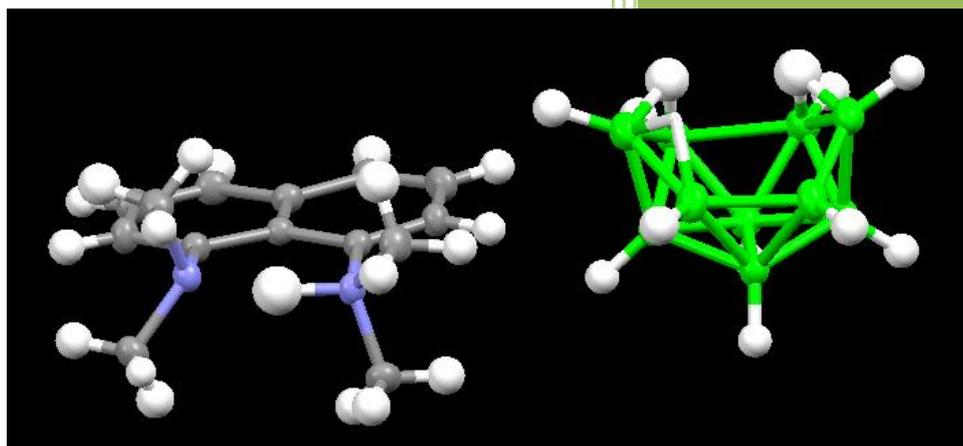


# *Reactividad del Decaborano con Bases de Brønsted y compuestos de Plata: Estudios estructurales y espectroscópicos*



**Sandra Pérez Domínguez**

Directores: Ramón Macías Maza

Pablo Sanz Miguel

Departamento de Química Inorgánica

Febrero 2107

# ÍNDICE

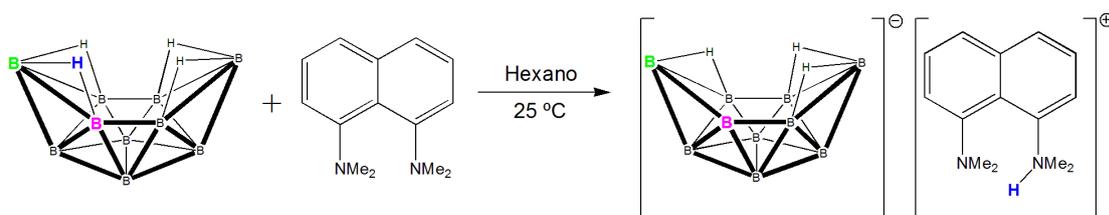
---

RESUMEN EN CASTELLANO E INGLÉS	2-3
INTRODUCCIÓN	4-7
OBJETIVOS	8
DISCUSIÓN Y RESULTADOS	9-22
1. DECABORANO	9-10
2. REACCIONES DE DECABORANO CON PROTON SPONGE	11-22
2.1. SINTESIS DE LA SAL	11
2.2. ESTUDIO POR RAYOS-X	11-13
2.3. ESTUDIO POR RMN	13-19
2.4. ESTUDIO POR DFT	19-22
PARTE EXPERIMENTAL	23-26
CONCLUSIONES	27
BIBLIOGRAFIA	28
ANEXOS	29-40

# RESUMEN

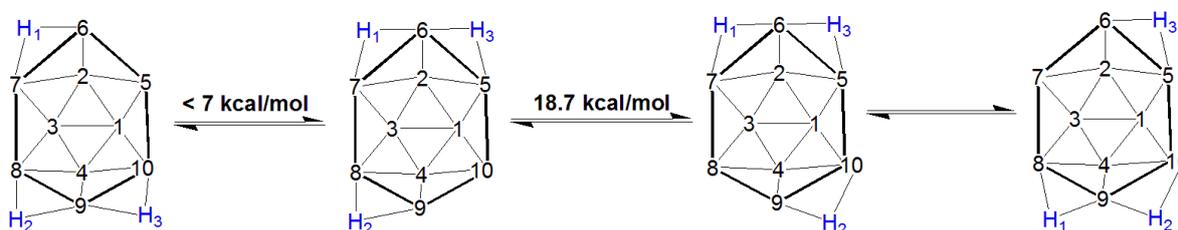
El boro es un elemento químico que forma compuestos poliédricos como, por ejemplo, el decaborano, *nido*-B<sub>10</sub>H<sub>14</sub>, cuya estructura está formada por caras triangulares.

El decaborano es un compuesto estable, y uno de los principales productos de partida en la química de los boranos. Una reacción interesante es la desprotonación de un átomo de hidrógeno puente en la cara hexagonal del clúster del decaborano empleando bases fuertes. Así la reacción entre 1,8-bis-(dimetilamino)naftaleno y decaborano dió como resultado la formación de la sal, [PSH][B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>].



[B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>]<sup>-</sup>, en disolución, presenta dos procesos fluxionales que han sido caracterizados y estudiados por RMN. Primero se observa un movimiento alternado de un átomo de hidrógeno puente entre los lados B(9)-B(10) y B(5)-B(6); este proceso fluxional tiene lugar incluso a 173 K lo que indica que su energía de activación es menor de 7 kcal/mol. El segundo proceso fluxional ocurre a temperaturas superiores a 323 K, interviniendo los tres átomos de hidrógeno puente que se mueven alrededor de la cara hexagonal del clúster. Este movimiento provoca el intercambio de los tres protones y aumenta la simetría de la molécula de C<sub>1</sub> a C<sub>2v</sub>.

Al disolver la sal en disolvente clorados como cloroformo o diclorometano, se forma un equilibrio ácido/base de Brønsted entre el anión poliédrico [B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>]<sup>-</sup> y catión orgánico [PSH]<sup>+</sup>, que a temperaturas altas se desplaza hacia las formas neutras de decaborano y PS, y que a temperaturas bajas se encuentra desplazado hacia la formación de los iones.

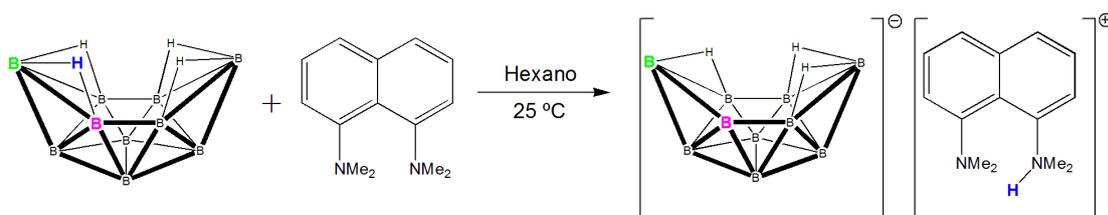


En la estructura cristalina determinada rayos-X, la configuración de los átomos de hidrógeno puente en el clúster aniónico, [B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>]<sup>-</sup>, es asimétrica. Este hecho contrasta con el proceso fluxional en disolución, indicado arriba que da lugar a espectros de RMN que corresponden a un clúster de simetría mayor.

# SUMMARY

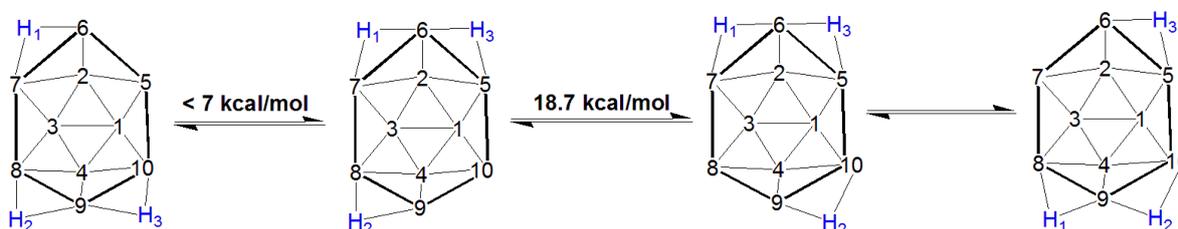
Boron is an element that forms polyhedral compounds such as, for example decaborane, *nido*-B<sub>10</sub>H<sub>14</sub>, whose structure is formed by triangular faces.

The decaborane is one of the most stable polyhedral boron-containing compounds and a main precursor in borane chemistry. An interesting reaction of decaborane is the deprotonation of a bridging hydrogen atom with strong Lewis bases. Thus, the reaction of decaborane with 1,8-bis(dimethylamino)naphthalene, PS, afforded the salt [PSH][B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>].



This salt is composed by, *nido*-[B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>]<sup>-</sup> and, [PSH]<sup>+</sup>, formed by abstraction of a proton in the decaborane cluster by the PS base. The *Proton Sponge* is a strong base with a large steric hindrance that results in a weak nucleophilic character.

The anionic cluster, [B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>]<sup>-</sup>, undergoes two fluxional processes in solution, involving its three B-H-B bridging hydrogen atoms. First, there is a back and forth shift of a hydrogen atom between the B(9)-B(10) and B(5)-B(6) edges. This fluxional behavior cannot be stopped at 173 K, putting an upper limit of 7 kcal/mol for its activation energy. The second fluxional process occurs at temperatures above 323 K, involving the three bridging hydrogen atoms that shift, in a concerted manner, around the hexagonal face of the cluster. This exchange of hydrogen atoms renders a cluster with a higher symmetry, making as well the B-H<sub>t</sub> terminal groups, B(1,3) and B(5,7,8,10) equivalent in the time scale of the RMN experiments. In solution, the ions, [B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>]<sup>-</sup> and [PSH]<sup>+</sup>, are in equilibrium; at high temperatures, this equilibrium shifts toward the formation of neutral reactants, decaborane and PS; whereas at lower temperatures the equilibrium moves to the ionic species.



Finally, it should be noted that the configuration of *nido*-[B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>]<sup>-</sup> in the solid state, as demonstrated by X-ray diffraction, is asymmetric, contrasting with the structure in solution that results from the fluxional behavior of the ten-vertex *nido*-decaborane anion.

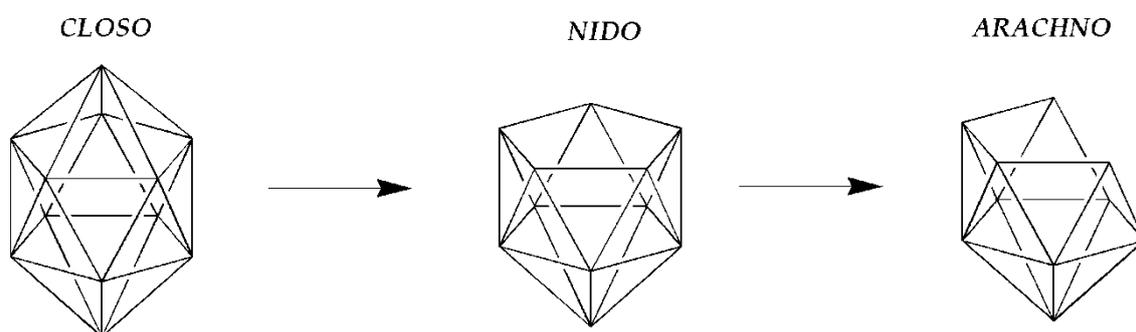
# INTRODUCCIÓN

El boro es un elemento semiconductor y en la naturaleza se encuentra en forma de óxidos (Bórax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )<sup>1</sup>). No es muy abundante, con una cantidad de 8 ppm en la corteza terrestre, sus yacimientos se encuentran en regiones áridas como, por ejemplo, el Valle de la Muerte en California (EEUU). Existen varios isotopos de boro, siendo los más abundantes, <sup>10</sup>B y <sup>11</sup>B; el último es el de mayor abundancia con un 80.1%. El isótopo <sup>10</sup>B es especialmente importante, pues se emplea en terapia contra el cáncer (absorción de neutrones). La reacción de <sup>10</sup>B con un flujo lento de neutrones, genera <sup>7</sup>Li y partículas  $\alpha$ , que generan la energía necesaria para destruir a la células cancerosas. La terapia de boro con captura de neutrones (BCNT) está en proceso de estudio en Japón y USA.<sup>2</sup>

El átomo de boro (B:  $[\text{He}]2s^22p_x^1 p_y p_z$ ) posee tres electrones de valencia en cuatro orbitales atómicos, por lo que se trata de un elemento deficiente de electrones y potencialmente reactivo como ácido de Lewis. Como consecuencia de su configuración electrónica, el boro tiene la capacidad de formar enlaces de tres centros y dos electrones<sup>3</sup>, BHB y BBB, que le permite formar compuestos con orbitales llenos, característica principal de los poliedros con caras triangulares.<sup>4</sup>

En un principio se pensó que todos los compuestos poliédricos de boro eran fragmentos del icosaedro, pero posteriormente se descubrió que esta familia de compuestos está basada en poliedros con caras triangulares, llamados deltaedros. Los hidruros de boro cuyas estructuras presentan todas sus caras triangulares se llaman *closo*. Estos clúster de boro pueden incorporar átomos de toda la Tabla Periódica en sus estructuras, dando lugar a heteroboranos, metalaboranos y metalaheteroboranos.

Si el átomo del vértice de mayor conectividad de un poliedro *closo* es eliminado, se forma un compuesto *nido*; y si se elimina el vértice de mayor conectividad de la cara abierta de un compuesto *nido*, se forma el correspondiente *arachno*.<sup>5</sup>



**Figura 1** Continuo estructural típico en compuestos poliédricos de boro.

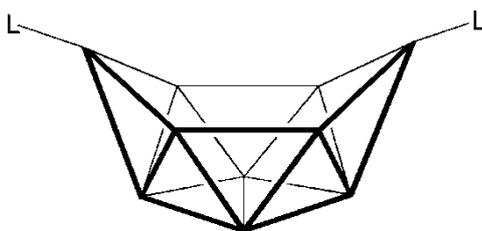
Las reglas de Wade<sup>6</sup> relacionan la estructura poliédrica de un gran número de clústers con el número de electrones de esqueleto de los mismos. Así, un compuesto *closo* con  $n$  vértices y todas sus caras triangulares tiene  $(n+1)$  pares de electrones de esqueleto que llenan completamente los orbitales moleculares enlazantes. Las especies *nido* y *arachno* requieren  $(n+2)$  y  $(n+3)$  pares de electrones de red respectivamente, ya que la eliminación de un vértice

en el sistema poliédrico cerrado no modifica el número de orbitales moleculares enlazantes del esqueleto.

Alfred Stock es considerado el padre de la química poliédrica del boro. Este químico alemán estableció las técnicas necesarias para la preparación de los compuestos más volátiles y explosivos de boro como, por ejemplo,  $B_2H_6$ ,  $B_4H_{10}$  y  $B_5H_{11}$ . Tras el descubrimiento de los hidruros neutros, fueron sintetizados y caracterizados hidruros aniónicos del tipo  $B_pH_p^{2-}$ , los carboranos y por último, los metalocarboranos.<sup>7</sup>

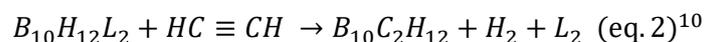
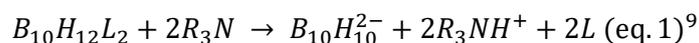
La forma más común de sintetizar boranos neutros, como el decaborano, *nido*- $B_{10}H_{14}$ , es a partir de la pirolisis de boranos más pequeños, como el diborano,  $B_2H_6$ , bajo condiciones controladas.<sup>8</sup> El decaborano posee cuatro hidrógenos puente, BHB, en la cara hexagonal del clúster, y cada vértice de boro posee un B-H terminal (Figura 2).

El decaborano es un sólido blanco estable al aire, de olor desagradable; estas características han permitido a los investigadores poder estudiar su química extensamente. Una de las reacciones típicas del *nido*- $B_{10}H_{14}$  es que con bases de Lewis reacciona para dar lugar a aductos, 6,9- $L_2$ - $B_{10}H_{12}$  (Figura 2).

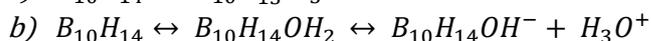
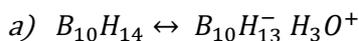


**Figura 2** Estructura de los aductos, 6,9- $L_2$ - $B_{10}H_{12}$ , donde  $L = CH_3CN, PR_3, NC_5H_5$ , etc., formado por sustitución nucleófila de las bases de Lewis. Cada vértice representa una unidad B-H.

Otro tipo de reacciones de gran importancia en la química de los compuestos poliédricos de boro es la formación del *closo*- $B_{10}H_{10}^{2-}$  y el *orto*-carborano (Ecuaciones 1 y 2), entre muchas otras.



Las reacciones de decaborano con bases de Lewis pone de manifiesto el carácter ácido de Lewis de este clúster de boro; sin embargo, esta molécula poliédrica también puede actuar como un ácido de Brønsted. Esta reactividad fue estudiada por Guter y Schaeffer<sup>11</sup>, quienes mostraron que en presencia de agua, el  $B_{10}H_{14}$  se comporta según las siguientes ecuaciones químicas: ácido de Brønsted (a) o de Lewis (b).



Hace años que se realizaron estudios de determinación del  $pK_a$  del decaborano, siendo este un tema controvertido ya que los valores de  $pK_a$  eran muy dispares entre 2.8-11. Hermanék en 1973 observó, que la acidez del decaborano aumentaba al disminuir el



En resumen, no es de extrañar que la acidez del decaborano dependa tanto del disolvente ya que en disolventes que presentan basicidad de Lewis, el decaborano interacciona con las moléculas de disolvente formando aductos que modifican la acidez de Brönsted del sistema decaborano.

En este TFG se ha estudiado la reactividad del decaborano con Proton Sponge, que es una base fuerte pero un nucleófilo débil debido al gran impedimento estérico que posee esta molécula alrededor de los átomos de nitrógeno, aceptores de protón. Los estudios de reactividad se han realizado en disolventes poco coordinantes como cloroformo y diclorometano para evitar la formación de aductos de decaborano del tipo indicado arriba.

Esta memoria recoge la síntesis de un sal de decaborano con Proton Sponge protonado como catión, y su posterior estudio estructural por rayos-X, caracterización espectroscópica por Resonancia Magnética Nuclear (RMN), centrándose en el comportamiento fluxional del anión poliédrico de dicha sal. Estos estudios experimentales se han completado con estudios teóricos por Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).

# OBJETIVOS

---

Como continuación de la investigación sobre el decaborano, se propone examinar la reactividad de este compuesto poliédrico de boro con diferentes reactivos. Así, se llevó a cabo la reacción entre  $B_{10}H_{14}$  y la base fuerte de Brønsted *Proton Sponge* (PS).

La reacción con PS dio lugar a la síntesis de la sal,  $[PSH][B_{10}H_{13}]$ , la cual ha sido estudiada con detalle en este Trabajo Fin de Grado. Se llevó a cabo un estudio exhaustivo de este compuesto a través de la realización de espectros de RMN, difracción de rayos X, análisis elemental y cálculos DFT. Los datos obtenidos en los análisis, proporcionaron resultados interrelacionados, que han permitido proponer características propias de la sal, como la configuración que posee. Ya se conocía la existencia de este anión de decaborano<sup>1</sup>, pero no se había llevado a cabo un estudio tan completo anteriormente, con lo que aparte de sintetizar un nuevo compuesto cuya parte catiónica,  $[PSH]^+$ , no había sido empleada, nuestro objetivo en este trabajo ha sido esclarecer la estructura que posee la sal, los equilibrios en los que interviene y los procesos fluxionales existentes en el clúster aniónico  $[B_{10}H_{13}]^-$ .

Otros objetivos, dentro del marco de este Trabajo de Fin de Grado, son:

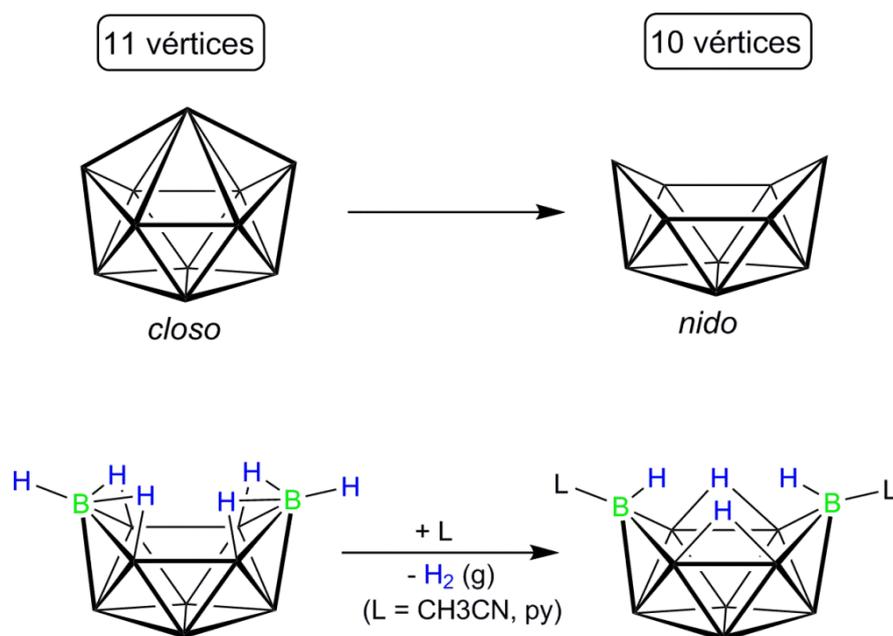
- Aprendizaje de las técnicas básicas de trabajo en un laboratorio químico dentro de un entorno de investigación y adquisición de la destreza experimental necesaria para llevar a cabo de modo independiente la síntesis de compuestos de coordinación de interés.
- Familiarización con las técnicas espectroscópicas habituales en laboratorios químicos y equipos científicos de la facultad, centrándonos en el aprendizaje y manejo de los espectrómetros de resonancia magnética nuclear a nivel de usuario.
- Conocimiento de las normas de seguridad así como de los equipos de protección y de emergencia. Manipulación de disolventes y reactivos peligrosos y protocolo de actuación en caso de accidente. Familiarización con el material y los equipos de un laboratorio de investigación.
- Integración en un equipo científico, logrando como puntos más importantes: el trabajo en el laboratorio a nivel experimental; la familiarización con el uso de textos científicos, bases de datos y recursos electrónicos.

# DISCUSIÓN Y RESULTADOS

## 1. DECABORANO

El decaborano es uno de los reactivos más utilizados en la química poliédrica del boro; y en este Trabajo Fin de Grado (TFG), hemos investigado su reactividad con la base fuerte Proton Sponge, enfocando nuestros estudios en la caracterización estructural por rayos-X, y el análisis de los espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

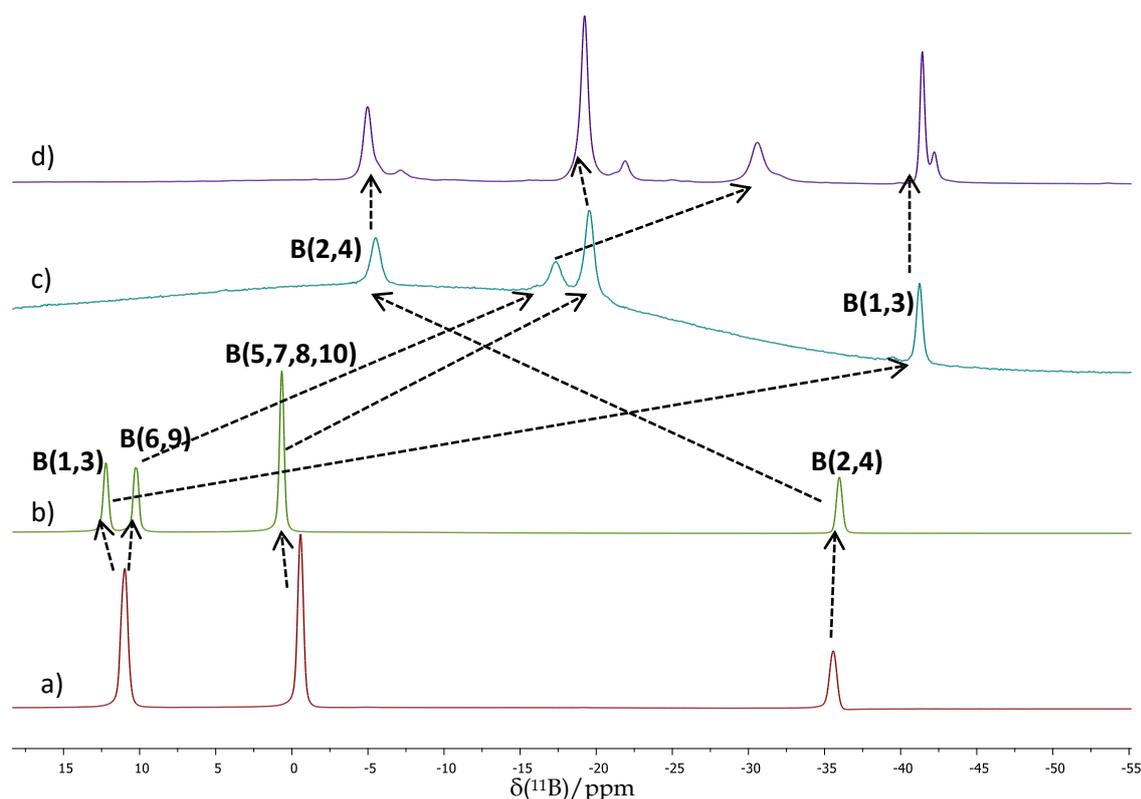
El decaborano, *nido*-B<sub>10</sub>H<sub>14</sub> (**1**), es un clúster tipo nido de diez vértices,<sup>13</sup> cuya estructura se puede obtener formalmente a partir de un octadodecaedro por eliminación del vértice de conectividad seis (Esquema 2). Reacciona con bases de Lewis como, por ejemplo, piridina (py) o acetonitrilo para dar aductos de fórmula, *aracno*-6,9-(L)<sub>2</sub>-B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>; donde L = py (**2a**); o CH<sub>3</sub>CN (**2b**) (Esquema 2). Estos aductos de decaborano son el resultado del ataque nucleófilo de la base de Lewis (py o CH<sub>3</sub>CN) a los vértices de boro en las posiciones 6 y 9 del clúster de diez vértices, con la liberación de una molécula de hidrógeno (Esquema 2).



**Esquema 2** Formación de un clúster nido de diez vértices a partir de un cioso de 11 vértices. Reacción de decaborano con bases de Lewis. Los vértices representan unidades B-H.

En la figura 3 se comparan los espectros de RMN de <sup>11</sup>B-{<sup>1</sup>H} del *nido*-decaborano (**1**) y sus aductos *aracno* de piridina y acetonitrilo. Los espectros de los aductos *aracno*-6,9-(L)<sub>2</sub>-B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>, donde L = py (**2a**) o CH<sub>3</sub>CN (**2b**), presentan cuatro señales en el intervalo de δ(<sup>11</sup>B) -5 a -42 ppm. Por comparación con el espectro de <sup>11</sup>B-{<sup>1</sup>H} del decaborano, **1**, las señales de los aductos presentan un apantallamiento significativo (Figura 1). En el *nido*-B<sub>10</sub>H<sub>14</sub>, las señales correspondientes a los núcleos de boro en las posiciones 2 y 4 del clúster aparecen a las frecuencias más bajas, mientras que las correspondientes a los núcleos de los átomos B(1) y B(3) resuenan a mayores frecuencias. En comparación, los aductos, **2a** y **2b**, presentan una inversión de las señales correspondientes a los átomos de boro mencionados anteriormente;

la señal de B(2,4) aparece a las mayores frecuencias y la de B(1,3) a más bajas. Este cruzamiento en las señales de RMN de  $^{11}\text{B}$  es característico de un cambio de configuración de *nido* a *arachno* en clústers de diez vértices. Es interesante señalar que en acetonitrilo, las señales de  $^{11}\text{B}$  a frecuencias más altas que corresponden a los átomos de boro B(1,3) y B(6,9) son accidentalmente coincidentes, mientras que en  $\text{CDCl}_3$  se resuelven en dos picos (Figura 3 a y b). Estos resultados demuestran la clara dependencia de las características espectroscópicas del decaborano con el disolvente.



**Figura 3** Espectros de RMN de  $^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$  a 298 K: a) *nido*- $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$  en  $\text{CD}_3\text{CN}$ , b) *nido*- $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$  en  $\text{CDCl}_3$ , c) *arachno*-6,9-(py) $_2$ - $\text{B}_{10}\text{H}_{12}$  en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , d) *arachno*-6,9-( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) $_2$ - $\text{B}_{10}\text{H}_{12}$  en  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

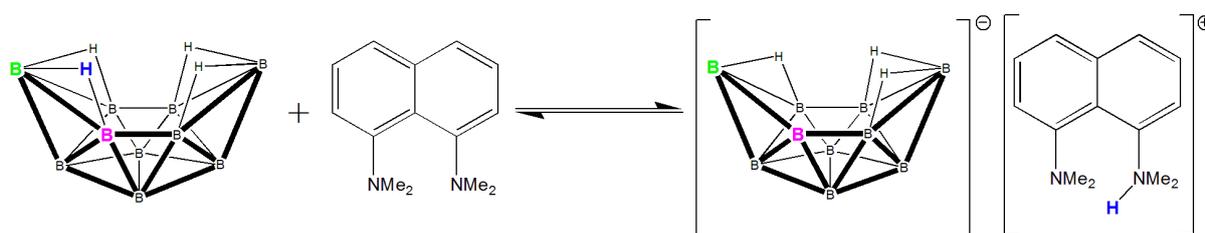
Los espectros de  $^1\text{H}$ - $\{^{11}\text{B}\}$  presentan en todos los compuestos cinco señales, siendo cuatro de ellas debidas a los protones terminales, B-H $_t$ , cuya intensidad relativa es 2:2:4:2 para el decaborano y 2:4:2:2 para ambos aductos. Estas intensidades relativas se corresponden con las observadas en los espectros de  $^{11}\text{B}$  comentados arriba. De forma similar a lo que ocurre con los espectros de  $^{11}\text{B}$  (arriba), las señales de protón de ambos aductos aparecen apantalladas con respecto al decaborano, **1**. Este hecho es manifiesto en las señales de protón correspondientes a los átomos de hidrógeno puente, B-H-B. Así, el decaborano, *nido*- $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ , presenta en su estructura cuatro hidrógenos puente, B(5)-H-B(6), B(7)-H-B(6), B(8)-H-B(9), B(10)-H-B(9); cuya señal en el espectro de  $^1\text{H}$ - $\{^{11}\text{B}\}$  aparece a  $\delta(^1\text{H})$  -2.16 ppm. En los aductos, **2a** y **2b**, con dos átomos de hidrógeno puente, B(5)-H-B(10) y B(7)-H-B(8), la señal se desplaza unos 2 ppm a frecuencias bajas: cerca de  $\delta(^1\text{H})$  -4.39 ppm para **2a**, y  $\delta(^1\text{H})$  -4.97 ppm para **2b**.

## 2. REACCIONES DEL DECABORANO (1) CON LA BASE PROTON SPONGE.

### 2.1 Síntesis de la sal [PSH][B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>] (3).

Como hemos visto en la introducción, el decaborano tiene carácter ácido, siendo posible desprotonar sus átomos de hidrógeno puente, B-H-B, con bases fuertes<sup>14</sup> como, por ejemplo, 1,8-bis-(dimetilamino)naftaleno (comúnmente conocido como *Proton Sponge*, PS).

Así, la adición de una disolución de PS en hexano a otra disolución de *nido*-B<sub>10</sub>H<sub>14</sub> (1), también en hexano, produce de forma inmediata un precipitado amarillo que ha sido caracterizado como la sal, [PSH][B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>] (3). El rendimiento de esta reacción es rendimiento del 80% (Esquema 3).

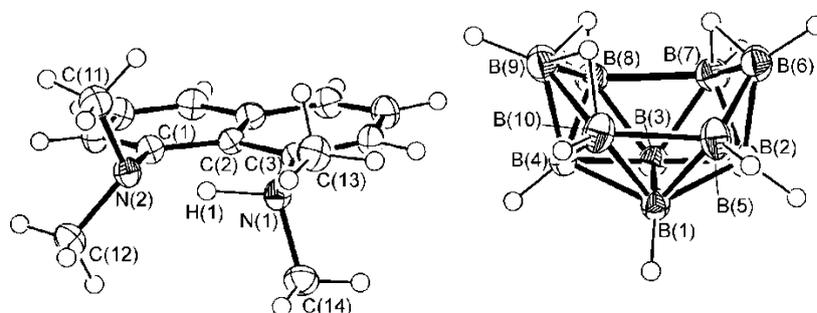


**Esquema 3** Síntesis de [PSH][B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>] (3) y equilibrio ácido/base en disolución. Los vértices de boro representan unidades B-H<sub>t</sub>.

La formación de esta sal implica desprotonación de un átomo de hidrógeno puente en el cluster *nido*-decaborano por la base fuerte PS.

### 2.2 Estudio cristalográfico por difracción de rayos X.

La sal 3 se ha caracterizado por difracción de rayos X sobre monocristal. En la Figura 4, se muestra un dibujo tipo ORTEP del anión poliédrico de boro y del catión orgánico, indicando la numeración de los átomos que se ha utilizado en el texto. Cabe señalar que en la base cristalográfica de Cambridge (*Cambridge Structural Database*, CSD) encontramos solamente una estructura cristalina con el anión, *nido*-[B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>]<sup>-</sup>, que corresponde a sal [NMe<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>Ph<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>[B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>]<sup>-</sup> (4). La Tabla 1 recoge una selección de distancias y ángulos de las dos sales, 3 y 4, y del decaborano 1. También se incluyen los datos calculados por DFT para la sal 3 (entre corchetes).



**Figura 4** Estructura molecular del catión [PSH]<sup>+</sup> (izquierda) y del anión *nido*-[B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>]<sup>-</sup> (derecha) en la sal 3.

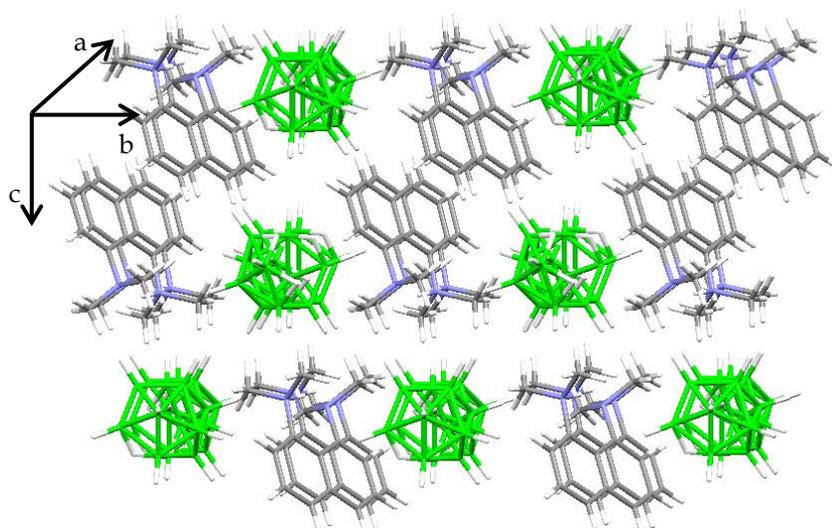
La estructura de *nido*-[B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>]<sup>-</sup>, ilustrada en la Figura 4, es similar a la encontrada previamente en la sal **4**. Este anión poliédrico consiste en un clúster de diez vértices que, como se ha descrito arriba para el decaborano, puede derivarse formalmente de la eliminación del vértice de conectividad seis de un octadodecaedro de 11 vértices (Esquema 1). Su estructura *nido* tipo bote de diez vértices está de acuerdo con los 12 pares de electrones de esqueleto que tiene este anión poliédrico; número que no cambia con respecto a la especie neutra decaborano, B<sub>10</sub>H<sub>14</sub>.<sup>15</sup>

No es de extrañar, por lo tanto que las distancias y ángulos entre el clúster neutro, *nido*-B<sub>10</sub>H<sub>14</sub>, y su base conjugada, *nido*-[B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>]<sup>-</sup>, sean muy similares. No obstante hay que señalar algunas diferencias significativas entre ambos clúster; así, se observa un acortamiento de las distancias B(5)-B(10), B(5)-B(6) y B(1)-B(2) en el anión [B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>]<sup>-</sup> con respecto al decaborano neutro, B<sub>10</sub>H<sub>14</sub> (ver Tabla 1). Hay que señalar que la distancia B-B más corta corresponde al lado B(5)-B(6) donde formalmente se ha abstraído el protón que está unido a la base PS. En otras palabras, los mayores cambios estructurales se producen en la zona de desprotonación, en la cara hexagonal del clúster.

En el anión *nido*-[B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>]<sup>-</sup>, los átomos de hidrógeno puente se sitúan en la cara hexagonal del clúster (tipo bote) a lo largo de los lados B(6)-B(7), B(8)-B(9) y B(9)-B(10). Esta configuración de hidrógenos puente confiere al anión una simetría C<sub>1</sub>, que se origina por la abstracción de un protón en el decaborano de partida, *nido*-[B<sub>10</sub>H<sub>14</sub>], que tiene una simetría puntual C<sub>2v</sub>, (Esquema 3).

**Tabla 1** Distancias (Å) y ángulos (°) interatómicos seleccionados para B<sub>10</sub>H<sub>14</sub> (**1**), [PSH][B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>] (**3**) y [NMe<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>Ph)][B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>] (**4**).

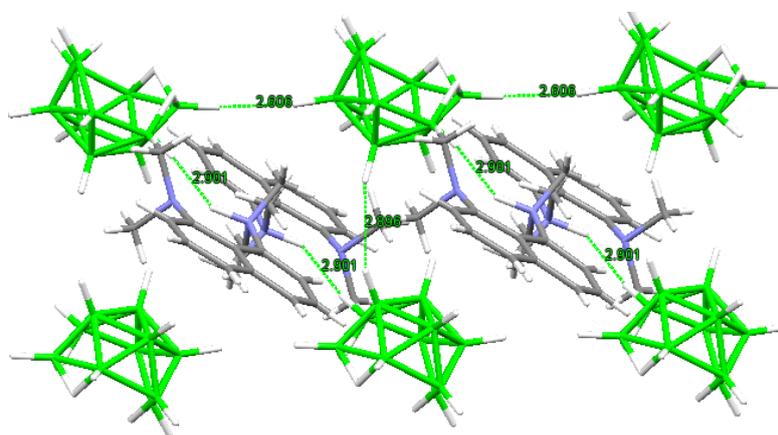
B <sub>10</sub> H <sub>14</sub> ( <b>1</b> ) <sup>16</sup>		[PSH][B <sub>10</sub> H <sub>13</sub> ] ( <b>3</b> )		[NMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> Ph)][B <sub>10</sub> H <sub>13</sub> ] ( <b>4</b> )	
B(5)-B(10)	2.01(2)	B(5)-B(10)	1.87(3) [1.859]	B(5)-B(10)	1.848(4)
B(5)-B(6)	1.76(3)	B(5)-B(6)	1.689(3) [1.665]	B(5)-B(6)	1.782(4)
B(1)-B(2)	1.81(4)	B(1)-B(2)	1.763(3) [1.754]	B(1)-B(2)	1.783(5)
B(1)-B(3)	1.78(2)	B(1)-B(3)	1.789(3) [1.792]	B(1)-B(3)	1.780(5)
B(1)-B(5)	1.74(2)	B(1)-B(5)	1.744(3) [1.737]	B(1)-B(5)	1.780(5)
B(2)-B(5)	1.74(3)	B(2)-B(5)	1.787(3) [1.803]	B(2)-B(5)	1.798(4)
B(2)-B(6)	1.73(4)	B(2)-B(6)	1.752(3) [1.76]	B(2)-B(6)	1.706(5)
B(2)-B(7)	1.76(3)	B(2)-B(7)	1.76(3) [1.768]	B(2)-B(7)	1.767(5)
B(2)-B(3)	1.79(4)	B(2)-B(3)	1.766(3) [1.777]	B(2)-B(3)	1.765(5)
B(6)-B(7)	1.78(3)	B(6)-B(7)	1.793(3) [1.79]	B(6)-B(7)	1.768(5)
B(10)-B(5)-B(6)	116.77 (13)	B(7)-B(8)	2.020(3) [2.062]	B(7)-B(8)	2.003(5)
B(5)-B(6)-B(7)	104.92 (11)	B(10)-B(5)-B(6)	111.48(16) [112.6]	B(10)-B(5)-B(6)	121.9(2)
B(3)-B(8)-B(7)	55.49 (8)	B(5)-B(6)-B(7)	107.39(16) [107.61]	B(5)-B(6)-B(7)	104.2(2)
B(9)-B(10)-H(10)	119.6 (2)	B(3)-B(8)-B(7)	55.44(11) [54.98]	B(3)-B(8)-B(7)	54.44(18)
B(5)-B(6)-H(6)	126.7 (3)	B(9)-B(10)-H(10)	112.77(10) [114.4]	B(9)-B(10)-H(10)	123.1(13)
B(1)-B(2)-B(3)	59.74 (10)	B(5)-B(6)-H(6)	132.69(9) [130.4]	B(5)-B(6)-H(6)	125.9(15)
B(2)-B(1)-B(4)	114.65 (13)	N(1)-C(3)	1.475(2) [1.48]	N(1)-C(7)	1.527 (4)
B(5)-B(6)-B(7)	104.92 (11)	N(1)-C(13)	1.481(2) [1.502]	N(1)-C(8)	1.484 (4)
B(3)-B(1)-B(2)	60.06 (10)	N(1)-C(14)	1.483(2) [1.504]	N(1)-C(9)	1.494 (4)
B(1)-B(3)-B(8)	107.44 (12)	C(2)-C(3)	1.430(2) [1.433]	C(2)-C(3)	1.3948 (19)
B(10)-B(9)-H(9)	126.5 (2)	C(13)-N(1)-C(14)	110.63(14) [111.4]	C(7)-N(1)-C(8)	111.3 (2)
B(4)-B(10)-B(9)	58.01 (10)	C(3)-N(1)-C(13)	114.10(14) [112.8]	C(7)-N(1)-C(9)	107.9 (2)
B(7)-B(8)-B(9)	116.77 (13)	C(3)-N(1)-C(14)	110.91(14) [113.4]	C(8)-N(1)-C(9)	108.3 (2)



**Figura 5** Empaquetamiento a lo largo del eje cristalográfico *a* de la sal **3**.

Los cationes orgánicos,  $[\text{PSH}]^+$ , y los aniones decaborano,  $[\text{B}_{10}\text{H}_{13}]^-$ , se empaquetan a lo largo de los ejes cristalográficos *a* y *b* formando filas paralelas entre sí.

La distancia más corta entre los clústers de boro y el hidrógeno prótico unido al N(1) de la base, es 2.901 Å, y se establece con el átomo de hidrógeno terminal del vértice B(9)-H(9). Como puede verse en la Figura 6, las cadenas de aniones poliédricos están relacionadas por un centro de inversión, y entre dos cadenas paralelas existen distancias cortas B-H...H-B de 2.896 Å. (Figura 6).



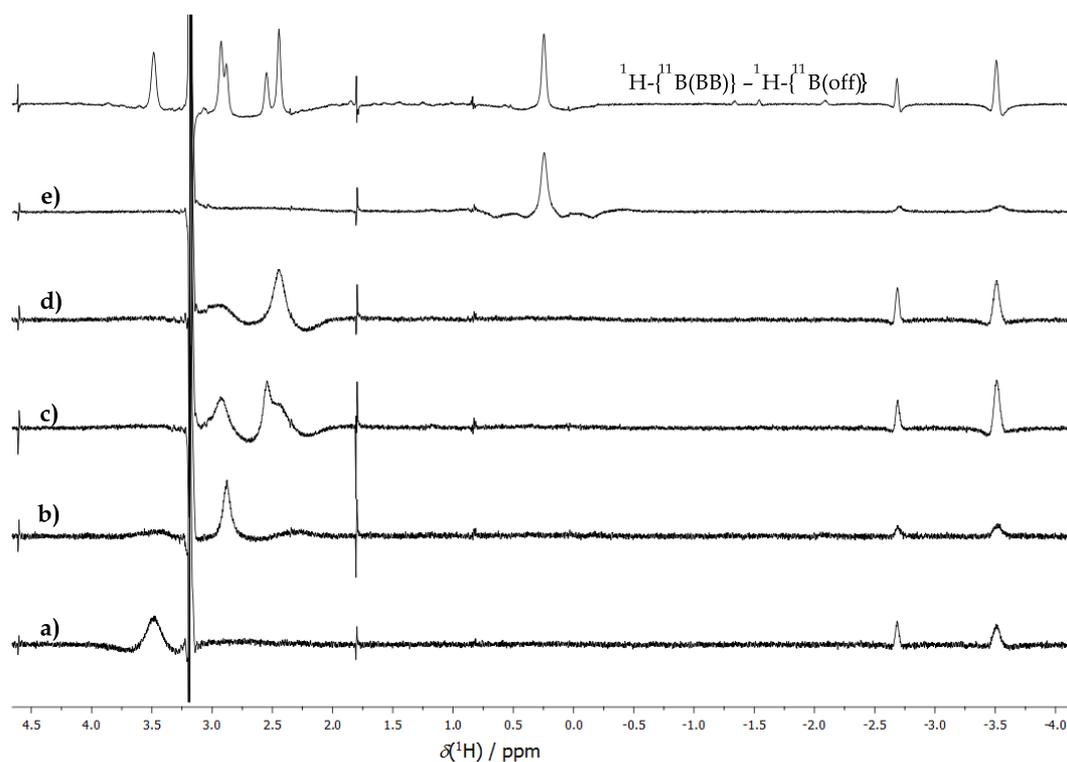
**Figura 6** Representación de contactos intermoleculares en el cristal de la sal **3**.

### 2.3 Estudio espectroscópico por RMN en disolución.

La existencia de la especie monoaniónica del decaborano en disolución ya había sido demostrada por Hawthorne y sus colaboradores;<sup>17</sup> posteriormente Plesek y Hermanék<sup>18</sup> ampliaron dichas investigaciones con estudios de acidez de  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ . Estos científicos, en base a estudios de RMN, propusieron que el anión de decaborano poseía una estructura simétrica.

La sal **3** se ha caracterizado por espectroscopia de RMN de  $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$  a diferentes temperaturas. En la parte experimental se muestran sus datos de RMN. La asignación de los espectros de protón y boro del anión poliédrico se ha realizado con la ayuda de experimentos selectivos de boro-11, cálculos DFT y la caracterización de los procesos fluxionales del clúster.

El espectro de RMN de  $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$  a 243 K presenta cinco señales en el intervalo entre  $\delta(^{11}\text{B})$  - 35.3 y +7.7 ppm, con intensidades relativas 2:1:3:2:2. A la misma temperatura, el espectro de  $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$  muestra seis señales en el intervalo de  $\delta(^1\text{H})$  +0.23 a +3.46 ppm con una ratio 2:2:1:1:2:2 en las intensidades de los picos. Estas señales pueden asignarse con seguridad a los protones terminales unidos a los átomos de boro del anión poliédrico,  $[\text{B}_{10}\text{H}_{13}]^-$ ; y como cabe esperar, el patrón de intensidades relativas en las señales de protón y de boro está relacionado entre sí. Así, las resonancias de los protones terminales se pueden relacionar con los átomos de boro a los que están directamente unidos mediante experimentos de RMN de  $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}(\text{sel})\}$  en los que se desacopla selectivamente los núcleos de boro y se miden los espectros de protón correspondiente. Esta serie de experimentos está recogida en la Figura 7.



**Figura 7** Espectro de RMN de  $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}(\text{selec})\}$  a 213 K ; núcleos de boro irradiados : a) B(6,9)  $\delta(^{11}\text{B})$  +7.7 ppm, b) B(1)  $\delta(^{11}\text{B})$  +2.9 ppm, c) B(5,7,8,10)  $\delta(^{11}\text{B})$  -4.4 ppm, d) B(3)  $\delta(^{11}\text{B})$  -5.3 ppm, e) B(2,4)  $\delta(^{11}\text{B})$  -35.2 ppm.

En la zona negativa del espectro de  $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$ ; aparecen dos señales a  $\delta(^1\text{H})$  -2.70 ppm y -3.55 ppm con intensidades relativas 1: 2; estas dos señales corresponden a los átomos de hidrógeno puente, B-H-B, del anión. Así mismo, el espectro de protón muestra las señales correspondientes al catión,  $[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{HNMe}_2)_2]^+$ ,  $[\text{PSH}]^+$ . Cabe comentar la señal a  $\delta(^1\text{H})$  +19.36 ppm que corresponde al protón unido a esta base fuerte, y que sirve como diagnóstico de la

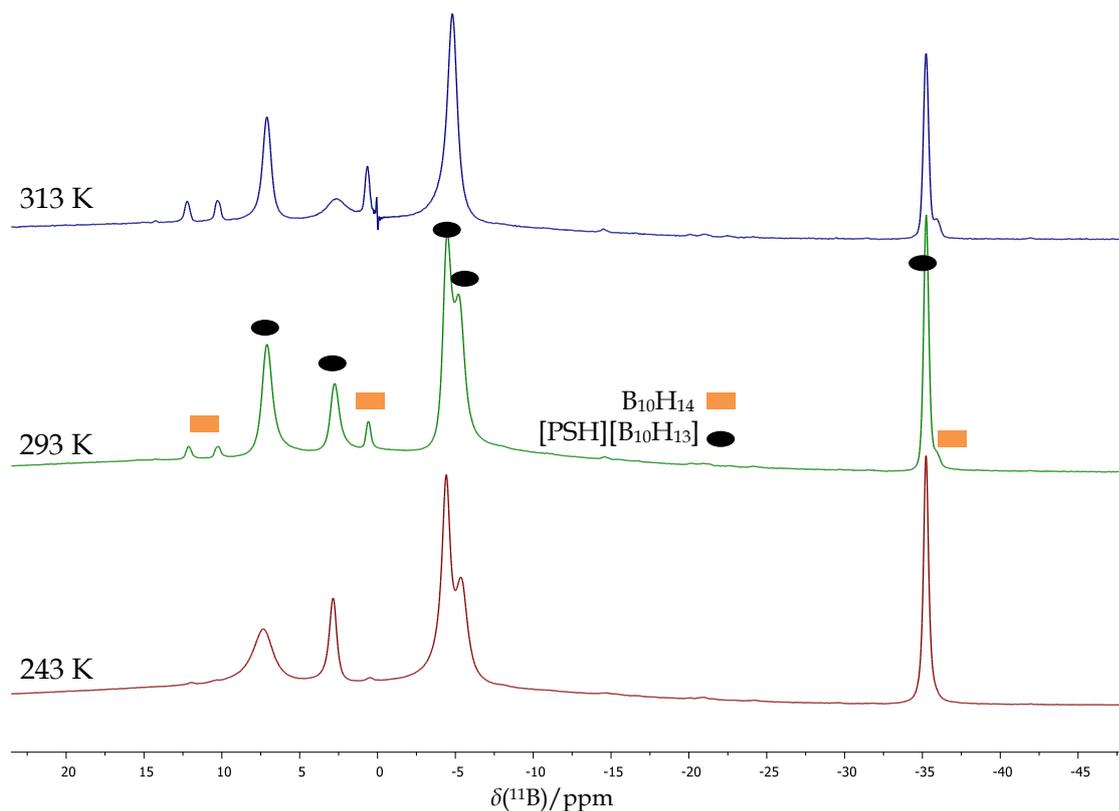
desprotonación del decaborano y formación de la sal **3**. Las señales correspondientes a los grupos metilo y protones aromáticos de la base protonada, PSH<sup>+</sup>, se desplazan a frecuencias mayores con respecto a la base, PS, neutra (Figura 16 y 17 anexos).

**Tabla 2** Datos de RMN de <sup>11</sup>B y <sup>1</sup>H para B<sub>10</sub>H<sub>14</sub> (**1**), (py)<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub> (**2**) y [PSH][B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>] (**3**) en CDCl<sub>3</sub> a 243 K, comparado con los valores de <sup>11</sup>B calculados por DFT/GIAO [entre corchetes].

	<b>1</b>		<b>2</b>		<b>3</b>	
<b>Asign.</b>	<b>δ(<sup>11</sup>B)</b>	<b>δ(<sup>1</sup>H)</b>	<b>δ(<sup>11</sup>B)</b>	<b>δ(<sup>1</sup>H)</b>	<b>δ(<sup>11</sup>B)</b>	<b>δ(<sup>1</sup>H)</b>
<b>3</b>	+12.2 [+11.7]	+3.85	-41.2 [-37.3]	+0.27	+2.9 [-0.1]	+2.86
<b>1</b>	+12.2 [+11.6]	+3.85	-41.2 [-37.3]	+0.27	-4.4 [-7.8]	+2.53
<b>6</b>	+10.3 [+7.7]	+3.68	-17.4 [-15.9]	+0.66	+7.3 [-9.9]	+3.46
<b>9</b>	+10.3 [+7.7]	+3.68	-17.4 [-15.9]	+0.66	+7.3 [+20.7]	+3.46
<b>5</b>	+0.7 [+0.4]	+3.12	-19.5 [-18.3]	+1.66	-4.4 [-12.3]	+2.91
<b>7</b>	+0.7 [+0.4]	+3.12	-19.5 [-13.3]	+1.66	-5.4 [-0.6]	+2.43
<b>8</b>	+0.7 [+0.4]	+3.12	-19.5 [-18.3]	+1.66	-5.4 [-8.9]	+2.43
<b>10</b>	+0.7 [+0.4]	+3.12	-19.5 [-13.3]	+1.66	-4.4 [-6.1]	+2.91
<b>2</b>	-36.0 [-36.8]	+0.65	-5.5 [-2.0]	+2.07	-35.2 [-44.5]	+0.23
<b>4</b>	-36.0 [-36.8]	+0.65	-5.5 [-2.0]	+2.07	-35.2 [-30.1]	+0.23
<b><sup>1</sup>H puen.</b>	4-Hpuentes	-2.16	2-Hpuentes	-4.38	3-Hpue.	-2.7/-3.54(2H)

Se realizaron experimentos de RMN de <sup>11</sup>B-<sup>1</sup>H a diferentes temperaturas, y en la Figura 8 se muestran algunos de los espectros obtenidos. El espectro a 243 K es el que mejor representa al anión poliédrico (mencionado arriba). Al aumentar la temperatura, se observa la aparición de decaborano en disolución, cuya intensidad (en los espectros de RMN) con respecto al anión aumenta con la temperatura. Este aumento de la cantidad de decaborano en disolución; indica la existencia de un equilibrio ácido-base (Esquema 3). A bajas temperaturas el equilibrio se desplaza hacia la formación de los iones, [B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>]<sup>-</sup> y [PSH]<sup>+</sup>, derecha en el equilibrio de la Esquema 3; mientras que a altas temperaturas se ve favorecida la formación de decaborano y PS neutro, izquierda de la reacción. El resultado es un equilibrio ácido/base de Brønsted donde el protón se transfiere entre el clúster poliédrico y la base orgánica, indicando que la basicidad de PS y [B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>]<sup>-</sup> son similares.

La constante de equilibrio a 393 K es K<sub>393</sub> 0.23, siendo K = [B<sub>10</sub>H<sub>14</sub>]/[B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>]<sup>-</sup>. A esta temperatura, la energía libre de Gibbs del equilibrio es 4.8 kJ/mol; mientras que a 323 K la constante es 0.181, demostrando que al aumentar la temperatura el equilibrio se desplaza hacia las formas neutras de B<sub>10</sub>H<sub>14</sub> y PS. La entalpía de este equilibrio es 3.6 kJ/mol.



**Figura 8** Espectro de RMN de  $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$  a varias temperaturas para la sal **3** en  $\text{CDCl}_3$ .

La formación de decaborano al aumentar la temperatura se observa, como es de esperar, también en los espectros de RMN de  $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$ . En estos espectros, se descubrió que las señales correspondientes a los hidrógenos puente, B-H-B, y a ciertos átomos de hidrógeno terminales, sufren cambios importantes con la temperatura.

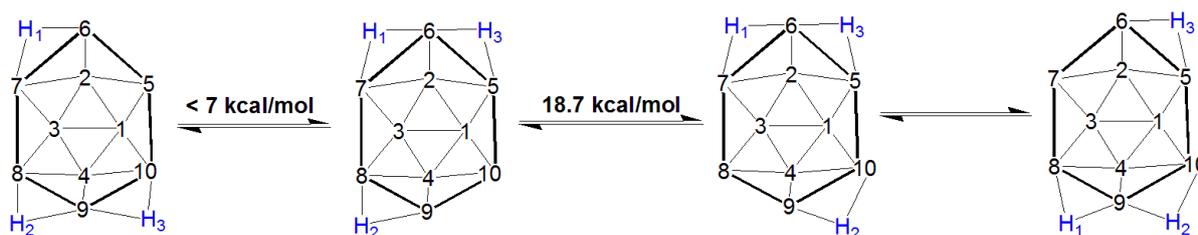
Así, a 178 K en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , en la zona negativa del RMN de  $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$  se observan dos señales de protón correspondientes a los hidrógenos puente con una ratio de intensidad 1: 2. Los espectros de RMN indican que el anión  $[\text{B}_{10}\text{H}_{13}]^-$  presenta una estructura simétrica en disolución que difiere de la encontrada en el estado sólido. Este hecho demuestra que el clúster de boro sufre un proceso fluxional en disolución cuyo efecto es equilibrar posiciones en el clúster de boro para hacer equivalentes los átomos de hidrógeno puente, B(6)-B(7) y B(9)-B(8), así como las posiciones B(5)-B(10), B(7)-B(8), B(6)-B(9) y B(2)-B(4) que se equilibran por pares. El hecho de que este proceso no pueda pararse a 178 K, indica que la energía de activación del mismo está por debajo de 7 Kcal/mol.<sup>19</sup>

Un mecanismo que puede explicar este proceso fluxional de baja energía es el movimiento alternado rápido del hidrógeno puente entre los lados B(10)-B(9); y B(5)-B(10) del clúster de diez vértices (Esquema 4).

Conforme aumenta la temperatura, las señales de los protones puente se ensanchan y finalmente se unen en un pico a altas temperaturas. Estos cambios en el espectro de RMN de  $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$  son debidos a un segundo proceso fluxional que ocurre en la cara hexagonal del clúster. En primera instancia, a bajas temperaturas, la velocidad de intercambio entre los tres hidrógenos puente es lenta, y solo tiene lugar el movimiento alternado de uno de ellos, como

ya se ha indicado. Al aumentar la temperatura se incrementa la velocidad de intercambio de los tres hidrógenos puente sobre la cara hexagonal del clúster haciéndolos equivalentes en el tiempo de escala del experimento de RMN de  $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$ . A altas temperaturas, en el espectro de RMN se observa, una única señal a  $-3.40$  ppm de intensidad relativa tres (Figura 9).

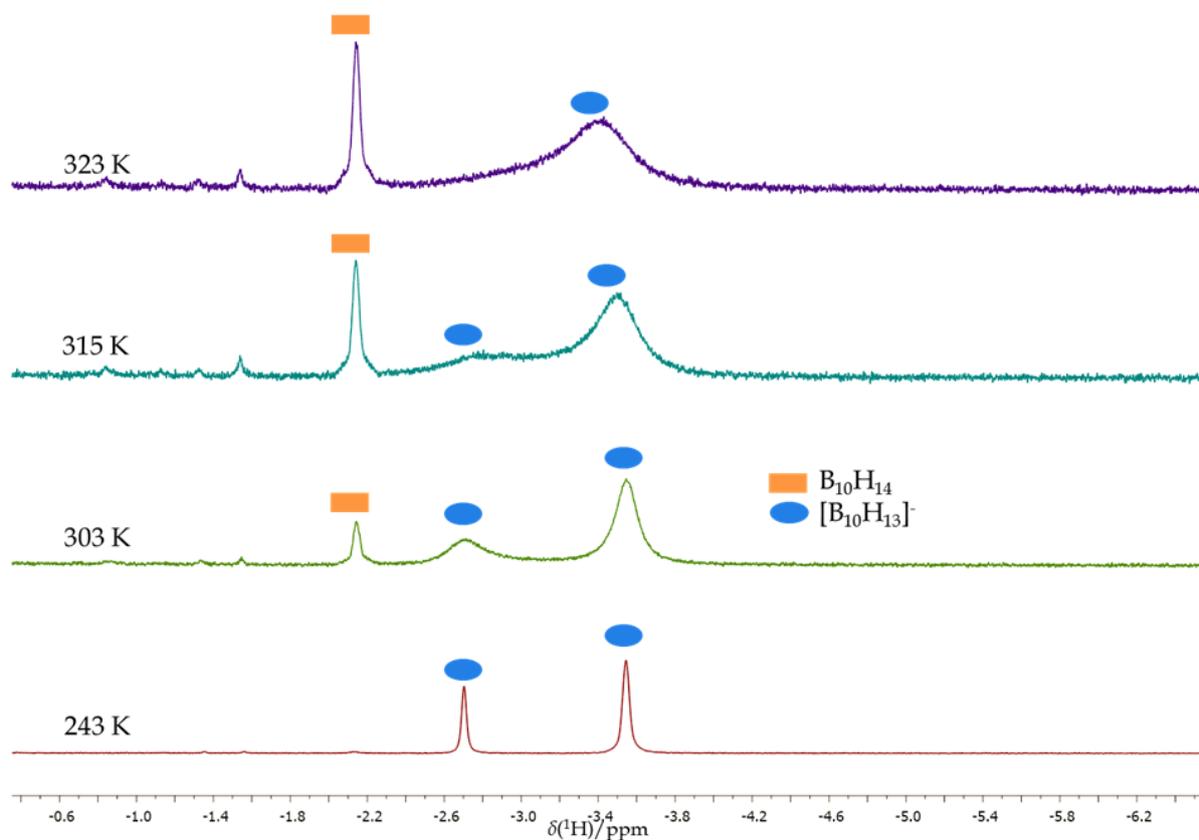
Este segundo proceso fluxional sucede a mayores temperaturas y tiene una energía de activación,  $\Delta G^\ddagger$ , de  $18.7$  kcal/mol, medida a la temperatura de coalescencia de,  $T_c$   $315\text{K}$  (Esquema 7). Así el movimiento sincronizado de los tres hidrógenos puente tiene lugar a temperaturas altas, dando lugar a la equivalencia de las señales de protón. El esquema 4 representa este proceso fluxional.



**Esquema 4** Movimiento sincronizado de los átomos de hidrógenos puente sobre la cara hexagonal del anión  $[\text{B}_{10}\text{H}_{13}]^-$ .

Insistir una vez más que los espectros de protón demuestran claramente la formación de decaborano y PS a medida que aumenta la temperatura, indicando, como ya se ha explicado, que el equilibrio de protonación/desprotonación se desplaza hacia las formas neutras.

En la Figura 10 se recogen los experimentos de RMN de  $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$  a diferentes temperaturas mostrando la zona donde aparecen las señales de los hidrógenos terminales,  $\text{B-H}_t$ , para el anión  $[\text{B}_{10}\text{H}_{13}]^-$ . Como ya se ha descrito arriba, a  $243\text{K}$  el espectro de  $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$  del anión presenta 6 señales de  $\text{B-H}_t$ , cuya intensidad relativa se corresponde con las intensidades en el espectro de boro-11, demostrando que la molécula sufre un proceso fluxional de baja energía que tiene el efecto de aumentar su simetría en disolución. Como hemos visto, al aumentar la temperatura los hidrógenos puente se ensanchan y unen en una señal a frecuencias bajas, pero antes de que ocurra esta coalescencia, las señales correspondientes a los átomos de hidrógeno terminales, B(1), B(3), B(5,10) y B(7,8), de intensidades relativas 2:1:1:2 (en el intervalo  $\delta(^1\text{H})$   $+2.43$  y  $+2.91$ ) se ensanchan y se juntan para dar una sola señal de intensidad relativa seis.



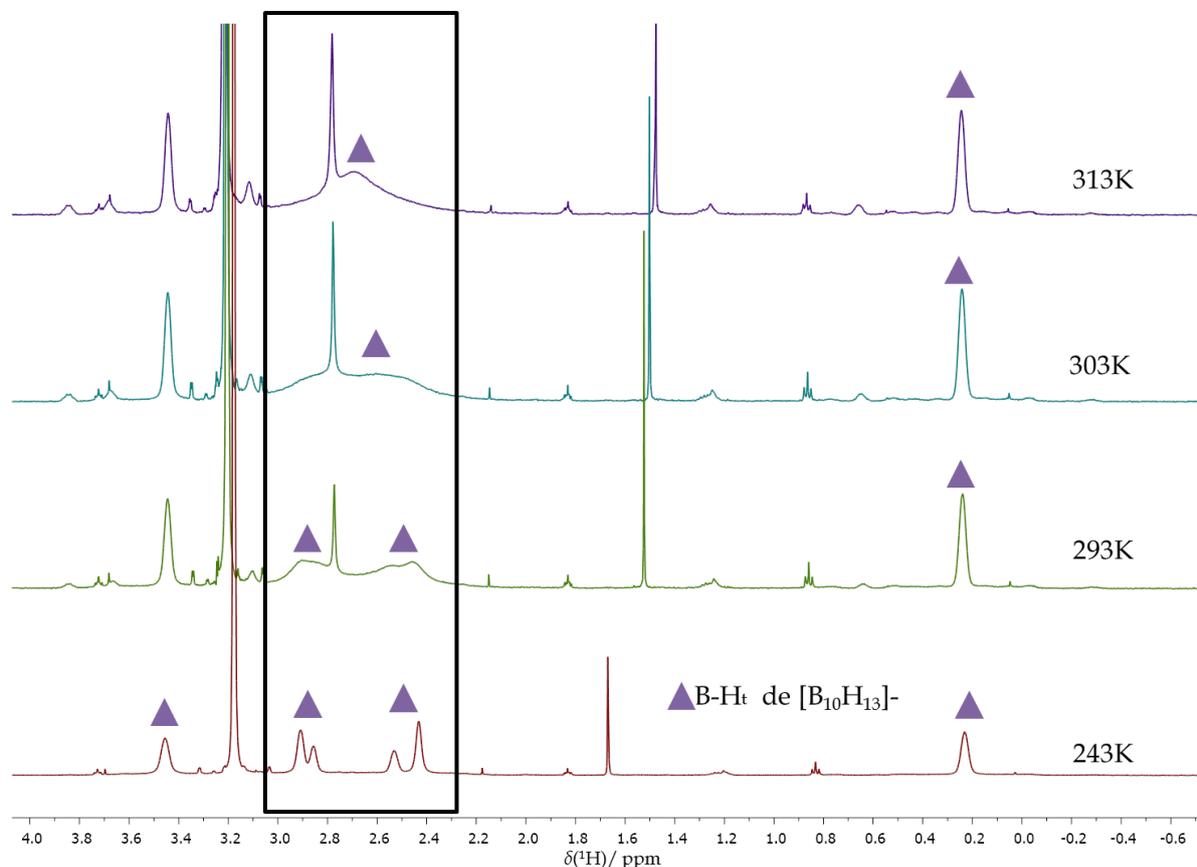
**Figura 9** Espectro de RMN de  $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$  de **3** en  $\text{CDCl}_3$  a diferentes temperaturas, centrándose en las señales de los hidrógenos puentes, B-H-B.

Este comportamiento de las resonancias de protón correspondientes a los átomos de hidrógeno terminales, está relacionado con el movimiento fluxional de los tres átomos de hidrógeno puente que tiene el efecto de equilibrar por pares la señal de intensidad relativa dos de los vértices B(5,10) con la señal también de intensidad relativa dos de B(7,8); así como de los pares de resonancias de intensidad relativa uno que corresponden a los vértices B(1) y B(3).

En otras palabras, los átomos de hidrógeno puente, B-H-B, se mueven alrededor en la cara hexagonal del clúster a una velocidad de intercambio que aumenta a altas temperaturas, haciendo las señales de protón indistinguibles en la escala de tiempo del experimento de RMN. El efecto es que la simetría de la molécula aumenta en disolución con respecto a la configuración determinada por rayos-X (Figura 9).

Después de la coalescencia se debería esperar dos señales de protón con intensidad relativa 2: 4 para los hidrógenos terminales, B-H<sub>t</sub>, que se ven afectados por el movimiento de los átomos de hidrógeno puente; pero conforme aumenta la temperatura del experimento, las cuatro señales englobadas en el intervalo  $\delta(^1\text{H})$  +2.43 y +2.91, de intensidades relativas 2:1:1:2, se unen en un singlete, a  $\delta(^1\text{H})$  +2.69 ppm con intensidad relativa 6, debido a su coincidencia accidental (Figura 10).

La energía de activación,  $\Delta G^\ddagger$ , calculada a la temperatura de coalescencia,  $T_c$ , de las señales terminales es, como cabía esperar, la misma (18.62 kcal/mol) que la calculada por el análisis de los átomos de hidrógeno puente.

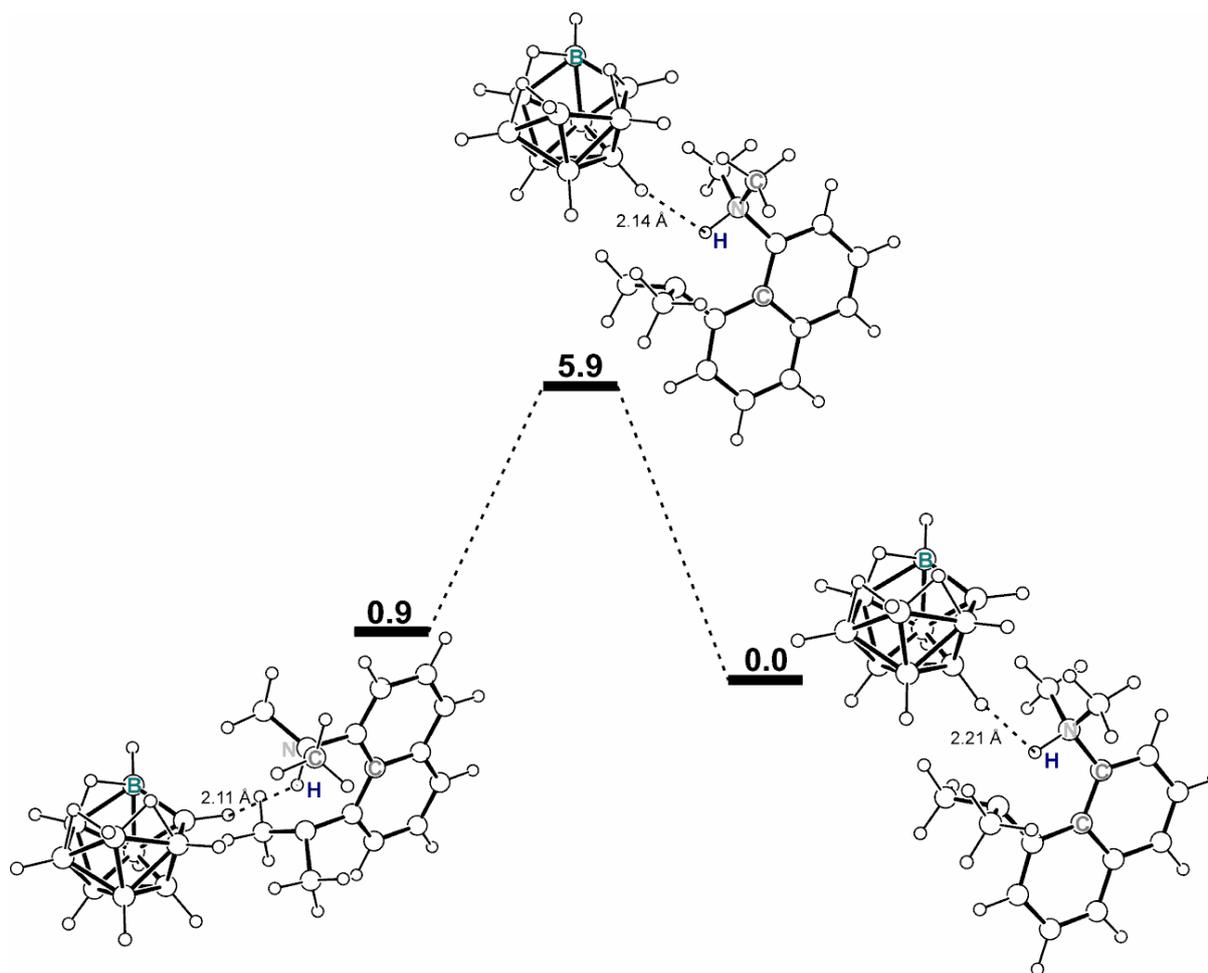


**Figura 10** Espectros de RMN de  $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$  de **3** en  $\text{CDCl}_3$  a varias temperaturas. El recuadro negro señalan las unidades  $\text{B-H}_t$  que se ven afectadas por el movimiento fluxional de los átomos de hidrógeno puente.

Centrándonos en la parte catiónica de la sal **3**, cuyas señales características ya han sido mencionadas arriba, cabe destacar los acoplamientos de los protones del anillo aromático,  $^3J(^1\text{H}\text{-}^1\text{H}) = 8, 7.5$  y  $7.9$  Hz, que corresponden a un acoplamiento entre los protones en posiciones relativas *orto*. Al aumentar la temperatura del experimento, las señales correspondientes del PS neutro y  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ , aumentan, corroborando la existencia del equilibrio ácido/base ya mencionado (Figuras 16 y 17 anexos).

## 2.4 Estudio por DFT

Se calcularon por DFT varias configuraciones para la sal **3**,  $[\text{PSH}][\text{B}_{10}\text{H}_{13}]$ , con diferentes orientaciones del catión orgánico con respecto al anión inorgánico. Además, se calcularon las energías de activación de los procesos fluxionales descritos en la sección anterior, y que tienen lugar en el clúster poliédrico.



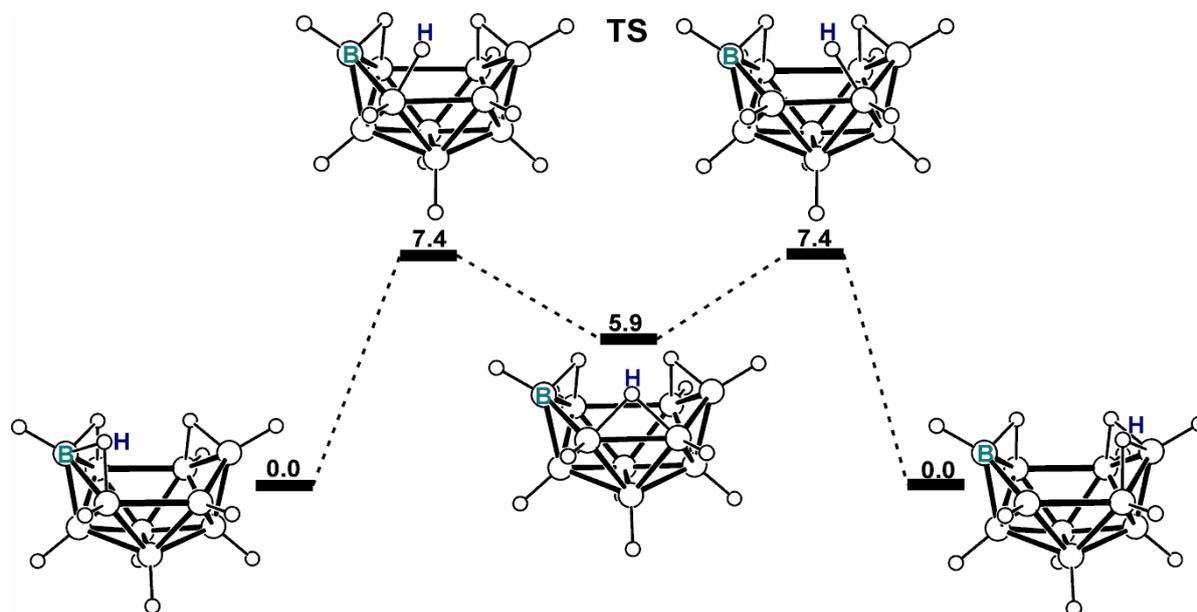
**Figura 11** Diagrama de energías de diferentes configuraciones de la sal  $[\text{PSH}][\text{B}_{10}\text{H}_{13}]$ , **3**. Los datos dados resultan de la diferencia entre el mínimo de más baja energía (0.0 kcal/mol) y los otros mínimos, en kcal/mol.

La figura 11 muestra tres configuraciones que fueron optimizadas como mínimos de energía para la sal **3**. La configuración de la izquierda, cuya energía es 0.9 kcal/mol mayor que la configuración de mínima energía (derecha de la figura 11), posee el catión protonado orientado hacia la cara abierta del clúster de boro a una distancia  $\text{N-H}\cdots\text{H-B}$  de 2.11 Å.

La segunda configuración, cuya diferencia de energía con respecto al mínimo es 5.9 kcal/mol, posee los hidrógenos puentes colocados de tal manera que el anión posee un plano de simetría. En este caso, la base orgánica protonada está orientada hacia la base del clúster de boro con una distancia  $\text{N-H}\cdots\text{H-B}$  de 2.14 Å. Este cambio de orientación del  $[\text{PSH}]^+$  parece indicar que, como cabía esperar, la carga negativa en el clúster está deslocalizada mayormente en esa zona de donde ha sido abstraído el átomo de hidrógeno puente, B(5)-H-B(6).

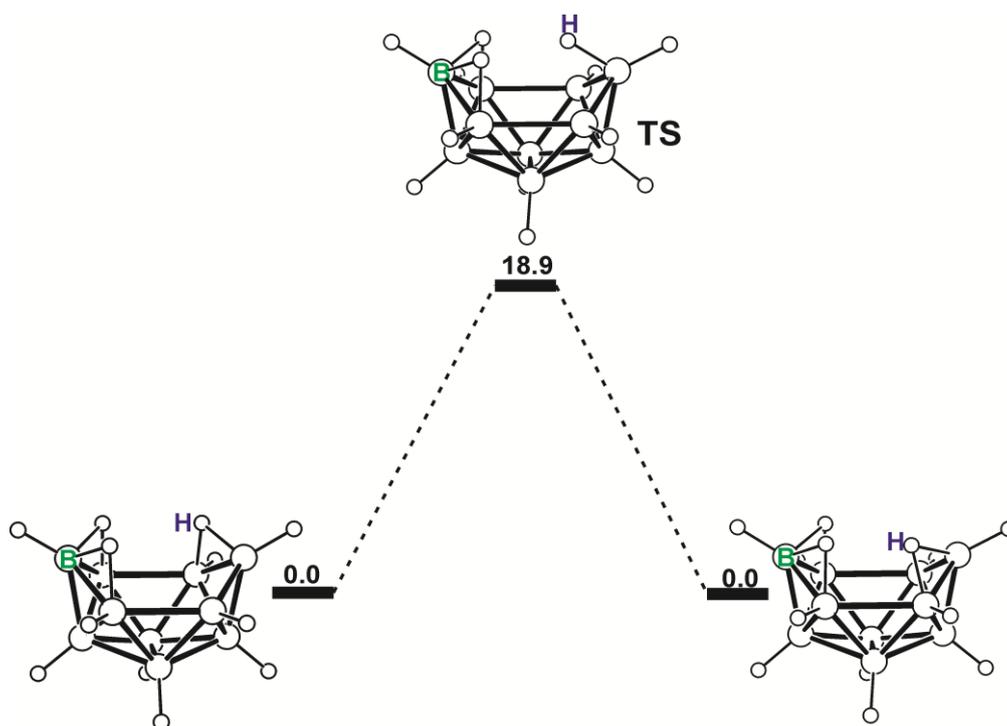
La configuración de la derecha del Figura 11 es la de menor energía. Los átomos de hidrógeno puente se disponen de forma asimétrica en la cara hexagonal, al igual que en la estructura cristalina, y el catión interacciona con el vértice B(1)-H a una distancia  $\text{N-H}^+\cdots\text{H-B}$  de 2.21 Å. Por lo tanto, la figura 11 puede entenderse como los cambios conformacionales que la molécula podría sufrir en disolución, y sugieren que la base orgánica protonada,

[PSH]<sup>+</sup>, se mueve alrededor de la periferia del clúster cerca de las unidades B-H, y lejos de la cara hexagonal del clúster.



**Figura 12** Perfil de energías a lo largo del proceso fluxional de baja energía de uno de los átomos de hidrógeno puente en  $[B_{10}H_{13}]^-$ .

La figura 12 muestra la energía relativa de los intermedios y del estado de transición, TS, en el proceso fluxional de baja energía observado en disolución para el clúster de boro. Como puede observarse la energía de activación calculada está de acuerdo con el hecho de que el movimiento alternado de uno de los protones puente tiene una energía de activación menor de 7 kcal/mol, de acuerdo con el mecanismo representado en el esquema de arriba. Se representa el cambio del hidrógeno puente H(9,10) a la posición H(5,10). Este cambio lleva consigo la rotura del enlace B(9)-H(9,10), quedando el hidrógeno unido únicamente al B(10) durante un corto periodo de tiempo. Este estado de transición posee una diferencia de energía con respecto al mínimo de 7.4 Kcal/mol, dando paso a un intermedio simétrico con un hidrógeno puente en el lado B(5)-B(10). A partir de este intermedio simétrico se puede formar el enantiómero de la molécula de partida, completándose así el proceso fluxional de baja energía que tiene lugar en disolución.



**Figura 13** Diagrama de energías de los conformeros obtenidos en el movimiento de los hidrógenos puentes del anión  $[B_{10}H_{13}]^-$ .

La figura 13 muestra el perfil de energía calculado para el segundo proceso fluxional de los hidrógenos puente del poliedro de boro, que tiene mayor energía de activación, como se ha explicado durante el estudio de RMN. Se parte de la configuración más estable, asimétrica, se rompe el enlace B(6)-H(7), obteniéndose el estado de transición con una energía de 18.9 kcal/mol, muy cercano al valor medido por RMN, 18.62 kcal/mol.

En resumen, los cálculos de DFT modelan de manera adecuada los dos procesos fluxionales descubiertos por RMN a diferentes temperaturas.

# PARTE EXPERIMENTAL

---

**Consideraciones generales.** Todas las reacciones se han llevado a cabo en atmósfera de argón utilizando técnicas Schlenk.<sup>20</sup> Los disolventes se obtuvieron secos a partir de un Sistema de Purificación con columnas de Secado, SPS, de “Innovative Technology”.

El reactivo 1,8- *bis*(dimetilamino)naftaleno (Pronton Sponge, comúnmente abreviado como PS) se obtuvo por fuentes comerciales y se utilizó sin ninguna purificación posterior. El decaborano, B<sub>10</sub>H<sub>14</sub>, se sublimó a 60 °C bajo vacío antes de su uso. Los disolventes deuterados, CDCl<sub>3</sub>, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y CD<sub>3</sub>CN se desoxigenaron y secaron sobre tamiz molecular de 3 Å.

**Resonancia Magnética Nuclear (RMN).** Los espectros de RMN de <sup>11</sup>B-<sup>1</sup>H, <sup>11</sup>B, <sup>1</sup>H-<sup>11</sup>B(BB)} y <sup>1</sup>H se realizaron en espectrómetros Bruker Avance 300 MHz, AV 400 MHz y AV 500 MHz. En los espectros de <sup>1</sup>H, los desplazamientos químicos se midieron utilizando los picos residuales del disolvente deuterado correspondiente como referencia, pero se expresan en partes por millón (ppm) con respecto al tetrametilsilano. Los desplazamientos químicos de <sup>11</sup>B se dan relativos a [BF<sub>3</sub>(OEt)<sub>2</sub>]. Las asignaciones de los espectros de <sup>11</sup>B se realizaron utilizando experimentos selectivos, <sup>1</sup>H-<sup>11</sup>B (selectivo)}, en los que los protones se relacionan con los núcleos de boro de los átomos a los que están directamente unidos. Las energías de activación de los procesos fluxionales se midieron a la temperatura de coalescencia, *T<sub>c</sub>*, por RMN de protón.

**Infrarrojo (IR).** Los espectros de IR de diferentes sólidos obtenidos en este trabajo de investigación se realizaron en un espectrómetro Perkin Elmer Universal, utilizando ATR como técnica de medida.

**Difracción de Rayos-X.** Las medidas de difracción de rayos-X sobre monocristal se realizaron en un difractor Siemens SMART APEX. Se utilizó radiación de longitud de onda 0.71073 Å, resultante de una fuente Mo K<sub>α</sub> y un monocromador de grafito. La Tabla 3, recoge detalles sobre la medida y datos cristalográficos relevantes.

**Análisis elemental.** Análisis elemental de C/H/N fue realizado en un analizador Perkin-Elmer 2400 CHNS/O.

**Cálculos DFT.** Los cálculos obtenidos por DFT se llevaron a cabo empleando como base de cálculo, 6-31+G (d, p) y método de cálculo B3LYP.

## 1. Reacción de B<sub>10</sub>H<sub>14</sub> (1) con la base fuerte Proton Sponge.

La reacción se llevó a cabo bajo atmósfera de argón, utilizando técnicas Schlenk.

### 1.2 Síntesis de [PSH][B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>] (3).

En un tubo Schlenk, se añadieron 0.9691 g (7.928 mmol) de **1**, el sistema se evacuó y rellenó de argón (repitiendo este ciclo vacío / argón tres veces). Sobre el tubo Schlenk se transvasaron con cánula 25 mL de hexano hasta disolver completamente el decaborano. En otro tubo Schlenk, se añadieron 2.0389g (9.515 mmol) de Proton Sponge), repitiéndose tres ciclos de vacío / argón. Sobre el PS se añadieron 10 mL de hexano disolviéndose así la base. Posteriormente, se adicionó a través de cánula, la base, PS, sobre la disolución de decaborano, formándose instantáneamente en el tubo Schlenk un precipitado amarillo pálido. La mezcla se agitó durante 30 minutos. Transcurrido dicho tiempo, se filtró en placa, aislando el sólido amarillo pálido. Este producto se cristalizó a partir de una mezcla de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/pentano, formada por la adicción cuidadosa de pentano sobre una disolución de sólido en diclorometano. Después de dos días se obtuvieron cristales amarillos y se filtraron en placa. El rendimiento obtenido fue de 2.4 g (7.132 mmol, 80%).

La sal **3** se caracterizó por espectroscopia de RMN, IR y rayos-X.

#### 1.2.1 Datos de RMN

En la Tabla 2 se recogen datos de RMN a 243 K en CDCl<sub>3</sub> que corresponden exclusivamente al anión poliédrico de boro, [B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>]<sup>-</sup>. A continuación se dan datos adicionales a diferentes temperaturas tanto del anión poliédrico como del catión orgánico.

**RMN <sup>11</sup>B-{<sup>1</sup>H} (160.46 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 213 K):** δ +7.71 (2B, s, BH), +2.89 (1B, s, BH), -4.43 (5B, s, BH), -35.20 (2B, s, BH). **RMN <sup>11</sup>B-{<sup>1</sup>H} (160.46 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 243 K):** δ +7.30 (2B, s, BH), +2.85 (1B, s, BH), -4.42 (3B, s, BH), -5.35 (2B, s, BH), -35.23 (2B, s, BH). **RMN <sup>11</sup>B-{<sup>1</sup>H} (160.46 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 273 K):** δ +7.19 (2B, s, BH), +2.81 (1B, s, BH), -4.42 (3B, s, BH), -5.34 (2B, s, BH), -35.25 (2B, s, BH). **RMN <sup>11</sup>B-{<sup>1</sup>H} (160.46 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):** δ +7.35 (2B, s, BH), +2.79 (1B, s, BH), -4.47 (5B, s, BH), -35.24 (2B, s, BH). **RMN <sup>11</sup>B-{<sup>1</sup>H} (160.46 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 293 K):** δ +7.15 (2B, s, BH), +2.80 (1B, s, BH), -4.44 (3B, s, BH), -5.14 (2B, s, BH), -35.21 (2B, s, BH). **RMN <sup>11</sup>B-{<sup>1</sup>H} (160.46 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 303 K):** δ +7.13 (2B, s, BH), +2.78 (1B, s, BH), -4.67 (5B, s, BH), -35.23 (2B, s, BH). **RMN <sup>11</sup>B-{<sup>1</sup>H} (160.46 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 313 K):** δ +7.10 (2B, s, BH), +2.80 (1B, s, BH), -4.81 (5B, s, BH), -35.23 (2B, s, BH). **RMN <sup>11</sup>B (160.46 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 213K):** δ +7.64 (2B, s, BH), +2.93 (1B, d, <sup>1</sup>J (<sup>11</sup>B-<sup>1</sup>H) = 113.6 Hz, BH), -4.43 (5B, d, <sup>1</sup>J (<sup>11</sup>B-<sup>1</sup>H) = 112.1 Hz, BH), -35.20 (2B, d, <sup>1</sup>J (<sup>11</sup>B-<sup>1</sup>H) = 136.3 Hz, BH). **RMN <sup>11</sup>B (160.46 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298K):** δ +7.16 (2B, d, <sup>1</sup>J (<sup>11</sup>B-<sup>1</sup>H) = 137 Hz, BH), +2.78 (1B, d, <sup>1</sup>J (<sup>11</sup>B-<sup>1</sup>H) = 126.7 Hz, BH), -4.49 (5B, s, <sup>1</sup>J (<sup>11</sup>B-<sup>1</sup>H) = 118 Hz, BH), -35.25 (2B, d, <sup>1</sup>J (<sup>11</sup>B-<sup>1</sup>H) = 139.5 Hz, BH). **RMN <sup>1</sup>H-{<sup>11</sup>B} (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 213 K):** δ +19.57 (1H, s, PSH<sup>+</sup>), +7.97 (2H, t, <sup>3</sup>J (<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 9.6 Hz, CH), +7.79 (2H, t, <sup>3</sup>J (<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 9.2 Hz, CH), +7.68 (2H, q, <sup>3</sup>J (<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 9.55 Hz, CH), +3.46 (2H, s, BH), +3.16 (12H, s, N-CH<sub>3</sub>), +2.90 (3H, s, BH), +2.53 (1H, s, BH), +2.42 (2H, s, BH), 0.22 (2H, s, BH), -2.71 (1H, s, BHB), -3.53 (2H, s, BHB). **RMN <sup>1</sup>H-{<sup>11</sup>B} (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 243 K):** δ +19.36 (1H, s, PSH<sup>+</sup>), +7.97 (2H, d, <sup>3</sup>J (<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 8.2 Hz, CH), +7.79 (2H, d, <sup>3</sup>J (<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7.5 Hz, CH), +7.68 (2H, t, <sup>3</sup>J (<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7.9 Hz, CH), +3.46 (2H, s, BH), +3.18 (12H, s, N-CH<sub>3</sub>), +2.91 (2H, s, BH), +2.86 (1H, s, BH), +2.53 (1H, s, BH), +2.43



-2.81 (1H, s, BHB), -3.50 (2H, s, BHB). **RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 315 K):** δ +18.93 (1H, s, PSH<sup>+</sup>), +7.97 (2H, d, <sup>3</sup>J (<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 8.1 Hz, CH), +7.78 (2H, d, <sup>3</sup>J (<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7.4 Hz, CH), +7.68 (2H, t, <sup>3</sup>J (<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7.8 Hz, CH), +3.22 (12H, s, N-CH<sub>3</sub>), -2.85 (1H, s, BHB), -3.46 (2H, s, BHB). **RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 318 K):** δ +18.91 (1H, s, PSH<sup>+</sup>), +7.97 (2H, d, <sup>3</sup>J (<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 8.2 Hz, CH), +7.78 (2H, d, <sup>3</sup>J (<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7.5 Hz, CH), +7.68 (2H, t, <sup>3</sup>J (<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7.9 Hz, CH), +3.22 (12H, s, N-CH<sub>3</sub>), -3.46 (3H, s, BHB). **RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 323 K):** δ +18.88 (1H, s, PSH<sup>+</sup>), +7.96 (2H, d, <sup>3</sup>J (<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 8.2 Hz, CH), +7.78 (2H, d, <sup>3</sup>J (<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7.5 Hz, CH), +7.68 (2H, t, <sup>3</sup>J (<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7.9 Hz, CH), +3.22 (12H, s, N-CH<sub>3</sub>), -3.39 (3H, s, BHB).

### 1.2.2 Datos de Infrarrojo

IR (ATR):  $\nu_{\max}$ /cm<sup>-1</sup> 2500-2458 cm<sup>-1</sup> (fuerte, B-H); 3059 cm<sup>-1</sup> (débil, C<sub>sp</sub><sup>3</sup>-H); 1559, 1458, 1441 cm<sup>-1</sup> (moderadas, C=C aromáticos).

### 1.2.3 Análisis elemental

Análisis calculado para "C<sub>14</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>B<sub>10</sub>": C 49.97%; H 9.58%; N 8.32%.

Encontrado: C 49.36%; H 9.07%; N 8.36%.

### 1.2.4 Difracción de Rayos - X

Los cristales de **3** se obtuvieron mediante difusión lenta de hexano a 298 K en disolución de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> del anión de decaborano. Los espectros de Rayos X se midieron a baja temperatura en un difractorómetro Bruker Smart Apex-II CCD.

Tabla 3. Datos cristalográficos para **3**.

Formula Química	C <sub>14</sub> H <sub>32</sub> B <sub>10</sub> N <sub>2</sub>
Masa Molecular	336.51
Sistema cristalino	Triclínico, <i>P</i> <sub>-1</sub>
<i>a</i> /Å, <i>b</i> /Å, <i>c</i> /Å	8.1280(5), 10.5661(6), 13.3633(8)
<i>α</i> /°, <i>β</i> /°, <i>γ</i> /°	67.7860(1), 83.6620(1), 73.8830(1)
Volumen Celda Unidad/Å <sup>3</sup>	1020.70(11)
Temperatura/K	100(2)
Num. unidades por celda unidad, <i>Z</i>	2
Tipo de Radiación	Mo K/ $\alpha$
Coeficiente de absorción, $\mu$ /mm <sup>-1</sup>	0.056
Medidas del cristal	0.25 x 0.25 x 0.15
Num. de reflexiones medidas	15216
Num. de reflexiones independientes	4858
Num. de parámetros	363
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0480
<i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )], <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ), <i>S</i>	0.0568, 0.1659, 1.025
Final <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) valores ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.1432
Final <i>R</i> <sub>1</sub> valores (todos datos)	0.0903
Corrección de absorción	Multi-scan, SADABS
<i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>	0.860, 0.992
Tratamiento H-atom.	Todos los parámetros H-atom. Refinados
$\Delta\rho_{\max}$ , $\Delta\rho_{\min}$ (eÅ <sup>-3</sup> )	0.68, -0.22

## CONCLUSIONES

---

En este TFG se ha sintetizado la sal de Proton Sponge,  $[\text{PSH}][\text{B}_{10}\text{H}_{13}]$ . Los reactivos empleados, decaborano y Proton Sponge, son solubles en hexano y se disolvieron individualmente, y tras verter la base sobre el decaborano,  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ , se observó la precipitación instantánea de la sal. Así, este procedimiento de síntesis es una forma nueva y conveniente de preparar una sal de decaborano, que es estable al aire, y fácil de pesar y manipular.

Se ha observado por primera vez en el sistema *nido*-decaborano, el movimiento tautomérico de los átomos de hidrógeno puente de su estructura. El clúster aniónico,  $[\text{B}_{10}\text{H}_{13}]^-$ , presenta procesos fluxionales en los que intervienen los átomos de hidrógeno puente, y se ha podido caracterizar con detalle que los tres átomos de hidrógeno puente de su estructura participan en un intercambio de posición continuo con movimiento constante alrededor de la cara hexagonal del clúster.

La obtención de la sal se debe a la abstracción de un átomo de hidrógeno puente del decaborano por la base Proton Sponge. Cabría esperar que la base atacara acercándose por la parte de arriba de la cara hexagonal del  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ , donde se encuentran los átomos de hidrógeno ácidos; pero los cálculos DFT indican que las configuraciones de menor energía son aquellas en las que el catión interactúa con la periferia del clúster. Este hecho nos hace sugerir que la base, PS, podría capturar el protón también en la periferia del clúster, cerca de los átomos terminales, disminuyendo así las repulsiones estéricas entre el clúster poliédrico y la base orgánica.

La sal de decaborano es un producto de partida útil para el estudio de su reactividad con moléculas orgánicas, complejos metálicos, etc.

# BIBLIOGRAFIA

---

- [1] W. A. Gale, "Development and Present Status of the Borax Industry", *American Potash and Chemical Corp.*, **1961**.
- [2] M. F. Hawthorne, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1993**, 32, 950.
- [3] H. C. Longuet-Higgins, H. Roberts, *Proc. R. Soc. A.*, **1954**, 224, 336.
- [4] R. E. Williams, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1976**, 18, 67.
- [5] (a) R. M. Adams, Nomenclature of inorganic boron compounds, *Pure Appl. Chem.*, **1972**, 30, 683. (b) I. R. Epstein and W. N. Limscomb, *Inorg. Chem.*, **1971**, 10, 1921. (c) R. W. Rudolph and W. R. Pretzer, *Inorg. Chem.*, **1972**, 11, 1974; (d) R. W. Rudolph, *Accts. Chem. Res.*, **1976**, 9, 446.
- [6] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, 18, 1-66.
- [7] W. N. Lipscomb, *The boranes and their relatives*, Nobel Lecture; **1976**.
- [8] E. L. Muetterties, *Boron Hydride Chemistry*, Academic Press: New York, **1975**.
- [9] (a) E. L. Muetterties, J. H. Balthis, Y. T. Chia, W. H. Knoth, and H. C. Miller, *Inorg. Chem.*, **1964**, 3, 444. (b) M. F. Hawthorne and R. L. Pilling, *Inorg. Syn.*, **1962**, 9, 16.
- [10] T. L. Heying and J. W. Ager, S. L. Clark, D. J. Mangold, H. L. Goldstein, M. Hillman, R. J. Polak, J. W. Szymanski, *Inorg. Chem.*, **1963**, 2, 1089.
- [11] G. A. Guter, G. W. Schaeffer, *J. Amer. Chem. Soc.* **1956**, 78, 3546.
- [12] S. Hermánek, H. Plotová and J. Plešek, *Collection Czechoslov. Chem. Comm.*, **1975**, 40, 3593.
- [13] J. S. Kasper, C. M. Lucht y D. Harker, *The cristal structure of decaborane, B<sub>10</sub>H<sub>14</sub>*, General Electric Company, **1950**.
- [14] (a) G. A. Guter and G. W. Shaeffer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1956**, 78, 3546. (b) M. F. Hawthorne, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, 80, 3480. (c) J. J. Miller, and M. F. Hawthorne, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 4501.
- [15] V. R. Brill, H. Dietrich and H. Dierks, "Die Verteilung der Bindungselektronen im Dekaboran-Molekül" (B<sub>10</sub>H<sub>14</sub>), Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, **1970**.
- [16] R. Brill, H. Dietrich, H. Dierks, *Acta Cryst. Sec. B* **1971**, 27, 2003.
- [17] M. F. Hawthorne, A. R. Pitochelli, R. D. Strahm, J. J. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 1825.
- [18] S. Hermánek, H. Plotová, *Collection Czechoslov. Chem. Comm.*, **1971**, 36, 1639.
- [19] (a) W. F. K. Wynne-Jones and H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, **1935**, 3, 492. (b) J. D. Kennedy, B. Stíbr, In Current Topics in the Chemistry of Boron, *The Royal Society of Chemistry*, **1994**. (c) J. Standström, *Dymanic NMR Spectroscopy*, Academic Pr. **1983**.
- [20] D. F. Shrover, M. A. Drezdson, *The manipulation of Air-Sensitive Compounds; Wiley-Interscience*, **1986**.

# ANEXOS

## Abreviaturas.

<i>RMN</i>	Resonancia Magnética Nuclear	<i>J</i>	Constante de acoplamiento
<i>s</i>	Singlete	<i>Me</i>	Metilo
<i>d</i>	Doblete	<i>Py</i>	Piridina
<i>t</i>	Triplete	<i>Dppe</i>	difenilfosfoetano
$\delta$	Desplazamiento química	<i>PS</i>	Proton Sponge
<i>PPh3</i>	Trifenilfosfina	<i>PSH</i> <sup>+</sup>	Proton Sponge protonado

## Reacciones complementarias.

Durante el periodo de trabajo en el laboratorio, se llevaron a cabo una serie de reacciones que no se han descrito en la memoria debido a la falta de espacio, y la necesidad de realizar más experimentos de caracterización.

Se llevaron a cabo una serie de reacciones con decaborano en agua. Se mezcló B<sub>10</sub>H<sub>14</sub> con Ag<sub>2</sub>O en D<sub>2</sub>O y se obtuvo una suspensión de color naranja. Se repitió esta reacción variando el tiempo de reacción y el volumen de disolvente. El sobrenadante se midió por espectroscopia de RMN y se obtuvieron los siguientes resultados:

**Datos de RMN.** <sup>11</sup>B (128.38 MHz, D<sub>2</sub>O, 298 K):  $\delta$  +19.4 (s, B(OH)<sub>3</sub>), -8.6 (2B, d, 1J (<sup>11</sup>B-<sup>1</sup>H) = 133.3 Hz, BH), -22.8 (2B, d, 1J (<sup>11</sup>B-<sup>1</sup>H) = 106 Hz, BH), -24.8 (2B, d, 1J (<sup>11</sup>B-<sup>1</sup>H) = 132.3 Hz, BH), -30.2 (1B, d, 1J (<sup>11</sup>B-<sup>1</sup>H) = 115.5 Hz, BH). <sup>1</sup>H-<sup>11</sup>B (400 MHz, D<sub>2</sub>O, 298 K):  $\delta$  +4.67 (s, B(OH)<sub>3</sub>), +2.15 (2H, s, BH), +1.48 (2H, s, BH), +1.08 (2H, s, BH), +0.23 (1H, s, BH), -1.40 (2H, s, BHB).

Se realizaron RMN selectivos de boro, con los cuales se pueden asignar cada boro con su protón adyacente y estos son los resultados que se obtuvieron:

**Datos de RMN.**  $\delta(^{11}\text{B})[\delta(^1\text{H})]$  (128.38 MHz, D<sub>2</sub>O, 298 K):  $\delta$  -8.6 [+2.15], -22.8 [+1.48, -1.40], -24.8 [+1.08, -1.40], -30.2 [+0.23]. Estos datos corresponden a un nuevo borano minoritario con respecto al ácido bórico. El nuevo borano encontrado no ha sido caracterizado ni estudiado con detalle.

También se llevaron a cabo reacciones con la sal sintetizada, **3**, a la cual se la hizo reaccionar junto AgBF<sub>4</sub> y ligandos fosfina, como dppe o PPh<sub>3</sub>, en tetrahidrofurano, THF.<sup>21</sup> Este tipo de reacciones proporcionaron un aceite marrón que fue observado sin detenimiento por RMN de <sup>1</sup>B, <sup>1</sup>H y <sup>31</sup>P. Los resultados obtenidos a groso modo eran: la aparición de un borano cuyas señales de <sup>11</sup>B eran muy semejantes al anión [B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>]<sup>-</sup> con alguna variación y como dato significativo se observó la aparición del doblete de la plata en el espectro de RMN de <sup>31</sup>P, que indica la unión entre el ligando fosfina y el catión plata. La falta de estudio no ha permitido averiguar la posible existencia de nuevo compuesto interesante.

<sup>21</sup>D. D. Ellis, J. C. Jeffery, P. A. Jelliss, J. A. Kautz y F. G. A. Stone, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2041.

*Energía de activación,  $\Delta G^\ddagger$ , para un sistema de población desigual, asimétrico,  $P_A \neq P_B$ .*<sup>19</sup>

$$\Delta G^\ddagger = 4.57 T_c \left( 10.62 + \log \frac{X}{2\pi(1 - \Delta P)} + \log \frac{T_c}{\delta\nu} \right) = 18.62 \text{ kcal/mol}$$

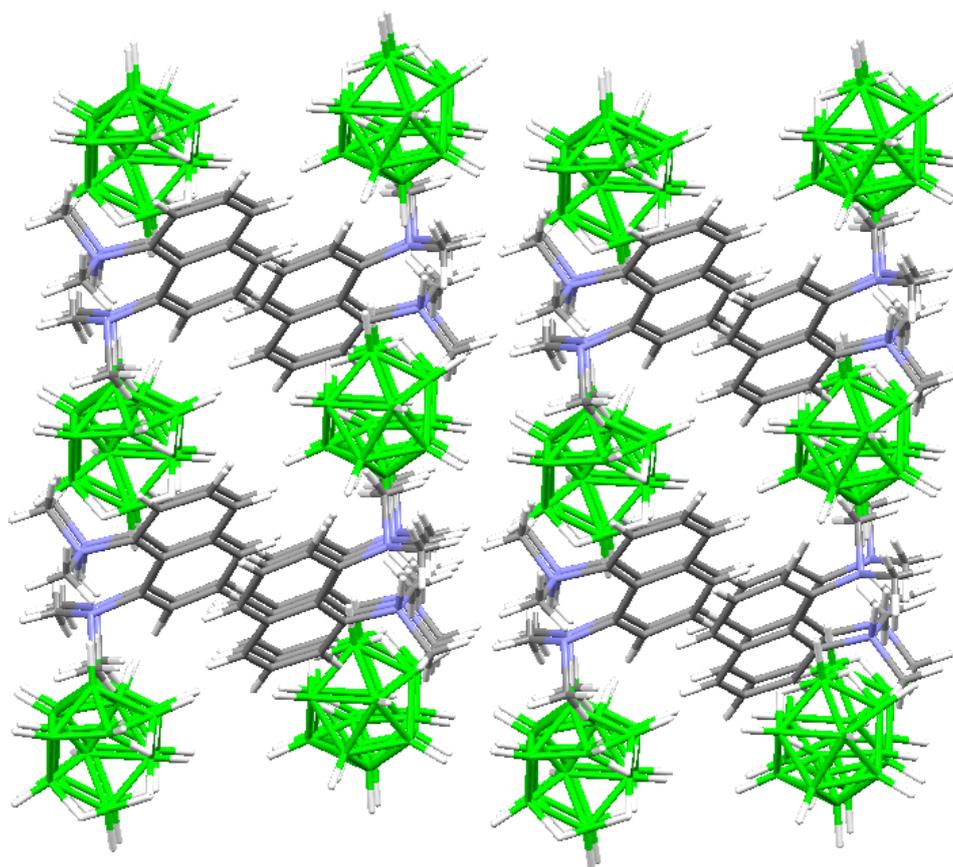
Siendo:

$\delta\nu$  = desplazamiento entre ambas señales = 0.827;  $T_c$  = temp. coalescencia = 315.98 K

$\Delta P$  = diferencia de las intensidades de ambos picos =  $P_A - P_B = \frac{2}{3} - \frac{1}{3} = 0.33$

$$\Delta P = \left( \frac{X^2 - 2}{3} \right)^{3/2} \frac{1}{X} \rightarrow X = 2.0823$$

*Figuras complementarias.*



**Figura 14** Empaquetamiento a lo largo del eje cristalográfico *b* de la sal 3.

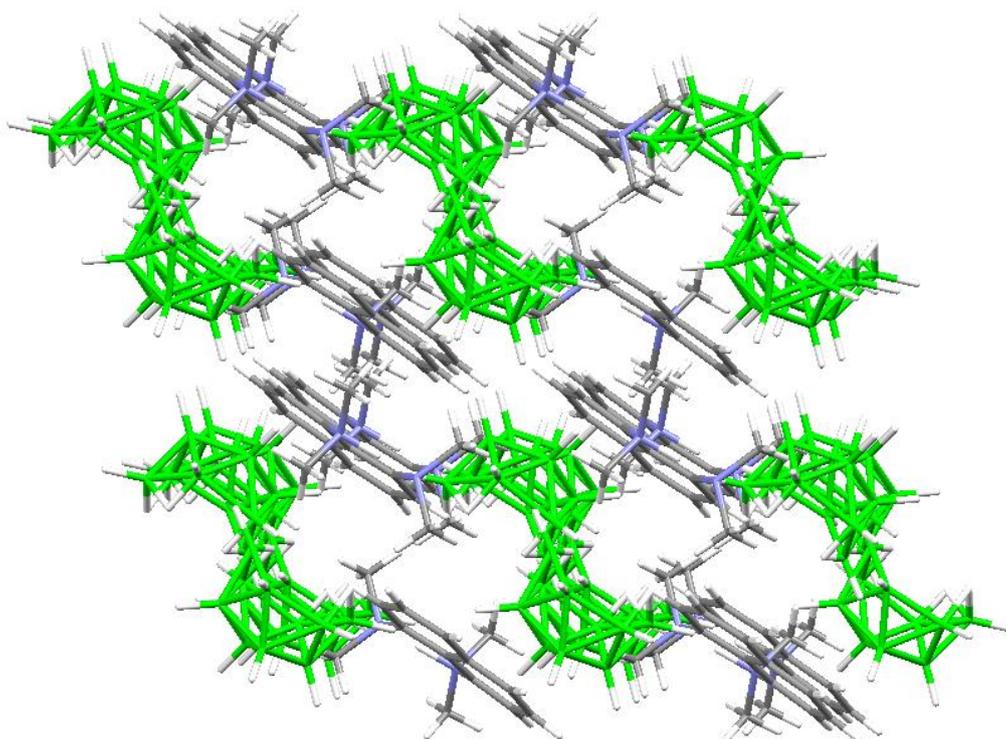


Figura 15 Empaquetamiento a lo largo del eje *c* de la sal 3.

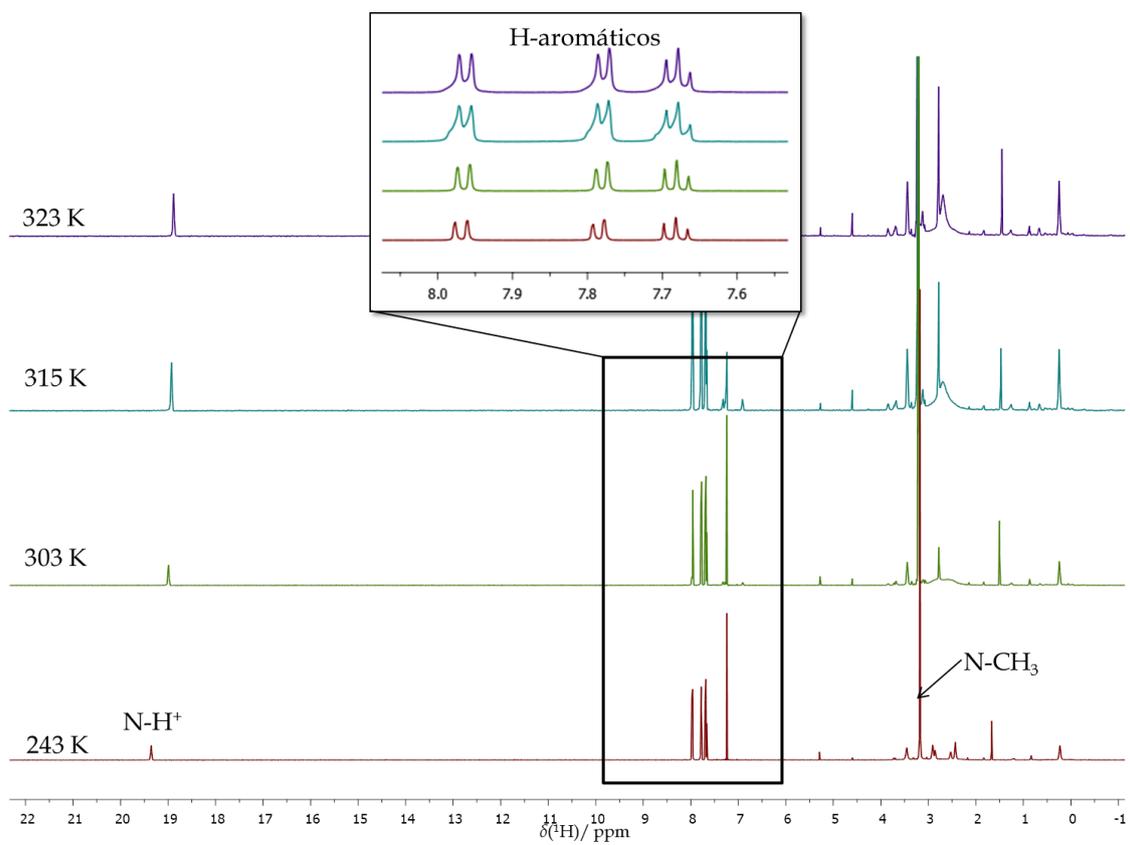


Figura 16 Espectro de RMN de  $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$  de 3  $\text{CDCl}_3$ , centrándose en la parte catiónica de la sal,  $[\text{PSH}]^+$ .

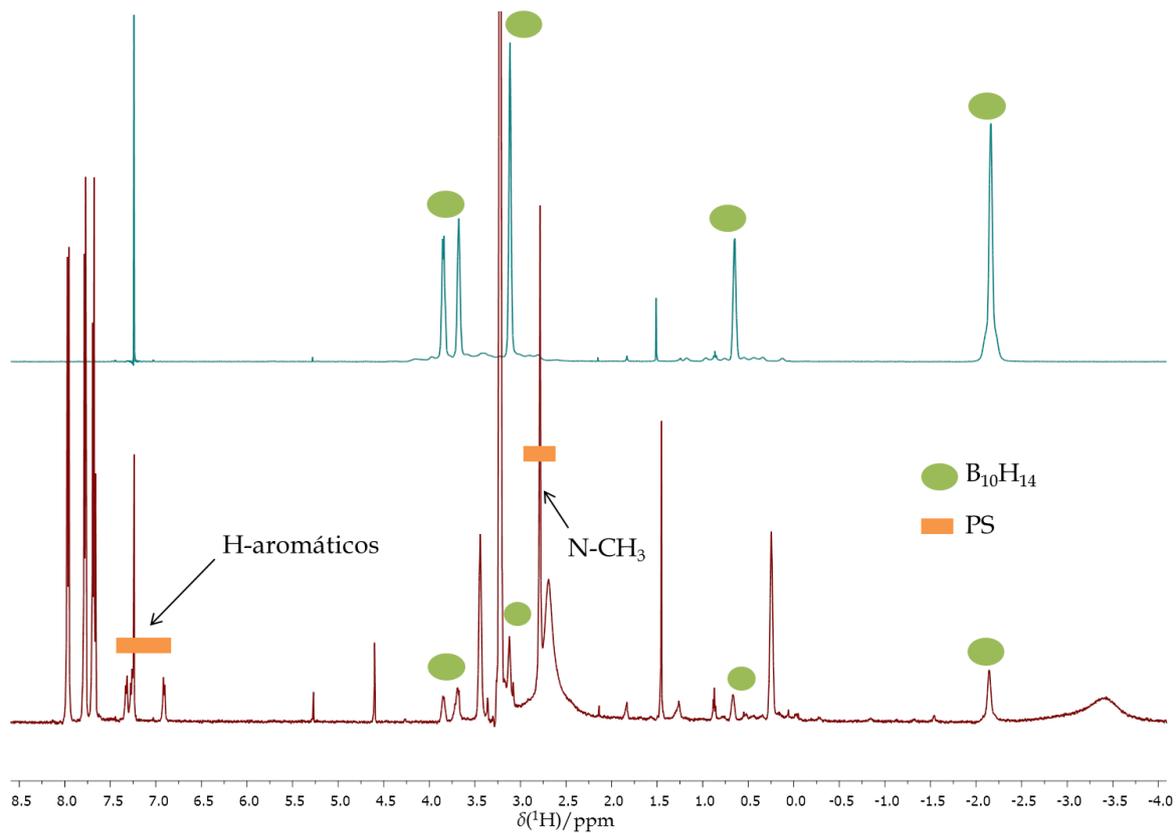


Figura 17 Espectro de RMN de  $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$  de **1** (arriba) frente a **3** (abajo) a 323 K en  $\text{CDCl}_3$ .

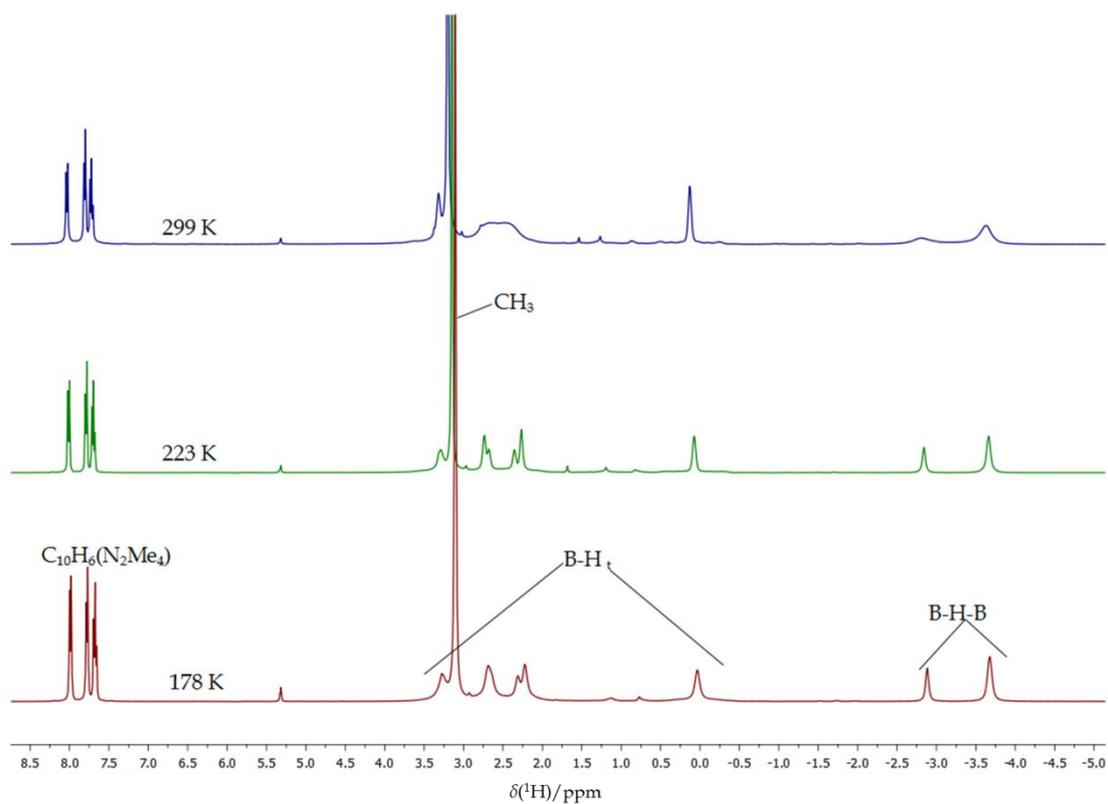
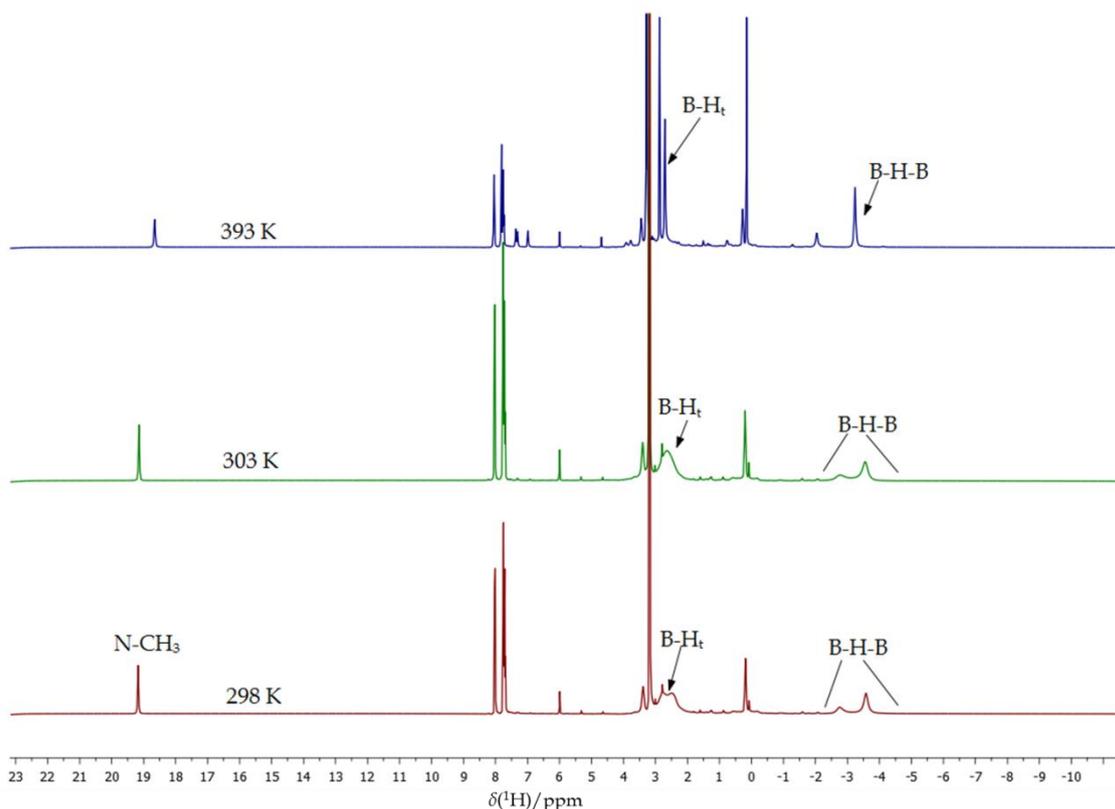


Figura 18 Espectro de RMN de  $\{^1\text{H}\}\{-^{11}\text{B}\}$  de la sal **3** en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , a temperaturas más bajas posibles.



**Figura 19** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$ - $\{^{11}\text{B}\}$  de la sal **3** en  $\text{CDCl}_3$ , a muy altas temperaturas.

**1. Coordenadas cartesianas de las estructuras optimizadas por cálculos DFT; y energías de las moléculas en Hartrees (entre paréntesis).**

**Tabla A1.**  $[\text{PSH}][\text{B}_{10}\text{H}_{13}]$  (-910,86817340): Configuración de menor energía en Figura 11.

Átomos	x	y	z
N	0.81999700	1.37673200	0.03500000
N	0.76594200	-1.27813900	0.13913500
H	0.49799100	-0.22345400	0.12754900
C	2.27041700	1.30532100	-0.04103300
C	2.91330900	0.02161300	0.00315600
C	2.24527400	-1.24218400	0.10055600
C	2.93827100	-2.43128600	0.14140800
H	2.40161300	-3.37179800	0.21003500
C	4.34920000	-2.44462300	0.08925900
H	4.87745200	-3.39162900	0.12404300
C	5.03737000	-1.25849800	-0.00854900
H	6.12257900	-1.25485100	-0.05271900
C	4.35376300	-0.01394000	-0.05556800
C	5.08561600	1.19874900	-0.16117100
H	6.16967600	1.14874600	-0.20380600
C	4.43783500	2.41046400	-0.20939600
H	5.00144400	3.33440800	-0.29237600

C	3.02784000	2.45526100	-0.14775200
H	2.52631200	3.41724200	-0.18241300
C	0.19950700	1.93555400	-1.18993300
H	0.56383400	1.39280400	-2.06552500
H	0.88328400	1.81310800	-1.12295200
H	0.43301600	3.00186200	-1.31695000
C	0.34244600	2.08638700	1.24479700
H	0.74198000	1.97782500	1.30885800
H	0.59419700	3.15566400	1.21854700
H	0.79915600	1.64316000	2.13352700
C	0.16514500	-1.91312900	-1.08486800
H	0.43293500	-2.97049300	-1.11090500
H	0.56264300	-1.40868600	-1.96575400
H	0.91774500	-1.79701500	-1.03437800
C	0.21686000	-1.88648100	1.39753200
H	0.86884000	-1.79580300	1.36891600
H	0.62668400	-1.34652000	2.25176500
H	0.50377700	-2.93742800	1.45061600
B	2.81581700	-0.05688700	0.21097900
H	1.66018100	0.11047300	0.48140300
B	3.34822300	-0.51839300	-1.39540100
H	2.57335200	-0.59552300	-2.30568800
B	3.79726000	1.08116000	-0.76496400
H	3.40614500	2.04838200	-1.34755000
B	3.88724100	1.13312900	1.02678300
H	3.38533400	2.02301300	1.64359400
B	3.48433300	-1.64650500	0.00459500
H	2.75701300	-2.59050400	0.17778000
B	4.68310300	-1.63845600	-1.15105300
H	5.10965200	-2.52304100	-1.82826600
B	5.00515600	0.06748000	-1.58538400
H	5.58378400	0.40734900	-2.56756600
H	5.72346300	-0.81390800	-0.96250400
B	5.33045800	1.32594900	0.01547100
H	5.97788300	2.30954200	-0.14474700
H	6.18213300	0.44932200	0.53941300
B	5.36061100	0.45388700	1.57810600
H	5.97845900	0.75704700	2.54575000
B	3.92405500	-0.62660600	1.49579500
H	3.54287100	-1.02122700	2.55661100
H	5.23860400	-0.85125800	1.50147800

**Tabla A2.** [PSH][B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>] (-910,85869191): 5.9 kcal/mol por encima de la configuración de menor energía, Figura 11.

Átomos	x	y	z
N	0.83956200	-1.38927000	-0.01724600
N	0.74932000	1.25835800	0.10310000
H	0.49828900	0.19764300	0.06320600

C	2.28983300	-1.29975600	-0.07490200
C	2.91538200	-0.00845300	-0.00753800
C	2.22895100	1.24523500	0.09101200
C	2.90446300	2.44294200	0.16023700
H	2.35349700	3.37492500	0.23262000
C	4.31588100	2.47529400	0.13309200
H	4.83093400	3.42849200	0.18967000
C	5.02147000	1.29965900	0.03136700
H	6.10720400	1.31114200	0.00509000
C	4.35575500	0.04661600	-0.04215700
C	5.10477500	-1.15531700	-0.15075100
H	6.18862600	-1.09113000	-0.17599000
C	4.47351500	-2.37460400	-0.22306400
H	5.05039800	-3.29016000	-0.30766200
C	3.06340800	-2.43870400	-0.18242600
H	2.57518200	-3.40681800	-0.23291600
C	0.23988100	-1.99303500	-1.23044600
H	0.60698100	-1.47254800	-2.11839300
H	-0.84482600	-1.88133600	-1.17591700
H	0.48577600	-3.05998200	-1.32249400
C	0.35525400	-2.06623800	1.20948200
H	-0.73107700	-1.96766100	1.25906100
H	0.62027000	-3.13255000	1.21804900
H	0.79808700	-1.59134300	2.08881600
C	0.16141200	1.91102200	-1.11612600
H	0.40927500	2.97351800	-1.11411500
H	0.58312500	1.43417700	-2.00135200
H	-0.91920200	1.77305200	-1.08813400
C	0.16802500	1.82531700	1.36716200
H	-0.91053700	1.66920400	1.34651400
H	0.60998800	1.30315400	2.21625100
H	0.39570800	2.89050600	1.42797900
B	-2.80739100	0.02658400	0.11181300
H	-1.62103900	-0.11769400	0.13621600
B	-3.52508700	0.43532600	-1.45063700
H	-2.78620400	0.51835700	-2.38913200
B	-3.94338700	-1.12995600	-0.72008700
H	-3.63676300	-2.12150500	-1.31383700
B	-3.75206700	-1.13241900	1.04885600
H	-3.15280200	-1.99774800	1.61649300
B	-3.57816300	1.62823200	-0.09157800
H	-2.88450100	2.59894100	0.02108100
B	-4.82507800	1.55547700	-1.27887900
H	-5.24250800	2.42754900	-1.97254800
B	-5.18115500	-0.13065700	-1.50926000
H	-5.87414700	-0.56711700	-2.37012400
H	-5.85329100	0.82775000	-0.88223100
B	-5.35032800	-1.29681500	0.35020200
H	-6.11291800	-2.20093000	0.23690800

H	-6.00874500	-0.26016400	0.85102300
B	-5.10533200	-0.38140500	1.80888700
H	-5.68420800	-0.58274800	2.82838000
B	-3.71957800	0.60990200	1.53587400
H	-3.09379400	1.07944600	2.44129100
H	-4.52914700	1.46875500	0.86962100

Tabla A3. [PSH][B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>] (-910,86665200): 0.9 kcal/mol por encima de la configuración de menor energía, Figura 11.

Átomos	x	y	z
N	-0.92823200	-1.33984300	-0.05304200
N	-0.86911900	1.29999300	0.05775000
H	-0.60798600	0.23520600	0.01403600
C	-2.38046500	-1.27283900	-0.07093700
C	-3.02142400	0.01161400	-0.02025500
C	-2.34800800	1.27443400	0.04430900
C	-3.03600700	2.46601600	0.09311600
H	-2.49455000	3.40512200	0.14238200
C	-4.44802900	2.48213700	0.07919700
H	-4.97339000	3.43060600	0.11818500
C	-5.14141200	1.29646700	0.01616000
H	-6.22746100	1.29537500	0.00421300
C	-4.46251900	0.04929700	-0.03444000
C	-5.19823600	-1.16394700	-0.09900100
H	-6.28307100	-1.11363600	-0.10854700
C	-4.55284400	-2.37709900	-0.14817800
H	-5.11976200	-3.30143100	-0.19757600
C	-3.14144300	-2.42348600	-0.13347700
H	-2.64180000	-3.38632000	-0.17087200
C	-0.39212400	-2.01463800	1.15367100
H	-0.81392900	-1.55190600	2.04961600
H	0.69334100	-1.89632800	1.16649700
H	-0.63773400	-3.08542000	1.16446300
C	-0.35524800	-1.92723500	-1.28777300
H	0.72965200	-1.80562100	-1.25947100
H	-0.59560100	-2.99522000	-1.38166100
H	-0.75280000	-1.40329300	-2.16090900
C	-0.29535200	1.85957100	1.32815100
H	-0.52082300	2.92565100	1.39146700
H	-0.74664700	1.33709900	2.17219200
H	0.78266400	1.68837100	1.31397800
C	-0.28048300	1.96800400	-1.15061600
H	0.79847000	1.81140700	-1.12888900
H	-0.70737900	1.51128600	-2.04410500
H	-0.51792600	3.03305100	-1.13166600
B	3.66525600	-0.97967700	-0.74348200
H	3.18458100	-1.80282700	-1.46638500

B	3.61232100	-1.11433800	1.01091500
H	3.17513900	-2.09469500	1.53751100
B	5.18860300	-1.16214000	0.19483900
H	5.85477200	-2.14390000	0.30549900
B	5.19946600	-0.27242400	-1.36476500
H	5.68975800	-0.74310200	-2.34135100
B	2.67069500	0.14077400	0.14132200
H	1.48918700	0.02931900	-0.04308900
B	3.32168500	0.50641800	1.62919500
H	2.80147200	0.87262300	2.64417600
B	4.96830200	-0.17782600	1.66041100
H	5.59350800	-0.33368500	2.66038400
H	4.53598200	1.05531200	1.63779300
B	6.13889500	0.28666300	0.03798100
H	7.32019700	0.29401900	0.16594400
H	5.79057100	1.56768400	0.14271300
B	5.34107200	1.41694200	-1.09264200
H	5.87197500	2.22261100	-1.78573600
B	3.68718900	0.73307900	-1.28828100
H	3.10934000	1.11582500	-2.26374500
H	4.15585200	1.84864000	-0.72703000

**2.Coordenadas cartesianas de los estados de transición correspondientes a los procesos fluxionales de los átomos de hidrógeno puente. Energías en Hartrees (entre paréntesis).**

**Tabla A4. [PSH][B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>] (-910.85631950): TS: 7.4 kcal/mol, Figura 12.**

Átomos	x	y	z
N	-0.83647000	1.39269100	0.01849100
N	-0.74630900	-1.25934500	0.10234100
H	-0.49339600	-0.19994400	0.09159900
C	-2.28618300	1.30263500	-0.05123400
C	-2.91187600	0.01067800	0.00040000
C	-2.22612800	-1.24406100	0.08982100
C	-2.90237700	-2.44215300	0.14424600
H	-2.35210900	-3.37511400	0.20800300
C	-4.31363700	-2.47400300	0.11193600
H	-4.82896300	-3.42764200	0.15765700
C	-5.01856000	-1.29737300	0.01808600
H	-6.10417700	-1.30830200	-0.01278100
C	-4.35216000	-0.04397900	-0.04169800
C	-5.10072800	1.15876800	-0.14390300
H	-6.18443800	1.09466200	-0.17489100
C	-4.46922100	2.37859300	-0.20346300
H	-5.04571500	3.29475000	-0.28410900
C	-3.05939300	2.44229900	-0.15430200
H	-2.57098100	3.41081900	-0.19422700
C	-0.22667200	1.98785200	-1.19432800

H	-0.59063300	1.46466400	-2.08185800
H	0.85724200	1.87131100	-1.13419900
H	-0.46828800	3.05527000	-1.29302900
C	-0.36382100	2.07903200	1.24394200
H	0.72189000	1.98063200	1.30384000
H	-0.62831800	3.14553000	1.24252000
H	-0.81385600	1.61030500	2.12292400
C	-0.16133600	-1.87573900	-1.13797500
H	-0.41321700	-2.93692400	-1.16737500
H	-0.58367600	-1.37073100	-2.00699700
H	0.92029800	-1.74351200	-1.10714100
C	-0.16555400	-1.86685900	1.34733700
H	0.91498400	-1.72777300	1.32172800
H	-0.59400300	-1.35984800	2.21245600
H	-0.40799600	-2.92978400	1.38271400
B	2.81321400	-0.01660200	0.16761600
H	1.63855600	0.15653100	0.31353200
B	3.42000700	-0.31269900	-1.45546900
H	2.64226400	-0.27495000	-2.36656500
B	3.91888000	1.17942400	-0.63615200
H	3.60513000	2.22451600	-1.12436300
B	3.85807000	1.05858800	1.14733500
H	3.33226700	1.89595400	1.81677200
B	3.52876800	-1.60704800	-0.17572400
H	2.81398800	-2.56623200	-0.07140100
B	4.70337800	-1.49544300	-1.38052700
H	5.06142800	-2.30830500	-2.17561800
B	5.08568500	0.20972500	-1.56126800
H	5.72400000	0.68991300	-2.44155800
H	5.77117100	-0.79069200	-1.04311800
B	5.40004000	1.22804300	0.32203300
H	6.18059800	2.12165200	0.26193400
H	6.07561800	0.16134900	0.72051800
B	5.22169000	0.21411600	1.73349600
H	5.86640100	0.24737700	2.73018600
B	3.74646800	-0.69617500	1.50520300
H	3.20149600	-1.18853100	2.44706700
H	4.69674500	-1.35417000	0.99406800

Tabla A5. [PSH][B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>] (-910.83811096): TS: 18.9 kcal/mol, Figura 13.

Átomos	x	y	z
N	0.81288800	-1.36610900	0.02719200
N	0.77377100	1.28233300	0.13679600
H	0.50550400	0.22424200	0.11957600
C	2.26393100	-1.30245300	-0.05827700
C	2.91430700	-0.02310400	-0.00065200
C	2.25293100	1.24285200	0.10889700

C	2.95091600	2.42825100	0.16530900
H	2.41849300	3.37059400	0.24217600
C	4.36212100	2.43471000	0.11665600
H	4.89526600	3.37840800	0.16393400
C	5.04430600	1.24628700	0.00459900
H	6.12950200	1.23794200	-0.03883400
C	4.35469500	0.00566900	-0.05875600
C	5.07956000	-1.20965100	-0.18061800
H	6.16387100	-1.16545400	-0.22287100
C	4.42469000	-2.41686000	-0.24503100
H	4.98303800	-3.34271000	-0.34087800
C	3.01445500	-2.45512500	-0.18134900
H	2.50798800	-3.41410800	-0.22597100
C	0.17806100	-1.92652000	-1.19015100
H	0.53572200	-1.38785900	-2.07095000
H	-0.90383100	-1.80136200	-1.11228700
H	0.40557900	-2.99394500	-1.31614900
C	0.34243700	-2.06923300	1.24422600
H	-0.74164200	-1.96069900	1.31405300
H	0.59412600	-3.13839300	1.22120900
H	0.80531800	-1.62180700	2.12765000
C	0.18675300	1.92223100	-1.09064300
H	0.43198400	2.98539600	-1.09721300
H	0.61301100	1.43902800	-1.97011300
H	-0.89386000	1.78017300	-1.06952200
C	0.21586300	1.88656500	1.39252800
H	-0.86886600	1.78512000	1.36315400
H	0.62705100	1.35070100	2.24861600
H	0.49308400	2.94015300	1.44658700
B	-2.84560100	0.04719700	0.21836800
H	-1.68035700	-0.09261000	0.46510100
B	-3.39665200	0.57718800	-1.37053400
H	-2.62194000	0.72971100	-2.27065200
B	-3.84496900	-1.05470700	-0.84277100
H	-3.44779600	-2.03055500	-1.41024100
B	-3.87828000	-1.22114800	0.96332500
H	-3.37429700	-2.16874100	1.48386200
B	-3.50053900	1.65858600	0.00337400
H	-2.86443500	2.62359300	0.31902400
B	-4.74797300	1.64745300	-1.20299100
H	-5.02753100	2.58832800	-1.88333900
B	-5.03625800	-0.00825400	-1.61210800
H	-5.63894400	-0.39014300	-2.56536900
H	-5.40861300	1.42036600	-0.21875300
B	-5.36747300	-1.27099800	-0.00905700
H	-6.08348200	-2.20389000	-0.18105300
H	-6.10399100	-0.33171000	0.51182000
B	-5.30662200	-0.52613100	1.59487400
H	-5.99099100	-0.78872500	2.52798200

B	-3.81401900	0.43240700	1.62287100
H	-3.34096200	0.75328000	2.66922300
H	-5.04283900	0.82243600	1.63511900