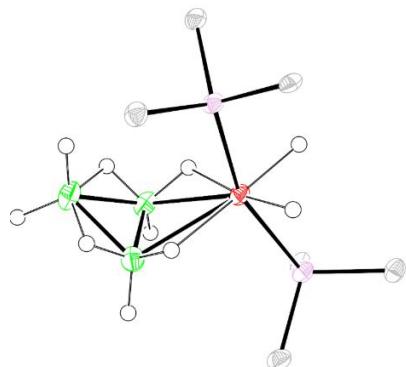


DISEÑO DE PLATAFORMAS MOLECULARES MULTIFUNCIONALES

COMPUESTOS DE ANIÓN B_3H_8^-

TRABAJO FIN DE GRADO



Autora: Fatou Diaw

Directores: Ramón Macías Maza y Pablo Sanz Miguel

Universidad de Zaragoza

Departamento de Química Inorgánica

2020

Índice

Resumen	3
Abstract	4
Introducción	5
1. Boranos	5
2. Aniones borano y sales	7
3. Metalaboranos	10
Objetivos	12
Discusión y resultados	13
1. Octahidrotriborato de tetrabutilamonio	13
1.1. Síntesis de $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})[\text{B}_3\text{H}_8]$	13
2. Rodatetraaborano	14
2.1. Síntesis de $[\text{Rh}(\eta^2\text{-B}_3\text{H}_8)(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2]$	14
2.2. Estudio cristalográfico por rayos-X	15
2.3. Caracterización por RMN y comportamiento fluxional	18
Parte experimental	25
Conclusiones	29
Bibliografía	30
Anexos	31

Resumen

El boro es un elemento que forma compuestos químicos que presentan enlaces de tres centros y dos electrones, de tipo B-H-B o B-B-B como, por ejemplo, el anión octahidrotriborato, $B_3H_8^-$.

El anión octahidrotriborato es un compuesto muy importante en la química del boro, ya que es un intermediario de reacción en la síntesis de boranos superiores y de diversos complejos de metales de transición. También cabe destacar que este anión, en disolución, es fluxional, ya que todos los átomos de hidrógeno, presentes en la molécula, se intercambian en el tiempo de escala de los experimentos de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de 1H ; el mecanismo de intercambio que se ha propuesto en la bibliografía consiste en una *pseudorrotación* del grupo BH_2 .

Una de las formas más estables en las que se puede encontrar el anión es como CsB_3H_8 o $((n-C_4H_9)_4N)[B_3H_8]$. Estas sales se pueden utilizar para sintetizar metalaboranos de $B_3H_8^-$, que son complejos de metal en donde el anión triborato funciona como ligando. Una síntesis interesante de este tipo es la que ha permitido obtener la molécula de rodatetraborano, $[Rh(\eta^2-B_3H_8)(H)_2(PPh_3)_2]$.

El rodatetraborano es un complejo de Rh(III) en donde el $B_3H_8^-$, actúa como un ligando quelato bidentado. Este metalaborano, en disolución, también presenta comportamientos fluxionales, que han sido estudiados y caracterizados por RMN. A temperaturas superiores a los 290 K, se produce la apertura de los enlaces B-H-B y la migración de los átomos de H terminales de manera sincronizada.

Abstract

Boron is an element that forms chemical compounds which have 3-centre 2-electron bonds, B-H-B or B-B-B, such as, the octahydrotriborate anion, B_3H_8^- .

The octahydrotriborate anion is very important in boron chemistry because is an essential intermediate in the synthesis of higher boranes and many transition-metal complexes. In solution, this anion is fluxional, a rapid proton exchange takes place through a *pseudorotation* process.

CsB_3H_8 and $((\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})[\text{B}_3\text{H}_8]$, are among the most stable salts of the B_3H_8^- anion. These salts can be used to synthesize triborate metallaboranes, which are metal complexes where the anion B_3H_8^- acts as a ligand. The rodatetraborane, $[\text{Rh}(\eta^2\text{-B}_3\text{H}_8)(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2]$, has been prepared *via* this method.

The rodatetraborane is a Rh (III) complex where the B_3H_8^- anion acts as a bidentate chelating ligand. This metallaborane, in solution, exhibits a fluxional behaviour which has been studied and characterized by NMR. At 290K, the B-H-B bonds are broken initiating an internal rotation of some of the hydrogen atoms, leading to the intramolecular proton exchange that renders in the molecule.

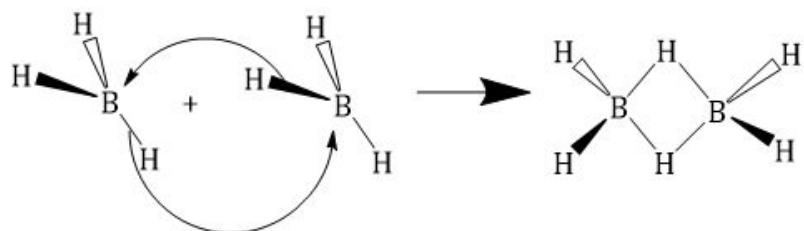
Introducción

El boro es un elemento del grupo 13 de la tabla periódica; está considerado como un metaloide y presenta características semiconductoras. Existen dos isótopos naturales de este elemento, ^{10}B y ^{11}B , con una abundancia de 19,6% y 80,4%, respectivamente. En la naturaleza, el boro se encuentra mayoritariamente en forma de óxidos como, por ejemplo, el bórax $[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$, también constituye uno de los principales elementos del mineral turmalina (aluminosilicato con 10% de boro)¹.

La configuración electrónica del boro es: $[\text{He}]2\text{s}^22\text{p}^1$, tiene tres electrones en su capa de valencia y forma compuestos con enlaces covalentes, que son deficientes en electrones ya que no completan el octeto; es por esta razón, que los compuestos del boro se comportan mayoritariamente como ácidos de Lewis y presentan la capacidad de formar enlaces de tres centros y dos electrones, $\text{B}-\text{H}-\text{B}$ y $\text{B}-\text{B}-\text{B}$ ², mediante este tipo de enlaces los compuestos de boro completan sus orbitales moleculares.

1. Boranos

Los boranos son compuestos formados por boro e hidrógeno, su fórmula genérica es B_nH_m . El borano más simple es el BH_3 , que tiende a dimerizarse fácilmente para formar el diborano, B_2H_6 , (esquema 1) debido a su deficiencia electrónica.



Esquema 1. Dimerización del BH_3

Los boranos presentan diferentes estructuras, según los átomos que contienen. Los poliedros en los que se basan las estructuras de los boranos son: *closo*- B_nH_{n+2} , *nido*- B_nH_{n+4} y *arachno*- B_nH_{n+6} ³.

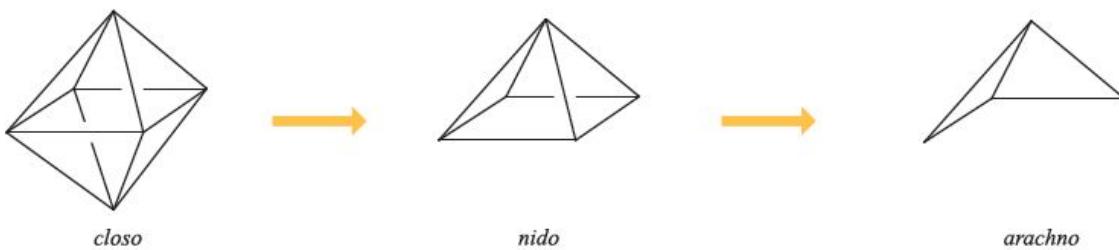


Figura 1. Estructuras poliédricas típicas de los boranos.

Los compuestos poliédricos de boro están formados por caras triangulares y se conocen como deltaedros (figura 1). Según las reglas de Wade ⁴, los compuestos *closo* son cerrados, con los átomos de boro e hidrógeno ocupando todos los vértices del deltaedro. Los clusters tipo *nido* forman estructuras abiertas, porque uno de sus vértices no está ocupado respecto al cluster *closo* correspondiente, mientras que los poliedros *arachno* presentan dos vértices sin ocupar.

El diborano, B_2H_6 , y el decaborano, $B_{10}H_{14}$, son dos de los boranos más importantes en la química del boro.

El diborano es un gas incoloro que presenta dos enlaces B-H-B (tres centros y 2 electrones). Este tipo de unión da lugar a una estructura formada por dos hidrógenos puente unidos a cada uno de los boro, mientras que el resto son hidrógenos terminales (figura 2).

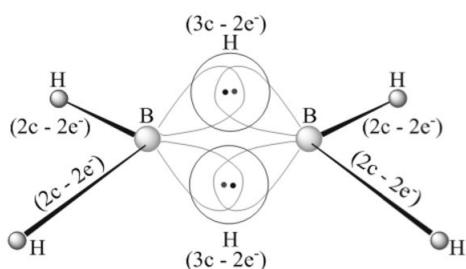
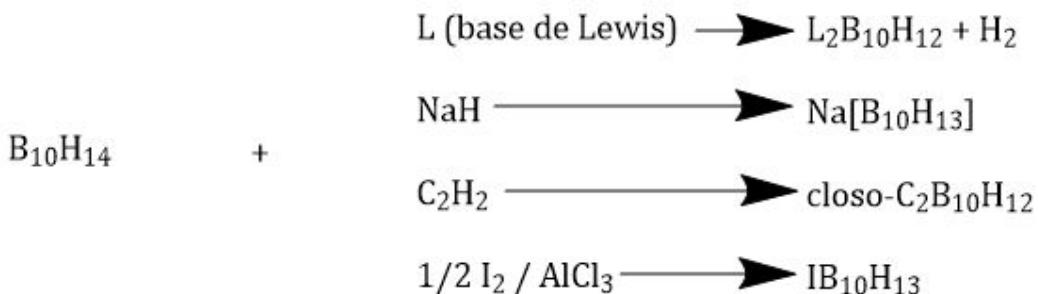


Figura 2. Estructura del B_2H_6 . Se muestran los diferentes tipos de enlace y se destaca el enlace de 3 centros y dos electrones (un electrón procedente del boro y otro es del hidrógeno).

El B_2H_6 es estable a 25°C, pero es inflamable al aire y reacciona fácilmente con el agua. Se comporta como ácido de Lewis. Con la pirólisis de este compuesto se pueden formar boranos superiores como el decaborano, $B_{10}H_{14}$.⁵

El decaborano es un borano superior con estructura tipo *nido*, presenta 4 enlaces B-H-B y está formado por diez boro que ocupan los vértices, donde cada uno de ellos está unido a un hidrógeno terminal. Se trata de un sólido cristalino, estable a temperatura ambiente. El $B_{10}H_{14}$ es un compuesto reactivo⁶, en el esquema 2, se muestran varias de sus reacciones representativas. Entre ellas, se puede destacar, su reactividad con bases fuertes, como NaH o LiH, que provocan su desprotonación, dando lugar a su base conjugada, $B_{10}H_{13}^-$. En presencia de bases de Lewis (L), como, por ejemplo, la piridina, se produce la pérdida de una molécula de H_2 , formándose el *bis*-aducto $L_2B_{10}H_{12}$. En ambos casos, los átomos de hidrógeno que se pierden son los puentes, B-H-B.



Esquema 2. Reacciones representativas del $B_{10}H_{14}$.

2. Aniones boranos y sales

Los aniones borano, $B_nH_n^{2-}$, se obtienen principalmente a través de la disociación ácida de los boranos neutros. Estos aniones pueden presentar estructuras *nido* o *closo*. *Closo*- $B_{10}H_{10}^{2-}$ y *closo*- $B_{12}H_{12}^{2-}$ han sido los más estudiados a lo largo de los años debido a su estabilidad⁷.

A lo largo de las últimas décadas, se han estado investigando métodos de síntesis del anión octahidrotriborato, $B_3H_8^-$. Este anión es muy importante en la química del boro, ya que es un intermedio de reacción en la síntesis de boranos superiores como el mencionado arriba, *closo*- $B_{12}H_{12}^{2-}$, así como diversos complejos de metales de transición⁸.

Muchas sales de este anión se han preparado utilizando B_2H_6 , pero debido a la toxicidad e inflamabilidad espontánea del diborano, se han estado estudiando nuevos métodos de síntesis. Entre los diversos métodos, cabe destacar la reacción de $Na[BH_4]$ con I_2 (esquema 6); sin embargo, la presencia de aniones yoduro interfieren en la obtención del producto de interés. Actualmente, se ha sustituido el I_2 por otros oxidantes como los halogenuros de metal, para evitar los problemas que surgen con el yodo.

Peters y Nordman ¹⁰, determinaron la estructura cristalina del $[(H_3N)_2BH_2^+][B_3H_8^-]$, en donde se muestra que el anión $B_3H_8^-$ está compuesto de un triángulo de átomos de boro con dos hidrógenos puente y 6 hidrógenos terminales, esta estructura se puede apreciar en la figura 3.

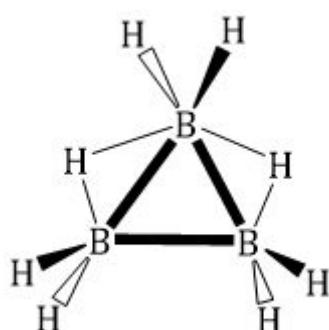


Figura 3. Esquema del anión $B_3H_8^-$ en la estructura cristalina de Peters y Nordman¹⁰.

La estructura en el estado sólido demuestra que la molécula presenta dos tipos de átomos de boro y tres tipos de átomos de hidrógeno. Sin embargo, los espectros de RMN del ^{11}B y ^1H de este anión muestran que los tres átomos de boro son equivalentes en disolución, y que los 8 átomos de hidrógeno también son equivalentes. Existe una aparente contradicción entre la estructura en el estado sólido y el comportamiento espectroscópico.

Se estudió el espectro del protón a bajas temperaturas, donde se observó un pico agudo, debido al desacoplamiento térmico de los espines nucleares. Todo esto indica que se produce un rápido intercambio de protones, que requiere menos de 6 kcal/mol ¹⁰, es decir, que el anión presenta un comportamiento fluxional.

Con el fin de analizar el comportamiento fluxional del anión octahidrotriborato, $B_3H_8^-$, se realizaron cálculos teóricos que dieron como

resultado que la estructura más estable, en disolución, para este compuesto es aquella que presenta una unidad BH_3 y dos unidades BH_2 unidas simétricamente por un átomo de hidrógeno puente (figura 4).

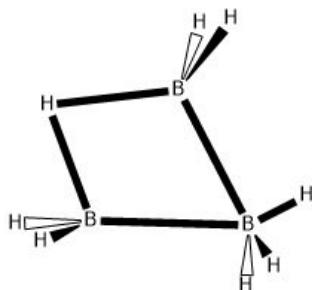
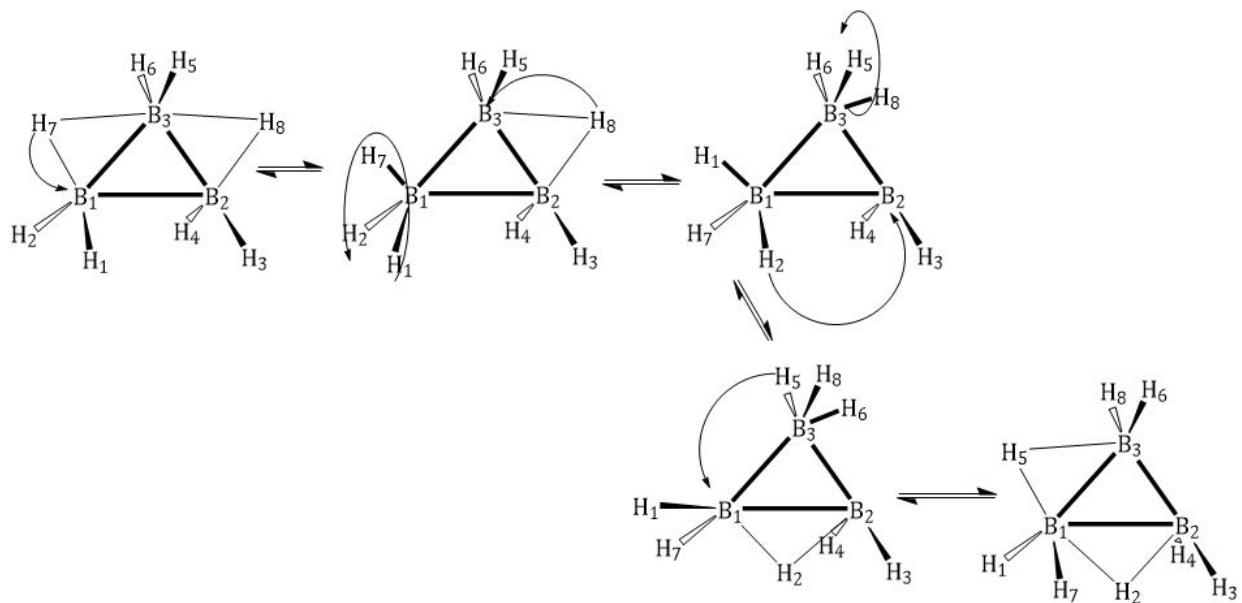


Figura 4. Estructura más estable del B_3H_8^- , calculada mediante *Nonempirical Molecular Orbital* (NEMO)¹⁰.

El mecanismo de intercambio que se propuso, en base a los estudios teóricos y a los datos experimentales de RMN, consiste en una serie de rotaciones internas de las unidades de BH_3 , a través del intercambio de los protones puente con los terminales. Este mecanismo, recibe el nombre de *pseudorrotación* (esquema 4).



Esquema 4. Mecanismo de *pseudorrotación* del anión B_3H_8^- .

La *pseudorrotación* se produce mediante dos procesos: permutación y rotación pivotante. El proceso de permutación produce el cambio de la posición del grupo BH_3 alrededor del anillo triangular; mientras que la rotación pivotante cambia el protón puente por los terminales.

La sal CsB_3H_8 es uno de los compuestos de este anión que ha sido estudiado mediante difracción de rayos-X por varios investigadores ¹¹. La estructura cristalina de esta sal pertenece al sistema ortorrómbico, donde el anión B_3H_8^- , triangular, tiene una simetría C_s , que como se ha indicado anteriormente, está formado por dos átomos de hidrógeno puente y tres grupos BH_2 . Se observa que el enlace B-H (1,79 Å) es más largo que el B-H-B (1,85 Å) ¹¹ y que la sal presenta un comportamiento fluxional característico del anión.

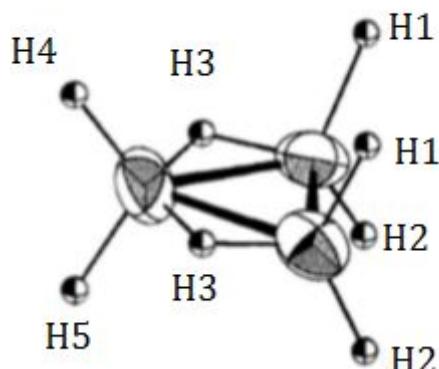


Figura 5. Dibujo de tipo ORTEP de la estructura del anión B_3H_8^- en la sal de CsB_3H_8 .

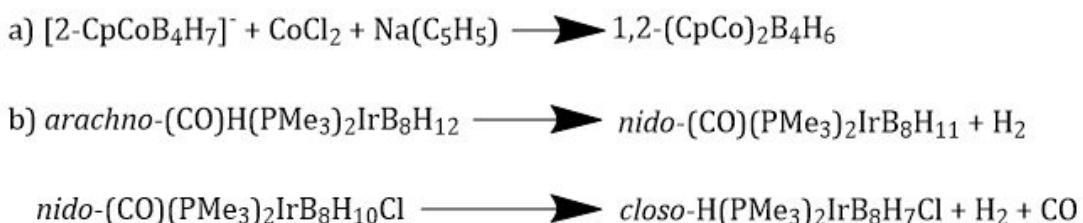
3. Metalaboranos

Los metalaboranos se pueden definir como complejos de metal con grupos borano funcionando como ligandos. El metal generalmente suele ser de transición, como por ejemplo, Rh, Ru, Co, Ir u Os entre otros. Sin embargo, los metalaboranos de los primeros metales de transición (Sc, Ti, V, etc) son prácticamente inexistentes ¹².

En muchos casos, la coordinación de uno o varios metales a clusters de boro, no suele afectar a las estructuras de estos ligandos poliédricos, porque son los hidrógenos terminales los que interactúan con el metal ¹³. Este es el caso del

$[\text{Ir}(\eta^2\text{-B}_3\text{H}_8)(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2]$ ¹⁴, donde dos de los átomos de H terminales del B_3H_8^- , funcionan como átomos de H puente entre los átomos de boro y el Ir.

Los metalaboranos sufren reacciones de desprotonación en las que se pierden los H de los grupos B-H-M¹³. Los aniones que se forman se pueden utilizar para la incorporación de nuevos metales. También pueden sufrir reacciones redox que provocan la reorganización de la estructura de los metalaboranos (esquema 5).



Esquema 5. (a) Reacciones de expansión y (b) de reorganización del metalaborano.

Objetivos

La finalidad de este trabajo, es la síntesis, caracterización, estudio estructural y espectroscópico de compuestos del anión $B_3H_8^-$ con elementos de la serie de transición.

La investigación comenzó con la síntesis de una sal, $((n-C_4H_9)_4N)[B_3H_8]$, que se utilizará posteriormente para la obtención del metalaborano $[Rh(\eta^2-B_3H_8)(H)_2(PPh_3)_2]$, el cual ha sido estudiado detalladamente en este trabajo.

Se hizo un estudio de espectroscopía RMN a bajas temperaturas para determinar el carácter fluxional de la molécula y se caracterizó el compuesto por difracción de rayos X para determinar la estructura del compuesto.

Los datos obtenidos experimentalmente han permitido establecer las propiedades estructurales del rodatetraborano.

Otros objetivos que engloban este Trabajo Fin de Grado son:

- El aprendizaje de técnicas básicas de síntesis en un laboratorio químico dentro del campo de la investigación y la capacidad de desarrollar una destreza experimental que permita llevar a cabo de manera individualizada las tareas correspondientes.
- Utilización de técnicas experimentales habituales en un laboratorio químico, para la caracterización de los compuestos sintetizados, a través del manejo de instrumentos de Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) e Infrarroja (IR) y familiarización con los equipos de difracción de rayos-X.
- Familiarización con el material y los equipos propios de los laboratorios químicos de investigación.
- Manejo de herramientas de búsqueda bibliográfica: bases de datos, recursos electrónicos y textos científicos.

Discusión y resultados

1. Octahidrotriborato de tetrabutilamonio

1.1. Síntesis de $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})[\text{B}_3\text{H}_8]$

Como se ha mencionado anteriormente, el anión B_3H_8^- , es un intermedio de reacción importante en la síntesis de boranos superiores o complejos de metales de transición. A lo largo de las últimas décadas se han estado investigando diferentes métodos de síntesis a partir de sales de BH_4^- . Se ha trabajado principalmente con NaBH_4 .

Durante muchos años, esta sal de boro se ha hecho reaccionar con I_2 ⁹, a través de una reacción redox (esquema 6), ya que el yodo es un oxidante débil.

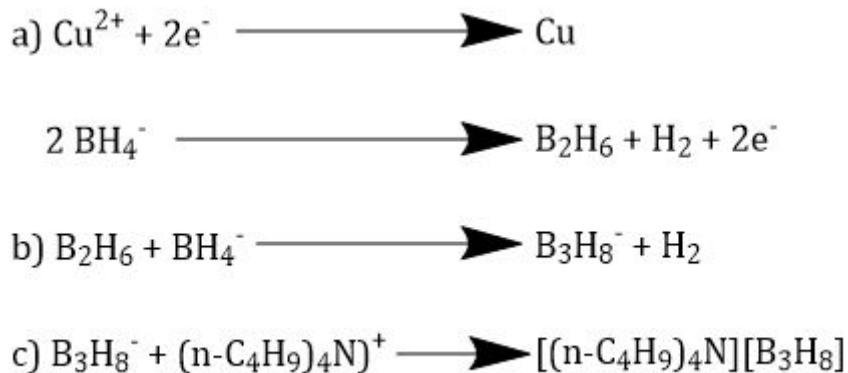


Esquema 6. Síntesis de $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})[\text{B}_3\text{H}_8]$ a partir de I_2 .

El rendimiento que se obtiene con esta reacción es bastante bueno, sin embargo, este método de síntesis, genera varios problemas porque la presencia de aniones I^- puede producir $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})\text{I}$. Este compuesto provoca que la separación de la sal $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})[\text{B}_3\text{H}_8]$ sea difícil. Además, los boranos que se producen durante la precipitación del octahidrotriborato son tóxicos e inflamables.

La reacción que se ha llevado a cabo en este trabajo, consiste en el uso oxidantes que oxidan el NaBH_4 a B_2H_6 . Los oxidantes idóneos para esta misión son los halogenuros metálicos¹⁵. Dependiendo de la naturaleza del metal, se pueden generar tetrahidroboratos, diboranos o algún hidruro metálico. Los halogenuros que oxidan NaBH_4 a B_2H_6 son: CuCl , SnCl_2 , CrCl_3 , PbF_2 , PbCl_2 , PbBr_2 , PbI_2 , y BiCl_3 . Los yoduros metálicos no se consideran ya que generan el problema mencionado anteriormente.

La ruta de la reacción se desarrolla en el esquema 7. Primero se produce la oxidación del NaBH_4 a diborano (a), a través de una reacción redox con el CuCl . A continuación, el B_2H_6 sintetizado reacciona con el NaBH_4 en exceso para generar NaB_3H_8 (b). Finalmente, se lleva a cabo la reacción de sustitución con $((\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})\text{Br}$ para la obtención de $((\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})[\text{B}_3\text{H}_8]$ (c).



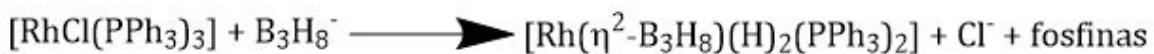
Esquema 7. Ruta de síntesis del $((\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})[\text{B}_3\text{H}_8]$.

2. Rodatetraaborano

2.1. Síntesis del $[\text{Rh}(\eta^2\text{-B}_3\text{H}_8)(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2]$

Tal y como se ha mencionado anteriormente, uno de los objetivos de este trabajo consiste en, sintetizar un metalaborano a partir de una sal de B_3H_8^- . La síntesis del compuesto, $((\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})[\text{B}_3\text{H}_8]$ no fue completamente favorable, debido a que contenía bastantes impurezas y su cristalización no fue efectiva. En su lugar, se utilizó CsB_3H_8 cristalino y libre de impurezas que estaba disponible en el laboratorio de investigación.

La síntesis tiene lugar en la reacción entre el catalizador de Wilkinson, $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ y la sal de cesio del anión octahidrotriborato. Durante la reacción, tiene lugar la disociación de un ligando PPh_3 y del ligando Cl^- , que permiten la unión del ligando borano B_3H_8^- con el átomo de Rh (esquema 8). Tal y como se ha mencionado en la introducción, los átomos de hidrógeno que se coordinan al centro metálico son los H terminales.



Esquema 8. Síntesis de $[\text{Rh}(\eta^2\text{-B}_3\text{H}_8)(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2]$

2.2. Estudio cristalográfico por difracción de rayos-x

El complejo $[\text{Rh}(\eta^2\text{-B}_3\text{H}_8)(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2]$, se caracterizó por difracción de rayos-X. La figura 6, muestra un dibujo tipo ORTEP del rodatetraborano en donde se han etiquetado los átomos de interés para la descripción del compuesto. En la tabla 1, se recoge una selección de distancias y ángulos para este metalaborano.

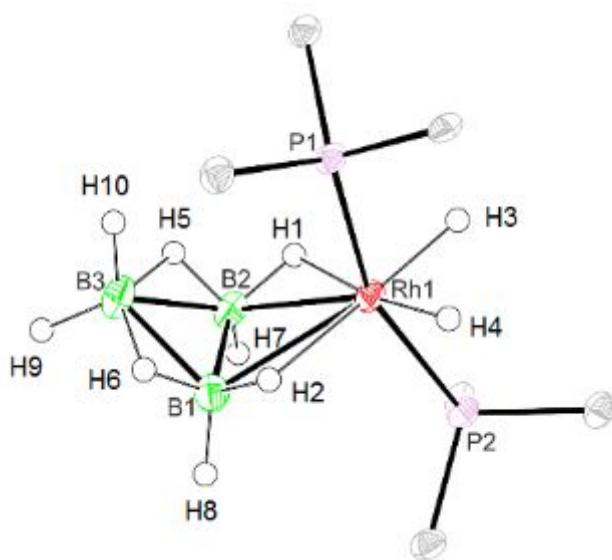


Figura 6. Representación tipo ORTEP de la molécula $[\text{Rh}(\eta^2\text{-B}_3\text{H}_8)(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2]$. Los anillos aromáticos unidos al átomo de fósforo se han omitido por claridad.

La estructura, muestra un complejo octaédrico de rodio (III), donde el anión B_3H_8^- actúa como un ligando quelato bidentado, que se une al metal a través de dos enlaces B-H-Rh, formándose un anillo de 5 eslabones. Los átomos de hidrógeno H(1,2) son los que actúan como puentes entre B(1,2) y Rh. El metalaborano pertenece al grupo puntual de simetría C_s , ya que tiene un eje principal C_1 que pasa por Rh y B(3) y presenta un plano de simetría σ_h ,

perpendicular a dicho eje principal que atraviesa la molécula desde el átomo de Rh hasta el átomo de B(3).

La estructura del ligando borato en el complejo, ha cambiado con respecto a la del anión $B_3H_8^-$. La geometría triangular entre los átomos de boro se mantiene, al igual que los dos H(5,6) puente entre los boros. Sin embargo, se observa una nueva unión formada por B(1), B(2) y el Rh, que ha convertido a los átomos H(1,2) terminales en dos átomos de hidrógeno puente. Es por ello, que el metalaborano se puede describir como un compuesto con estructura tipo mariposa, formada por dos triángulos, B(1)-B(2)-B(3) y B(1)-B(2)-Rh que comparten el lado B(1)-B(2).

Ambas estructuras triangulares son diferentes, la que está formada por los átomos de B es bastante simétrica ya que las distancias son prácticamente iguales. Mientras que la otra, se asemeja a un triángulo isósceles, porque la distancia B-Rh es más grande que la que separa ambos boros B(1)-B(2).

La molécula $[Rh(\eta^2-B_3H_8)(H)_2(PPh_3)_2]$ presenta átomos químicamente equivalentes como B(1) y B(2), H(1) y H(2), H(3) y H(4), H(5) y H(6), H(7) y H(8). Esto se puede relacionar con la estructura y la simetría de la molécula, que como se ha indicado arriba, el rodatetraborano pertenece al grupo puntual C_s y por tanto cuando se produce una reflexión, el plano de simetría σ_h provoca que dichos átomos sean indistinguibles; mientras que H(9) y H(10) no son químicamente equivalentes, porque uno está en posición axial y el otro en posición ecuatorial. Las fosfinas tampoco son equivalentes.

Tabla 1. Distancias (\AA) y ángulos ($^\circ$) interatómicos seleccionados para el $[Rh(H)_2(PPh_3)_2(\eta^2-B_3H_8)]$, con sus incertidumbres estándar entre paréntesis.

Distancias interatómicas (\AA)	Ángulos interatómicos ($^\circ$)
Rh1—P2	2,2911 (11) P2—Rh1—P1 158,68 (4) ^c
Rh1—P1	2,3103 (11) P2—Rh1—B2 94,10 (13)
Rh1—B2	2,420 (5) P1—Rh1—B2 106,40 (13)
Rh1—B1	2,428 (5) ^b P2—Rh1—B1 95,72 (13)
Rh1—H3	1,554 (19) P1—Rh1—B1 103,27 (13)
Rh1—H4	1,58 (2) P2—Rh1—B1 42,67 (18)
Rh1—H2	1,83 (6) B1—B2—Rh1 68,9 (2)
Rh1—H1	1,75 (4) B3—B2—Rh1 104,4 (3)
B1—B2	1,764 (8) B2—B1—Rh1 68,4 (2)
B1—B3	1,790 (8) B3—B1—Rh1 104,6 (3)
B2—B3	1,805 (8) B1—B2—B3 60,2 (3)

B1—H2	1,16 (5)	B1—B3—B2	58,8 (3)
B2—H1	1,14 (4)	B1—Rh1—H2	27,3 (17)
B1—H6	1,13 (7)	B2—Rh1—H1	25,9 (15) ^d
B3—H6	1,41 (7)	B3—B1—H6	52 (3)
B2—H5	1,10 (5) ^a	B3—B2—H5	57 (3)
B3—H5	1,51 (5)		

^a Distancia más corta. ^b Distancia más larga. ^c Ángulo más ancho. ^d Ángulo más estrecho

En la tabla 1, se observa que las distancias B-Rh son las más largas (2,42 Å) mientras que los enlaces B-H son las más cortas (1,10 Å). Los enlaces Rh-P, también son bastante largos (2,30 Å) debido a los efectos estéricos producidos por el ángulo cónico de los ligandos fosfina, que provocan un aumento de la longitud de los enlaces Rh-P. Los enlaces de los H puentes son asimétricos, uno es más largo que el otro.

En la figura 7 se muestra el empaquetamiento del rodatetraaborano a lo largo del eje cristalográfico *a*. Se puede observar que las dos unidades de $[\text{Rh}(\eta^2\text{-B}_3\text{H}_8)(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2]$ que forman la celdilla unidad (figura A2) dan lugar a cadenas paralelas a lo largo de dicho eje. Estas cadenas se relacionan por un centro de inversión y en conjunto forman columnas. En cada cadena, las moléculas se empaquetan a lo largo del eje P-Rh-P de la molécula, a través de interacciones intermoleculares de tipo C-H, entre los grupos fenilo de las moléculas adyacentes. Esta interacción recibe el nombre de *sextuple phenyl embrace*¹⁶ (figura A3). Las figuras de la celdilla unidad y del *sextuple phenyl embrace* se muestran en el apartado de anexos.

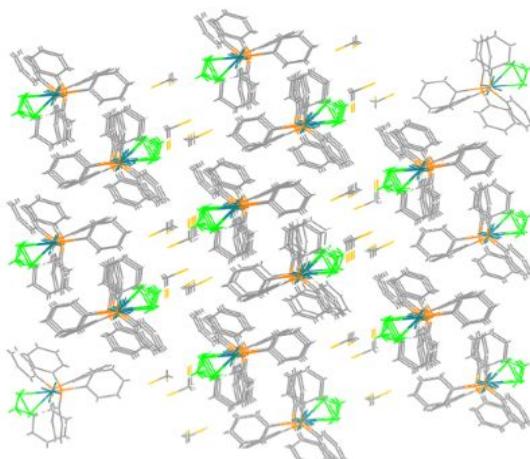


Figura 7. Empaquetamiento del rodatetraaborano a lo largo del eje cristalográfico *a*.

2.3. Estudio espectroscópico por RMN y comportamiento fluxional

El rodatetraborano se caracterizó por RMN de $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$, $^1\text{H}-\{^{11}\text{B}\}$, $^1\text{H}-\{^{31}\text{P}\}$ y $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ a diferentes temperaturas, en disolución de CD_2Cl_2 . En la tabla 2, se recogen los datos de RMN; así mismo, en la parte experimental se muestran los datos adicionales de RMN.

El espectro RMN de $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$ a 290 K presenta dos señales con intensidades relativas 2:1 a $\delta(^{11}\text{B})$ 0,8 y -38,7 ppm, que pertenecen a los dos tipos de átomos B de la molécula.

A esa misma temperatura, en el espectro de RMN $^1\text{H}-\{^{11}\text{B}\}$, aparecen dos señales con intensidades relativas 2:1 a $\delta(^1\text{H})$ -6,97 y 2,64 ppm. Según este resultado sólo existen dos tipos de átomos de H unidos a átomos de B en el ligando B_3H_8^- , es decir, cuando la molécula está en disolución se considera que todos los átomos de hidrógeno puente presentan el mismo entorno y que por tanto son químicamente equivalentes, lo mismo ocurre con los átomos de H terminales; además, según las intensidades relativas, hay más átomos de hidrógeno puentes que terminales. Esto, no es lo que se ha visto en la estructura cristalina, donde el ligando borato tiene 4 átomos de H terminales y 4 átomos de H puentes y se distinguen cinco tipos de átomos de H unidos a átomos de B. Se produce la misma tendencia que con el anión libre B_3H_8^- , hay una contradicción aparente entre la estructura cristalina y el compuesto en disolución.

Con el fin de determinar el comportamiento espectroscópico en la disolución de la molécula, se caracterizó el compuesto por RMN de $^1\text{H}-\{^{11}\text{B}\}$ a 223 K. En este espectro se observan cinco señales de átomos de H unidos a átomos de B en el intervalo entre $\delta(^1\text{H})$ -7,07 y 2,84 ppm cuyas intensidades relativas son 2:2:2:1:1, estos datos concuerdan con los obtenidos en el estudio cristalográfico. Como se ha explicado anteriormente, la simetría de la molécula C_s , indica que existe un plano de simetría, σ_h , que atraviesa la molécula del rodatetraborano desde el átomo de Rh hasta el átomo de B(3), que provoca que H(1) y H (2), H(7) y H(8), H(5) y H(6) sean químicamente equivalentes, para cada par de átomos sólo se observa una señal en el espectro de RMN. Mientras que H (9) y H (10) como no son químicamente equivalentes, aparece una señal para cada uno.

Tabla 2. Datos de RMN de ^1H -{ ^{11}B } para el rodatetraborano a 223 K, en disolución de CD_2Cl_2 .

Asignación	δ (^1H), ppm
Rh-H(3,4)	-11,79 (2H)
Rh-H(1,2)-B2/B1	-7,07 (2H)
B3-H(5,6)-B1/B2	-1,09 (2H)
B1/B2-H(7,8)	-0,11(2H)
B3-H(9,10)	1,83 (1H)
	2,84 (1H)

En la zona positiva del espectro, hay dos señales diferentes a δ (^1H) 1,83 y 2,84 ppm que se han asignado a los H(9) y H(10) terminales. Como se ha comentado en el estudio cristalográfico, ambos átomos H son químicamente diferentes debido a su distribución espacial, es por ello que se puede asegurar que estas dos señales con desplazamientos parecidos y con una intensidad relativa de 1 pertenecen a ambos átomos de hidrógeno.

En la zona negativa del espectro a δ (^1H) -0,11, -1,09 y -7,07 ppm, se encuentran las señales del resto de átomos de H unidos a átomos de B, que forman el ligando aniónico B_3H_8^- . El desplazamiento a -7,07 ppm corresponde a los átomos de H(1,2) puente que forman el enlace B-H-Rh. En esta región del espectro, aparece a δ (^1H) -11,79 ppm la señal correspondiente a los ligandos hidruro, Rh-H(3,4), esta señal es un quinteto que se produce por el acoplamiento de los núcleos ^1H (3,4) con los núcleos ^{103}Rh , ^{31}P (1,2) y ^1H (1,2).

Teniendo en cuenta que el protón tiene espín $I=\frac{1}{2}$, la multiplicidad que se espera para esta molécula es un sexteto, $(2^*N^*I)+1$; sin embargo, esto no se cumple porque H(3) y H(4) son químicamente equivalentes pero magnéticamente diferentes, no ven igual a los H(1,2). El átomo de hidrógeno H(3) está *cis* a H(1) y *trans* a H(2), mientras que H(4) está *cis* con H(2) y *trans* a H(1) (figura 8). Este hecho provoca la formación de espectros de RMN de segundo orden. Para analizar estos espectros se tienen que hacer cálculos que simulen los datos; en este caso se ha simulado la señal -11,79 ppm con el programa gNMR (tabla 3).

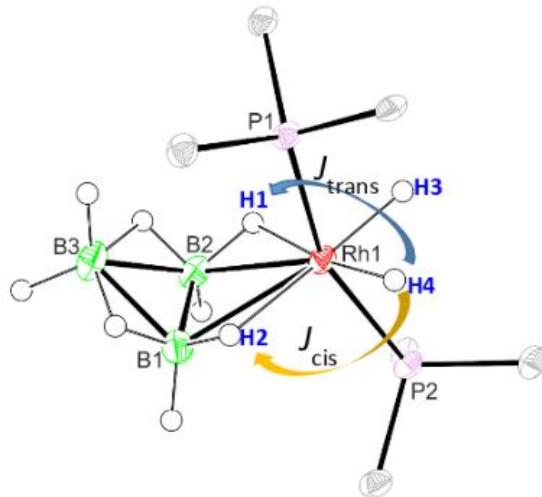


Figura 8. Estructura ORTEP de $[\text{Rh}(\eta^2\text{-B}_3\text{H}_8)(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2]$ donde se observa claramente que los átomos de H unidos al Rh no son magnéticamente equivalentes.

Tabla 3. Constantes de acoplamiento calculadas con gNMR de la señal a $\delta(^1\text{H})$ -11,79 ppm del espectro de ^1H -{ ^{11}B } a 223 K.

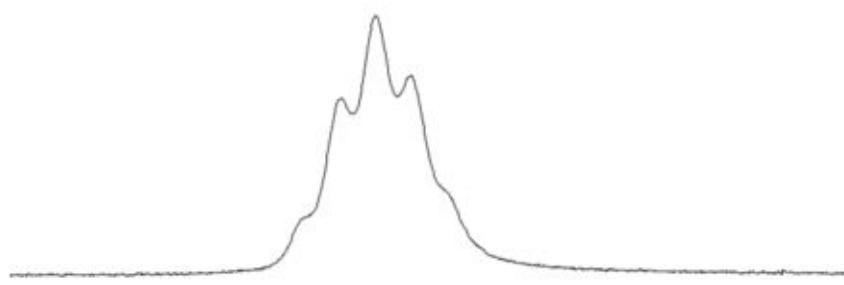
Núcleos	H(1)	H(2)	Rh	P(1)	P(2)
Constantes de acoplamiento J(Hz)					
H(3)	2,00	12,00	16,00	17,00	17,00
H(4)	12,00	2,00	16,00	17,00	17,00

En el espectro de RMN del ^1H -{ ^{31}P } a 223 K se observan las mismas señales que en el de ^1H -{ ^{11}B }, la única diferencia es que la señal asignada a los H(3,4) ya no es un quinteto, sino un triplete. Esto ocurre como consecuencia del desacoplamiento de los P(1,2) a la hora de medir el espectro. Los acoplamientos de los H(3,4) con los P(1,2) no se observan (figura 9).

$^1\text{H}-\{^{31}\text{P}\}$ NMR, CD_2Cl_2 , 500 MHz, 223 K



$^1\text{H}-\{^{11}\text{B}\}$ NMR, CD_2Cl_2 , 500 MHz, 223 K



1.50 -11.60 -11.70 -11.80 -11.90 -12.00 -12.10
 $\delta(^1\text{H})/\text{ppm}$

Figura 9. Señal de protón a -11,79 ppm asignada a los ligandos hidruro $\text{H}(3,4)\text{-Rh}$.

Se hicieron 7 experimentos de RMN de $^1\text{H}-\{^{11}\text{B}\}$ a diferentes temperaturas, en la figura 10 se muestran los espectros obtenidos.

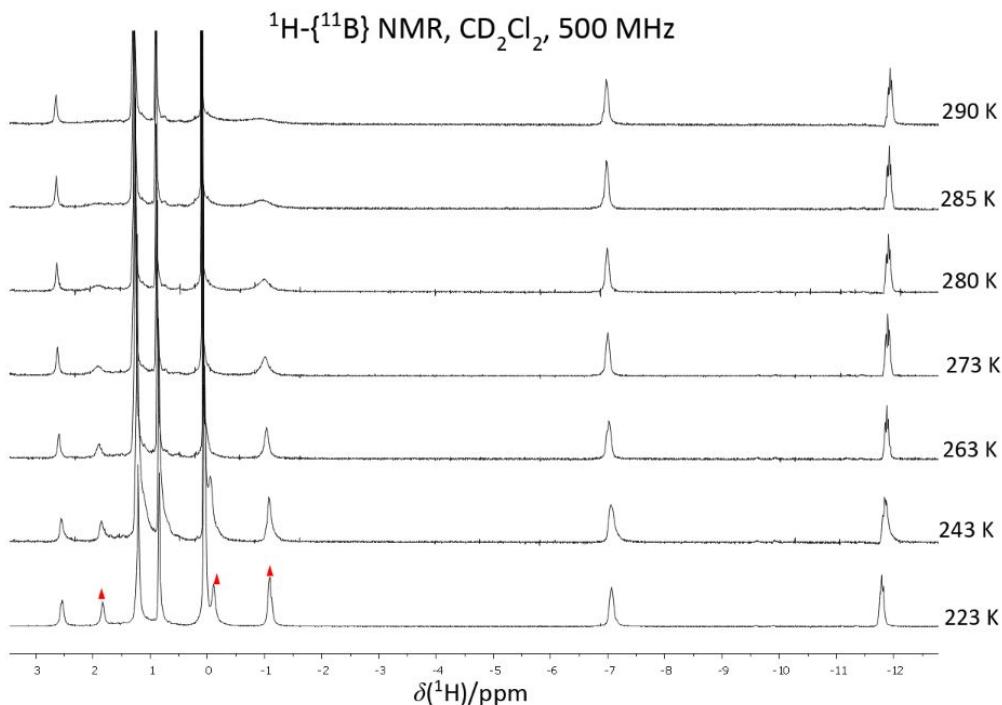


Figura 10. Espectros de RMN de $^1\text{H}-\{^{11}\text{B}\}$ del rodatetraborano en CD_2Cl_2 medidos a diferentes temperaturas.

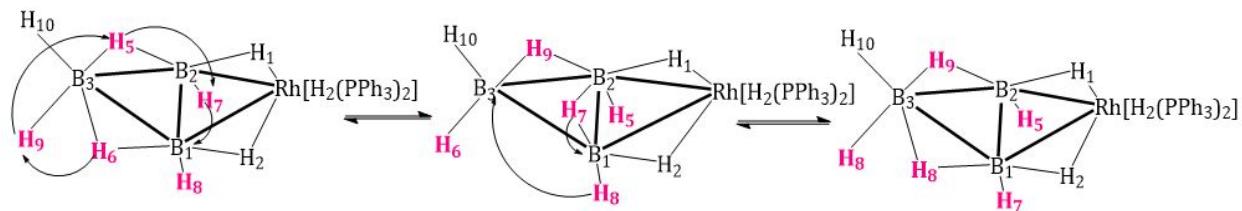
Se observa que al aumentar la temperatura aparecen menos señales en los espectros. Entre 223 K y 290 K, hay tres señales que desaparecen, son las correspondientes a $\delta(^1\text{H})$ -1,09, -0,11 y 1,83 ppm asignadas a H(5,6), H(7,8) y H(9), respectivamente. Estas señales se unen a una determinada temperatura T_c ; así las señales no se pueden distinguir porque se produce un intercambio entre los átomos que es más rápido que la diferencia de sus frecuencias de desplazamiento. La coalescencia ocurre a diferente velocidad para las tres señales, ya que cada una tiene una T_c diferente 263, 285 y 290 K para $\delta(^1\text{H})$ -0,11, -1,09 y 1,83 ppm respectivamente.

Este hecho demuestra que el rodatetraborano es una molécula fluxional, y que el proceso de intercambio de los átomos de hidrógeno tiene una energía de activación, ΔG^\ddagger , de unas 16 kcal/mol, medida a la temperatura de coalescencia T_c , de 290 K.

El proceso fluxional para la molécula $[\text{Rh}(\eta^2\text{-B}_3\text{H}_8)(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2]$ varía con respecto a la del B_3H_8^- libre. En el caso del anión, el intercambio se produce entre todos los protones, mientras que en el rodatetraborano sólo se produce intercambio en algunos de los protones del ligando aniónico B_3H_8^- . En el metalaborano, los átomos de H(1,2) no se intercambian, y tampoco lo hace

H(10). Cabría esperar que el átomo H(10) fuese fluxional, pero se mantiene estático, este hecho se puede deber a que se encuentra en una posición en la que le es difícil interaccionar con los átomos H(7,8) porque la distancia que las separa es bastante larga y además H(10) se encuentra en una posición *endo*, mirando hacia la parte interna de la “mariposa” $\{B_3Rh\}$, mientras que el átomo H(9) ocupa una posición *exo*, lejos de la cara interna del complejo, que se aproxima a los átomos terminales H(7,8); esta disposición estereoquímica sugiere que H(9) intercambia con los otros átomos de hidrógeno, mientras que H(10) no participa en el proceso fluxional. En este comportamiento, también pueden ser importantes los efectos estéricos provocados por los átomos de boro y los anillos de uno de los ligandos fosfina que actúan como una barrera impidiendo la migración del átomo de H(10) (figura A4).

En base a los datos experimentales de RMN, un mecanismo que puede explicar el proceso fluxional consiste en una serie de migraciones internas entre los átomos de H(5,6,7,8,9) por apertura de los enlaces B-H-B e intercambio con los átomos de H terminales de manera sincronizada (esquema 9).



Esquema 9. Proceso fluxional. Movimiento sincronizado de los átomos de H(5,6,7,8,9) a través del anillo del ligando aniónico $B_3H_8^-$.

El espectro de RMN $^{31}P-\{^1H\}$ a 223 K, presenta señales que forman dos dobletes de dobletes. Se trata de un espectro de segundo orden en el que se puede apreciar un “efecto tejado”, donde se confirma que ambos átomos de P no son equivalentes con desplazamientos a $\delta(^{31}P)$ 38,9 y 43,6 ppm. Cada átomo de fósforo da lugar a un doblete de dobletes debido a que se acoplan entre ellos y con el átomo de rodio, dando lugar a las constantes $^1J(^{103}Rh-^{31}P)=111,0$ Hz y $^2J(^{31}P-^{31}P)=367,0$ Hz.

$^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ NMR, CD_2Cl_2 , 500 MHz, 223 K

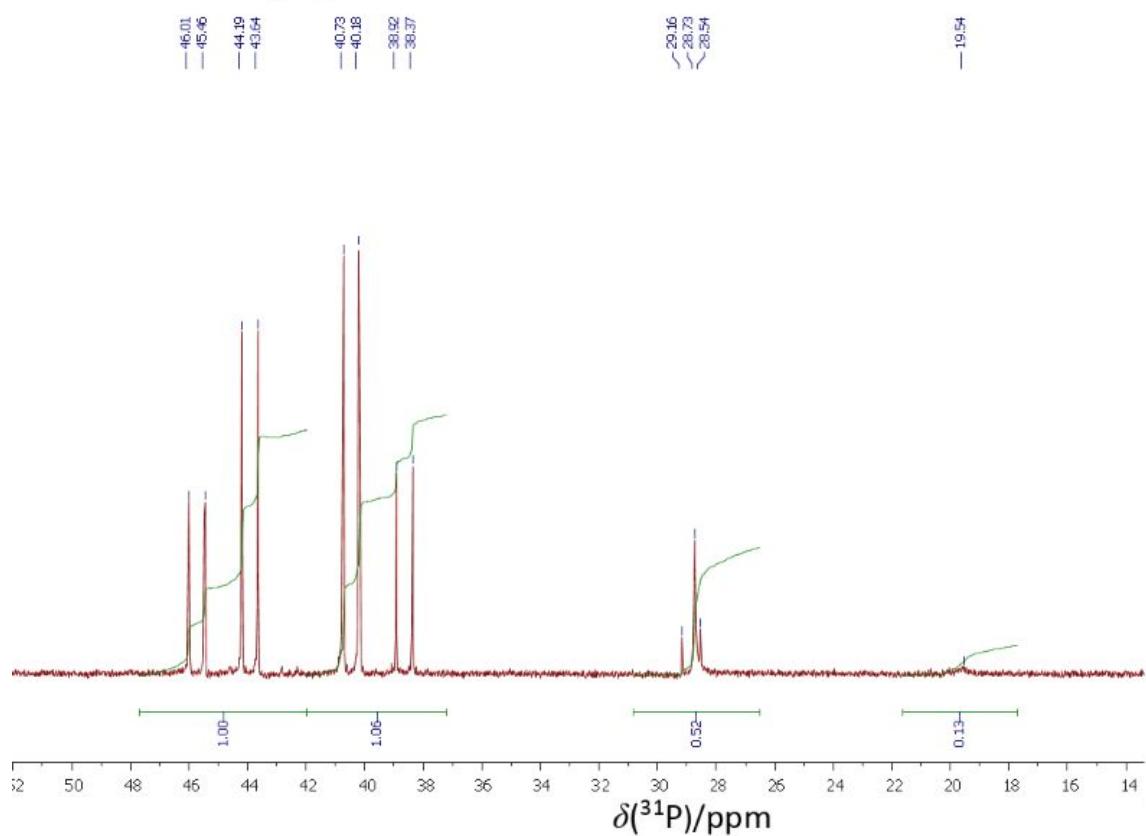


Figura 11. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ del $[\text{Rh}(\eta^2\text{-B}_3\text{H}_8)(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2]$.

Parte experimental

Condiciones generales. Todas las reacciones se hicieron bajo atmósfera de argón utilizando técnicas Schlenk. Los disolventes secos se obtuvieron a partir del Sistema de Purificación del Disolvente, de *Innovative Technology Inc.* Los reactivos de partida para la síntesis del $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{B}_3\text{H}_8$ se pesaron en una caja seca para que estuviesen en atmósfera inerte.

Espectrómetros de RMN. Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de $^{11}\text{B}\text{-}\{^1\text{H}\}$, $^1\text{H}\text{-}\{^{11}\text{B}\}$, ^1H , $^{31}\text{P}\text{-}\{^1\text{H}\}$ y $^1\text{H}\text{-}\{^{31}\text{P}\}$ se realizaron en espectrómetros Bruker de 300 MHz, 400 MHz y 500 MHz. En los espectros de ^1H , los desplazamientos químicos se midieron utilizando como referencia los picos residuales del disolvente deuterado, CD_2Cl_2 , $\delta(^1\text{H})$ 5,32 ppm, los desplazamientos químicos del ^{11}B se dan relativos a $[\text{BF}_3(\text{OEt})_2]$ y los del ^{31}P se dan relativos a H_3PO_4 al 85 % acuoso.

Difractómetro de rayos X. La estructura cristalina del compuesto y $[\text{Rh}(\eta^2\text{-B}_3\text{H}_8)(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2]$ se obtuvo utilizando un difractómetro Bruker *APEX-II*. Los resultados se obtuvieron midiendo un monocrystal del compuesto a 100 K. Se utilizó una radiación de longitud de onda ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) procedente de una fuente Mo-K α . En la tabla 4, se recogen los parámetros experimentales y los datos cristalográficos.

Espectrómetro Perkin Elmer Universal. El espectro de Infrarrojo (IR) del compuesto $[\text{Rh}(\eta^2\text{-B}_3\text{H}_8)(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2]$ se realizó en un espectrómetro Perkin Elmer Universal utilizando la técnica de ATR.

1. Síntesis de $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{B}_3\text{H}_8$

Dentro de una caja seca, se pesaron 0,32 g (3,23 mmol) de CuCl y 0,22 g (5,81 mmol) de NaBH_4 ; ambos reactivos se pusieron en tubos Schlenk diferentes, se conectaron a una línea de vacío y se realizaron tres ciclos vacío/argón. Sobre el tubo con NaBH_4 , se adicionaron 4 mL de diglime y a continuación, se añadió poco a poco el CuCl . En un baño de silicona, se calentó el Schlenk hasta los 100 °C. Se dejó reaccionar durante 3 horas. Transcurrido ese tiempo, se filtró por gravedad el producto de la reacción y se obtuvo un filtrado incoloro al que se le añadieron unos mililitros de agua. El disolvente se evaporó en el rotavapor. Una vez finalizada esta etapa, se obtuvo un sólido marrón oscuro que pasadas unas horas

se volvió cristalino. Despues, en un matraz, se disolvió el sólido en unos pocos mililitros de agua. En un vaso de precipitados se pesaron 0,33 g (1,02 mmol) de $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{Br}$ y se añadieron 3 mL de agua destilada. Esta disolución se trasvasó a un matraz formándose un precipitado, que se filtró a vacío y se dejó secar durante 4 días. Se obtuvieron 75,11 mg (0,67 mmol) de sólido blanco-verdoso que se caracterizó como la sal $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{B}_3\text{H}_8$. Rendimiento: 65,69%. **RMN $^{11}\text{B}\text{-}\{^1\text{H}\}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 292 K):** δ -30,12 (s, 3B, BH). **RMN $^1\text{H}\text{-}\{^{11}\text{B}\}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 292 K):** δ +0,2 (m, 8H, BH), +1,03 (t, 12H, CH), +1,47 (m, 8H, CH), +1,61 (m, 8H, CH), +3,15 (m, 8H, CH).

2. Síntesis de $[\text{Rh}(\eta^2\text{-B}_3\text{H}_8)(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2]$

En un Schlenk, se adicionaron 0,0808 g (0,47 mmol) de CsB_3H_8 y 10 mL de EtOH desgaseado, se calentó un poco el tubo para facilitar su disolución. En otro Schlenk, se añadieron 0,4311 g (0,47 mmol) de $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$. Se trabajó en atmósfera de argón, conectando ambos tubos a la línea de vacío y se realizaron tres ciclos vacío/argón. A continuación, se vertió el complejo de rodio(I) sobre la disolución de CsB_3H_8 . Transcurridas 3 horas, el color de la mezcla de reacción pasó de ser anaranjado a ser amarillo, y se paró la reacción. Se filtró el producto, obteniéndose un sólido amarillo-mostaza y un filtrado anaranjado. Se obtuvieron 0,2593 g de sólido. El sólido se disolvió en CH_2Cl_2 y se formó una disolución de color amarillo-anaranjado con la aparición de un precipitado blanco. Este compuesto se filtró a vacío a través de una capa de sílica gel y el filtrado se evaporó a vacío. A continuación, se cristalizó el producto a través de un sistema de cristalización CH_2Cl_2 /hexano. Dos días después se obtuvieron cristales amarillos que se caracterizaron como $[\text{Rh}(\eta^2\text{-B}_3\text{H}_8)(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2]$; rendimiento: 0,26 mg (0,387 mmol, 82,34 %).

RMN $^{11}\text{B}\text{-}\{^1\text{H}\}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 290 K): δ -38,7 (s, 2B), 0,8 (s ancho, 1B). **RMN $^1\text{H}\text{-}\{^{11}\text{B}\}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 290 K):** δ -11,95 (q, $^1\text{J}(^{203}\text{Rh}\text{-}^1\text{H})$ = 16,00Hz, $^2\text{J}(^1\text{H}\text{-}^1\text{H})$ =2,00Hz, $^2\text{J}(^1\text{H}\text{-}^1\text{H})$ =12,00Hz, $^2\text{J}(^{31}\text{P}\text{-}^1\text{H})$ =17,00Hz, 2H), -6,96 (s, 2H), 2,66 (s, 1H). **RMN $^1\text{H}\text{-}\{^{11}\text{B}\}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 285 K):** δ -11,93 (q, $^1\text{J}(^{203}\text{Rh}\text{-}^1\text{H})$ = 16,00Hz, $^2\text{J}(^1\text{H}\text{-}^1\text{H})$ =2,00Hz, $^2\text{J}(^1\text{H}\text{-}^1\text{H})$ =12,00Hz, $^2\text{J}(^{31}\text{P}\text{-}^1\text{H})$ =17,00Hz, 2H), -6,97 (s, 2H), -0,90 (s, 2H), +2,66 (s, 1H). **RMN $^1\text{H}\text{-}\{^{11}\text{B}\}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 280 K):** δ -11,91 (q, $^1\text{J}(^{203}\text{Rh}\text{-}^1\text{H})$ =16,00Hz, $^2\text{J}(^1\text{H}\text{-}^1\text{H})$ =2,00Hz, $^2\text{J}(^1\text{H}\text{-}^1\text{H})$ =12,00Hz, $^2\text{J}(^{31}\text{P}\text{-}^1\text{H})$ =17,00Hz, 2H), -6,99 (s, 2H), -1,10 (s, 2H), +1,91 (s, 1H), +2,63 (s, 1H). **RMN $^1\text{H}\text{-}\{^{11}\text{B}\}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 273 K):** δ -11,89 (q, $^1\text{J}(^{203}\text{Rh}\text{-}^1\text{H})$ =16,00Hz, $^2\text{J}(^1\text{H}\text{-}^1\text{H})$ =2,00Hz, $^2\text{J}(^1\text{H}\text{-}^1\text{H})$ =12,00Hz, $^2\text{J}(^{31}\text{P}\text{-}^1\text{H})$ =17,00Hz, 2H), -7,00 (s, 2H), -1,02 (s, 2H), +1,92 (s, 1H), +2,62 (s, 1H). **RMN $^1\text{H}\text{-}\{^{11}\text{B}\}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 263**

K): δ -11,87 (q, $^1J(^{2,0,3}\text{Rh}-^1\text{H})=16,00\text{Hz}$, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H})=2,00\text{Hz}$, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H})=12,00\text{Hz}$, $^2J(^{3,1}\text{P}-^1\text{H})=17,00\text{Hz}$, 2H), -7,02 (s, 2H), -1,03 (s, 2H), +1,89 (s, 1H), +2,60 (s, 1H). **RMN ^1H -{ ^{11}B } (500 MHz, CD_2Cl_2 , 243 K):** δ -11,86 (q, $^1J(^{2,0,3}\text{Rh}-^1\text{H})=16,00\text{Hz}$, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H})=2,00\text{Hz}$, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H})=12,00\text{Hz}$, $^2J(^{3,1}\text{P}-^1\text{H})=17,00\text{Hz}$, 2H), -7,07 (s, 2H), -1,07 (s, 2H), -0,07 (s, 2H), +1,85 (s, 1H), +2,65 (s, 1H). **RMN ^1H -{ ^{11}B } (500 MHz, CD_2Cl_2 , 223 K):** δ -11,79 (q, $^1J(^{2,0,3}\text{Rh}-^1\text{H})=16,00\text{Hz}$, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H})=2,00\text{Hz}$, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H})=12,00\text{Hz}$, $^2J(^{3,1}\text{P}-^1\text{H})=17,00\text{Hz}$, 2H), -7,07 (s, 2H), -1,09 (s, 2H), -0,11 (s, 2H), +1,83 (s, 1H), +2,84 (s, 1H). **RMN ^{31}P -{ ^1H } (500 MHz, CD_2Cl_2 , 290 K):** δ +39,21 (dd, $^1J(^{2,0,3}\text{Rh}-^{31}\text{P})=220,0\text{Hz}$, $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})=736,0\text{Hz}$, 1P), +42,33 (dd, $^1J(^{2,0,3}\text{Rh}-^{31}\text{P})=216,0\text{Hz}$, $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})=736,0\text{Hz}$, 1P). **RMN ^{31}P -{ ^1H } (500 MHz, CD_2Cl_2 , 243 K):** δ +38,92 (dd, $^1J(^{2,0,3}\text{Rh}-^{31}\text{P})=111,0\text{Hz}$, $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})=367,0\text{Hz}$, 1P), +43,69 (dd, $^1J(^{2,0,3}\text{Rh}-^{31}\text{P})=111,0\text{Hz}$, $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})=367,0\text{Hz}$, 1P).

IR (ATR) ν, cm^{-1} : 2508, 2452, 2378 (débil, B-H); 3054-2962 (débil, $\text{Csp}^3\text{-H}$); 1585, 1568, 1480 (C=C aromáticos).

Los cristales de $[\text{Rh}(\eta^2\text{-B}_3\text{H}_8)(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2]$, se obtuvieron por difusión lenta de hexano en disolución de CH_2Cl_2 .

Tabla 4. Datos cristalográficos para $[\text{Rh}(\eta^2\text{-B}_3\text{H}_8)(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2]$.

Datos del cristal

Fórmula química	$\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{B}_3\text{Cl}_4\text{P}_2\text{Rh}$
M_r (g/mol)	839,81
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclinic, P_{-1}
Temperatura (K)	100
a, b, c (Å)	12,3834 (12), 12,9413 (12), 13,9452 (13)

α, β, γ (°) 76,211 (2), 85,014 (2), 66,705 (1)

Volumen de celda unidad, V (Å³) 1993,4 (3)

Nº de unidades por celda unidad, Z 2

Tipo de radiación $\text{Mo } K_{\alpha}$

Coeficiente de absorción, μ (mm⁻¹) 0.80

Tamaño del cristal (mm) 0,25 × 0,15 × 0,10

Datos de recopilación

Difractómetro Bruker *APEX-II CCD*

Corrección de la absorción *Multi-scan SADABS*

T_{\min}, T_{\max} 0,731, 0,923

Nº de medidas, independientes y observadas [$I > 2 \sigma(I)$] reflexiones	32874, 8938, 6581
R_{int}	0,0659
$(\sin \theta / \lambda)_{\text{max}} (\text{\AA}^{-1})$	0,645
Refinement (perfeccionamiento)	
$R[F^2 > 2 \sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,05558, 0,15621, 1,060
Nº de reflexiones	8938
Nº de parámetros	473
Nº de restricciones	8
Tratamiento H-atom.	Los parámetros H-atom. son tratados de manera independiente y con restricción
$\Delta \rho_{\text{max}}, \Delta \rho_{\text{min}} (\text{e \AA}^{-3})$	1,56, 1,29

Conclusiones

En este trabajo se han sintetizado, caracterizado y estudiado compuestos del anión octahidrotriborato, $B_3H_8^-$.

La síntesis de la sal $[(n-C_4H_9)_4N]B_3H_8$ utilizando el halogenuro de metal, CuCl, ha permitido confirmar que este nuevo método para sintetizar compuestos de $B_3H_8^-$ proporciona unos resultados óptimos sin que se produzcan los problemas de toxicidad y reactividad que se generan cuando se utiliza I_2 .

La caracterización del rodatetraborano por difracción de rayos-X y RMN, ha permitido estudiar las características estructurales de este compuesto.

Se ha observado que este metalaborano, en disolución, presenta el mismo comportamiento que el anión $B_3H_8^-$ libre. Gracias al estudio por RMN a bajas temperaturas se ha podido establecer un posible mecanismo que explica el proceso fluxional que sufre el rodatetraborano. Se ha determinado que el mecanismo del proceso fluxional del $[Rh(\eta^2-B_3H_8)(H)_2(PPh_3)_2]$ es diferente a la del anión $B_3H_8^-$ libre. Ya que en el anión octahidrotriborato, el intercambio se produce entre todos los protones de la molécula a través de un mecanismo de *pseudorrotación*, que surge de la combinación de los procesos de permutación y rotación pivotante; mientras que en el rodatetraborano sólo se intercambian los protones $H(5,6,7,8,9)$ del ligando aniónico $B_3H_8^-$ mediante una serie de migraciones internas.

La estructura del rodatetraborano muestra que se trata de un complejo octaédrico de Rh(III) que pertenece al grupo simetría C_s que presenta un plano de simetría σ_h .

Bibliografía

- [1] F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Adv. Inorg. Chemistry*, **1980**. 289, 292
- [2] B. Sahoo, N. C. Nayak, A. Samantaray and P. K. Pujapanda, *Inorganic Chemistry*, **2012**. 225
- [3] C. E. Housecroft and A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, **2nd edition, 2005**. 326
- [4] A. J. Welch, *The significance and impact of Wade's rules*. **2013**
- [5] E. L. Muetterties, *Boron Hydride Chemistry*, **1975**. 147
- [6] a) E. Wiberg, A. F. Holleman, N. Wiberg, *Inorganic Chemistry*, **2001**. 957 b) C. E. Housecroft, *Boranes and metalloboranes structure, Bonding and reactivity*, **1990**. 142
- [7] F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, **1980**. 317-318
- [8] A. Y. Bykov, N. N. Mal'tseva, N. B. Generalova, K. Y. Zhizhin, and N. T. Kuznetsov, *A New Approach to the Synthesis of $B_3H_8^-$ And $B_{12}H_{12}^{2-}$ Anions*
- [9] G. W. Parshall, *Inorganic Syntheses, Volume XV*, **1974**. 111, 113
- [10] a) P. E. Stevenson. *Intramolecular Proton Exchange in the $B_3H_8^-$ Anion*. **1972**
b) R. N. Grimes. *Metal Interactions with Boron Clusters*. **1982**. 132-133
- [11] H. J. Deiseroth, O. Sommer, H. Binder, K. Wolfer and B. Frei. *CsB_3H_8 : Kristallstruktur und Optimierung der Synthese*. **1989**
- [12] M.G. Davidson, A. K. Hughes, T. B. Marder and K. Wade, *Contemporary Boron Chemistry*, **2000**. 255
- [13] C. E. Housecroft, *Boranes and metalloboranes structure, Bonding and reactivity*, **1990**. 88,155
- [14] J. Bould, N. N. Greenwood and J. D. Kennedy. *The first osmaboranes and iridatetraborane*. **1983**
- [15] A. Yu. Bykov , G. A. Razgonyaeva, N. N. Mal'tseva, K. Yu. Zhizhin and N. T. Kuznetsov. *A New Method of Synthesis of the $B_3H_8^-$ Anion*. **2012**
- [16] I. Dance and M. Scudder. *The sextuple phenyl embrace, a ubiquitous concerted supramolecular motif*. **1995**

Anexos

Abreviaturas

ppm	Parte por millón	dd	Doblete de doblete
δ	Desplazamiento químico	t	Triplete
RMN	Resonancia Magnética Nuclear	q	Quinteto
IR	Espectroscopía Infrarroja	m	Multiplete
s	Singlete	J	Constante de acoplamiento
d	Doblete	PPh₃	Trifenilfosfina

Purificación de CsB₃H₈

Se añadió una punta de espátula de CsB₃H₈ a un vial pequeño y se adicionaron unos mililitros de acetonitrilo. Después, en un vial más grande se añadió dietiléter hasta 1/3 de su capacidad. El vial pequeño se introdujo en el vial grande. Se llevó a la nevera. De esta manera se obtuvo un sistema de cristalización CH₃CN/Et₂O, que proporciona cristales más puros. Transcurridos dos días, se observó la aparición de cristales en el vial. El CsB₃H₈ se midió por espectroscopía de RMN.

RMN ¹¹B-<{¹H} (400 MHz, CD₃CN, 293 K): δ -29,99 (3B, s). **RMN ¹H-<{¹¹B} (400 MHz, CD₃CN, 293 K):** δ +0,15 (8H, m).

Energía de activación, ΔG[‡]

Cálculo de la energía de activación, ΔG[‡], para un sistema de población asimétrica, utilizando la ecuación de Eyring.

$$\Delta G^{\ddagger} = 4,57 T_c (10,62 + \log (X/2 \pi (1 - \Delta P)) + \log (T_c / \delta \nu)) = 16 \text{ kcal/mol}$$

$$T_c = 290 \text{ K}$$

$$\delta \nu \text{ (desplazamiento entre ambas señales)} = 1,83 - (-1,09) = 2,92$$

$$\Delta P \text{ (diferencia de las intensidades de los picos)} = 2/3 - 1/3 = 0,33$$

$$\Delta P = ((X^2 - 2) / 3)^{3/2} 1/X \rightarrow X = 2,0823$$

Figuras complementarias

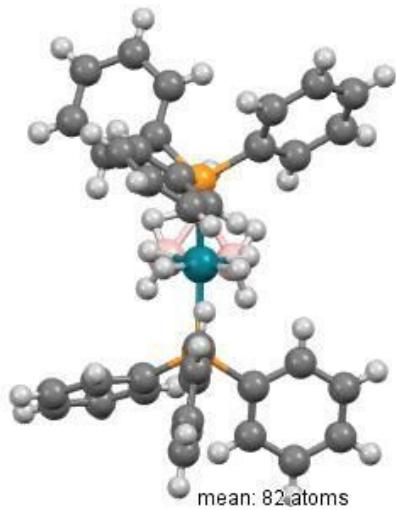


Figura A1. Estructura del rodatetraborano vista desde dentro del plano σ_h .

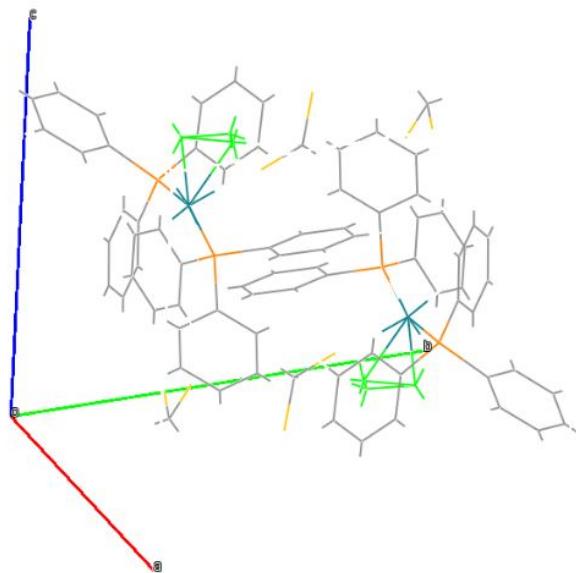


Figura A2. Celdilla unidad del $[\text{Rh}(\eta^2\text{-B}_3\text{H}_8)(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2]$.

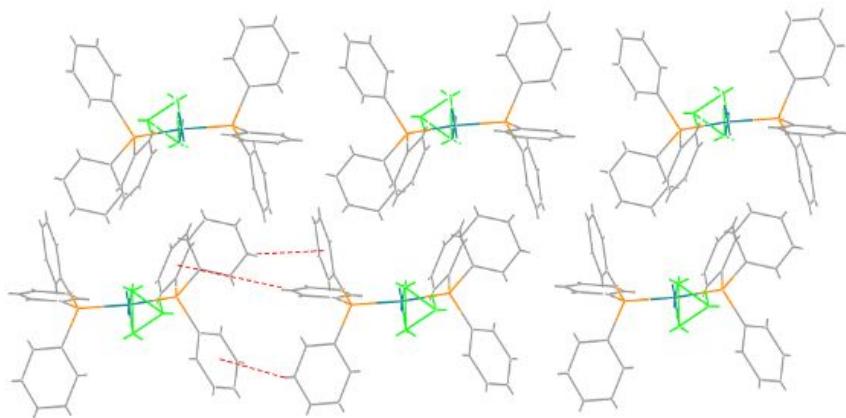


Figura A3. Cadenas de $[\text{Rh}(\eta^2\text{-B}_3\text{H}_8)(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2]$ a lo largo del eje cristalográfico a , formando el *sextuple phenyl embrace*.

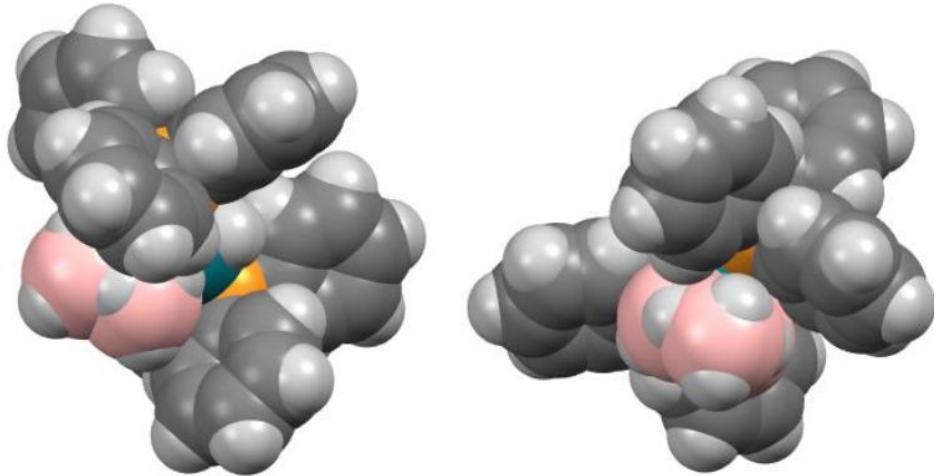


Figura A4. Estructuras del $[\text{Rh}(\eta^2\text{-B}_3\text{H}_8)(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2]$ de tipo *space fill* donde se puede apreciar el impedimento estérico que sufre el átomo H(10) provocado por los átomos de boro y los anillos de las fosfinas.

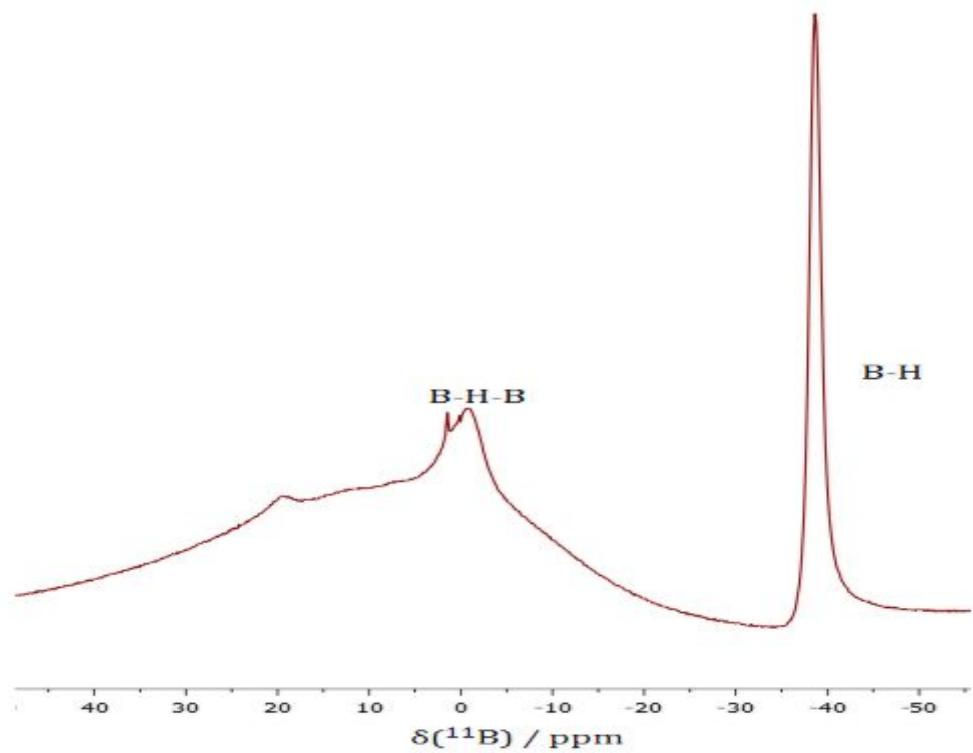


Figura A5. Espectro de RMN ^{11}B - $\{^1\text{H}\}$ del rodatetraborano en CD_2Cl_2 a 290K.

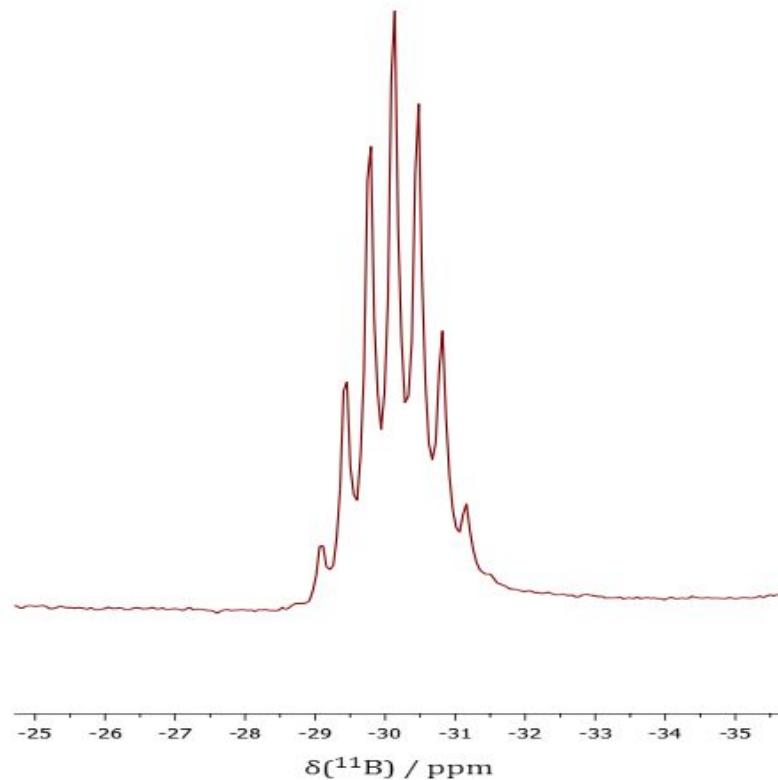


Figura A6. Espectro de RMN ^{11}B - $\{^1\text{H}\}$ del $[(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{B}_3\text{H}_8$ en CD_2Cl_2 a 292K.

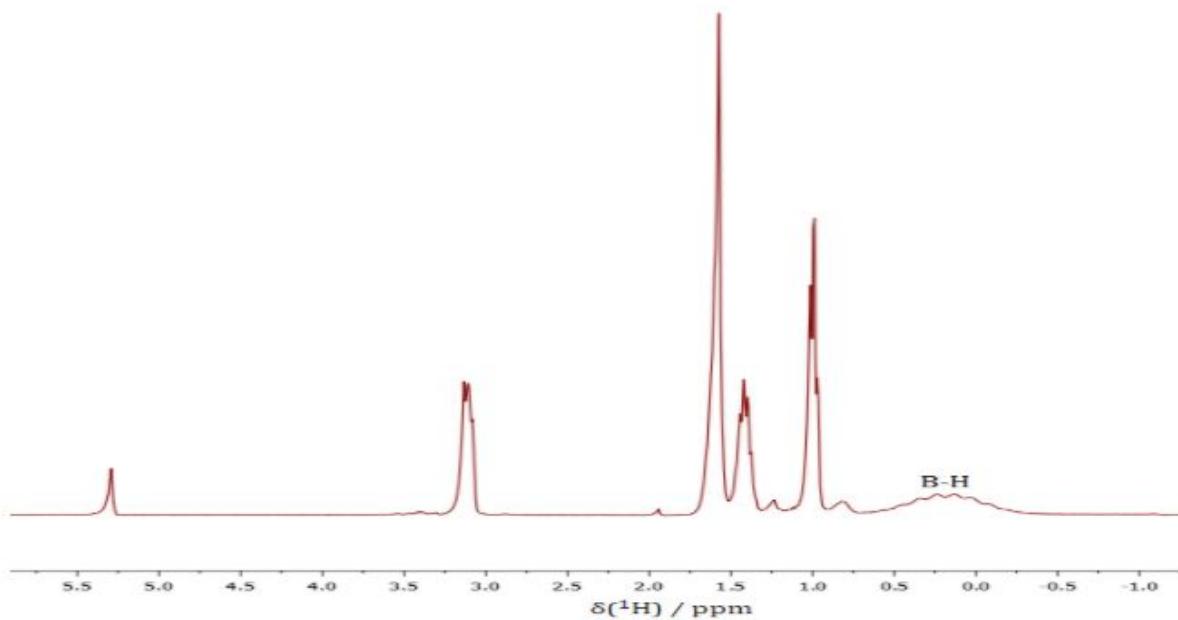


Figura A7. Espectro de RMN ^1H - $\{^{11}\text{B}\}$ del $[(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{B}_3\text{H}_8$ en CD_2Cl_2 a 292K

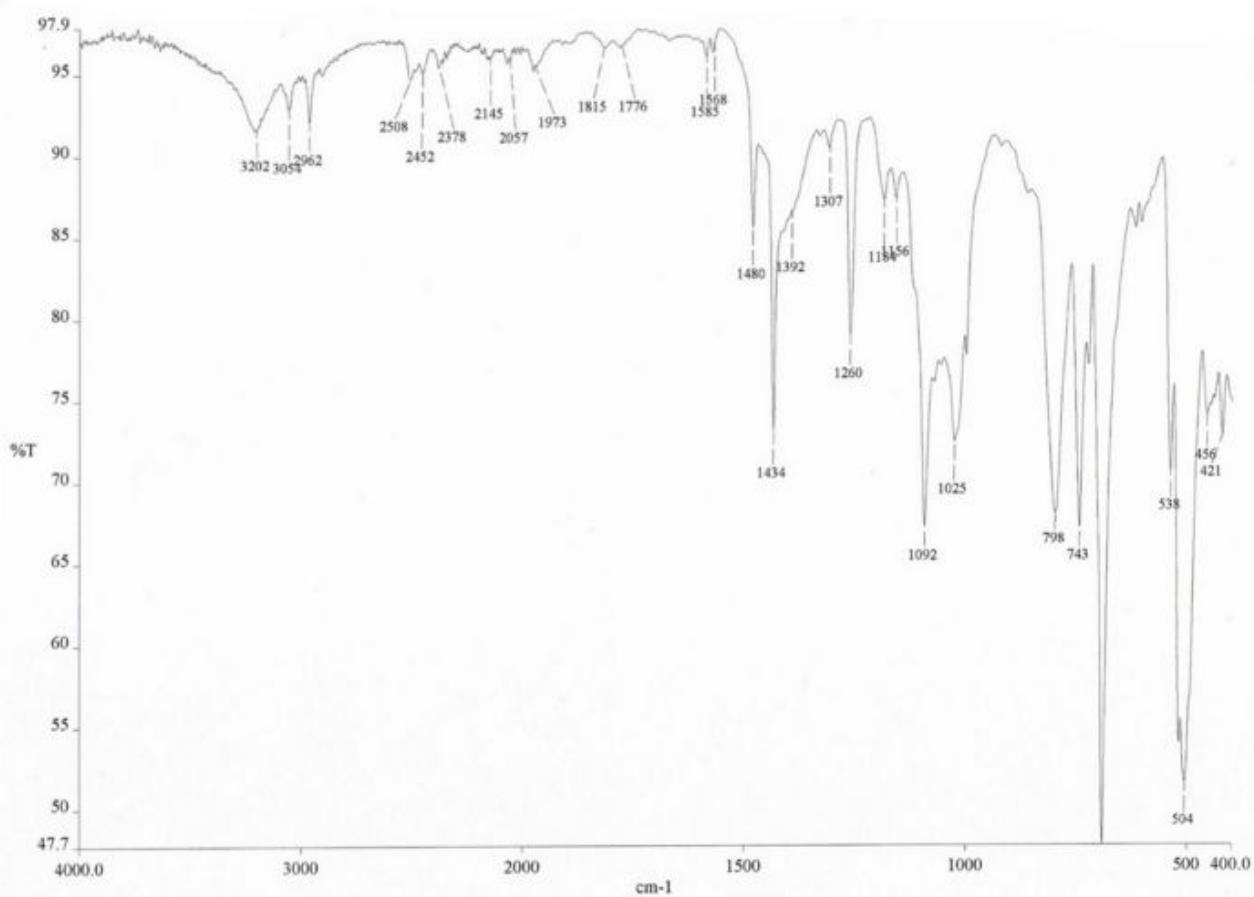


Figura A8. Espectro IR del rodatetraborano.

Distancias (Å) y ángulos (°) interatómicos seleccionados para el $[\text{Rh}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-B}_3\text{H}_8)]$, con sus incertidumbres estándar entre paréntesis.

Distancias interatómicas seleccionadas (Å)

Rh1—P2	2,2911 (11)	C33—H33	0,9500
Rh1—P1	2,3103 (11)	C34—C35	1,391 (7)
Rh1—B2	2,420 (5)	C34—H34	0,9500
Rh1—B1	2,428 (5)	C35—C36	1,381 (6)
Rh1—H3	1,554 (19)	C35—H35	0,9500
Rh1—H4	1,58 (2)	C36—H36	0,9500
Rh1—H2	1,83 (6)	P2—C61	1,822 (5)
Rh1—H1	1,75 (4)	P2—C41	1,836 (5)
B1—B2	1,764 (8)	P2—C51	1,837 (4)
B1—B3	1,790 (8)	C41—C46	1,376 (7)
B1—H2	1,16 (5)	C41—C42	1,387 (7)
B1—H6	1,13 (7)	C42—C43	1,395 (6)
B1—H8	1,10 (5)	C42—H42	0,9500
B2—B3	1,805 (8)	C43—C44	1,368 (8)
B2—H5	1,10 (5)	C43—H43	0,9500
B2—H7	1,11 (6)	C44—C45	1,370 (8)
B2—H1	1,14 (4)	C44—H44	0,9500
B3—H6	1,41 (7)	C45—C46	1,391 (7)
B3—H10	1,12 (5)	C45—H45	0,9500
B3—H9	1,21 (5)	C46—H46	0,9500
B3—H5	1,51 (5)	C51—C52	1,393 (6)
P1—C21	1,825 (4)	C51—C56	1,395 (6)
P1—C31	1,829 (5)	C52—C53	1,394 (6)
P1—C11	1,836 (4)	C52—H52	0,9500
C11—C16	1,394 (6)	C53—C54	1,379 (7)
C11—C12	1,402 (6)	C53—H53	0,9500
C12—C13	1,377 (6)	C54—C55	1,383 (7)
C12—H12	0,9500	C54—H54	0,9500
C13—C14	1,397 (7)	C55—C56	1,393 (6)
C13—H13	0,9500	C55—H55	0,9500
C14—C15	1,382 (7)	C56—H56	0,9500
C14—H14	0,9500	C61—C62	1,398 (6)
C15—C16	1,393 (6)	C61—C66	1,402 (7)
C15—H15	0,9500	C62—C63	1,389 (7)
C16—H16	0,9500	C62—H62	0,9500
C21—C22	1,392 (6)	C63—C64	1,395 (7)

C21—C26	1,401 (6)	C63—H63	0,9500
C22—C23	1,401 (6)	C64—C65	1,374 (7)
C22—H22	0,9500	C64—H64	0,9500
C23—C24	1,378 (7)	C65—C66	1,386 (7)
C23—H23	0,9500	C65—H65	0,9500
C24—C25	1,393 (7)	C66—H66	0,9500
C24—H24	0,9500	C71—C72	1,734 (8)
C25—C26	1,381 (7)	C72—C73	1,740 (7)
C25—H25	0,9500	C72—H721	0,9900
C26—H26	0,9500	C72—H722	0,9900
C31—C32	1,393 (6)	C81—C82	1,755 (10)
C31—C36	1,401 (6)	C82—C83	1,758 (11)
C32—C33	1,398 (6)	C82—H821	0,9900
C32—H32	0,9500	C82—H822	0,9900
C33—C34	1,383 (7)		

Ángulos interatómicos seleccionados (°)

P2—Rh1—P1	158,68 (4)	Rh1—B1—H6	118 (3)
P2—Rh1—B2	94,10 (13)	H2—B1—H6	92 (4)
P1—Rh1—B2	106,40 (13)	B2—B1—H8	115 (3)
P2—Rh1—B1	95,72 (13)	B3—B1—H8	124 (3)
P1—Rh1—B1	103,27 (13)	Rh1—B1—H8	126 (3)
B2—Rh1—B1	42,67 (18)	H2—B1—H8	113 (4)
P2—Rh1—H3	83,6 (18)	H6—B1—H8	110 (4)
P1—Rh1—H3	78,6 (18)	B1—B2—B3	60,2 (3)
B2—Rh1—H3	162,0 (18)	B1—B2—Rh1	68,9 (2)
B1—Rh1—H3	119,6 (18)	B3—B2—Rh1	104,4 (3)
P2—Rh1—H4	84 (2)	B1—B2—H5	117 (3)
P1—Rh1—H4	81 (2)	B3—B2—H5	57 (3)
B2—Rh1—H4	119 (2)	Rh1—B2—H5	126 (3)
B1—Rh1—H4	161 (2)	B1—B2—H7	109 (3)
H3—Rh1—H4	79 (3)	B3—B2—H7	126 (3)
P2—Rh1—H2	101,3 (18)	Rh1—B2—H7	121 (3)
P1—Rh1—H2	91,6 (17)	H5—B2—H7	107 (4)
B2—Rh1—H2	69,5 (17)	B1—B2—H1	110 (2)
B1—Rh1—H2	27,3 (17)	B3—B2—H1	117 (2)
H3—Rh1—H2	93 (2)	H5—B2—H1	97 (4)
H4—Rh1—H2	170 (3)	H7—B2—H1	116 (4)
P2—Rh1—H1	99,1 (15)	B1—B3—B2	58,8 (3)

P1—Rh1—H1	96,9 (15)	B2—B3—H6	97 (3)
B2—Rh1—H1	25,9 (15)	B1—B3—H10	121 (3)
B1—Rh1—H1	67,8 (15)	B2—B3—H10	113 (3)
H3—Rh1—H1	172 (2)	H6—B3—H10	102 (4)
H4—Rh1—H1	94 (3)	B1—B3—H9	115 (2)
H2—Rh1—H1	94 (2)	B2—B3—H9	118 (3)
B2—B1—Rh1	68,4 (2)	H6—B3—H9	104 (4)
B3—B1—Rh1	104,6 (3)	H10—B3—H9	117 (4)
B2—B1—H2	113 (3)	B1—B3—H5	96 (2)
B3—B1—H2	119 (3)	H6—B3—H5	135 (4)
Rh1—B1—H2	46 (3)	H10—B3—H5	95 (3)
B2—B1—H6	112 (3)	H9—B3—H5	105 (3)
B3—B1—H6	52 (3)		
