de dos productos, debido a la alquilación del anillo triazol en las posiciones N1 (asimétrico) y N2 (simétrico). El compuesto sustituido en el N1 es insoluble en pentano, mientras que su análogo sustituido en el N2 se puede extraer en pentano. Una vez separados, el compuesto simétrico se purifica mediante cristalización en pentano y el asimétrico en hexano.



Esquema 5. Ruta para la síntesis ligandos 1 y 2.

Ambos isómeros se hicieron reaccionar por separado con KPPH_2 , que se prepara mediante la desprotonación de HPPH_2 con $^t\text{BuOK}$, para dar finalmente los ligandos **1** y **2**, como se indica en el Esquema 1.

La estructura electrónica del esqueleto benzotriazol de los ligandos **1** y **2** se puede representar mediante diferentes formas resonantes (Esquema 2). En el caso del ligando **1**, se pueden dibujar dos estructuras resonantes con separación de carga, donde la carga positiva se sitúa sobre el N1 en ambas, pero la negativa se puede situar sobre el N3 (**1'**) o el N2 (**1''**). Sin embargo, al situar la carga negativa sobre el N2 se produce una desaromatización del anillo bencénico, lo que hace que el mesómero **1''** contribuya menos a la estructura real del ligando que **1'**. Esto sugiere que el N3 presenta un mayor carácter ácido de Lewis que el N2. Por otro lado, el ligando **2** se puede describir mediante dos estructuras resonantes, de las cuales, **2'** presenta separación de carga, pero también un anillo aromático. Por el contrario, la estructura sin separación de carga (**2**) requiere la desaromatización del anillo bencénico. Esto da lugar a que los átomos de nitrógeno adyacentes al N2 de un esqueleto tipo benzotriazol sean bases de Lewis más fuertes que lo esperado para un esqueleto tipo 1,2,3-triazol.

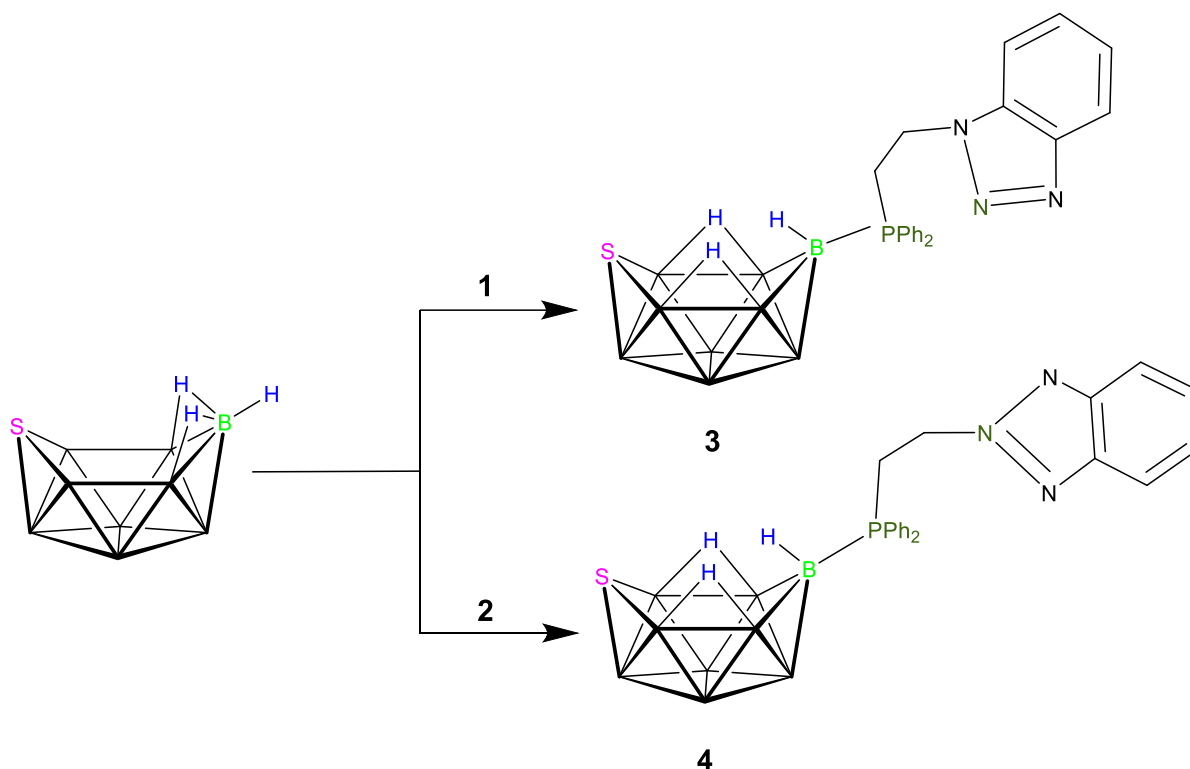


Esquema 6. Formas resonantes de **1** y **2**

Así, el objetivo de este trabajo ha sido explorar la química ácido/base de Lewis entre los ligandos **1** y **2** y el cluster poliédrico de diez vértices, 6-*nido*-SB₉H₁₁.

Reacciones entre [nido-6-SB₉H₁₁] y los ligandos 1 y 2. El *nido*-6-tiadecaborano se preparó por oxidación del anión [*arachno*-6-SB₉H₁₂]⁻ con yodo en tolueno a la temperatura de reflujo (Esquema 4).^[12] Tras finalizar la reacción se filtró con cánula, considerándose que el filtrado contenía la cantidad de [nido-6-SB₉H₁₁] correspondiente al 100% de rendimiento. Sobre dicha disolución se añadió la cantidad estequiométrica de los ligandos **1** y **2**; y las mezclas de reacción, correspondientes a cada ligando, se agitaron a temperatura ambiente durante una hora. El disolvente se evaporó a vacío para dar dos sólidos blancos ligeramente amarillentos, que se estudiaron por RMN y difracción de rayos-X.

Los resultados de estos estudios, que se describen en las siguientes secciones, permitieron caracterizar dos aductos de tiaborano [9-L-*arachno*-6-SB₉H₁₁], donde L = **1**, **2**. El esquema 7 recoge la síntesis de estos clusters de boro y su estructura molecular, sirviendo de referencia para el resto de la memoria.



Esquema 7. Reacciones del tiadecaborano [nido-6-SB₉H₁₁] con **1** y **2** para dar los aductos [9-L-*arachno*-6-SB₉H₁₁] (**3** y **4**), siendo L= **1** o **2**.

Estudio cristalográfico por difracción de rayos-X del aducto 3. Cristales incoloros del compuesto **3** se obtuvieron por difusión lenta de hexano en una disolución del aducto en diclorometano, en un tubo de RMN de 5 mm, a la temperatura de 4 °C. En los anexos de esta memoria, la TablaA1 recoge los datos del cristal que se midió y del refinamiento de su estructura cristalina.

En la Figura 1 se muestra una representación tipo ORTEP de la estructura molecular del aducto **3**; y la Tabla 1 recoge distancias interatómicas y ángulos seleccionados.

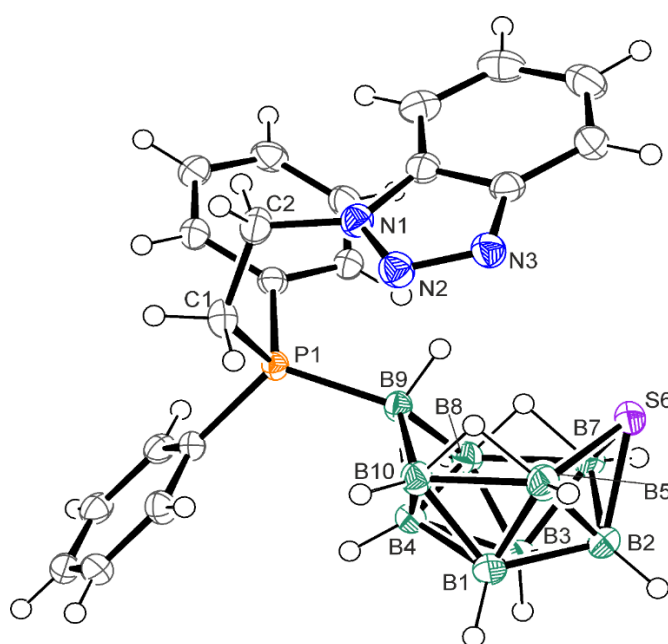


Figura 1. Diagrama tipo ORTEP de la estructura molecular de **3**.

La estructura de **3** se basa en un cluster de diez vértices tipo bote, en el cual el átomo de azufre ocupa la posición seis, y el vértice de boro en la posición 9 está sustituido con el ligando **1**. La interacción del ligando **1** con el cluster de boro se realiza a través del grupo fosfina, con una distancia para el enlace P1–B9 de 1.9231(19) Å. Dicha distancia está cerca del valor medio, 1.939(31) Å, encontrado en el *Centro de Datos de Cristalografía de Cambridge* (CCDC) para dicho enlace.

Tabla 1. Distancias (Å) y ángulos (°) interatómicos seleccionados para **3** con la incertidumbres estándar correspondiente entre paréntesis.

Distancias interatómicas (Å)		Ángulos (°)	
C9-P1	1.8047(17)	B4-B9-P1	114.46(12)
C1-C2	1.522(3)	B10-B9-P1	115.58(11)
C1-P1	1.8344(18)	B8-B9-P1	123.21(12)
C2-N1	1.454(2)	P1-B9-H9	106.2(11)
C8-N1	1.361(2)	B3-B7-S6	109.94(13)
B1-B2	1.758(3)	B8-B7-S6	118.45(12)
B1-B5	1.768(3)	B2-B7-S6	60.82(10)
B1-B4	1.780(3)	B1-B5-B10	59.21(12)
B1-B10	1.781(3)	B1-B5-B2	57.07(12)
B1-B3	1.798(3)	B1-B5-B10	59.21(12)
B1-H1	1.09(2)	B1-B5-B2	57.07(12)
B4-B9	1.732(3)	C9-P1-C15	108.28(8)
B4-B10	1.748(3)	C9-P1-C1	106.02(8)
B4-B8	1.755(3)	C15-P1-C1	101.95(8)
B4-B3	1.774(3)	C9-P1-B9	111.91(8)
B9-P1	1.9231(19)	C15-P1-B9	116.39(8)
B7-S6	1.932(2)	C1-P1-B9	111.39(8)

Comparando la estructura molecular de **3**, representada en la Figura 1, con la estructura del *nido*-6-tiadecaborano de partida, ilustrado en los esquemas 4 y 7, se observa que los átomos de hidrógenos puente y terminales se han reorganizado. Así, el par de átomos de hidrógeno puente están localizados en las posiciones B7–B8 y B5–B10 en la cara hexagonal tipo bote. Las distancias B–B y los ángulos B–B–B son similares a los encontrados en aductos, 9-*L-aracno*-tiadecaboranos, de PPh₃, NH₃ y py, analizados previamente por difracción de rayos-X.^[13]

En concreto, los ángulos interatómicos B4-B9-P1 y P1-B9-H9 son 114.46 (12) ° y 106.2(11)° para **3**, comparables a los ángulos C9-B9-B4 y H9-B9-C9 de 104.1(2)° y 112,5(9)°, respectivamente, para *exo*-9-(MeNC)-*aracno*-6-SB₉H₁₁ ^[13]. Estos valores sugieren una disposición aproximadamente tetraédrica en torno al vértice B9.

La Figura 1 muestra que la conformación del ligando exo-poliédrico **1** permite el acercamiento del anillo triazol a la cara hexagonal del cluster tiadecaborano, con distancias N1–B9, N2–B10 y N3–B5 de 3.443(2), 3.407(3) y 3.653(3) Å, respectivamente.

Caracterización por RMN. Los crudos de reacción resultantes de la evaporación del disolvente, tras el tratamiento del tiadecaborano con los ligandos **1** y **2**, se estudiaron por RMN, antes de su purificación.

La parte inferior de la Figura 2 corresponde al espectro de $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ del crudo de reacción obtenido con el ligando **1**. El espectro muestra señales de diferente intensidad relativa, entre $\delta(^{11}\text{B})$ +10 y –40 ppm. La cristalización de este crudo, a partir de disoluciones de diclorometano/hexano, dio lugar a un producto cuyo RMN de $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ se recoge en la parte de arriba de la Figura 2. Los triángulos rojos indican que tras la cristalización todavía quedan trazas de un segundo compuesto, que inicialmente estaba en proporción aproximada 1:1. Este hecho queda claro cuando comparamos las señales de boro-11 a +7,2 y +5,1 ppm, que inicialmente son de igual intensidad y que tras la cristalización la señal mayoritaria es la que aparece a mayor frecuencia (campo más bajo). Igualmente, las resonancias de boro-11 a –12,9 y –37,3 ppm corresponden al segundo compuesto, minoritario tras la cristalización; además un examen detallado revela que este compuesto también tiene señales a –3,2 y –33,1 ppm ambas solapadas con el compuesto mayoritario.

Del análisis de los espectros de boro, se puede concluir que el compuesto mayoritario es el aducto **3**, cuyo espectro de boro presenta seis señales con intensidades relativas 1:1:2:1:2:2, que indican que el grupo puntual de la molécula es C_s . Es decir, en disolución la rotación del ligando exo-poliédrico, **1**, alrededor del enlace B9–P1 hace que los vértices {B1, B3}, {B5, B7} y {B8, B10} sean equivalentes por pares, dando lugar a las tres resonancias de intensidad relativa 2, indicadas.

Dicho de otra forma, la rotación del ligando da lugar al aumento de simetría de la molécula **3**, que pasa de pertenecer al grupo puntual C_1 , en el estado sólido, a tener, en disolución, un plano de simetría que formalmente atraviesa los vértices B9, B4, B2 y S6.

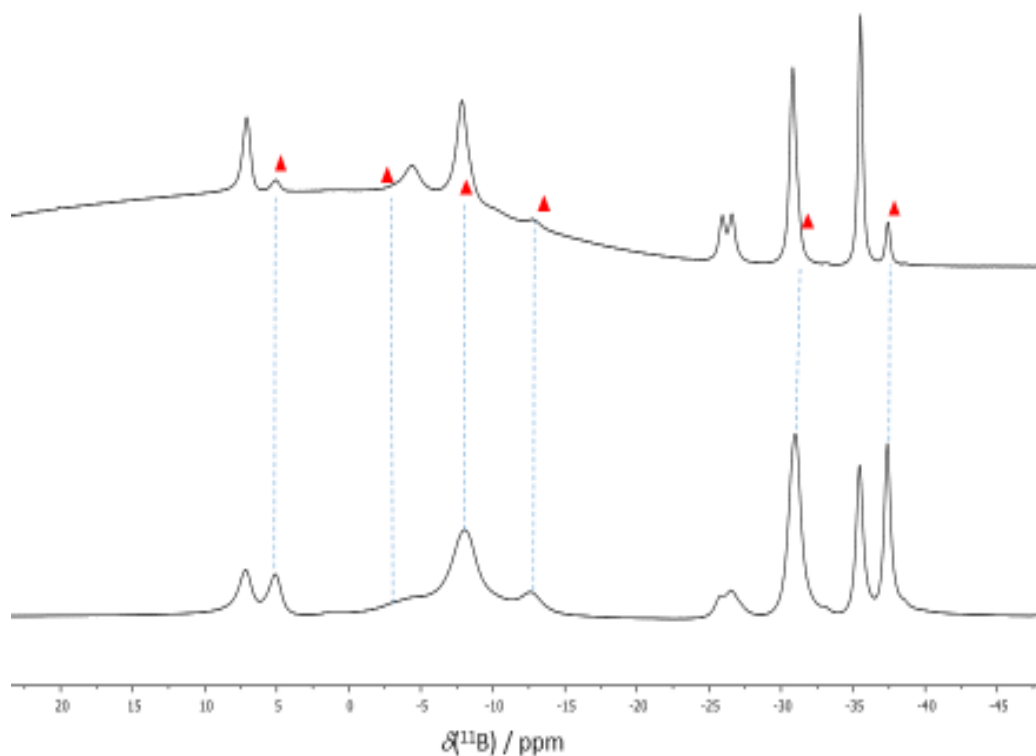


Figura 2. Espectros de $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ NMR, en CD_2Cl_2 , del crudo de reacción entre el 6-*nido*-tiaborano y **1** (abajo); y del producto cristalizado (arriba). Se indican en rojo las señales del compuesto en menor proporción.

La señal de boro-11 a -26,1 ppm es un doblete lo que indica que esa resonancia corresponde al átomo de boro 9, directamente unido al ligando **1**, a través del grupo fosfina, PPh_2 . Este hecho se ve corroborado por el espectro de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$, mostrado en la Figura 3, que exhibe un cuatriplete +4,39 ppm (multiplicidad esperada ya que el núcleo de ^{31}P se acopla con el ^{11}B , que es cuadrupolar, $I = 3/2$).

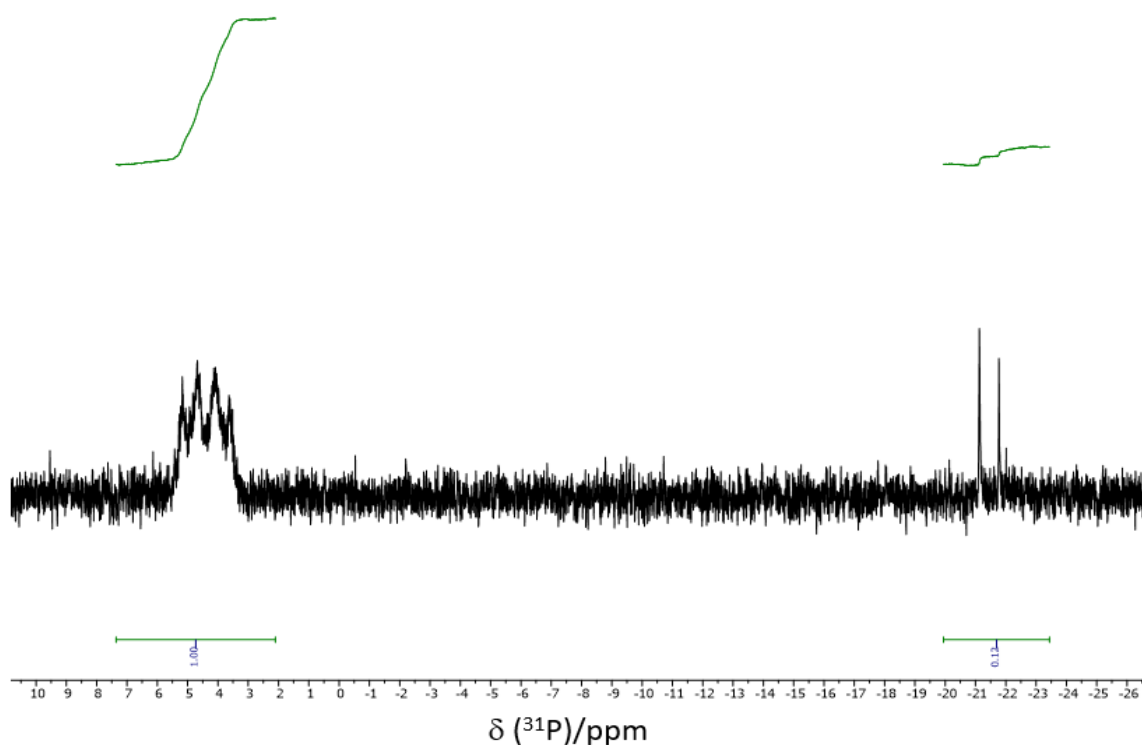


Figura 3. Espectro de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ RMN en CD_2Cl_2 a temperatura 298 K de **3**

Así mismo, el espectro de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ muestra una señal singlete en torno a -21,75 ppm que corresponde al ligando **1** libre, que queda sin reaccionar, y cuya intensidad es menor que la del aducto **3**. Junto a la señal del ligando libre aparece otra señal a -21,17 ppm de difícil asignación. No obstante, dado que el crudo de reacción presenta un segundo compuesto y que el ligando **1** tiene capacidad coordinante a través de alguno de los nitrógenos, N2 o N3, del grupo triazol, se puede proponer que en la reacción se ha formado el aducto de coordinación de **1** con el tiadecaborano a través de un átomo de nitrógeno. Esta coordinación da lugar a la formación del compuesto que designamos con el número **5**; y cuya estructura molecular se representa en la Figura 4 y datos de RMN se recogen en la Tabla 2.

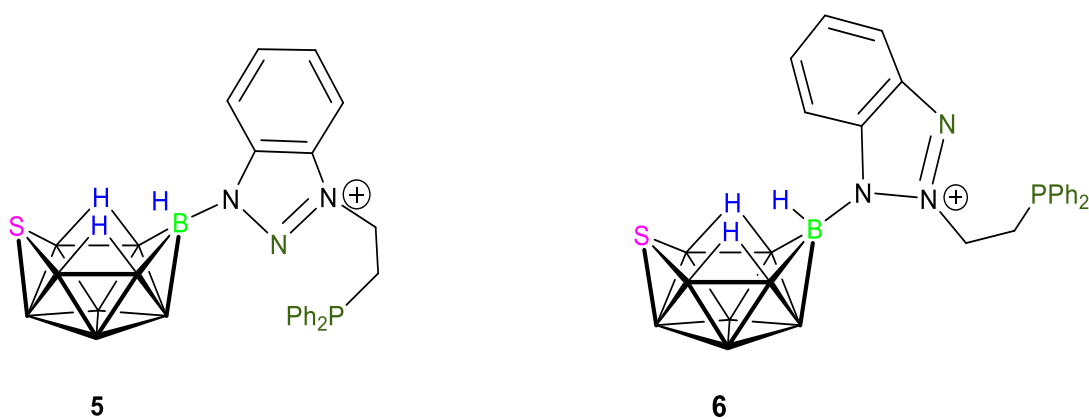


Figura 4. Estructuras propuestas para los aductos **5** y **6**, en los que los ligandos NP, asimétrico y simétrico, respectivamente, están coordinados al cluster de boro a través de un átomo de nitrógeno del grupo triazol.

Tabla 2. Datos de RMN de ^{11}B y $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$ para los compuestos **3** y **5** en CDCl_2 a 298K

	3		5	
Asignación^a	$\delta(^{11}\text{B})/\text{ppm}$	$\delta(^1\text{H})/\text{ppm}$	$\delta(^{11}\text{B})/\text{ppm}$	$\delta(^1\text{H})/\text{ppm}$
BH(4)	7,2 [135]	2,86	5,2 [132]	3,08
BH(2)	-4,3 [-] ^b	2,78	-3,2 [146]	2,47
BH(5,7)	-7,8 [147]	2,35	-12,9 [122]	2,22
BH(9)^c	-26,1 [115] ^d	0,90	-8,3 [168]	2,45
BH(8,10)	-30,8 [122]	0,87	-33,1 [148]	0,89
BH(1,3)	-35,5 [148]	0,92	-37,3 [147]	1,17
$\mu\text{-5,7/8,10}$	-	-1,54	-	-1,66

^a La asignación se ha realizado por comparación con el aducto de $\text{L} = \text{PPh}_3$ cuyos datos han sido tomados de la bibliografía [13]. ^b Señal ancha, $^1J(^{11}\text{B}\text{-}^1\text{H})$ no puede ser definido. ^c Señales de los átomos *endo*-hidrógeno. ^d Se observa un doblete de doblete con apariencia de *pseudo*-tripleto, que se convierte en un doblete: $^1J(^{11}\text{B}\text{-}^{31}\text{P}) = 110 \text{ Hz}$.

La Figura 5 recoge el espectro de $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$ de la muestra que contiene el aducto de tiadecaborano **3** como compuesto mayoritario y el compuesto **5**, como minoritario.

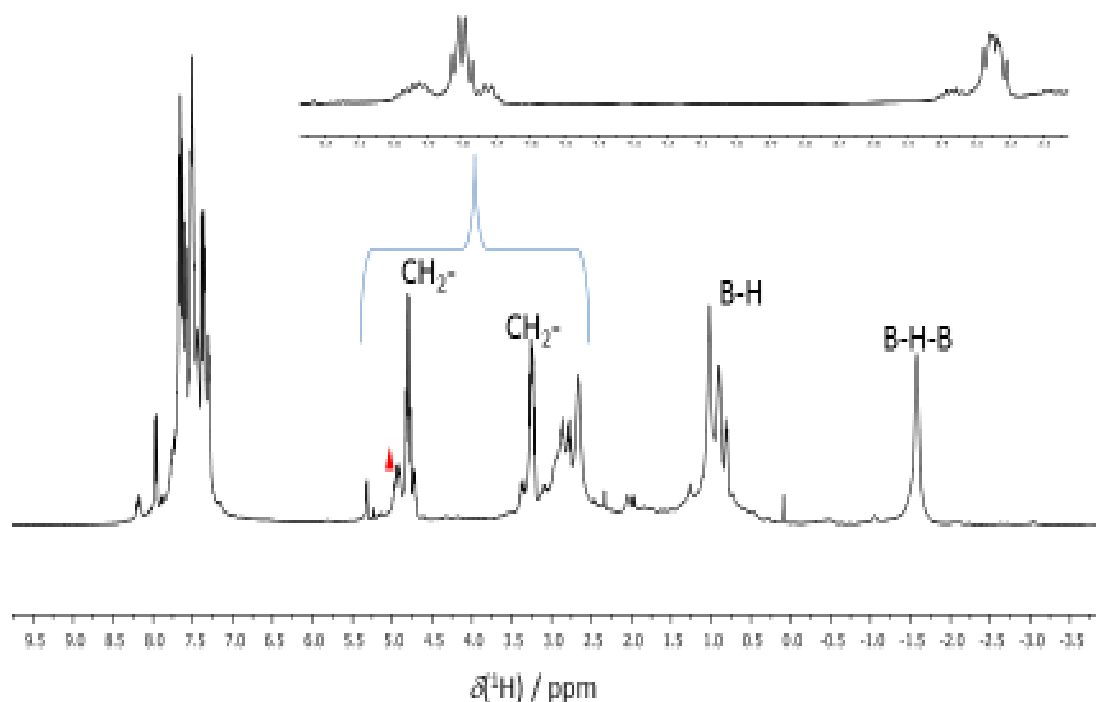


Figura 5. Espectro de $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$ del aducto de tiadecaborano, **3** en CD_2Cl_2 a temperatura ambiente.

El espectro de $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$ RMN refleja la presencia del aducto de tiadecaborano **3**, pudiéndose destacar cuatro multipletes en la zona de protones alifáticos; mientras que en la zona negativa del espectro, a $\delta(^1\text{H})$ -1,56 ppm tenemos la señal de protón correspondiente al átomo de hidrógeno puente, B-H-B. Además, la señal a +0,90 ppm se puede asignar al protón *endo*-B-H(9), y los dos multipletes a +4,79 ppm y a +3,25 ppm pertenecen a los $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ del ligando *exo*-poliédrico, **1**.

Como se ha comentado anteriormente, en disolución, la estructura del compuesto **3** tiene formalmente simetría C_s , debido a la rotación del ligando **1** alrededor del enlace B9–P1; lo que da lugar a que los pares de átomos de hidrógeno H(1,3), H(5,7) y H(8,10), no equivalentes en el estado sólido, se conviertan en químicamente equivalentes en disolución. Los átomos de hidrógeno terminales, H(2), H(4) y H(9), están contenidos en el *pseudo*-plano de simetría, no se ven afectados por el proceso de rotación del ligando *exo*-poliédrico.

Las principales diferencias entre los compuestos **3** y **5** se dan, como ya se ha indicado, en la forma de unión del ligando **1** al átomo B(9) del cluster de boro. Cabe señalar que el apantallamiento del núcleo de boro depende del ligando, aumentando según el orden: *endo*-OH⁻ < *exo*-OH⁻ < NEt₃ < piridina, isoquinolina < quinolina < urotropina < NH₃ < SMe₂ < H⁻ < NC⁻ < MeCN < PPh₃ < MeNC.^[13] Por tanto, es de esperar que la señal correspondiente al B9 en el aducto **5** aparezca a frecuencias más altas, siendo la señal a -10,6 ppm en el espectro de boro-11 (ver Figura 2) la resonancia que se puede asignar con mayor seguridad al B9 del aducto **5**.

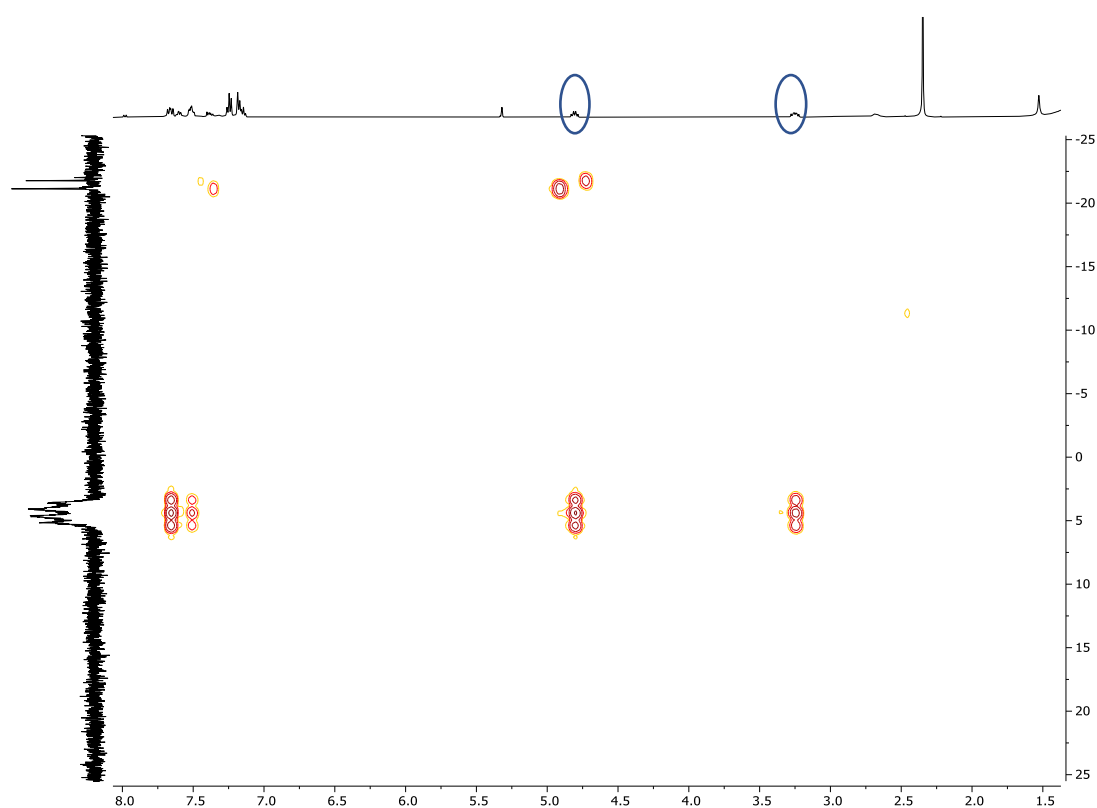


Figura 6. [³¹P-¹H]-HETCOR de **3** en CD₂Cl₂ ampliado en la zona de picos de cruce de los CH₂'s alifáticos de la molécula **3** con las señales del ³¹P{¹H}

Además, se realizó el espectro de correlación heteronuclear [³¹P-¹H], que muestra picos de cruce entre las señales de los grupos CH₂'s, C1 y C2, del ligando triazol-fosfina **1** en **3**, con el cuarteto correspondiente al átomo de fósforo; la zona aromática también muestra picos de cruce: cuatriplete del fósforo con los H en orto del anillo aromático.

En el espectro de la Figura 6, se observa que el pico estrecho de ^{31}P correspondiente ligando libre **1**, que aparece a -21,17 ppm, se cruza con el multiplete de la señal de los protones del C1, pero con los protones del C2 no. Este hecho contrasta con las correlaciones comentadas para el ligando **1** en el aducto **3**, lo que parece indicar que la unión tiaborano-ligando altera significativamente la naturaleza electrónica del ligando favoreciendo el acoplamiento a tres enlaces entre el núcleo de fosforo-31 y los átomos de hidrógeno del carbono 2.

La reacción entre el tiadecaborano y el ligando **2** dio lugar también a una mezcla de reacción que al cristalizar da lugar a un compuesto mayoritario cuyos espectros de ^{11}B , ^{31}P y protón son muy similares a los del aducto **3**, lo que permite la caracterización de **4** como el aducto análogo con el ligando simétrico **2**. En este caso, la reacción también dio lugar a un segundo compuesto minoritario, que por comparación se ha caracterizado como el aducto **6**, en el que el ligando **2** están unido al boro 9 a través del átomo de nitrógeno, similar a **5** (Figura 4). Los resultados de RMN son muy similares a los comentados para el ligando **1**, y quedan recogidos en la parte experimental.

4. Parte experimental

1. Condiciones generales

Todas las reacciones que se describen han sido realizadas bajo atmósfera inerte utilizando las líneas de vacío/Argón, la técnica estándar de línea Schlenk y agitación magnética. Las filtraciones se llevaron a cabo empleando tierra de diatomeas o vía cánula con papel de filtro en el extremo. Los disolventes secos se obtuvieron de un Sistema de Purificación de Disolventes (SPS) de *Innovative Technology, Inc.*, y se recogieron en atmósfera inerte. Los ligandos 1-[2-(difenilfosfanil)etil]-benzotriazol (**1**) y 2-[2-(difenilfosfanil)etil]-benzotriazol (**2**) se almacenaron bajo atmósfera inerte en la caja seca MBraun.

Las técnicas utilizadas para la caracterización de nuestros resultados son las siguientes:

- *Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)*. Los espectros de RMN de ^{11}B - $\{^1\text{H}\}$, ^{11}B , ^1H - $\{^{11}\text{B}\}$, ^1H , ^{13}C y ^{31}P se registraron en espectrómetros Brücker AV 300 MHz, AV 400 MHz y AV 500 MHz. Para la medida de la señal en tubos de RMN se

utilizaron disolventes deuterados de CD_2Cl_2 y CDCl_3 que ofrecieron homogeneidad del campo magnético. Los resultados se expresan con valores de los desplazamientos químicos en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento (J) en hertzios (Hz)

- *Difracción de Rayos X.* Los datos del cristal, la recogida de datos y los parámetros de refinamiento se registraron a 100(2) K con un difractómetro Bruker APEX DUO equipado con un detector de área y radiación $\text{MoK}\alpha$ monocromática de grafito (0,71073 Å) utilizando una rotación ω estrecha (0,3°). La reducción de datos se realizó con el software APEX2.^[14] La estructura se resolvió por métodos directos y se refinó por métodos de mínimos cuadrados de matriz completa basados en F2 utilizando los programas SHELXL-97 y WinGX.^[15,16] Los átomos de hidrógeno se localizaron en los mapas de diferencias de Fourier. Los datos se recogen en los anexos, Tabla A1.

2. Síntesis de 1-(2-bromoetil)-benzotriazol (1a) y 2-(2-bromoetil)-benzotriazol (1b)

En un matraz aforado de fondo redondo de 250 mL se mezclan 3.57 g (30 mmol) de benzotriazol, 8.30 g (60 mmol) de K_2CO_3 y 3.22 g (10 mmol) de bromuro de tetrabutilamonio en 50 mL de 1,2-dibromoetano. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 16 h. A continuación, la temperatura se aumenta hasta 80 °C y se deja reaccionar durante otras 16 h. Una vez finalizada la reacción, a la mezcla se le añaden 50 mL de DCM. La fase orgánica se lava con agua (3 x 100 mL) y finalmente con una disolución saturada de NaCl (100 mL). La fase orgánica se seca con MgSO_4 , se filtra, y se evapora a sequedad. El residuo se lava con pentano, lo que da lugar a un sólido beige y una disolución amarillenta. Ambos se secan a vacío y se recrystalizan a continuación. El compuesto **1a**, que representa el 60 % de la mezcla es insoluble en pentano mientras que el compuesto **1b** que supone el 40 % restante es soluble en pentano. El compuesto **1a** se disuelve en hexano caliente y se deja recrystalizar en la nevera. Mientras, el compuesto **1b** se disuelve en una pequeña cantidad de pentano caliente y se deja recrystalizar. El compuesto **1a** se obtiene con un rendimiento del 64,8 % (2.07 g, 9,17 mmol). El compuesto **1b** se obtiene con un rendimiento del 38,3 % (1.22 g, 5.42 mmol). Compuesto **1b**: ^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz): δ 7.95-7.80 (m, 2H,

CH_{Ar}), 7.47-7.37 (m, 2H, CH_{Ar}), 5.11 (t, ³J_{H-H} = 6.7, 2H, NCH₂), 3.98 (t, ³J_{H-H} = 6.7, 2H, CH₂Br). ¹³C{¹H} RMN APT, ¹H-¹³C HSQC, ¹H-¹³C HMBC (CDCl₃, 101 MHz): δ 144.6 (s, C_{ipso}N), 126.9 (s, C_{Ar}), 118.3 (s, C_{Ar}), 57.5 (s, NCH₂), 28.2 (s, CH₂Br). Compuesto **1a**. ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ 7.61-7.51 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.43-7.37 (m, 2H, CH_{Ar}), 5.04 (t, ³J_{H-H} = 6.7, 2H, NCH₂), 3.88 (t, ³J_{H-H} = 6.7, 2H, CH₂Br).

3. Síntesis de 2-[2-(difenilfosfanil)etil]-benzotriazol

En un tubo Schlenk se disuelven 0,17 mL (0,98 mmol) de HPPPh₂ en THF seco (5 mL) y, bajo argón, se añaden 123 mg (1,1 mmol) de ^tBuOK a 0 °C. En otro tubo Schlenk se disuelven 1,22 g (5,42 mmol) (0,997 mmol si pesa 224 mg) del compuesto **1b** en THF (5 mL) seco y la disolución del primer tubo Schlenk se añade a este gota a gota bajo argón a -78 °C mediante una cánula. A continuación, la mezcla se agita durante 16 h, dejando que alcance temperatura ambiente. El precipitado formado durante la reacción se filtra bajo argón a través de tierra de diatomeas y la disolución resultante se evapora a vacío. El residuo se lava con hexano seco (3 x 50 mL) y se seca a vacío, obteniéndose un sólido beige correspondiente al compuesto **2** (139 mg, 0,420 mmol, rendimiento: 62%): ¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ 7.86-7.80 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.49-7.44 (m, 4H, PCH_{Ar}), 7.36-7.31 (m, 8H, CH_{Ar}+PCH_{Ar}), 4.87-4.78 (m, 2H, NCH₂), 2.93-2.86 (m, 2H, CH₂P). ¹³C{¹H} RMN APT, ¹H-¹³C HSQC, ¹H-¹³C HMBC (CDCl₃, 101 MHz): δ 144.3 (s, C_{ipso}N), 136.8 (d, ¹J_{P-C} = 12.0, C_{ipso}P), 132.7 (d, ²J_{P-C} = 19.2, C_{Ar-orto}P), 129.0 (s, C_{Ar-para}P), 128.7 (d, ³J_{P-C} = 6.8, C_{Ar-meta}P), 126.3 (s, C_{Ar}N), 117.9 (s, C_{Ar}N), 53.9 (d, ²J_{P-C} = 25.2, NCH₂), 29.1 (d, ¹J_{P-C} = 15.7, CH₂P). ³¹P{¹H} RMN (CDCl₃, 162 MHz): δ -21.0 (s, PPh₂).

4. Síntesis del 1-[2-(difenilfosfanil)etil]-benzotriazol

El compuesto **1** se prepara de acuerdo con el procedimiento indicado anteriormente para la síntesis del compuesto **2**. Partiendo de 863 mg (3,8 mmol) se obtiene un rendimiento del 70 % compuesto **1** (603 mg, 1,82 mmol). ¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ 8.07-7.97 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.49-7.41 (m, 5H, PCH_{Ar}), 7.39-7.28 (m, 8H, CH_{Ar}+PCH_{Ar}), 4.78-4.68 (m, 2H, NCH₂), 2.82-2.73 (m, 2H, CH₂P). ¹³C{¹H} RMN APT, ¹H-¹³C HSQC, ¹H-¹³C HMBC (CDCl₃, 101 MHz): δ 146.1 (s, C_{ipso}N), 136.9 (d, ¹J_{P-C} = 12.0, C_{ipso}P), 132.8 (d, ²J_{P-C} = 19.2, C_{Ar-orto}P), 129.3 (s, C_{Ar-para}P), 128.9 (d, ³J_{P-C} = 7.0, C_{Ar-meta}P), 127.4 (s, C_{Ar}N), 124.0 (s, C_{Ar}N), 120.2 (s, C_{Ar}N), 109.3 (s, C_{Ar}N), 45.5 (d, ²J_{P-C} = 25.6, NCH₂), 29.1 (d, ¹J_{P-C} = 15.5, CH₂P). ³¹P{¹H} RMN (CDCl₃, 162 MHz): δ -21.4 (s, PPh₂).

5. Reacción de [nido-6-SB₉H₁₁] con el ligando 1

Se pesaron 67,2mg (0,245 mmol) Cs[*aracno*-6-SB₉H₁₂], 41,6 mg(0,164 mmol) de I₂; y en la caja seca, 84 mg(0,254 mmol) de 1-[2-(difenilfosfanil)etil]-benzotriazol (**1**).

Comenzamos disolviendo sobre un tubo Schlenk I₂ (41,6 mg) en 10 ml de tolueno en el que se observa un cambio de color a violeta intenso y añadimos la sal de Cs[SB₉H₁₂] (67,2mg) poniendo la disolución en un baño a reflujo durante una 1h a 70 °C. Durante el reflujo se veía el desprendimiento de H₂ y el cambio de color a marrón. Filtramos la disolución con la ayuda de una cánula y observamos el cambio de color a salmón claro. Lavamos el sólido depositado en el fondo con tolueno y volvemos a canular una vez más. Sobre la disolución añadiremos el ligando **1**, que tras su adición da lugar a una disolución color miel, que dejamos a temperatura ambiente en agitación durante una hora. Pasado este tiempo, la disolución presentaba turbidez, por lo que lavamos con hexano, evaporamos en la línea y realizamos estudios de RMN en CD₂Cl₂. Los resultados dieron lugar a la caracterización del aducto de tiaborano [9-L-*nido*-6-SB₉H₁₁] (**3**) y a su isómero [9-L-*nido*-6-SB₉H₁₁] (**5**), donde L = **1**.

6. Reacción de [nido-6-SB₉H₁₁] con 2

La reacción se lleva a cabo de manera análoga a la descrita en el apartado anterior. Los datos de RMN permitieron caracterizar el aducto [9-L-*nido*-6-SB₉H₁₁] (**4**) y a su isómero [9-L-*nido*-6-SB₉H₁₁] (**6**).). Compuesto **4**: ¹¹B NMR (400 MHz, 298 K, CD₂Cl₂): δ 7,0 (d, *J*(¹¹B-¹H)= 137 Hz, 1B, B4), -4.5(d, 1B, B2, *J*(¹¹B-¹H)=167 HZ), -7,9 (d, 2B, B(5,7), *J*(¹¹B-¹H)=141 Hz), -30,8 (d, 1B, B9, *J*(¹¹B-¹H)=116 HZ), - 35,1(br, 2B, B(8,10)), -36 (br,2B, B(1,3)). Compuesto **6**: ¹¹B NMR (400 MHz, 298 K, CD₂Cl₂): δ 5,1 (br, 1B, B4), -4,2 (br, 2B, B9), -8.5(br, 2B, B(5,7)), -10.2(br, 1B, B2),-37,3 (d, 2B, B(8,10), *J*(¹¹B-¹H)= 145Hz), - 39,2 (d, 2B, B(1,3), *J*(¹¹B-¹H)= 148 Hz).

5. Conclusiones

En este trabajo se ha estudiado la reactividad del tiadecaborano *nido*-6-SB₉H₁₁ con nuevos ligandos fosfina triazol, permitiéndonos conocer el comportamiento de ambos reactivos y la forma de ataque nucleofílico, en esta reacción ácido-base de Lewis.

El tiadecaborano presenta un centro principal de reactividad frente a base de Lewis, que ha resultado ser el vértice de boro B9, donde se produce la unión del ligando triazolfosfina, y la formación de los aductos *exo*-9-L-*aracno*-6-SB₉H₁₁ correspondientes.

La caracterización del aducto mayoritario 9-L-*aracno*-6-SB₉H₁₁ por difracción de Rayos-X y RMN ha demostrado que el ligando **1** está unido por el grupo fosfina al vértice B9 del tiadecaborano. Los datos de RMN en disolución están de acuerdo con la determinación estructural en el estado sólido. La asignación de las señales en los espectros de ¹¹B y de ¹H se realizaron por comparación con los datos previamente publicados del análogo de PPh₃, 9-PPh₃-*aracno*-6-SB₉H₁₁. Además, ha sido posible caracterizar el aducto de tiadecaborano, **4**, que presenta el ligando **2**, simétrico, también unido al boro-9 a través del grupo fosfina.

Así mismo, se ha caracterizado la presencia de los aductos minoritarios, **5** y **6**; en los cuales, los ligandos triazolfosfina parecen estar unidos al vértice B9 a través de unos de los átomos de nitrógeno del grupo triazol.

La variedad de aductos de tiadecaborano obtenidos en este estudio es una oportunidad para continuar en la optimización y purificación de estas especies, y en el estudio de su reactividad frente a complejos de metales de transición. Estos aductos de tiaborano-triazolfosfina pueden considerarse como nuevas plataformas moleculares en las que “acomodar” diferentes centros metálicos que den lugar a la síntesis de nuevos catalizadores en fase homogénea.

6. Bibliografía

- [1] Wilkinson, G; Murillo, C. A; Cotton, F.A.; Bochmann, M. *Advanced inorganic Chemistry*, 4^aed.; Wiley-Interscience, 1998, 357-358
- [2] Hermanek, S. Boron-11 NMR spectra of boranes, main-group heteroboranes, and substituted derivatives. Factors influencing chemical shifts of skeletal atoms. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 325–362.
- [3] Murillo, C. A; Cotton, F. A.; Bochmann, M. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6^a ed.; Wiley-Interscience, 1999, 131-174.
- [4] Pérez, S.; Sanz Miguel, P. J.; Macías, R. Decaborane anion tautomerism: ion pairing and proton transfer control. *Dalton Trans.* **2018**, 47, 5850–5859.
- [5] Douglas, B. E.; Alexander, J. J. *Conceptos y modelos de química inorgánica*, 2^aed.; Reverté, 1994, 631-689.
- [6] Cerdán, L.; Braborec, J.; Garcia-Moreno, I.; Costela, A.; Londesborough, M. G. S. A borane laser. *Nat. Commun.* **2015**, 6, 1-7.
- [7] Axtell, J. C.; Saleh, L. M. A.; Qian, E. A.; Wixtrom, A. I.; Spokoyny, A. M. Synthesis and Applications of Perfunctionalized Boron Clusters. *Inorg.Chem.* **2018**, 57, 2333–2350.
- [8] Wang, Y.; Spokoyny, A. M. Abiotic Main Group Pharmacophore Renders a New Class of Antimicrobial Agents. *ACS Cent. Sci.* **2022**, 8, 309-311.
- [9] Barba-Bon, A.; Salluce, G.; Lostalé-Seijo, I.; Assaf, K. I.; Hennig, A.; Montenegro, J.; Nau, W. M. Boron clusters as broadband membrane carriers. *Nature* **2022**, 603, 637–642.
- [10] Keener, M.; Hunt, C.; Carroll, T. G.; Kampel, V.; Dobrovetsky, R.; Hayton, T. W.; Ménard, G. Redox-switchable carboranes for uranium capture and release. *Nature* **2020**, 577, 652–655.

- [11] Ma, Y.; Zhang, X.; Yang, Y.; Hu, L.; Xiong, Y. Synthesis of 2-alkyl triazoles with solvothermal conditions. *Tetrahedron* **2022**, *113*, 132765.
- [12] Donaghy, K. J.; Carroll, P. J.; Sneddon, L. G. Reactions of 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene with Boranes, Thiaboranes, and Carboranes. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 547–553.
- [13] Štíbr, B.; Holub, J.; Jelínek, T.; Fontaine, X. L. R.; Fusek, J.; Kennedy, J. D.; Thornton-Pett, M. Ten-vertex polyhedral monoheteroborane chemistry: syntheses, molecular structures, and nuclear magnetic resonance characterization of some 9-substituted 6-aza- and 6-thia-arachno-decaboranes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1741–1751.
- [14] APEX2, Bruker-AXS, Madison, Wisconsin, 2011
- [15] G. M. Sheldrick, SHELXS-97 AND SHELXL-97, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [16] Farrugia, L. J. WinGXsuite for small-molecule single-crystal crystallography. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837–838.

7. Anexos

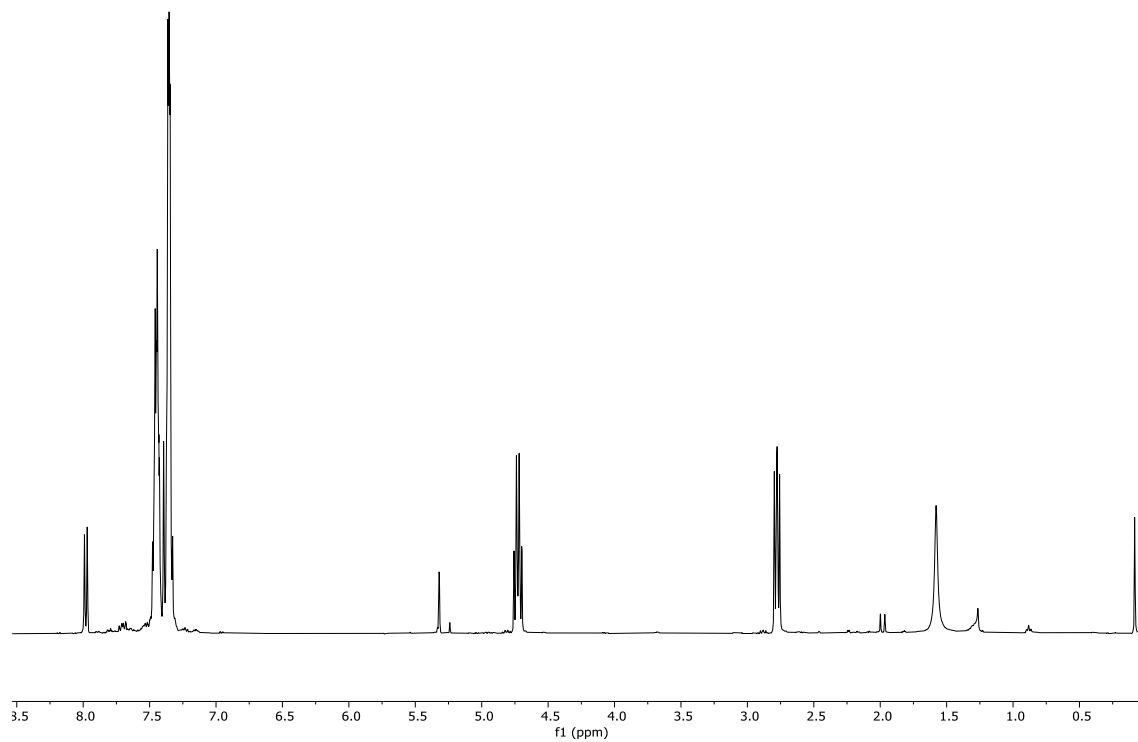


Figura A1. Espectro de ^1H RMN del ligando **1** en CD_2Cl_2 a temperatura ambiente 298K

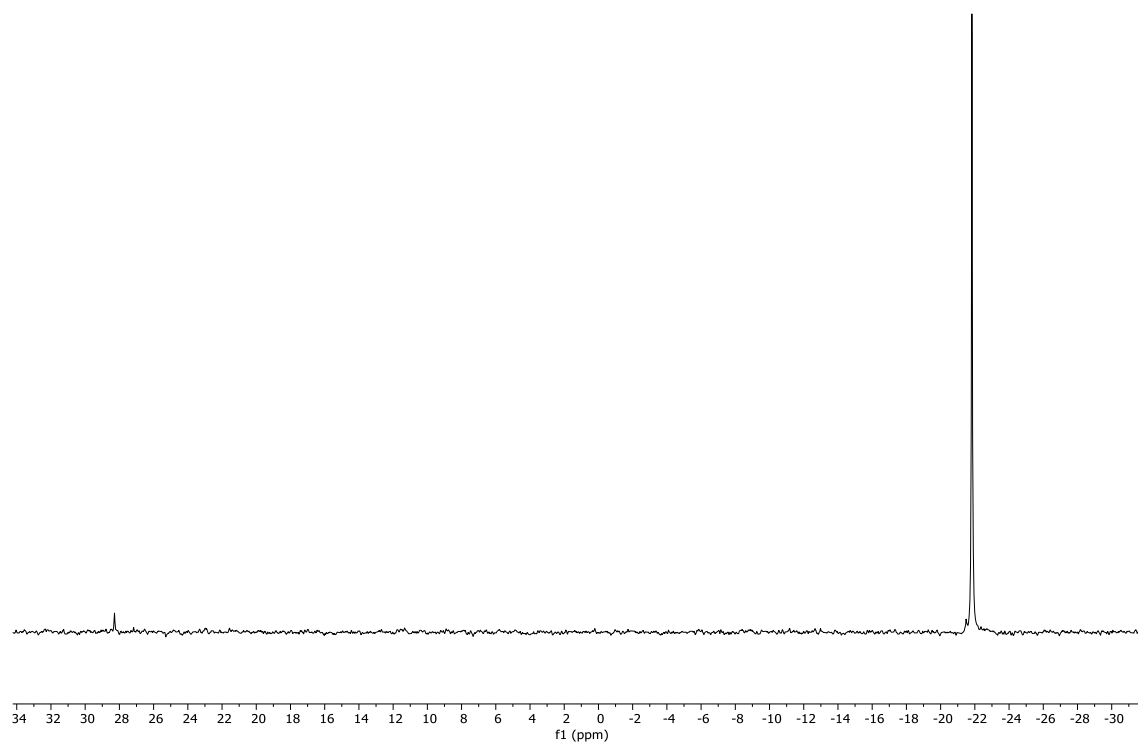


Figura A2. Espectro de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ RMN en CD_2Cl_2 a temperatura 298 K del ligando **1**

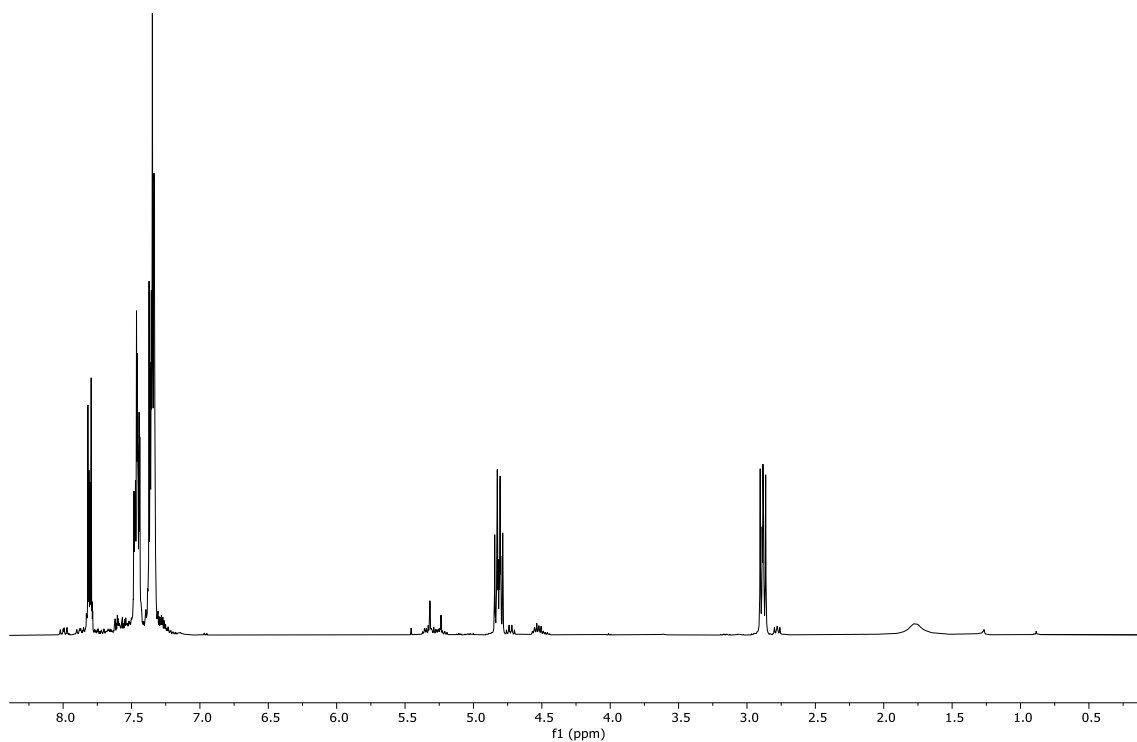


Figura A3. Espectro de ^1H RMN del ligando **2** en CD_2Cl_2 a temperatura ambiente 298K

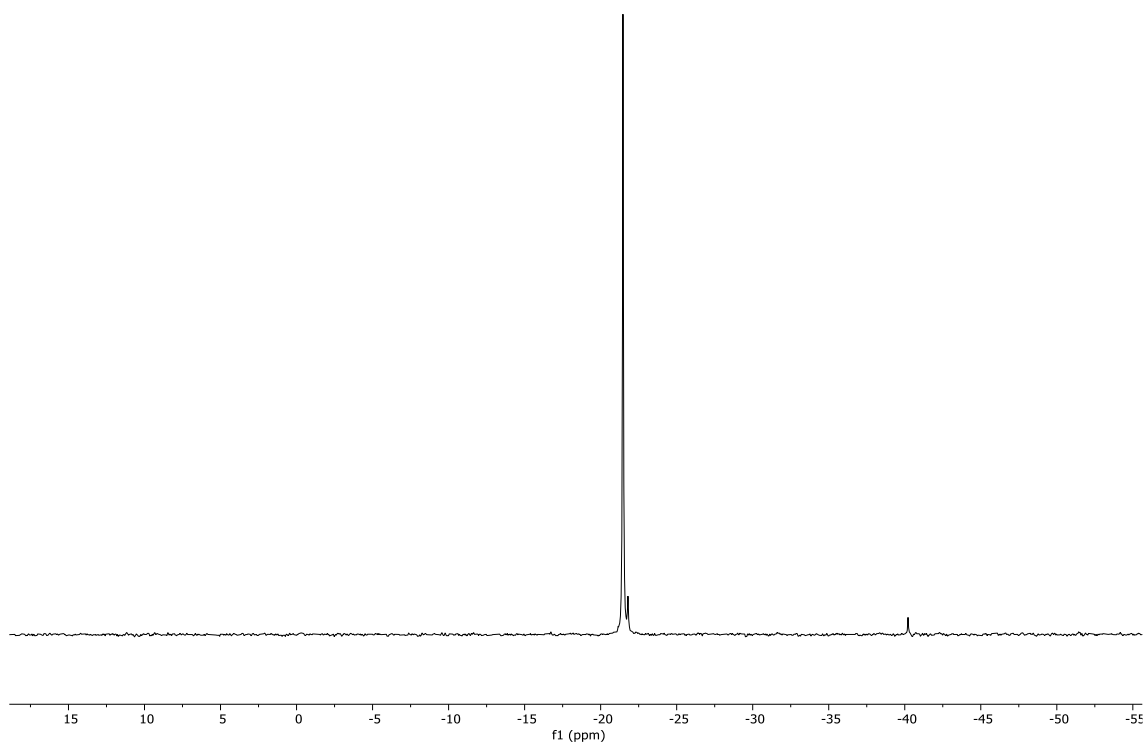


Figura A4. Espectro de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ RMN en CD_2Cl_2 a temperatura 298 K del ligando **2**

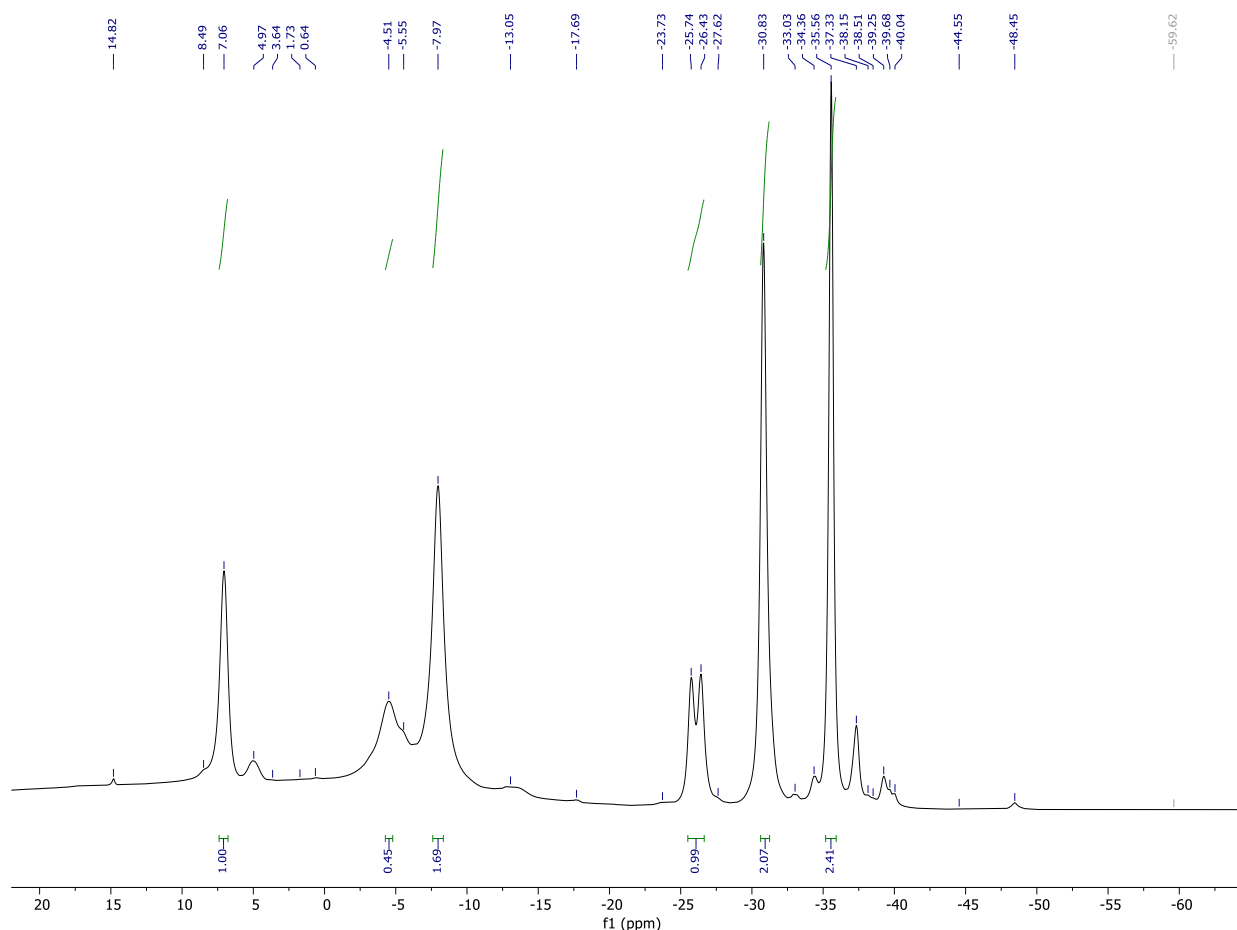


Figura A5. Espectro de $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ NMR de la mezcla de reacción que se produce entre el nido-6-SB₉H₁₁ y **2** en CD₂Cl₂ a 400MHz, 298K. Aducto **4**

Tabla A1. Datos del cristal y refinamiento de la estructura **3**

Código de identificación	VPX402v_RM&MI	
Fórmula empírica	C20 H29 B9 N3 P S	
Peso de la fórmula	471.78	
Temperatura	100(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P 21/c	
Dimensiones de la celda unitaria	a = 13.0140(4) Å	a = 90°.
	b = 10.3244(4) Å	b = 90.4520(10)°.
	c = 18.1995(7) Å	g = 90°.

Volumen	2445.24(15) Å ³
Z	4
Densidad (calculada)	1.282 Mg/m ³
Coeficiente de absorción	0.214 mm ⁻¹
F(000)	984
Tamaño del cristal	0.180 x 0.150 x 0.110 mm ³
Rango de Theta para la toma de datos	2.238 to 26.372°.
Rangos de índice	-15<=h<=16, -12<=k<=12, -22<=l<=22
Reflexiones recogidas	81560
Reflexiones independientes	4986 [R(int) = 0.0347]
Integridad hasta theta = 25.000°	99.8 %
Corrección de la absorción	Semi-empírica a partir de los equivalentes
Transmisión máx. y mín.	0.7457 y 0.7141
Método de refinamiento	Cuadrados de matriz completa en F ²
Datos / restricciones / parámetros	4986 / 0 / 351
Bondad de ajuste F ²	1.065
Índices R finales [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0403, wR2 = 0.1104
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0410, wR2 = 0.1109
Coeficiente de extinción	n/a
Pico y agujero de mayor diferencia	0.377 and -0.370 e.Å ⁻³

Distancias interatómicas (Å) y ángulos (°)

C(9)-C(10)	1.397(2)
C(9)-C(14)	1.396(2)
C(9)-P(1)	1.8047(17)
C(10)-C(11)	1.381(3)
C(10)-H(10A)	0.9500
C(11)-C(12)	1.386(3)
C(11)-H(11)	0.9500
C(12)-C(13)	1.386(3)
C(12)-H(12)	0.9500
C(13)-C(14)	1.388(3)
C(13)-H(13)	0.9500
C(14)-H(14)	0.9500
C(15)-C(20)	1.393(2)
C(15)-C(16)	1.400(2)
C(15)-P(1)	1.8129(17)
C(16)-C(17)	1.385(3)
C(16)-H(16)	0.9500
C(17)-C(18)	1.395(3)
C(17)-H(17)	0.9500
C(18)-C(19)	1.385(3)
C(18)-H(18)	0.9500
C(19)-C(20)	1.388(3)
C(19)-H(19)	0.9500
C(20)-H(20)	0.9500
C(1)-C(2)	1.522(3)
C(1)-P(1)	1.8344(18)
C(1)-H(1A)	0.9900
C(1)-H(1B)	0.9900
C(2)-N(1)	1.454(2)
C(2)-H(2A)	0.9900
C(2)-H(2B)	0.9900
C(8)-N(1)	1.361(2)
C(8)-C(3)	1.396(3)
C(8)-C(7)	1.403(3)
C(7)-C(6)	1.373(3)
C(7)-H(7A)	0.9500
C(6)-C(5)	1.412(3)

C(6)-H(6A)	0.9500
C(5)-C(4)	1.370(3)
C(5)-H(5A)	0.9500
C(4)-C(3)	1.398(3)
C(4)-H(4A)	0.9500
C(3)-N(3)	1.376(2)
N(1)-N(2)	1.354(2)
N(2)-N(3)	1.301(2)
B(1)-B(2)	1.758(3)
B(1)-B(5)	1.768(3)
B(1)-B(4)	1.780(3)
B(1)-B(10)	1.781(3)
B(1)-B(3)	1.798(3)
B(1)-H(1)	1.09(2)
B(4)-B(9)	1.732(3)
B(4)-B(10)	1.748(3)
B(4)-B(8)	1.755(3)
B(4)-B(3)	1.774(3)
B(4)-H(4)	1.06(2)
B(3)-B(2)	1.759(3)
B(3)-B(7)	1.790(3)
B(3)-B(8)	1.803(3)
B(3)-H(3)	1.09(3)
B(2)-B(7)	1.898(3)
B(2)-B(5)	1.904(3)
B(2)-S(6)	1.939(2)
B(2)-H(2)	1.04(3)
B(10)-B(5)	1.836(3)
B(10)-B(9)	1.862(3)
B(10)-H(10)	1.10(2)
B(10)-H(510)	1.21(2)
B(9)-B(8)	1.879(3)
B(9)-P(1)	1.9231(19)
B(9)-H(9)	1.09(2)
B(8)-B(7)	1.863(3)
B(8)-H(8)	1.05(2)
B(8)-H(78)	1.19(2)
B(7)-S(6)	1.932(2)

B(7)-H(7)	0.99(2)
B(7)-H(78)	1.36(2)
B(5)-S(6)	1.944(2)
B(5)-H(510)	1.30(2)
B(5)-H(5)	1.10(2)
C(10)-C(9)-C(14)	119.84(16)
C(10)-C(9)-P(1)	120.00(13)
C(14)-C(9)-P(1)	120.15(13)
C(11)-C(10)-C(9)	119.91(17)
C(11)-C(10)-H(10A)	120.0
C(9)-C(10)-H(10A)	120.0
C(10)-C(11)-C(12)	120.09(17)
C(10)-C(11)-H(11)	120.0
C(12)-C(11)-H(11)	120.0
C(11)-C(12)-C(13)	120.42(17)
C(11)-C(12)-H(12)	119.8
C(13)-C(12)-H(12)	119.8
C(14)-C(13)-C(12)	119.92(17)
C(14)-C(13)-H(13)	120.0
C(12)-C(13)-H(13)	120.0
C(13)-C(14)-C(9)	119.82(16)
C(13)-C(14)-H(14)	120.1
C(9)-C(14)-H(14)	120.1
C(20)-C(15)-C(16)	119.90(16)
C(20)-C(15)-P(1)	121.62(13)
C(16)-C(15)-P(1)	118.48(13)
C(17)-C(16)-C(15)	119.88(17)
C(17)-C(16)-H(16)	120.1
C(15)-C(16)-H(16)	120.1
C(16)-C(17)-C(18)	120.13(17)
C(16)-C(17)-H(17)	119.9
C(18)-C(17)-H(17)	119.9
C(19)-C(18)-C(17)	119.82(17)
C(19)-C(18)-H(18)	120.1
C(17)-C(18)-H(18)	120.1
C(18)-C(19)-C(20)	120.51(17)
C(18)-C(19)-H(19)	119.7

C(20)-C(19)-H(19)	119.7
C(19)-C(20)-C(15)	119.74(17)
C(19)-C(20)-H(20)	120.1
C(15)-C(20)-H(20)	120.1
C(2)-C(1)-P(1)	117.51(13)
C(2)-C(1)-H(1A)	107.9
P(1)-C(1)-H(1A)	107.9
C(2)-C(1)-H(1B)	107.9
P(1)-C(1)-H(1B)	107.9
H(1A)-C(1)-H(1B)	107.2
N(1)-C(2)-C(1)	114.11(15)
N(1)-C(2)-H(2A)	108.7
C(1)-C(2)-H(2A)	108.7
N(1)-C(2)-H(2B)	108.7
C(1)-C(2)-H(2B)	108.7
H(2A)-C(2)-H(2B)	107.6
N(1)-C(8)-C(3)	103.82(15)
N(1)-C(8)-C(7)	133.81(17)
C(3)-C(8)-C(7)	122.37(17)
C(6)-C(7)-C(8)	115.55(19)
C(6)-C(7)-H(7A)	122.2
C(8)-C(7)-H(7A)	122.2
C(7)-C(6)-C(5)	122.44(19)
C(7)-C(6)-H(6A)	118.8
C(5)-C(6)-H(6A)	118.8
C(4)-C(5)-C(6)	121.74(19)
C(4)-C(5)-H(5A)	119.1
C(6)-C(5)-H(5A)	119.1
C(5)-C(4)-C(3)	116.77(19)
C(5)-C(4)-H(4A)	121.6
C(3)-C(4)-H(4A)	121.6
N(3)-C(3)-C(8)	108.68(16)
N(3)-C(3)-C(4)	130.13(17)
C(8)-C(3)-C(4)	121.10(17)
N(2)-N(1)-C(8)	110.38(14)
N(2)-N(1)-C(2)	119.98(15)
C(8)-N(1)-C(2)	129.50(16)
N(3)-N(2)-N(1)	109.00(14)

N(2)-N(3)-C(3)	108.12(15)
B(2)-B(1)-B(5)	65.37(13)
B(2)-B(1)-B(4)	109.29(15)
B(5)-B(1)-B(4)	107.41(14)
B(2)-B(1)-B(10)	116.48(15)
B(5)-B(1)-B(10)	62.29(12)
B(4)-B(1)-B(10)	58.79(11)
B(2)-B(1)-B(3)	59.28(13)
B(5)-B(1)-B(3)	109.41(15)
B(4)-B(1)-B(3)	59.43(12)
B(10)-B(1)-B(3)	109.05(14)
B(2)-B(1)-H(1)	119.6(12)
B(5)-B(1)-H(1)	126.9(12)
B(4)-B(1)-H(1)	117.3(12)
B(10)-B(1)-H(1)	119.7(12)
B(3)-B(1)-H(1)	117.2(12)
B(9)-B(4)-B(10)	64.70(12)
B(9)-B(4)-B(8)	65.22(11)
B(10)-B(4)-B(8)	116.03(14)
B(9)-B(4)-B(3)	115.96(14)
B(10)-B(4)-B(3)	111.72(15)
B(8)-B(4)-B(3)	61.43(12)
B(9)-B(4)-B(1)	115.16(15)
B(10)-B(4)-B(1)	60.64(12)
B(8)-B(4)-B(1)	112.20(14)
B(3)-B(4)-B(1)	60.79(13)
B(9)-B(4)-H(4)	114.2(12)
B(10)-B(4)-H(4)	116.5(12)
B(8)-B(4)-H(4)	118.8(12)
B(3)-B(4)-H(4)	120.9(12)
B(1)-B(4)-H(4)	119.6(12)
B(2)-B(3)-B(4)	109.55(16)
B(2)-B(3)-B(7)	64.65(13)
B(4)-B(3)-B(7)	107.32(14)
B(2)-B(3)-B(1)	59.23(13)
B(4)-B(3)-B(1)	59.78(12)
B(7)-B(3)-B(1)	108.72(16)
B(2)-B(3)-B(8)	116.26(15)

B(4)-B(3)-B(8)	58.77(11)
B(7)-B(3)-B(8)	62.45(12)
B(1)-B(3)-B(8)	109.17(14)
B(2)-B(3)-H(3)	116.8(14)
B(4)-B(3)-H(3)	120.5(14)
B(7)-B(3)-H(3)	124.9(14)
B(1)-B(3)-H(3)	117.8(14)
B(8)-B(3)-H(3)	121.5(14)
B(1)-B(2)-B(3)	61.49(13)
B(1)-B(2)-B(7)	105.73(14)
B(3)-B(2)-B(7)	58.47(12)
B(1)-B(2)-B(5)	57.56(12)
B(3)-B(2)-B(5)	105.15(14)
B(7)-B(2)-B(5)	102.26(13)
B(1)-B(2)-S(6)	110.64(14)
B(3)-B(2)-S(6)	110.97(13)
B(7)-B(2)-S(6)	60.45(9)
B(5)-B(2)-S(6)	60.77(10)
B(1)-B(2)-H(2)	120.3(14)
B(3)-B(2)-H(2)	121.7(14)
B(7)-B(2)-H(2)	126.5(14)
B(5)-B(2)-H(2)	124.3(14)
S(6)-B(2)-H(2)	118.8(14)
B(4)-B(10)-B(1)	60.57(12)
B(4)-B(10)-B(5)	105.84(15)
B(1)-B(10)-B(5)	58.49(12)
B(4)-B(10)-B(9)	57.22(11)
B(1)-B(10)-B(9)	108.90(14)
B(5)-B(10)-B(9)	111.14(13)
B(4)-B(10)-H(10)	121.0(11)
B(1)-B(10)-H(10)	115.6(11)
B(5)-B(10)-H(10)	120.7(11)
B(9)-B(10)-H(10)	123.7(11)
B(4)-B(10)-H(510)	127.6(10)
B(1)-B(10)-H(510)	102.4(11)
B(5)-B(10)-H(510)	44.8(11)
B(9)-B(10)-H(510)	90.2(11)
H(10)-B(10)-H(510)	111.1(15)

B(4)-B(9)-B(10)	58.08(11)
B(4)-B(9)-B(8)	58.00(11)
B(10)-B(9)-B(8)	105.18(13)
B(4)-B(9)-P(1)	114.46(12)
B(10)-B(9)-P(1)	115.58(11)
B(8)-B(9)-P(1)	123.21(12)
B(4)-B(9)-H(9)	139.3(11)
B(10)-B(9)-H(9)	103.6(11)
B(8)-B(9)-H(9)	100.4(11)
P(1)-B(9)-H(9)	106.2(11)
B(4)-B(8)-B(3)	59.80(12)
B(4)-B(8)-B(7)	105.01(14)
B(3)-B(8)-B(7)	58.45(11)
B(4)-B(8)-B(9)	56.79(11)
B(3)-B(8)-B(9)	107.65(14)
B(7)-B(8)-B(9)	110.29(14)
B(4)-B(8)-H(8)	122.8(12)
B(3)-B(8)-H(8)	117.8(12)
B(7)-B(8)-H(8)	121.1(12)
B(9)-B(8)-H(8)	123.5(12)
B(4)-B(8)-H(78)	129.6(11)
B(3)-B(8)-H(78)	104.8(11)
B(7)-B(8)-H(78)	47.0(11)
B(9)-B(8)-H(78)	90.9(11)
H(8)-B(8)-H(78)	107.0(17)
B(3)-B(7)-B(8)	59.09(11)
B(3)-B(7)-B(2)	56.88(12)
B(8)-B(7)-B(2)	107.09(14)
B(3)-B(7)-S(6)	109.94(13)
B(8)-B(7)-S(6)	118.45(12)
B(2)-B(7)-S(6)	60.82(10)
B(3)-B(7)-H(7)	123.8(14)
B(8)-B(7)-H(7)	123.8(14)
B(2)-B(7)-H(7)	118.7(14)
S(6)-B(7)-H(7)	111.7(14)
B(3)-B(7)-H(78)	98.3(10)
B(8)-B(7)-H(78)	39.6(10)
B(2)-B(7)-H(78)	132.9(10)

S(6)-B(7)-H(78)	101.5(10)
H(7)-B(7)-H(78)	108.4(17)
B(1)-B(5)-B(10)	59.21(12)
B(1)-B(5)-B(2)	57.07(12)
B(10)-B(5)-B(2)	107.15(15)
B(1)-B(5)-S(6)	109.99(14)
B(10)-B(5)-S(6)	118.47(13)
B(2)-B(5)-S(6)	60.49(10)
B(1)-B(5)-H(510)	99.5(10)
B(10)-B(5)-H(510)	41.0(10)
B(2)-B(5)-H(510)	131.8(10)
S(6)-B(5)-H(510)	99.2(10)
B(1)-B(5)-H(5)	121.5(13)
B(10)-B(5)-H(5)	121.5(13)
B(2)-B(5)-H(5)	119.5(13)
S(6)-B(5)-H(5)	114.4(13)
H(510)-B(5)-H(5)	108.7(16)
B(7)-S(6)-B(2)	58.74(10)
B(7)-S(6)-B(5)	99.61(9)
B(2)-S(6)-B(5)	58.74(10)
C(9)-P(1)-C(15)	108.28(8)
C(9)-P(1)-C(1)	106.02(8)
C(15)-P(1)-C(1)	101.95(8)
C(9)-P(1)-B(9)	111.91(8)
C(15)-P(1)-B(9)	116.39(8)
C(1)-P(1)-B(9)	111.39(8)