



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Ligandos triazolfosfina y triazolfosfina-tiaborano:
reacciones con complejos de elementos de transición
y con un hidruro de rodatiaborano

Autor

Úrbez Miguel Santolaria Gracia

Director

Ramón Macías Maza

Facultad de Ciencias / Universidad de Zaragoza
Departamento de Química Inorgánica
Curso 2022-2023

Abreviaturas

| | |
|-------------------------------------|------------------------------|
| PS | Proton Sponge |
| Me | Metilo |
| cod | 1,5-ciclooctadieno |
| tfbb | Tetrafluorobenzobarraleno |
| RMN | Resonancia magnética nuclear |
| CD₂Cl₂ | Diclorometano deuterado |
| THF-d⁸ | Tetrahidrofurano deuterado |
| I | Número cuántico de espín |
| ppm | Partes por millón |
| δ | Desplazamiento químico |
| J | Constante de acoplamiento |
| m | Multiplete |
| s | Singlete |
| d | Doblete |
| dd | Doblete de dobletes |
| t | Triplete |
| c | Cuatriplete |

Índice

| | |
|---|----|
| 1. Introducción | 1 |
| 2. Objetivos y planteamiento del trabajo..... | 4 |
| 3. Resultados y discusión | 5 |
| 1. Reacciones de [9-PPh ₂ (CH ₂) ₂ N ₃ C ₆ H ₄ - <i>aracno</i> -6-SB ₉ H ₁₁] con complejos de elementos de transición | 5 |
| 2. Reacción entre PPh ₂ (CH ₂) ₂ N ₃ C ₆ H ₄ y [8,8,8-(H)(PPh ₃) ₂ -9-(NC ₅ H ₅)- <i>nido</i> -8,7-RhSB ₉ H ₉]..... | 16 |
| 4. Parte experimental..... | 20 |
| 1. Reacción del ligando 1 con [RhCl(PPh ₃) ₃]..... | 21 |
| 2. Reacción del ligando 1 con [Rh(OH)cod] ₂ | 21 |
| 3. Reacción del ligando 1 con [Rh(μ-MeO)(tfbb)] ₂ | 21 |
| 4. Reacción del ligando 1 con [Mo(CO) ₃ (η ⁶ -1,3,5-(Me) ₃ C ₆ H ₃)]..... | 22 |
| 5. Reacción del ligando 1 con PS | 22 |
| 6. Reacción entre PPh ₂ (CH ₂) ₂ N ₃ C ₆ H ₄ y [8,8,8-(H)(PPh ₃) ₂ -9-(NC ₅ H ₅)- <i>nido</i> -8,7-RhSB ₉ H ₉]..... | 23 |
| 5. Conclusiones | 24 |
| 6. Bibliografía..... | 25 |

Resumen

El boro tiene la capacidad de formar compuestos cuyas estructuras se basan en clusters poliédricos de caras triangulares (deltaedros). Estos compuestos se denominan boranos y tiene la capacidad de incorporar, en sus estructuras, diferentes elementos de la Tabla Periódica fragmentos orgánicos y centros metálicos.

En este trabajo se han estudiado los espectros de RMN del compuesto de partida, triazolfosfina-tiaborano, 9-PPh₂(CH₂)₂N₃C₆H₄-*aracno*-6-SB₉H₁₁(**1**), en CD₂Cl₂ y THF-d⁸. Así mismo, se ha realizado un estudio de reactividad del ligando **1** frente a diferentes complejos metálicos de elementos de transición como [RhCl(PPh₃)₃], [Mo(CO)₃(η⁶-1,3,5-(Me)₃C₆H₃)], [Rh(OH)cod]₂ y [Rh(μ-MeO)(tfbb)]₂. Este estudio se ha extendido al uso de una base fuerte como “Proton Sponge” (PS), “C₁₀H₆(N(Me)₂)₂”.

Como complemento de este trabajo, se ha estudiado la reactividad del hidruro de rodatiaborano, [8,8,8-(H)(PPh₃)₂-9-(NC₅H₅)-*nido*-8,7-RhSB₉H₉], con el ligando triazolfosfina, Ph₂(CH₂)₂N₃C₆H₉.

Todas las reacciones se han monitorizado por RMN de ¹H, ¹¹B y ³¹P. Los resultados han demostrado que, en las condiciones estudiadas, el ligando híbrido **1** no reacciona con los complejos de metales de transición mencionados. Mientras que la reacción con la base PS mostró algún indicio de reacción.

Los resultados más claros se obtuvieron en la reacción entre **1** y el hidruro de rodatiaborano, que da lugar a la formación de [8,8,8-(H)(PPh₃)(PPh₂(CH₂)₂N₃C₆H₄)-9-(NC₅H₅)-*nido*-8,7-RhSB₉H₉], resultado de la reacción de sustitución de un ligando PPh₃ en el cluster de partida. Al elevar la temperatura de la mezcla de reacción, este nuevo hidruro de rodatiaborano de 11 vértices sufre un cambio estructural *nido* → *closo*, promovido por la pérdida de hidrógeno molecular.

Abstract

Boron has the ability to form compounds whose structures are based on polyhedral clusters with triangular faces (deltahedra). These compounds are called boranes and have the ability to incorporate, in their structures, different elements of the Periodic Table, organic fragments and metallic centers.

In this work we have studied the NMR spectra of the starting compounds, triazolphosphine-thiaborane, 9-PPh₂(CH₂)₂N₃C₆H₄-*aracno*-6-SB₉H₁₁ (**1**), in CD₂Cl₂ and THF-d⁸. Likewise, a reactivity study of ligand **1** has been carried out against different metal complexes of transition elements such as [RhCl(PPh₃)₃], [Mo(CO)₃(η⁶-1,3,5-(Me)₃C₆H₃)], [Rh(OH)cod]₂ and [Rh(μ-MeO)(tfbb)]₂. This study has been extended to the use of a strong base such as “Proton Sponge” (PS), “C₁₀H₆(N(Me)₂)₂”.

As a complement to this work, the reactivity of rhodathiaborane hydride, [8,8,8-(H)(PPh₃)₂-9-(NC₅H₅)-*nido*-8,7-RhSB₉H₉], with the triazolphosphine ligand, Ph₂(CH₂)₂N₃C₆H₉, has been studied.

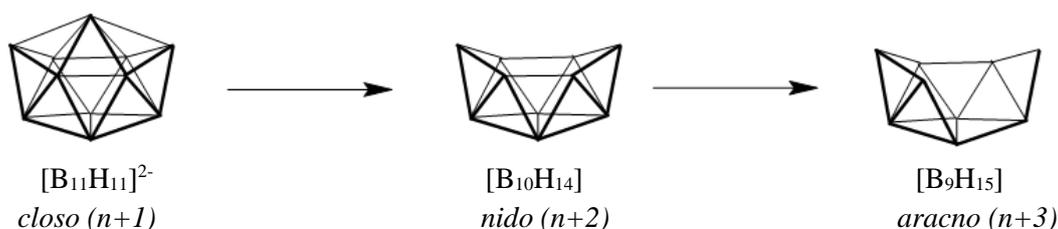
All reactions have been monitored by ¹H, ¹¹B y ³¹P NMR. The results have shown that, under the conditions studied, the hybrid ligand **1** does not react with the mentioned transition metal complexes. While the reaction with the PS base showed some indication of reaction.

The clearest results were obtained in the reaction between **1** and rhodathiaborane hydride, which gives rise to the formation of [8,8,8-(H)(PPh₃)(PPh₂(CH₂)₂N₃C₆H₄)-9-(NC₅H₅)-*nido*-8,7-RhSB₉H₉], result of the substitution reaction of a PPh₃ ligand in the starting cluster. By raising the temperature of the reaction mixture, this new 11-vertex rhodathiaborane hydride undergoes a *nido* → *closo* structural change, promoted by the loss of molecular hydrogen.

1. Introducción

La configuración electrónica del boro es $[\text{He}]2s^2 2p^1$, siendo el único elemento no metálico del Grupo 13. El boro forma compuestos fundamentalmente covalentes, la presencia de tres electrones de valencia en 4 orbitales atómicos ($2s^2 2p_x 2p_y 2p_z$) induce a los átomos de boro a formar enlaces de tres centros y dos electrones, B-H-B y B-B-B, que se manifiestan en la formación de clusters poliédricos con cara triangulares, llamados deeltaedros.

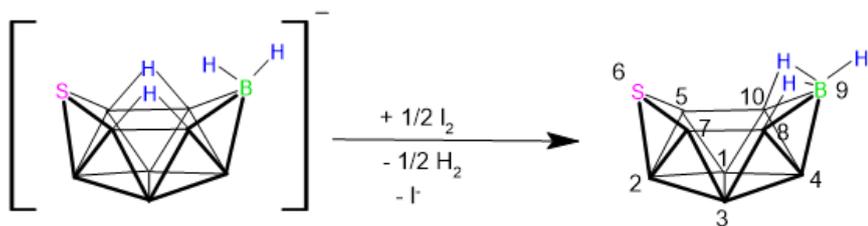
Estos clusters poliédricos de boro se pueden clasificar según las reglas de Wade, que relacionan la estructura geométrica del poliedro con el número de pares de electrones que participan en el cluster. Al deeltaedro con n vértices se le llama *closo* y posee $n+1$ pares de electrones, un cluster *nido* es un derivado de un cluster closo por eliminación de un vértice y presenta $n+2$ pares de electrones en la estructura del cluster; el derivado con dos vértices menos, con respecto al poliedro *closo* de partida, y $n+3$ pares de electrones se denomina *aracno*.¹



Esquema 1. Relación estructural *closo-nido-aracno* a partir del deeltaedro de 11 vértices de boro; en paréntesis se indica el número de pares de electrones de red.

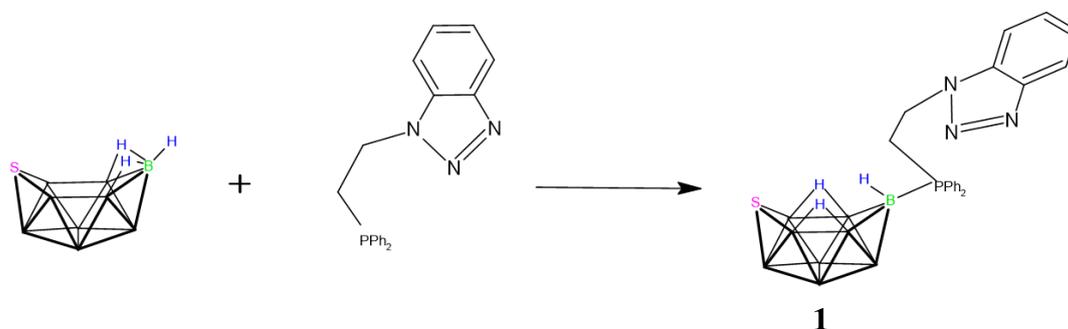
El decaborano, *nido*- $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$, es uno de los hidruros más estables, su estructura fue descubierta por Kasper y colaboradores en 1950.² Este borano de diez vértices es un buen compuesto de partida en la química poliédrica de boro ya que puede actuar como ácido de Lewis frente a diferentes bases, dando lugar a la formación de aductos, en las posiciones 6 y 9 del cluster.³ Otra reacción importante es la incorporación de diferentes elementos de la tabla periódica, distintos de boro, en la estructura molecular de estos poliedros; estos compuestos se llaman heteroboranos.

Un ejemplo de heteroborano es la formación del tiaborano aniónico de 10 vértices, [*aracno*-6-SB₉H₁₂]⁻, que se sintetiza mediante reacción entre el decaborano y sulfuro de potasio, en agua.⁴ Este anión tiaborano se puede oxidar con yodo para formar el compuesto [*nido*-6-SB₉H₁₁]. En el esquema 2 se recoge la síntesis del *nido*-tiaborano, junto a la numeración de los vértices que se utiliza en estos compuestos.



Esquema 2. Síntesis de [*nido*-6-SB₉H₁₁], y su numeración.

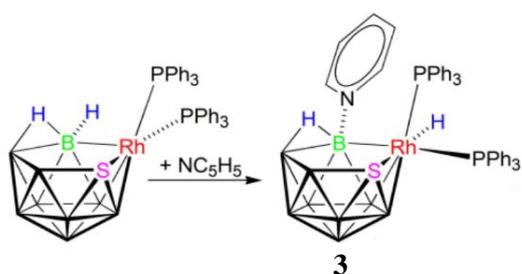
En este Trabajo Fin de Grado (TFG) hemos utilizado el ligando híbrido trizolfosfinatiaborano, [9-PPH₂(CH₂)₂N₃C₆H₄-*aracno*-6-SB₉H₁₁] (**1**), como producto de partida. Este compuesto se sintetiza por reacción entre [*nido*-6-SB₉H₁₁] y Ph₂(CH₂)₂N₃C₆H₉. (Esquema 3).



Esquema 3. Síntesis de **1**.

Los compuestos poliédricos de boro también pueden reaccionar con complejos metálicos formando metalaboranos o metalaheteroboranos, estas reacciones pueden acabar con el metal uniéndose al cluster, añadiendo un vértice más.⁵ Alternativamente, el metal puede sustituir unidades BH₂ o BH en los clusters. Estas interacciones se pueden categorizar según la disponibilidad orbital del centro metálico, en casos que el metal disponga de un orbital disponible puede reemplazar un hidrogeno terminal del cluster con un enlace *sigma* de 2 centros 2 electrones o un hidrogeno puente con enlace *sigma* de 3 centros 2 electrones, si el centro metálico es estéricamente menos exigente. Con una disponibilidad de dos orbitales, el fragmento metálico puede reemplazar una unidad BH₂; mientras que un centro metálico con tres orbitales disponibles tiene la capacidad de subrogar una unidad BH.⁶

En el contexto de este TFG, es pertinente presentar el rodatiaborano de formula [8,8-(PPh₃)₂-*nido*-8,7-RhSB₉H₁₀], que reacciona con piridina dando lugar al aducto, [8,8,8-(H)(PPh₃)₂-9-(NC₅H₅)-*nido*-8,7-RhSB₉H₉] donde el hidruro migra formalmente de la posición B9 al centro metálico.



Esquema 4. Síntesis de $[8,8,8-(H)(PPh_3)_2-9-(NC_5H_5)-nido-8,7-RhSB_9H_9]$ a partir del rodatotriaborano de 11 vértices, $[8,8-(PPh_3)_2-nido-8,7-RhSB_9H_{10}]$.⁷

El compuesto **3** es un cluster *nido* de 11 vértices con una cara pentagonal formada por el centro metálico con sus ligandos, el átomo de azufre, un vértice boro unido al ligando, dos unidades BH y un hidrogeno puente tipo B-H-B. Este tipo de compuestos tienen, por tanto, una reactividad bifuncional ácido/base, que hemos explorado en reacciones con el ligando triazolfosfina.⁸

Los boranos y sus derivados tienen aplicación en medicina,⁹ catálisis homogénea, extracción de radioisótopos, electroquímica, etc.;¹⁰ por eso, es importante impulsar la investigación básica en este tipo de compuestos.

2. Objetivos y planteamiento del trabajo

El objetivo de este trabajo ha sido estudiar la reactividad del ligando “híbrido” triazolfosfina-tiaborano, [9-PPh₂(CH₂)₂N₃C₆H₄-*aracno*-6-SB₉H₁₁] (**1**); y explorar su química de coordinación frente a diferentes complejos de elementos de transición. Así mismo, se ha estudiado la reacción entre el ligando de partida triazolfosfina, PPh₂(CH₂)₂N₃C₆H₄, y el hidruro de rodatiaborano, “[8,8,8-(H)(PPh₃)₂-9-(NC₅H₅)-*nido*-8,7-RhSB₉H₉]”.

El compuesto [9-PPh₂(CH₂)₂N₃C₆H₄-*aracno*-6-SB₉H₁₁] (**1**) fue sintetizado por Lindsay Caso, en un Trabajo de Fin de Grado realizado en el curso 2021-22; este trabajo es, por tanto, continuación de dicho estudio.¹¹

Para conseguir los objetivos arriba descritos, hemos llevado a cabo las siguientes acciones:

- Reacciones de complejos de elementos de transición con el ligando [9-PPh₂(CH₂)₂N₃C₆H₄-*aracno*-6-SB₉H₁₁] (**1**), en diferentes condiciones de temperatura y disolventes.
- Trabajo en atmosfera inerte en línea Schlenk.¹²
- Seguimiento de las reacciones y caracterización de los compuestos por espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ¹H, ¹¹B y ³¹P.
- Búsqueda bibliográfica de textos científicos en bases de datos como, por ejemplo, SciFinder, The Web of Science y ScienceDirect.

3. Resultados y discusión

1. Reacciones de [9-PPh₂(CH₂)₂N₃C₆H₄-*aracno*-6-SB₉H₁₁] con complejos de elementos de transición

El ligando [9-PPh₂(CH₂)₂N₃C₆H₄-*aracno*-6-SB₉H₁₁] (**1**) es un ligando mixto formado por un grupo triazolfosfina unido a un tiaborano de 10 vértices, que, *a priori*, puede formar enlaces de coordinación con centros metálicos a través del cluster de boro y del grupo triazol (Figura 2). Para estudiar esta hipótesis, se han realizado reacciones con diferentes complejos metálicos.

Antes de estudiar las reacciones con complejos metálicos, se realizaron espectros de RMN del ligando **1** en CD₂Cl₂ y en THF-d⁸, bajo una atmósfera de argón. El objetivo de estas medidas preliminares era comprobar la composición de la muestra del ligando, así como su comportamiento en diferentes disolventes. Estos estudios han permitido caracterizar con más exactitud las mezclas de reacción formadas entre el ligando y los complejos utilizados.

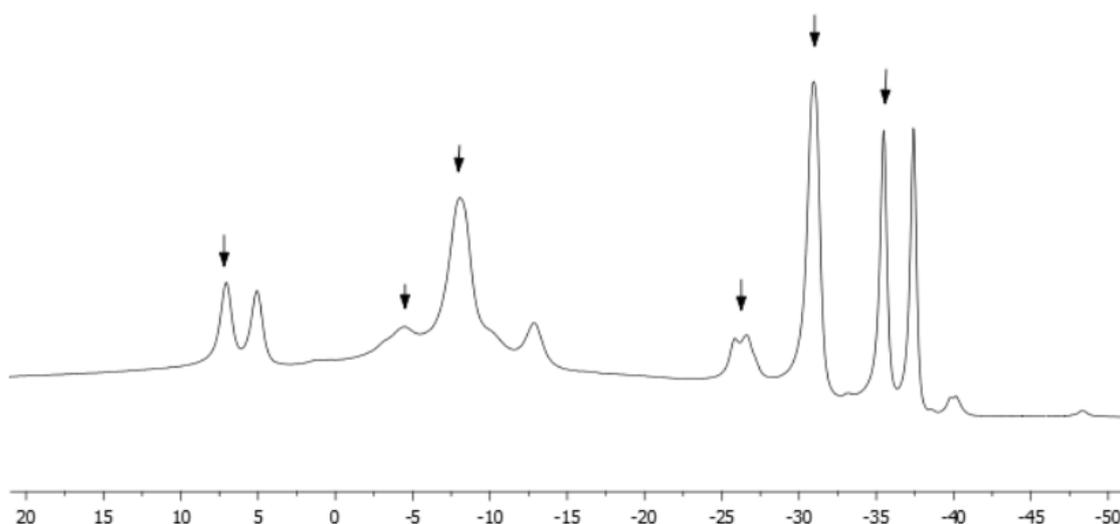


Figura 1. Espectro de RMN de ¹¹B-{¹H} del ligando **1** en CD₂Cl₂.

La figura 2 muestra el espectro de RMN de ¹¹B-{¹H} de una muestra del ligando **1**. Las flechas indican las señales correspondientes a **1**, en el cual el grupo triazolfosfina está unido al vértice de boro 9 a través de grupo difenilfosfina, como se representa en la Figura 2. El doblete cercano a -25 ppm es diagnóstico de la presencia del enlace B(9)-PPh₂; por otro lado, vemos dos señales de intensidad similar entre +7,5 y +5.0 ppm; esta última señal corresponde a un segundo isómero (**1b**), que previamente hemos caracterizado como el aducto en el cual el fragmento triazolfosfina está unido al cluster de boro a través del grupo N₃C₆H₄ (Figura 2).¹¹

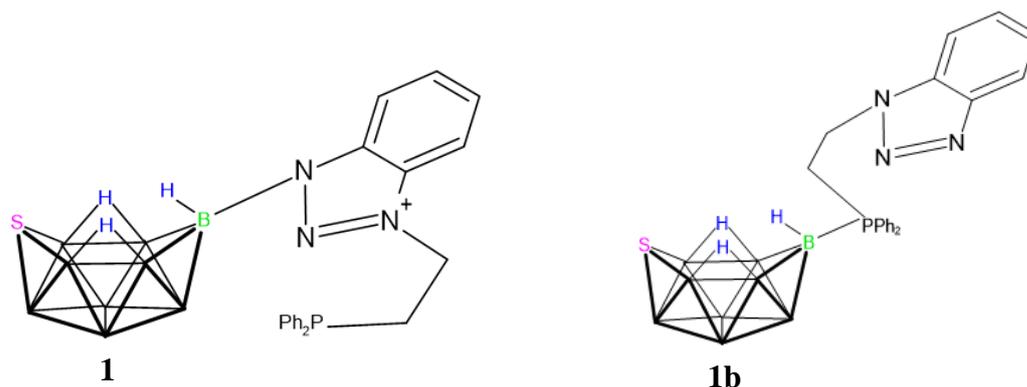


Figura 2. Estructuras moleculares de **1** y **1b**, isómero del ligando **1**.

Tabla 1. Datos de RMN de $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$ en CD_2Cl_2 , para los isómeros **1** y **1b**; junto con la asignación de las señales.

| | 1 | 1b |
|---------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Posiciones átomos de boro | $\delta(^{11}\text{B})/\text{ppm}$ | $\delta(^{11}\text{B})/\text{ppm}$ |
| 4 | 7,1 | 5,1 |
| 2 | -4,4 | -3,3 |
| 5 y 7 | -8,1 | -10,3 |
| 9 | -26,3 | -12,8 |
| 8 y 10 | -30,9 | -31,1 |
| 1 y 3 | -35,5 | -37,4 |

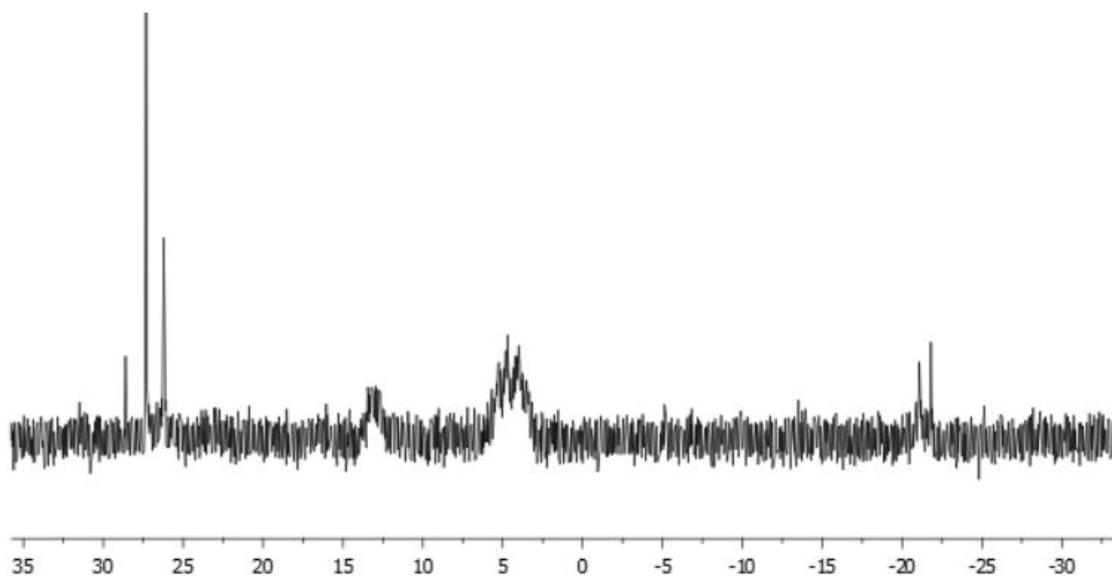


Figura 3. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ del ligando **1** en CD_2Cl_2 .

En la Figura 3 se muestra el espectro de $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ de una muestra del ligando **1**, en CD_2Cl_2 . El cuatriplete a +5 ppm corresponde al núcleo de ^{31}P que se acopla con un núcleo de boro, ($I = 3/2$), demostrando que existe un enlace $\text{B}(9)-\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4$. La señal a $\delta(^{31}\text{P}) +13$ ppm

puede corresponder a alguna impureza que presenta enlaces B-P, fruto de la descomposición del isómero **1**. Los picos en torno a $\delta(^{31}\text{P})$ -22 ppm se pueden asignar al compuesto de partida triazolfosfina, que ha quedado sin reaccionar en la preparación del ligando híbrido triazolfosfina-tiaborano. Las señales de la izquierda del espectro se pueden asignar a la presencia de diferentes grupos O=P, formados por oxidación de los ligandos.

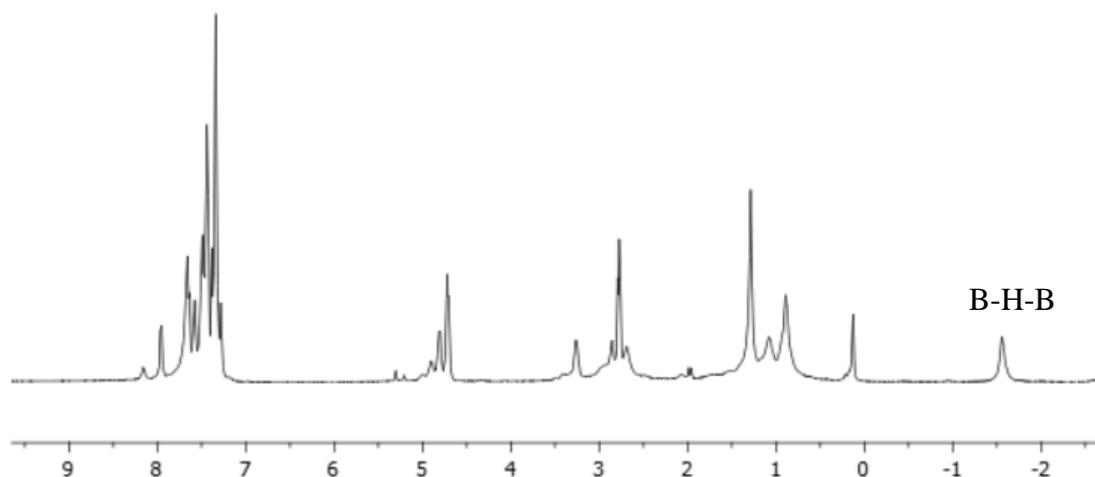


Figura 4. Espectro de RMN de $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$ del ligando **1** en CD_2Cl_2 .

En el espectro de RMN de $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$, mostrado en la Figura 4, se ven claramente las señales de mayor intensidad a +7,80-7,35 ppm, correspondientes a los hidrógenos de los anillos fenilo; a la derecha del espectro aparecen las señales de los grupos CH_2 a +4,71 ppm y a +3,26 ppm del grupo triazolfosfina; las siguientes señales corresponden a los átomos de hidrógenos unidos a los átomos de boros; por último, a -1,56 ppm aparece la señal característica del hidrogeno puente del tiaborano.

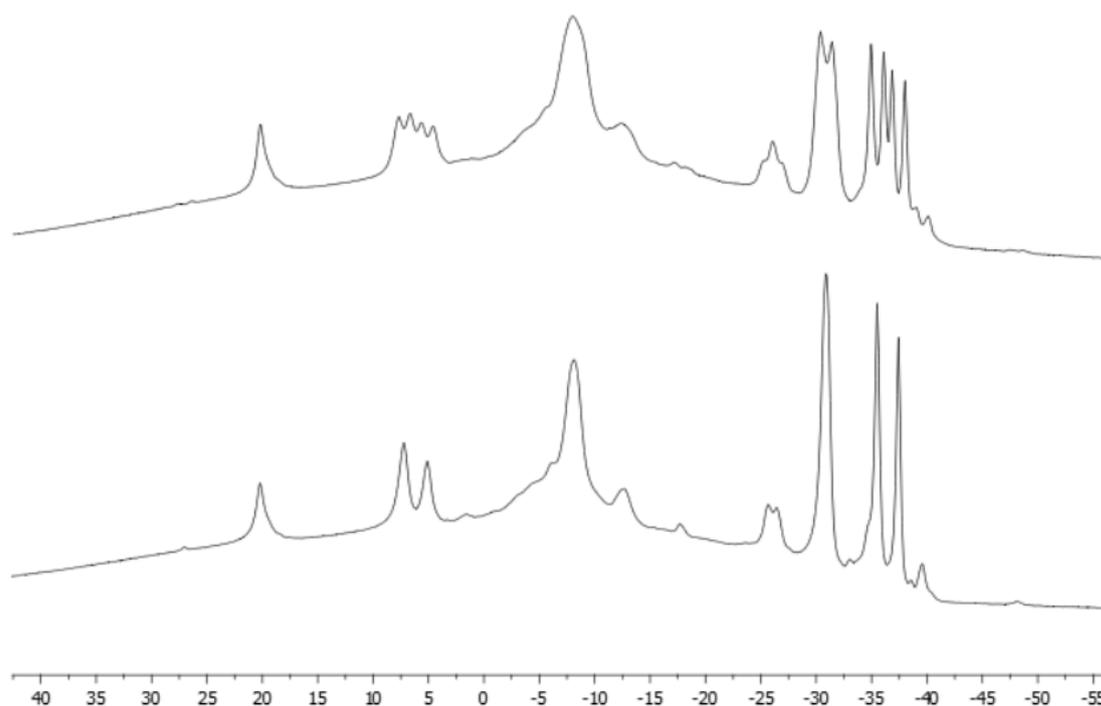


Figura 5. Espectros de RMN de ^{11}B (arriba) y de $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ (abajo) para el ligando **1**, en THF-d^8 .

En el espectro de RMN de $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ del ligando **1** en THF-d^8 , Figura 5, podemos ver una señal nueva a unos +20 ppm, que no se desdobra en el espectro de ^{11}B ; esto quiere decir que el átomo de boro correspondiente a esa señal no está unido a un átomo de hidrogeno terminal; y, por tanto, pertenece a una nueva especie.

En una medida posterior, con la misma muestra, se observa que el espectro de RMN de ^{11}B no ha cambiado, manteniendo las mismas señales y sus intensidades relativas. Por tanto, se concluye que la señal a +20 ppm corresponde a una especie sin identificar, pudiendo ser un borato que se ha formado al reaccionar el ligando **1** con agua residual, presente en el THF-d^8 . Cabe destacar que las reacciones se han realizado a escala de tubo de RMN con cantidades milimolares; por tanto, cualquier presencia de agua puede interferir en nuestro sistema.

Cabe señalar, que los datos de RMN en THF-d^8 , con presencia de agua residual, demuestran que el ligando híbrido triazolfosfina-tiaborano sufre con facilidad reacciones de hidrólisis dando lugar a enlaces B-O, en especies de tipo borato.

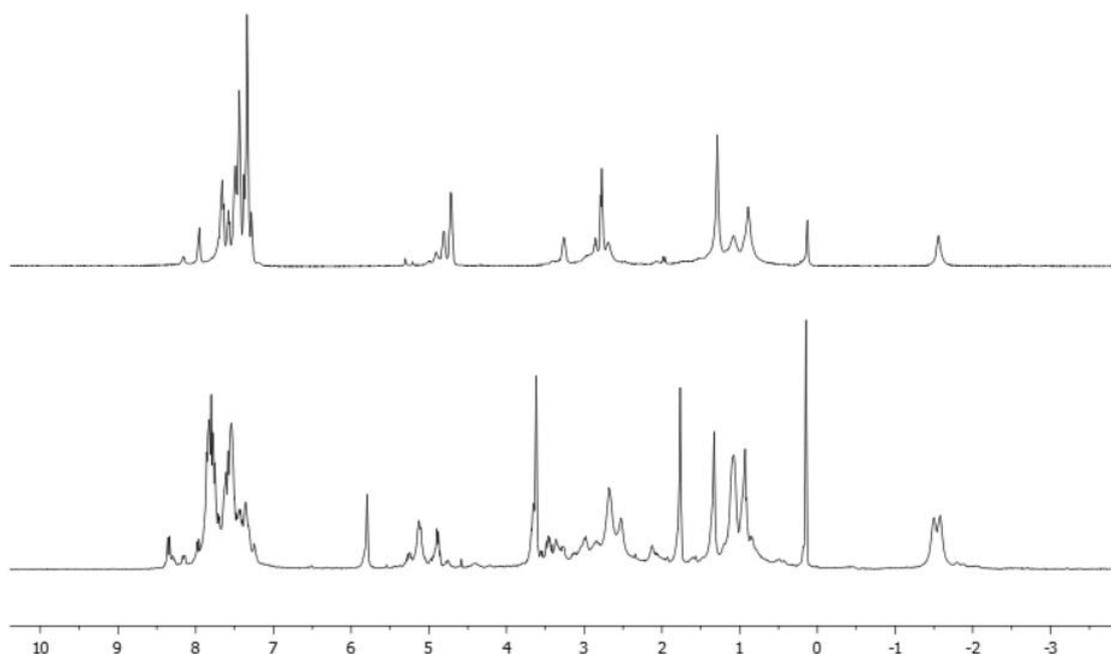


Figura 6. Espectro de RMN de $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$ del ligando **1** en THF- d^8 (abajo) y en CD_3Cl_2 (arriba).

Como podemos apreciar en la Figura 6, la diferencia más notable del espectro de RMN de $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$ del ligando **1**, en CD_2Cl_2 y en THF- d^8 , es la presencia de dos picos centrados en -1,54 ppm, que son solamente apreciables en THF- d^8 y accidentalmente coincidentes en CD_2Cl_2 . Estas señales corresponden a átomos de hidrógeno, B-H-B, puente del cluster. Los dos picos, claramente visibles en la Figura 6, demuestran la presencia de dos los dos isómeros, **1** y **1b**.

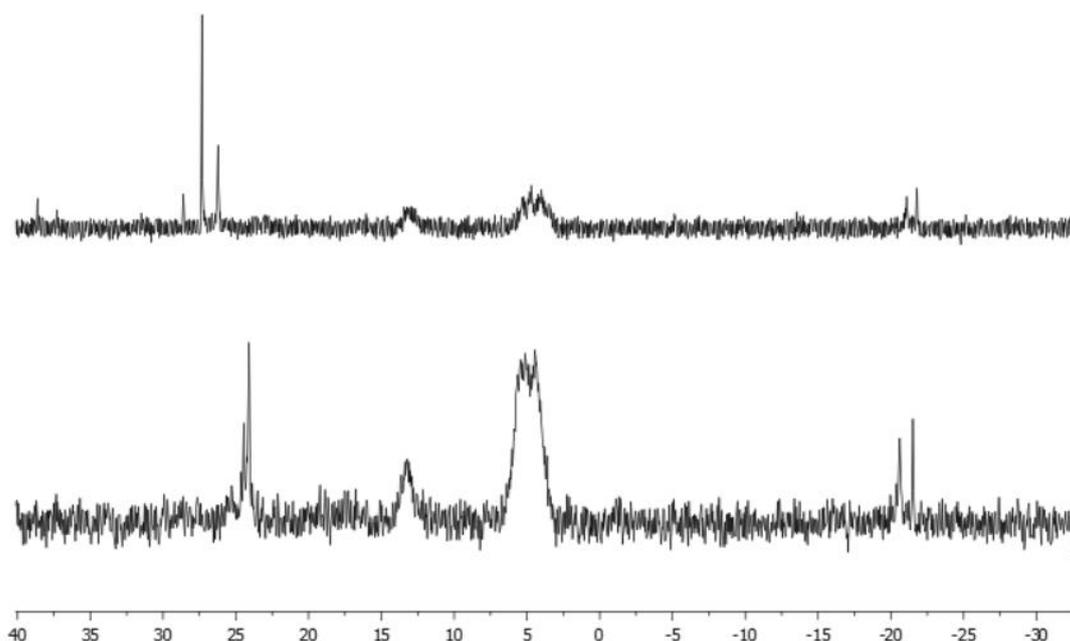
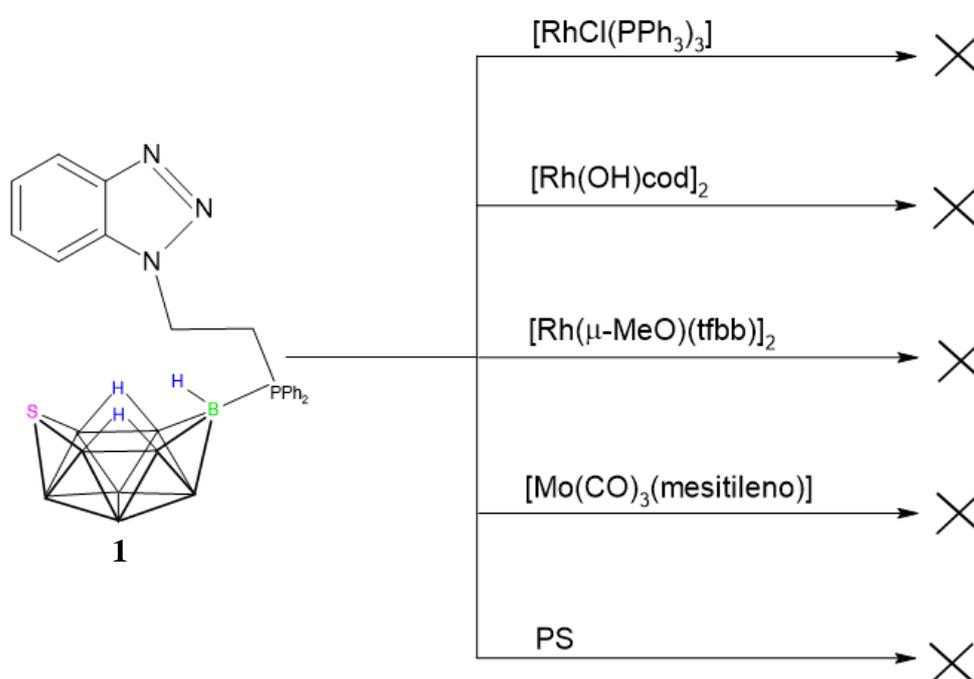


Figura 7. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ del ligando **1** en THF- d^8 (abajo) y en CD_2Cl_2 (arriba).

El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ del ligando **1** en THF-d^8 y en CD_2Cl_2 son similares, en presencia de señales de óxidos de fosfina, enlaces B-P y ligando triazolfosfina libre.

Tras estudiar las características espectroscópicas de la muestra de partida, podemos concluir que está formada por dos isómeros (Figura 2). Una vez conocido la composición del ligando, se procedió a estudiar su reactividad con diferentes complejos de elementos de transición; con el objetivo de formar nuevos complejos metálicos con la participación del ligando **1** como coordinante.



Esquema 5. Reacciones del ligando **1** con complejos de rodio y molibdeno y con la base fuerte, “Proton Sponge” (PS).

En escala de tubo de RMN, primero se llevó a cabo la reacción entre el catalizador de Wilkinson, $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ y el ligando híbrido (mezcla de los isómeros **1** y **1b**). Este complejo de Rh(I) tiene una geometría plano cuadrada y se utiliza como catalizador en numerosas reacciones como, por ejemplo, hidrogenación de alquenos, hidroboración, etc.

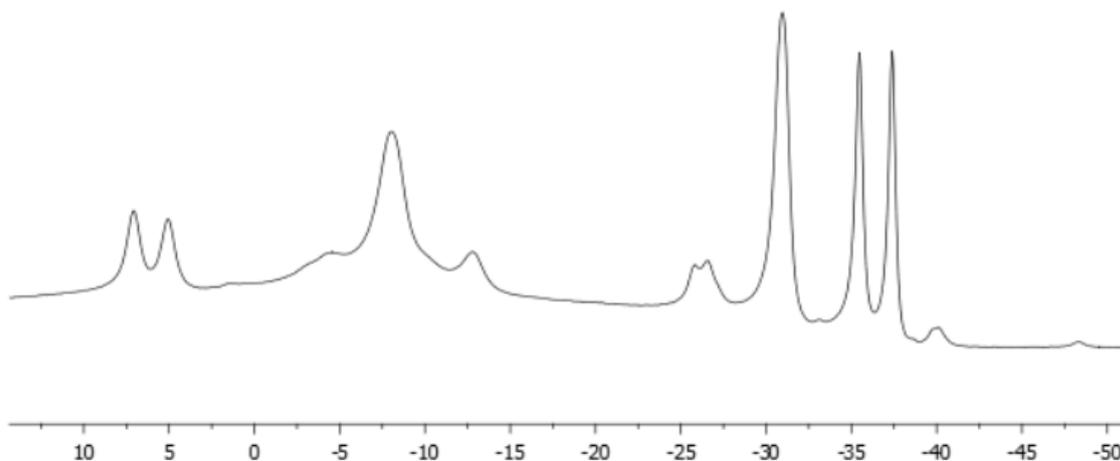


Figura 8. Espectro de RMN de $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ de la mezcla de reacción entre **1** y $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ en CD_2Cl_2 .

Las señales del espectro de RMN $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ de la figura 8 coinciden con los de la Figura 1, lo que demuestra que el catalizador de Wilkinson no reacciona con el ligando **1**.

Dada la falta de reactividad con el complejo $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, se decidió utilizar los complejos dinucleares de Rh(I), $[\text{Rh}(\text{OH})\text{cod}]_2$ y el $[\text{Rh}(\mu\text{-MeO})(\text{tfbb})_2]$. Estos complejos presentan ligandos puente, OH^- y MeO^- , que en disolución tienen el potencial de desprotonar el ligando híbrido **1**, abriendo la posibilidad de inducir nuevos caminos de reacción que den lugar a la formación de nuevos complejos.

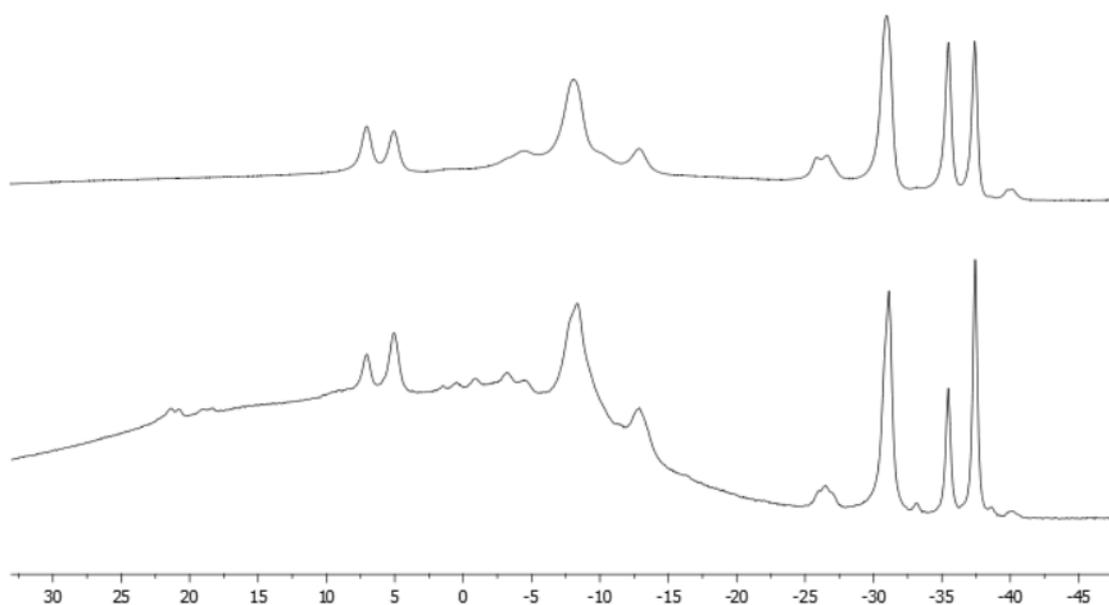


Figura 9. Espectro de RMN de $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ de la mezcla de reacción entre **1** y $[\text{Rh}(\text{OH})\text{cod}]_2$ en CD_2Cl_2 (abajo) y espectro de RMN de $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ del ligando **1** en CD_2Cl_2 (arriba).

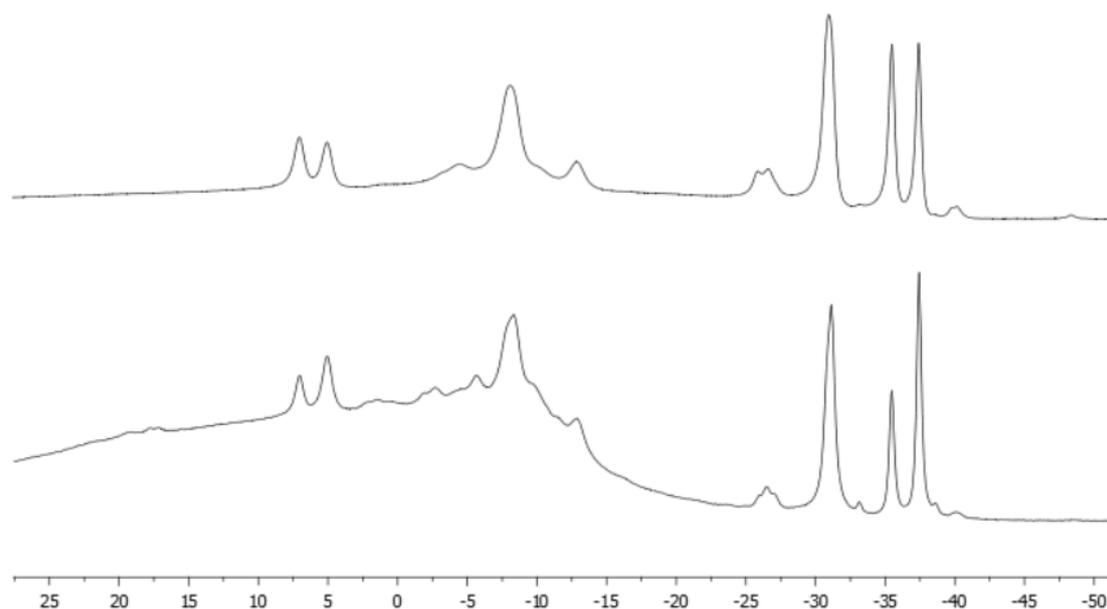


Figura 10. Espectro de RMN de $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ de la mezcla de reacción entre **1** y $[\text{Rh}(\mu\text{-MeO})(\text{tfbb})_2]$ en CD_2Cl_2 (abajo) y espectro de RMN de $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ del ligando **1** en CD_2Cl_2 (arriba).

La coordinación del cluster con el centro metálico no llega a ocurrir con ninguno de los dos compuestos. El espectro de RMN de $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ del ligando **1** con $[\text{Rh}(\text{OH})\text{cod}]_2$ (figura 9) muestra las señales de los átomos de boro y se puede observar como la relación de **1** con respecto a **1b** disminuye por lo que el compuesto de estudio se descompone parcialmente. Lo mismo ocurre con el $[\text{Rh}(\mu\text{-MeO})(\text{tfbb})_2]$ (figura 10).

Tras estos experimentos con complejos de rodio(I), se decidió probar con el complejo de molibdeno, $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-1,3,5-(Me)}_3\text{C}_6\text{H}_3)]$. La reacción se realizó en THF-d^8 debido a que este disolvente intercambia el mesitileno unido al molibdeno con 3 moléculas de THF-d^8 convirtiendo al complejo metálico más lábil que es capaz, *a priori*, de reaccionar con metalaboranos, dando lugar a productos de inserción de fragmentos de molibdeno en la red poliédrica de boro.¹³

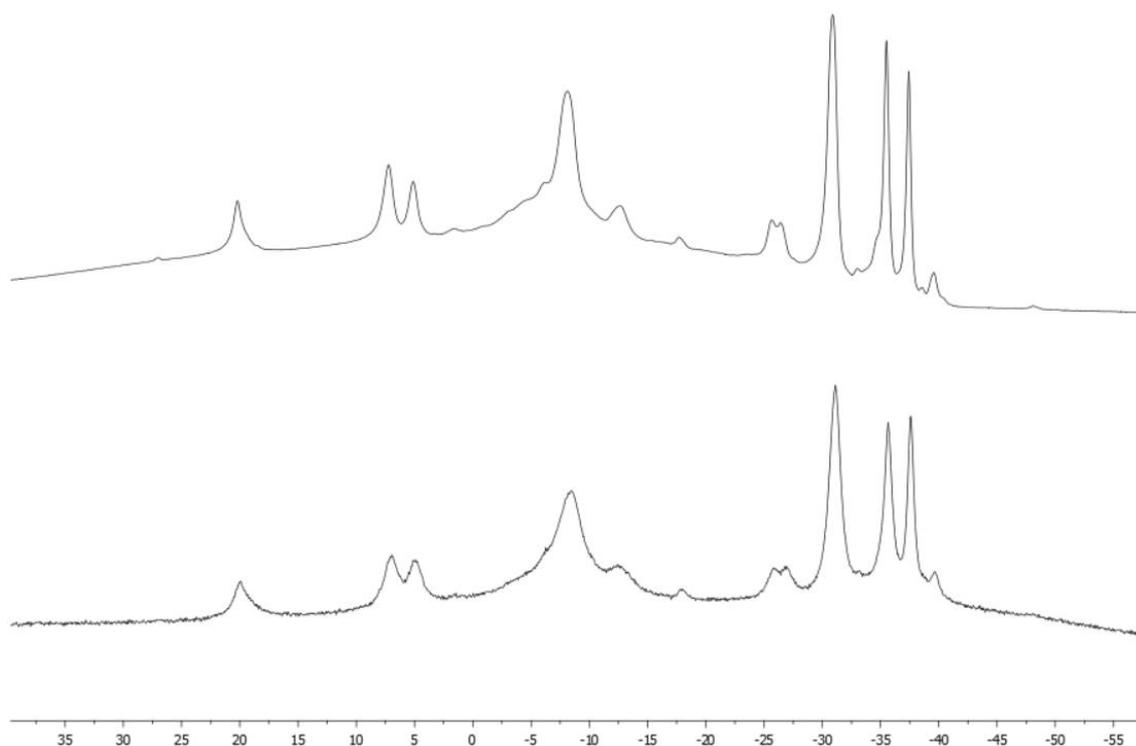


Figura 11. Espectro de RMN de $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ de la mezcla de reacción entre **1** y $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-1,3,5-(Me)}_3\text{C}_6\text{H}_3)]$, en THF-d^8 (abajo); espectro de RMN de $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ del ligando **1** en THF-d^8 (arriba).

Como se puede observar en la Figura 11, las señales del espectro de $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ coinciden con las señales correspondientes a **1**, demostrando que no ha habido reacción. Sin embargo, cabe señalar que la anchura de las señales del espectro de $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ de la mezcla de **1** con $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-1,3,5-(Me)}_3\text{C}_6\text{H}_3)]$ es mayor que los picos del ligando puro (como mezcla de isómeros). Este hecho puede ser debido a la existencia de interacciones débiles entre los nitrógenos del grupo triazol y el centro metálico.

Para comprobar la descoordinación del mesitileno, se compararon los espectros de RMN de la mezcla de reacción, del complejo $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-1,3,5-(Me)}_3\text{C}_6\text{H}_3)]$ y del ligando $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$ libre, en THF-d^8 .

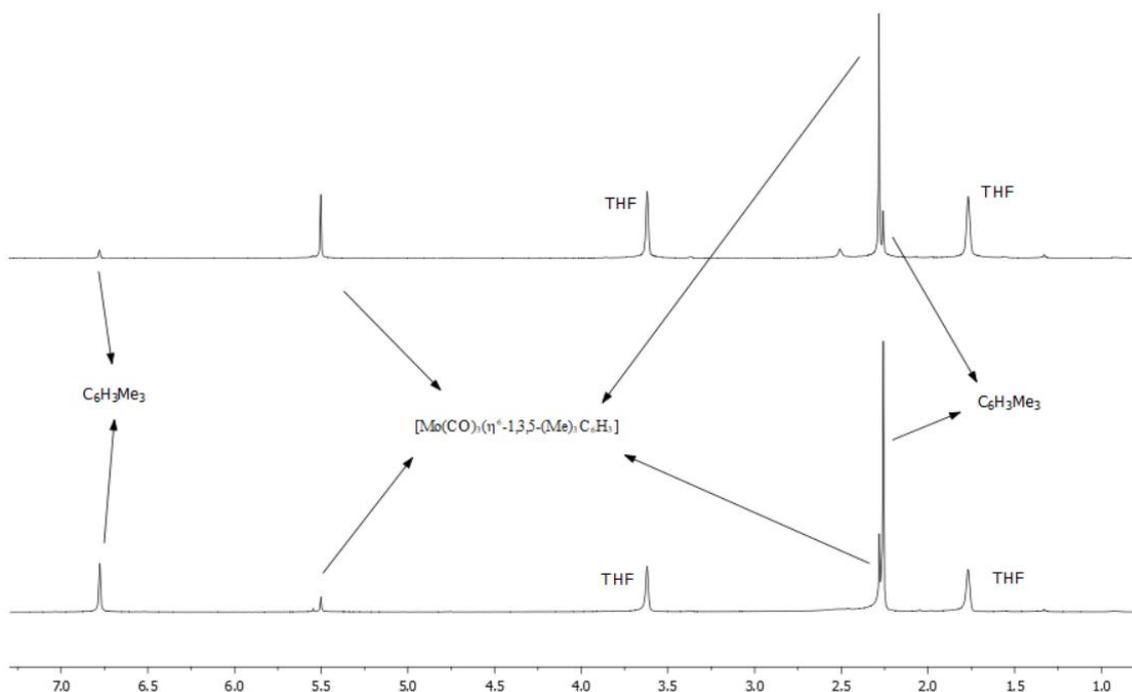
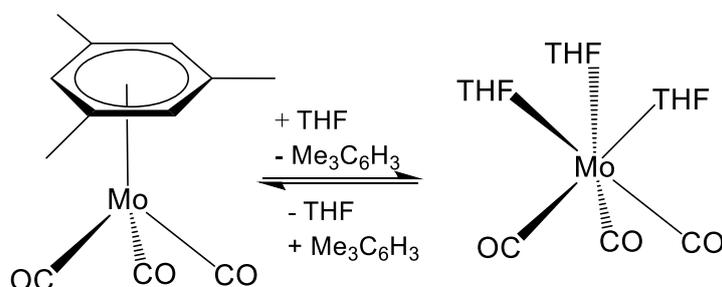


Figura 12. Espectros de RMN de ^1H del complejo $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-1,3,5-(Me)}_3\text{C}_6\text{H}_3)]$ en THF-d^8 : arriba tras unos minutos después de preparar la muestra; abajo tras 24 h.

En la figura 12, se observa que efectivamente se produce un equilibrio (esquema 6) donde el mesitileno se descoordina, dando las señales en espectro de RMN de ^1H a +2,26 ppm y a +6,78 ppm; estos picos aumentan con el paso del tiempo, mientras que las señales a +5,50 ppm y a +2,28 ppm correspondientes al mesitileno coordinado van decreciendo.



Esquema 6. Equilibrio producido del $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-1,3,5-(Me)}_3\text{C}_6\text{H}_3)]$ en THF-d^8 .

Dado la falta de reactividad de los complejos de metales de transición, se decidió utilizar la base de Brønsted “Proton Sponge” (PS), $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{N}(\text{Me})_2)_2$. Este compuesto tiene una elevada basicidad y, al estar estéricamente impedido, es un nucleófilo débil.

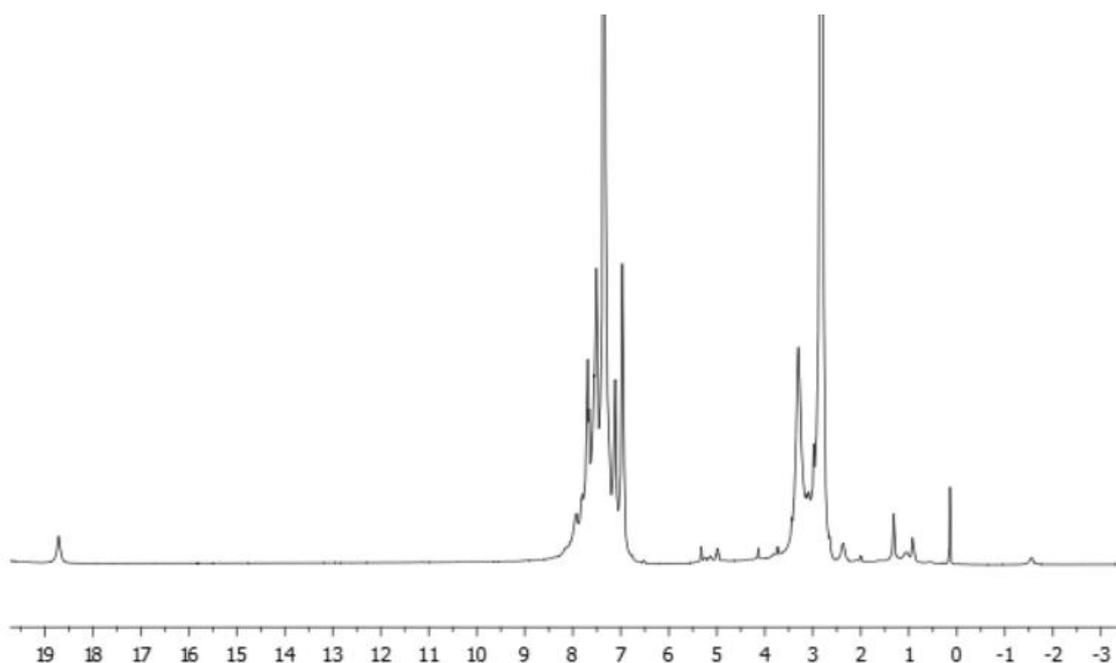


Figura 13. Espectro de RMN $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$ del ligando **1** con PS en CD_2Cl_2

El espectro de ^1H de la mezcla de reacción (Figura 13), presenta una señal a $\delta(^1\text{H}) +18,71$ ppm que se puede asignar a un protón unido a los grupos amina de la base, confirmando, por tanto, la formación del catión $[\text{HPS}]^+$. Sin embargo, no se aprecian cambios en espectro de RMN de boro-11. Dada la baja intensidad, con respecto al ligando **1**, de la señal del protón captado por la base, se deduce que la reacción ha sido en baja proporción, por lo que se decidió aumentar la temperatura.

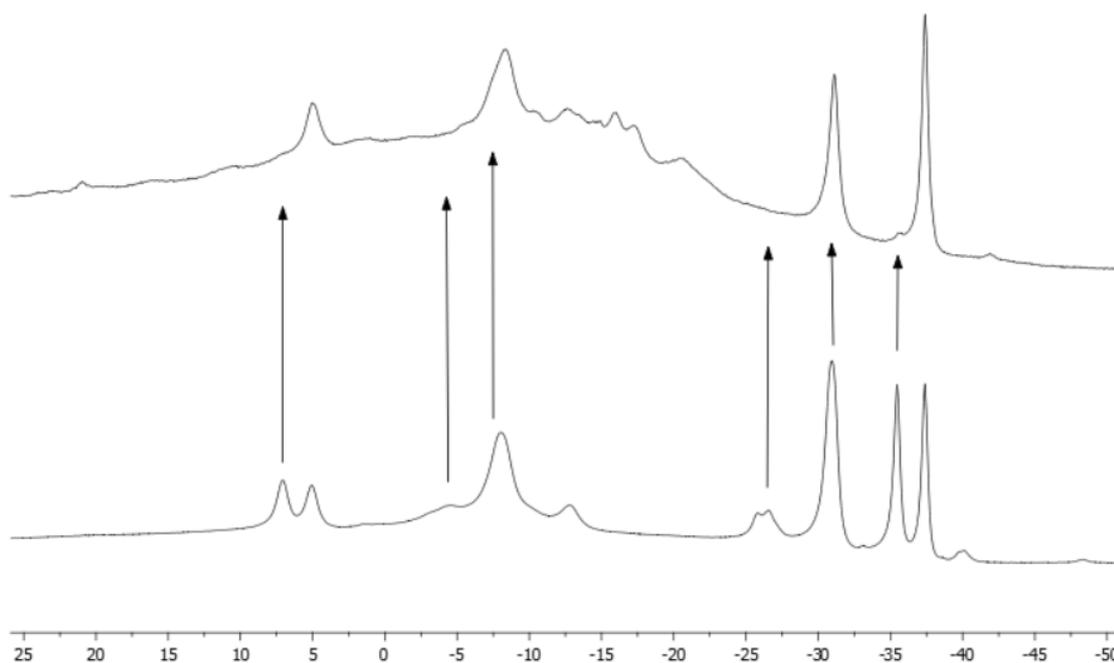
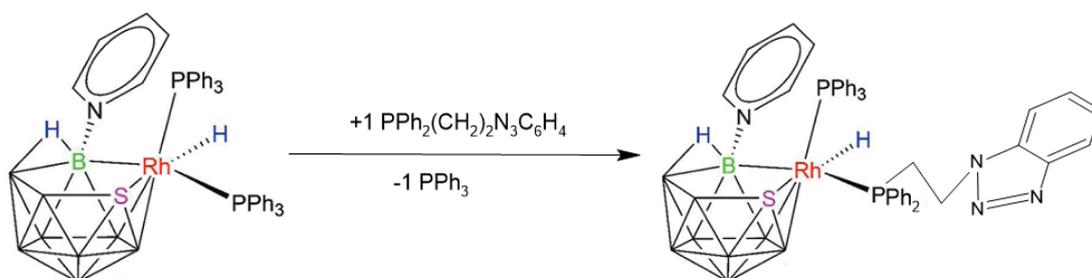


Figura 14. Espectro de RMN de $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ del ligando **1** con PS, en CD_2Cl_2 , después de calentar la muestra a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas (arriba); y espectro de RMN de $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ del ligando **1** en CD_2Cl_2 (abajo). Las flechas indican el lugar de aparición de las señales del ligando **1**.

Tras el calentamiento a 60°C de la mezcla de reacción, los cambios observados en el espectro de RMN de $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$ nos muestran la desaparición de las señales correspondientes al ligando **1** marcados con flechas en la figura 14, sin embargo, no ocurre lo mismo con su isómero **1b** que permanece intacto.

2. Reacción entre $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4$ y $[\text{8,8,8-(H)(PPh}_3)_2\text{-9-(NC}_5\text{H}_5\text{)-nido-8,7-RhSB}_9\text{H}_9]$

Para completar el trabajo experimental, se estudió la reactividad entre un hidruro de rodatriaborano y el ligando triazolfosfina. Esta reacción, a temperatura ambiente, produjo una mezcla de compuestos de los cuales destacaba, por ser el mayoritario, el cluster $[\text{8,8,8-(H)(PPh}_3)(\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{-9-(NC}_5\text{H}_5\text{)-nido-8,7-RhSB}_9\text{H}_9]$. Este compuesto es el resultado de la sustitución de un ligando trifenílfosfina, unida al rodio, por el ligando triazolfosfina (Esquema 7).



Esquema 7. Síntesis de $[\text{8,8,8-(H)(PPh}_3)(\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{-9-(NC}_5\text{H}_5\text{)-nido-8,7-RhSB}_9\text{H}_9]$.

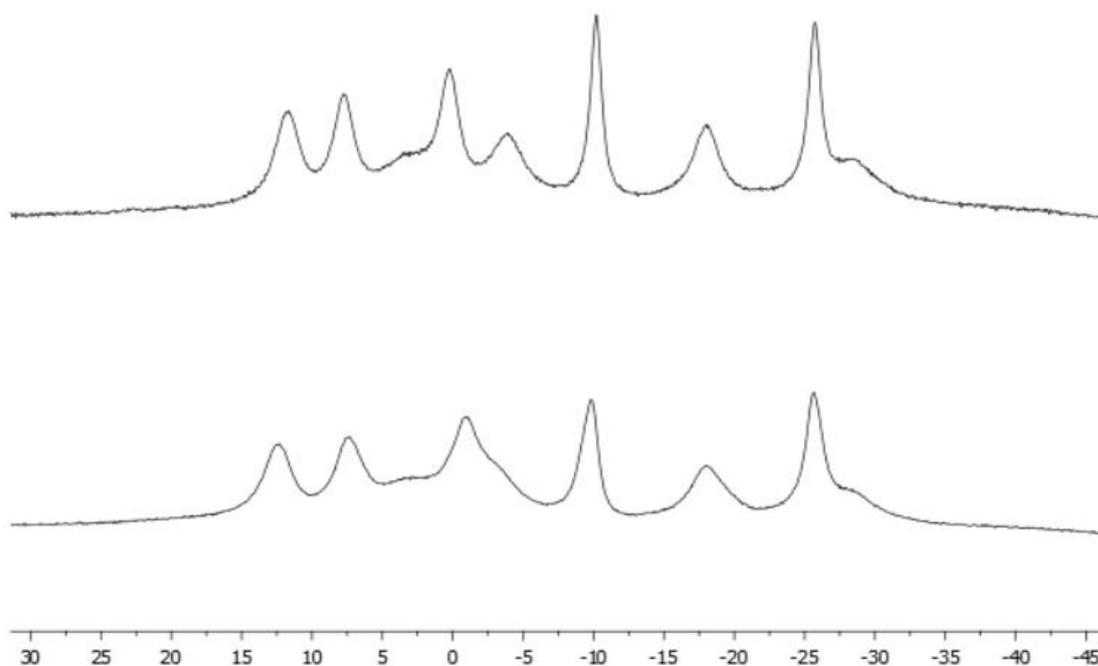


Figura 15. Espectro de RMN de $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$ del compuesto de partida, $[\text{8,8,8-(H)(PPh}_3)_2\text{-9-(NC}_5\text{H}_5\text{)-nido-8,7-RhSB}_9\text{H}_9]$, en CD_2Cl_2 (arriba); espectro de RMN de $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$ de la mezcla de reacción, en CD_2Cl_2 , (abajo).

En la Figura 15 están recogidos los espectros de RMN de $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ de la mezcla de reacción y del hidruro de rodatiaborano de partida. Al comparar ambos espectros se observa que son similares, pero no exactamente iguales. Así, se pueden apreciar pequeños cambios en el desplazamiento de algunas de las señales. En concreto, la señal en el espectro de RMN de $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ del compuesto de partida a $\delta(^{11}\text{B})$ -3,8 ppm se desplaza significativamente hacia la izquierda en el espectro de RMN de $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ de la mezcla de reacción y la señal a $\delta(^{11}\text{B})$ +0,2 ppm se desplaza hacia la derecha. Otro aspecto importante es el aumento de anchura de los picos que presentan las señales de los átomos de boro.

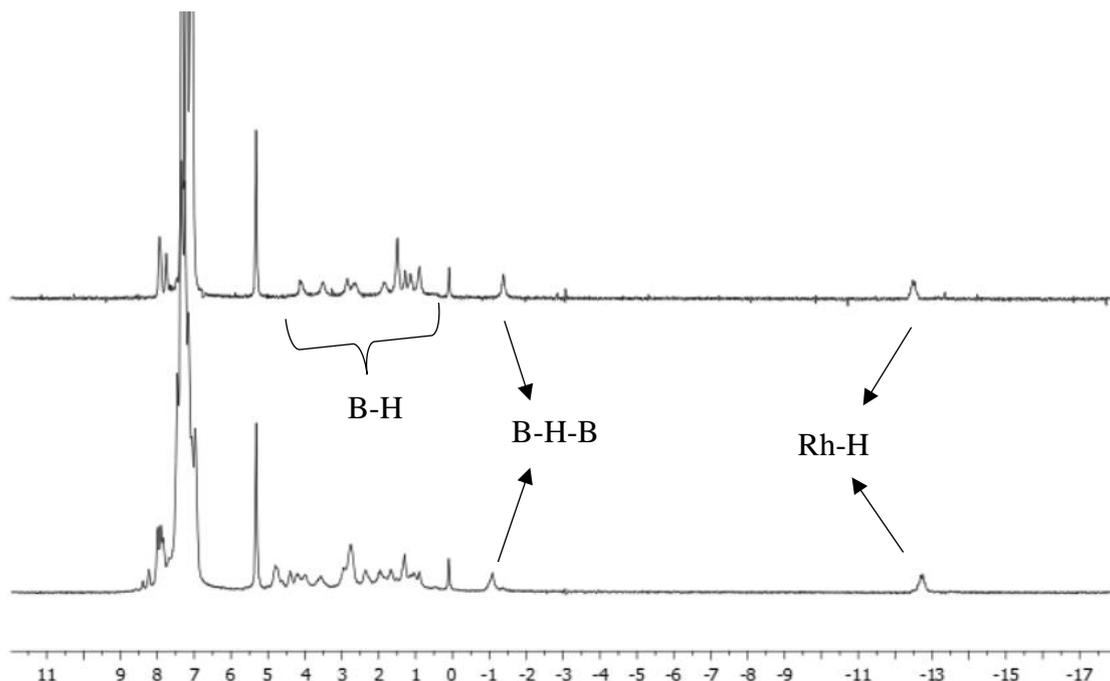


Figura 16. Espectro de RMN de $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$ para $[8,8,8\text{-}(\text{H})(\text{PPh}_3)_2\text{-}9\text{-}(\text{NC}_5\text{H}_5)\text{-nido-}8,7\text{-RhSB}_9\text{H}_9]$ en CD_2Cl_2 (arriba); espectro de RMN de $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$ de la mezcla de reacción en CD_2Cl_2 (abajo).

Así mismo, se observan cambios significativos en los espectros de RMN de $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$ de la mezcla de reacción con respecto al rodatiaborano libre (Figura 16). En concreto, la señal correspondiente al ligando hidruro, Rh-H , de la mezcla de reacción se desplaza 0,2 ppm a frecuencias más bajas; mientras que la señal del hidrogeno puente, B-H-B , sufre un ligero desapantallamiento.

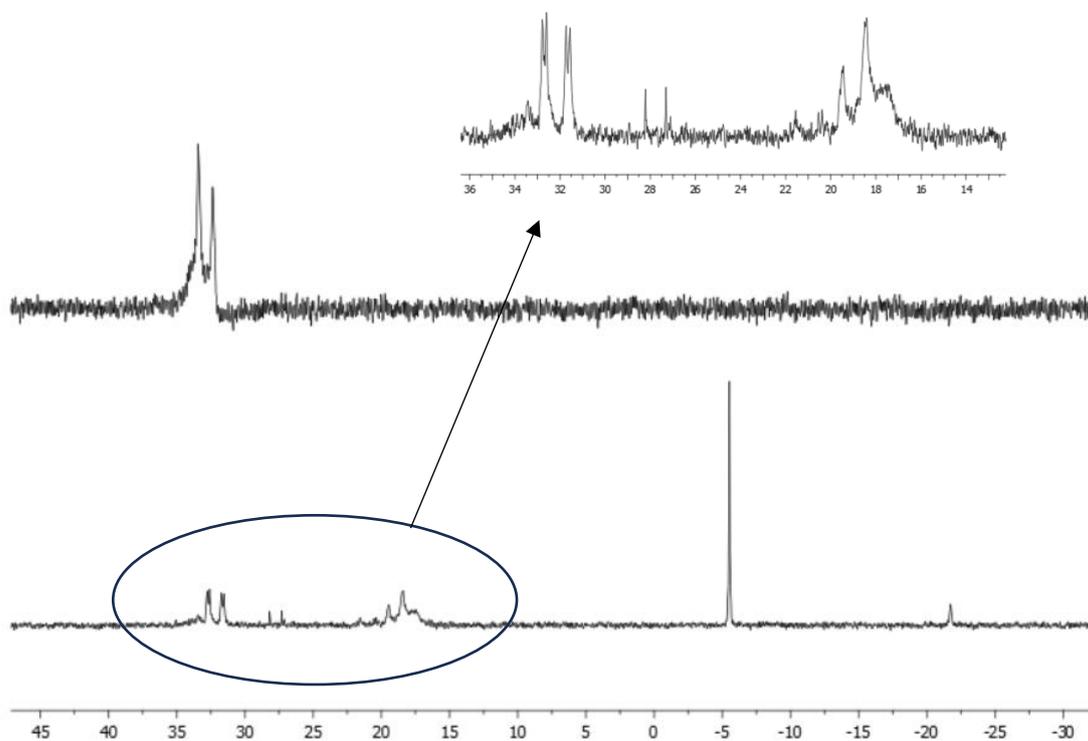


Figura 17. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ para $[\text{8,8,8-(H)(PPh}_3)_2\text{-9-(NC}_5\text{H}_5\text{)-nido-8,7-RhSB}_9\text{H}_9]$ en CD_2Cl_2 (arriba); espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ de la mezcla de reacción en CD_2Cl_2 (abajo).

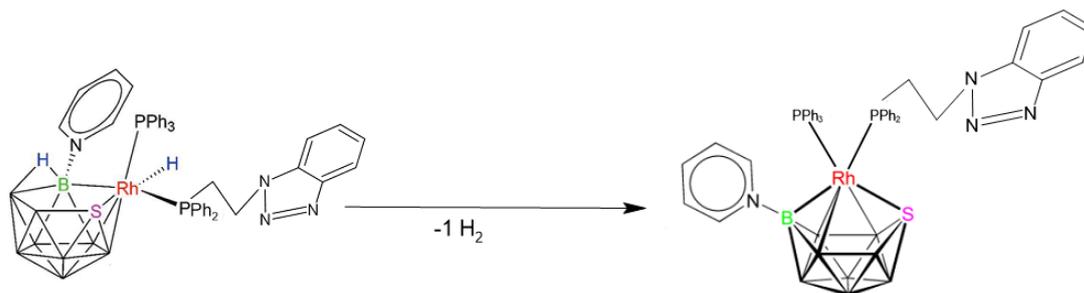
En la Figura 17, se recogen los espectros de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ de la mezcla de reacción y del reactivo de partida. Los datos demuestran que ya no queda apenas rodatriaborano de partida, ni ligando triazolfosfina. El espectro de la mezcla exhibe un doblete de dobletes a +32,1 y un doblete ancho, solapado con otra señal a +18,9 ppm; estas señales se pueden asignar a un complejo de rodio con dos ligandos fosfina. Así mismo la presencia de PPh_3 libre queda confirmada por la señal a -5 ppm.

Con respecto a las señales correspondientes a átomos de fósforo coordinados a Rh, el doblete de dobletes más cercano a la zona del producto de partida (ver espectro superior) podría corresponder a un ligando trifenilfosfina, en posición *trans* al azufre; mientras que el doblete ancho, en torno a +18 ppm, correspondería al fósforo del ligando triazolfosfina que unido al centro de rodio, ocupa una posición *trans* al vértice de boro-9. El pico ancho que se solapa con este doblete es de difícil, aunque podría corresponder a un compuesto en el cual la sustitución de un ligando PPh_3 se ha producido a través del grupo triazol, como alternativa al ataque del extremo $\text{Ph}_2\text{P-}$, del ligando triazolfosfina. Por la parte del triazol. Por último, se puede ver un doblete de poca intensidad en torno a +28 ppm, quizás resultado de la coordinación del ligando triazolfosfina en forma quelato al centro de rodio.

Estos datos de RMN sugieren que ha tenido lugar una reacción de sustitución del ligando trifenilfosfina, *trans* al boro-9, por el ligando triazolfosfina; demostrando que esa posición es más lábil y de acuerdo con los datos publicados en la bibliografía¹⁴, donde se indica que los

vértices de boro de la cara del metal en un cluster tienen una influencia *trans* mayor que el átomo de azufre.

Tras dejar la mezcla de reacción en baño de aceite calentando 24 horas, se observa la deshidrogenación de $[8,8,8-(H)(PPh_3)(PPh_2(CH_2)_2N_3C_6H_4)-9-(NC_5H_5)-nido-8,7-RhSB_9H_9]$ que se transforma en $[1,1-(PPh_2(CH_2)_2N_3C_6H_4)(PPh_3)-3-(NC_5H_5)-c closo-1,2-RhSB_9H_8]$, un complejo con estructura tipo *closo* de 11 vértices, cuya estructura se muestra en el Esquema 8.



Esquema 8. Reacción de deshidrogenación térmica para formar $[1,1-(PPh_2(CH_2)_2N_3C_6H_4)(PPh_3)-3-(NC_5H_5)-c closo-1,2-RhSB_9H_8]$.

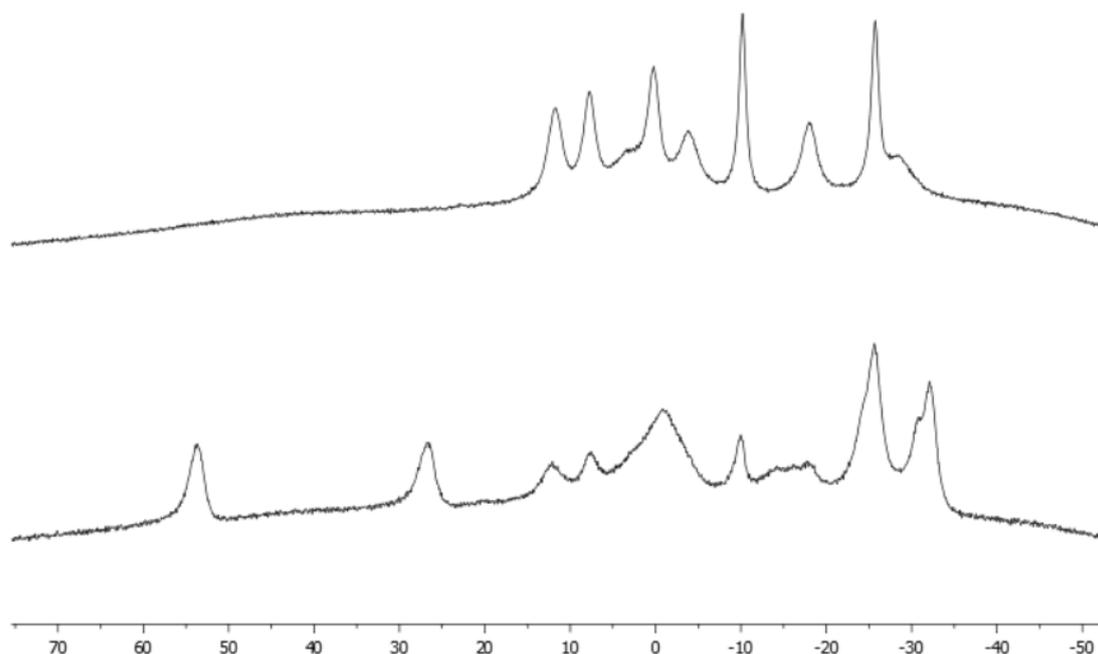


Figura 18. Espectro de RMN de $^{11}B-\{^1H\}$ de $[8,8,8-(H)(PPh_3)(PPh_2(CH_2)_2N_3C_6H_4)-9-(NC_5H_5)-nido-8,7-RhSB_9H_9]$ en CD_2Cl_2 (arriba); espectro de RMN de $^{11}B-\{^1H\}$ de la mezcla de reacción en CD_2Cl_2 (abajo).

El cambio de estructura que sufre el cluster al calentar se observa en el espectro de RMN de $^{11}B-\{^1H\}$ (figura 18) observando las señales de los núcleos de boro claramente desplazadas, por ejemplo, el pico correspondiente a B-3 aparece a +53,6 ppm cuando en el producto de partida aparece a +7,4 ppm, o el pico de B-9 aparece a +26,4 cuando aparecía a +12,4 ppm.

4. Parte experimental

Condiciones generales

Todas las reacciones se han llevado a cabo bajo atmosfera de argón, usando técnicas Schlenk y agitación magnética.

La caracterización de los compuestos obtenidos se ha llevado a cabo mediante la técnica de espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) en equipos Bruker de 300 MHz, 400 MHz y 500 MHz realizando los espectros de $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$, ^{11}B , $^1\text{H}-\{^{11}\text{B}\}$, ^1H y $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ a temperatura ambiente. Para la medida de la señal en tubos de RMN se utilizaron disolventes deuterados de CD_2Cl_2 y THF-d^8 . Los resultados se expresan con valores de los desplazamientos químicos en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento (J) en hertzios (Hz).

Datos de espectroscopia de RMN del ligando 9-PPh₂(CH₂)₂N₃C₆H₄-aracno-6-SB₉H₁₁ (1)

El ligando **1** se estudió por RMN en CD_2Cl_2 y en THF-d^8 , para ello se pesó una cantidad pequeña de compuesto y se llevó a un tubo de RMN.

Ligando **1** en CD_2Cl_2 : $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$ RMN (128,38 MHz, CD_2Cl_2): δ 7,1 (s, 1B), δ 5,1 (s, 1B), δ -4,5 (s, 1B), δ -8,1 (s, 2B). δ -12,8 (s, 2B), δ -26,2 (d, $^1J_{\text{BP}} = 97$ Hz, 1B), δ -30,9 (s, 2B), δ -35,5 (s, 1B), δ -37,4 (s, 1B). $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ RMN (161,98 MHz, CD_2Cl_2): δ 28,6 (s), δ 27,3 (s), δ 26,2 (s), δ 13,0 (s), δ 4,5 (c), δ -21,1 (s), δ -21,8 (s). $^1\text{H}-\{^{11}\text{B}\}$ RMN (400 MHz, CD_2Cl_2): δ 7,80-7,35 (m), δ 4,71 (d, $^1J_{\text{BH}} = 7,4$ Hz, 2H), δ 3,26 (d, $^1J_{\text{BH}} = 7,4$ Hz, 2H), δ 2,85 (s, 1H), δ 2,77 (s, 1H), δ 2,69 (s, 1H), δ 1,29 (s, 1H), δ 1,08 (s, 1H), δ 0,89 (s, 1H), δ 0,13 (s, 1H), δ -1,56 (s, 2H).

Ligando **1** en THF-d^8 : $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$ RMN (128,38 MHz, THF-d^8): δ 20,2 (s, 1B), δ 7,2 (s, 1B), δ 5,1 (s, 1B), δ -8,1 (s, 2B). δ -12,6 (s, 2B), δ -26,0 (d, $^1J_{\text{BP}} = 97$ Hz, 1B), δ -30,9 (s, 2B), δ -35,5 (s, 1B), δ -37,4 (s, 1B). ^{11}B RMN (128,38 MHz, THF-d^8): δ 20,2 (s, 1B), δ 7,2 (d, $^1J_{\text{BH}} = 134$ Hz, 1B), δ 5,1 (d, $^1J_{\text{BH}} = 131$ Hz, 1B), δ -1,4--14,3 (m, 5B), δ -26,1 (t, 1B), δ -31,0 (d, $^1J_{\text{BH}} = 131$ Hz, 1B), δ -35,5 (d, $^1J_{\text{BH}} = 147$ Hz, 1B), δ -37,4 (d, $^1J_{\text{BH}} = 147$ Hz, 1B), $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ RMN (161,98 MHz, THF-d^8): δ 24,5 (s), δ 24,1 (s), δ 26,2 (s), δ 13,1 (s), δ 5,0 (c), δ -20,6 (s), δ -21,5 (s). $^1\text{H}-\{^{11}\text{B}\}$ RMN (400 MHz, THF-d^8): δ 8,40-7,20 (m), δ 5,79 (s, 1H), δ 5,20-5,05 (m, 2H), δ 4,96-4,85 (m, 2H), δ 3,62 (s, 4H), δ 3,50-3,41 (m, 2H), δ 2,98 (s, 2H), δ 2,84 (s, 2H), δ 2,68 (s, 1H), δ 2,52 (s, 1H), δ 2,12 (s, 1H), δ 1,77 (s, 4H), δ 1,07 (s, 1H). δ 0,93 (s, 1H). δ 0,14 (s), δ -1,50 (s, 2H), δ -1,58 (s, 2H).

Datos de espectroscopia de RMN del hidruro de rodatiaborano [8,8,8-(H)(PPh₃)₂-9-(NC₅H₅)-nido-8,7-RhSB₉H₉]

Se llevo una pequeña cantidad de hidruro de rodatiaborano [8,8,8-(H)(PPh₃)₂-9-(NC₅H₅)-nido-8,7-RhSB₉H₉] a un tubo de RMN y se disolvió en CD_2Cl_2 .

$^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ RMN (96,29 MHz, CD_2Cl_2): δ 11,7 (s, 1B), δ 7,7 (s, 1B), δ 3,0 (s, 1B), δ 0,2 (s, 1B). δ -3,8 (s, 1B), δ -10,2 (s, 1B), δ -18,0 (s, 1B), δ -25,7 (s, 1B), δ -28,5 (s, 1B). $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ RMN (121,49 MHz, CD_2Cl_2): δ 34,3-32,0 (m, 2P). $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$ RMN (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 8,06-6,74 (m, 35H), δ 5,32 (s, 2H), δ 4,09 (s, 1H), δ 3,50 (s, 1H), δ 2,85 (s, 1H), δ 2,64 (s, 1H), δ 1,85 (s, 1H), δ 1,49 (s, 1H), δ 1,28 (s, 1H), δ 1,13 (s, 1H), δ 0,89 (s, 1H), δ -1,38 (s, 1H), δ -12,50 (d, $^1J_{\text{HRh}} = 15,7$ Hz, 1H).

1. Reacción del ligando **1** con $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$

En primer lugar, se pesaron 20,8 mg de $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ y 9,2 mg del ligando **1** que presenta un color amarillo en estado sólido, ambos compuestos se añaden a un tubo de RMN y se disuelven en CD_2Cl_2 . La disolución obtenida presenta un color rojizo. Se estudió por RMN. $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ RMN (128,28 MHz, CD_2Cl_2): δ 7,1 (s,1B), δ 5,1 (s, 1B), δ -4,5 (s, 1B), δ -8,1 (s, 1B). δ -12,8 (s, 1B), δ -25,8 (s, 1B), δ -26,6 (s, 1B), δ -30,9 (s, 1B), δ -35,5 (s, 1B), δ -37,4 (s, 1B), δ -39,8 (s, 1B), δ -40,1 (s, 1B), δ -48,2 (s, 1B).

Se dejó la disolución calentando a reflujo 24 horas y se volvió a estudiar por RMN. $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ RMN (128,28 MHz, CD_2Cl_2): δ 7,1 (s,1B), δ 5,1 (s, 1B), δ -4,5 (s, 1B), δ -8,1 (s, 1B). δ -12,8 (s, 1B), δ -25,8 (s, 1B), δ -26,6 (s, 1B), δ -30,9 (s, 1B), δ -35,5 (s, 1B), δ -37,4 (s, 1B).

2. Reacción del ligando **1** con $[\text{Rh}(\text{OH})\text{cod}]_2$

En un tubo Schlenk se combinaron 6 mg (0,0127 mmol) del ligando **1** con 2,9 mg (0,00636 mmol) de $[\text{Rh}(\text{OH})\text{cod}]_2$ en diclorometano, la reacción se llevó a cabo bajo atmosfera de Argón, observando un color naranja que en minutos cambia a rojo oscuro. $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ RMN (160,46 MHz, CD_2Cl_2): δ 7,0 (s,1B), δ 5,0 (s, 1B), δ -3,2 (s, 1B), δ -8,3 (s, 2B). δ -12,9 (s, 2B), δ -25,4--27,7 (m, 1B), δ -31,1 (s, 2B), δ -35,5 (s, 2B), δ -37,4 (s, 2B).

3. Reacción del ligando **1** con $[\text{Rh}(\mu\text{-MeO})(\text{tfbb})]_2$

En un tubo Schlenk se combinaron 6 mg (0,0127 mmol) del ligando **1** con 4,58 mg (0,00636 mmol) de $[\text{Rh}(\mu\text{-MeO})(\text{tfbb})]_2$ en diclorometano, la reacción se lleva a cabo bajo atmosfera de Argón, observando un color rojizo que se oscurece tras el paso de minutos. $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ RMN (160,46 MHz, CD_2Cl_2): δ 7,0 (s,1B), δ 5,0 (s, 1B), δ -3,2 (s, 1B), δ -8,3 (s, 2B). δ -12,9 (s, 2B), δ -25,4--27,7 (m, 1B), δ -31,1 (s, 2B), δ -35,5 (s, 2B), δ -37,4 (s, 2B).

4. Reacción del ligando **1** con $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-1,3,5-(Me)}_3\text{C}_6\text{H}_3)]$

Primero, para la comprobación de la descoordinación del mesitileno, en un tubo de RMN se disuelven 4 mg (0,0133 mmol) de $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{mesitileno}]$ en THF- d^8 deuterado a temperatura ambiente bajo atmosfera de Argón en línea Schlenk, obteniendo una disolución de color amarilla que lentamente se va oscureciendo, se estudió por RMN al instante de hacer la reacción. ^1H RMN (300 MHz, THF- d^8): δ 6,78 (s, 3H), δ 5,50 (s, 3H), δ 3,62 (s, 4H), δ 2,28 (s, 9H), δ 2,26 (s, 9H), δ 1,77 (s, 4H).

Tras 24 horas en reposo, la disolución en el tubo de RMN de color amarillo se oscureció significativamente y se volvió a estudiar por RMN. $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$ RMN (300 MHz, THF- d^8): δ 6,78 (s, 3H), δ 5,50 (s, 3H), δ 3,62 (s, 4H), δ 2,28 (s, 9H), δ 2,26 (s, 9H), δ 1,77 (s, 4H).

Al mismo tiempo se preparó una disolución de mesitileno libre en THF- d^8 deuterado por el mismo procedimiento, en un tubo de RMN se disolvió una pequeña cantidad de compuesto y se estudió por RMN. $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$ RMN (300 MHz, THF- d^8): δ 6,78 (s, 3H), δ 3,62 (s, 4H), δ 2,26 (s, 9H), δ 1,76 (s, 4H).

Posteriormente, en el mismo tubo de RMN donde se encuentra el $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{mesitileno}]$ disuelto en THF- d^8 se añade 7,1 mg del ligando **1** sobre la disolución, bajo Argón en línea Schlenk, produciéndose un cambio inmediato a color rojo, la disolución se estudió por RMN. $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ RMN (96,29 MHz, THF- d^8): δ 19,9 (s), δ 6,9 (s, 1B), δ 4,9 (s, 1B), δ -8,4 (s, 3B), δ -12,4 (s, 1B), δ -17,5 (s, 1B), δ -26,3 (d, $^1J_{\text{BP}} = 107$ Hz, 1B), δ -31,1 (s, 2B), δ -35,6 (s, 2B), δ -37,6 (s, 2B), δ -39,7 (s). ^{11}B RMN (96,29 MHz, THF- d^8): δ 19,9 (s), δ 8,6-3,4 (m, 2B), δ -2,5--14,0 (m, 4B), δ -18,0 (d, 1B), δ -24,7--27,9 (m, 1B), δ -31,1 (d, $^1J_{\text{BH}} = 130$ Hz, 2B), δ -34,4 (s) -39,2 (m, 4B), δ -39,7 (s). $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$ RMN (300 MHz, THF- d^8): δ 7,90-7,43 (m, 14H), δ 5,5 (s, 3H), δ 6,78 (s, 3H), δ 3,62 (m, 4H), δ 2,28 (s, 9H), δ 2,26 (s, 9H), δ 1,77 (s, 4H), δ 1,33 (s, 3H), δ 1,07 (s, 3H), δ 0,96-0,90 (m), δ 0,15 (s), δ -1,58 (s, 2H).

5. Reacción del ligando **1** con PS

En un tubo de RMN, se combinaron 21,7 mg de $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{N}(\text{Me})_2)_2$ con 9,2 mg de ligando **1** en CD_2Cl_2 resultando en una disolución de color rojo y se estudió por RMN. $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ RMN (96,29 MHz, CD_2Cl_2): δ 6,9 (s, 1B), δ 4,9 (s, 1B), δ -8,2 (s, 1B), δ -12,8 (s, 1B), δ -25,8 (s, 1B), δ -26,8 (s, 1B), δ -31,1 (s, 1B), δ -35,6 (s, 1B), δ -37,5 (s, 1B).

Posteriormente, la disolución se traspasó a un tubo Schlenk con cierre *Young* añadiendo CD_2Cl_2 y se colocó a reflujo, tras 24 horas se detuvo el calentador y a vacío, se evaporó una pequeña cantidad de disolvente y se traspasó a un tubo de RMN para su estudio por RMN. $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ RMN (96,29 MHz, CD_2Cl_2): δ 5,0 (s, 1B), δ -8,4 (s, 1B), δ -12,6 (s, 1B), δ -16,0 (s, 1B), δ -17,2 (s, 1B), δ -20,4 (s, 1B), δ -31,1 (s, 1B), δ -37,4 (s, 1B).

6. Reacción entre $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4$ y $[\text{8,8,8-(H)(PPh}_3)_2\text{-9-(NC}_5\text{H}_5\text{)-nido-8,7-RhSB}_9\text{H}_9]$

Se pesaron 13 mg del compuesto amarillo $[\text{8,8,8-(H)(PPh}_3)_2\text{-9-(NC}_5\text{H}_5\text{)-nido-8,7-RhSB}_9\text{H}_9]$ y 6,4 mg de $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4$ en la caja seca, se mezclaron en un tubo Schlenk con CD_2Cl_2 bajo argón en línea Schlenk obteniendo una disolución de color naranja y se estudió por RMN tras el paso a un tubo de RMN. $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ RMN (96,29 MHz, CD_2Cl_2): δ 12,4 (s, 1B), δ 7,4 (s, 1B), δ 2,8 (s, 1B), δ -0,98 (s, 2B). δ -9,8 (s, 1B), δ -17,9 (s, 1B), δ -25,6 (s, 1B), δ -28,3 (s, 1B). $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ RMN (121,49 MHz, CD_2Cl_2): δ 32,1 (dd, $^1J_{\text{PRh}} = 127$ Hz, $^1J_{\text{PP}} = 22$ Hz, 1P), δ 27,7 (d, $^1J_{\text{PRh}} = 110$ Hz, 1P), δ 18,9 (d, $^1J_{\text{PRh}} = 123$ Hz, 1P), δ 17,6 (s, 1P), δ -5,5 (s, 1P), δ -21,7 (s, 1P). $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$ RMN (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 8,50-6,64 (m), δ 5,32 (s, 2H), δ 4,79 (s, 1H), δ 4,40 (s, 1H), δ 4,20 (s, 1H), δ 4,00 (s, 1H), δ 3,56 (s, 1H), δ 2,94 (s, 1H), δ 2,76 (s, 1H), δ 2,35 (s, 1H), δ 1,95 (s, 1H), δ 1,65 (s, 1H), δ 1,30 (s, 1H), δ 1,05 (s, 1H), δ 0,90 (s, 1H), δ 0,10 (s, 1H), δ -1,08 (s, 1H), δ -12,72 (d, $^1J_{\text{HRh}} = 16,5$ Hz, 1H).

Posteriormente, el tubo Schlenk se colocó en un baño de aceite a aproximadamente 65°C durante 24h y se volvió a pipetear una parte de la disolución en un tubo de RMN para su estudio por RMN. $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ RMN (96,29 MHz, CD_2Cl_2): δ 53,6 (s, 1B), δ 26,4 (s, 1B), δ 12,0 (s, 1B), δ 7,5 (s, 1B). δ -1,0 (s, 1B), δ -10,0 (s, 1B), δ -17,8 (s, 1B), δ -25,6 (s, 1B), δ -32,0 (s, 1B). $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ RMN (121,49 MHz, CD_2Cl_2): δ 44,7 (dd, $^1J_{\text{PRh}} = 153$ Hz, $^1J_{\text{PP}} = 27$ Hz, 1P), δ 32,9 (dd, $^1J_{\text{PRh}} = 114$ Hz, $^1J_{\text{PP}} = 10$ Hz, 1P), δ 32,1 (dd, $^1J_{\text{PRh}} = 125$ Hz, $^1J_{\text{PP}} = 21$ Hz, 1P), δ 28,1 (s, 1P), δ 27,2 (s, 1P), δ 19,2 (d, $^1J_{\text{PRh}} = 150$ Hz, 1P), δ 16,2 (dd, $^1J_{\text{PRh}} = 146$ Hz, $^1J_{\text{PP}} = 27$ Hz, 1P), -5,5 (s, 1P).

5. Conclusiones

En este trabajo de investigación se ha estudiado la reactividad de un ligando triazolfosfina-tiaborano con diferentes complejos metálicos de elementos de transición como el rodio o molibdeno además de con la base fuerte, Proton Sponge; por otra parte, se ha estudiado la reacción de un ligando triazolfosfina con el hidruro de rodatiaborano, con [8,8,8-(H)(PPh₃)₂-9-(NC₅H₅)-*nido*-8,7-RhSB₉H₉].

El ligando triazolfosfina-tiaborano disuelto en THF forma un compuesto de descomposición que, tras los estudios correspondientes de RMN, se concluye que su aparición se debe a la reacción del producto de partida con el agua residual del disolvente deuterado, THF-d⁸; ese producto de hidrólisis no se forma en CD₂Cl₂, ya que el contenido en agua es menor.

El complejo de molibdeno, [Mo(CO)₃(η⁶-1,3,5-(Me)₃C₆H₃)], disuelto en THF, sufre la sustitución del ligando mesitileno por tres moléculas de THF, dando lugar a un complejo lábil, que se ha estudiado frente al ligando triazolfosfina-tiaborano. Los resultados indican que no se produce reacción apreciable entre el complejo y el ligando.

Así mismo, la reacción con el catalizador de Wilkinson tampoco presenta reactividad con el ligando estudiado, 9-PPh₂(CH₂)₂N₃C₆H₄-*aracno*-6-SB₉H₁₁ (**1**); con la base fuerte, PS, se observa la descomposición del isómero **1**, presente en la muestra de ligando utilizada en los estudios, indicando que el aducto B9-P, **1**, es más reactivo frente a bases fuertes que el B9-N3, **1b**.

La reactividad del triazolfosfina-tiaborano, como ligando, ha resultado ser nula, esto puede ser debido a que los aductos **1** y **1b** (presentes como mezcla) cambian de forma significativa sus configuraciones electrónicas, disminuyendo las capacidades de coordinación tanto del grupo triazolfosfina como del fragmento tiaborano.

La caracterización del producto de reacción del ligando triazolfosfina, PPh₂(CH₂)₂N₃C₆H₄, con el hidruro de rodatiaborano ha permitido identificar un compuesto mayoritario producido de la sustitución de la trifenilfosfina *trans* al boro 9. De los espectros estudiados se deduce que el hidruro de rodatiaborano reacciona selectivamente con la triazolfosfina con una estequiometría 1:1.

El nuevo hidruro, [8,8,8-(H)(PPh₃)(PPh₂(CH₂)₂N₃C₆H₄)-9-(NC₅H₅)-*nido*-8,7-RhSB₉H₉], es estable a temperatura ambiente en diclorometano; sin embargo, al calentar la disolución se ha demostrado la transformación de la estructura del cluster de *nido* a *closo* mediante la pérdida de una molécula de hidrógeno.

6. Bibliografía

- [1] Wade, K. *Chemical Communication*, 1971; Vol. 15, pp 792-793.
- [2] Kasper, J. S.; Lucht C. M.; Harker D. The crystal structure of decaborane, B₁₀H₁₄ *Acta Cryst.* **1950**, 3, 436-455; DOI: 10.1107/S0365110X50001270.
- [3] Cotton, F.A.; Wilkinson, G.; Murillo, C.A.; Bochmann, M. *Advanced Inorganic Chemistry*, 9^a ed.; Wiley: 1999, pp 148-149.
- [4] Rudolph, R. W.; Fretzer, W. R.; Arafat, A.; Hernandez-Szczurek, D.; Hanusa, T.; Todd, L. J. *Inorganic Syntheses*, Vol. 22, Wiley, 1984: pp 226-230.
- [5] Housecroft, C.E. *Boranes and metalboranes structure, Bonding and reactivity*, 1990, pp 147-150.
- [6] Kennedy, J. D. Macropolyhedral Metallaboranes – Aspects of Preparation, Constitution and Structure. *Coordination Chemistry Reviews.* **2016**. 323; DOI: 10.1016/j.ccr.206.01.013.
- [7] Álvarez, Á.; Calvo, B.; Macías, R.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. Hidridorhodathiaboranes: Synthesis, Characterization, and Reactivity. *Organometallics.* **2014**. 33(12), 3137-3153; DOI: 10.1021/om500374g.
- [8] Calvo, B.; Macías, R.; Cunchillos, C.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. Bronsted acid/base driven chemistry with rhodathiaboranes: a labil {SB₉H₉}–thiaborane fragment system. *Organometallics.* **2012**. 513; DOI: 10.1021/om201128r.
- [9] Sivaev, I. B.; Bregadze, V. V. Polyhedral Boranes for Medical Applications: Current Status and Perspectives. *European Journal of Inorganic Chemistry.* **2009**. 11, 1433-1450; DOI: 10.1002/ejic.200900003.
- [10] Plešek, J. Potential applications of the boron cluster compounds. *Chem. Rev.* **1992**. 92, 2, 269-278; DOI: 10.1021/cr00010a005.
- [11] Caso, L. Reacciones entre tiadecaborano y nuevos ligandos fosfina-triazol: Síntesis y caracterización de clusters moleculares. Universidad de Zaragoza, 2022.
- [12] Borys, A. M. An illustrated Guide to Schlenk Line Techniques. *Organometallics.* **2023**. 42,3, 182-196; DOI: 10.1021/acs.organomet.2c00535.
- [13] Macías, R.; Fehlner, T. P.; Beatty, A.M.; Noll, B. Heterobimetallic Metallaborane Chemistry: Synthesis and Characterization of a “Lightly Stabilized” Molybdairidahexaborane, [{Cp*Ir}{(CO)₃(THF)Mo}B₄H₈], and Its Direct Conversion to [{Cp*Ir}{(CO)₃(L)Mo}B₄H₈] (L= CO, PPh₃, NCPh, CNbu, NH₃, PPh₃=CHC(O)OMe). *Organometallics.* **2004**. 23, 5994-6001; DOI: 10.1021/om04928f.
- [14] McAnaw, A.; Scott, G.; Elrick, L.; Rosair, G.M.; Welch, A.J. The VCD method – a simple and reliable way to distinguish cage C and B atoms in (hetero)carborane structures determined crystallographically. *Dalton Transactions.* **2013**. 42, 645-664; DOI: 10.1039/C2DT31515G.